

REAKTIONEN MIT N-SULFINYLVERBINDUNGEN,
 4. Mitteilung ¹⁾: Benzothiadiazine aus N-Sulfinyl-
 sulfonamiden und N-Arylamidinen

Günter Kreße, Christoph Seyfried und Achim Trede
 aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen
 Hochschule München

(Received 6 August 1965; in revised form 9 September 1965)

N-Sulfinylsulfonamide reagieren schon bei Zimmertemperatur über-
 raschend glatt mit N-Aryl-substituierten Amidinen. Dabei entstehen
 die 1-N-Arylsulfonylimide der 2H-1.2.4-Benzothiadiazine in oft über
 90%iger Ausbeute. Statt der Amidine lassen sich auch ähnlich gebaute
 Verbindungen einsetzen, z.B. N-Aryl-guanidine, -isothioharnstoffe;
 diese geben die 3-heterosubstituierte Benzothiadiazine (Tab. 1)

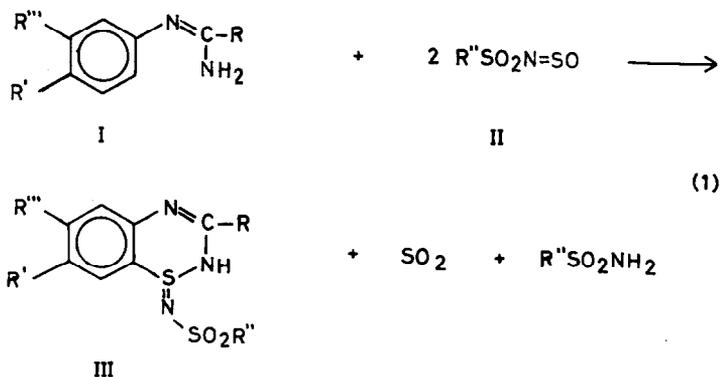
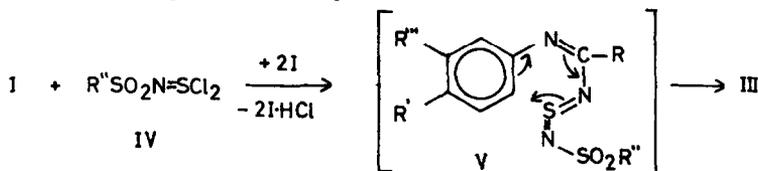


TABELLE 1

	R	R'	R''	R'''	Ausbeute	Smp.
III a	C ₆ H ₅	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	95%	208-208.5 (Zers.)
b	C ₆ H ₅	Cl	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	79%	179-180 "
c	(p)ClC ₆ H ₄	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	96%	210-210.5 "
d	C ₆ F ₅	H	CH ₃	H	86%	177-178 "
e	CH ₃	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	40%	183 "
f	C ₆ F ₅	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	NO ₂	34%	206-208 "
g	C ₆ F ₅ NH	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	90%	195-196.5 "
h	CH ₃ O	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	81%	198-199 "
i	CH ₃ S	H	(p)CH ₃ C ₆ H ₄	H	77%	170 "

Läßt man I und II im Molverhältnis 1:1 aufeinander einwirken, so entsteht ebenfalls nur III, die Hälfte des eingesetzten Amidins wird zurückerhalten. Die große Leichtigkeit, mit der der aromatische Kern angegriffen wird, ist besonders bemerkenswert; auch starke Elektronenacceptoren (NO₂ in p-Stellung, SO₂NH₂ in m-Stellung zur Angriffsstelle) verhindern die Reaktion nicht.

Ebenso wie die II reagieren die Arylsulfonyliminoschwefeldichloride IV, hierbei ist nur 1 Mol IV pro Mol Amidin notwendig, wenn die entstehende HCl durch eine zugesetzte Base gebunden wird.



Aehnlich wie bei der Umsetzung von IV mit primären aromatischen Aminen²⁾ ist auch hier zunächst die Bildung eines Schwefeldiimids (V) anzunehmen. Dieses ist aber offensichtlich instabil und geht unter Valenzisomerisierung und Protonenwanderung in das stabile Benzothiadiazin über. Für die Isomerisierung von Imidoylisothiocyanaten zu Chinazolinthionen

wurde kürzlich ein analoger Mechanismus vorgeschlagen³⁾. Die Umsetzung ist dann einer innermolekularen, "polaren" Diensynthese vergleichbar.

Es liegt nahe, auch bei Reaktion (1) V als Zwischenprodukt anzunehmen, hierfür spricht auch, daß N-Phenyl-N'-methyl-benzamidin nicht nach (1) zum methylsubstituierten Benzothiadiazin reagiert: Hier ist die Bildung eines Schwefeldiimids ohne Bruch einer C-N-Bindung nicht denkbar.

Durch Solvolyse der III mit Eisessig, Ameisensäure oder Schwefelsäure entstehen die 2H-1.2.4-Benzothiadiazin-1-oxide VII (Tab. 2).

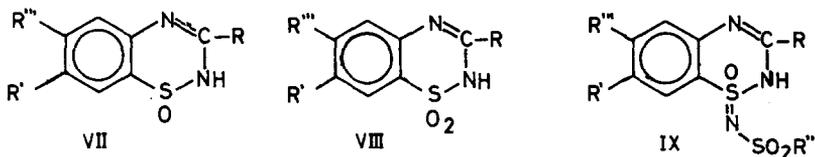


TABELLE 2

	R	R'	R'''	Ausbeute	Smp.
VII a	C ₆ H ₅	H	H	85%	250-252 (Zers.)
b	C ₆ H ₅	Cl	H	63%	237-237.5 "
c	(p)ClC ₆ H ₄	H	H	79%	260-261 "
d	C ₆ H ₅	Br	H	50%	239-239.3 "
e	C ₆ H ₅	SO ₂ NH ₂	H	66%	274-275 "
f	C ₆ H ₅	H	NO ₂	90%	259-262 "
g	CH ₃	H	H	90-95%	245-246 "
h	(CH ₃) ₂ N	H	H	90	250-251 "
i	CH ₃ O	H	H	78	184-186 "
j	CH ₃ S	H	H	86	205 "

Die Struktur der III wurde bewiesen durch Oxidation der VII mit H₂O₂ in Eisessig. Dabei entstehen die bekannten 2H-1.2.4-Benzothiadiazin-1.1-dioxide VIII.

Die Reduktion der VII mit Zink und Eisessig verläuft anomal; unter

Ringverengung entstehen Benzthiazole.

Durch Oxidation der III mit alkalischem Permanganat werden die Sulf-oximinanaloga IX (Tab.3), $R' = R'' = H$, erhalten.

Tabelle 3

	R	R''	Ausbeute	Smp.
IX	a C_6H_5	(p) $CH_3C_6H_5$	29%	248-250 (Zers.)
	b (p) ClC_6H_4	C_6H_5	70%	268-269 (Zers.)

Ueber Mechanismus und Anwendungsbreite dieser Umsetzungen werden wir später eingehend berichten.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1) 3.Mitt.vgl.G.Kresze, A.Horn, R.Philippson, A.Trede

Chem.Ber. im Druck

2) E.S.Levtschenko und A.W.Kirsanow, Zhur.organ.Chimii, 1, 300 (1965)

3) H.M.Blatter und H.Lukaszewski, Tetrahedron Letters (London)

15, 855 (1964)