

Isothiocyanate. XV¹⁾

Über die Addition CH-acider Sulfonylverbindungen an Arylisothiocyanate

Von G. BARNIKOW, K. KRÜGER und G. HILGETAG

Inhaltsübersicht

Methylenaktive Sulfonylverbindungen lassen sich in Gegenwart von Natriumalkoholat an Arylisothiocyanate anlagern. Struktur und Reaktionen der erhaltenen Verbindungen werden untersucht.

Ebenso wie Carbonyl- oder Nitrilgruppen aktivieren auch Sulfonylreste α -ständige Wasserstoffatome. Infolgedessen verhalten sich 1,3-Bis-sulfonyl- bzw. 1,3-Sulfonyl-nitrilverbindungen wie β -Dicarbonylverbindungen. Sie bilden Natriumsalze²⁾, können an der aktiven Methylengruppe halogeniert³⁾ und alkyliert⁴⁻⁶⁾ werden und gehen mit Aldehyden eine KNOEVENAGEL-Kondensation⁷⁻⁹⁾ ein. MICHAEL-Addition¹⁰⁾ und Kupplung mit Diazoniumsalzen¹¹⁾ sind ebenfalls beschrieben.

Die für das Bis-phenylsulfonyl-methan (Ia) gemessenen pK_a -Werte von 11,2¹²⁾ bzw. 11,5¹⁴⁾ legen nahe, daß sich methylenaktive Sulfonylverbin-

¹⁾ XIV. Mitteilung: G. BARNIKOW, Chem. Ber. (im Druck).

²⁾ E. FROMM, Liebigs Ann. Chem. **253**, 161 (1889).

³⁾ E. P. KOHLER u. M. TISHLER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 217 (1935); H. HOFFMANN u. H. FÖRSTER, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1547.

⁴⁾ R. L. SHRINER, H. C. STRUCK u. W. J. JORISON, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2060 (1930).

⁵⁾ M. W. CRONYN u. E. ZAVARIN, J. org. Chemistry **19**, 139 (1954).

⁶⁾ J. TRÖGER u. P. VASTERLING, J. prakt. Chem. [2] **72**, 323 (1905).

⁷⁾ J. TRÖGER u. A. PROCHNOW, J. prakt. Chem. [2] **78**, 123 (1908).

⁸⁾ J. TRÖGER u. P. KÖPPEN-KASTROP, J. prakt. Chem. [2] **104**, 335 (1922).

⁹⁾ M. BALASUBRAMANIAN u. V. BALIAH, J. Indian chem. Soc. **32**, 493 (1955).

¹⁰⁾ W. E. TRUCE u. E. WELLISCH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2881 (1952).

¹¹⁾ S. HÜNIG u. O. BOES, Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 (1953).

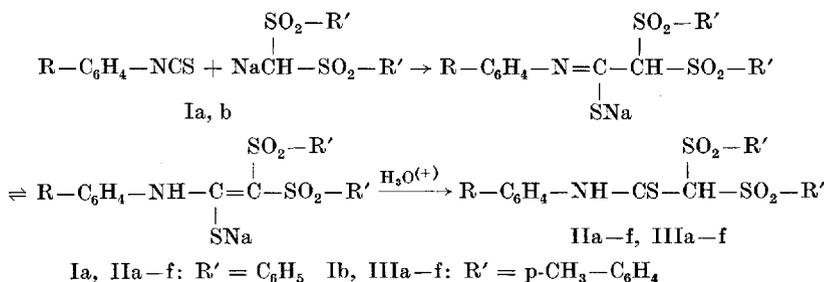
¹²⁾ E. J. COREY, H. KÖNIG u. T. H. LOWRY, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 515.

¹³⁾ W. WALTER u. H. L. WEIDEMANN, Liebigs Ann. Chem. **685**, 29 (1965).

¹⁴⁾ R. BRESLOW u. E. MOHACSI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4100 (1961).

dungen wie β -Dicarbonylverbindungen¹⁵⁾¹⁶⁾ als Natriumsalze in absolutem Äthanol an Arylisothiocyanate anlagern lassen sollten.

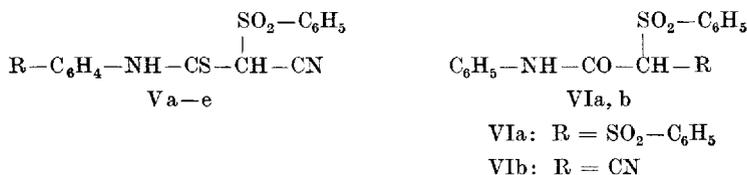
Wir erhielten erwartungsgemäß aus Bis-phenylsulfonyl-methan (Ia) und Arylisothiocyanaten in absolutem Äthanol bei Gegenwart stöchiometrischer Mengen Natriumalkoholat die Natriumsalze der α,α -Bis-phenylsulfonylthioessigsäure-anilide, die beim Ansäuern die Thioamide II a–f (Tab. 1) ergaben. Bis-p-tolylsulfonyl-methan (Ib) reagierte analog zu III a–f (Tab. 1).



Phenyl-benzyl-sulfon konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenso wie 1,1-Bis-phenylsulfonyl-äthan nicht mit Phenylisothiocyanat zur Reaktion gebracht werden. Es entstand Phenylthiourethan; die eingesetzten Sulfonylverbindungen wurden unverändert zurückerhalten. Der negative Verlauf bestätigt unsere Beobachtungen aus früheren¹⁵⁾ Untersuchungen, nach denen sich CH-acide Verbindungen mit hohen pK_a -Werten in absolutem Äthanol nicht mit Arylisothiocyanaten umsetzen ließen, da bevorzugt das im Gleichgewicht vorhandene Alkoholatanion mit dem Isothiocyanat reagierte.

In Analogie zum Verhalten des Malonesters¹⁵⁾ blieben Versuche, das Phenyl-benzyl-sulfon in siedendem Benzol oder Acetonitril bei Anwesenheit von Pyridin oder Triäthylamin an Phenylisothiocyanat zu addieren, ergebnislos.

Die Umsetzung des Phenylsulfonyl-acetonitrils IV mit Arylisothiocyanaten in Gegenwart von Natriumalkoholat lieferte nach dem Aufarbeiten α -Phenylsulfonyl- α -cyan-thioessigsäure-anilide Va–e (Tab. 2).



Mit Phenylisocyanat reagierten Ia und IV in benzolischer Lösung unter Verwendung von Kalium-tert.-butylat als Katalysator zu α,α -Bis-phenylsulfonyl-essigsäure-anilid (VIa) bzw. α -Phenylsulfonyl- α -cyan-essigsäure-anilid (VIb).

¹⁵⁾ G. BARNIKOW u. H. KUNZEK, J. prakt. Chem. [4] **29**, 323 (1965).

¹⁶⁾ G. BARNIKOW, J. prakt. Chem. [4] **32**, 259 (1966).

Tabelle I

 α, α -Bis-arylsulfonyl-thioessigsäure-anilide

IIa-f: R' = H

 $\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$ IIIa-f: R' = p-CH₃R-C₆H₄-NH-CS-CH-SO₂-C₆H₄-R'

Nr.	R	Farbe und Kristallform	Zers.-P. °C	Ausb. %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse ber./gef. in %		
							C	H	N
II a	H	gelbe Kristalle	186—188	82	C ₂₀ H ₁₇ NO ₄ S ₃	431,6	55,65	3,98	3,24
II b	o-CH ₃	schwach gelbe Nadeln	193—194	85	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄ S ₃	445,6	55,63	3,85	3,18
II c	m-CH ₃	gelbe Blättchen	186—188	84	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄ S ₃	445,6	56,61	4,30	3,14
II d	p-CH ₃	gelbe Nadeln	187—188,5	80	C ₂₁ H ₁₉ NO ₄ S ₃	445,6	56,80	4,55	3,12
II e	p-Cl	gelbe Nadeln	182,5—184	89	C ₂₀ H ₁₆ ClNO ₄ S ₃	466,0	56,61	4,30	3,14
II f	p-NO ₂	gelbe Nadeln	187,5—189	87	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₆ S ₃	476,6	56,49	4,34	3,12
III a	H	gelbe Kristalle	155—157	67	C ₂₂ H ₂₁ NO ₄ S ₃	459,6	51,55	3,46	3,01
III b	o-CH ₃	gelbe Kristalle	187—188	85	C ₂₃ H ₂₃ NO ₄ S ₃	473,6	51,89	4,00	3,37
III c	m-CH ₃	gelbe Nadeln	132—134	83	C ₂₃ H ₂₃ NO ₄ S ₃	473,6	50,40	3,38	5,88
III d	p-CH ₃	gelbe Nadeln	180—182	83	C ₂₃ H ₂₃ NO ₄ S ₃	473,6	50,67	3,34	5,70
III e	p-Cl	gelbe Kristalle	178—180	73	C ₂₂ H ₂₀ ClNO ₄ S ₃	494,1	57,49	4,61	3,05
III f	p-NO ₂	orangegelbe Kristalle	183—185	71	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₆ S ₃	504,6	57,36	4,88	3,07
							58,33	4,89	2,96
							58,30	4,96	3,28
							58,33	4,89	2,96
							58,27	4,95	3,09
							58,33	4,89	2,96
							58,26	5,09	3,09
							53,49	4,08	2,84
							53,17	4,29	2,82
							52,36	3,99	5,55
							52,43	3,91	5,44

Tabelle 2
 α -Phenylsulfonyl- α -cyan-thioessigsäure-anilide
 $\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{CS} - \text{CH} - \text{CN}$
 Va-c

Nr.	R	Farbe und Kristallform	Zers.-P. °C	Ausb. %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse ber./gef. in %		
							C	H	N
Va	H	gelbe Kristalle	114—116	96	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	316,4	56,94 56,82	3,83 4,13	8,86 8,62
Vb	o-CH ₃	gelbe Kristalle	129—130	96	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	330,4	58,16 58,19	4,27 4,17	8,48 8,65
Vc	m-CH ₃	gelbe Kristalle	117—118	92	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	330,4	58,16 58,32	4,27 4,50	8,48 8,74
Vd	p-CH ₃	gelbe Stäbchen	122—123	91	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	330,4	58,16 58,31	4,27 4,10	8,48 8,38
Ve	p-NO ₂	orangegelbe Kristalle	140—142	96	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	361,4	49,85 50,23	3,07 3,04	11,63 11,69

Tabelle 3
IR-Spektren (gemessen in KBr)

Typ	Verbindung	NH	CN	SO ₂ (cm ⁻¹)
Ia	(C ₆ H ₅ -SO ₂ -)₂CH₂	—	—	1160 1330
Ib	(p-CH₃-C₆H₄-SO₂-)₂CH₂	—	—	1150 oder 1163 1325
IV	C₆H₅-SO₂-CH₂-CN	—	2258	1151 1320
IIa	C₆H₅-NH-CS-CH(-SO₂-C₆H₅)₂	3300	—	1150 1330
IIIa	C₆H₅-NH-CS-CH(-SO₂-C₆H₄-CH₃-(p))₂	3276	—	1160 1338
Va	C₆H₅-NH-CS-CH $\begin{cases} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{cases}$	3270	2250	1175 1340
VIa	C₆H₅-NH-CO-CH(-SO₂-C₆H₅)₂	3305	— C=O 1661	1150 oder 1170 1345
VIb	C₆H₅-NH-CO-CH $\begin{cases} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{cases}$	3292	2260 C=O 1680 und 1710	1163 1338
VII	p-NO₂-C₆H₄-CH=C $\begin{cases} \text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{cases}$	—	2219	1162 1351
VIII	C₆H₅-N=C-CH(-SO₂-C₆H₅)₂ S-C₂H₅	—	—	1160 oder 1175 1340
IX	C₆H₅-NH $\begin{cases} \text{C}=\text{C} \text{ SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S} \end{cases}$	3240	2190	1135 1294 oder 1330
XIIa	C₆H₅-NH $\begin{cases} \text{C}=\text{C} \text{ SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}-\text{S} \end{cases}$ O	3245	2195 C=O 1730	1135 1290
XIIb	C₆H₅-NH $\begin{cases} \text{C}=\text{C} \text{ SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{S} \end{cases}$ O	3219	2200 C=O 1693	1131 1285

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Thioamide IIa–f, IIIa–f und Va–e wurden keine SH-Valenzabsorptionen gefunden. Alle Verbindungen zeigen ν -NH-Banden im Bereich 3260–3320 cm^{-1} . Starke Absorptionsbanden in den Bereichen 1150 bis 1180 und 1330 bis 1340 cm^{-1} können sehr wahrscheinlich den S=O-Valenzschwingungen der Sulfonylgruppen zugeschrieben werden. Die charakteristische Bande der Nitrilgruppe ist bei den Spektren der Verbindungen Va–e, IV und VIb nur schwach angedeutet; sie liegt im Bereich 2250 bis 2260 cm^{-1} . Da ihre Lage bei Va–e verglichen mit IV unverändert ist, kann zusammen mit dem Auftreten der NH-Valenzschwingung in den Spektren von Va–e die Thionstruktur von Va–e als gesichert angesehen werden. Eine Thiolstruktur würde entweder das Verschwinden der NH-Valenzschwingung oder eine Verschiebung der Nitrilabsorption zu niedrigeren Wellenzahlen, bedingt durch die Konjugation der CN-Gruppe mit der C=C-Bindung, erfordern. Eine solche Konjugation und die entsprechende Verschiebung der Nitrilbande weist z. B. das Spektrum des α -Phenylsulfonyl-p-nitro-zimtsäurenitrils (VII) aus.

Auch für IIa–f und IIIa–f dürfte die Thionstruktur wahrscheinlich sein. Die eindeutige Zuordnung einer Bande zur C=S-Gruppe war allerdings bisher bei keinem unserer Thioamide möglich, zumal auch in der Literatur^{17–20)} Differenzen bestehen.

Zu berücksichtigen ist ferner, daß die Ausbildung von Thiolstrukturen bei Thioamiden nur dann IR-spektroskopisch nachweisbar ist, wenn die Verbindung weitgehend in der Thiolform vorliegt. Ein geringer Prozentsatz Thiolform in der Substanz, der für das reaktive Verhalten von großer Bedeutung sein kann, ist IR-spektroskopisch praktisch nicht nachweisbar.

Tab. 3 enthält typische Absorptionsbanden der vorstehend besprochenen Verbindungen.

Die Thioamide IIa und Va wurden in äthanolischer Lösung in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Natriumalkoholat mit Äthyljodid bzw. Benzylchlorid alkyliert. In Analogie zum Verhalten anderer²¹⁾ CH-acider Thioamide entstanden S-Alkylderivate (VIII, IX — Tab. 3). Wird das Natriumsalz von Va mit Chloressigsäuremethylester umgesetzt, so bildet sich sicherlich ebenfalls das S-Alkylderivat, das anschließend unter Methanolabspaltung cyclisiert. Das für die Kondensation erforderliche Proton kann sowohl von der Amidgruppe als auch vom CH-aciden tertiären Kohlenstoff-

¹⁷⁾ R. MECKE, R. MECKE u. A. LÜTTRINGHAUS, Z. Naturforsch. **10 B**, 367 (1955); R. MECKE u. R. MECKE, Chem. Ber. **89**, 343 (1956).

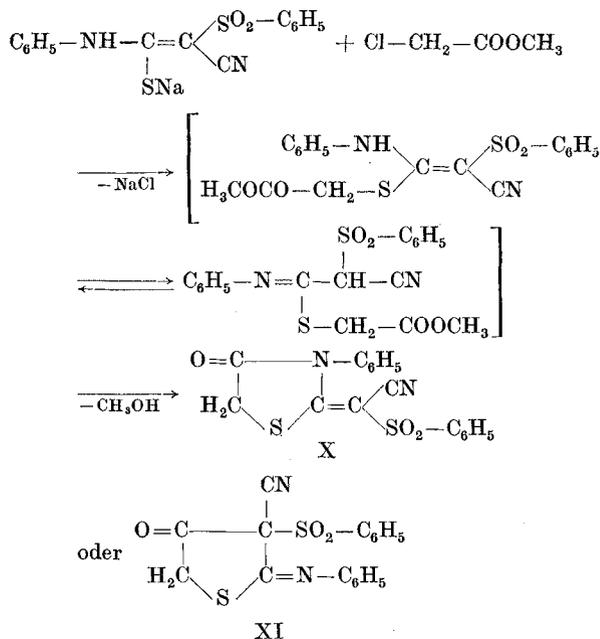
¹⁸⁾ E. SPINNER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1237.

¹⁹⁾ W. WALTER u. H. P. KUBERSKY, Liebigs Ann. Chem. **694**, 56 (1966).

²⁰⁾ K. A. JENSEN u. P. H. NIELSEN, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

²¹⁾ G. BARNIKOW u. H. KUNZEK, Liebigs Ann. Chem. **700**, 36 (1966).

atom abgespalten werden. Als Reaktionsprodukt ist infolgedessen ein Thiazolidon (X) oder Tetrahydrothiophen (XI) zu diskutieren.



An Hand des vorliegenden Materials kann keine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Strukturen getroffen werden. Für die Thiazolidonstruktur X sprechen die Angaben der Literatur²²⁾ ²³⁾ über Ringschlüsse von Thioamiden mit Chloressigsäure bzw. ihren Estern. So gehen z. B. auch N-Aryl-thioamide Kondensationen zu Thiazolderivaten ein²²⁾. Weiterhin werden Reaktionsprodukte aus CH-aciden Thioamiden und α -Halogen-carbonylverbindungen als Thiazolverbindungen angesehen²³⁾. Die Lage der Nitrilbande im IR-Spektrum unseres Ringschlußproduktes bei 2200 cm^{-1} deutet ebenfalls auf die Struktur X, weil nur bei dieser eine Konjugation der Nitrilgruppe mit einer C=C-Bindung und eine Verlagerung der Absorptionsbande nach niedrigeren Wellenzahlen möglich ist. Andererseits liegt die $\nu\text{-C=O}$ -Absorptionsbande mit Werten von 1732 und 1745 (schwacher Nebenpeak) cm^{-1} für die Amidbande I eines tertiären Amids, wie es in X vorliegt, bei etwas zu hohen Wellenzahlen. Eine so starke Verschiebung aus dem normalen Bereich²⁴⁾ bei 1630 bis 1690 cm^{-1} ist allein durch den Einfluß des Arylrestes

²²⁾ R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, S. 553, 713. New York 1957.

²³⁾ A. N. BORISEVICH, C. A. SCHULESCHKO u. P. S. PEL'KIS, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1966, 368.

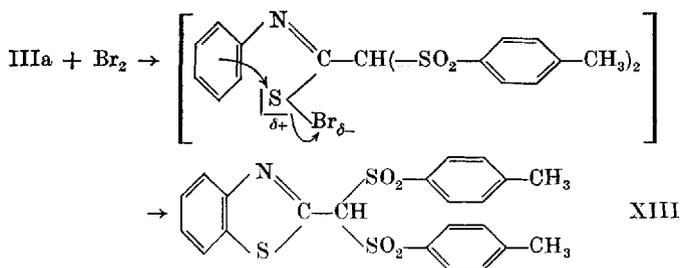
²⁴⁾ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 213. New York 1964.

nicht zu erklären, so daß die Einflüsse der Ringspannung, etwa im Sinne eines γ -Lactams, in die Deutung einbezogen werden müssen. Dementsprechend fanden MITTRA und ROUT²⁵⁾ die ν -C=O-Bande im Spektrum des N-Phenyl-rhodanins bei 1735 cm^{-1} .

Allerdings kann infolge der großen Reaktionsbereitschaft des aciden Wasserstoffatoms an der aktivierten CH-Gruppe von Va die Bildung eines Tetrahydrothiophens XI nicht völlig ausgeschlossen werden; zumal sogar schwächer aktivierte Methylengruppen leicht Kondensationsreaktionen zu Thiophenderivaten ergeben²⁶⁾. Die endgültige Klärung der Struktur des vorliegenden und ähnlicher Cyclisierungsprodukte²⁷⁾ kann nur durch eine eingehendere Untersuchung erfolgen.

Analog den Alkylierungen sollten Acylierungen CH-acider Thioamide durchführbar sein. Wir setzten deshalb das Natriumsalz von Va mit Chlorameisensäureäthylester bzw. Benzoylchlorid um und erhielten Verbindungen, deren IR-Spektren auf Grund der Verschiebung der Absorptionsbanden der Sulfonyl-, Nitril- und NH-Gruppen nach kleineren Wellenzahlen (Tab. 3) eine Konjugation aller Gruppen mit einer C=C-Doppelbindung wahrscheinlich machen. Wir nehmen deshalb eine S-Acylierung und die Ausbildung einer Keten-S,N-acetalstruktur XIIa,b (Tab. 3) an.

CH-acide Thioamide werden durch Brom bevorzugt am Schwefel angegriffen²⁸⁾. Wie bei der Alkylierung reagiert der Schwefel auch bei der Bromierung als nucleophiler Partner. Im entstehenden Sulfenylhalogenid weist der Schwefel hingegen potentielle Sextettstruktur²⁸⁾ auf und vermag als elektrophiles Reagens aufzutreten²⁹⁾.



Wir setzten IIIa unter den Bedingungen der HUGERSHOFF-Reaktion²⁹⁾ mit Brom um und erhielten wie erwartet Benzthiazolyl-(2)-bis-p-tolylsulfonyl-methan XIII.

²⁵⁾ A. S. MITTRA u. M. K. ROUT, J. Indian chem. Soc. **40**, 993 (1963).

²⁶⁾ R. GOMPPER, E. KUTTER u. W. TÖFFL, Liebigs Ann. Chem. **659**, 90 (1962).

²⁷⁾ S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **93**, 621 (1908); G. BARNIKOW u. H. NICLAS, Z. Chem. **6**, 417 (1966); G. BARNIKOW, Liebigs Ann. Chem. **700**, 46 (1966).

²⁸⁾ G. BARNIKOW, V. KATH u. H. CONRAD, J. prakt. Chem. [4] **31**, 262 (1966).

²⁹⁾ G. BARNIKOW u. H. KUNZEK, J. prakt. Chem. [4] **30**, 13, 67 (1965).

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Thioamide

10 mMol der Sulfonylverbindung Ia, b oder IV werden in einer Mischung von 15 ml absolutem Äthanol und 15 ml absolutem Dioxan bzw. Aceton gelöst. Man fügt eine Lösung von 10 mMol Natrium in 15 ml Äthanol hinzu und versetzt die klare Lösung anschließend mit 10 mMol des Arylisothiocyanats. Die gelbe Reaktionslösung wird 3 bis 44 Stunden (bei Ia 6 bis 44 Stunden, Ib 17 Stunden, IV 3 Stunden) bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann in Wasser gegossen und filtriert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fallen die Thioamide als gelber Niederschlag, der abgetrennt und aus einem Benzol/Benzin-Gemisch umkristallisiert wird. Die Verbindungen enthalten die Tab. 1 und 2.

α,α -Bis-phenylsulfonyl-essigsäure-anilid

In einer Lösung von 0,155 g (6,8 mMol) Natrium in 20 ml absolutem Äthanol wurden 2 g (6,8 mMol) Ia suspendiert. Nach Zugabe von 0,8 g (6,8 mMol) Phenylisocyanat und 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde die Reaktionslösung mit 80 ml Wasser versetzt und angesäuert. Der Niederschlag gab aus Äthanol/Aceton weiße Nadeln. Ausbeute 2,3 g (82%), Schmp. 188–193°.

$C_{20}H_{17}NO_5S_2$ (415,5) ber.: C 57,82; H 4,12; N 3,37;
gef.: C 57,94; H 4,37; N 3,49.

α -Phenylsulfonyl- α -cyan-essigsäure-anilid

3 g (17 mMol) IV wurden in 35 ml absolutem Benzol suspendiert, mit 1,87 g (17 mMol) Kalium-tert.-butylat versetzt und zum Sieden erhitzt. Während des Siedens wurden tropfenweise 2 g (17 mMol) Phenylisocyanat zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion schied sich das Anilid ab. Es wurde abgetrennt und, da es als Kaliumsalz vorlag, in wäßriger Lösung angesäuert. Der weiße Niederschlag gab aus wäßrigem Äthanol weiße Kristalle. Ausbeute 3,1 g (62%), Schmp. 162–163° (Zers.).

$C_{15}H_{12}N_2O_3S$ (300,4) ber.: C 59,98; H 4,03; N 9,33;
gef.: C 59,95; H 4,01; N 9,27.

α -Phenylsulfonyl-p-nitro-zimtsäurenitril⁷⁾

2 g (11 mMol) IV wurden mit 0,85 g (11 mMol) Ammoniumacetat vermengt und in 20 ml absolutem Äthanol suspendiert. Nach Zugabe von 1,67 g (11 mMol) p-Nitrobenzaldehyd wurde die Suspension wenige Minuten erhitzt, danach 12 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, anschließend mit 30 ml Wasser verdünnt. Der Niederschlag gab aus Benzol gelbstichige Nadeln. Ausbeute 3,2 g (93%), Schmp. 157–158° [Lit.⁷⁾ 159°].

$C_{15}H_{10}N_2O_4S$ (314,3) ber.: C 57,32; H 3,21; N 8,91;
gef.: C 57,24; H 3,14; N 9,55.

α,α -Bis-phenylsulfonyl-N-phenyl-thioacetiminosäure-S-äthylester

Zu einer Lösung von 0,088 g (3,8 mMol) Natrium in 30 ml absolutem Äthanol wurden 1,65 g (3,8 mMol) IIa und danach 0,65 g (4,2 mMol) Äthyljodid zugesetzt. Nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt, danach das Lösungsmittel abdunsten gelassen und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die erhaltene gelbe schmierige Substanz

kristallisierte nur langsam. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin weiße Plättchen. Ausb. 0,8 g (46%), Schmp. 139,5–141,5° (Zers.).

$C_{22}H_{21}NO_4S_3$ (459,6) ber.: C 57,49; H 4,61; N 3,05;
gef.: C 57,47; H 4,62; N 3,14.

1-Anilino-1-benzylmercapto-2-phenylsulfonyl-2-cyano-äthylen

Zu einer Lösung von 0,145 g Natrium (6,3 mMol) in 30 ml absolutem Äthanol wurden zuerst 2 g (6,3 mMol) Va, danach 0,8 g (6,3 mMol) Benzylchlorid zugegeben. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurde mit Wasser gewaschen. Der Rückstand ergab aus Äthanol weiße Tafeln. Ausbeute 2,05 g (80%), Schmp. 131–133°.

$C_{22}H_{18}N_2O_2S_2$ (406,5) ber.: C 65,00; H 4,47; N 6,89;
gef.: C 65,06; H 4,31; N 6,98.

Verbindung aus Va und Chloressigsäuremethylester

10 g (55 mMol) IV, suspendiert in einer Mischung aus 33 ml absolutem Äthanol und 33 ml absolutem Aceton, wurden mit einer Natriumalkoholatlösung aus 1,27 g (55 mMol) Natrium und 33 ml absolutem Äthanol versetzt, kurz darauf wurden 7,45 g (55 mMol) Phenylisothiocyanat addiert. Nach 75 Minuten wurden zur so bereiteten Lösung des Natriumsalzes von Va tropfenweise 5,99 g (55 mMol) Chloressigsäuremethylester zugegeben. Die Lösung stand 20 Minuten, wurde kurzzeitig zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abtrennen des Niederschlages und Waschen mit Äther und Wasser wurde er aus Aceton/Wasser- bzw. Aceton/Benzol-Gemischen umkristallisiert. Weiße Kristalle, Ausbeute 14,8 g (75%), Schmp. 250–251° (Zers.).

$C_{17}H_{12}N_2O_3S_2$ (356,4) ber.: C 57,29; H 3,40; N 7,86;
gef.: C 57,36; H 3,72; N 7,93.

1-Anilino-1-carbäthoxymercapto-2-phenylsulfonyl-2-cyano-äthylen

6 g (33 mMol) IV wurden wie vorstehend beschrieben mit 4,47 g (33 mMol) Phenylisothiocyanat zum Natriumsalz von Va umgesetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 53,5 g (493 mMol) Chlorameisensäureäthylester zugetropft. Nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das abgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt, die Lösung im Vakuum destilliert und das zurückbleibende Öl zur Kristallisation gebracht. Weiße Tafeln aus Äthanol. Ausbeute 4,25 g (33%), Schmp. 115–116°.

$C_{13}H_{16}N_2O_4S_2$ (388,5) ber.: C 55,64; H 4,16; N 7,21; S 16,51;
gef.: C 55,83; H 3,91; N 7,59; S 16,10.

1-Anilino-1-benzylmercapto-2-phenylsulfonyl-2-cyano-äthylen

Zu einer Suspension von 1,2 g (3,8 mMol) Va in 10 ml absolutem Äthanol wurde eine Natriumalkoholatlösung aus 0,088 g (3,8 mMol) Natrium und 5 ml absolutem Äthanol und danach zur klaren Lösung Benzoylchlorid, 0,53 g (3,8 mMol), zugefügt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Weiße Nadeln aus Äthanol. Ausbeute 1 g (63%), Schmp. 131–133°.

$C_{22}H_{16}N_2O_3S_2$ (420,5) ber.: C 62,83; H 3,84; N 6,66;
gef.: C 62,69; H 3,84; N 7,16.

Benzthiazolyl-(2)-bis-p-tolylsulfonyl-methan

Zu einer Lösung von 6 g (13 mMol) IIIa in 150 ml Eisessig wurden unter Rühren 2,1 g (13 mMol) Brom, gelöst in 20 ml Eisessig, getropft. Die Lösung wurde 25 Minuten auf 85° erwärmt, danach noch drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend in 250 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag gab nach dem Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran weiße Kristalle. Ausbeute 5,2 g (87%), Schmp. 259—261° (Zers.).

$C_{22}H_{19}NO_4S_3$ (457,6) ber.: C 57,74; H 4,18; N 3,06;
 gef.: C 57,86; H 4,58; N 3,05.

Die Sulfonylreste ließen sich weder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure noch mit siedender konz. Salzsäure abspalten, die Verbindung wurde unverändert rückisoliert.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1966.