

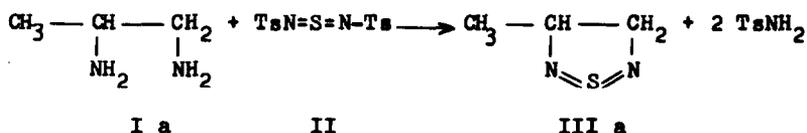
ALIPHATISCHE CYCLISCHE SCHWEFELDIIMIDE

G.Kresse und H.Grill

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 28 August 1969; received in UK for publication 4 September 1969)

Beim Zugeben von 1.2-Diaminopropan Ia zu einer Suspension von Bis-(p-toluolsulfonyl)-schwefeldiimid II (1) (Molverhältnis 1:1) in Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich unter Erwärmung und Orangefärbung p-Toluolsulfonamid ab. Aus dem Filtrat wird in 76% Ausbeute ein gelbes, nach der Destillation (Sdp.  $6-8^{20^{\circ}}$ ) nahezu farbloses Produkt erhalten. Aliphatische Monoamine, z.B. n-Butylamin, geben keine analoge Reaktion. Nach Aussage der Elementaranalyse ( $C_3H_6N_2S$  (102,2) Ber. C 35,26 H 5,92 N 27,41 Gef. C 35,79 H 5,36 N 27,87), des Massenspektrums (Molekularpeak 102, aufgenommen mit einem Atlas  $CH_4$ -Gerät) sowie aufgrund der IR- und NMR-spektroskopischen Daten (Tab. II und III) ist die Verbindung als cyclisches Schwefeldiimid IIIa aufzufassen:



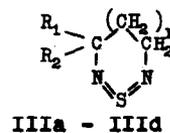
Ts = p-Toluolsulfonyl-

Analog wurden aus den Diaminen I b - I d die in Tab. I zusammengestellten cyclischen Schwefeldiimide III b - III d synthetisiert.

Tabelle I

Aliphatische cyclische Schwefeldiimide

Verbindung	n	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Sdp./Torr	% Ausbeute
III a	0	H	CH <sub>3</sub>	20°/6-8	76
III b	0	H	H	18°/6-8	27
III c	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	22°/6-8	52
III d	1	H	H	28°/6-8	38



Höhere homologe Diamine ( $R_1=H$ ;  $R_2=H$ ;  $n=2;3;4$ ) zeigen die gleiche Reaktion, die Produkte (Rohausbeute:  $n=2$  : 34%;  $n=3$  : 26%;  $n=4$  : 8%) sind jedoch nicht destillierbar; es gelang bisher nicht, sie in reiner Form zu erhalten.

N-Aryl-N'-arylsulfonyl-schwefeldiimide zeigen im Infrarot zwei intensive Absorptionen bei 1070 und 990  $\text{cm}^{-1}$  (2), Bis-(arylsulfonyl)schwefeldiimide bei 1130-1135 und 1035-1055  $\text{cm}^{-1}$  (1). Analog treten in den IR-Spektren der Verbindungen IIIa - III d zwei starke Banden im Bereich von 1075-1135 und 1000-1020  $\text{cm}^{-1}$  (Tab.II) auf.

### Tabelle II

Charakteristische IR-Banden cyclischer Schwefeldiimide <sup>a)</sup> in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu_{as}(N=S=N)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{sym}(N=S=N)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
III a	1075	1010
III b	1080	1000
III c	1075	1000
III d	1135	1020

<sup>a)</sup> Die Spektren wurden als Flüssigkeitsfilme mit einem NaCl-Prismengerät (Perkin-Elmer, Modell 21) aufgenommen.

Beim Vergleich der NMR-Spektren der cyclischen Verbindungen III a - III d mit denen der Diamine Ia - Id ist eine beträchtliche Verschiebung der Signale für die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen nach tieferem Feld zu beobachten; dieser Effekt wird bei den fünfgliedrigen Ringen mit steigender Anzahl der Methylgruppen erwartungsgemäss abgeschwächt. In Uebereinstimmung zu diesen Werten stehen die Signale für die  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen in den offenkettigen Bis-N-sulfinylverbindungen IV a - IV d (Tab. III), die in hoher Ausbeute aus den Diaminen I durch Umsulfinylierung mittels N-Sulfinyl-p-toluol-sulfonamid erhalten werden (3).

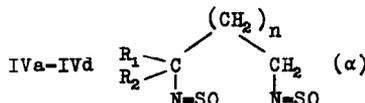
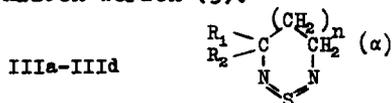


Tabelle III

$\delta$  (ppm)-Werte für die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Signale cyclischer Schwefeldiimide IIIa - IIIId, offenkettiger Bis-N-sulfinylverbindungen IVa - IVd und aliphatischer Diamine Ia - Id <sup>a)</sup>

III	$\delta$	IV	$\delta$	I	$\delta$
a	3,9 <sup>b)</sup>	a	4,03	a	2,5 <sup>b)</sup>
b	4,20	b	4,25	b	2,60
c	3,88	c	4,13	c	2,36
d	3,85	d	4,08	d	2,65

a) Die Spektren wurden in einem Varian A-60 in CCl<sub>4</sub> gegen TMS als innerer Standard aufgenommen.

b) Multiplett

Die UV-Spektren der Verbindungen IIIa - IIIId zeigen in Abhängigkeit von der Ringgrösse Unterschiede hinsichtlich Lage und Extinktion der längstwelligsten Bande. Wie aus Tabelle IV zu entnehmen ist, absorbieren die Fünfringe IIIa - IIIc im Bereich von 257 bis 263 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,72 - 2,16$ ). Beim Sechsring IIIId tritt zusätzlich zur Extinktionszunahme ( $\log \epsilon = 3,61$ ) eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande ( $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ ) auf.

Tabelle IV

Längstwellige UV-Banden cyclischer Schwefeldiimide <sup>a)</sup>

Verbindung	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Wellenlänge (m $\mu$ )	$\log \epsilon$	$\epsilon$
III a	38 900	257,0	2,72	525
III b	38 900	257,0	2,74	548
III c	38 000	263,1	2,16	145
III d	36 000	277,7	3,61	4050

a) Die Spektren wurden in Aethanol mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II gemessen.

Die Produkte IIIa - IIIId sind thermisch instabil. Ihre Beständigkeit gegen kaltes Wasser ist relativ gross, bei Zugabe von Säuren erfolgt jedoch schnell Hydrolyse zu den Diaminen Ia - Id. Ueber ihre Reaktionen wird in Kürze berichtet werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- (1) W.Wucherpfennig und G.Kresze, Tetrahedron Letters 1966, 1671
- (2) Dissertation von C.Seyfried, TH München 1966
- (3) G.Kresze und W.Wucherpfennig, Angew.Chemie 79, 111 (1967),  
internat.Ed. 6, 149 (1967)