

DIENADDITIONEN VON N-SULFINYL-CARBONAMIDEN

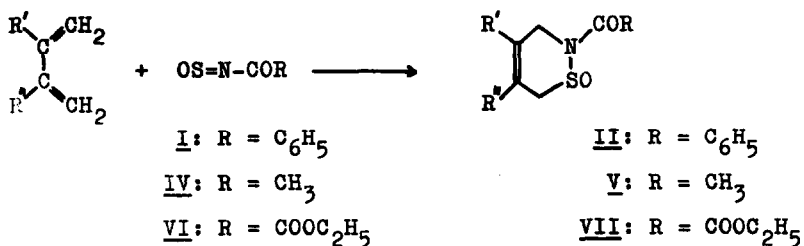
W. Wucherpfennig

Organisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München

(Received 11 May 1967)

In Analogie zu der Reaktion anderer NH_2 -Verbindungen mit SOCl_2 kann man annehmen, daß die altbekannte Bildung von Nitrilen aus Carbonamiden mit SOCl_2 (1) über intermediär auftretende N-Sulfinylcarbonamide verläuft. Kürzlich ist es in 2 Fällen gelungen, derartige N-Sulfinylcarbonamide nachzuweisen (2,3). Das eröffnete die Möglichkeit, durch Umsetzung von N-Sulfinylcarbonamiden mit Dienen zu 2-Acylderivaten des 3,6-Dihydro-1,2-thiazin-1-oxids zu gelangen.

Das thermolabile N-Sulfinylbenzamid I (2) reagiert bereits bei Raumtemperatur als Dienophil, es entstehen 2-Benzoyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-1-oxide II. Die Reaktivität von I gegen-



über substituierten Butadienen ist allerdings deutlich geringer als die der vergleichbaren N-Sulfinylsulfonamide, die

Ausbeuten an II nehmen bei Anwesenheit elektronenanziehender Substituenten im Dien stark ab. Mit 2.3-Dichlorbutadien ($R', R'' = Cl$) reagiert I nicht mehr.

TABELLE 1

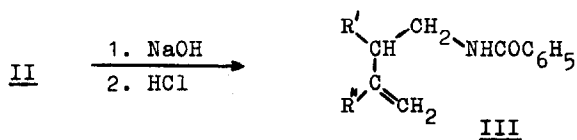
2-Benzoyl-3.6-dihydro-1.2-thiazin-1-oxide II

	R'	R''	Fp ($^{\circ}C$)	Ausb. (%) [a]
<u>IIa</u>	CH_3	CH_3	119	79
<u>IIb</u>	H	CH_3	106	44
<u>IIc</u>	H	H	100	33
<u>IIId</u>	H	Cl	99	8

[a] nach Umkristallisation aus Äthanol

Die Struktur der II folgt aus den Elementaranalysen, den IR-Spektren (in KBr: $\nu_{C=O}$ 1655-1680 cm^{-1} , ν_{C-N} 1305-1345 cm^{-1} , $\nu_{S=O}$ 1090-1105 cm^{-1}) und den NMR-Spektren (in $CDCl_3$: 2 überlappende, durch Homoallylkopplung verbreiterte AB-Systeme der Ringprotonen).

Durch Spaltung der II mit kalter 8% NaOH und Ansäuern entstehen die entsprechenden N-Buten-(3)-ylbenzamide III. Die so



aus IIb und IIId erhaltenen Verbindungen IIIb und IIIId zeigen im IR- und NMR-Spektrum die Absorptionen einer $>C=CH_2$ -Gruppe und beweisen damit die Stellung des Substituenten in IIb und IIId.

Das analog I dargestellte, bisher unbekannte N-Sulfinylacetamid IV reagiert mit Isopren zu Vb ($R' = H$, $R'' = CH_3$), Fp 83,5 $^{\circ}$;

IR (KBr): 1705, 1290, 1070 cm^{-1} .

Die aus N-Sulfinylurethan VI (3,4) mit Butadien bzw. Isopren entstehenden Verbindungen VIIc ($R^I, R^II = H$) bzw. VIIb ($R^I = H, R^II = \text{CH}_3$) sind zähe, sich am Licht dunkel färbende Flüssigkeiten, die durch Molekulardestillation bei 80-100 $^{\circ}$ gereinigt werden können; IR (Film): 1720, 1300, 1095 cm^{-1} .

Erwartungsgemäß addiert auch N.N'-Bis-(äthoxycarbonyl)-schwefeldiimid (3) leicht Diene. Mit Butadien entstand 1-Äthoxycarbonylimino-2-äthoxycarbonyl-3.6-dihydro-1.2-thiazin VIII, Fp 97 $^{\circ}$; IR (KBr): 1725 u. 1650, 1310 u. 1240, 1005 cm^{-1} ($\nu_{\text{S=N}}$).

Die NMR-Signale der Ringprotonen von V, VII und VIII entsprechen denen der II.

LITERATUR

- (1) A. Michaelis und H. Siebert, Liebigs Ann. Chem. 274, 312 (1893)
- (2) G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lukas, J. Amer. chem. Soc. 88, 5328 (1966)
- (3) J. Hancock und A. R. Markert, Tetrahedron Letters 1966, 6157
- (4) H. H. Hörhold, Angew. Chemie 79, 312 (1967)