

**Synthesen, spektroskopische Eigenschaften
von Alkylmercaptoalkylaminomethylensulfonamiden
und chemisches Reaktionsverhalten
von 1,1-Bis-(dimethylamino)-ethylen***

Richard Neidlein und Udo J. Klotz¹

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 10. September 1984. Angenommen 3. Oktober 1984)

*Syntheses, Spectroscopic Properties of Alkylmercaptoalkylaminomethylene
Sulfonamides, and Reactivity of 1,1-Bis-(dimethylamino)-ethylene*

Syntheses of isothioureas **3 a–3 e** and 1-aza-butadiene-derivatives **4 a–4 e** are described, starting from bis-alkylmercaptomethyleneimides **1 a–1 e** and 1,1-bis-(dimethylamino)-ethylene (**2**). Reactions of isonitriledichlorides **5 a–5 c** with alkylmercaptanes and aromatic amines in the presence of *n*-Butyl-lithium yield the isothio-ureas **6 a–6 c**; **7** with **2** gives—in the presence of triethylamine—the 1-azabutadienederivative **8**. The sulfoneamides **9 a–9 e** yield with **2** the amidines **10 a–10 e**. **11** resp. **13** react with **2** to the compounds **12** and **14** in relatively good yields.

[*Keywords: Bis-alkylmercaptomethyleneimides; 1,1-Bis-(dimethylamino)-ethylene; Isonitriledichlorides; Isothio-ureas; Amidines*]

Einleitung

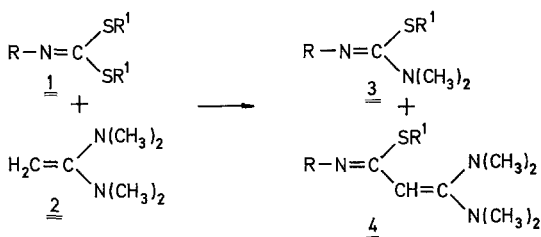
Kürzlich berichteten wir über Synthesen von donor-acceptor-substituierten *N*-Sulfonyl-imino-radialenen², über einige *N*-Sulfonyl-imino-sowie *N*-Acyl-iminodithiokohlensäurealkylesterchloride³, über Substitutionsreaktionen an 3,7-Dialkoxy-4*H*,8*H*-benzo(1,2-*c*: 4,5-*c'*)-diisoxazol-4,8-dionen⁴, über Synthesen substituierter elektronreicher *N*-Sulfonyl-azabutadiene⁵.

* Herrn Kollegen *Hans Musso*, Karlsruhe, mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag, in dankbarer Erinnerung an die gemeinsame Karlsruher Zeit, gewidmet.

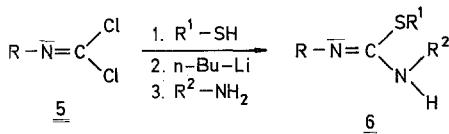
Ergebnisse und Diskussion

In Fortsetzung dieser Untersuchungen soll im folgenden über das Reaktionsverhalten von 1,1-Bis-(dimethylamino)-ethylen (**2**) – ein Keten-*N,N*-aminal – gegenüber substituierten Methylen-amidderivaten, beispielsweise **1** und **2** berichtet werden; neben der Darstellung und dem chemischen Reaktionsverhalten von substituierten, elektronenreichen *N*-Sulfonyl-1-aza-butadienen⁵ war die Klärung der Frage von Interesse, welche Substituenten des Methylenkohlenstoffatoms in **1** bzw. **5** noch zu einer Reaktion mit dem Keten-*N,N*-aminal **2** befähigen und ob die Reaktionen am β -C-Atom oder an den N-Atomen des Enamins **2** eintreten.

So entstehen beim Erhitzen von aktivierten Ketenmercaptalen mit Keten-*S,N*-acetalen unter Abspaltung von Alkylmercaptanen entsprechende Butadienderivate⁷; die analogen Reaktionen gelangen auch bei Umsetzung von Keten-*S,S*-acetalen mit Keten-*N,N*-acetalen⁷. Werden



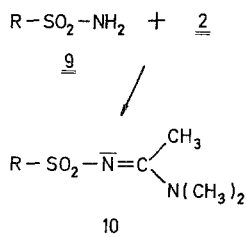
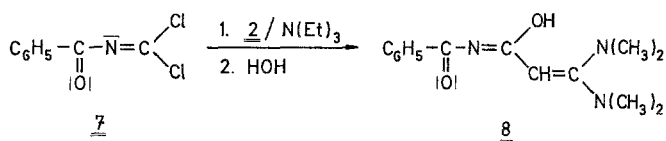
<u>1</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	R	R ¹
<u>a</u>			C ₆ H ₅ -SO ₂ -	C ₂ H ₅ -
<u>b</u>				(CH ₃) ₃ C-
<u>c</u>			4-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -	C ₂ H ₅ -
<u>d</u>			4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	
<u>e</u>			C ₆ H ₅ -C(=O)-	(CH ₃) ₃ C-



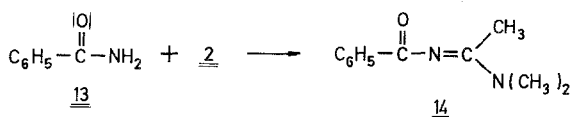
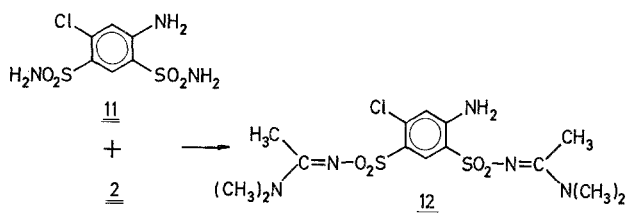
<u>5</u>	<u>6</u>	R	R ¹	R ²
<u>a</u>		C ₆ H ₅ -SO ₂ -	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅ -
<u>b</u>			(CH ₃) ₃ C-	
<u>c</u>		C ₆ H ₅ -C(=O)-		

daher die Bis-alkylmercapto-methylenamide **1a–1e** mit 1,1-Bis-(dimethylamino-)ethylen (**2**) zur Reaktion gebracht – die Reste R^1 in **1** sind C_2H_5- , $-C(CH_3)_3-$ in wasserfreiem Ether bei Raumtemperatur, dann können in größeren Ausbeuten neben den *N*-Sulfonyl- bzw. *N*-Acyl-1-aza-butadienen **4a–4e**⁵ – die *N*-Sulfonyl- bzw. *N*-Acyl-isothioharnstoffe **3a–3e** isoliert werden; im Falle für $R^1 = CH_3-$ bleibt die Bildung von **3**⁵ aus: sowohl die geringere Raumerfüllung der CH_3 -Gruppe als auch die erhöhte Elektrophilie des Iminokohlenstoffs in **1** durch eine gegenüber den Ethyl- und *tert.*-Butylresten kann für den verminderten Elektronenschub des Methylmercapto-substituenten verantwortlich sein.

N-Sulfonyl- bzw. *N*-Benzoylisocyaniddichloride **5** reagieren verständlicherweise zunächst mit metallierten Alkylmercaptanen, anschließend



<u>9</u>	<u>10</u>	R
<u>a</u>		C_6H_5
<u>b</u>		$4-CH_3-C_6H_4-$
<u>c</u>		$4-Cl-C_6H_4-$
<u>d</u>		$4-NH_2-C_6H_4-$
<u>e</u>		CH_3-



mit Anilin zu den Isothioharnstoffderivaten **6a–6c**; eine etherische Lösung von *N*-Benzoylisocyanidchlorid (**7**) setzt sich bei -78°C mit einer Lösung von **2** sowie Triethylamin als Hilfsbase in wasserfreiem Ether und später mit Wasser zum substituierten *N*-Benzoyl-1-aza-butadien **8** um. Aus CH-aciden Verbindungen und Keten-*N,N*-aminalen **2** konnten offenkettige Enamine⁸ erhalten werden; die Sulfonamide **9a–9e** führten mit **2** unter Eliminierung von 1 Mol Dimethylamin zu den *N*-Sulfonylmethyl-amidinen **10a–10e**, in Analogie dazu waren aus **11** bzw. **13** mit **2** die Amidine **12** bzw. **14** entstanden.

Dank

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer*, *G. Beutel*, Frau *G. Jost* für die ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran*, *H. Rudy* für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn *H. Rudy* und Herrn *G. Beutel* für die Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr., Schmp. Mikroskop Reichert, Wien, Schmp.-Bestimmungsgerät FP 61 der Fa. Mettler, Gießen, und Schmp.-Apparatur nach Dr. *Tottoli*, Fa. Büchi, Zürich. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM 250 der Bruker-Physik AG., Forchheim/Karlsruhe, und T-60-A der Fa. Varian, Bremen. MS: MAT 311 A Varian, Bremen (Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik). Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau.

N-[(Dimethylamino)(ethylmercapto)methylen]-benzolsulfonamid (**3a**)

Zu einer Suspension von 1,45 g (5 mmol) *N*-[(Di-ethylmercapto)-methyl]-benzolsulfonamid (**1a**) in 30 ml wasserfreiem Ether tropft man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 628 mg (5,5 mol) 1,1-Bis-(dimethylamino)-ethylen (**2**) in 30 ml wasserfreiem Ether und rührt 4 d unter mehrmaligem stärkeren Begasen mit Argon (zur Vertreibung des gebildeten Mercaptans). Der Niederschlag von **4a** wird abfiltriert, das Filtrat im Vak. auf ein Volumen von 10 ml eingengt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt; aus Methanol farblose Kristalle. Ausb. 458 mg (34%). Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$. IR (KBr): 2980, 2940, 1545, 1415, 1395, 1290, 1140, 1090, 950, 855, 725 cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4,16). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): δ = 7,97–7,93 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,47–7,44 (m, 3 H, Aromaten-H), 3,26 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3,00 (q, ³J = 7,4 Hz; 2 H, CH₂–CH₃), 1,17 (t, ³J = 7,4 Hz; 3 H, CH₃–CH₃). MS (100 eV, 155°C): m/z (%) = 272 (2, M^+), 243 (2, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 211 (21, $M^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 180 (14), 141 [88, $M^+ - \text{NC}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{NMe}_2)$], 131 (21, $M^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 77 (100, C_6H_5^+), 71 (86), 69 (13), 51 (36), 44 (35, NMe_2^+), 42 (19).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (272,39). Ber. C 48,50 H 5,92 N 10,28 S 23,54.

Gef. C 48,73 H 5,88 N 10,55 S 23,26.

N-[(Dimethylamino)(*tert*-butylmercapto)methylen]-benzol-sulfonamid (**3b**)

Zu einer Lösung von 1,73 g (5 mmol) **1b** in 50 ml wasserfreiem Ether gibt man langsam eine Lösung von 628 mg (5,5 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Ether. Nach mehrmaligem stärkeren Begasen mit Argon (zur Vertreibung des gebildeten Mercaptans) rührt man die Lösung noch 2 d und engt anschließend auf ca. 10 ml Flüssigkeitsvolumen ein. Der gebildete Niederschlag des 1-Azadiens **4b** wird abgesaugt, das Filtrat im Vak. eingengt, Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, farblose Kristalle. Ausb.: 615 mg (41%). Schmp.: 80 °C. IR (KBr): 3 065, 2 990, 2 940, 1 535, 1 450, 1 405, 1 300, 1 285, 1 145, 1 090, 945, 850, 770, 725, 700 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 253 nm (4,13). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,99 – 7,91 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,53 – 7,41 (m, 3 H, Aromaten-H), 3,31 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1,31 [s, 9 H, C(CH₃)₃]. ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): δ = 165,0 (s, C=N), 144,4 (s, C-1'), 131,3 (d, C-4'), 128,4 (d, C-3'), 126,4 (d, C-2'), 51,3 [s, C(CH₃)₃], 42,4 [q, N(CH₃)₂], 30,7 [q, C(CH₃)₃]. MS (100 eV, 100 °C): *m/z* (%) = 244 (5, M⁺-C₄H₈), 211 (9, M⁺-SC₄H₉), 200 (2, 141 [41, M⁺-NC(SC₄H₉)(NMe₂)], 110 (50), 102 (10), 77 (95, C₆H₅⁺), 71 (100), 57 (47), 51 (25), 44 (27, NMe₂⁺), 41 (33).

C₁₃H₂₀N₂O₂S₂ (300,45). Ber. C 51,97 H 6,71 N 9,32 S 21,34.
Gef. C 52,23 H 6,60 N 9,53 S 21,00.

N-[(Dimethylamino)(ethylmercapto)methylen]-(4-chlor)benzolsulfonamid (**3c**)

Zu einer Lösung von 3,24 g (10 mmol) **1c** in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man bei Raumtemp. innerhalb 1 h eine Lösung von 1,14 g (10 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether. Nach beendeter Zugabe läßt man die sich bildende Suspension 1 d bei Raumtemp. rühren, engt im Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Ether aus. Kristalle werden abgetrennt, aus Ether umkristallisiert; farblose Kristalle. Aus dem Filtrat konnte das 1-Azadien **4c** abgetrennt werden. Ausb.: 1,38 g (45%). Schmp. 74 – 75 °C. IR (KBr): 3 080, 2 980, 2 935, 1 580, 1 550, 1 450, 1 415, 1 400, 1 300, 1 270, 1 140, 1 090, 850, 750 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 257 nm (4,08). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7,87 (d, ³J = 8,6 Hz; 2 H, AA'BB'), 7,42 (d, ³J = 8,6 Hz; 2 H, AA'BB'), 3,25 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 3,01 (q, ³J = 7,4 Hz; 2 H, CH₂-CH₃), 1,19 (t, ³J = 7,4 Hz; 3 H, CH₂-CH₃). MS (100 eV, 130 °C): *m/z* (%) = 308 (0,8), 307 (0,7), 306 (2, M⁺), 280 (0,7), 279 (0,6), 278 (2, M⁺-C₂H₄), 247 (10), 245 (26, M⁺-SC₂H₅), 216 (5), 214 (15), 177 (52), 175 [87, M⁺-NC(S_{Et})(NMe₂)], 131 (26, M⁺-SO₂C₆H₄Cl), 113 (72), 111 (91, ClC₆H₄⁺), 87 (23), 75 (53), 71 (100), 69 (61), 61 (35), 51 (63), 46 (26), 44 (87, NMe₂⁺), 42 (85).

C₁₁H₁₅ClN₂O₂S₂ (306,84). Ber. C 43,06 H 4,93 N 9,13 Cl 11,55 S 20,90.
Gef. C 43,02 H 4,97 N 9,02 Cl 11,50 S 20,54.

N-[(Dimethylamino)(ethylmercapto)methylen]-(4-methyl)benzolsulfonamid (**3d**)

Eine Lösung von 1,02 g (5 mmol) **1d** in 20 ml wasserfreiem Toluol wird innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 628 mg (5,5 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Toluol versetzt, 2 d bei Raumtemp., 1 d bei 60 – 70 °C gerührt und anschließend im Vak. eingengt; aus Aceton farblose Kristalle. Ausb.: 978 mg (55%). Schmp.: 82 °C. IR (KBr): 2 980, 2 935, 1 600, 1 550, 1 450, 1 415, 1 400, 1 300, 1 280, 1 140, 1 085, 850, 675 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 258 nm (4,24). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,82 (d, ³J = 8,2 Hz; 2 H; 2 H, AA'BB'), 7,23 (d,

$^3J = 8,2$ Hz; 2 H, AA'BB'), 3,25 [s, 3 H, N(CH₃)₂], 3,00 (q, $^3J = 7,4$ Hz; 2 H, CH₂CH₃), 2,40 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 1,17 (t, $^3J = 7,4$ Hz; 3 H, CH₂CH₃). MS (100 eV, 70 °C): m/z (%) = 286 (6, M⁺), 258 (2, M⁺-C₂H₄), 225 (17, M⁺-SC₂H₅), 194 (19), 155 [100, M⁺-NC(SET)(NMe₂)], 131 (17, M⁺-SO₂C₆H₄Me), 124 (13), 91 (95, C₆H₄Me⁺), 71 (54), 65 (16), 44 (19, NMe₂⁺).

C₁₂H₁₈N₂O₂S₂. (286,42). Ber. C 50,32 H 6,33 N 9,78 S 22,39.
Gef. C 50,45 H 6,30 N 9,63 S 21,89.

N-[(Dimethylamino)(*tert*-butylmercapto)methylen]-ebnzamid (**3e**)

Zu einer Lösung von 3,09 g (10 mmol) **1e** in 30 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 314 mg (2,75 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem Toluol. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt 1 d unter gelegentlichen stärkerem Begasen mit Argon zur Vertreibung des gebildeten Mercaptans. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. aus Aceton umkristallisiert, farblose Kristalle. Ausb.: 1,66 g (63%). Schmp.: 114–116 °C. IR (KBr): 3 010, 2 970, 2 930, 1 610, 1 550, 1 425, 1 380, 1 325, 800, 745, 655 cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 274 nm (4,17). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8,18–8,07 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,45–7,37 (m, 3 H, Aromaten-H), 3,11 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 1,54 [s, 9 H, C(CH₃)₃]. MS (100 eV, 40 °C): m/z (%) = 264 (0,2, M⁺), 208 (52, M⁺-C₄H₈), 207 (42), 175 (3, M⁺-SC₄H₆), 164 (4), 131 (5), 105 (100, OCC₆H₅⁺), 77 (45, C₆H₅⁺), 71 (21), 57 (10), 45 (13), 44 (25, NMe₂⁺), 41 (11).

C₁₄H₂₀N₂OS (264,39). Ber. C 64,60 H 7,62 N 10,60 S 12,13.
Gef. C 63,53 H 7,69 N 10,46 S 12,02.

N-[(Ethylmercapto)(phenylamino)methylen]-benzolsulfonamid (**6a**)

Eine Lösung von 3,57 g (15 mmol) *N*-Benzolsulfonyl-isocyaniddichlorid (**5a**) in 125 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei –50 °C tropfenweise mit 1,11 ml (15 mmol) Ethylmercaptan sowie 9,1 ml (16 mmol) einer 1,76 *N* *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt und 12 h bei –50 bis –40 °C gerührt. Man läßt die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. erwärmen, rührt 40 min, gibt eine Lösung von 2,79 g (30 mmol) Anilin in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran dazu, filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel im Vak.; Rückstand aus Ether/Cyclohexan farblose Kristalle. Ausb.: 2,31 g (48%). Schmp.: 81 °C. IR (KBr): 3 255, 3 080, 2 980, 1 550, 1 450, 1 385, 1 325, 1 285, 1 145, 1 090, 840, 750, 730, 690 cm⁻¹. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9,77 (s, breit; 1 H, NH; H/D-Austausch), 8,02–7,98 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,58–7,24 (m, 8 H, Aromaten-H), 2,93 (q, $^3J = 7,4$ Hz; 2 H, CH₂-CH₃), 1,17 (t, $^3J = 7,4$ Hz; 3 H, CH₂-CH₃). MS (100 eV, 85 °C): m/z (%) = 320 (14, M⁺), 259 (5, M⁺-SC₂H₅), 258 (5, M⁺-HSC₂H₅), 233 (3), 228 (8, M⁺-HNC₆H₅), 179 (28, M⁺-SO₂C₆H₅), 141 [87, M⁺-NC(SET)-(NHPh)], 119 (26), 118 (16), 92 (16), 77 (100, C₆H₅⁺), 65 (13), 51 (13).

C₁₅H₁₆N₂O₂S₂ (320,44). Ber. C 56,23 H 5,03 N 8,74.
Gef. C 56,47 H 4,84 N 8,61.

N-[(*tert*-Butylmercapto)(phenylamino)methylen]-benzolsulfonamid (**6d**)

Zu einer Lösung von 2,38 g (10 mmol) **5b** in 125 ml wasserfreiem Ether tropft man langsam bei –40 °C eine Lösung von 902 mg (10 mmol) *tert*-Butylmercaptan

sowie 7,1 ml einer 1,55 N (11 mmol) *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung in 40 ml wasserfreiem Ether, rührt 12 h bei -40 bis -35 °C, läßt anscheinend langsam auf Raumtemp. erwärmen und versetzt mit einer Lösung von 1,86 g (20 mmol) Anilin in 20 ml wasserfreiem Ether. Nach 30 min Rühren wird das vom entstandenen Niederschlag getrennte Filtrat im Vak. eingeengt, aus Ether umkristallisiert; farblose Kristalle. Ausb.: 2,15 g (62%). Schmp.: $128-129$ °C. IR (KBr): 3 270, 3 060, 2 970, 2 930, 1 550, 1 450, 1 390, 1 320, 1 275, 1 135, 1 080, 830, 715 cm^{-1} . UV (CH_3OH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 242 nm (4,24). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 9,66 (s, breit; 1 H, NH; H/D-Austausch), 8,06–7,95 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,60–7,15 (m, 8 H, Aromaten-H), 1,42 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): δ = 169,1 (s, C=N), 142,4 (s, C-1'), 135,8 (s, C-1''), 132,3 (d, Aromaten-C), 129,3 (d, Aromaten-C), 128,8 (d, Aromaten-C), 128,2 (d, Aromaten-C), 127,2 d, Aromaten-C), 126,2 (d, Aromaten-C), 50,4 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30,0 (q, CH_3). MS (100 eV, 110 °C): m/z (%) = 348 (8, M^+), 292 (9, $M^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 259 (3, $M^+-\text{SC}_4\text{H}_9$), 258 (5, $M^+-\text{HSC}_6\text{H}_5$), 228 (40, $M^+-\text{HNC}_6\text{H}_5$), 227 (16), 200 (7, 292- HNC_6H_5), 150 (11), 141 (40, $M^+-\text{NC}(\text{SEt}) = (\text{NHPh})$], 119 (62), 118 (47), 110 (58), 93 (54), 77 (100, C_6H_5^+), 65 (33), 57 (62), 51 (41), 41 (46).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (348,53). Ber. C 58,60 H 5,78 N 8,04 S 18,40.
Gef. C 58,74 H 5,80 N 8,17 S 18,26.

N-[(*tert*-Butylmercapto)(phenylamino)methylen]-benzamid (**6c**)

Zu einer Lösung von 2,02 g (10 mmol) *N*-Benzoyl-isocyanid-dichlorid (**5c**) in 125 ml wasserfreiem Ether tropft man innerhalb 90 min bei -30 °C die Lösung von 902 mg (10 mmol) *tert*-Butylmercaptan sowie 7,4 ml (11 mmol) einer 1,48 N *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung, rührt 12 h bei -30 bis -25 °C, läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, versetzt mit einer Lösung von 1,86 g (20 mmol) Anilin in 20 ml wasserfreiem Ether, rührt weitere 30 min und filtriert den gebildeten Niederschlag ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak., aus Ether farblose Kristalle. Ausb.: 1,74 g (56%). Schmp.: 127 °C. IR (KBr): 3 010, 2 975, 2 925, 1 600, 1 565, 1 530, 1 450, 1 355, 1 275, 1 170, 695, 650 cm^{-1} . UV (CH_3OH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 240 (3,99), 280 nm (4,23). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 13,07 (s, breit); 1 H, NH; H/D-Austausch), 8,29–8,26 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,52–7,25 (m, 8 H, Aromaten-H), 1,68 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. MS (100 eV, 90 °C): m/z (%) = 313 (3, $M^+ + 1$), 312 (7, M^+), 257 (21), 256 (48, $M^+-\text{C}_4\text{H}_8$), 255 (16), 224 (9), 223 (21, $M^+-\text{SC}_4\text{H}_9$), 197 (6), 164 (7), 135 (14), 105 (100, OCC_6H_5^+), 93 (24), 77 (49), 57 (8), 51 (7).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$. (312,43). Ber. C 69,20 H 6,45 N 8,97 S 10,26.
Gef. C 69,15 H 6,53 N 9,02 S 10,20.

N-{[(2,2-Bis-dimethylamino)ethenyl](hydroxy)methylen}-benzamid (**8**)

Zu einer Lösung von 1,14 g (10 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether gibt man bei -78 °C eine Lösung von 2,03 g (20 mmol) Triethylamin in 5 ml wasserfreiem Ether und tropft anschließend langsam eine Lösung von 2,02 g (10 mmol) **7**, rührt 1 h und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen; man filtriert ab und wäscht mit 25 ml wasserfreiem Ether nach. Den Filtrationsrückstand löst man in 100 ml Methylenchlorid und schüttelt dreimal mit 25 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat sicc. getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der aus dem mit 8 ml Aceton versetzten Rückstand ausgefallene Niederschlag wird aus Aceton umkristallisiert; gelbe Kristalle. Ausb.: 679 mg

(26%), Schmp.: 160–162 °C (Zers.). IR (KBr): 3 250–3 050, 2 960, 2 900, 1 675, 1 630, 1 530, 1 465, 1 430, 1 395, 1 265, 1 185, 1 030, 710 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 229 (4,20), 260 (sh, 3,92), 322 nm (4,27). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8,27 (s, breit, konzentrationsabhängig; 1 H, NH), 7,37–7,63 (m, 2 H, Aromaten-H), 5,53 (s, 1 H, CH), 2,94 (s, 12 H, N(CH₃)₂). MS (100 eV, 210 °C): *m/z* (%) = 262 (2), 261 (49, M⁺), 244 (17, M⁺-OH), 218 (5), 217 (7, M⁺-NMe₂), 192 (9), 141 (29), 140 (66), 125 (22), 105 (73), 98 (59), 97 (63), 87 (100), 82 (79), 77 (98), 72 (96), 69 (85), 44 (48).

C₁₄H₁₉N₃O₂ (261,37). Ber. C 64,34 H 7,32 N 16,08.

Gef. C 64,60 H 7,02 N 16,45.

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-benzolsulfonamid (**10a**)

Eine Suspension von 1,57 g (10 mmol) Benzolsulfonamid **9a** in 150 ml wasserfreiem Ether wird bei Raumtemp. während 1 h mit einer Lösung von 1,26 g (11 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether versetzt, 10 h bei Raumtemp. gerührt und im Vak. eingengt; löst den Rückstand in 100 ml Methylenchlorid und schüttelt die Lösung zweimal mit 30 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat sicc. getrocknet, abfiltriert und im Vak. wird das Lösungsmittel entfernt; aus Methanol farblose Kristalle. Ausb.: 581 mg (26%). Schmp.: 72 °C. IR (KBr): 3 070, 2 940, 1 580, 1 430, 1 405, 1 255, 1 140, 1 090, 850, 730, 700, 620 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 240 nm (4,27). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,98–7,87 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,49–7,43 (m, 3 H, Aromaten-H), 3,07 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2,46 (s, 3 H, CH₃). MS (100 eV, 500 °C): *m/z* (%) = 226 (4, M⁺), 186 (5), 179 (7), 178 (4), 158 (5), 159 (5), 141 [13, M⁺-NC(Me)(NMe₂)], 128 (4), 85 (39, M⁺-SO₂C₆H₅), 77 (58, C₆H₅⁺), 44 (100, NMe₂⁺).

C₁₀H₁₄N₂O₂S (226,30). Ber. C 53,08 H 6,24 N 12,38 S 14,17.

Gef. C 53,08 H 6,23 N 12,45 S 14,21.

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-(4-methyl)benzolsulfonamid (**10b**)

Aus 1,71 g (10 mmol) *p*-Toluolsulfonamid (**9b**) in 150 ml wasserfreiem Ether und 1,26 g (11 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether analog **10a**; aus Ethanol farblose Nadeln. Ausb.: 1,63 g (68%). Schmp. 121 °C. IR (KBr): 2 940, 1 580, 1 440, 1 410, 1 260, 1 140, 1 095, 855, 830, 690 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 240 nm (4,32). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,80 (d, ³J = 8,1 Hz; 2 H, AA'BB'), 7,23 (d, ³J = 8,1 Hz; 2 H, AA'BB'), 3,07 [s, 3 H, N(CH₃)₂], 2,45 (s, 3 H, CH₃), 2,39 (s, 3 H, Aryl-CH₃). MS (100 eV, 150 °C): *m/z* (%) = 240 (9, M⁺), 225 (1, M⁺-Me), 156 (5), 155 [17, M⁺-NC(Me)(NMe₂)], 105 (5), 92 (11), 91 (57, MeC₆H₄⁺), 85 (59, M⁺-SO₂C₆H₄Me), 65 (14), 44 (100, NMe₂⁺).

C₁₁H₁₆N₂SO₂ (240,40). Ber. C 54,96 H 6,71 N 11,65 S 13,34.

Gef. C 55,01 H 6,61 N 11,70 S 13,54.

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-(4-chlor)benzolsulfonamid (**10c**)

Zu einer Lösung von 1,14 g (6 mmol) *p*-Chlorbenzolsulfonamid (**9c**) in 60 ml wasserfreiem Dioxan wird bei Raumtemp. im Verlauf von 90 min eine Lösung von 0,8 g (7 mmol) **2** in 30 ml wasserfreiem Dioxan getropft. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. engt man die Lösung im Vak. ein und kristallisiert zweimal aus

Ethanol um, farblose Kristalle. Ausb.: 1,1 g (70%). Schmp.: 97–98 °C. IR (KBr): 2950, 1575, 1445, 1400, 1300, 1140, 1090, 850, 760, 625 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 241 nm (4,32). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,87 (d, ³J = 8,8 Hz; 2H, AA'BB'), 7,41 (d, ³J = 8,8 Hz; 2H, AA'BB'), 3,11 [s, 3H, N(CH₃)₂], 3,06 [s, 3H, N(CH₃)₂], 2,50 (s, 3H, CH₃). MS (100 eV, 400 °C): m/z (%) = 262 (0,7), 260 (2, M⁺), 177 (2), 175 [7, M⁺-NC(Me)(NMe₂)], 113 (6), 111 (19, ClC₆H₄⁺), 85 (25, M⁺-SO₂-C₆H₄Cl), 75 (8), 44 (100, NMe₂⁺).

C₁₀H₁₃ClN₂O₂S (260,74). Ber. C 46,07 H 5,03 N 10,74 Cl 13,60 S 12,30.
Gef. C 45,99 H 4,91 N 10,84 Cl 14,15 S 12,37.

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-(4-amino)benzolsulfonamid (**10d**)

Zu einer Suspension von 1,72 g (10 mmol) *p*-Aminobenzolsulfonamid (**9d**) in 150 ml wasserfreiem Ether tropft man im Verlauf von 2 h bei Raumtemp. eine Lösung von 1,26 g (11 mmol) **2** in 100 ml wasserfreiem Ether. Das Reaktionsgemisch wird 2 d bei Raumtemp. gerührt und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand dreimal aus Ethanol umkristallisiert; farblose Kristalle. Ausb.: 624 mg (26%). Schmp.: 134–136 °C (Zers.). IR (KBr): 3480, 3360, 1600, 1570, 1500, 1440, 1410, 1240, 1130, 1090, 850, 840, 700 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 234 (4,14), 266 nm (4,34). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,67 (d, ³J = 8,8 Hz; 2H, AA'XX'), 6,63 (d, ³J = 8,8 Hz; 2H, AA'XX'), 4,10 (s, breit, 2H, NH₂), 3,05 [s, 6H, N(CH₃)₂], 2,43 (s, 3H, CH₃). MS (100 eV, 180 °C): m/z (%) = 242 (12), 241 (72, M⁺), 157 (23), 156 [28, M⁺-NC(Me)(NMe₂)], 140 (17), 108 (30), 92 (56, C₆H₄NH₂⁺), 85 (55, M⁺-SO₂C₆H₄NH₂), 65 (27), 44 (100, NMe₂⁺).

C₁₀H₁₅N₃O₂S (241,31). Ber. C 49,77 H 6,27 N 17,41 S 13,29.
Gef. C 49,40 H 6,40 N 17,75 S 13,12.
Ber. 241,0885.
Gef. 241,0885 (massenspektrometr.).

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-methansulfonamid (**10e**)

Aus 1,92 g (20 mmol) Methansulfonamid (**9e**) in 150 ml wasserfreiem Ether und 2,52 g (22 mmol) **2** in 100 ml wasserfreiem Ether erhält man analog **10c** durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln. Ausb.: 1,60 g (49%). Schmp. 95 °C. IR (KBr): 3040, 2940, 1570, 1440, 1260, 1125, 1005, 985, 850, 750 cm⁻¹. UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 230 nm (4,18). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3,11 [s, 3H, N(CH₃)₂], 3,06 [s, 3H, N(CH₃)₂], 3,00 (s, 3H, SO₂-CH₃), 2,50 (s, 3H, C-CH₃). MS (100 eV, 20 °C): m/z (%) = 164 (8, M⁺), 149 (2, M⁺-Me), 133 (1), 120 (1, M⁺-NMe₂), 108 (8), 85 (24, M⁺-MeSO₂), 79 [22, M⁺-NC(Me)(NMe₂)], 69 (6), 56 (25), 44 (100).

C₅H₁₂N₂O₂S (164,22). Ber. C 36,57 H 7,37 N 17,06 S 19,52.
Gef. C 36,88 H 7,44 N 17,42 S 19,44.

6-Amino-4-chlor-benzo-1,3-bis-*N*-(1'-dimethylaminoethyliden)sulfonamid (**12**)

Zu einer Suspension von 857 mg (3 mmol) 6-Amino-4-chlorbenzol-1,3-disulfonamid (**11**) in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 856 mg (7,5 mmol) **2** in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid, rührt 2 d bei Raumtemp., erhitzt 3 d unter Rückfluß, filtriert ab und engt das Filtrat im Vak. ein. Der Rückstand dreimal aus Methanol farblose Kristalle.

Ausb.: 198 mg (16%), Rohausb.: 572 mg (45%). Schmp.: 226–228 °C (Zers.). IR (KBr): 3 460, 3 365, 2 940, 1 630, 1 575, 1 500, 1 430, 1 400, 1 270, 1 160, 1 120, 1 010, 845. UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 220 (4,41), 240 (4,40), 264 (4,17), 312 nm (3,46). ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8,51 (s, 1 H, H 2), 6,76 (s, 1 H, H 5), 5,39 (s, 2 H, NH₂), 3,10 [s, 12 H, N(CH₃)₂], 2,47 (s, 3 H, CH₃), 2,44 (s, 3 H, CH₃). MS (100 eV, 210 °C): m/z (%) = 425 (4), 423 (9, M^+), 381 (1), 379 (3, M^+ -NMe₂), 338 (0,5, M^+ -Me₂), 338 [0,5, M^+ -NC(CH₃)(NMe₂)], 277 (3), 275 (10), 231 (2, 275-NMe₂), 189 (4), 164 (3), 133 (2), 127 (2), 125 (5), 87 (9), 86 (4), 85 (6), 84 (4), 73 (5), 71 (4), 69 (3), 64 (6), 57 (7), 49 (8), 45 (49), 44 (100, NMe₂⁺), 42 (29).

C₁₄H₂₂ClN₅O₄S₂ (423,94). Ber. C 39,66 H 5,23 N 16,20 Cl 8,36 S 15,13.

Gef. C 39,09 H 5,02 N 16,38 Cl 8,40 S 15,06.

Ber. 423,0802.

Gef. 423,0801 (massenspektrometr.).

N-(1-Dimethylamino-ethyliden)-benzamid (**14**)

Zu einer Suspension von 1,21 g (10 mmol) Benzamid (**13**) in 50 ml wasserfreiem Ether gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 1,14 g (10 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether, rührt 2 h, engt die Lösung im Vak. auf ca. 50 ml ein und kühlt auf –78 °C ab. Der ausgefallene Niederschlag wird dreimal aus wasserfreiem Ether bei –78 °C ausgefroren; farblose Kristalle. Ausb.: 710 mg (38%). Schmp. 47 °C. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8,19–8,25 (m, 2 H, Aromaten-H), 7,45–7,37 (m, 3 H, Aromaten-H), 3,09 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2,31 (s, 3 H, CH₃). MS (100 eV, 30 °C): m/z (%) = 190 (27, M^+), 189 (7), 147 (6), 146 (3, M^+ -NMe₂), 113 (70), 105 (88, PhCO⁺), 77 (100, C₆H₅⁺), 62 (22), 51 (39), 44 (72), 42 (49).

C₁₁H₁₄N₂O (190,25). Ber. C 69,45 H 7,42 N 14,72.

Gef. C 69,73 H 7,43 N 14,79.

Literatur

- ¹ Klotz U. J., Dissertation, Universität Heidelberg, 1984.
- ² Neidlein R., Klotz U. J., Arch. Pharmaz., im Druck.
- ³ Neidlein R., Klotz U. J., Chemiker-Ztg., im Druck.
- ⁴ Neidlein R., Klotz U. J., Z. Naturforschg., im Druck.
- ⁵ Neidlein R., Klotz U. J., Chem. Ber., im Druck.
- ⁶ Gompper R., Elser W., Liebigs Ann. Chem. **725**, 64 (1969); Liebigs Ann. Chem. **725**, 73 (1969).
- ⁷ Wolf U., Dissertation, Universität München, 1978.
- ⁸ Weingarten H., Edlmann N. K., J. Org. Chem. **32**, 3293 (1967).