

Darstellung und chemisches Reaktionsverhalten von aromatischen und aliphatischen Sulfonyldiaminen sowie *N*-Sulfonylimmoniumsalzen

Richard Neidlein * und Peter Walser¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 10. November 1981

Nach den Methoden A, B, C, werden substituierte Sulfonyldiamine **4a–f** als Ausgangsprodukte zur Synthese und Charakterisierung der substituierten *N*-Sulfonylimmonium-hexachloroantimonate **6a–h** dargestellt, welche ihrerseits ebenfalls nach zwei Methoden A', B' zugänglich sind; die Reaktion von **6c** mit Dimethylsulfoxid (**7**) führt zum Sulfinmoniumsalz **9**, mit 2,3-Dimethylbutadien reagiert **6a** in einer Diels-Alder-Reaktion zum 1,2-Thiaziniumsalz **11**.

Syntheses and Chemical Properties of Aromatic and Aliphatic Sulfonyldiamines and *N*-Sulfonylimmonium Salts

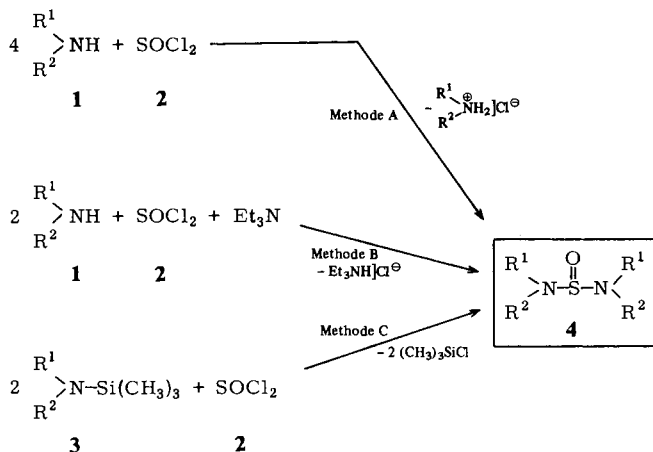
According the different methods A, B, C substituted sulfonyldiamines **4a–f** were synthesized as starting materials for syntheses and spectroscopic characterizations of new substituted *N*-sulfonylimmonium-hexachloroantimonates **6a–h**; **6a–h** were also accessible by the two methods A' and B'; the reaction of **6c** with dimethylsulfoxide (**7**) yields the salt **9**, **6a** reacts with 2,3-dimethylbutadiene (**10**) under Diels-Alder conditions to the 1,2-thiazinium salt **11**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über neue S^{II}- und S^{IV}-Bindungssysteme^{2–9)} interessierten uns die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Sulfonyldiaminen der allgemeinen Konstitution **4** sowie der bisher unbekanntenen *N*-Sulfonylimmonium-hexachloroantimonate der Konstitution **6**. In der Literatur wurde hierüber bisher nur wenig berichtet^{10–12)}; entsprechende Vertreter von Sulfonyldiaminen mit CH₃-, C₂H₅-, C₂H₂-, Piperidino- und Morpholinoresten sind bekannt. Die Darstellung weiterer Vertreter **4a–f**, erstmals auch mit entsprechenden aromatischen Resten, war uns auf verschiedenen Wegen gelungen:

1) Die Reaktionen von sekundären Aminen mit Thionylchlorid nach der Methode A von *Michaelis*¹⁰⁾ ergaben meist nur sehr geringe Ausbeuten an Endprodukt. Geeignete Methoden fanden wir einerseits durch Variation der Methode A, indem Triethylamin den freigewordenen Chlorwasserstoff binden sollte – die Base wurde bei tiefen Temperaturen zu einem Gemisch aus Triethylamin/Thionylchlorid in Ether zugetropft (Methode B). Andererseits waren die Sulfonyldiamine **4** durch Spaltung der tertiären Trialkylsilylamine **3** mit Thionylchlorid (**2**) sehr leicht und in guten Ausbeuten zugänglich; das gebildete tiefsiedende Chlortrimethylsilan ließ sich leicht entfernen (Methode C).

In allen Fällen waren nach den Methoden B sowie C die Ausbeuten an **4** wesentlich höher als im Falle der Darstellung direkt aus Aminen, die Produkte fielen nahezu analysenrein an und Metho-

de C ersparte die Abtrennung der Ammoniumchloride. Die von uns dargestellten Sulfonyldiamine **4** kristallisierten in farblosen Kristallen, waren in nichtprotischen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und bei -30°C unter N_2 -Atmosphäre monatelang haltbar – nämlich **4a**, **4d**, **4e** sowie **4f**. **4b** war nach Destillation eine farblose Flüssigkeit, sie zersetzte sich bei Raumtemperatur ebenso wie **1c** innerhalb kurzer Zeit.



1,3,4a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ¹³⁾

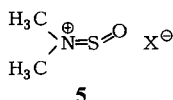
1,3,4b: $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$

1,3,4c: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^2 = \text{CH}_3$

1,3,4d: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; \text{R}^2 = \text{CH}_3$

1,3,4e: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

1,3,4f: $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_2-$



5a: $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ^{15, 17)}

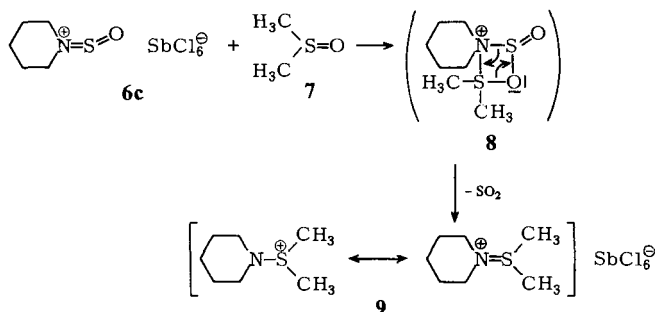
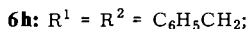
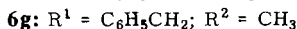
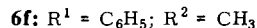
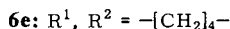
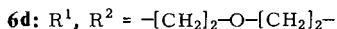
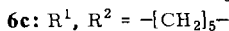
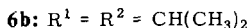
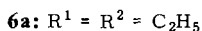
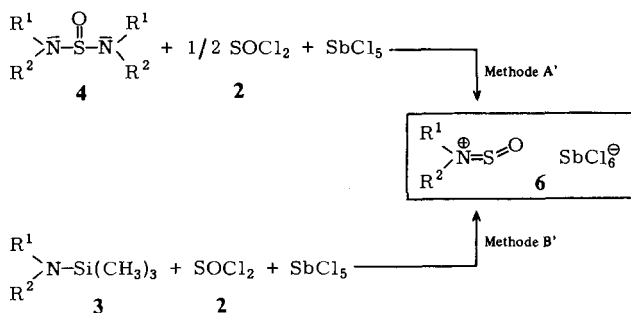
5b: $\text{X}^- = \text{SbCl}_6^-$ ¹⁶⁾

5c: $\text{X}^- = \text{AsF}_6^-$ ¹⁷⁾

5d: $\text{X}^- = \text{SbF}_6^-$ ¹⁷⁾

Exakte Strukturaussagen über die neuen Sulfonyldiamine **4a–f** waren bisher noch nicht gemacht worden; aufgrund $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen, die eine magnetische Nichtäquivalenz der Protonen am α -C-Atom in Nachbarschaft zum Stickstoffatom aufzeigten¹⁴⁾, sollte man eine pyramidale Struktur am zentralen Schwefelatom erwarten, die freie Rotation um die $\text{N}-\text{C}$ -Bindung erschien jedoch eingeschränkt.

N,N-Dimethylsulfonylimmonium-Salze vom Typ **5a–d** waren in den vergangenen Jahren auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert worden, beschränkt allerdings auf die Dimethylderivate **5**. Kürzlich beschrieben jedoch *Kresze* und *Pérez*¹⁸⁾ auch höher substituierte Bis-alkyl-sulfonylimmoniumsalze. Zur Darstellung der *N,N*-Bis-alkyl-, *N*-Alkyl-, *N*-Aryl-sulfonylimmonium-hexachloroantimonate **6a–h** setzten wir die Sulfonyldiamine **4** mit äquimolaren Mengen Thionylchlorid und Antimonpentachlorid in Dichlormethan bei -78°C um und erhielten in guten Ausbeuten die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Salze **6a–h** (Methode A').



Wurden nach der Methode B' die substituierten tertiären Trimethylsilylamine **3** mit äquimolaren Mengen Thionylchlorid behandelt, so sollten entsprechende substituierte Sulfinylaminchloride entstanden sein: diese wurden ohne Isolierung direkt in Lösung mit Antimonpentachlorid nach Methode B' zu den analysenrein aus der Reaktionslösung anfallenden substituierten Sulfinylimmonium-hexachloroantimonaten **6a** – **h** umgesetzt. Deren Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln wie CH_3CN , CH_3NO_2 war sehr gut, in CH_2Cl_2 hingegen schlecht, unter Argonatmosphäre blieben die Salze **6** – mit Ausnahme jedoch von **6f** – bei Raumtemperatur monatelang stabil.

Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (s. Tab. 1) zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung der am α -C-Atom gebundenen Protonen, in den IR-Spektren war im Bereich um 335 cm^{-1} die charakteristische Absorption des SbCl_6^- -Anions zu beobachten, was sich nur mit einer ionischen Struktur vereinbaren läßt. Die sehr große Reaktivität der *N*-Sulfinylimmonium-hexachloroantimonate **6a** – **h** dürfte auf der positivierten $\text{N}=\text{S}$ -Doppelbindung beruhen: mit Dimethylsulfoxid (**7**) reagierte nämlich beispielsweise **6c** unter Eliminierung von SO_2 zum Dialkylsulfimmoniumsalz **9**. Mit Dienen, beispielsweise 2,3-Dimethylbutadien (**10**) reagierte **6a** unter Cycloaddition zum 2,2-Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-1-oxido-1,2-thiazinium-hexachloroantimonat

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, in zugeschmolzener Kapillare, automatischer Schmelzpunktapparat der Firma Mettler, Herisau/Schweiz. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 177 und 325. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe, und T-60-A der Fa. Varian, Bremen. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik (direct analysis of daughter ions). – Elementaranalysen: automatischer C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau. – UV-Spektren: DMR-10 der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. – Alle Versuche wurden mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Sulfinyldiamine (4)

Methode A: Zu einer Lösung von frisch destilliertem Amin in wasserfreiem Petrolether (40/60°) tropft man bei -78°C langsam eine Lösung von frisch destilliertem Thionylchlorid (2) in Petrolether (40/60°), läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 1 h bei dieser Temperatur. Ausgefallenes Dialkylammoniumchlorid wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und dreimal mit Petrolether (40/60°) gewaschen. Man engt das vereinigte Filtrat ohne Erwärmen unter Wasserstrahlvakuum ein. Die fest anfallenden Rohprodukte (**4a**, **4d**, **4e**, **4f**) und auch die öligen Rohprodukte werden aus wenig wasserfreiem Ether/Aktivkohle bei -30°C umkristallisiert, im Falle von **4b** destilliert. Farblose Kristalle, diese werden bei -20°C abgefrittet, mit wenig auf -30°C gekühltem Ether gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet.

Methode B: Zu einer Lösung von Triethylamin in wasserfreiem Ether gibt man bei -78°C langsam die berechnete Menge Thionylchlorid, rührt 5 min und tropft anschließend bei -78°C das Amin in etherischer Lösung zu. Man rührt noch 1 h bei dieser Temp., läßt erwärmen, saugt das Triethylammoniumchlorid ab und wäscht gut mit Ether nach; die weitere Aufarbeitung folgt Methode A.

Methode C: Zu der etherischen Lösung von *N*-(Trimethylsilyl)dialkylamin (**3a–f**) tropft man bei -78°C die etherische Lösung von Thionylchlorid, läßt erwärmen, entfernt das Lösungsmittel sowie entstandenes Chlortrimethylsilan ohne Erwärmen unter Wasserstrahlvakuum, wobei die Rohprodukte direkt anfallen; die weitere Aufarbeitung folgt Methode A.

N,N,N',N'-Tetraisopropylsulfinyldiamin (**4a**): a) Aus 55.5 g (0.55 mol) Diisopropylamin (**1a**) und 16.35 g (0.137 mol) Thionylchlorid in 2000 ml Petrolether (60/40°) nach Methode A. Ausb. 10.8 g (32%).

b) Aus 27.75 g (38.35 ml = 0.274 mol) **1a**, 30.53 g (42 ml = 0.3 mol) Triethylamin in 1000 ml Ether und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 500 ml Ether nach Methode B. Ausb. 15.5 g (45%).

c) Aus 5.0 g (29 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)diisopropylamin (**3a**)²⁰ in 150 ml Ether und 1.72 g (15 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Ether nach Methode C. Ausb. 3.0 g (82%). – Schmp. 126°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.74$ (dq, 4H, CH), 1.24 (dd, 24H, CH_3). – MS (100 eV): m/e (*I*, %) = 248 (M^+ , 6), 148 (93), 106 (100). – IR (KBr): 2985 (s), 1460 (m), 1365 (s), 1190 (s), 1089 (s), 940 (s), 918 (s), 863 (m), 832 (s), 635 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OS}$ (248.4) Ber. C 58.02 H 11.36 N 11.27 Gef. C 58.01 H 11.33 N 11.13

N,N'-Sulfinyldipyrrolidin (**4b**): a) Aus 19.54 g (23 ml = 274 mmol) Pyrrolidin (**1b**) in 500 ml Ether, 42 ml (0.30 mol) Triethylamin und 16.35 g (10 ml = 137 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Ether nach Methode B. Ausb. 10.36 g (40%).

b) Aus 10.0 g (70 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)pyrrolidin²¹⁾ (**3b**) in 250 ml Ether und 4.16 g (2.60 ml = 35 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Ether. Ausb. 4.9 g (74%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.05$ Torr, redestilliert über eine kurze Vigreux-Kolonne. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz,

CDCl_3): $\delta = 3.08$ (mc, 8H, NCH_2), 1.74 (mc, 8H, CH_2). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 188 (M^+ , 10), 172 (30), 118 (100), 102 (51). – IR (Film): 2984 (s), 2938 (s), 1453 (s), 1340 (s), 1291 (m), 1112 (s), 945 (s), 735 cm^{-1} (m).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (188.3) Ber. C 51.03 H 8.57 N 14.88 Gef. C 50.72 H 8.63 N 14.71

N,N'-Dimethylsulfinyldianilin (**4c**): a) Aus 29.4 g (30.3 ml = 0.274 mol) *N*-Methylanilin (**1c**) in 500 ml Ether, 30.53 g (42 ml = 0.30 mol) Triethylamin und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 1000 ml Ether nach Methode B. Ausb. 12.8 g (35%), zweimal aus Ether umkristallisiert.

b) Aus 12.5 g (70 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)anilin (**3e**)²² in 250 ml Ether und 4.15 g (2.5 ml = 35 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Ether nach Methode C. Ausb. 6.3 g (68%). Farblose Kristalle, Schmp. 34°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31 - 7.03$ (m, 10H, Aromaten-H), 2.98 (s, 6H, CH_3). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 260 (M^+ , 6), 154 (95), 138 (2), 106 (100). – IR (Film): 3030 (m), 2955 (m), 1603 (s), 1501 (s), 1322 (s), 1267 (s), 1181 (m), 1120 (m), 1024 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (260.4) Ber. C 64.54 H 6.19 N 10.76 Gef. C 64.42 H 6.28 N 10.75

N,N'-Dibenzyl-*N,N'*-dimethylsulfinyldiamin (**4d**): a) Aus 33.25 g (0.274 mol) *N*-Methylbenzylamin (**1d**) in 500 ml Ether, 30.53 g (42 ml = 0.30 mol) Triethylamin und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 1000 ml Ether nach Methode B. Ausb. 17.1 g (43%).

b) Aus 14.2 g (74 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)benzylamin (**3d**)²³ in 250 ml Ether, 4.4 g (2.7 ml = 37 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Ether nach Methode C. Ausb. 7.15 g (67%). Farblose Kristalle, Schmp. 87.3°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29$ (s, 10H, Aromaten-H), 4.16 (m, 4H, NCH_2), 2.55 (s, 6H, NCH_3). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 288 (M^+ , 4), 272 (16), 188 (18), 168 (100), 152 (4), 120 (95), 105 (16), 91 (99). – IR (KBr): 3016 (s), 2972 (s), 1581 (m), 1504 (s), 1171 (s), 1096 (m), 967 (s), 752 (s), 699 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ (288.4) Ber. C 66.63 H 6.99 N 9.71 Gef. C 66.26 H 6.93 N 9.82

N,N,N',N'-Tetrabenzylsulfinyldiamin (**4e**): a) Aus 108.5 g (105.6 ml = 0.55 mol) Dibenzylamin (**1e**) in 1200 ml Ether und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 400 ml Ether nach Methode A. Ausb. 9.10 g (15%) (dreimal aus Ether umkristallisiert).

b) Aus 54.2 g (52.8 ml = 0.274 mol) **1e** in 600 ml Ether, 30.53 g (42 ml = 0.3 mol) Triethylamin und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 100 ml Ether nach Methode B. Ausb. 25.33 g (42%). Farblose Kristalle, Schmp. 102.2°C . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (s, 20H, Aromaten-H), 4.11 (m, 8H, CH_2). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 440 (M^+ , 3), 424 (59), 244 (95), 196 (100). – IR (KBr): 3018 (m), 2883 (m), 1493 (s), 1455 (s), 1140 (s), 1096 (s), 1041 (s), 1028 (m), 934 (s), 878 (s), 761 (s), 693 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OS}$ (440.6) Ber. C 76.33 H 6.40 N 6.35 Gef. C 76.60 H 6.41 N 6.40

4,4'-Dimethyl-1,1'-sulfinyldipiperazin (**4f**): a) Aus 27.5 g (30.6 ml = 0.274 mol) 1-Methylpiperazin (**1f**) in 500 ml Ether, 30.53 g = 42 ml (0.30 mol) Triethylamin und 16.35 g (10 ml = 0.137 mol) Thionylchlorid in 1000 ml Ether nach Methode B. Ausb. 14.37 g (42%).

b) Aus 3.08 g (18 mmol) 1-Methyl-4-(trimethylsilyl)piperazin (**3f**)²⁴ in 100 ml Ether und 1.07 g (0.65 ml = 9 mmol) Thionylchlorid in 50 ml Ether nach Methode C. Ausb. 1.77 g (80%). Farblose Kristalle, Schmp. 64.1°C . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.17$ (m, 8H, – N-CH_2 –), 2.47 (m, 8H, N-CH_2 –), 2.35 (s, 6H, NCH_3). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 246 (M^+ , 21), 231 (1), 147 (100), 131 (40). – IR (KBr): 2900 (b), 1452 (s), 1380 (m), 1361 (m), 1285 (s), 1145 (s), 1115 (s), 1004 (s), 895 (s), 780 cm^{-1} (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OS}$ (246.4) Ber. C 48.75 H 9.00 N 22.74 Gef. C 48.47 H 9.02 N 22.51

Sulfinylimmoniumsalze 6

Methode A: Zu einer Lösung der Sulfinyldiamine **4** in Dichlormethan wird bei -78°C eine Lösung von Thionylchlorid in Dichlormethan getropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt 1 h bei Raumtemp., kühlt erneut auf -78°C und tropft langsam eine Lösung von SbCl_5 in Dichlormethan zu. Die entstehenden Salze fallen als kristalline Niederschläge aus, zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Salze werden dann mittels einer G3-Umkehrfritte von der überstehenden, leicht gelb gefärbten Lösung abgetrennt, mehrfach auf -30°C gekühltem CH_2Cl_2 gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet.

Methode B': Zu der Lösung der Trimethylsilylamine **3** in Dichlormethan wird bei -78°C eine Lösung von Thionylchlorid in Dichlormethan langsam zugetropft, die weitere Umsetzung mit SbCl_5 und Aufarbeitung folgt Methode A'.

N,N-Diethylsulfinylimmonium-hexachloroantimonat (**6a**): Aus 4.06 g (5 ml = 28 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)diethylamin²⁵⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 , 3.34 g (2.04 ml = 28 mmol) Thionylchlorid in 40 ml Dichlormethan und 8.97 g (3.84 ml = 30 mmol) SbCl_5 in 50 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 10.8 g (85%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 120 (M^+ , 5), 104 (3), 72 (100). – IR (KBr): 2993 (s), 1479 (s), 1459 (s), 1401 (s), 1304 (m), 1193 (m), 1159 (m), 1150 (m), 1040 (s), 768 (s), 514 (m), 335 cm^{-1} (s).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (454.6) Ber. C 10.57 H 2.22 Cl 46.78 N 3.08
Gef. C 10.29 H 2.48 Cl 46.19 N 3.11

N,N-Diisopropylsulfinylimmonium-hexachloroantimonat (**6b**): a) Aus 2.3 g (9.3 mmol) **4a** in 50 ml CH_2Cl_2 , 1.10 g (0.68 ml = 9.3 mmol) Thionylchlorid in 30 ml Dichlormethan und 5.68 g (2.43 ml = 19 mmol) SbCl_5 in 40 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 7.13 g (79.4%).

b) Aus 1.52 g (8.8 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)diisopropylamin (**3a**)²⁰⁾ in 20 ml Dichlormethan, 1.05 g (0.64 ml = 8.8 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 2.7 g (1.15 ml = 9 mmol) SbCl_5 in 40 ml Ether nach Methode B'. Ausb. 3.58 g (84%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 148 (M^+ , 10), 132 (2), 100 (7), 74 (100). – IR (KBr): 3001 (s), 1472 (s), 1394 (s), 1318 (m), 1252 (m), 1140 (s), 1093 (s), 940 (s), 818 (m), 540 (m), 473 (m), 335 cm^{-1} (s).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (482.7) Ber. C 14.93 H 2.92 Cl 44.06 N 2.90
Gef. C 14.96 H 3.11 Cl 43.98 N 2.93

N-Sulfinylpiperidinium-hexachloroantimonat (**6c**): a) Aus 2.47 g (11.4 mmol) *N,N'*-Sulfinyldipiperidin¹⁰⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 , 1.35 g (0.83 ml = 11.4 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 7.48 g (3.2 ml = 25 mmol) SbCl_5 in 50 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 6.7 g (63%).

b) Aus 2.5 g (16 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)piperidin²¹⁾ in 40 ml Dichlormethan, 1.9 g (1.16 ml = 16 mmol) Thionylchlorid in 30 ml Dichlormethan und 5.08 g (2.2 ml = 17 mmol) SbCl_5 in 40 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 6.6 g (88%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 132 (M^+ , 24), 116 (2), 84 (100). – IR (KBr): 2979 (m), 1452 (s), 1410 (m), 1386 (m), 1297 (m), 1236 (m), 1160 (m), 1010 (s), 946 (s), 906 (m), 855 (m), 529 (s), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (466.7) Ber. C 12.87 H 2.16 Cl 45.58 N 3.00
Gef. C 12.99 H 2.15 Cl 45.92 N 3.09

N-Sulfinylmorpholinium-hexachloroantimonat (**6d**): a) Aus 1.7 g (7.7 mmol) *N,N'*-Sulfinyldimorpholin¹²⁾ in 30 ml Dichlormethan, 0.92 g (0.57 ml = 7.7 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 4.79 g (2.05 ml = 16 mmol) SbCl_5 in 30 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 4.72 g (65%).

b) Aus 2.81 g (17.7 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)morpholin²¹⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 , 2.1 g (1.3 ml = 17.7 mmol) Thionylchlorid in 30 ml Dichlormethan und 5.68 g (2.43 ml = 19 mmol) SbCl_5 in

40 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 6.9 g (83%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 134 (M^+ , 2), 118 (2), 86 (48), 57 (100). – IR (KBr): 2940 (m), 1454 (s), 1375 (m), 1310 (s), 1238 (m), 1090 (s), 1038 (m), 859 (s), 574 (m), 518 (m), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{SSb}$ (468.6) Ber. C 10.25 H 1.72 N 2.99 Gef. C 10.46 H 1.82 N 3.08

N-Sulfinylpyrrolidinium-hexachloroantimonat (**6e**): a) Aus 3.2 g (17 mmol) **4b** in 40 ml Dichlormethan, 2.03 g (1.24 ml = 17 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 10.46 g (4.48 ml = 35 mmol) SbCl_5 in 50 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 6.84 g (44%).

b) Aus 2.2 g (15.4 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)pyrrolidin²¹⁾ in 30 ml Dichlormethan, 1.83 g (1.12 ml = 15.4 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 4.8 g (2.05 ml = 16 mmol) SbCl_5 in 40 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 4.95 g (71%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 118 (M^+ , 6), 70 (2), 45 (100). – IR (KBr): 2983 (m), 1459 (s), 1364 (s), 1324 (m), 1240 (m), 1041 (m), 1008 (s), 912 (s), 856 (s), 555 (m), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (452.6) Ber. C 10.61 H 1.78 Cl 47.06 N 3.09

Gef. C 10.58 H 2.05 Cl 46.75 N 3.03

N-Methyl-*N*-phenylsulfinylimmonium-hexachloroantimonat (**6f**)²²⁾: a) Aus 3.81 g (14.6 mmol) **4c** in 30 ml Dichlormethan, 1.74 g (1.07 ml = 14.6 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 8.97 g (3.84 ml = 30 mmol) SbCl_5 in 40 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 7.3 g (51%).

b) Aus 2.3 g (12.8 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)anilin²²⁾ in 30 ml Dichlormethan, 1.53 g (0.94 ml = 12.8 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 3.9 g (1.65 ml = 13 mmol) SbCl_5 in 20 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 5.08 g (81%).

N-Benzyl-*N*-methylsulfinylimmonium-hexachloroantimonat (**6g**): a) Aus 6.1 g (21.1 mmol) **4d** in 30 ml Dichlormethan, 2.62 g (1.54 ml = 21.1 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 13.16 g (5.6 ml = 44 mmol) SbCl_5 in 50 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 14.8 g (69%).

b) Aus 6.82 g (35 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)benzylamin²³⁾ in 40 ml Dichlormethan, 4.2 g (2.6 ml = 35 mmol) Thionylchlorid in 30 ml Dichlormethan und 10.77 g (4.6 ml = 36 mmol) SbCl_5 in 50 ml Dichlormethan nach Methode B'. Ausb. 16.2 g (91%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 168 (M^+ , 34), 120 (15), 105 (2), 91 (100). – IR (KBr): 3100 (s), 3067 (m), 1495 (m), 1455 (s), 1400 (s), 1243 (m), 893 (m), 745 (s), 695 (s), 582 (m), 527 (m), 482 (s), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (502.7) Ber. C 19.11 H 2.01 N 2.78 Gef. C 19.09 H 2.35 N 2.73

N,N-Dibenzylsulfinylimmonium-hexachloroantimonat (**6h**): Aus 5.2 g (11.8 mmol) **4e** in 40 ml Dichlormethan, 1.41 g (0.86 ml = 11.8 mmol) Thionylchlorid in 20 ml Dichlormethan und 7.48 g (3.2 ml = 25 mmol) SbCl_5 in 40 ml Dichlormethan nach Methode A'. Ausb. 11.07 g (81%). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 244 (M^+ , 4), 228 (40), 196 (23), 91 (34), 62 (100). – IR (KBr): 3019 (m), 2981 (m), 1458 (m), 1396 (s), 1297 (m), 1262 (m), 1211 (m), 940 (s), 921 (m), 748 (s), 696 (s), 574 (m), 488 (m), 476 (m), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (578.8) Ber. C 29.05 H 2.42 N 2.42 Gef. C 29.45 H 2.79 N 2.29

S,S-Dimethyl-*S*-piperidinosulfonium-hexachloroantimonat (**9**): Zu einer Suspension von 5.5 g (11.8 mmol) **6c** in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 1.0 g (12.5 mmol) Dimethylsulfoxid (**7**) in Dichlormethan; hierbei geht **6c** in Lösung. Man rührt noch eine weitere h und versetzt mit Ether bis zur leichten Trübung der Lösung. Bei -30°C fallen farblose Kristalle von **9** aus, die abfiltriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen werden. Ausb. 4.2 g (74%); langsame Zers. bei Raumtemp. – ¹H-NMR (90 MHz, CD_3CN): δ = 3.15–3.05 (m, 4H, N- CH_2 -), 1.69–1.61 (m, 6H, - CH_2 -), 2.92 (s, 6H, SCH_3). – MS (100 eV): m/e (I , %) = 146 (M^+ , 5), 84 (37), 63 (100). – IR (KBr): 3005 (s), 2978 (s), 2967 (s), 1443 (s), 1416 (s), 1326

(m), 1311 (m), 1277 (m), 1212 (s), 1157 (s), 1092 (m), 1040 (s), 983 (s), 952 (m), 923 (s), 850 (s), 832 (m), 698 (s), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{NSSb}$ (480.7) Ber. C 17.49 H 3.35 N 2.91 Gef. C 17.52 H 3.37 N 2.98

2,2-Diethyl-3,6-dihydro-4,5-dimethyl-1-oxido-1,2-thiazinium-hexachloroantimonat (**11**): Zu einer Lösung von 2.3 g (5 mmol) **6a** in 20 ml Acetonitril tropft man 1 ml (9 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**10**) mittels einer Spritze direkt zu, rührt 2 h bei 20 °C und entfernt das Lösungsmittel ohne Erwärmen. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Ether bis zur Trübung versetzt. Bei -30 °C fallen farblose Kristalle aus, die unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt und mit wenig kaltem Ether gewaschen werden. - Ausb. 1.2 g (44%) **11**; Schmp. 124.3 °C. - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.94$ (s, breit, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.31 (m, 6H, CH_3), 3.05-4.38 (m, 8H, -N- CH_2 -, S- CH_2 -). - MS (100 eV): m/e (I , %) = 202 (M^+ , 6), 64 (100). - IR (KBr): 2991 (m), 2965 (m), 1686 (s), 1394 (m), 1323 (s), 1005 (m), 938 (m), 861 (m), 820 (m), 760 (m), 641 (s), 554 (s), 512 (m), 335 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NOSSb}$ (536.8) Ber. C 22.37 H 3.76 N 2.61 Gef. C 22.30 H 3.89 N 2.61

- 1) P. Walser, geplante Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- 2) R. Neidlein und W. Lehr, Chem. Ber. **114**, 80 (1981).
- 3) R. Neidlein und W. Lehr, Chem.-Ztg. **104**, 200 (1980).
- 4) R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 433 (1975).
- 5) R. Neidlein und P. Leinberger, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975).
- 6) R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 465 (1975).
- 7) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **110**, 3149 (1977).
- 8) R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **111**, 698 (1978).
- 9) R. Neidlein und P. Leinberger, Synthesis **1977**, 63.
- 10) A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1012 (1895).
- 11) A. Dorlars in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 734, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.
- 12) G. Zinner und W. Kölling, Naturwissenschaften **46**, 354 (1959).
- 13) Toyo Rayon Co. Ltd. (Erf. Y. Atarashi und O. Fukumoto), Japan-Pat. 9661 (1967) [Chem. Abstr. **68**, P 69548f (1968)].
- 14) Vgl. dazu: R. M. Moriarty, J. Org. Chem. **30**, 600 (1965).
- 15) G. Kresze und M. Rössert, Angew. Chem. **90**, 61 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 63 (1978).
- 16) W. Wartmann und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 61 (1975).
- 17) R. Mews und H. Henle, J. Fluor. Chem. **14**, 495 (1979).
- 18) 18a) G. Kresze und M. Rössert, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 58. - 18b) G. Kresze und M. Rössert, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 65. - 18c) G. Kresze und M. A. Pérez, Synthesis **1981**, 707.
- 19) Aufgrund extremer Hydrolyseempfindlichkeit nicht bestimmt.
- 20) H. Kelling, R. Rennan, R. Unglaube und E. Popowski, Z. Chem. **21**, 140 (1981).
- 21) L. Birkofer und P. Richter, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).
- 22) G. Rauchschalbe und H. Ahlbrecht, Synthesis **1974**, 663.
- 23) J. Dieckman, J. B. Thomson und C. Djerassi, J. Org. Chem. **32**, 3918 (1967).
- 24) E. Lukevics, A. E. Pestunovich, R. Gaile, V. A. Pestunovich und M. G. Voroukov, Zh. Obshch. Khim. **40** (3), 620 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 14907v (1970)].
- 25) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).

[399/81]