

Neue Synthesen mit Diazodiketonen, IV<sup>1)</sup>**Cyclische S-Oxide**

Lilly Capuano\*, Gerd Urhahn und Arnold Willmes

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 2. Juni 1978

Die 3,4-Dihydro-1,2,3-oxathiazin- **4** und 1,2-Oxazetidin-S-oxide **5** werden a) durch Thermolyse der Diazodiketone **1** mit *N*-Sulfinylaminen **3**, b) durch basenkatalysierte Kondensation der aus **1** leicht zugänglichen 2-Acylacetamide **6** mit Thionylchlorid hergestellt. Aus **6** werden die Aminoacrylamide **7** erhalten. Diese reagieren mit Thionylchlorid je nach der verwendeten Base entweder zu monocyclischen 3,6-Dihydro-1,2,6-thiadiazin-S-oxiden **10** oder über eine Imidoyleketenimin-Zwischenstufe **9** zu den 4-Aminochinolinen **8**. — Der SO-Einbau mittels Thionylchlorid in (hetero)cyclische Iminocarboxamide, Diamine und Aminophenole führt zu den S-Oxiden **13** kondensierter Thiadiazine, **15a–c** des Benzothiadiazols bzw. **15d** des Benzoxathiazols.

**New Syntheses with Diazodiketones, IV<sup>1)</sup>****Cyclic S-Oxides**

The S-oxides **4** of 3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazines and **5** of 1,2-oxazetidines are prepared a) by thermolyzing diazodiketones **1** with *N*-sulfinylamines **3**; b) by condensing the 2-acylacetamides **6**, which are readily accessible from **1**, with thionyl chloride in the presence of a basic catalyst. From **6**, the aminoacrylamides **7** are obtained. These react with thionyl chloride according to the base employed, to afford either the monocyclic 3,6-dihydro-1,2,6-thiadiazine-S-oxides **10** or the 4-aminoquinolines **8**, presumably *via* the intermediacy of an imidoyleketene imine **9**. — The introduction of the SO group into (hetero)cyclic iminocarboxamides, diamines, or aminophenols gives rise to the S-oxides **13** of condensed thiadiazines, **15a–c** of benzothiadiazole, or **15d** of benzoxathiazole, respectively.

Die S-Oxide der 1,2,6-Oxathiazine und 1,2,6-Thiadiazine sind nur wenig bekannt. Da einige von ihnen biochemische Aktivität zeigen<sup>2)</sup>, schien es interessant, ein einfaches Syntheseverfahren dieser und analoger Systeme auszuarbeiten.

Vor kurzem wurde die Darstellung einiger 4-Oxo-3,4-dihydro-1,2,3-Oxathiazin-S-oxide aus *N*-Sulfinylaminen **3** und 2,3-Furandionen über eine hypothetische Acylketen-Zwischenstufe beschrieben<sup>3)</sup>. In Verallgemeinerung des Verfahrens erzeugten wir Acylketene **2** durch Wolff-Umlagerung von Diazodiketonen **1** und erhielten in [4 + 2]-Cycloaddition eine große Anzahl neuer 4-Derivate. Daneben erfolgt in einigen Fällen auch [2 + 2]-Cyclisierung zu den 3-Oxo-1,2-thiazetidin-S-oxiden **5**. Bei Umsetzung der Sulfonyldiazoketone **1** (X = SO<sub>2</sub>) mit **3** sind 5-Derivate die einzig isolierten Reaktionsprodukte. Beide Ringe werden hydrolytisch zu den 2-Acyl- bzw. 2-Sulfonylacetamiden **6** abgebaut – **5** bereits auf der Kieselgelsäule. Im IR-Spektrum unterscheiden sich die

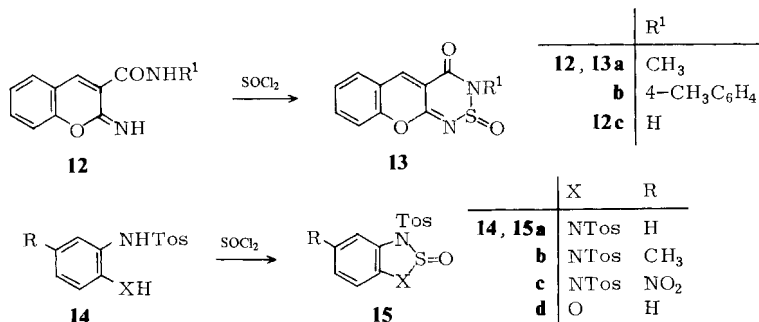


Isomeren durch die SO-Absorptionen von **4** meist als Doppelbande bei 1155–1164 und 1171–1175, von **5** als Einzelbande bei 1132–1137<sup>4)</sup> und die Lactam-CO-Bande bei 1660–1684 (**4**) bzw. 1750–1755 cm<sup>-1</sup> (**5**). Die Acylacetamide sind im IR- durch NH- und CO-Signale bei 3210–3370 bzw. 1630–1660 und 1670–1700 cm<sup>-1</sup>, im NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) durch das NH-Proton bei  $\tau = -1.06$  bis 0.10 und CH-Proton der Ketoform bei 3.80–4.40 gekennzeichnet. Wegen der hohen Zersetzungstemperatur von **1** ist jedoch das beschriebene Verfahren verlustreich.

Bessere Ausbeuten an **4** und **5a** erhielten wir durch den Einbau der SO-Gruppe in **6** mittels Thionylchlorid/Pyridin bei Raumtemperatur in Umkehrung der Hydrolyse<sup>5)</sup>. Ausgangsstoffe sind auch in diesem Fall die Diazodiketone, deren Thermolyse mit Aminen hohe Ausbeuten an **6** liefert<sup>6)</sup>.

Um zu den bisher noch nicht beschriebenen monocyclischen 1,2,6-Thiadiazinen **10** zu gelangen, versuchten wir, die Reaktion auf 3-Aminoacrylamide **7** zu erweitern. Diese wurden erstmalig aus **6** durch Azomethinierung hergestellt. Doch geht aus den NMR-Spektren ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, zwei NH-Signale bei  $\tau = -1.68$  bis  $-0.26$  bzw. 1.95–3.00, dagegen kein CH-Proton) hervor, daß die Enamin- vor der Azomethinform bevorzugt ist. Im IR-Spektrum (KBr) ist die Verschiebung der NH- und CO-Banden bei 3400–3420 bzw. 1612–1620 cm<sup>-1</sup> nach kürzeren Wellenlängen gegenüber **6** charakteristisch. Bei der Umsetzung der *N*-Arylamine **7a–c** mit Thionylchlorid/Pyridin erhielten wir jedoch anstelle von **10** schwefelfreie Produkte, die formal um ein H<sub>2</sub>O ärmer sind als **7** und im IR-Spektrum (KBr) eine NH-Bande bei 3350–3370 cm<sup>-1</sup>, jedoch kein CO-Signal aufweisen. Im NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) heben sich 10 Phenylprotonen um  $\tau = 2.76$  aus dem aromatischen Multipllett zwischen 1.65–3.52 hervor; in diesem Bereich ist auch das NH-Signal enthalten. Das Massenspektrum schließlich zeigt neben dem Molekülpeak das Fragment (M – R<sup>1</sup>NH). Diese Befunde lassen sich mit der Konstitution der 4-Amino-chinoline **8** vereinbaren, die durch Cyclisierung eines intermediären *N*-Aryl-imidoylketenimins **9** entstanden sein könnten: das Thionylchlorid fungiert hier lediglich als wasserentziehendes Mittel. Die Bildung der 4-Aminochinoline an dieser Stelle ist mit Ausbeuten von 75–94% präparativ interessant. Der Einbau der SO-Gruppe in sämtliche 7-Derivate unter Bildung von **10** gelingt jedoch in präparativer Ausbeute bei Verwendung von Triethylamin anstelle von Pyridin als Kondensationsmittel. Die Konstitution von **10** wird begründet im IR-Spektrum (KBr) durch die CO- und SO-Banden bei 1650–1655 bzw. 1136–1155 cm<sup>-1</sup>; im Massenspektrum durch das Fragment (M – R<sup>1</sup>NSO) neben einem nur schwachen Molekülpeak. In einigen Fällen erscheint außerdem ein geringfügigeres Bruchstück (M – SO<sub>2</sub>). Dieses ist möglicherweise durch SO<sub>2</sub>-Abspaltung aus einem Oxathiazin-Umlagerungsprodukt **11** von **10** entstanden. Derartige Fragmentierungen cyclischer >N–SO–N–CO-Derivate sind beschrieben<sup>7)</sup>. **10** wird bereits durch milde Behandlung mit Alkali zu **7**, schwerer mit Säuren unter Rückbildung von **6** abgebaut.

In Erweiterung der Synthesen mit Thionylchlorid auch auf nicht tautomere Azomethincarboxamide, Diamine und Aminophenole wurden aus 2-Iminobenzopyran-3-carboxamiden **12** die gelben *S*-Oxide **13** des noch nicht beschriebenen [1]Benzopyrano[2,3-*c*]-[1,2,6]thiadiazins (im IR-Spektrum SO-Bande(n) bei 1110–1130 cm<sup>-1</sup>), aus *o*-Bis-(tosylamino)benzolen **14a–c** bzw. *o*-(Tosylamino)phenol (**14d**) die bisher noch nicht beschriebenen *S*-Oxide **15a–c** des 2,1,3-Benzothiadiazols<sup>8)</sup> bzw. **15d** des selbst noch unbekanntenen 1,2,3-Benzoxathiazols in hoher Ausbeute gewonnen.



Über neue [4 + 2]-Cycloadditionen durch Abfangreaktion der Imidoyl-ketenimine **9** aus **7** und SOCl<sub>2</sub> mit vorgelegten Dienophilen wird in einer nächsten Mitteilung berichtet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>9)</sup>, die Massenspektren mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit dem Gerät IR 4230 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

### 2-Benzoyl-2-phenylacetamide **6b–g**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 2.50 g Dibenzoyldiazomethan (**1a**) wurden mit 1 Moläquiv. Amin in 10 ml Toluol bis zur vollendeten N<sub>2</sub>-Entwicklung 20–30 min gekocht. Nach 2 h – 1 d wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

2-Benzoyl-*N*-(4-methylphenyl)-2-phenylacetamid (**6b**): Aus 1.08 g *p*-Toluidin, 2 h. Ausb. 2.78 g (84%), Schmp. 194°C.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (329.4) Ber. C 80.22 H 5.81 N 4.25 Gef. C 80.3 H 5.91 N 4.3

2-Benzoyl-*N*-(4-methoxyphenyl)-2-phenylacetamid (**6c**): Aus 1.25 g *p*-Anisidin, 2 h. Ausb. 2.86 g (81%), Schmp. 193°C.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (345.4) Ber. C 76.50 H 5.54 N 4.06 Gef. C 76.6 H 5.50 N 4.1

2-Benzoyl-*N*-(4-nitrophenyl)-2-phenylacetamid (**6d**): Aus 1.58 g 4-Nitroanilin, 2 h. Ausb. 2.84 g (78%), Schmp. 213°C.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (360.3) Ber. C 69.99 H 4.48 N 7.76 Gef. C 70.0 H 4.45 N 7.6

2-Benzoyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenylacetamid (**6e**): Aus 1.21 g 2,6-Xylidin, 2 h. Ausb. 3.15 g (92%), Schmp. 190°C.

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (343.4) Ber. C 80.44 H 6.16 N 4.08 Gef. C 80.2 H 6.17 N 4.0

2-Benzoyl-*N*-cyclohexyl-2-phenylacetamid (**6f**): Aus 1.20 g Cyclohexylamin. Nach 1tägiger Kühlung bei –10°C Ausb. 2.04 g (64%), Schmp. 157°C.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (321.4) Ber. C 78.47 H 7.21 N 4.36 Gef. C 78.3 H 7.15 N 4.36

2-Benzoyl-2'-methyl-2,2'-diphenylacetohydrazid (**6g**): Aus 1.22 g 1-Methyl-1-phenylhydrazin. Nach Zugabe von 4 Tropfen Petrolether und 12stdg. Stehenlassen Ausb. 3.29 g (96%), Schmp. 148.5°C.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$  (344.4) Ber. C 76.22 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.22 H 5.92 N 8.1

2-Phenyl-2-(phenylsulfonyl)acetamide **6h, i**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.43 g Benzoyl(phenylsulfonyl)diazomethan (**1c**) wurden mit 1 Moläquiv. Amin in 10 ml Toluol 25 min gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand durch Anreiben mit 5 ml Methanol kristallisiert, nach 3 h abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

*N*-(4-Methylphenyl)-2-phenyl-2-(phenylsulfonyl)acetamid (**6h**): Aus 0.60 g *p*-Toluidin. Ausb. 0.67 g (37%), Schmp. 179°C.

$C_{21}H_{19}NO_3S$  (365.5) Ber. C 69.02 H 5.24 N 3.83 Gef. C 69.2 H 5.21 N 3.8

*N*-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2-(phenylsulfonyl)acetamid (**6i**): Aus 0.67 g *p*-Anisidin. Ausb. 0.80 g (42%), Schmp. 191°C.

$C_{21}H_{19}NO_4$  (381.5) Ber. C 66.12 H 5.02 N 3.67 Gef. C 66.5 H 5.12 N 3.5

5,6-Diaryl-4-oxo-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxide **4**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) 10 mmol Diazodiketon **1** wurden mit 1.0–1.2 Moläquiv. *N*-Sulfinylamin **3** in 10 ml Toluol 25 min gekocht. Nach 12–36stdg. Kühlung bei –10°C wurden gebildete Niederschläge abgesaugt, Lösungen i. Vak. zur Trockene gedampft, die Rückstände in Ether oder Methanol suspendiert und abgesaugt.

b) Zu 1.4–3.5 Mmol **6** in 50 ml Benzol wurden 3–4 Moläquiv. Pyridin und unter Rühren 2–3 Moläquiv. Thionylchlorid gegeben. Nach 1–2 d wurde das ausgeschiedene Pyridinhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockene gedampft. Kristalline Rückstände wurden in Ether suspendiert, harzige Rückstände durch Anreiben mit Ether kristallisiert und abgesaugt.

4-Oxo-3,5,6-triphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4a**): Nach a) aus 2.50 g **1a** und 1.78 g *N*-Sulfinylanilin (**3a**), 3 d. Ausb. 1.38 g (38%), Schmp. 152°C (aus Toluol).

$C_{21}H_{15}NO_3S$  (361.4) Ber. C 69.79 H 4.18 N 3.88  
Gef. C 70.0 H 4.32 N 3.8 Molmasse 361 (MS)

3-(4-Methylphenyl)-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4b**)

a) Aus 2.50 g **1a** und 2.20 g *N*-Sulfinyl-*p*-toluidin (**3b**), 12 h. Ausb. 1.12 g (30%), Schmp. 151°C (aus Essigester).

$C_{22}H_{17}NO_3S$  (375.4) Ber. C 70.39 H 4.57 N 3.73 Gef. C 70.4 H 4.65 N 3.6

b) Aus 1.00 g **6b**, 0.90 g Pyridin und 0.80 g Thionylchlorid, 1 d. Ausb. 0.78 g (68%), IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **4b**.

Hydrolyse: 500 mg **4b** wurden a) mit 20 ml konz. Salzsäure 4 h gekocht; b) mit 70 ml konz. Ammoniak 1 d gerührt. In beiden Fällen kristallisierten 439 mg (quantitat.) **6b**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **6b**.

3-(4-Methoxyphenyl)-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4c**)

a) Aus 2.50 g **1a** und 1.70 g *N*-Sulfinyl-*p*-anisidin (**3c**), 12 h. Ausb. 1.13 g (29%), Schmp. 143°C (aus Toluol).

$C_{22}H_{17}NO_4S$  (391.4) Ber. C 67.51 H 4.38 N 3.58  
Gef. C 67.8 H 4.43 N 3.6 Molmasse 391 (MS)

b) Aus 0.50 g **6c**, 0.40 g Pyridin und 0.50 g Thionylchlorid, 2 d. Ausb. 0.33 g (58%), IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **4c**.

3-(4-Nitrophenyl)-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4d**): Nach a) aus 2.50 g **1a** und 1.85 g 4-Nitro-*N*-sulfinylanilin (**3d**), 12 h. Ausb. 1.26 g (31%), Schmp. 154°C (aus Essigester).

$C_{21}H_{14}N_2O_5S$  (406.3) Ber. C 62.07 H 3.47 N 6.89 Gef. C 62.3 H 3.55 N 6.7

3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4e**)

a) Aus 2.50 g **1a** und 1.70 g *N*-Sulfinyl-2,6-xylydin (**3e**), 12 h. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockene gedampft, der Rückstand in 10 ml Ether gelöst und die Lösung 3 h bei -10°C gekühlt, worauf 0.71 g (18%) Produkt kristallisierten. Schmp. 150°C (aus Essigester).

$C_{23}H_{19}NO_3S$  (389.4) Ber. C 70.94 H 4.92 N 3.60 Gef. C 71.1 H 4.81 N 3.4

Aus der ether. Mutterlauge von **4e** kristallisierten bei Anreiben 0.80 g eines Gemisches von **4e**, cyclischem Dimeren des Benzoylphenylketens (**2a**)<sup>10</sup> und **5a** (siehe unten), die IR-spektrometrisch identifiziert, jedoch nicht getrennt wurden.

b) 4-Benzoyl-2-(2,6-dimethylphenyl)-3-oxo-4-phenyl-1,2-thiazetidin-1-oxid (**5a**): Aus 1.20 g **6e**, 0.70 g Pyridin und 1.00 g Thionylchlorid wurden nach 2 d 1.32 g eines Gemisches aus **4e** und **5a** erhalten. 1.32 g Gemisch wurden in 30 ml Ether 2–3 min gerührt, wobei 0.79 g (57%) **5a** ungelöst verblieben, die abgesaugt wurden. Schmp. 173°C (aus Essigester).

$C_{23}H_{19}NO_3S$  (389.4) Ber. C 70.94 H 4.92 N 3.60 Gef. C 71.2 H 5.01 N 3.6

Aus dem ether. Filtrat nach Absaugen von **5a** kristallisierten nach Stehenlassen 0.42 g (30%) **4e**, IR-identisch mit dem beschriebenen **4e**.

3,5,6-Tris(4-methoxyphenyl)-4-oxo-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4f**): Nach a) aus 3.10 g Bis(4-methoxybenzoyl)diazomethan (**1b**) und 1.70 g **3c**. Nach einigen Stunden wurden veränderliche Mengen des cyclischen Dimeren von (4-Methoxybenzoyl)(4-methoxyphenyl)keten (**2b**)<sup>10</sup> abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und die gebildeten Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.72 g (16%), Schmp. 139°C (aus Essigester).

$C_{24}H_{21}NO_6S$  (451.4) Ber. C 63.85 H 4.69 N 3.10 Gef. C 63.9 H 4.73 N 3.1

3-Cyclohexyl-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4g**): Nach a) aus 2.50 g **1a** und 1.72 g *N*-Sulfinylcyclohexylamin (**3f**), 12 h. Ausb. 1.35 g, Schmp. 141°C (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}NO_3S$  (367.4) Ber. C 68.65 H 5.76 N 3.81 Gef. C 68.4 H 5.76 N 3.9

Die Mutterlauge wurde i. Vak. zur Trockene gedampft und die Lösung des Rückstands in 7 ml Ether 12 h bei -10°C gekühlt. Es hatten sich dann noch 0.12 g (insgesamt 40%) **4g** abgeschieden, die abgesaugt wurden.

4-Benzoyl-2-cyclohexyl-3-oxo-4-phenyl-1,2-thiazetidin-1-oxid (**5b**): Aus dem ether. Filtrat nach Absaugen von **4g** kristallisierten beim Anreiben 0.33 g (9%) **5b**, die abgesaugt wurden. Schmp. 131°C (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}NO_3S$  (367.4) Ber. C 68.65 H 5.76 N 3.81 Gef. C 68.9 H 5.79 N 3.6

4-Oxo-5,6-diphenyl-3-propyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4h**): Nach a) aus 2.50 g **1a** und 1.20 g *N*-Sulfinylpropylamin (**3g**), 4 h. Das Reaktionsgemisch wurde von gebildetem Harz abgossen, i. Vak. zur Trockene gedampft und der Rückstand mit wenig Methanol angerieben. Es hatten sich dann 0.64 g (20%) Produkt abgeschieden, die abgesaugt wurden. Schmp. 67°C (aus Petrolether).

$C_{18}H_{17}NO_3S$  (327.3) Ber. C 66.05 H 4.65 N 7.18 Gef. C 66.1 H 4.63 N 6.9

3-(*N*-Methyl-*N*-phenylamino)-4-oxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-2-oxid (**4i**): Nach b) aus 0.60 g **6g**, 0.40 g Pyridin und 0.35 g Thionylchlorid, 1 d. Ausb. 0.44 g (65%), Schmp. 163.5°C (aus Methanol).

$C_{22}H_{18}N_2O_3S$  (390.4) Ber. C 67.68 H 4.65 N 7.18 Gef. C 67.4 H 4.63 N 6.9

2-(4-Methylphenyl)-3-oxo-4-phenyl-4-(phenylsulfonyl)-1,2-thiazetidin-1-oxid (**5c**)

a) 2.00 g **1c** wurden in 8 ml Toluol mit 1.52 g **3b** 20 min gekocht. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der harzige Rückstand durch Anreiben mit Methanol unter Kühlung kristallisiert. Ausb. 0.70 g (24%), Schmp. 148°C (aus Methanol).

$C_{21}H_{17}NO_4S_2$  (411.3) Ber. C 61.31 H 4.17 N 3.41

Gef. C 61.2 H 4.19 N 3.5 Molmasse 411 (MS)

Aus der Mutterlauge kristallisierten beim Stehenlassen 0.94 g (37%) **6h**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **6h**.

b) 0.50 g **6h** wurden in 50 ml Benzol mit 0.30 g Pyridin und 0.50 g Thionylchlorid 1 d gerührt. Nach Abfiltrieren des Pyridinhydrochlorids wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Ether suspendiert und abgesaugt. Ausb. 0.31 g (55%), IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **5c**.

2-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-4-phenyl-4-(phenylsulfonyl)-1,2-thiazetidin-1-oxid (**5d**): Analog **5c** (Verfahren b) aus 0.50 g **6i**, 0.30 g Pyridin und 0.70 g Thionylchlorid. Der Abdampfückstand wurde mit 3 ml Ether verrieben und der ungelöst verbleibende Rückstand durch Anreiben mit Methanol kristallisiert. Ausb. 0.42 g (75%), Schmp. 134°C (aus Essigester/Petrolether).

$C_{21}H_{17}NO_5S_2$  (427.3) Ber. C 59.02 H 4.01 N 3.28 Gef. C 59.2 H 4.05 N 3.3

### 3-Amino-2,3-diphenylacrylamide **7**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.00 g **6** wurden in 50 ml Benzol mit 4.00 g Amin unter Zugabe von 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider 2–4 h gekocht. Nach Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 3–5 ml Ethanol verrührt, abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

2,3-*N*-Triphenyl-3-(phenylamino)acrylamid (**7a**): Aus 2-Benzoyl-2-*N*-diphenylacetamid (**6a**)<sup>6)</sup> und Anilin, 2h. Ausb. 2.24 g (98%) vom Schmp. 161°C, IR-identisch mit authent. **7a** (Lit.<sup>6)</sup> 8%).

*N*-(4-Methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-3-(phenylamino)acrylamid (**7b**): Aus **6c** und Anilin, 1h. Ausb. 2.28 g (93%), Schmp. 196°C.

$C_{28}H_{24}N_2O_2$  (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 79.9 H 5.82 N 6.6

*N*-(4-Methylphenyl)-3-(4-methylphenylamino)-2,3-diphenylacrylamid (**7c**): Aus **6b** und *p*-Toluidin, 2h. Ausb. 2.36 g (92%), Schmp. 182°C.

$C_{29}H_{26}N_2O$  (418.5) Ber. C 83.22 H 6.26 N 6.69 Gef. C 83.2 H 6.29 N 6.6

*N*-(4-Methoxyphenyl)-2,3-diphenyl-3-(propylamino)acrylamid (**7d**): Aus **6c** und Propylamin, 2h. Ausb. 1.62 g (72%), Schmp. 80°C.

$C_{25}H_{26}N_2O_2$  (386.5) Ber. C 77.69 H 6.78 N 7.25 Gef. C 77.6 H 6.84 N 7.1

3-Butylamino-*N*-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenylacrylamid (**7e**): Aus **6c** und Butylamin, 3h. Ausb. 2.10 g (90%), Schmp. 117°C.

$C_{26}H_{28}N_2O_2$  (400.5) Ber. C 77.97 H 7.05 N 7.00 Gef. C 77.9 H 7.00 N 6.9

3-Cyclohexylamino-*N*-(4-methoxyphenyl)-2,3-diphenylacrylamid (**7f**): Aus **6c** und Cyclohexylamin, 4h. Ausb. 2.32 g (90%), Schmp. 158°C.

$C_{28}H_{30}N_2O_2$  (426.5) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.6 H 7.01 N 6.5

*4-Amino-2,3-diphenylchinoline 8*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 0.70 g **7a** – **c** in 20 ml Benzol wurden mit 0.40 g Pyridin und 0.50 ml Thionylchlorid 2 h gekocht. Nach Erkalten hatte sich ein Gemisch von Pyridinhydrochlorid und etwas **8** · HCl ausgeschieden, das abfiltriert wurde: Niederschlag A, Filtrat B. Die Lösung von A in 10 ml Ethanol wurde mit 10 ml einer 10proz. wäßr. Kalilauge gerührt, wobei **8** ausfiel. B wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand in 20 ml Ethanol aufgenommen, gegebenenfalls wurden geringe Mengen 3-Oxo-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid **10** (siehe unten) abgesaugt und die Lösung mit 10 ml 10proz. wäßr. Kalilauge gerührt. Dabei fiel die Hauptmenge von **8** aus. Die Niederschläge wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

*4-Phenylamino-2,3-diphenylchinolin (8a):* Aus **7a**. Ausb. 500 mg (75%), Schmp. 194 °C.

$C_{27}H_{20}N_2$  (372.5) Ber. C 87.06 H 5.41 N 7.52 Gef. C 86.8 H 5.59 N 7.3

*3-Oxo-2,4,5,6-tetraphenyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid (10a):* Bei der Darstellung von **8a** kristallisierten aus der ethanol. Lösung des Abdampfückstands von B vor der Zugabe der Kalilauge durch Anreiben 107 mg (13%) **10a**, Schmp. 231 °C (aus Ethanol). Hauptdarstellung von **10a** siehe unten.

$C_{27}H_{20}N_2O_2S$  (436.5) Ber. C 74.30 H 4.62 N 6.42 Gef. C 74.1 H 4.69 N 6.4

*4-(4-Methoxyphenylamino)-2,3-diphenylchinolin (8b):* Aus **7b**. Ausb. 620 mg (92%), Schmp. 169 °C.

$C_{28}H_{22}N_2O$  (402.5) Ber. C 83.55 H 5.51 N 6.96 Gef. C 83.7 H 5.48 N 6.6

*6-Methyl-4-(4-methylphenylamino)-2,3-diphenylchinolin (8c):* Aus **7c**. Ausb. 621 mg (94%), Schmp. 178 °C.

$C_{29}H_{24}N_2$  (400.5) Ber. C 86.96 H 6.04 N 7.00

Gef. C 87.7 H 6.04 N 7.0 Molmasse 400 (MS)

*3-Oxo-4,5-diphenyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxide 10*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 1.00 g **7** in 20 ml Toluol wurden bei 0 °C 0.8 ml Triethylamin und innerhalb 15 min 0.30 ml Thionylchlorid in 10 ml Toluol gegeben. Dann wurde 3 h auf 50 – 60 ° erwärmt. Nach Abfiltrieren des Triethylaminhydrochlorids wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne gedampft. Der harzige Rückstand wurde mit 4–5 ml Ethanol (für R<sup>2</sup> = Aryl) bzw. Ether (für R<sup>2</sup> = Alkyl) verrieben, wobei er kristallisierte. Nach Absaugen wurde aus Ethanol umkristallisiert.

**10a:** Aus **7a**. Ausb. 400 mg (36%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **10a**.

*2-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-4,5,6-triphenyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid (10b):* Aus **7b**. Ausb. 525 mg (47%), Schmp. 173 °C.

$C_{28}H_{22}N_2O_3S$  (466.5) Ber. C 72.09 H 4.75 N 6.01

Gef. C 72.2 H 4.75 N 6.0 Molmasse 466 (MS)

*Hydrolyse*

a) 130 mg **10b** in 10 ml Ethanol wurden mit 10 ml 10proz. wäßr. Natronlauge versetzt. Nach 1 h wurden 117 mg (quantitat.) **7b** abgesaugt. IR-identisch mit dem oben beschriebenen **7b**.

b) 194 mg **10b** in 10 ml Ethanol wurden mit 15 ml 10proz. wäßr. Salzsäure 30 min gekocht. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 140 mg (97%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **6c**.

*2,6-Bis(4-methylphenyl)-3-oxo-4,5-diphenyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid (10c):* Aus **7c**. Ausb. 0.45 g (37%), Schmp. 198 °C.

$C_{29}H_{24}N_2O_2S$  (464.5) Ber. C 74.98 H 5.21 N 6.03 Gef. C 74.9 H 5.22 N 5.8



2-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-4,5-diphenyl-6-propyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid (**10d**): Aus **7d**. Ausb. 260 mg (50%), Schmp. 168 °C.

$C_{25}H_{24}N_2O_3S$  (432.5) Ber. C 69.43 H 5.59 N 6.48

Gef. C 69.3 H 5.62 N 6.5 Molmasse 432 (MS)

6-Cyclohexyl-2-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-4,5-diphenyl-3,6-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1-oxid (**10e**): Aus **7f**. Ausb. 285 mg (43%), Schmp. 181 °C.

$C_{28}H_{28}N_2O_3S$  (472.5) Ber. C 71.17 H 5.97 N 5.93 Gef. C 71.1 H 6.03 N 5.9

4-Oxo-3,4-dihydro-[1]benzopyrano[2,3-c][1,2,6]thiadiazin-2-oxide **13**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 0.60 g 2-Imino-2H-1-benzopyran-3-carboxamid **12** in 15 ml Benzol wurden 0.50 mg Thionylchlorid gegeben, wobei sofort das Hydrochlorid von **12** ausfiel. Die Suspension wurde 5 h gekocht, der neue Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

3-Methyl-4-oxo-3,4-dihydro-2H-[1]benzopyrano[2,3-c][1,2,6]thiadiazin-2-oxid (**13a**): Aus 2-Imino-N-methyl-2H-1-benzopyran-3-carboxamid (**12a**). Ausb. 0.61 g (83%) gelbe Kristalle, Schmp. 206 °C.

$C_{11}H_8N_2O_2S$  (248.2) Ber. C 53.23 H 3.25 N 11.29 Gef. C 53.2 H 3.38 N 11.0

2-Imino-N-(4-methylphenyl)-2H-1-benzopyran-3-carboxamid (**12b**): Analog **12a**<sup>11)</sup> durch 3stdg. Rühren von 2.40 g Salicylaldehyd in 40 ml Ethanol mit 3.50 g Cyanaceto-p-toluidid und 4 Tropfen Piperidin. Ausb. 4.50 g (82%), Schmp. 204 °C (aus Acetonitril).

$C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.0 H 5.04 N 10.3

3-(4-Methylphenyl)-4-oxo-3,4-dihydro-2H-[1]benzopyrano[2,3-c][1,2,6]thiadiazin-2-oxid (**13b**): Aus **12b**. Ausb. 0.63 g (90%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 232 °C.

$C_{17}H_{12}N_2O_3S$  (324.3) Ber. C 62.96 H 3.73 N 8.64

Gef. C 62.8 H 3.90 N 8.4 Molmasse 324 (MS)

1,3-Ditosyl-2,1,3-benzothiadiazol-2-oxide **15a-c**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.00 g 1,2-Bis(tosylamino)benzol **14** wurde mit 1.50 ml Thionylchlorid 20 min gekocht, wobei Auflösung erfolgte. Nach Abdampfen des überschüss. Thionylchlorids i. Vak. wurden kristalline Rückstände in 10 ml Methanol suspendiert, ölige Rückstände durch Anreiben mit 10 ml Methanol kristallisiert und abgesaugt.

1,3-Bis(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dihydro-2,1,3-benzothiadiazol-2-oxid (**15a**): Aus 1,2-Bis(tosylamino)benzol (**14a**). Ausb. 1.46 g (quantitat.), Schmp. 139 °C (aus Methanol).

$C_{20}H_{18}N_2O_5S_3$  (462.4) Ber. C 51.95 H 3.92 N 6.06 Gef. C 51.8 H 3.81 N 6.1

4-Methyl-1,2-bis(4-methylphenylsulfonylamino)benzol (**14b**): Analog **14a**<sup>12)</sup> aus 6.10 g 4-Methyl-1,2-diaminobenzol und 19.00 g Tosylchlorid. Ausb. 19.35 g (90%), Schmp. 188 °C (aus Ethanol).

$C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$  (430.4) Ber. C 58.60 H 5.15 N 6.51 Gef. C 58.6 H 5.15 N 6.3

5-Methyl-1,3-bis(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-dihydro-2,1,3-benzothiadiazol-2-oxid (**15b**): Aus **14b**. Ausb. 963 mg (87%), Schmp. 217 °C (aus Acetonitril).

$C_{21}H_{20}N_2O_5S_3$  (476.6) Ber. C 52.92 H 4.23 N 5.88 Gef. C 53.1 H 4.19 N 5.7

1,3-Bis(4-methylphenylsulfonyl)-5-nitro-1,3-dihydro-2,1,3-benzothiadiazol-2-oxid (**15c**): Aus 4-Nitro-1,2-bis(tosylamino)benzol (**14c**). Ausb. 880 mg (80%), Schmp. 199 °C (aus Acetonitril).

$C_{20}H_{17}N_3O_7S_3$  (507.6) Ber. C 47.32 H 3.35 N 8.29 Gef. C 47.4 H 3.39 N 8.0

3-(4-Methylphenylsulfonyl)-1,2,3-benzoxathiazol-2-oxid (**15d**): 2.00 g 2-(Tosylamino)phenol (**14d**) wurden in 30 ml Benzol mit 2.00 ml Thionylchlorid 1 h gekocht, wobei Auflösung erfolgte. Die

Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand durch Anreiben mit 10 ml Ether kristallisiert und abgesaugt. Ausb. 1.91 g (81%), Schmp. 132 °C (aus Essigester).

$C_{13}H_{11}NO_5S_2$  (309.2) Ber. C 50.49 H 3.59 N 4.53

Gef. C 50.1 H 3.68 N 4.6 Molmasse 309 (MS)

Tab. Die wichtigsten  $^1H$ -NMR-Daten der erstmalig hergestellten Verbindungen ( $\tau$ -Werte)<sup>a)</sup>

Nr.	Aromat. H	CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	NH
<b>4a</b>	2.30–2.80	—	—	—	—
<b>b</b>	2.24–2.76	—	7.60	—	—
<b>c</b>	2.34–2.90	—	6.12	—	—
<b>d</b>	1.34–2.76	—	—	—	—
<b>e</b>	2.55–2.84	—	7.62; 7.68	—	—
<b>f</b>	2.40–3.20	—	6.18; 6.28	—	—
<b>g</b>	um 2.65	5.74 <sup>b)</sup>	—	7.80–8.90	—
<b>h</b>	um 2.65	—	9.06	6.25; 8.27	—
<b>i</b>	um 2.65	—	6.50	—	—
<b>5a</b>	1.80–2.03; 2.43–2.90	—	7.53; 7.74	—	—
<b>b</b>	2.00–2.78	5.97	—	7.56–9.00	—
<b>c</b>	2.00–2.67	—	7.63	—	—
<b>d</b>	2.08–3.00	—	6.17	—	—
<b>6b</b>	1.74–2.92	3.94	7.76	—	–0.40
<b>c</b>	1.66–3.14	4.00	6.26	—	–0.40
<b>d</b>	1.56–2.80	3.86	—	—	–1.06
<b>e</b>	1.58–3.00	3.80	7.96	—	0.10
<b>f</b>	1.52–2.78	4.20; 6.44 <sup>b)</sup>	—	8.00–9.26	nicht sichtbar
<b>g</b>	1.66–3.40	4.08	6.96	—	–0.48
<b>h</b>	2.20–3.00	4.40	7.76	—	–0.40
<b>i</b>	2.14–3.20	4.40	6.24	—	–0.38
<b>7a</b>	2.32–3.40	—	—	—	–1.40; 2.30
<b>b</b>	2.44–3.44	—	6.24	—	–1.48; 2.08
<b>c</b>	2.46–3.50	—	7.74; 7.90	—	–1.68; 2.30
<b>d</b>	2.40–3.24	—	6.28; 9.18	7.16; 8.64	–0.26; 2.94
<b>e</b>	2.54–3.30	—	6.30; 9.20	7.14(2H); 8.64(4H)	–0.22; 2.96
<b>f</b>	2.38–3.26	7.12 <sup>b)</sup>	6.32; 7.20	8.00–9.16	–0.34; 3.00
<b>8a</b>	1.65–3.42	—	—	—	2.31
<b>b</b>	1.75–3.33	—	6.32	—	unter aromat. m
<b>c</b>	1.82–3.52	—	7.60; 7.83	—	2.58
<b>10a</b>	2.33–3.00	—	—	—	—
<b>b</b>	2.36–3.13	—	6.18	—	—
<b>c</b>	2.45–3.07	—	7.65; 7.78	—	—
<b>d</b>	2.50–2.97	—	9.22	8.52; 6.48	—
<b>e</b>	2.50–3.00	6.75	6.16	7.76–9.26	—
<b>12b</b>	2.20–3.00	—	7.70	—	–2.60; unter aromat. m
<b>13a</b>	1.68–2.60	0.94	6.76	—	—
<b>b</b>	2.00–2.94	0.96	7.58	—	—
<b>14b</b>	2.14–3.20	—	7.29 (3H); 7.68 (6H)	—	0.28 (2H)
<b>15a</b>	2.00–2.75	—	7.62	—	—
<b>b</b>	2.04–3.02	—	7.64; 7.69; 7.90	—	—
<b>c</b>	1.73–2.75	—	7.56	—	—
<b>d</b>	2.00–2.96	—	7.60	—	—

<sup>a)</sup> **4e, i; 5a; 10b, c; 12c; 13c** und **15c, d** in  $CDCl_3$ ; alle anderen in  $(CD_3)_2SO$ . Tetramethylsilan als innerer Standard. — <sup>b)</sup> Breit.

## Literatur

- <sup>1)</sup> III. Mitteil.: L. Capuano, W. Fischer, H. Scheidt und M. Schneider, Chem. Ber. **111**, 2497 (1978).
- <sup>2)</sup> American Home Products Corp. (Erf. A. A. Santilli und Th. S. Osdene), US-Pat. 3.217.001 (9. Nov. 1965) [Chem. Abstr. **64**, 3575 g (1966)].
- <sup>3)</sup> T. Minami, Y. Yamauchi, Y. Ohshiro, T. Agawa, S. Murai und N. Sonoda, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 904.
- <sup>4)</sup> Vgl. R. Steudel, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 156 (1970).
- <sup>5)</sup> Analog der Darstellung von Benzothiadiazin-S-oxiden aus Anthranilamid nach Lit.-Zit.<sup>2)</sup> sowie H. Grill und G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. **749**, 171 (1971).
- <sup>6)</sup> Nach einem modifizierten Verfahren der Darstellung von 2-Benzoyl-2,N-diphenylacetamid (**6a**) nach M. Regitz und W. Bartz, Chem. Ber. **103**, 1463 (1970).
- <sup>7)</sup> J. A. Deyrup und H. L. Gingrich, J. Org. Chem. **42**, 1015 (1977).
- <sup>8)</sup> Vgl. H. Beecken, Chem. Ber. **100**, 2170 (1967); W. Wucherpfennig, ebenda **101**, 371 (1968); G. I. Eremeeva, B. Kh. Strelets und L. S. Efros, Khim. Getertsikl. Soedin. **1975**, 276 [Chem. Abstr. **82**, 156192t (1975)].
- <sup>9)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- <sup>10)</sup> L. Capuano, H. R. Kirn und R. Zander, Chem. Ber. **109**, 2456 (1976).
- <sup>11)</sup> C. N. O'Callaghan, Proc. R. Ir. Acad., Sect. B **1973**, 73 (18), 291 [Chem. Abstr. **80**, 78349s (1974)].
- <sup>12)</sup> H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 161 (1953).

[214/78]