

α -Sulfinylamidine aus der Reaktion von Inaminen mit *N*-(Sulfinyl)-arensulfonamiden

Steffen Kosack und Gerhard Himbert*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 30. Oktober 1987

Ungeachtet einer sehr unterschiedlichen Substitution reagieren die Inamine **1a–q** mit den *N*-(Sulfinyl)arensulfonamiden **2a–c** unter Bildung der α -Sulfinylamidine **4**. In einem Fall gelingt die Isolierung beider Konfigurationsisomeren (*E*- und *Z*-**4i**). Die Struktur der Sulfine **4** wird spektroskopisch und durch Reaktionen abgesichert: Hydrolyse, Photolyse, Oxidation und Umsetzung mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien einiger Sulfine **4** liefern die entsprechenden Methylenverbindungen **5** (Ausnahme **6**), die 2-Oxoamidine **7** und die Diels-Alder-Addukte **8**.

α -Sulfinylamidines by the Reaction of Ynamines with *N*-(Sulfinyl)-arenesulfonamides

In spite of very different substitution the ynamines **1a–q** react with the *N*-(sulfinyl)arenesulfonamides **2a–c** to give the α -sulfinylamidines **4**. In one case we succeeded to isolate both of the configuration isomers (*E*- and *Z*-**4i**). The structure of the sulfinines **4** is confirmed by spectroscopic data and by some reactions: hydrolysis, photolysis, oxidation, and reaction with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene of some sulfinines **4** furnish the analogous methylene compounds **5** (exception **6**), the 2-oxoamidines **7**, and the Diels-Alder adducts **8**.

Die Dreifachbindung von 1-Alkynylaminen reagiert mit vielen elektrophilen C/X-Doppelbindungssystemen (X = CR₂, O, S, NR) in regiospezifischen [2 + 2]-Cycloadditionen¹⁾. Die dabei entstehenden Cyclobutene (X = CR₂) sind meist stabil²⁾, während die so gebildeten 2-Amino-3-oxa(thia bzw. aza)cyclobutene stets spontan zu α,β -ungesättigten Amidinen, Thioamidinen bzw. Amidinen isomerisieren²⁾. Diese spontane Ringöffnung zum Amid wird auch dann beobachtet, wenn die Carbonylgruppe Teil eines kumulierten Systems ist: So können Inamine mit Ketenen zu Allencarboxamidinen, mit Isocyanaten zu Carbamoylketenimininen und sogar mit Kohlendioxid – zumindest in der ersten Stufe – zu Carbamoylketenen reagieren¹⁾.

Wir interessierten uns nun für den Einsatz von kumulierten π -Systemen, bei denen nicht ein Kohlenstoffatom, sondern ein Schwefelatom die zentrale Position innehat. So berichteten wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung³⁾, daß *N*-Sulfinyltosylamid mit Inaminen in analoger Weise – [2 + 2]-Cycloaddition mit anschließender spontaner Ringöffnung – α -Sulfinylamidine liefert. Diese Reaktionsweise wurde in jüngster Zeit von einer anderen Arbeitsgruppe an drei weiteren Beispielen bestätigt⁴⁾. Um die Allgemeingültigkeit der Umsetzungsfolge zu testen und u. U. bessere Kenntnisse über die stereochemischen Verhältnisse zu gewinnen, setzten wir sehr unterschiedlich substituierte Inamine **1** (s. R³-Reste) mit *N*-(Sulfinyl)sulfonsäureamidinen **2** um.

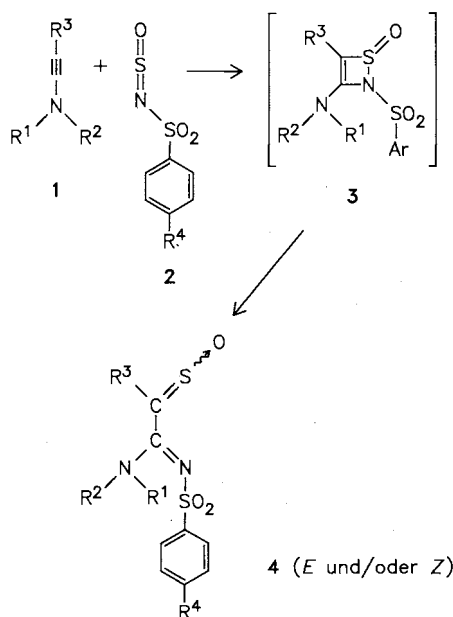
A) Darstellung und Struktur der Sulfine **4**

Bei allen diesen Umsetzungsbeispielen (s. Schema 1) – egal ob wir *N,N*-Dialkyl- bzw. *N,N*-Diarylinamine oder Inamine einsetzen, die in β -Position Wasserstoffatome (**1e,h**), Methylgruppen (**1a,c,f,j**), Phenylkerne (**1b,d,g,i**), Triphenylsilylgruppen (**1k**) oder die den Inamincharakter stark schwächenden Acylreste (**1l–q**) tragen – erhält man 1:1-Addukte des gleichen Baumusters. Die Substituenten am Inamin besitzen also keinen generellen Einfluß auf die Reaktionsfolge **1** + **2** → [**3**] → **4**.

Die Dreifachbindungen der Inamine **1a–q** reagieren mit den S/N-Doppelbindungen der *N*-Sulfinylarensulfonamide

2a–c – wir verwendeten fast ausschließlich das Tosylderivat **2b**, nachdem wir uns von der Allgemeingültigkeit obiger Reaktionsfolgen überzeugt hatten – unter Bildung der 1,2-Thiazet-Derivate **3**, die ihrerseits jedoch weder isolierbar noch nachweisbar sind, sondern spontan den Ring zu den α -Sulfinylamidinen **4** öffnen⁵⁾. Die Triebkraft für diese Ringöffnung ist zweifellos die Ausbildung des energiearmen Carboxamidin-Teils, der in elektronischer Hinsicht einem Amid (=NSO₂Ar \cong =O) entsprechen sollte. Die Konstitution der Sulfinylamidine **4** ist vor allem durch die IR-Absorptionen des N²-(Arylsulfonyl)amidin-Teils belegbar: Eine breite intensive Absorption bei 1538–1555 (**4a–h**) bzw. 1499–1540 cm⁻¹ (**4c–v**) ist für die C/N-Doppelbindung charakteristisch. Für die Sulfongruppierung lassen sich die Absorptionsbereiche um 1280 und 1145 cm⁻¹ zuordnen. Besonders die Verschiebung der höherfrequenten, antisymmetrischen Schwingung zu kleineren Wellenzahlen (der erwartete Absorptionsbereich um 1330 cm⁻¹ ist hier weitgehend frei) steht im Einklang mit einer Amidin/Sulfonyl-Konjugation⁶⁾. Eine sichere Zuordnung der bei anderen Sulfinen gewöhnlich auftretenden zwei Sulfin-Absorptionen^{5b)} im Bereich 1000–1150 cm⁻¹ ist hier nicht möglich, da der Amidinteil hier ebenfalls absorbiert. So finden wir auch in den Produkten von **4** (s. **5–7**) im gleichen Bereich eine oder mehrere Banden, obwohl hier der Sulfinanteil nicht mehr vorhanden ist. Strukturbestätigend in den ¹H-NMR-Spektren ist zunächst bei den *N,N*-Diethyl-Vertretern **4a–f** die Beobachtung von Phänomenen, die durch die behinderte Rotation um die C/N-Einfachbindung hervorgerufen werden und die zu verbreiterten Signalen oder zur Verdopplung der Signale führen: Die genannte Bindung erhält in einem intakten Amidinsystem durch den Elektronenzug der Sulfonylgruppe einen Doppelbindungscharakter, der für die Anisochronie der Protonen beider Ethylgruppen verantwortlich zeichnet. Beweiskräftiger ist jedoch die chemische

Schema 1



1	2	[3]	4	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Konfig. 4
a	a	a	a	Et	Et	Me	H	E
a	b	b	b	Et	Et	Me	Me	E
a	c	c	c	Et	Et	Me	OMe	E
b	a	d	d	Et	Et	Ph	H	E
b	b	e	e	Et	Et	Ph	Me	E
b	c	f	f	Et	Et	Ph	OMe	E
c	b	g	g	[CH ₂] ₂ O[CH ₂] ₂		Me	Me	E
d	b	h	h	[CH ₂] ₂ O[CH ₂] ₂		Ph	Me	E
e	b	i	i	Me	Ph	H	Me	E und Z
f	b	j	j	Me	Ph	Me	Me	E ↔ [Z]?
g	b	k	k	Me	Ph	Ph	Me	E
h	b	l	l	Ph	Ph	H	Me	[E] ↔ Z
i	b	m	m	Ph	Ph	Ph	Me	Z?
j	b	n	n	(o)-C ₆ H ₄ SC ₆ H ₄ -(o)		Me	Me	(?)
k	a	o	o	Me	Ph	SiPh ₃	H	E?
k	b	p	p	Me	Ph	SiPh ₃	Me	E?
l	b	q	q	Me	Ph	C(O)-Tolyl-(p)	Me	E
m	b	r	r	Me	Ph	C(O)-C ₆ H ₄ Cl-(p)	Me	E
n	b	s	s	Me	Ph	C(O)NHPH	Me	E
o	b	t	t	Me	Ph	C(O)NH-Tolyl-(p)	Me	E
p	b	u	u	Me	Ph	C(O)NHC ₆ H ₄ (OMe)-(m)	Me	E
q	b	v	v	Me	Ph	C(S)NHC ₆ H ₅	Me	E

Verschiebung des Protons der Thioaldehyd-S-oxid-Gruppierung in **4i** bzw. **4l** ($\delta > 9.0$), welche die Ringstruktur **3** für die Produkte ausschließt. Auch die Lage und Kopplungskonstanten für das Sulfin-C-Atom in einigen exemplarisch aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren stimmen mit der Struktur **4** überein und harmonisieren mit in der Literatur⁵⁾ beschriebenen Werten anderer Sulfine:

4b: $\delta = 183.77$ (q, $^2J = 8.2$ Hz); **4e**: 175.28 (s); **4h**: 175.05^4 ; **4i**: 162.89 (d, $J = 178.7$ Hz); **4j**: 184.62 (q, $^2J = 8.1$ Hz) bzw. 181.32 (q, $^2J = 8.4$ Hz) (Z-Form?); **4l**: 163.86 (d, $J = 179.2$ Hz); **4r**: 183.57 neben 185.42 (CO).

Das Singulett des amidinischen C-Atoms der angegebenen Beispiele taucht im Bereich $\delta = 153 - 158$ auf. Die Konstitution ist zudem durch eine Röntgenstrukturanalyse³⁾ und letztlich auch durch die hier beschriebenen Reaktionen bestätigt.

Um einiges schwieriger als die Erkennung der Konstitution ist die Zuordnung der Konfiguration unserer Sulfine: Diastereomere sind hier möglich, da in allen Fällen verschiedene Sulfinsubstituenten (R³ und Amidinrest) vorhanden sind und da — wie man bereits sehr lange weiß — der Sulfinrest (C=S=O) nicht linear, sondern gewinkelt gebaut ist. Während in einigen Fällen — der Nachweis geschieht NMR-spektroskopisch — nur eine diastereomere Form (z.B. bei allen *N,N*-Dialkyl-Vertretern **4a–h**, den silylierten und den meisten acylierten Derivaten **4o** und **p** bzw. **4q–t**) auftritt, sind bei einigen Sulfinen Anzeichen für das Auftreten beider isomeren Formen vorhanden: So sind einmal in den ¹H-NMR-Spektren verschiedener Kristallfraktionen zusätzliche charakteristische Signale vorhanden (**4l**, **u** und **v**), bei anderen tauchen nach einiger Zeit zusätzliche Signale auf, die sich mit den primär vorhandenen in ein Gleichgewicht stellen (**4j**) oder diese ganz ersetzen (**4i**). Im letzteren Fall können beide Konfigurationsisomere (E- und Z-**4i**) in kristal-

liner Form getrennt isoliert werden. Die Identifizierung der bei schneller Kristallisation des Reaktionsproduktes von **1e** und **2b** erhaltenen tiefer schmelzenden Verbindung als E-Isomeres von **4i** und der höher schmelzenden Substanz, die man durch einfaches Lösen der zuerst erhaltenen Kristalle und der nach einiger Zeit erfolgten Rückgewinnung isoliert, als Z-Isomeres von **4i**, beruht auf dem abschirmenden Effekt der den Protonen zugeneigten SO-Gruppierung⁵⁾. So findet man hier Signale für das „aldehydische“ Proton bei $\delta = 9.39$ bzw. 9.09 (E- bzw. Z-**4i**). Dieser Effekt veranlaßt uns auch im Fall von **4l**, den isolierten Kristallen die Z-Konfiguration zuzusprechen ($\delta = 9.35$), da in den Spektren anderer Kristallfraktionen ein zusätzliches Signal bei $\delta = 9.50$ zu erkennen ist⁷⁾. Die Beobachtung, daß im Fall von **4i** zunächst die E-Form auskristallisiert und diese sich vollständig in das Z-Isomere verwandelt, läßt vermuten, daß aus sterischen Gründen bei der Ringöffnung des 1,2-Thiazets **3** — ob pericyclisch oder nicht — das Sulfin-Sauerstoffatom in Richtung des R³-Restes gedreht wird (R³ = H!). Da in den so gebildeten E-Isomeren jedoch jede Möglichkeit einer σ - bzw. einer π -Stabilisierung^{5a)} der Sulfingruppierung fehlt, isomerisiert diese nach und nach vollständig zum Z-Isomeren.

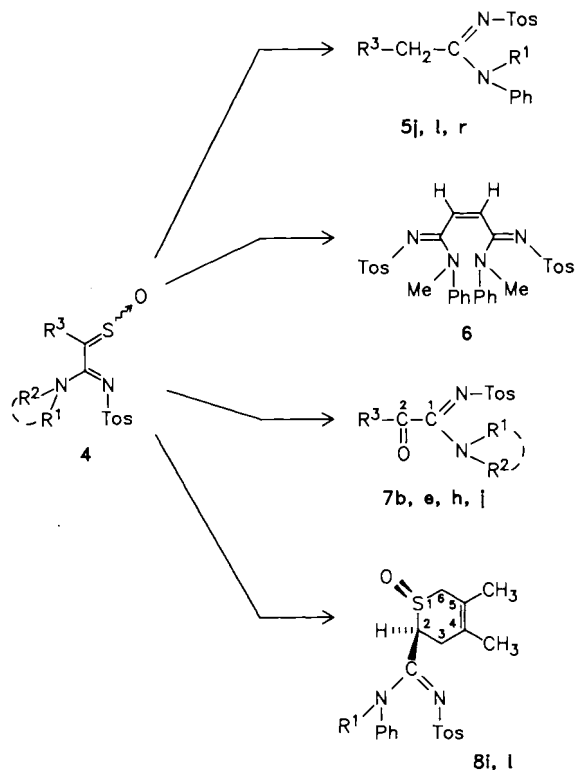
Der Anisotropieeffekt der CSO-Gruppierung gestattet auch bei den phenylsubstituierten Derivaten (s. **4d–f, h, k** und **m**) eine mehr oder weniger unzweideutige Zuordnung: Ist die SO-Funktion der Phenylgruppe zugeneigt, erfahren die Signale der beiden *o*-Protonen eine charakteristische Tieffeldverschiebung (s. Exp. Teil). Dieses Argument läßt die E-Konfiguration der *N,N*-Dialkylderivate **4d–f** und **h** offenkundig werden ($\delta = 7.8 - 8.1$; *m*, 2 *o*-H). Auch bei **4k** läßt sich am Multiplettsignal bei $\delta = 7.76$ — dort überlagern sich der AA'-Teil der Torsylprotonensignale und das 2H-Multiplett der Phenyl-*ortho*-Protonen — noch die E-Konfiguration zuordnen. Bei **4m** müßte dann jedoch die Z-Konfiguration vorherrschen⁸⁾. Wegen der Ähnlichkeit der IR-Spektren (s. Absorption der C/N-Doppelbindung) und einiger ¹H-NMR-Daten (s. z.B. Absorptionen der NET₂-Protonen) mit denen der Phenylverbindungen und wegen des relativ großen δ -Wertes für die Methylprotonen (CH₃-3) (hier fehlen

jedoch Vergleichsdaten!), ordnen wir **4a–c** und **g** ebenfalls die *E*-Konfiguration zu. Bei **4j** läßt sich eine Form isolieren, die sich dann in Lösung mit der anderen ins Gleichgewicht stellt (s. Exp. Teil). Die dort getroffene Zuordnung ist wegen der geringen Unterschiede in den δ-Werten problematisch (vgl. hier Aussagen der Fußnote⁸⁾). Während die sterischen Verhältnisse bei der Phenothiazin-Verbindung **4n** völlig offen sind, und wir den Silylverbindungen **4o** und **p** mehr aus sterischen Erwägungen die *E*-Konfiguration zuordnen, deutet in den ¹H-NMR-Spektren einiger Kristallfraktionen von **4u** und **v** das Auftreten von weniger intensiven NH-Signalen bei tiefem Feld an (δ = 9.96 neben 8.90 bzw. 11.85 neben 10.21), daß die Acylsulfine **4q–v** bevorzugt in der *E*-Form und nur zum Teil in der *Z*-Form vorliegen⁹⁾.

B) Reaktionen der Sulfine 4

Alle im folgenden Teil beschriebenen Umsetzungen der Addukte **4** – Hydrolyse, Photolyse, Oxidation und Umsetzungen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien – verlaufen am Sulfinteil und unter Erhalt des Carboxamidinteils (s. **5–8**). Das SO-Fragment geht dabei meist verloren, nur die Diels-Alder-Reaktion mit dem Dien verläuft an der C/S-Doppelbindung und so unter Erhalt der S/O-Atome. Die geschilderten Umsetzungen entsprechen völlig den analogen, in der Literatur sehr bekannten Reaktionen anders substituierter Sulfine⁵⁾ und stellen im Nachhinein eine Bestätigung der Sulfinstruktur von **4** dar. Auf den Mechanismus dieser Re-

Schema 2



4, 5, 7, 8	7 b	7 e	7 h	8(6) i	5,7 j	5,8 l	5 r
R ¹	Et	Et	[CH ₂] ₂	Me	Me	Ph	Me
R ²	Et	Et	[CH ₂] ₂	Ph	Ph	Ph	Ph
R ³	Me	Ph	Ph	H	Me	H	C(O)C ₆ H ₄ Cl-(p)

aktionen braucht hier nicht eingegangen zu werden, da diese in der Literatur ausführlich besprochen werden⁵⁾.

Als acceptorsubstituierte Sulfine lassen sich die α-Sulfinylamidine zu entsprechenden Methylenverbindungen **5** hydrolysieren: Dies läßt sich sowohl durch basische (**4j** → **5j**) als auch saure Hydrolyse (**4l** → **5l**) erreichen. Das Bis(acceptor)-substituierte Sulfin **4r** ist bereits besonders hydrolyseanfällig, so daß auch bei anderen Versuchsansätzen, falls nicht besonders auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet wird, die Hydrolyse zu **5r** dominiert. Eine Besonderheit liefert der Versuch, das Thioaldehyd-S-oxid **4i** zu hydrolysieren: Hier isolierten wir nur das 2-Butendiamidin-Derivat **6**, das formale Dimerisierungsprodukt des nach (SO)-Abspaltung aus **4i** entstehenden Carbens. Ähnliche „Carbendimere“ sind lange bekannt¹⁰⁾, man formuliert sie durch Dimerisation der Sulfine mit nachfolgender Abspaltung von Schwefeldioxid und Schwefel der dabei erhaltenen Heterocyclen^{5a)}. Die Konstitution von **6** ergibt sich aus elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten. Inkrementberechnungen des Signals der olefinischen Protonen (δ_{real} = 6.83) deuten darauf hin, daß die von uns isolierte Substanz eher vom Maleinsäure- als vom Fumarsäuretyp ist.

Photolyse, hier beispielhaft an **4b** und **e** durchgeführt, und Oxidation von **4h** und **j** mit *m*-Chlorperbenzoesäure überführen die (CSO)-Gruppierung in die entsprechende Carbonylfunktion, und wir erhalten die 2-Oxoamidine **7b, e, h** und **j**. Deren Struktur wird durch Nachweis des Amidinteils (vor allem IR-spektroskopisch) und der neu geschaffenen Carbonylgruppe abgesichert: **7b**: IR (KBr): 1714 cm⁻¹; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 200.58 (s; C-2); **7e**: 1680 cm⁻¹; δ = 192.39 (s; C-2); **7h**: 1677 cm⁻¹; **7j**: 1710 cm⁻¹.

Umsetzung der (sterisch ungehinderten) Thioaldehyd-S-oxide **4i** und **l** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien liefert die Diels-Alder-Addukte **8i, l**. Deren Konstitution ist durch Nachweis einer intakten Carboxamidin-Funktion und sehr charakteristische ¹H-NMR-Daten des Thiacyclohexen-Teils von **8i** und **8l** gesichert: 2 AB-Signale für die beiden Methylengruppen, wobei die beiden Signale für die Methylprotonen in 3-Position zusätzlich mit dem benachbarten Methinproton – und zwar unterschiedlich – koppeln. Wir ordnen den isolierten Addukten die *Z*-Konfiguration zu – die spektroskopischen Daten sind damit in Übereinstimmung bzw. sie widersprechen dieser Zuordnung nicht –, da die Thioaldehyd-S-oxide **4i** und **4l** die *Z*-Konfiguration bevorzugen und Diels-Alder-Reaktionen auch mit Sulfinen bevorzugt unter Konfigurationserhalt ablaufen^{5b)}.

Wir danken Frau *M. Alester* für die Anfertigung der Elementaranalysen und einiger IR-Spektren, Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren und einiger 200-MHz-¹H-NMR-Spektren und Herrn *G. Haage* für die Aufnahme einiger Massenspektren. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenformen und Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter, br = breit. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte EM 390 der Fa. Varian

(90 MHz) und WP 200 der Fa. Bruker (200 MHz), jeweils Tetramethylsilan als interner Standard. — ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät WP 200 der Fa. Bruker (50.28 MHz). — Massenspektren: Gerät Varian-MAT 311. — Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler (Aufheizrate $2^\circ\text{C}/\text{min}$). — Photolysen: Labortauchlampe der Fa. Heraeus mit dem Quecksilber-Hochdruckstrahler TQ 150 (150 Watt; Quarzglas). — Säulenchromatographie: Kieselgel der Fa. Woelml (0.05–0.2 mm).

Ausgangsverbindungen: Die eingesetzten Inamine **1** standen entweder zur Verfügung, wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert oder analog bekannter Vorschriften neu dargestellt: **1a**¹¹, **1b**¹², **1e**¹², **1f**¹², **1g**¹³, **1h**¹², **1i**¹⁴, **1j**¹⁵, **1k**¹⁶, **1l**¹⁷, **1m**¹⁷, **1n**¹⁸, **1o**¹⁸, **1q**¹⁹.

***N*-(1-Propinyl)morpholin (1c):** Zu einer Mischung von 313 ml einer 15proz. Butyllithiumlösung (in Hexan) und 180 ml Ether werden bei -10°C 52 g (0.24 mol) *N*-(Trichlorvinyl)morpholin²⁰ in 75 ml Ether getropft. Die Suspension wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt; dann wird auf -10°C abgekühlt, und 70 g (0.50 mol) Methyljodid in 80 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) werden zugegeben. Man entfernt das Kältebad und rührt noch 0.5 h bei Raumtemp. Bei einer Badtemp. von 70°C wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Man erhält 9.0 g (29%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. $78^\circ\text{C}/17$ Torr (Lit.²¹ $80-88^\circ\text{C}/20$ Torr). — IR (Film): 2260 Sh, 2240 vs cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.73$ (s; 3H, $\equiv\text{CCH}_3$), 2.90 [m; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$], 3.62 [m; 4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$].

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$ (125.2) Ber. C 67.15 H 8.86 N 11.19
Gef. C 67.2 H 8.71 N 11.2

***N*-(Phenylethynyl)morpholin (1d):** Zu einer Mischung von 60 ml einer 15proz. Butyllithiumlösung (in Hexan) und 40 ml wasserfreiem Ether wird bei -20°C eine Lösung von 15.5 g (60 mmol) *N*-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)morpholin (Darstellung nachstehend) in 100 ml Ether getropft. Man entfernt anschließend das Kältebad, rührt 20 h bei Raumtemp. und gießt dann auf 300 ml Ether, der mit etwa dem gleichen Volumen Eiswasser unterschichtet ist. Nach Trocknen der Etherphase mit Calciumchlorid entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Ausb. 3.03 g (27%), farbloses Öl mit Sdp. $98-100^\circ\text{C}/0.02$ Torr (Lit.²² $99-100^\circ\text{C}/0.01$ Torr). — IR (Film): 2220 vs cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.15$ (m; 4H, NCH_2), 3.71 (m; 4H, OCH_2), 7.0–7.5 (m; 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2) Ber. C 76.99 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.4 H 7.18 N 7.3

***N*-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)morpholin:** Eine Mischung von 68.5 g (0.25 mol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetomorpholid, 65.6 g (0.25 mol) Triphenylphosphan und 25 ml Toluol wird etwa 2 h unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. $\leq 140^\circ\text{C}$). Nach Abkühlen auf Raumtemp. setzt man 300–500 ml absol. Ether zu, saugt das schwerlösliche Triphenylphosphanoxid ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Durch Destillation des Rückstandes im Hochvak. erhält man das als *E/Z*-Isomerenmisch vorliegende, mehr oder weniger hydrolyseempfindliche Dichlorenamin, 38.7 g (60%) blaßgelbes Öl mit Sdp. $130-140^\circ\text{C}/0.05$ Torr; erstarrt als hellgelber Feststoff mit Schmp. $59-61^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1640 vs cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.78$ und 2.91 (2 m, Verhältnis 65:35, NCH_2 ; *E/Z*); 3.56 und 3.80 (2 m, Verhältnis 65:35, OCH_2 ; *E/Z*), 7.2–7.8 (m; Aryl-H; *E/Z*).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (258.1) Ber. C 55.84 H 5.08 N 5.43
Gef. C 55.6 H 5.24 N 5.4

2,2-Dichlor-2-phenylacetomorpholid: Eine Lösung von 52.2 g (0.60 mol) Morpholin in 250 ml Toluol wird unter Eiskühlung langsam

mit 66.9 g (0.3 mol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetylchlorid²³ versetzt. Man erhitzt die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluß, beläßt 20 h bei Raumtemp. und saugt das ausgefallene Morpholin-hydrochlorid ab. Zur restlosen Entfernung des letzteren schüttelt man die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknet anschließend die Benzolphase mit Calciumchlorid und dampft sie i. Vak. ein. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol erhält man 56.7 g (69%) farblose Kristalle mit Schmp. $141-142^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1660 vs cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.51$ (singulettähnliches Signal, 8H, Morpholin-H), 7.3–7.7 (m; 5H, Aryl-H). $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (274.1) Ber. C 52.58 H 4.78 N 5.11
Gef. C 52.7 H 4.84 N 5.1

***N*-(3-Methoxyphenyl)-3-(methylphenylamino)propionamid (1p):** Zu einer Mischung von 75 ml einer 15proz. Butyllithiumlösung (in Hexan) und 25 absol. Ether tropft man bei -20°C unter Schutzgas eine Lösung von 11.83 g (50 mmol) *N*-Methyl-*N*-(trichlorvinyl)anilin¹³ in 20 ml Ether. Anschließend entfernt man das Kältebad und rührt 2 h bei Raumtemp. Zu der so erhaltenen Lösung des Lithiumacetylids tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 7.46 g (50 mmol) 3-Methoxyphenylisocyanat in 10 ml Ether, beläßt 3 h bei Raumtemp., gießt auf Eis/Wasser, saugt den dabei entstehenden schwerlöslichen Niederschlag ab und trocknet auf einer Tonplatte. Man erhält so 7.78 g **1p** als hellbeige Kristalle. Weitere 2.12 g erhält man durch Abtrennen der organischen Phase der Mutterlauge, Trocknen mit Calciumchlorid, Einengen auf die Hälfte des Volumens und nach Kühlen im Aceton/Trockeneisbad. Nach Umkristallisieren mit Chloroform/Ether/Petrolether erhält man so 8.75 g (62%) **1p** als farblose Kristalle mit Schmp. $129-130^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 3200 cm^{-1} w, 3180 Sh, 3135 w (NH), 2188 vs ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1630 m, 1600 vs ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ -Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.27$ (s; 3H, NCH_3), 3.76 (s; 3H, Aryl- OCH_3), 6.57–6.76 (m; 1H, Aryl-H), 6.87–7.41 (m; 12H, Aryl-H), 8.07 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99
Gef. C 73.0 H 5.82 N 10.0

Die eingesetzten *N*-(Sulfinyl)arylsulfonamide **2a–c** sind beschrieben^{24,25}.

2-Sulfinylamidine 4: Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 5.0 mmol Sulfinylamid **2a–c** in 10 ml Ether wird unter Eiskühlung langsam zu einer Lösung von 5.0 mmol Inamin **1a–q** in 10 ml Ether gegeben. Die meist sofort kristallin anfallenden Sulfine **4** werden nach 45–60 min durch Abnutschen isoliert und mit Ether gewaschen. Änderungen wie tiefere Temperatur, umgekehrte Zugabe, sofortige Isolierung der Kristalle und Umkristallisationsverfahren werden bei der Beschreibung der Einzelsubstanzen angegeben. Die jeweiligen Reaktionspartner entnehme man Schema 1.

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-*N*²-(phenylsulfonyl)-2-sulfinylpropionamidin (4a): Nach Umsetzung bei -70°C isoliert man 0.94 g (60%) hellbeige Kristalle mit Schmp. $73-74^\circ\text{C}$ (Zers.) nach Waschen mit wenig Ether. — IR (KBr): 1542 cm^{-1} vs, br, verästelt ($\text{C}=\text{N}$), 1274 s, 1141 s (SO_2), 1096 s, 1088 s, 1074 s (CSO -Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t; 7 Hz, 6H, NCH_2CH_3), 3.2–3.7 (breit, unstrukturiert, 4H, NCH_2), 2.55 (s, 3H, CH_3 -3), 7.2–7.6 (m; 3H, Aryl-H), 7.8–8.0 (m; 2H, Aryl-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (314.4) Ber. C 49.66 H 5.77 N 8.91
Gef. C 49.6 H 5.78 N 8.9

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (4b): Man erhält nach Umkristallisation aus Chloroform/Ether 1.10 g (67%) hellbeige Kristalle mit Schmp. $110-111^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): 1540 cm^{-1} vs, br ($\text{C}=\text{N}$), 1290 m, 1276 s, 1139 s (SO_2), 1095 vs, br, 1080 Sh (CSO -Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t,

$J = 7$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 3.2–3.7 (breit, unstrukturiert, 4H, NCH_2), 2.41 (s; 3H, Aryl-Me), 2.54 (s; 3H, CH_3 -3), 7.28, 7.77 (AA'XX'-System, je 2H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 183.77$ (q, $^2J = 8.2$ Hz, C-2), 156.41 (s; C-1), 142.43, 140.22, 129.24, 126.31 (2 s; 2 d, $J \approx 160$ –163 Hz, Aryl-C), 44.47, 43.11, 14.57, 11.99 (2 t, $J \approx 139$, 2 q, $J \approx 129$ Hz, NCH_2CH_3), 21.44, 17.62 (2 q, 127.1 bzw. 134.0 Hz, Aryl- CH_3 und CH_3 -3). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (5, M^+), 280 (9, M – SO), 189 (12), 173 (7), 157 (12), 155 (28, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$), 139 (66, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}$), 99 (25), 91 (98, C_7H_7), 72 (100, NET_2), 65 (29), 56 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (328.5) Ber. C 51.19 H 6.14 N 8.53
Gef. C 51.2 H 6.15 N 8.5

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-*N*²-(4-methoxyphenylsulfonyl)-2-sulfinylpropionamidin (**4c**): Man isoliert 1.14 g (66%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 85–87°C (Zers.). — IR (KBr): 1594 cm^{-1} s, 1577 s, 1559 s, 1545 vs, br (Arylring, C=N), 1273 s, 1256 s, 1143 s, 1137 s (SO_2), 1090 vs, br, 1076 s, br (CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 3.1–3.7 (breites Signal, Quartettstruktur angedeutet; 4H, NCH_2), 2.51 (s, 3H, CH_3 -3), 3.83 (s, 3H, OMe), 6.90, 7.77 (AA'XX'-System, je 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (344.5) Ber. C 48.81 H 5.85 N 8.13
Gef. C 48.7 H 5.87 N 8.2

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-phenyl-*N*²-(phenylsulfonyl)-2-sulfinylacetamidin (**4d**): Nach Umsetzung bei –70°C isoliert man 1.24 g (66%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 122–123°C (Zers.). — IR (KBr): 1581 cm^{-1} m, 1555 vs, br, 1536 s (C=N), 1274 vs, br (SO_2 antisymm.), 1141 s, 1124 s, 1100 m, 1088 s, 1074 s, 1067 m, 1049 m (SO_2 symm., CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$, 1.26 (2 t, $J = 7$ Hz, je 3H, NCH_2CH_3), 3.33 (q, $J = 7$ Hz, 2H, NCH_2), 3.4–3.9 (unstrukturiert, breit, 2H, NCH_2), 7.2–7.5 (m, 6H, *m*-, *p*-Aryl-H), 7.7–8.0 (m, 4H, *o*-Aryl-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (376.5) Ber. C 57.42 H 5.35 N 7.44
Gef. C 57.4 H 5.43 N 7.4

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**4e**): Ausb. 1.35 g (69%) gelbe Kristalle mit Schmp. 127–128°C (Zers.) nach Umkristallisieren. — IR (KBr): 1560, 1548 cm^{-1} , vs, br, verästelt (C=N), 1277 vs, verästelt (SO_2 antisymm.), 1144 vs, 1127 s, 1102 m, 1089 s, 1076 s, 1050 m (SO_2 symm., CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.13$, 1.26 (2 t, $J = 7$ Hz, je 3H, NCH_2CH_3), 2.34 (s, 3H, Aryl-Me), 3.33 (q, $J = 7$ Hz, 2H, NCH_2), 3.4–3.9 (unstrukturiert, breit, 2H, NCH_2), 7.13, 7.62 (AA'XX'-System, je 2H), 7.3–7.5 (m, 3H, *m*-, *p*-Aryl-H), 7.8–8.0 (m, 2H, *o*-Aryl-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 175.28$ (s, C-2), 154.39 (s, C-1), 142.23, 139.79, 132.05 (3 s, *ipso*-Aryl-C), 132.19, 129.02, 128.93, 127.60, 126.59 (5 d, $J = 160.3$ –164.7 Hz; Aryl-CH), 44.62, 43.23, 14.30, 11.87 (2 t, 2 q, $J \approx 139$ bzw. 126 Hz, NCH_2CH_3), 21.38 (q, $J = 126.8$ Hz, Aryl-Me). — MS (20 eV): m/z (%) = 390 (1, M^+), 342 (2, M – SO), 253 (13), 251 (11), 219 (41), 203 (10), 155 (46), 124 (18), 105 (21), 91 (35), 72 (100, NET_2).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (390.5) Ber. C 58.44 H 5.68 N 7.17
Gef. C 58.4 H 5.70 N 7.2

(*E*)-*N*¹,*N*¹-Diethyl-*N*²-(4-methoxyphenylsulfonyl)-2-phenyl-2-sulfinylacetamidin (**4f**): Ausb. 1.36 g (67%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 128–130°C (Zers.). — IR (KBr): 1591 cm^{-1} s, 1578 s, 1550 s, 1543 vs, 1534 s (Arylring, C=N), 1307 s, 1269 vs, 1252 s (SO_2 antisymm.), 1142 s, 1131 s, 1102 m, 1088 s, 1076 s, 1053 m (SO_2 symm., CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.13$, 1.26 (2 t, $J = 7$ Hz, je 3H, NCH_2CH_3), 3.1–3.9 (q + unstrukturiertes breites Signal, je 2H, NCH_2), 3.77 (s; 3H, OMe), 6.72, 7.60 (AA'XX'-System, je 2H), 7.2–7.5 (m, 3H, *m*-, *p*-Aryl-H), 7.8–8.0 (m, 2H, *o*-Aryl-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (406.5) Ber. C 56.14 H 5.46 N 6.89
Gef. C 55.8 H 5.45 N 6.9

(*E*)-2-Sulfinyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)propionimidsäuremorpholid (**4g**): Ausb. 1.15 g (67%) gelborange Kristalle mit Schmp. 149–151°C (Zers.). — IR (KBr): 1542, 1532 cm^{-1} , vs, br (C=N), 1291 s, 1279 vs, 1143 s (SO_2), 1108 s, 1083 vs (CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.42$, 2.52 (2 s, je 3H, Aryl-Me und CH_3 -3), 3.64 (quasi-Singulett, 8H, Morpholin-H), 7.24, 7.76 (AA'XX'-System, je 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (342.4) Ber. C 49.11 H 5.30 N 8.18
Gef. C 49.4 H 5.45 N 8.1

(*E*)-2-Phenyl-2-sulfinyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)acetimidisäuremorpholid (**4h**): Ausb. 1.66 g (82%) gelbe Kristalle mit Schmp. 146–147°C (Lit.⁴⁾ 149–151°C). — IR (KBr): 1590 cm^{-1} m (Arylring), 1540 vs, br, verästelt (C=N), 1297 s, 1283 s, 1269 s, 1248 s, 1148 vs (SO_2), 1108 s, 1083 s, 1060 m (CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s; 3H, Aryl-Me), 3.3–4.1 (m; 8H, Morpholin-H), 7.17, 7.69 (AA'XX'-System, je 2H), 7.3–7.6, 7.9–8.1 (2 m, 3H bzw. 2H) (vgl. mit entsprechenden Daten in Lit.⁴); dort sind auch UV-, MS- und ^{13}C -NMR-Daten angegeben).

(*E*)-*N*¹-Methyl-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**E-4i**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner und sofortigem Absaugen des gebildeten Niederschlages isoliert man 1.10 g (63%) zitronengelbe Kristalle mit Schmp. 91–92°C. — IR (KBr): 1514 cm^{-1} vs, br (C=N), 1291 s, 1279 s, 1140 s (SO_2), 1117 s, 1085 m, 1078 m (CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.44$ (s, 3H, Aryl-Me), 3.40 (s, 3H, NMe), 7.1–7.5 (m, 7H, Aryl-H), 7.88 (Teil des AA'XX'-Systems, 2H), 9.39 (s; CHSO) [das letztere Signal verschwindet vollständig innerhalb 40 min; im gleichen Ausmaß taucht ein neues Singulett bei $\delta = 9.09$ auf (\cong Sulfin-H der *Z*-Form)].

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (348.4) Ber. C 55.16 H 4.63 N 8.04
Gef. C 55.2 H 4.76 N 8.0

(*Z*)-*N*¹-Methyl-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**Z-4i**): Die Lösung von 0.87 g (2.5 mmol) **E-4i** in 5–10 ml CDCl_3 wird 4–6 h bei Raumtemp. gerührt (NMR-Kontrolle der Isomerisierung). Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol bzw. Ether/Petrolether um. Ausb. 0.60 g (69%) gelbe Kristalle mit Schmp. 155–156°C (Zers.). — IR (KBr): 1522 cm^{-1} vs, br, verästelt (C=N), 1304 m, 1296 s, 1282 s, 1269 m (SO_2 antisymm.), 1152 s, 1138 s, 1084 s (SO_2 symm., CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.09$ (s; 1H, CHS=O), sonstige Signale praktisch übereinstimmend mit denen von **E-4i**. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.50$ (q, $J = 126.9$ Hz, Aryl- CH_3), 40.46 (q, $J = 141.7$ Hz, NCH_3), 126.27, 126.75, 129.29, 139.21, 142.28, 142.87 (3 d, $J = 162.0$, 164.5 bzw. 159.6 Hz; 3 s), 153.89 (s, C-1), 162.89 (d, $J = 178.7$ Hz, CHS=O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (348.4) Ber. C 55.16 H 4.63 N 8.04
Gef. C 55.1 H 4.64 N 8.0

(*E/Z*)-*N*¹-Methyl-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**4j**): Aus Ether 1.45 g (80%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 133–134°C (Zers.). — IR (KBr): 1525 cm^{-1} , vs, br, verästelt (C=N), 1290 s, 1278 s, 1142 s (SO_2), 1092 Sh, 1084 vs, br (CSO-Bereich). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.27^*$, 2.45, 3.43* (3 s, je 3H, CH_3 -3, Aryl-Me, NMe), 7.0–7.5 (m, 7H, Aryl-H), 7.88* (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H); innerhalb 6–7 h bei Raumtemp. verlieren die mit Stern gekennzeichneten Signale an Intensität (100% → 40%), daneben tauchen neue Signale bei $\delta = 2.20$, 3.39 und 7.93 auf (0% → 60%). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 18.34$ (q, $J = 133.9$ Hz, CH_3 -3), 21.53 (q, $J = 126.8$ Hz, Aryl-Me), 41.46 (q, $J = 141.7$ Hz, NCH_3), 122.5–130.4 (aromat. C-Atome), 140.29, 142.32, 143.08 (3 s, *ipso*-C), 158.11 (s, C-1), 184.62 („q“, $^2J = 8.1$ Hz, C-2). Im zuerst aufgenommenen, breitbandenkoppelten Spektrum befinden sich daneben weniger intensive Signale im CH_3 -3-, NMe-, im Aro-

maten- und im C-2-Bereich: $\delta = 16.52$ (q, $J = 133.7$ Hz), 40.32 (q, $J = 141.2$ Hz), 181.32 („q“, $^2J = 8.4$ Hz). Die entsprechenden Signale im später aufgenommenen gekoppelten Spektrum sind aber bereits deutlich intensiver als die direkt daneben bei tieferem Feld auftretenden Signale. [Arbeitshypothese: Das *E*-Isomere wird kristallin bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung erhalten. Das *Z*-Isomere bildet sich in Lösung ($\rightarrow 60\%$); eine Isolierung der *Z*-Form in kristalliner Form ist bisher nicht gelungen.]

$C_{17}H_{18}N_2O_3S_2$ (362.5) Ber. C 56.33 H 5.01 N 7.73
Gef. C 56.5 H 5.05 N 7.7

(*E*)-*N*¹-Methyl-*N*¹,2-diphenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**4k**): Man erhält nach Umkristallisieren aus Chloroform/Ether 1.91 g (90%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 140–141°C. — IR (KBr): 1591 cm⁻¹ w, 1488 m (Arylring), 1528 vs, br (C=N), 1303 s, 1297 s, 1283 s, 1266 m, 1149 vs, 1121 s, 1100 m, 1086 s (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.39$ (s, 3H, Aryl-Me), 3.51 (s, 3H, NMe), 6.8–6.9 (m, 2H), 7.1–7.4 (m, 8H), 7.76 (quasi-Dublett, aber 4H).

$C_{22}H_{20}N_2O_3S_2$ (424.5) Ber. C 62.25 H 4.75 N 6.60
Gef. C 62.2 H 4.81 N 6.7

(*Z*)-*N*¹,*N*¹-Diphenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**4l**): Ausb. 1.35 g (66%); aus Chloroform/Ether gelbe Kristalle mit Schmp. 160–161°C. — IR (KBr): 1590 cm⁻¹ Sh, 1585 m, 1483 s (Arylring), 1513 vs, br (C=N), 1294 s, 1282 s, 1268 s, 1142 s, 1132 s, 1084 vs (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.39$ (s, 3H, Aryl-Me), 7.2–7.4 (m, 12H, Aryl-H), 7.69 (Teil des AA'XX'-Signals, 2H), 9.35 (s, 1H, CHS=O). [Die ¹H-NMR-Spektren einiger Kristallfraktionen zeigen ein zweites, weniger intensives Signal bei $\delta = 9.50$, das wir dem *E*-Diastereomeren zuordnen.] — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.57$ (q; $J = 127.2$ Hz, Aryl-Me), 126.93, 127.44, 128.61, 129.47, 129.59 (5 d, $J \approx 162$ Hz), 139.19, 142.39, 143.29 (3 s), 154.00 (s; C-1), 163.86 (d, $J = 179.2$ Hz, C-2).

$C_{21}H_{18}N_2O_3S_2$ (410.5) Ber. C 61.44 H 4.42 N 6.82
Gef. C 61.2 H 4.49 N 6.9

(*Z*)⁸-2,*N*¹,*N*¹-Triphenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**4m**): Ausb. 1.48 g (61%) gelbe Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Chloroform/Ether bei 158–160°C (Zers.) schmelzen. — IR (KBr): 1598 cm⁻¹ Sh, 1589 m, 1544 Sh, 1530 vs, br, 1488 s (Arylring, C=N), 1295 s, 1288 Sh, 1150 s, 1138 s, 1090 s, 1076 s (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.40$ (s; 3H, Aryl-Me), 6.9–7.5 (m, 17H, Aryl-H), 7.74 (Teil des AA'XX'-Signals, 2H).

$C_{27}H_{22}N_2O_3S_2$ (486.6) Ber. C 66.65 H 4.56 N 3.76
Gef. C 66.2 H 4.57 N 5.8

(*E* oder *Z*)-10-[2-Sulfinyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)propanimidoyl]phenothiazin (**4n**): Ausb. 1.82 g (80%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 204–205°C nach Waschen mit wenig Ether. — IR (KBr): 1589 m cm⁻¹ (Arylring), 1527 vs, br, verästelt (C=N), 1304 s, 1293 vs, verästelt, 1268 s, 1147 vs, 1097 vs, 1088 vs, 1064 m (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.16$ (s, breit, 3H, CH₃-3), 2.37 (s, 3H, Aryl-Me), 7.2–7.6 (m, 8H, Aryl-H), 7.19, 7.63 (AA'XX'-System, je 2H). $C_{22}H_{18}N_2O_3S_3$ (454.6) Ber. C 58.13 H 3.99 N 6.16
Gef. C 58.2 H 4.13 N 6.2

(*E*)-*N*¹-Methyl-*N*¹-phenyl-*N*²-(phenylsulfonyl)-2-sulfinyl-2-(triphenylsilyl)acetamidin (**4o**): Ausb. 1.39 g (47%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–106°C (Zers.). — IR (KBr): 1584 cm⁻¹ w, (Arylring), 1510 Sh, 1499 vs, br, verästelt (C=N), 1304 vs, 1290 Sh, 1278 m, 1146 vs, br, 1107 s, 1088 s, 1074 Sh (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.18$ (s; 3H, NMe), 6.4–6.6 (m, 2H, Aryl-H), 7.0–7.8 (m; 23H, Aryl-H).

$C_{33}H_{28}N_2O_3S_2Si$ (592.8) Ber. C 66.86 H 4.76 N 4.73
Gef. C 66.8 H 4.92 N 4.7

(*E*)-*N*¹-Methyl-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)-2-(triphenylsilyl)acetamidin (**4p**): Ausb. 2.55 g (84%) gelbe Kristalle mit Schmp. 104–105°C (Zers.). — IR (KBr): 1594 cm⁻¹ w, 1584 w (Arylring), 1503 vs, br, verästelt (C=N), 1304 m, 1298 s, 1284 s, 1153 vs, 1131 m, 1109 m, 1089 m, 1081 m (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.35$ (s, 3H, Aryl-Me), 3.15 (s, 3H, NMe), 6.3–6.5 (m, 2H, Aryl-H), 7.0–7.7 (m, 22H, Aryl-H).

$C_{34}H_{30}N_2O_3S_2Si$ (606.8) Ber. C 67.30 H 4.98 N 4.62
Gef. C 66.7 H 5.08 N 4.6

(*E*)-*N*¹-Methyl-3-oxo-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-3-(*p*-tolyl)-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**4q**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner und sofortigem Absaugen des gebildeten Niederschlages isoliert man 1.26 g (54%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 116–117°C (Zers.). Man beläßt eine Lösung dieser Kristalle in 10 ml Chloroform (bzw. CDCl₃) 4–6 h bei Raumtemp. (Zeit für evtl. Isomerisierung, entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Man erhält 0.75 g gelbe Kristalle mit Schmp. 155–156°C (Zers.). — IR (KBr): 1637 cm⁻¹ s (C=O), 1599 s (Arylring), 1533 vs, br, verästelt (C=N), 1313 m, 1302 s, 1290 Sh, 1267 s, 1146 s, br, 1087 s (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.37, 2.41, 3.47$ (3 s, je 3H, zwei Aryl-Me, NMe), 7.1–7.4 (m, 9H, Aryl-H), 7.54, 7.84 (Teile zweier AA'XX'-Systeme, je 2H). — Die spektroskopischen Daten der erstausgefallenen Kristalle unterscheiden sich nicht in charakteristischer Weise von den oben beschriebenen Daten der umkristallisierten Verbindung.

$C_{24}H_{22}N_2O_4S_2$ (466.6) Ber. C 61.78 H 4.75 N 6.00
Gef. C 61.8 H 4.82 N 6.0

(*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-*N*¹-methyl-3-oxo-*N*¹-phenyl-2-sulfinyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**4r**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner erhält man bei –70°C 1.58 g (65%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 141–143°C (Zers.). — Bei Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums beobachtet man, daß innerhalb von etwa 8 min einige Signale verschwinden, dafür andere auftauchen [z. B. 3H-Signal bei $\delta = 3.51 \rightarrow 3.47$ (NMe)]. Man beläßt eine Lösung der erhaltenen Kristalle in 10 ml Chloroform (bzw. CDCl₃) 4 h bei Raumtemp., entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Man erhält 1.1 g gelbe Kristalle mit Schmp. 132–133°C. — IR (KBr): 1636 cm⁻¹ s (C=O), 1594 Sh, 1584 m (Arylring), 1544, 1534 vs, br, verästelt (C=N), 1308 m, 1298 s, 1282 s, 1272 s, 1143 vs, 1122 m, 1087 s (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.40$ (s, 3H, Aryl-Me), 3.47 (s, 3H, NMe), 7.2–7.4 (m; 9H, Aryl-H), 7.61, 7.84 (Teile zweier AA'XX'-Systeme, je 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 21.53$ (q, $J = 127.0$ Hz, Aryl-Me), 40.53 (q, $J = 141.7$ Hz, NMe), 126.50, 126.73, 129.03, 129.26, 129.43, 129.97, 131.19 (6 d, $J = 161–169$ Hz, Aryl-CH), 135.45, 139.28, 140.01, 141.36, 142.86 (5 s, Aryl-C), 153.23 (s, C-1), 183.57, 185.42 (2 s, C-2/C-3).

$C_{23}H_{19}ClN_2O_4S_2$ (487.0) Ber. C 56.73 H 3.93 N 5.75
Gef. C 56.9 H 3.98 N 5.8

(*E*)-3-(Methylphenylamino)-*N*-phenyl-2-sulfinyl-3-(*p*-tolylsulfonylimino)propionamid (**4s**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner erhält man zunächst ein Öl, das aus Essigester/Ether nach Kühlen und Anreiben zur Kristallisation gebracht wird; Ausb. 0.89 g (38%) gelbe Kristalle aus Ethanol mit Schmp. 177–179°C (Zers.). — IR (KBr): 3333 cm⁻¹ m (NH), 1657 s, 1652 Sh (C=O), 1601 m (Arylring), 1540 Sh, 1522 vs, br, 1505 Sh, 1495 Sh (C=N), Arylring), 1320 m, 1310 s, 1301 s, 1290 Sh, 1149 vs, 1140 Sh, 1085 s, 1063 m (SO₂/CSO-Bereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.41$ (s, 3H, Aryl-Me), 3.50 (s, 3H, NMe), 7.1–7.5 (m, 10H, Aryl-H), 7.58 (mc, 2H), 7.82 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H), 8.93 (s, 1H, NH).

$C_{23}H_{21}N_3O_4S_2$ (467.6) Ber. C 59.08 H 4.53 N 8.99
Gef. C 59.1 H 4.58 N 9.0

(*E*)-3-(Methylphenylamino)-2-sulfinyl-*N*-(*p*-tolyl)-3-(*p*-tolylsulfonylimino)propionamid (**4t**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner erhält man zunächst ein Öl, das wie oben zur Kristallisation gebracht wird; Ausb. 0.82 g (34%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 174–176°C (Zers.). – IR (KBr): 3310 cm⁻¹ m (NH), 1657 s, 1651 Sh (C=O), 1598 m (Arylring), 1522 vs, br, verästelt (C=N), 1314 m, 1297 Sh, 1289 s, 1142 vs, br, 1087 s (SO₂/CSO-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36, 2.42 (2 s, je 3H, Aryl-Me), 3.50 (s, 3H, NMe), 7.1–7.6 (m; 11H, Aryl-H), 7.89 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H), 8.70 (breites s, 1H, NH).

C₂₄H₂₃N₃O₄S₂ (481.6) Ber. C 59.86 H 4.81 N 8.73
Gef. C 59.9 H 4.83 N 8.7

(*E*)-*N*-(3-Methoxyphenyl)-3-(methylphenylamino)-2-sulfinyl-3-(*p*-tolylsulfonylimino)propionamid (**4u**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner erhält man ein Öl, das wie vorstehend zur Kristallisation gebracht wird; Ausb. 1.32 g (53%) gelborange Kristalle mit Schmp. 172–174°C (Zers.). – IR (KBr): 3310 cm⁻¹ s (NH), 1659 s (C=O), 1610 s, 1598 s, 1544 Sh, 1530 vs, br, verästelt, 1486 s (Arylring/C=N), 1310 Sh, 1298 s, 1282 vs, 1141 vs, br, 1110 m, 1085 s, 1075 s (SO₂/CSO-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.41 (s; 3H, Aryl-Me), 3.51 (s, 3H, NMe), 3.80 (s, 3H, OMe), 6.7–6.8 (m; 1H), 7.2–7.5 (m, 10H, Aryl-H), 7.86 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H), 8.90 (s; 1H, NH). Im ¹H-NMR-Spektrum einiger Kristallfraktionen sind zusätzliche Signale bei δ = 2.34, 3.53 und 9.96 ($\leq 20\%$) zu finden, die wir dem *Z*-Diastereomeren zuordnen.

C₂₅H₂₃N₃O₅S₂ (497.6) Ber. C 57.79 H 4.66 N 8.44
Gef. C 57.6 H 4.68 N 8.4

(*E*)-3-(Methylphenylamino)-*N*-phenyl-2-sulfinyl-3-(*p*-tolylsulfonylimino)propionthioamid (**4v**): Nach umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner bei –70°C isoliert man 0.77 g (32%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 136–138°C (Zers.). – IR (KBr): 3225 cm⁻¹ m, br (NH), 1594 m, 1529 vs, br, verästelt, 1491 s (Arylring, C=N), 1305 m, 1297 s, 1283 s, 1147 vs, 1128 m, 1087 s (SO₂/CSO-Bereich). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H, Aryl-Me), 3.50 (s, 3H, NMe), 7.2–7.5 (m, 10H, Aryl-H), 7.67 (mc; 2H), 7.83 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H), 10.21 (s; 1H, NH). [Im ¹H-NMR-Spektrum einiger Kristallfraktionen treten zusätzlich Singulets bei δ = 2.39, 3.51 und 11.85 auf ($\leq 25\%$), die wir dem *Z*-Diastereomeren zuordnen.]

C₂₃H₂₁N₃O₃S₃ (483.6) Ber. C 57.12 H 4.38 N 8.69
Gef. C 57.0 H 4.48 N 8.8

Reaktionen

a) Hydrolysen

N'-Methyl-*N*'-phenyl-*N*'-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**5j**): Zu einer Lösung von 1.00 g (2.76 mmol) **4j** in 25 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. 30 ml einer 50proz. wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und eine Spatelspitze Benzyltriethylammoniumchlorid (BTEAC), rührt 5 h bei Raumtemp., trennt die organische Phase ab und wäscht die wäßrige Phase noch zweimal mit 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit 30 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man (bzw. chromatographiert mit höchster Tropfgeschwindigkeit) an 20 g Aluminiumoxid (neutral) mit 200 ml Chloroform/Ether (9:1). Man entfernt das Elutionsmittel i. Vak. und erhält aus Chloroform/Ether/Petrolether 0.35 g (40%) **5j**; aus Chloroform/Ether farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C. – IR (KBr): 1535 cm⁻¹ vs, br, verästelt (C=N), 1267 vs, verästelt, 1243 s, 1138 s (SO₂), 1109 s, 1086 vs, verästelt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 (t, 3H, CH₂CH₃),

2.40 (s, 3H, Aryl-Me), 2.81 (q, 2H, CH₂CH₃), 3.29 (s, 3H, NMe), 7.1–7.6 (m, 7H, Aryl-H), 7.92 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H).

C₁₇H₂₀N₂O₂S (316.4) Ber. C 64.53 H 6.37 N 8.85
Gef. C 64.2 H 6.36 N 8.7

N'-*N*'-Diphenyl-*N*'-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**5l**): Die Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) **4l** in 10–15 ml Aceton wird mit 15–20 ml wäßriger Salzsäure (pH 4–5) versetzt. Das Gemisch wird 1–2 d bei Raumtemp. gerührt und dann in 100 ml Wasser gegossen. Man extrahiert viermal mit ca. 25 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Durch Behandeln des Rückstandes mit Ether bzw. Ethanol erhält man 0.61 g (69%) **5l**; aus Chloroform/Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 182–184°C. – IR (KBr): 1592 cm⁻¹ m, 1584 m, 1528 vs, br, 1483 (Arylring, C=N), 1269 vs, 1140 s (SO₂), 1088 s, 1075 m. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.33, 2.51 (2 s, je 3H, Aryl-Me/CH₃-2), 7.0–7.4 (m, 12H, Aryl-H), 7.60 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H).

C₂₁H₂₀N₂O₂S (364.5) Ber. C 69.20 H 5.53 N 7.69
Gef. C 68.5 H 5.59 N 7.6

3-(4-Chlorphenyl)-*N*'-methyl-3-oxo-*N*'-phenyl-*N*'-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**5r**): Sowohl bei der versuchten photochemischen Desulfurierung von **4r** als auch bei der versuchten Umsetzung von **4r** mit 2,3-Dimethylbutadien (s. Synthesen von **7** und **8**) wird nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lediglich das Hydrolyseprodukt **5r** in 45- bzw. 72proz. Ausb. erhalten (**5r** wird bereits neben **4r** im Reaktionsgemisch nachgewiesen, also vor der säulenchromatographischen Auftrennung); aus Ethanol farblose Kristalle mit Schmp. 138–139°C. – IR (KBr): 1685 cm⁻¹ s (C=O), 1586 s, 1543 vs, br, verästelt, 1490 m (Arylring/C=N), 1290 m, 1278 s, 1159 m, 1149 s, 1130 m (SO₂), 1089 s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40, 3.44 (2 s, je 3H, Aryl-Me, NMe), 4.42 (s, 2H, CH₂CO), 7.2–7.5 (m, 9H, Aryl-H), 7.67–7.88 (Tripletähnliche Signale, Überlagerung zweier Teile von AA'XX'-Systemen, 4H).

C₂₃H₂₁ClN₂O₃S (440.9) Ber. C 62.66 H 4.80 N 6.35
Gef. C 62.7 H 4.89 N 6.3

(*Z*)-Butenbis(*N*'-methyl-*N*'-phenyl-*N*'-tosylamidin) (**6**): 0.50 g (1.4 mmol) **Z-4i** und 20 ml 20proz. Natriumhydroxid-Lösung werden 4 h im Wasserbad bei $\approx 50^\circ\text{C}$ erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, extrahiert dreimal mit 10 ml Dichlormethan und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether/Petrolether 0.25 g (58%) **6**; hellbeige Kristalle mit Zers.-P. 270–272°C. – IR (KBr): 1595 cm⁻¹ m, 1526 vs, br, verästelt, 1495 m, 1489 m (Arylring, C=N), 1269 vs, 1161 s, 1134 s (SO₂), 1085 vs. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42, 3.33 (2 s, je 6H, 2-Aryl-Me, 2-NMe), 6.83 (s, 2H, 2 Olefin-H), 7.0–7.5 (m, 14H, Aryl-H), 7.83 (Teil eines AA'XX'-Systems, 4H). – MS (15–20 eV): m/z (%) = 600 (4, M⁺), 599 (7, M – H), 537, 538 (≈ 3), 494 (6, M – NMePh), 447 (11), 446 (30), 445 (94, M – Tos), 354 (9, M – Tos – Tol), 340 (25), 338 (31), 292 (28), 291 (15), 290 (35, M – 2 Tos), 289 (56), 185 (17), 184 (61), 183 (19), 156 (12), 155 (100, Tosyl), 147 (77), 146 (34), 139 (10), 124 (26), 108 (28), 107 (45), 106 (49, NMePh), 92 (12), 91 (65, Toly).

C₃₂H₃₂N₄O₄S₂ (600.8) Ber. C 63.97 H 5.37 N 9.33
Gef. C 63.1 H 5.38 N 9.1

b) Photochemische Desulfurierung von **4b** und **4e**. Allgemeine vorschrift: Eine Lösung von 1.00 g (3.04 bzw. 2.56 mmol) **4b** bzw. **4e** und einer Spatelspitze Benzophenon in 100 ml Benzol wird in einer Quarzglasapparatur 4 h bestrahlt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 60 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform/Ether (9:1). Man isoliert so

jeweils gelbe Öle, die nach Behandeln mit Chloroform/Ether/Petrolether die kristallinen 2-Oxoamidine **7** liefern.

*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-oxo-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**7b**): Ausb. 0.51 g (57%) farblose Kristalle mit Schmp. 56–58°C. — IR (KBr): 1714 cm⁻¹ s (C=O), 1556 Sh, 1545 vs, br (C=N), 1303, 1297 s, 1281 s, 1148 vs (SO₂), 1089 s, 1073 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.11, 1.18 (2 t, je 3H, NCH₂CH₃), 3.20, 3.44 (2 q, je 2H, NCH₂CH₃), 2.39, 2.61 (2 s, je 3H, Aryl-Me, CH₃-3), 7.26, 7.74 (AA'XX'-System, je 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.07, 14.15 (2 q, *J* ≈ 128 Hz; NCH₂CH₃), 42.78, 44.15 (2 t, *J* ≈ 138 Hz, NCH₂CH₃), 21.53, 31.17 (2 q, *J* = 127.0 bzw. 129.7 Hz, 2 Me), 126.73, 129.58 (2 d, *J* = 164.5 bzw. 159.2 Hz, Aryl-CH), 140.16, 142.79 (2 s, Aryl-C), 162.74, 200.58 (2 s, C-1 und C-2).

C₁₄H₂₀N₂O₃S (296.4) Ber. C 56.73 H 6.80 N 9.45
Gef. C 56.5 H 6.73 N 9.4

*N*¹,*N*¹-Diethyl-2-oxo-2-phenyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)acetamidin (**7e**): Ausb. 0.53 g (58%) farblose Kristalle mit Schmp. 85–86°C. — IR (KBr): 1680 cm⁻¹ s (C=O), 1546 vs, br (C=N), 1309 Sh, 1298 s, 1283 s, 1142 s (SO₂), 1084 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04, 1.23 (2 t, *J* = 7.1 Hz, je 3H, NCH₂CH₃), 2.39 (s, 3H, Aryl-Me), 3.13 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₃), 3.50, 3.64 (2 m, je 1H, NCH₂CH₃), 7.22, 7.69 (AA'XX'-System, 4H), 7.4–7.7 (m, 3H, Aryl-H), 7.9 (mc, 2H, Phenyl-*o*-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.08, 13.68 (2 q, *J* ≈ 128.0 Hz, NCH₂CH₃), 21.43 (q, *J* = 127.3 Hz, Aryl-CH₃), 42.86, 44.33 (2 t, *J* ≈ 139 Hz, NCH₂CH₃), 126.54, 128.78, 129.10, 134.60 (4 d, *J* ≈ 163 Hz), 134.38, 139.91, 142.20 (3 s), 161.10, 192.39 (2 s, C-1, C-2).

C₁₉H₂₂N₂O₃S (358.5) Ber. C 63.66 H 6.19 N 7.81
Gef. C 63.4 H 6.23 N 7.7

c) Oxidative „Desulfurierung“ von **4h** und **4j**. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 1.00 g bzw. 0.91 g (2.5 mmol) **4h** bzw. **4j** in 20 ml Chloroform gibt man unter Eiskühlung 1.71 g (10 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA). Man entfernt das Kältebad, rührt noch 20 h bei Raumtemp. und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wäscht man die Reaktionslösung mit 20 ml 1 N NaOH und zweimal mit 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Durch Behandeln der so erhaltenen blaßgelben Öle mit Chloroform/Ether/Petrolether bringt man **7h** und **7j** zur Kristallisation.

2-Oxo-2-phenyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)acetimidisäuremorpholid (**7h**): Ausb. 0.18 g (20%) farblose Kristalle mit Schmp. 110–111°C. — IR (KBr): 1680 cm⁻¹ Sh, 1677 s (C=O), 1543 vs, br, verästelt (C=N), 1307 m, 1296 s, 1283 s, 1275 s, 1270 Sh, 1146 s (SO₂), 1115 m, 1086 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3H, Aryl-Me), 3.0–3.8 (m, Morpholin-H), 7.1–8.1 (m, 9H, Aryl-H).

C₁₉H₂₀N₂O₄S (372.4) Ber. C 61.28 H 5.41 N 7.52
Gef. C 60.9 H 5.50 N 7.5

*N*¹-Methyl-2-oxo-*N*¹-phenyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)propionamidin (**7j**): Ausb. 0.18 g (22%) farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. — IR (KBr): 1710 cm⁻¹ s, br (C=O), 1550–1520 vs, br, verästelt (C=N), 1303 s, 1298 s, 1284 s, 1149 vs (SO₂), 1119 s, 1090 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14, 2.43, 3.37 (3 s, je 3H, CH₃-3, Aryl-Me, NMe), 7.1–7.5 (m, 7H, Aryl-H), 7.84 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H).

C₁₇H₁₈N₂O₃S (330.4) Ber. C 61.80 H 5.49 N 8.48
Gef. C 61.0 H 5.47 N 8.1

d) Synthese der Diels-Alder-Addukte **8**. Allgemeine Vorschrift: Eine Mischung von 3.0 mmol **4i** (bzw. **4l**) und 0.80 g (10.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien in 20 ml Toluol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und

versetzt den kristallinen Rückstand mit 10 ml Ether. Nach Absaugen wird aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Man erhält so:

3,6-Dihydro-*N*¹,4,5-trimethyl-*N*¹-phenyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)-2-*H*-thiin-2-carboxamidin-1-oxid (**8i**): Ausb. 1.02 g (79%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 165–166°C. — IR (KBr): 1540 cm⁻¹, vs, br, verästelt (C=N), 1292 m, 1280 s, 1143 s, 1124 Sh (SO₂), 1087 s, 1042 m, br. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.62, 1.68, 2.48, 3.45 (4 s, je 3H, 4,5-Me, Aryl-Me, NMe), 3.22, 3.57 (AB-System, *J* ≈ 15.3 Hz, je 1H, 6-H₂), 2.35–2.47, 2.95–3.15, 3.7–3.9 (ABX-System, CHCH₂), 7.30 (dublettähnliches Signal, 4H), 7.4–7.5 (m, 3H), 7.90 (Teil eines AA'XX'-Systems, 2H).

C₂₂H₂₆N₂O₃S₂ (430.6) Ber. C 61.37 H 6.09 N 6.51
Gef. C 61.1 H 6.18 N 6.4

3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-*N*¹,*N*¹-diphenyl-*N*²-(*p*-tolylsulfonyl)-2-*H*-thiin-2-carboxamidin-1-oxid (**8l**): Ausb. 1.17 g (79%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 167–168°C. — IR (KBr): 1540 cm⁻¹ vs, br (C=N) m, 1296 m, 1278 s, 1140 s (SO₂), 1090 s, 1044 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67, 1.70, 2.38 (3 s, je 3H, 4,5-Me, Aryl-Me), 3.28, 3.62 (AB-Signal, *J* = 15.1 Hz, je 1H, 6-H₂), 2.5–2.6 (v_{AB}d, *J*_{AB} = 17.0, ³*J* = 4.8 Hz, 1H), 3.0–3.2 (v_{AB}d, triplettähnliches Aussehen, *J*_{AB} = 17.0, ³*J* = 11.8 Hz, 1H), 3.9–4.0 (dd, ³*J* = 11.8 bzw. 4.8 Hz, 1H), 7.16, 7.56 (AA'XX'-System, je 2H), 7.24–7.41 (m, 10H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.31, 20.57, 21.47 (3 q, *J* ≈ 127 Hz, 3 Me), 35.82, 55.50 (2 t, *J* = 131.8 bzw. 140.8 Hz, 2 CH₂), 127.47 (d, *J* = 141.6 Hz, C-2), 119.48, 128.91 (2 s, C-5,4), 126.54, 128.14, 128.46, 129.26, 129.88 (5 d, *J* ≈ 160 Hz), 140.49, 142.39, 143.52 (3 s), 162.26 (s, —C(=N)N₂).

C₂₇H₂₈N₂O₃S₂ (492.7) Ber. C 65.82 H 5.73 N 5.69
Gef. C 65.7 H 5.79 N 5.7

CAS-Registry-Nummern

1a: 4231-35-0 / **1b**: 4231-26-9 / **1c**: 19006-26-9 / **1d**: 38426-49-2 / **1e**: 4231-31-6 / **1f**: 4231-29-2 / **1g**: 32907-84-9 / **1h**: 4231-39-4 / **1i**: 105066-10-2 / **1j**: 4282-90-0 / **1k**: 57694-92-5 / **1l**: 80608-38-4 / **1m**: 80608-41-9 / **1n**: 67857-51-6 / **1o**: 80048-01-7 / **1p**: 112439-56-2 / **1q**: 67857-54-9 / **2a**: 6536-23-8 / **2b**: 4104-47-6 / **2c**: 112459-37-7 / (*E*)-**4a**: 112439-57-3 / (*E*)-**4b**: 101543-88-8 / (*E*)-**4c**: 112439-58-4 / (*E*)-**4d**: 112439-59-5 / (*E*)-**4e**: 101543-89-9 / (*E*)-**4f**: 112439-60-8 / (*E*)-**4g**: 112439-61-9 / (*E*)-**4h**: 112439-62-0 / (*E*)-**4i**: 112529-44-9 / (*Z*)-**4i**: 101543-90-2 / (*E*)-**4j**: 101543-95-2 / (*Z*)-**4j**: 101543-91-3 / (*E*)-**4k**: 101543-94-6 / (*E*)-**4l**: 101543-96-8 / (*Z*)-**4l**: 101543-93-5 / (*Z*)-**4m**: 112439-63-1 / **4n**: 112439-64-2 / (*E*)-**4o**: 112439-65-3 / (*E*)-**4p**: 112439-66-4 / (*E*)-**4q**: 112439-67-5 / (*E*)-**4r**: 112439-68-6 / (*E*)-**4s**: 112439-69-7 / (*E*)-**4t**: 112439-70-0 / (*E*)-**4u**: 112459-38-8 / (*E*)-**4v**: 112439-71-1 / (*E*)-**5j**: 112439-75-5 / (*Z*)-**5j**: 112439-81-3 / (*E*)-**5l**: 112439-78-8 / (*Z*)-**5l**: 112439-82-4 / (*E*)-**5r**: 112439-80-2 / **6**: 112439-76-6 / (*E*)-**7b**: 112439-72-2 / (*E*)-**7e**: 112439-73-3 / (*E*)-**7h**: 112439-74-4 / (*E*)-**7j**: 112459-39-9 / (*E*)-**8i**: 112439-77-7 / (*Z*)-**8i**: 112529-45-0 / (*E*)-**8l**: 112439-79-9 / (*Z*)-**8l**: 112529-46-1 / Cl₂C=CCINMePh: 708-88-3 / PhCCl₂COCl: 4773-36-8 / 2,2-Dichlor-2-phenylacetomorpholid: 112439-83-5 / (*E*)-*N*-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)morpholin: 112439-84-6 / (*Z*)-*N*-(1,2-Dichlor-2-phenylvinyl)morpholin: 112439-85-7 / *N*-(Trichlorvinyl)morpholin: 60506-50-5

¹) Übersicht: J. Ficini, *Tetrahedron* **32** (1976) 1448.

²) Neuere Literaturzitate hierzu sind in unserer Vorpublikation³⁾ angegeben.

³) S. Kosack, G. Himbert, G. Maas, *Angew. Chem.* **98** (1986) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 459.

⁴) H. Gotthardt, T. Löhr, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 189.

⁵) Zusammenfassungen zur Synthese, Spektroskopie und Reaktivität von Sulfinen: ^{5a}) E. Block in *Organic Sulfur Chemistry* (IUPAC) (R. K. Freidlina, A. E. Shorova, (Ed.), S. 15ff. Pergamon Press, Oxford 1981. — ^{5b}) B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 1. — ^{5c}) B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller; Ed.), Bd. E11, S. 911, Thieme, Stuttgart 1985.

- ⁶⁾ G. Tosolini, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2566.
- ⁷⁾ Die im Vergleich zu den analogen Signalen von **4i** erfolgte Tieffeldverschiebung wird durch die zweite Phenylgruppe am Amin-Stickstoff verursacht. Dieser Effekt wird auch bei entsprechenden Diazoacetamidinen beobachtet: s. G. Himbert, M. Regitz, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2963.
- ⁸⁾ Der hochfeldverschiebende Effekt der Diphenylaminogruppe könnte hier jedoch den Anisotropieeffekt einer *syn*-ständigen Sulfingruppierung kompensieren, so daß die Verbindung **4m** trotzdem *E*-konfiguriert wäre. Dieser Effekt der Amin-Phenylkerne deutet sich bereits bei einem Vergleich der entsprechenden Signale der Dialkylverbindungen mit denen der Monophenylverbindung **4k** an. Ähnliche Auswirkungen von Aromaten auf die chemischen Verschiebungen von Protonen in einem Sulfin sind bekannt; siehe hierzu Lit.^{5b)} und A. Tangerman, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1975**, 352.
- ⁹⁾ Man beachte, daß bei **4o**–**v** sich im Vergleich zu **4a**–**n** die Priorität der beiden Sulfinsubstituenten umkehrt. Bei der angenommenen *E*-Zuordnung ist die SO-Gruppierung dem Amidinteil zugeneigt. Die Tieffeldverschiebung des NH-Signals in der teilweise auftauchenden *Z*-Form könnte durch die intramolekulare Brückenbindung mit dem Sulfin-Sauerstoffatom verursacht werden.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} E. Wedekind, P. Schenk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 198. — ^{10b)} J. F. King, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 585.
- ¹¹⁾ 1-(Diethylamino)propin (**1a**) war lange Zeit bei Fluka AG, Buchs käuflich. Darstellbar nach Lit.¹²⁾ und Lit.²¹⁾.
- ¹²⁾ J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2787.
- ¹³⁾ G. Himbert, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1505.
- ¹⁴⁾ S. Kosack, G. Himbert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 71.
- ¹⁵⁾ H. E. Zaugg, L. R. Swett, G. R. Stone, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1389.
- ¹⁶⁾ G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 370.
- ¹⁷⁾ G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1907.
- ¹⁸⁾ G. Himbert, W. Schwickerath, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1844.
- ¹⁹⁾ G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1669.
- ²⁰⁾ J. Ficini, J. Besseyre, A. Krief, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 987.
- ²¹⁾ A. J. Hubert, H. G. Viehe, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 228.
- ²²⁾ R. Buyle, A. Halleux, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 584.
- ²³⁾ A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1868.
- ²⁴⁾ G. Kresze, W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79** (1967) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 149.
- ²⁵⁾ T. Hori, S. P. Singer, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1456.

[297/87]