

REAKTION VON IMINODITHIAZOLEN MIT SULFENEN  
ZU 5-GLIEDRIGEN SULTAMEN <sup>1)</sup>

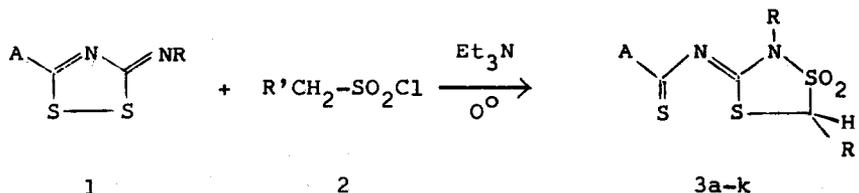
H.W. Linden und J. Goerdeler <sup>x</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

(Received in Germany 4 March 1977; received in UK for publication 5 April 1977)

3-Imino-3 H-1.2.4-dithiazole addieren Heterocumulene so, dass formal der ursprüngliche Ring geöffnet wird und ein neuer Heterocyclus entsteht <sup>2)</sup>.

Wir fanden, dass auch Sulfene in situ entsprechend reagieren:



Im allgemeinen Verfahren tropfte man zu einer Lösung von 5 mMol des Iminodithiazols und 5 ml Triäthylamin in 100 ml Methylenchlorid unter Rühren bei 0° langsam 7,5 mMol Sulfonsäurechlorid in 10 ml Methylenchlorid. Danach wurde die organische Phase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen bis zur Kristallisation eingeengt. Zum Umkristallisieren war meist Ethanol geeignet. Die Verbindungen mit R = Ph halten hartnäckig Lösungsmittel fest (deshalb wurde von 3k keine stimmende Elementaranalyse erhalten, es wurde spektroskopisch gesichert).

Lässt man Methansulfonsäurechlorid mit dem Imin 1, A = iPr<sub>2</sub>N, R = CH<sub>3</sub> ohne Triäthylamin reagieren, so entsteht ein Gemisch aus 3c und dem Hydrochlorid des Imins. Mit p-Toluolsulfochlorid bildet die Base quantitativ das Salz 4<sup>3)</sup>. Das weniger reaktive Imin 1, A = Mesityl, R = Ø, setzt sich dagegen mit Methansulfochlorid erst um, wenn dem Gemisch Triäthylamin zugesetzt wird, es entsteht also nicht primär ein Salz vom Typ 4 in nachweisbarer Konzentration.

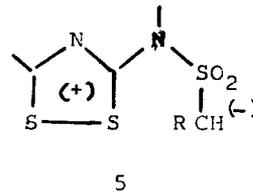
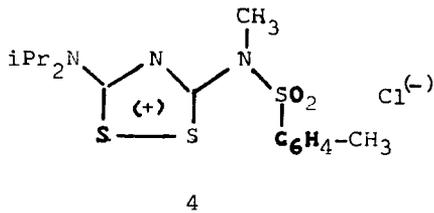
5-Thioacylimino-1.3.4-dithiazolidin-3.3-dioxide <sup>4)</sup>

	A R R'	Aussehen Fp (°C) a)	<sup>1</sup> H - NMR (ppm)		Lösg.M	R'CH	IR <sub>cm</sub> <sup>-1</sup> CHCl <sub>3</sub>
			λ				
3a	Me <sub>2</sub> N Ph <sup>2</sup> H	Hellgelbe Nadeln 150°(Z.)	2,84 s (3) 3,21 s (3)		7,27 - 7,50 (5) DMSO	5,05 s (2)	1555 s 1480 m 1350 s 1140 s
3b	Et <sub>2</sub> N Ph H	Hellgelbe Nadeln 198°(Z.)	0,70 t (3) 3,17 q (2)	1,08 t (3) 3,72 q (2)	7,29 - 7,75 (5) DMSO	5,07 s (2)	1560 s 1495 s 1350 s 1140 s
3c	iPr <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub> H	Hellgelbe Nadeln 132°	1,25 d (6) 3,91sep(1)	1,48 d (6) 5,53sep(1)	3,31 s (3) CDCl <sub>3</sub>	4,21 s (2)	1550 s 1475 s 1340 s 1140 s
3d	iPr <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Gelbe Balken 208° (Z.)	1,23 d (6) 3,88 sep(1)	1,47 d (6) 5,58sep(1)	3,33 s (3) CDCl <sub>3</sub>	1,72 d (3) 4,30 q (1)	1550 s 1475 s 1340 s 1140 s
3e	iPr <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub> Ph	Gelbe Blättchen 187° (Z.)	1,27 d (6) 1,54 d (3) 5,60 sep (1)	1,47 d (3) 3,95sep(1)	3,40 s (3) CDCl <sub>3</sub>	5,48 s (1) ca.7,5 (5)	1540 s 1475 s 1335 s 1150 s
3f	iPr <sub>2</sub> N PhCH <sub>2</sub> H	Hellgelbe Nadeln 129°	1,10 d (6) 3,90sep(1)	1,28 d (6) 5,09sep(1)	5,09 s (2) 7,32 s CDCl <sub>3</sub>	4,26 s (2)	1540 s 1475 s 1340 s 1130 s
3g	iPr <sub>2</sub> N PhCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Hellgelbe Balken 124°	1,07 d (3) 1,27 d (6) 5,06 sep (1)	1,10 d (3) 3,90sep(1)	5,06 s (2) 7,39 s CDCl <sub>3</sub>	1,76 d (3) 4,40 q (1)	1545 m 1475 s 1340 s 1140 s
3h	(PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N Ph H	Farblose Nadeln 221°(Z.)	4,43 s (2) 5,02 s (2)	6,69 - 7,58 (15)	DMSO	5,12 s (2)	1560 s 1475 s 1350 s 1145 s
3i	Ph <sub>2</sub> N Ph H	Hellgelbe Nadeln b) 203°(Z.)		6,40 - 7,60 (15)	DMSO	5,14 s (2)	1550 s 1485 s 1360 s 1140 s
3j	EtO Ph H	Hellgelbe Nadeln 168°(Z.)	1,20 t (3)	4,31 q (2)	7,26 - 7,72 (5) DMSO	5,22 s (2)	1525 s 1360 s 1140 s
3k	Mesityl Ph H	Violette Nadeln b) 119° (Z.)	2,08 s (6) 2,20 s (3) 6,75 s (2)		7,26- 7,72 (5) CDCl <sub>3</sub> c)	4,38 s (2)	1480 s d) 1355 s 1140 s

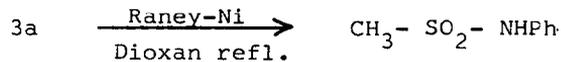
a) Auf der Kofler-Heizbank b) Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Petrolether

c) in DMSO: 2,06 s (6); 2,18 s (3); 6,77 s (2); 5,36 s (2)

d) Verbreitert



Die Konstitution der Verbindungen, insbesondere die Additionsrichtung, belegte der chemische Abbau:



Auch die starken IR-Banden bei 1360 - 1335 und 1150- 1130  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf die Sulfonamid-Gruppe.- Wie bei den Heterocumulen-Addukten ist kennzeichnend für die Verbindungen ferner die starke Verschiedenheit der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der beiden R in der Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}=\text{S} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$$

und die tiefe Lage des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals des Thiocarbonyl-C-Atoms (3b: 185,3 ppm,  $\text{CDCl}_3$ ). Zusammen mit der weiteren Aufspaltung eines Methyl-Signals der Isopropyl-Gruppe von 3e und g (sie wird mit der Chiralität dieser Verbindungen gedeutet) und der tiefen Farbe von 3k sind dieses Argumente gegen eine fixierte zwitterionische Struktur 5. Abstandsanomalien in der Triade S S C sind aber nicht auszuschliessen.

Die Verbindungen 3 sind relativ stabil. 3i und k dissoziieren jedoch beim Erwärmen in Lösung in die Ausgangskomponenten (3i langsam, 3k relativ schnell); nachgewiesen wurde das Imin. 3k reagiert langsam auch schon bei Raumtemperatur in Lösung mit Wasser, Äthanol oder Amin unter Farbaufhellung zur Ausgangsbasis.

### Literatur und Anmerkungen

Diese Arbeit ist Herrn Professor Burckhardt Helferich zu seinem 90. Geburtstag gewidmet

- 1) 5. Mitteilung über Ringöffnende Cycloadditionen. 4. Mitteilung: J.Goerdeler, R. Büchler und S. Sólyom, Chem.Ber. 110, 285 (1977)
- 2) J.Goerdeler und J. Ulmen, Chem.Ber. 105, 1568 (1972); J.E. Oliver und J.B. Stokes, Intern. J. Sulfur Chem., Part A 2, 105 (1972)
- 3) Herstellung in Aceton mit der berechneten Menge p-Toluolsulfochlorid. Nach Einengen erhält man farblose Kristalle, Fp 210°C (Zers.), IR: 1565, 1470, 1350, 1275, 1155  $\text{cm}^{-1}$ , alle s (in KBr).
- 4) Für alle Verbindungen (ausser für 3 k) wurden stimmende Elementaranalysen erhalten. Ebenso trafen Mol-Massen -Bestimmungen an ausgewählten Beispielen zu.