

N-(C-Azido-alkylmerkapto-methylen-)-sulfonamide

R. Neidlein und W. Haussmann

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg/Lahn

(Received 31 August 1966)

N-(C-Halogen-methylmerkapto-methylen-)-sulfonamide¹⁾ (I)
werden aus N-(Dialkylmerkapto-methylen-)-sulfonamiden
und Säurehalogeniden bzw. Halogenen erhalten. Während die
Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an N-Sulfonyl-
carbodiimide in glatter Reaktion zu C-Azido-N-sulfonyl-
formamidinen²⁾ und unter Umlagerung zu C-(N-Sulfonyl-
amino-)-tetrazolen²⁾ führte, ergaben sich Schwierigkeiten
(s. Lit.¹⁾) in (I) das Halogen mit Natriumazid gegen die
Azidgruppe auszutauschen mit dem Ziel, N-Sulfonyl-
merkapto-tetrazole zu synthetisieren.



X = Cl, Br

II a) R = C₆H₅ -

R = CH₃ - C₆H₄ -

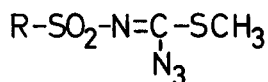
R = CH₃ -

Liess man hingegen eine konzentrierte wässrige 0,02 molare
Natriumazidlösung sowie 10 mmol des in Methylenchlorid
gelösten I mehrere Stunden unter intensivem Rühren bei
Raumtemperatur aufeinander einwirken, dann konnten die

Substanzen II a - II c - nach Trennung der beiden Phasen und Trocknen der Methylenchloridschicht über Calciumchlorid - als Oele isoliert werden. Eine Reinigung der Verbindungen erfolgte säulenchromatographisch über neutralem Aluminiumoxid, da eine Destillation im Feinvakuum infolge der Explosionsgefahr nicht durchgeführt wurde. Die IR - Spektren der Substanzen enthielten charakteristische Absorptionsbanden.

Tabelle 1: Ausbeuten und IR-Banden (Film, cm^{-1}) der

N-(C-Azido-alkylmerkpto-methylen-)-sulfonamide



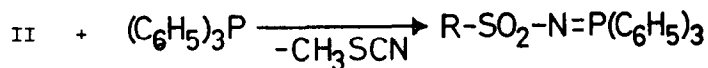
R	Ausbeute %	ν_{N_3}	$\nu_{\text{N}=\text{C}}$	ν_{SO_2}
II a C_6H_5 -	71	2151	1595	1379, 1176
II b $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ -	63	2137	1626	1374, 1170
II c CH_3 -	52	2151	1653	1366, 1172

N-Acyl- bzw. N-Sulfonyl-carbaminsäureazide reagieren mit Triphenylphosphin zu N-Acyl- bzw. N-Sulfonyl-carbamoylimino-triphenylphosphoranen (III) ³⁾.



III

Entgegen den Erwartungen lieferten jedoch äquimolare Mengen von II (30 mMol) und Triphenylphosphin (30 mMol) bei Raumtemperatur in äthanolischer Lösung die N-Sulfonyl-triphenylphosphinimine (IV):



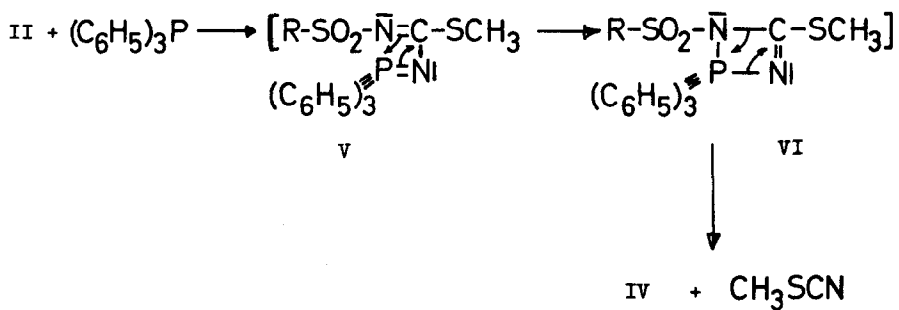
IV

IV a) R = C₆H₅ -IV b) R = CH₃-C₆H₄ -

Tabelle 2:

	R	Schmp. °C	Ausbeute %
IV a	C ₆ H ₅ -	160 - 161	95
IV b	CH ₃ -C ₆ H ₄ -	190 - 191	91

Dieser Reaktionsablauf erschien nur dann verständlich, wenn man zunächst unter N₂ - Abspaltung die Bildung der C-(N-Sulfonyl-imino-thiomethoxy-)-triphenyl-phosphinimine (V) annahm, die unter intramolekularer Umlagerung über den Vierring VI schliesslich in IV übergehen; gleichzeitig wird Methylthiocyanat abgespalten.



Alle Versuche, die postulierten Zwischenprodukte V und VI zu fassen oder nachzuweisen, sind bisher gescheitert.

N-Sulfonyl-triarylphosphinimine (IV) sind in der Literatur ^{4) - 8)}

bekannt und leicht zugänglich. Die Identität von IV wurde durch
Synthese auf anderem Wege ^{9) 10)} nämlich aus den N-Alkyl-
bzw. N-Arylsulfonylaziden und Triphenylphosphin gesichert.
Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Verbindungen hatten
diesselben physikalischen und chemischen Eigenschaften und
ausserdem waren ihre IR-Spektren völlig übereinstimmend.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband
der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen
Industrie - danken wir für die Förderung unserer
Arbeiten.

References:

- 1) R.Neidlein, W.Haussmann und E.Heukelbach, Chem. Ber. 99, 1252 (1966).
- 2) R.Neidlein und E.Heukelbach, Arch. Pharmaz. (im Druck).
- 3) R.Neidlein, Arch. Pharmaz. (im Druck).
- 4) F.G.Mann und E.J.Chaplin, J.chem. Soc.(London) 1937, 527
- 5) A.V.Kirsanov und Z.D.Nekrasova, Zh.obschei.Khim. 26, 903 (1956); C.A. 50, 14631 (1956).
- 6) L.Horner und A.Gross, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955);
L.Horner und H.Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959)
L.Horner und A.Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963)
- 7) R.Appel und A. Hauss, Chem. Ber. 93, 405 (1960)
- 8) V.J.Shevchenko, V.T.Stratienko und A.M.Pinchuk, Zh.obschei. Khim. 34, 3954 (1964); C.A. 62, 9167 (1965)
- 9) H.Staudinger und J.Meyer, Helv.chim.Acta 2, 635 (1919);
H.Staudinger und E.Hauser, Helv.chim.Acta 4, 861 (1921).
- 10) J.E.Franz und C. Osuch, Tetrahedron Letters (London) 1963, 841.