

ÜBER DIE BILDUNG VON THIOKETON-S,S-DIOXYDEN
 AUS SEK. SULFOCHLORIDEN

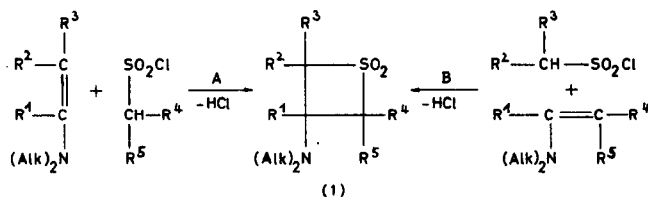
G. Opitz und K. Rieth

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 8 September 1965)

Die Bildung von Thioketon-S,S-dioxyden aus sek. Sulfochloriden durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin läßt sich in Acetonitril bei -40°C mit Hilfe von Cycloadditions-partnern indirekt nachweisen. Aus 1-Pyrrolidino-2-methylpropen-(1) erhält man mit Propan-2-sulfochlorid 85% 3-Pyrrolidino-2.2.4.4-tetramethyl-thietan-1.1-dioxyd (1a), mit Cyclohexansulfochlorid 72% 3-Pyrrolidino-2.2-dimethyl-4.4-pentamethylen-thietan-1.1-dioxyd (1b). Der Befund, daß Pyrrolidinomethylen-cyclohexan mit Propan-2-sulfochlorid ebenfalls (1b) [Misch-Fp = 122°C] liefert, beweist die Konstitution.

Analoge Reaktionen von Enaminen aus Isobutanal, 2-Äthylbutanal, Propanal, Butanal und Cyclopentanon mit in situ erzeugte Thioacetone- bzw. Thiocyclohexanon-S,S-dioxyd führen zu den Vierringsulfonen (1c) - (1h).



	(Alk) ₂ N	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Weg	Ausb. [%]	Fp [°C] unkorr.
(1a)	Pyrrolidino	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		85	111
(1b)	Pyrrolidino	H	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₅		A	72	122-123
(1b)	Pyrrolidino	H	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₅		B	77	122-123
(1c)	Piperidino	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		70	86-87
(1d)	Morpholino	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		10	136-137
(1e)	Pyrrclidino	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	A	76	72-73
(1f)	Piperidino	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	A	52[*]	60-61
(1g)	Morpholino	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	A	24[*]	76-77
(1h)	Morpholino	(CH ₂) ₃		H	(CH ₂) ₅		A	53[*]	117-118
[*] neben Acylierungsprodukt									

Überträgt man die Bedingungen auf entsprechende Umsetzungen mit Methansulfochlorid, so treten Komplikationen ein, über die später berichtet wird. Andererseits sind die für Ringschlüsse mit Methansulfochlorid günstigen Bedingungen (Äther, Dioxan oder Benzol bei 20° C oder Siedetemperatur) für die Darstellung von (1a) - (1h) ungeeignet.