

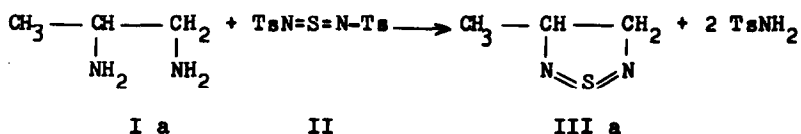
ALIPHATISCHE CYCLISCHE SCHWEFELDIIMIDE

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:



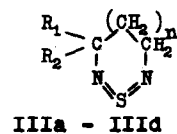
Ts = p-Toluolsulfonyl-

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 ₁	R ₂	Sdp./Torr	% Ausbeute
III a	0	H	CH ₃	20°/6-8	76
III b	0	H	H	18°/6-8	27
III c	0	CH ₃	CH ₃	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 cm^{-1} (2), Bis-(arylsulfonyl)schwefeldiimide bei 1130-1135 und 1035-1055 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 cm^{-1} (Tab.II) auf.

Tabelle II

Charakteristische IR-Banden cyclischer Schwefeldiimide ^{a)} in Wellenzahlen (cm^{-1})

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

^{a)} 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 α - 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 α - 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).

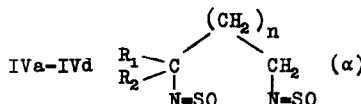
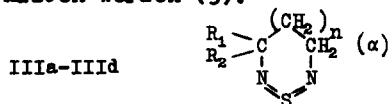


Tabelle III

δ (ppm)-Werte für die α -CH₂-Signale cyclischer Schwefeldiimide IIIa - IIIId, offenkettiger Bis-N-sulfinylverbindungen IVa - IVd und aliphatischer Diamine Ia - Id ^{a)}

III	δ	IV	δ	I	δ
a	3,9 ^{b)}	a	4,03	a	2,5 ^{b)}
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 CCl₄ 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 μ ($\log \epsilon = 2,72 - 2,16$). 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 ^{a)}

Verbindung	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Wellenlänge (m μ)	$\log \epsilon$	ϵ
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)