

REAKTIONEN MIT N-SULFINYLVERBINDUNGEN, V.(1):

Bis-N-sulfonylsulfodiimide

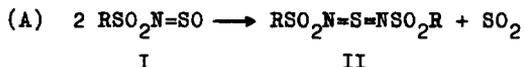
W. Wucherpfennig und G. Kreße

Organisch-chemisches Institut der

Technischen Hochschule München

(Received 8 February 1966)

In letzter Zeit ist mehrfach (2-8) über die Darstellung von organischen Derivaten des Sulfodiimids  $RN=S=NR$  berichtet worden. Wir fanden jetzt einen neuen, einfachen Weg zu dieser Verbindungsklasse: Aus N-Sulfinylsulfonamiden entstehen beim Erhitzen, zweckmäßig in Gegenwart von Ansolvosäuren wie  $AlCl_3$  oder, besser noch, von Basen Bis-N-sulfonylsulfodiimide:



Am Beispiel des N-Sulfinylmethansulfonamids ( $R=CH_3$ ) wurde die Reaktion (A) näher untersucht. Beim Erhitzen ohne Zusatz beginnt die  $SO_2$ -Entwicklung bei etwa  $165^\circ$ , bei höheren Temperaturen überwiegt die Zersetzung. Durch Zugabe steigender Mengen von wasserfreiem Aluminiumchlorid (1-7 Mol%) kann die Reaktionstemperatur auf  $125 - 100^\circ$  gesenkt werden. Da das Gemisch bei hohen Ausbeuten sehr viskos wird und beim Abkühlen erstarrt, wird die Reaktion besser in einem inerten Lösungsmittel wie Chlorbenzol durchgeführt. Lösungsmittel, die  $AlCl_3$  komplex lösen, wie Nitrobenzol oder Nitromethan, sind ungeeig-

net. Tertiäre Amine katalysieren die Reaktion A schon bei Raumtemperatur. Stark basische Amine (etwa Triäthylamin) geben in heftiger Reaktion primär einen braunroten Komplex, der langsam  $\text{SO}_2$  unter Bildung von II verliert.

Präparativ am günstigsten ist die Katalyse durch schwächere Basen wie Pyridin. Versetzt man eine Lösung von I in Benzol mit 2,5 Mol% Pyridin, so tritt sofort der Geruch nach  $\text{SO}_2$  auf. Nach 1-2 Stunden kristallisiert das schwerlösliche II aus der Lösung aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Auf diese Weise wurden die in Tabelle 1 genannten Sulfodiimide gewonnen.

TABELLE 1

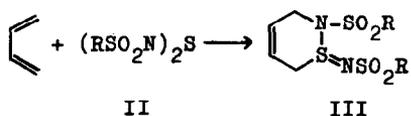
Dargestellte Sulfodiimide  $(\text{RSO}_2\text{N})_2\text{S}$ 

R	Smp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\text{CH}_3$	122 $^{\circ}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	110 $^{\circ}$
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	120 $^{\circ}$
p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	147 $^{\circ}$
p- $\text{FC}_6\text{H}_4$	129 $^{\circ}$
p- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	141 $^{\circ}$
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	160 $^{\circ}$

Die II sind hellgelbe, sehr gut kristallisierende Verbindungen. Sie sind im Gegensatz zu Diaryl- und besonders Dialkylsulfodiimiden thermisch beständig; Bis-methansulfonylsulfodiimid läßt sich bei 150 - 160 $^{\circ}$  und  $10^{-2}$  Torr destillieren. Ihre Löslichkeit ist geringer als die

der I. Die IR-Spektren der II in  $\text{CHCl}_3$  zeigen neben den Banden des Restes R die beiden  $\nu(\text{SO}_2)$ -Banden in gleicher Lage wie in den I (bei 1340-1355/cm und 1160-1175/cm). Die zu erwartenden beiden Banden des  $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$  Systems treten bei 1130-1135/cm und 1035-1055/cm auf.

Wegen ihrer stark polaren  $-N=S-$  Bindung (9) sind die II sehr reaktionsfähig. So sind sie gegen Hydrolyse äußerst empfindlich. Wie schon Levčenko (10) gezeigt hat, reagieren sie mit 1,3-Dienen bereits bei Raumtemperatur in Benzol in exothermer Reaktion zu 1-Sulfonylimino-2-sulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazinen III:



Diese Derivate sind zur Charakterisierung der II gut geeignet. Wir haben unter den genannten Bedingungen in fast quantitativer Ausbeute die in Tabelle 2 zusammengestellten III dargestellt.

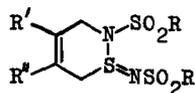
Im IR-Spektrum der III treten folgende charakteristische Banden auf:

$\nu(\text{SO}_2)$ der $>N-\text{SO}_2-$ Gruppe	1345-1370/cm
	1160-1180/cm
$\nu(\text{SO}_2)$ der $=N-\text{SO}_2-$ Gruppe	1280-1310/cm
	1120-1160/cm
$\nu(>S=N-)$	975-1010/cm

Diese Zuordnung geht aus dem Vergleich mit den Spektren der 2-Sulfonyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxide (1345-1370/cm und 1160-1175/cm) und der N-Sulfonylsulfimine (1265-1275/cm, 1115-1140/cm und 970-1010/cm) hervor.

TABELLE 2

1-Sulfonylimino-2-sulfonyl-  
3,6-dihydro-1,2-thiazine



R <sup>''</sup>	R'	R	Smp. [°C; Zers.]
H	H	CH <sub>3</sub>	174
H	H	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	151
CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	144
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	181
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	154,5
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	153
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	146
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	170
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	155
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161
Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	151
Cl	H	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	145
Cl	H	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	140
Cl	H	p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	138
Cl	H	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161
Cl	H	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	160
Cl	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	148
Cl	Cl	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	159
Cl	Cl	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	134
Cl	Cl	p-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	158
Cl	Cl	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161
Cl	Cl	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	153

## LITERATUR

- (1) IV.: G.Kreße, C.Seyfried und A.Trede, Tetr. Letters 1965, 3933
- (2) M.Goehring und G.Weis, Angew. Chemie 68, 678 (1956)
- (3) G.Leandri und P.Rebora, Gazz. chim. It. 87, 503 (1957)
- (4) R.Cramer, J. Org. Chem. 26, 3476 (1961)
- (5) E.S.Levčenko und A.V.Kirsanov, Ž. obšč. chim. 32, 2256 (1962)
- (6) B.Cohen und A.G.McDiarmid, Angew. Chemie 75, 207 (1963)
- (7) E.S.Levčenko und A.V.Kirsanov, Ž. org. chim. 1, 300 (1965)
- (8) D.H.Clemens, A.J.Bell und J.L.O'Brien, Tetr. Letters 1965, 1487
- (9) G.Kreße, A.Maschke, R.Albrecht, K.Bederke, H.P.Patzschke, H.Smalla und A.Trede, Angew. Chemie 74, 135 (1962)
- (10) E.S.Levčenko und Ja.G.Bal'on, Ž. org. chim 1, 150 (1965)