

Ketendithioacetal-S-imide

Kurze Mitteilung

Peter K. Claus* und Alexis Setzer¹

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 16. November 1984. Angenommen 30. November 1984)

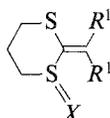
Ketenedithioacetal-S-imides (Short Communication)

Starting from 2-isopropylidene-1,3-dithiane, various ketene-dithioacetal-S-imides have been prepared and characterized by ¹H- and ¹³C-NMR spectra.

(Keywords: ¹H- and ¹³C-NMR spectra; Sulfinimides)

Ketendithioacetale stellen eine auch präparativ interessante Verbindungsklasse dar². Dieses Interesse gründet sich nicht zuletzt auf die Möglichkeit, an das α -C-Atom (α zur als Dithioacetal geschützten Carbonylgruppe) Nucleophile zu addieren: nach anschließender Addition von Elektrophilen (z. B. Protonen, Alkylhalogeniden) an das entstandene, S-stabilisierte Carbanion und hydrolytischer Spaltung der Thioacetal-Gruppe wird so eine Carbonyl-Verbindung erhalten, an welche auf diesem Weg in α -Stellung ein Nucleophil addiert wurde („Umpolung“). Die Zahl der additionsfähigen Nucleophile ist allerdings bei Einsatz der eigentlichen Ketendithioacetale recht beschränkt. Die reaktiveren Ketendithioacetal-S-oxide ermöglichen hingegen auch die Addition anderer Nucleophile, z. B. von Enolaten, was eine neue Methode zur C—C-Verknüpfung eröffnete.

Zu den relativ leicht zugänglichen Ketendithioacetalen zählen vor allem 2-Alkyliden-1,3-dithiane und deren Mono-S-Oxide, **1** bzw. **2**.

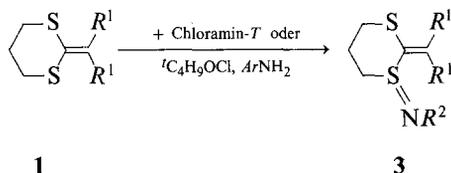


- 1: X = Elektronenpaar
- 2: X = O
- 3: X = N—R²

Verbindungen **1** sind u. a. durch thermische Eliminierung von Tosylamid aus entsprechenden 2-Alkyl-1,3-dithian-1-*N*-tosylimiden zugänglich³; durch Oxidation mit NaIO₄ kann die Umwandlung von **1** zu *S*-Oxiden **2** erfolgen⁴.

Ketendithioacetal-*S*-imide sind unseres Wissens bisher nicht bekanntgeworden, wie überhaupt α,β -ungesättigte Sulfimide bisher kaum beschrieben wurden. Eine Ausnahme bildet dabei etwa ein durch Eliminierung von HCl aus dem entsprechenden β -Chlor-Derivat erhaltenes *S*-Tolyl-*S*-vinyl-*N*-tosyl-sulfimid⁵.

Wir berichten hier über die Darstellung von 2-Alkyliden-1,3-dithian-1-*N*-tosyl- bzw. arylimiden **3** ($R^2 = \text{Tosyl}$ oder Aryl) durch Umsatz von Ketendithioacetalen **1** mit Chloramin-*T* bzw. mit Anilinen und *tert.* Butylhypochlorit, Umsetzungen, welche allgemein Sulfide durch eine oxidative Iminierung in die entsprechenden Sulfimide umwandeln^{6,7}.



Die Umsetzungen mit **1** ($R^1 = \text{H}$) lieferten nur instabile Produkte **3**, welche nicht rein isoliert werden konnten (Säulenchromatographie oder versuchte Fällung als Pikrat führte zu völliger Zersetzung), für deren Bildung sich jedoch deutliche Hinweise in den ¹H-NMR-Spektren fanden: charakteristisch war das Auftreten der Signale eines AB-Systems (H-Atome der Methyliden-Gruppe) bei 6—6.4 ppm. Die Umsetzungen mit **1** ($R^2 = \text{CH}_3$) lieferten jedoch in allen Fällen gute Ausbeuten an isolierbaren und zumeist kristallinen Produkten **3**.

Alle Verbindungen **3** wurden durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen die Singletts der nunmehr nicht mehr äquivalenten C-Methylgruppen bei 2.07—2.15 bzw. 2.27—2.34 ppm sowie eine (bei Einführung einer *S*-Imid-Gruppe in zyklische Schwefelverbindungen typische⁸) Tieffeldverschiebung der α -H-(H⁶-)Signale innerhalb eines Multipletts.

In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Signale der α -C-Atome (α zur *S*-Imid-Gruppe = C-2 bzw. C-6) gegenüber den Signalen des Ketendithioacetals **1** ($R^1 = \text{CH}_3$) um 6.2₈—8.5₉ ppm (C-2) bzw. 14.7₄—15.2₀ ppm (C-6) nach tieferem Feld verschoben (die Verschiebungseffekte einer *S*-N-Arylimid-Gruppe auf die Signallagen für α -C-Atome betragen bei Thianen⁸ bzw. 1,3-Dithianen⁹ 17—20 ppm bei äquatorialer Imidgruppe und 11.2—13 ppm bei axialer Imidgruppe, soweit nicht besondere sterische Effekte vorliegen; die Verschiebungen für C-2 können natürlich nicht mit den Verschiebungseffekten auf gesättigte α -C-Atome von Thian-Systemen verglichen werden). Auffällig ist die starke Hochfeldverschie-

bung des Signals für C-5 (—8.67 bis —9.01 ppm). Ähnliche Verschiebungen (—11 bis —12 ppm) weisen bei Thian- und Dithian-Systemen auf eine axiale Orientierung der Imidgruppe hin.

Für das Ringsystem der Ketendithioacetale **1** kann die Geometrie einer verzerrten Sesselform als bevorzugte Konformation angenommen werden; die beobachteten Verschiebungen für die C-Atome 4 bis 6 von **1** ($R^1 = \text{CH}_3$) sind nahezu identisch mit den Signallagen für diese C-Atome von 1,3-Dithian. Ob für **3** ein Gleichgewicht zwischen zwei Sessel-Konformeren vorliegt, in welchem das Konformere mit äquatorialer Imid-Gruppe infolge nichtbindender Wechselwirkungen zwischen der Imid-Gruppe und der Isopropyliden-Gruppe benachteiligt ist, bedarf weiterer Untersuchungen. Elektronenakzeptor-Substituenten am aromatischen Ring bewirken eine zunehmende Abschirmung von C-2 und eine entsprechende Entschirmung des doppelt gebundenen C-Atoms der Isopropylidengruppe, deren Methyl-Gruppen auch im ^{13}C -NMR-Spektrum Nichtäquivalenz zeigen (Verschiebungsdifferenz 1.6₃—1.9₅ ppm).

Die Massenspektren zeigen den Molekülionen-Peak (10—40% des Basis-peaks) sowie die Fragmente bei $m/e = 160$ ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2$), 145 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{S}_2$), 106 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$), 85 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$) und 71 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{S}$) und ein Fragment mit der Massenzahl des Ausgangsanilins (zum Teil als Basispeak).

UV- und IR-Spektren zeigen weitgehend die Charakteristika von Spektren einfacher Sulfimide¹⁰.

Dank

Die Autoren danken für die Förderung dieser Arbeit aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2998).

Experimenteller Teil

2-Isopropyliden-1,3-dithian-1-N-p-cyanophenyl-imid (**3**, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = p\text{-CN-C}_6\text{H}_5$)

Eine Lösung äquimolarer Mengen von 2-Isopropyliden-1,3-dithian³ und *p*-Cyanoanilin in absol. CH_2Cl_2 (100 ml/10 mmol) wird auf —70° gekühlt und unter starkem Rühren tropfenweise mit einer äquimolaren CH_2Cl_2 -Lösung von *tert*-Butylhypochlorit (25 ml/10 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine weitere Stunde bei —70° gerührt, dann bei dieser Temperatur mit einer äquimolaren Menge an *DBU* (gelöst in CH_2Cl_2) versetzt, auf 0° erwärmt und dann mit H_2O extrahiert. Die organische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das kristalline Rohprodukt wird aus Diethylether umkristallisiert: Schmp. 156—159°; Ausbeute: 63%. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; δ in CDCl_3 ; *TMS*): 2.15 (s, 3), 2.34 (s, 3), 2.5—3.3 (m, 6), 6.75—7.5 (m, AA'BB', 4). $^{13}\text{C-NMR}$ (FT, 25.16 MHz; δ in CDCl_3 ; *TMS*): 15.9₉ (C-5), 22.2₁, 23.9₂ (CH_3), 30.3₂ (C-4), 44.9₈ (C-6), 97.1₆ (C-4'), 118.6₄ (C-2', 6'), 121.0₅ (CN), 125.5₅ (C-2), 132.9₉ (C-3', 5'), 151.7₃ (= C < der Isopropyliden-Gruppe), 160.0, (C-1'). MS: 276 (M^+ , 40%), 160 (68), 159 (36), 145 (41), 118 (100), 106 (47), 91 (37), 86 (42), 85 (75). Elementaranalyse: C ber. 60,83, C gef. 60,57; H ber. 5,83, H gef. 5,93.

Analog wurden auch folgende Derivate **3** hergestellt (R^2 , Schmp.): C_6H_5 , 98—100,5°; p - CH_3 - C_6H_5 , 110—113,5°; p -Cl- C_6H_5 , 89—97,5°; p -NO₂- C_6H_5 , 160—162°; 2-Pyridyl, Öl; Tosyl (hergestellt durch Umsatz mit wasserfreiem Chloramin-*T* in CH₃CN), 172—175°¹¹.

Literatur

- ¹ Teil der Dissertation von *A. Setzer*, „Über einige Aspekte zur oxidativen Iminierung α -substituierter Sulfide“, Universität Wien, 1982.
- ² *Kolb M.*, Ketene Thioacetals. In: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds (Patai S., Hrsg.)*, Part 2, Chapter 16, S. 669—699. New York: J. Wiley. 1980.
- ³ *Yoshida H., Ogata T., Inokawa S.*, *Synthesis* **1976**, 552.
- ⁴ *Nakane M., Hutchinson C. R.*, *J. Org. Chem.* **43**, 3922 (1978).
- ⁵ *Annunziata R., Cinquini M., Colonna, S., Cozzi F.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1981**, 3119.
- ⁶ *Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P., Vilsmaier E.*, *Tetrahedron* **31**, 505 (1975).
- ⁷ *Campbell M. M., Johnson G.*, *Chem. Rev.* **78**, 65 (1978).
- ⁸ *Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W.*, *Monatsh. Chem.* **109**, 631 (1978).
- ⁹ *Bailer J., Claus P. K., Vierhapper F. W.*, *Tetrahedron* **36**, 901 (1979).
- ¹⁰ *Claus P., Vycudilik W.*, *Monatsh. Chem.* **101**, 405 (1970).
- ¹¹ Weitere Daten in einer späteren ausführlichen Arbeit.