

## Die erstmalige stereoselektive Bildung von 2*r*-Halogen-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietan-1,1-dioxiden und 2-Halogen-4-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxiden

Walter Ried\* und Hubert Bopp<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt a. M. 70

Eingegangen am 22. Juli 1977

Aus *N,N*-Dimethyl-(*E*)-styrylamin (1) und halogensubstituierten Methansulfonylchloriden (2*a*–*e*) entstehen neben acyclischen Substitutionsprodukten (4*a*–*e*) mit hoher Selektivität die 2*r*-Halogen-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietan-1,1-dioxide (3*a*–*c*). Durch Cope-Eliminierung aus 3*a*–*c* erhält man ausschließlich die 2-Halogen-4-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxide (5*a*–*c*). Die nachträgliche Einführung von Halogen in die 2-Position von 4-Phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid gelingt ebenso wenig wie dessen Oxidation zum 2-Oxoderivat.

### Stereoselective Formation of 2*r*-Halogeno-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietane 1,1-Dioxides and 2-Halogeno-4-phenyl-2*H*-thiete 1,1-Dioxides

*N,N*-Dimethyl-(*E*)-styrylamine (1) reacts with halogen-substituted methanesulfonyl chlorides (2*a*–*e*) to give acyclic substituted products (4*a*–*e*) and stereoselectively 2*r*-halogeno-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietane 1,1-dioxides (3*a*–*c*). Cope-elimination from 3*a*–*c* produced only the 2-halogeno-4-phenyl-2*H*-thiete 1,1-dioxides (5*a*–*c*). The additional halogenation of 4-phenyl-2*H*-thiete 1,1-dioxide in the 2-position and the oxidation to the 2-oxo derivative did not succeed.

Die Chemie der Sulfene ist innerhalb der letzten 15 Jahre intensiv bearbeitet worden<sup>2*a*–*d*)</sup>. Trotzdem sind die Erkenntnisse über die Reaktionsfähigkeit von Halogensulfenen bisher relativ begrenzt<sup>3*a*–*d*)</sup>, insbesondere liegen keine gesicherten Ergebnisse über Dihalogen-sulfene vor. Die Untersuchungen von Halogenmethansulfonylchloriden mit Enaminen, speziell mit *N,N*-Dimethyl-(*E*)-styrylamin, in Anwesenheit von Triethylamin hatten zum Ziel, in der 2-Position dihalogenierte 4-Phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxide herzustellen. Mit diesen Verbindungen sollte der Zugang zu 2-Oxo-2*H*-thiet-1,1-dioxiden überprüft werden.

Bisher sind in der Literatur nur wenige cyclische Verbindungen bekannt, die in direkter Nachbarschaft einer SO<sub>2</sub>-Gruppe eine CO-Gruppierung tragen<sup>4*a*–*c*)</sup>. Die Darstellung von vicinalen acycli-

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation H. Bopp, Univ. Frankfurt a. M. 1978.

<sup>2)</sup> <sup>2*a*)</sup> G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 107 (1967). –

<sup>2*b*)</sup> T. J. Wallace, *Q. Rev., Chem. Soc.* **20**, 67 (1966). – <sup>2*c*)</sup> W. E. Truce und L. K. Liu, *Mech. React. Sulfur Compd.* **4**, 145 (1969). – <sup>2*d*)</sup> T. Nagai und N. Tokura, *Int. J. Sulfur Chem., Part B* **7**, 207 (1972).

<sup>3)</sup> <sup>3*a*)</sup> L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **29**, 2854 (1964). – <sup>3*b*)</sup> C. T. Goralski und T. E. Evans, ebenda **37**,

2080 (1972). – <sup>3*c*)</sup> P. Del. Buttero und S. Maiorana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1973**, 2540. –

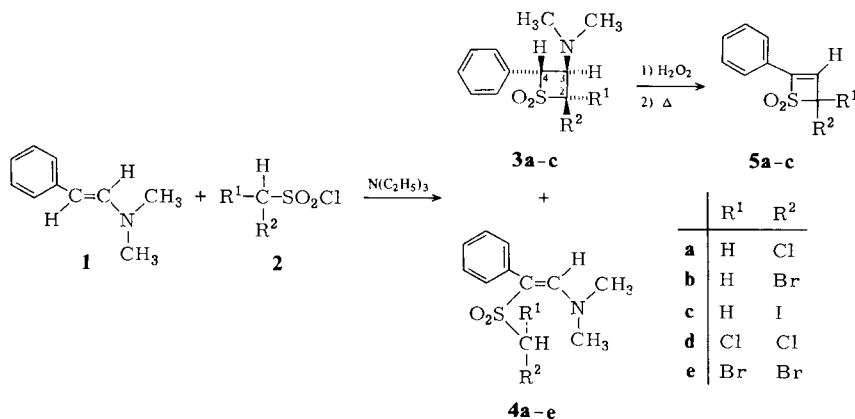
<sup>3*d*)</sup> W. E. Truce und J. F. Rach, *J. Org. Chem.* **39**, 1109 (1974).

<sup>4)</sup> <sup>4*a*)</sup> R. J. Gaul und W. J. Fremuth, *J. Org. Chem.* **26**, 5103 (1961). – <sup>4*b*)</sup> Du Pont de Nemours, E. I. und Co. (Erf. M. S. Raasch), US-Pat. 3468908 (23. Sept. 1969) [*Chem. Abstr.* **71**, 112794j (1969)]. – <sup>4*c*)</sup> J. M. Bohen und M. M. Joulie, *J. Org. Chem.* **38**, 2652 (1973).

schen und cyclischen Sulfonylketonen geht entweder von der Oxidation der  $-S-CO$ -Gruppierung oder von der Ozonolyse von  $\alpha$ -Vinylsulfonen aus<sup>5)</sup>, jedoch ist die Zahl der Beispiele zu begrenzt, um eine allgemeine synthetische Anwendbarkeit zu sehen. Die direkte Oxidation der in 2-Position stehenden  $CH_2$ -Gruppe von 4-Phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid gelang trotz Anwendung von zahlreichen Oxidationsmitteln nicht.

## Diskussion

Bei der Reaktion von in situ dargestellten Sulfenen mit Enaminen liegen einige neuere Untersuchungen bezüglich der Stereochemie vor<sup>3d, 6)</sup>. Es wurde ausnahmslos eine stereoselektive Bildung von isomeren substituierten Thietan-1,1-dioxiden festgestellt. In unserem Fall entstanden aus *N,N*-Dimethyl-(*E*)-styrylamin (**1**) mit Chlor-, Brom- und Iodmethansulfonylchlorid in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase neben den acyclischen Substitutionsprodukten **4a–c** mit hoher Selektivität 2*r*-Halogen-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietan-1,1-dioxide (**3a–c**). In 30% Ausbeute wurden ausschließlich die reinen *cis*-Produkte isoliert und in den Mutterlaugen keine *trans*-Produkte gefunden.



Die Festlegung der Stereochemie gelang insbesondere durch die nachfolgende Cope-Eliminierung, die stereospezifisch abläuft und in vicinaler Position zur Aminogruppe in *cis*-Stellung ein Wasserstoffatom zur Verfügung haben muß. Diese Stereospezifität der Reaktion wird auch zur Trennung von isomeren Thietan-1,1-dioxiden ausgenutzt<sup>6)</sup>. Bei der Reaktion von **3a–c** mit  $H_2O_2$  in Eisessig und nachfolgender thermischer Eliminierung entstehen ausschließlich die 2-Halogen-4-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxide **5a–c** (bei Vorliegen der isomeren 2*r*-Halogen-3*t*-dimethylamino-4*c*-phenylthietan-1,1-dioxide könnten auch die 4-Halogen-2-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxide entstehen).

Als weiterer Hinweis für das Vorliegen der *cis*-Konfiguration zwischen der C-2- und C-3-Stellung in **3a–c** dient ein Vergleich der Protonenkopplungskonstanten mit bekannten Werten in der Literatur. Der gefundene Wert von  $J = 7$  Hz ist in Übereinstimmung mit den Werten für *cis*-Isomere, während für *trans*-Isomere Werte von 8 Hz beobachtet werden<sup>3d)</sup>.

<sup>5)</sup> G. Ferdinand und K. Schank, *Synthesis* **1976**, 408.

<sup>6)</sup> V. N. Drozd und V. V. Sergeichuk, *Zh. Org. Khim.* **11**, 1317 (1975) [*Chem. Abstr.* **83**, 178957u (1975)].

Bei der Reaktion von **1** mit Dichlor- (**2d**) und erstmals hergestelltem Dibrommethansulfonylchlorid (**2e**) und Triethylamin konnten neben braunen harzigen Rückständen nur geringe Mengen der entsprechenden acyclischen Produkte **4d, e** isoliert werden. Wahrscheinlich entsteht bei der Reaktion in situ nicht das Dihalogensulfen, da bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung kein Triethylamin-hydrochlorid isoliert werden konnte. Bei einer  $^{13}\text{C}$ -spektroskopischen Untersuchung von Dichlormethansulfonylchlorid in Anwesenheit von Base wurde die Bildung von Dichlorsulfen in nur geringem Maße bestätigt<sup>7)</sup>.

Die Darstellung von Difluormethansulfonylchlorid konnte nicht realisiert werden, da bei der Reaktion von difluormethansulfonsaurem Natrium mit  $\text{PCl}_5$  bei Normalbedingungen kein Reaktionsprodukt zu isolieren war<sup>8)</sup>.

Die nachträgliche Einführung von Halogen in die 2-Position von 4-Phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid wurde nach verschiedenen Verfahren versucht. Zur Einführung von Halogen in die 2- oder 4-Position bei Thietan-1,1-dioxiden stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Meist wird mit *n*-BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  zuerst das entsprechende Li-Salz dargestellt, das mit einem geeigneten Halogenierungsmittel (Brommethylderivat der Meldrumschen Säure<sup>9)</sup>, Brom<sup>10)</sup>, Hexachlorethan<sup>11)</sup>) umgesetzt wird<sup>12)</sup>. Die Ausweitung dieser Methoden auf das 4-Phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid-System schlug selbst bei sehr tiefen Temperaturen fehl ( $-110^\circ\text{C}$ ), es wurde nur brauner harziger Rückstand isoliert.

Die direkte Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid ergab lediglich eine geringe Ausbeute des an der Doppelbindung bromierten Produkts.

Da das 2,2-Dihalogen-4-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid nicht synthetisiert werden konnte, wurde versucht, aus dem 2-Brom-4-phenyl-2*H*-thiet-1,1-dioxid (**5b**) das entsprechende 2-Oxoderivat herzustellen.  $\alpha$ -Halogensulfone sind jedoch hinsichtlich ihrer Reaktivität ziemlich inert<sup>13, 14)</sup>, so daß weder der Syntheseweg nach *Cava* mit Silbernitrat<sup>15)</sup> noch die *Kornblum*-Oxidation mit Silber-tetrafluoroborat in DMSO<sup>16)</sup> erfolgreich waren.

Wir danken den *Farbwerken Hoechst AG* für Chemikalienspenden und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Electrothermal Apparatus 6304, London, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 337, KBr-Preßlinge. –  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM 360 und A 60,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel. – MS: Varian SM-1B (70 eV). – Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm 0.063 – 0.2 mm, Elutionsmittel Benzol/Essigester (10:1).

<sup>7)</sup> T. Kempe und T. Norin, Acta Chem. Scand., Ser. B **28**, 609 (1974).

<sup>8)</sup> Nach Angaben von W. V. Farrar, J. Chem. Soc. **1960**, 3058, kann man bei dieser Reaktion Difluormethansulfonylchlorid in Lösung abfangen.

<sup>9)</sup> J. P. Marino, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 861.

<sup>10)</sup> N. P. Neureiter, J. Org. Chem. **30**, 1313 (1965).

<sup>11)</sup> J. Kattenberg, E. R. de Waard und H. O. Huisman, Tetrahedron **29**, 4149 (1973).

<sup>12)</sup> Siehe auch P. Del. Buttero und S. Maiorana, Synthesis **1975**, 333.

<sup>13)</sup> W. M. Ziegler und R. Connor, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2596 (1940).

<sup>14)</sup> F. G. Brodwell und B. B. Jarvis, J. Org. Chem. **33**, 1182 (1968).

<sup>15)</sup> M. P. Cava, D. R. Napier und R. J. Pohl, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2076 (1963).

<sup>16)</sup> N. Kornblum, W. J. Jones und G. J. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4113 (1959).

Die Darstellung von *N,N*-Dimethyl-(*E*)-styrylamin<sup>17a,b</sup>), Chlormethansulfonylchlorid (**2a**)<sup>8</sup>), Brommethansulfonylchlorid (**2b**)<sup>18</sup>), Iodmethansulfonylchlorid (**2c**)<sup>19,20</sup>) und Dichlormethansulfonylchlorid (**2d**)<sup>21</sup>) erfolgte nach Angaben der Literatur.

**Dibrommethansulfonylchlorid (2e)**: Herstellung durch Bromierung von aceton-sulfonsaurem Natrium<sup>22</sup>) und Chlorierung des hierbei gebildeten Natrium-dibrommethansulfonats<sup>23</sup>) mit  $\text{PCl}_5$ : 55 g (0.20 mol) Natrium-dibrommethansulfonat werden mit 44 g (0.21 mol)  $\text{PCl}_5$  3 h bei 130°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die braune Lösung auf 300 ml Eis/Wasser gegeben und  $\frac{1}{2}$  h stehengelassen. Danach wird dreimal mit je 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die organische Phase mit Wasser, dann mit 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der braune Rückstand destilliert. **2e** destilliert bei 106–109°C/17 Torr,  $n_D^{20} = 1.563$ . Ausb. 16 g (29%) hellbraunes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 6.52$  (s; 1 H).

**2e** wurde als *Dibrommethansulfonanilid* charakterisiert: 1.36 g (5.0 mmol) **2e** werden in 10 ml absol. Benzol gelöst und unter Rühren 1.5 g (16 mmol) Anilin zugegeben. Man läßt den Ansatz über Nacht stehen und filtriert den ausgefallenen farblosen Niederschlag ab. Das Filtrat versetzt man mit 10 ml 2 N NaOH und trennt die wäßrige Phase von der Benzol-Phase ab. Nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Salzsäure zur wäßrigen Phase erhält man eine farblose halbkristalline Masse, die mit Petrolether (40–80°C) und etwas Methanol umkristallisiert wird. Das Sulfonanilid kristallisiert in gelblichen Blättchen aus. Ausb. 700 mg (43%), Schmp. 125°C.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 6.17$  (s; 1 H), 7.32 (s; 6 H, arom. H und NH).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_2\text{S}$  (329.0) Ber. C 25.55 H 2.14 N 4.25 Gef. C 25.85 H 2.10 N 4.38

*Allgemeine Methode zur Reaktion von N,N-Dimethyl-(E)-styrylamin (1) mit den halogenierten Methansulfonylchloriden 2a–c*: 50 mmol **1** und 70 mmol Triethylamin werden in 200 ml absol. Ether bei 0°C unter  $\text{N}_2$ -Einleitung vorgelegt. Innerhalb von 10 min läßt man 50 mmol **2a–c** in 10 ml absol. Ether zutropfen, rührt bei 0°C 10 min, dann bei 25°C noch  $\frac{1}{2}$  h nach. Man läßt den Reaktionsansatz über Nacht stehen und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Dieser wird in Wasser aufgeschlämmt und unlöslicher Rückstand isoliert. Das Etherfiltrat wird im Rotationsverdampfer eingedampft, die Rückstände werden vereinigt und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Die Umkristallisation erfolgt jeweils aus Ethanol.

*2r-Chlor-3c-dimethylamino-4t-phenylthietan-1,1-dioxid (3a) und 1-Chlormethylsulfonyl-2-dimethylamino-1-phenylethylen (4a)*: Aus 7.35 g (50 mmol) **1** und 7.35 g (50 mmol) **2a** erhält man durch chromatographische Auftrennung:

4.5 g (35%) **3a**, farblose Kristalle vom Schmp. 129°C,  $R_F$ -Wert: 0.76.

IR: 1320, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.42$  (s; 5 H, arom. H), 5.52 (d;  $J = 7$  Hz, 1 H, CHCl), 5.42 (d;  $J = 11$  Hz, 1 H, Ph–CH), 3.60 (dd; 1 H, CHN), 2.14 (s; 6 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2\text{S}$  (259.7) Ber. C 50.86 H 5.43 N 5.39 Gef. C 50.91 H 5.35 N 5.53

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> N. J. Leonard und J. A. Klainer, J. Heterocycl. Chem. **8**, 215 (1971). — <sup>17b)</sup> J. J. Eich, H. Gopal und S. G. Rhee, J. Org. Chem. **40**, 2064 (1975).

<sup>18)</sup> W. E. Truce, D. J. Abraham und P. Son, J. Org. Chem. **32**, 990 (1967).

<sup>19)</sup> A. Lawson und R. B. Tinkler, J. Chem. Soc. C **1969**, 652.

<sup>20)</sup> M. Quaedvlieg, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 9, S. 373, Thieme, Stuttgart 1955.

<sup>21)</sup> T. Kempe und T. Norin, Acta Chem. Scand., Ser. B **27**, 1451 (1973).

<sup>22)</sup> H. Goldwhite, M. S. Gibson und C. Harris, Tetrahedron **20**, 1613 (1964).

<sup>23)</sup> Schering-Kahlbaum AG. (Erf. H. G. Allardt), D. R. P. 575678 (4. Mai 1933) [Chem. Abstr. **27**, P4880 (1933)].

1.9 g (15%) **4a**, farblose Nadeln vom Schmp. 156–157°C,  $R_F$ -Wert: 0.49.

IR: 1610 (C=C), 1280, 1130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.33$  (s; 6H, arom. und olefin. H), 4.11 (s; 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.68 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2\text{S}$  (259.7) Ber. C 50.86 H 5.43 N 5.39 Gef. C 51.00 H 5.27 N 5.58

2*r*-Brom-3*c*-dimethylamino-4*t*-phenylthietan-1,1-dioxid (**3b**) und 1-Brommethylsulfonyl-2-dimethylamino-1-phenylethylen (**4b**): Aus 7.35 g (50 mmol) **1** und 9.65 g (50 mmol) **2b** erhält man durch chromatographische Auftrennung:

5.0 g (33%) **3b**. Farblose Nadeln vom Schmp. 126–127°C,  $R_F$ -Wert: 0.30.

IR: 1325, 1175  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.44$  (s; 5H, arom. H), 5.57 (d;  $J = 7$  Hz, 1H, CHBr), 5.42 (d;  $J = 10.5$  Hz, 1H, Ph–CH), 3.38 (dd; 1H, CHN), 2.15 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$  (304.2) Ber. C 43.43 H 4.63 N 4.60 Gef. C 43.76 H 4.73 N 4.75

2.0 g (13%) **4b**, farblose Kristalle vom Schmp. 147°C,  $R_F$ -Wert: 0.34.

IR: 1610 (C=C), 1280, 1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.37$  (s; 6H, arom. und olefin. H), 4.09 (s; 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.68 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$  (304.2) Ber. C 43.43 H 4.63 N 4.60 Gef. C 43.18 H 4.51 N 4.77

3*c*-Dimethylamino-2*r*-iod-4*t*-phenylthietan-1,1-dioxid (**3c**) und 2-Dimethylamino-1-iodmethylsulfonyl-1-phenylethylen (**4c**): Aus 7.35 g (50 mmol) **1** und 1.20 g (50 mmol) **2c** erhält man durch chromatographische Auftrennung:

4.9 g (28%) **3c**, schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 116–117°C,  $R_F$ -Wert: 0.406.

IR: 1310, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.43$  (s; 5H, arom. H), 5.86 (d;  $J = 7$  Hz, 1H, CHI), 5.41 (d;  $J = 10.5$  Hz, 1H, Ph–CH), 2.69 (dd; 1H, CHN), 2.11 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{INO}_2\text{S}$  (351.2) Ber. C 37.62 H 4.01 N 3.98 Gef. C 37.63 H 3.88 N 4.16

2.1 g (12%) **4c**, hellgelbe rhombische Kristalle, Schmp. 138°C,  $R_F$ -Wert: 0.316.

IR: 1610 (C=C), 1280, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.38$  (s; 1H, olefin. H), 7.34 (s; 5H, arom. H), 4.14 (s; 2H,  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.68 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{INO}_2\text{S}$  (351.2) Ber. C 37.62 H 4.01 N 3.98 Gef. C 37.68 H 3.99 N 4.11

1-Dichlormethylsulfonyl-2-dimethylamino-1-phenylethylen (**4d**): Aus 7.35 g (50 mmol) **1** und 9.1 g (50 mmol) **2d** erhält man durch chromatographische Auftrennung 0.30 g (2.0%) **4d**, farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°C,  $R_F$ -Wert: 0.57.

IR: 1610 (C=C), 1310, 1130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.35$  (s; 5H, arom. H), 7.40 (s; 1H, olefin. H), 5.90 (s; 1H,  $\text{CHCl}_2$ ), 2.72 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$  (294.2) Ber. C 44.91 H 4.45 N 4.76 Gef. C 45.16 H 4.48 N 4.90

1-Dibrommethylsulfonyl-2-dimethylamino-1-phenylethylen (**4e**): Aus 7.35 g (50 mmol) **1** und 13.6 g (50 mmol) **2e** erhält man durch chromatographische Auftrennung 1.21 g (6.3%) **4e**, farblose Blättchen vom Schmp. 166–167°C,  $R_F$ -Wert: 0.57.

IR: 1610 (C=C), 1300, 1145  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.37$  (s; 5H, arom. H), 7.42 (s; 1H, olefin. H), 5.88 (s; 1H,  $\text{CHBr}_2$ ), 2.72 (s; 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}_2\text{S}$  (383.1) Ber. C 34.48 H 3.42 N 3.65

Gef. C 35.61 H 3.64 N 3.91

Molmasse 383.880 (massenspektrometr.)

*Allgemeine Methode zur Darstellung der 2-Halogen-4-phenyl-2H-thiet-1,1-dioxide (5a–c):* 5.0 mmol **3a–c** werden in 10 ml absol. Essigsäure und 10 ml Acetanhydrid gelöst. Bei 0°C gibt man unter Rühren 1.2 g (10.7 mmol) 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzu, läßt noch 10 min bei 0°C, dann bei 25°C über Nacht nachrühren. Die Lösung wird mit konz. Natronlauge neutralisiert (ca. pH 5) und im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 50°C zur Trockne (ca. 1 h) eingengt. Nach Zugabe von

10 ml Wasser wird zweimal mit je 20 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die  $\text{CHCl}_3$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

*2-Chlor-4-phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid (5a)*: 1.3 g (5.0 mmol) **3a** ergeben bei der Reaktion mit 1.2 g 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  670 mg (62%) **5a**, farblose Kristalle vom Schmp. 102°C.

IR: 1590 (C=C), 1330, 1180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}^{24}$ :  $\delta = 7.45$  (s; 5H, arom. H), 6.95 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H, olefin. H), 6.21 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CHCl}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$  (214.7) Ber. C 50.36 H 3.28 Gef. C 50.37 H 3.44

*2-Brom-4-phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid (5b)*: 1.52 g (5.0 mmol) **3b** ergeben bei der Reaktion mit 1.2 g 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  920 mg (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 96°C.

IR: 1590 (C=C), 1310, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.45$  (s; 5H, arom. H), 6.98 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H, olefin. H), 6.29 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CHBr}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2\text{S}$  (259.1) Ber. C 41.72 H 2.72 Gef. C 41.82 H 2.79

*2-Iod-4-phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid (5c)*: 1.76 g (5.0 mmol) **3c** ergeben bei der Reaktion mit 1.2 g 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  400 mg (26%) **5c**, schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 101–102°C.

IR: 1590 (C=C), 1310, 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.45$  (s; 5H, arom. H), 7.06 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H, olefin. H), 6.45 (d;  $J = 1.5$  Hz, 1H,  $\text{CHI}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{IO}_2\text{S}$  (306.1) Ber. C 35.31 H 2.30 Gef. C 35.25 H 2.41

*Reaktion von 4-Phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid mit N-Bromsuccinimid*: 1.8 g (10 mmol) 4-Phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid<sup>24</sup> werden unter leichtem Erwärmen in 20 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit 30 mg Azoisobutyronitril und 2.0 g (11.2 mmol) N-Bromsuccinimid über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Öl wird im Rotationsverdampfer eingeengt und mit Benzol/Essigester (10:1) chromatographisch aufgetrennt. Man isoliert neben 400 mg (22%) Ausgangsstoff 50 mg (1.5%) 2,3-Dibrom-2-phenylthietan-1,1-dioxid; farblose Nadeln (Ethanol) vom Schmp. 184°C. Das IR-Spektrum zeigt nicht mehr die typischen Banden für olefinische Protonen.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$  (340.0) Ber. C 31.80 H 2.37 Gef. C 32.01 H 2.52

<sup>24</sup>) Die Lage für das olefinische Proton wurde durch Vergleich der Werte von 4-Phenyl-2H-thiet-1,1-dioxid bestimmt; siehe: J. N. Wells und F. S. Abbott, J. Med. Chem. **B**, 489 (1966).