

## 1,2,5-Thiadiazolidin-1,1-dioxid und Homologe

Michael Preiss

Chem.-wiss. Labor Pharma der Bayer AG,  
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1

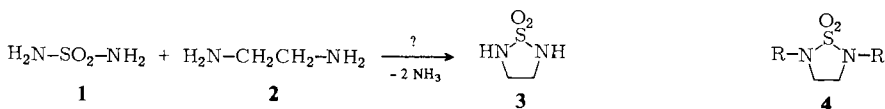
Eingegangen am 7. September 1977

1,2,5-Thiadiazolidin-1,1-dioxid (**3**) wurde aus 1,5-Di-*tert*-butyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**9**) durch Behandlung mit Trifluoressigsäure dargestellt. Im Gegensatz zu **3** lassen sich die cyclischen Sulfamide **6a–c** in einfacher Weise durch Umsetzung von Sulfamid (**1**) mit Tri-, Tetra- bzw. Pentamethyldiamin (**5a–c**) gewinnen.

### 1,2,5-Thiadiazolidine 1,1-Dioxide and Homologues

1,2,5-Thiadiazolidine 1,1-dioxide (**3**) was obtained by treating 1,5-di-*tert*-butyl-1,2,5-thiadiazolidine 1,1-dioxide (**9**) with trifluoroacetic acid. Contrary to **3**, the formation of the cyclic sulfamides **6a–c** could be achieved simply by reacting sulfamide (**1**) with tri-, tetra-, or pentamethylenediamine (**5a–c**), respectively.

Im Jahre 1964 wurde von Nara et al.<sup>1)</sup> und 1965 von Ciaperoni et al.<sup>2)</sup> eine Verbindung beschrieben, der die Struktur des 1,2,5-Thiadiazolidin-1,1-dioxids (**3**) zugeordnet wurde. Das angebliche **3**, das von beiden Autorengruppen durch Erhitzen von Sulfamid (**1**) mit Ethylendiamin (**2**) erhalten wurde, wird als eine nur in heißem Wasser, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid lösliche Substanz mit Zersetzungspunkten von 190°C<sup>1)</sup> und 200°C<sup>2)</sup> beschrieben.



Mehrfaches Nacharbeiten der angegebenen Arbeitsvorschriften lieferte wohl Produkte mit den angegebenen physikalischen Eigenschaften, die jedoch (unter dem Polarisationsmikroskop) nicht kristallin waren. Eine osmometrische Molmassebestimmung des nach Lit.<sup>1)</sup> dargestellten Produkts ergab eine Molmasse von 961, weshalb von einer weiteren Charakterisierung abgesehen wurde.

Um zu prüfen, ob bei dieser Reaktion unter veränderten Reaktionsbedingungen nicht doch **3** entsteht, wurde **1** mit **2** bei verschiedenen Temperaturen (80–160°C) mit (Pyridin, Diglyme, Acetonitril) und ohne Lösungsmittel umgesetzt, wobei jeweils so lange erhitzt

<sup>1)</sup> Osaka City (Erf. K. Nara, H. Hiyama und O. Manabe), Japan. Patentschrift Nr. 73 328 (vom 25. 12. 1964, ausgelegt am 25. 2. 1967) Jap. Pat. 4666 [Chem. Abstr. 67, 21919e (1967)]; Publikation gleichen Inhalts: Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 27, 980 (1969) [Chem. Abstr. 72, 33 131 h (1970)].

<sup>2)</sup> A. Ciaperoni, A. Vandi, G. Stea, G. B. Gechele und B. Minasso, Chim. Ind. (Milan) 47, 1200 (1965) [Chem. Abstr. 64, 6645d (1966)].

wurde, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Dabei zeigte sich, daß maximal nur ca.  $\frac{1}{20}$  der erwarteten Ammoniakmenge freigesetzt wird. Nur in einigen Ansätzen konnten anschließend massenspektroskopisch Spuren von **3**<sup>3)</sup> nachgewiesen werden.

Aus der Menge des entstandenen Ammoniaks geht hervor, daß höhere Temperaturen zwar den Umsatz steigern, jedoch nicht die Bildung von **3** begünstigen. Der Zusatz von Lösungsmitteln erbrachte ebenfalls keine isolierbaren Mengen an **3**.

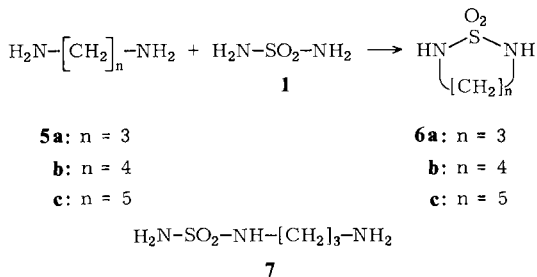
Diese Ergebnisse lassen u. a. die Deutung zu, daß **3**, in dem die Sulfonamidprotonen bereits beträchtlich acidifiziert sind, in Gegenwart des Diamins mit noch nicht verbrauchtem Sulfamid zu polymeren Sulfonamiden weiterreagiert. Trifft dies zu, so sollten die Homologen **6a–c**, die etwas weniger reaktionsfähig sein sollten, als auch die in geeigneter Weise *N,N'*-geschützte Fünfringverbindung **4** besser zugänglich sein.

### 1,2,6-Thiadiazin-, 1,2,7-Thiadiazepin- und 1,2,8-Thiadiazocin-1,1-dioxide **6a–c**

Wird Trimethyldiamin (**5a**) mit Sulfamid (**1**) umgesetzt, so kann in der Tat das bisher nicht beschriebene **6a** isoliert werden. Die höchste Ausbeute (23%) wurde erzielt, wenn das Sulfamid mit dem dreifachen Überschuß an **5a** 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde.

Dabei fiel auf, daß sich die Ansätze nach ca. der halben Reaktionszeit tiefblau färbten (auch beim Arbeiten unter Stickstoff) und Schwefelwasserstoff enthielten; aus einem Ansatz konnte eine geringe Menge elementarer Schwefel isoliert werden. Auf bisher nicht geklärte Weise muß also der Schwefel im Sulfamid bis zur Stufe des Schwefelwasserstoffs reduziert worden sein, wobei offenbar das Diamin oxidiert worden ist.

Wurden **5a** und **1** in Ethanol in Gegenwart katalytischer Mengen Ammoniumacetat umgesetzt, trat zwar keine Dunkelfärbung ein, jedoch konnte auch kein **6a** gefaßt werden, sondern lediglich das offenkettige Sulfonamid **7**.



Wurden **5b** und **1** wie oben umgesetzt, so wurde das Thiadiazepinderivat **6b** (Schmp. 114–116°C) in 6proz. Ausbeute erhalten; bei Anwendung des Verdünnungsprinzips erhielt man 32%. Ebenso konnten aus **5c** und **1** 13% des Thiadiazocinderivates **6c** (Schmp. 112–114°C) isoliert werden.

Verbindungen mit Schmelzpunkten von 261°C und 233°C, denen die Strukturen **6b** und **c** zugeordnet worden sind, sind unlängst beschrieben worden<sup>4)</sup>. Die Molmasse-

<sup>3)</sup> Es kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei um ein Fragment höhermolekularer Verbindungen handelt.

<sup>4)</sup> V. P. Arya und S. J. Shenoy, Ind. J. Chem. **14B**, 766 (1976).



nur Sulfamid (**1**) isoliert werden. **9** wurde nun ebenso umgesetzt, wobei **3** in 61 proz. Ausbeute gewonnen wurde. Aus der Mutterlauge wurde eine weitere Verbindung isoliert, die sich als das nur halbseitig dealkylierte **11** erwies.

**3** schmilzt bei 52,0–54,5°C und ist gut löslich u. a. in Essigester, Methanol und Wasser – im Gegensatz zu den eingangs erwähnten polymeren Produkten. Elementaranalyse und Spektren sind im Einklang mit der Konstitution.

**11** ermöglicht, *N*-monosubstituierte Derivate von **3**, die auf andere Weise nicht zugänglich sind, zu erhalten: **11** wird mit Alkyl- oder Acylhalogenid zum unsymmetrisch *N,N'*-disubstituierten **12** umgesetzt, von dem anschließend die *tert*-Butylgruppe mit Trifluoressigsäure zu **13** abgespalten wird. Die direkte Reaktion von **3** mit z. B. Mesylchlorid lieferte stets neben nicht umgesetztem **3** das Disubstitutionsprodukt **14**.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät, Modell 257. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Varian A 60, Tetramethylsilan innerer Standard. – Massenspektren: CH-5-Gerät der Fa. Varian MAT, Bremen. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi). Molmassen: Osmometrisch in Aceton, Fehlergrenze ±5%. – Für die Synthesen wurde die Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip-Apparatur nach *Vögtle* (Normag, Hofheim/Taunus) verwendet.

*3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid* (**6a**): 222,0 g (3,00 mol) Trimethylendiamin (**5a**) (Schuchardt, 0,5% Wasser) und 96,0 g (1,00 mol) Sulfamid (**1**) werden 20 h auf 120°C gehalten, wobei Dunkelfärbung eintritt. Das noch warme, rührbare Reaktionsgemisch wird mit 4 N HCl angesäuert und dreimal mit je 100 ml Essigester extrahiert. Die Essigesterphasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Es bleiben 31,3 g (23%) analysenreines **6a** vom Schmp. 115 bis 117°C zurück. Das Produkt kann aus wenig Essigester oder aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden.

IR (KBr): 3280, 3160, 1330, 1160 cm<sup>-1</sup>. – NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 5,40 (s, breit, 2H), 3,55 (m, 4H), 1,65 (m, 2H). – MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 136.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (136,2) Ber. C 26,46 H 5,92 N 20,57 S 23,55  
Gef. C 26,3 H 6,0 N 20,4 S 23,5 Molmasse 140

*N-Sulfamoyltrimethylendiamin* (**7**): 9,6 g (0,10 mol) Sulfamid in 100 ml warmem absol. Ethanol werden mit 22,2 g (0,30 mol) Trimethylendiamin (**5a**) sowie 500 mg wasserfreiem Ammoniumacetat 48 h unter Rückfluß erhitzt, wobei durch einen schwachen N<sub>2</sub>-Strom das Ammoniak ausgetrieben wird. Anschließend wird eingengt und **7** mittels Craig-Verteilung von nicht umgesetztem Sulfamid abgetrennt. Ausb. 4,3 g (28%) **7**, Schmp. 35–42°C, das noch einen geringen Anteil an Sulfamid enthält.

NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 3,15 (t, 2H), 2,79 (t, 2H), 1,75 (m, 2H), 5 austauschbare Protonen. – MS: kein Molekülpeak, Fragmentpeaks für HNSO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>N[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>.

*2,3,4,5,6,7-Hexahydro-1,2,7-thiadiazepin-1,1-dioxid* (**6b**): 50,0 g (0,57 mol) Tetramethylendiamin (**5b**) in 1 l absol. Diglyme sowie 54,5 g (0,57 mol) Sulfamid in 1 l absol. Diglyme werden innerhalb von 6 h mittels der Verdünnungsapparatur zu 1 l siedendem absol. Diglyme getropft. Dann wird eingengt, mit verd. Salzsäure aufgenommen, mit Essigester geschüttelt und vom Unlöslichen abfiltriert. Die Essigesterphase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt, der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. 27,3 g (32%), Schmp. 114–116°C.

<sup>10)</sup> R. Ohme, H. Preuschhof und H. U. Heyne, Org. Synth., Vol. 52, S. 11, Wiley and Sons, New York, London 1972.

IR (KBr): 3320 (Schulter), 3280, 1315, 1155  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 5.97$  (s, breit, 2H), 3.17 (m, 4H), 1.85 (m, 4H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 150$ .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (150.2) Ber. C 31.99 H 6.71 N 18.65 S 21.35  
Gef. C 32.3 H 6.7 N 18.8 S 21.3 Molmasse 155

3,4,5,6,7,8-Hexahydro-2H-1,2,8-thiadiazocin-1,1-dioxid (**6c**) wurde analog **6b** dargestellt. Ausb. 9.3 g (13%), Schmp. 112–114°C. – IR (KBr): 3262, 1454, 1427, 1300, 1158  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton/ $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.78$  (2 austauschbare H), 3.16 (m, 4H), 1.71 (s, breit, 6H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 164$ .

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (164.2) Ber. C 36.57 H 7.37 N 17.06 S 19.52  
Gef. C 36.3 H 7.3 N 16.8 S 19.2 Molmasse 169

2,5-Di-tert-butyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**9**): Zu einer auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 112.0 g (0.65 mol) **8**<sup>9)</sup> in 400 ml absol. Chloroform wird innerhalb von 10 min eine Lösung von frisch destilliertem Sulfurylchlorid (39.5 g, 0.29 mol) in 200 ml absol. Chloroform getropft. Man rührt weitere 90 min ohne Kühlung, wobei sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt, engt ein, schüttelt mehrmals mit insgesamt 2 l Wasser aus und trocknet die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der nach dem Einengen hinterbleibende Rückstand wird mit ca. 50 ml Ethanol aufgenommen, die Lösung mit wenig Aktivkohle entfärbt und auf ca.  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei **9** auskristallisiert. Das Kristallisat wird rasch abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Man erhält 11.0 g (16%, bezogen auf Sulfurylchlorid) vom Schmp. 121–123°C.

IR (KBr): 1280, 1200, 1135, 1035  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.30$  (s, 4H), 1.40 (s, 18H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 234$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (234.4) Ber. C 51.25 H 9.46 N 11.95 S 13.68  
Gef. C 51.3 H 9.5 N 12.2 S 13.6

Umsetzung von **10** mit Trifluoressigsäure: 5.5 g (26.3 mmol) **10**<sup>10)</sup> vom Schmp. 141–143°C werden in 20 ml Trifluoressigsäure 4 h bei Raumtemp. belassen. Nach ca. 2 h scheiden sich dünne Kristallplättchen aus, deren Menge mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Es wird abgesaugt, wobei man 1.7 g Sulfamid (**1**) vom Schmp. 87–89°C (Lit. 90–91°C) erhält. Die Mutterlauge wird eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Hieraus resultieren weitere 0.4 g Sulfamid; die Mutterlauge besteht zum größten Teil aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial. Die Gesamtausbeute an Sulfamid beträgt 84%; das Produkt ist IR-identisch mit authentischem Material.

2-tert-Butyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (**11**) und 1,2,5-Thiadiazolidin-1,1-dioxid (**3**): 14.0 g (60 mmol) **9** werden in 140 ml Trifluoressigsäure 17 h bei Raumtemp. belassen. Danach wird im Rotationsverdampfer eingengt, und letzte Reste Trifluoressigsäure werden im Verlaufe von 1 h bei 0.5 Torr entfernt. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 40 ml absol. Chloroform und 20 ml Essigester aufgenommen und über Nacht bei ca.  $5^\circ\text{C}$  aufbewahrt, wobei 2.90 g **3** vom Schmp. 52.5–54.0°C auskristallisieren. Die Mutterlauge wird eingengt und an 200 g Silicagel (0.063 bis 0.200 mm, Merck/Darmstadt) chromatographiert. Mit Chloroform/Ether (9:1 bis 1:9) wird zuerst **11** (2.51 g, 24%, Schmp. 95–97°C), dann **3** (1.56 g) eluiert. Die Gesamtausb. an **3** beträgt 61%.

**11**: IR (KBr): 3420, 3230, 1290, 1140  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 5.8$  (NH), m zwischen 3.3 und 3.5 (4H), 1.35 (s, 9H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 178$ .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (178.3) Ber. C 40.41 H 7.92 N 15.71 S 17.98  
Gef. C 40.6 H 7.6 N 15.7 S 18.0

**3**: IR (KBr): 3210, 3080, 1310, 1160  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 5.6$  (2 NH), 3.50 (s, breit, 4H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 122$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (122.2) Ber. C 19.67 H 4.95 N 22.94 S 26.26  
Gef. C 20.0 H 5.0 N 23.3 S 26.4 Molmasse 127

*2-tert-Butyl-5-methyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (12a)*: 5.0 g (28.1 mmol) **11** werden zu einer Lösung von 2.3 g (57.5 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml absol. Ethanol gegeben, wobei eine klare Lösung entsteht. Danach werden 20 ml (= 45.6 g, 322 mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 48 h bei Raumtemp. wird eingeeengt und der Rückstand mit Wasser und Ether aufgenommen. Die vereinigten Etherphasen werden zur Entfärbung mit 20 ml Natriumsulfatlösung geschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen erhält man ein farbloses Öl, das nach wenigen min durchkristallisiert. Umkristallisieren aus Ether (anschließendes Kühlen auf  $-60^{\circ}\text{C}$ ) ergibt 4.4 g (81.5%) **12a** vom Schmp.  $55.0-56.5^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1285, 1135, 710,  $675\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): m zentr. bei  $\delta = 3.30$  (4H), 2.68 (s, 3H), 1.42 (s, 9H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 192$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (192.3) Ber. C 43.72 H 8.39 N 14.57 S 16.67  
Gef. C 43.6 H 8.3 N 14.9 S 16.8

*2-tert-Butyl-5-ethyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (12b)* wird analog **12a** unter Einsatz von Ethyljodid dargestellt. Ausb. 86%, farbloses Öl vom Sdp.  $110-115^{\circ}\text{C}/0.05\text{ Torr}$ .

IR (Film): 1398, 1377, 1291, 1260, 1213, 1178, 1146,  $1079\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37$  und 3.29 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 4H), 3.07 (q, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.26 (t, 3H).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (206.3) Ber. C 46.56 H 8.79 N 13.58 S 15.54  
Gef. C 46.4 H 8.6 N 13.6 S 15.3

*2-tert-Butyl-5-methylsulfonyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (12c)*: Zu einer Lösung von 1.8 g (10.0 mmol) **11** in 10 ml absol. Acetonitril und 1.1 g (10.9 mmol) Triethylamin werden 1.2 g (10.5 mmol) Methansulfonylchlorid in 5 ml absol. Acetonitril getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt und sich Triethylammoniumchlorid abscheidet. Nach 4 h bei Raumtemp. werden 20 ml Wasser zugegeben, wobei **12c** ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. 1.6 g (62.5%), Schmp.  $153-154^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1350, 1310, 1255, 1160, 995, 850,  $775\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 3.96$  (t, 2H), 3.61 (t, 2H), 3.26 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 256$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (256.4) Ber. C 32.82 H 6.29 N 10.93 S 25.02  
Gef. C 32.8 H 6.4 N 10.8 S 25.0

*2-tert-Butyl-5-phenylsulfonyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (12d)* wird analog **12c** unter Einsatz von Benzolsulfonylchlorid dargestellt, Ausb. 66%, farblose Nadeln (aus Essigester), Schmp.  $171-173^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1365, 1320, 1170, 1150, 1010,  $840\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.2-7.6$  (m, 5H), 3.70 (t, 2H), 3.39 (t, 2H), 1.24 (s, 9H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (318.4) Ber. C 45.26 H 5.70 N 8.80 S 20.14  
Gef. C 45.1 H 5.4 N 8.8 S 20.0

*2-Methyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (13a)*: 2.9 g **12a** werden in 15 ml Trifluoressigsäure gelöst und 24 h bei Raumtemp. belassen. Es wird eingeeengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 1.6 g (66%) farbloses Öl vom Sdp.  $145-155^{\circ}\text{C}/0.08\text{ Torr}$ .

IR (Film): 3260, 1290,  $1140\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 3.4$  (m, 4H + NH), 2.60 (s, 3H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 136$ .

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (136.2) Ber. C 26.45 H 5.92 N 20.57 Gef. C 26.3 H 5.6 N 20.2

*2-Ethyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (13b)* wird analog **13a** dargestellt, Ausb. 81.5%, farbloses Öl vom Sdp.  $125-130^{\circ}\text{C}/0.06\text{ Torr}$ , das noch 5% Ausgangsmaterial (NMR) enthält.

IR (Film): 3258, 1721, 1296,  $1149\text{ cm}^{-1}$ . — NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 5.4$  (s, breit, NH), 3.44 (s, 4H), 3.00 (q, 2H), 1.20 (t, 3H) sowie 1.38 (s, 1/25 H; *tert*-Butylgruppe des Ausgangsmaterials).

*2-Methylsulfonyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (13c)*: 0.40 g **12c** werden in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst. Nach ca. 5 min beginnt die Ausscheidung des Produkts als farblose Kristallblättchen. Nach 40 min Stehenlassen bei Raumtemp. wird abgesaugt, mit Trifluoressigsäure gewaschen und über KOH getrocknet. Man erhält 0.22 g (72%) vom Zers.-P. 172–175°C.

IR (KBr): 3250, 1350, 1320, 1175, 1145  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR (NaOD/D<sub>2</sub>O):  $\delta = 3.79$  (t, 2H), 3.46 (t, 2H), 3.05 (s, teilweise ausgetauscht).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (200.2) Ber. C 18.00 H 4.03 N 13.99 S 32.03

Gef. C 18.0 H 3.9 N 14.0 S 31.9

*2-Phenylsulfonyl-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (13d)* wird analog **13c** dargestellt, Ausb. 82.5%, farblose Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 151–152°C.

IR (KBr): 3310, 1360, 1335, 1298, 1165 (breit)  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 8.1$ –7.5 (m, 5H), 5.9 (s, breit, NH), 3.70 (t, 2H), 3.33 (t, 2H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 262$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (262.3) Ber. C 36.61 H 3.84 N 10.68 S 24.45

Gef. C 36.6 H 3.9 N 10.5 S 24.3

*2,5-Bis(methylsulfonyl)-1,2,5-thiadiazolidin-1,1-dioxid (14)*: Zu einer Lösung von 1.2 g (10.0 mmol) **3** in 5 ml absol. Acetonitril und 1.2 g (11.8 mmol) Triethylamin werden 1.2 g (10.5 mmol) Methansulfonylchlorid in 6 ml absol. Acetonitril getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt und sich Triethylammoniumchlorid abscheidet. Nach 2 h Stehenlassen bei Raumtemp. werden 50 ml Wasser zugesetzt, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 1.1 g (39.5%), Schmp. 215–220°C.

IR (KBr): 1340, 1160, 990, 830, 765  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 4.10$  (s, 4H), 3.35 (s, 6H).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$  (278.3) Ber. C 17.26 H 3.62 N 10.07 S 34.56

Gef. C 17.6 H 3.6 N 10.1 S 34.4

[304/77]