

1,3-CYCLOADDITION VON N,N'-DIARYLSCHWEFELDIIMID

H.-H. HÖRHOOLD und H. EIBISCH

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 29 March 1969; Received in the UK for publication 8 May 1969)

Zusammenfassung—N,N'-Diarylschwefeldiimid (1) reagiert mit Diphenylketen (2) im Sinne einer 1,3-Cycloaddition zu 3,3-Diphenyl-2,5-diaryl-1,2,5-thiadiazolidon-4 (4). Die Strukturaufklärung erfolgt durch solvolytische Ringspaltung, Entschwefelung mit Raney-Nickel und IR-Spektren.

Abstract—3,3-Diphenyl-2,5-diaryl-1,2,5-thiadiazolidone-4 (4) was obtained by 1,3-cycloaddition of N,N'-diarylsulfurdiimide (1) and diphenylketene (2). The structure has been determined by solvolytic ring cleavage, desulfuration with Raney Ni and IR spectra.

N,N'-DIARYLSCHWEFELDIIMIDE, sowohl mit elektronenabstossenden als auch mit elektronenanziehenden Substituenten, sind durch basische Kondensation von N-Sulfinyl-arylaminen leicht zugänglich geworden.¹⁻³ Bei der Testung des Reaktionsverhaltens gegenüber anderen Doppelbindungssystemen beobachteten wir, wie auch Minami *et al.*,⁴ exotherme Umsetzungen mit Diphenylketen. Im folgenden soll über die Strukturaufklärung eines kristallinen Reaktionsproduktes berichtet werden.

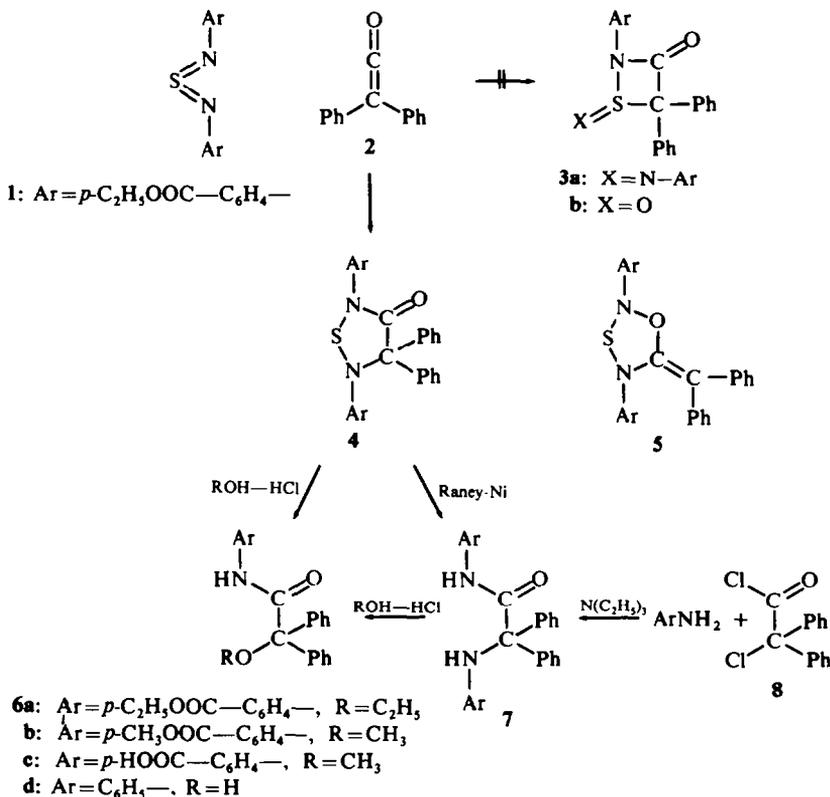
Unsere Untersuchungen wurden mit dem reaktionsfähigen N,N'-Di(*p*-äthoxycarbonylphenyl)schwefeldiimid (1) durchgeführt, das in guter Ausbeute aus N-Sulfinyl-*p*-aminobenzoessäureäthylester durch Kondensation mit Kalium-*t*-butylat zu erhalten ist.⁵

Äquimolare Mengen von 1 und Diphenylketen (2) reagieren beim Erwärmen in Benzol, erkennbar an der schnell einsetzenden Entfärbung des dunkelroten Gemisches, zu einem farblosen Produkt, das ohne Zersetzung umkristallisierbar ist. Wie aus Elementaranalysen und Molekulargewicht ersichtlich, vereinigen sich 1 und 2 zu einem 1:1-Addukt.

Als Strukturalternative für dieses 1:1-Addukt kommt in Analogie zur Cycloaddition der N-Sulfinyl-arylamine⁵ das Arylimino-thiazetidion (3a) in Frage. Daneben ist die Möglichkeit der allerdings bei echten Heterokumulenen⁶ seltenen 1,3-Cycloaddition an die C=C- oder C=O-Doppelbindung des Ketens zu 4 und 5 in Betracht zu ziehen.

Obwohl Analysen und Molekulargewichte noch nicht vorlagen, ist kürzlich auf Grund des Verlaufes von Solvolyse und Thermolyse die Struktur 3 angenommen worden.⁴

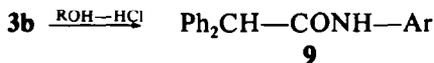
Das IR-Spektrum des von uns isolierten 1:1-Addukts zeigt im Bereich von 1630–1800 cm⁻¹ eine Bande bei 1690 cm⁻¹ und eine zweite Bande mit geringer Aufspaltung bei 1715/1723 cm⁻¹, die beide den Carbonylgruppen zuzuordnen sind. Zum Spektrenvergleich wurde *p*-Alkoxy-carbonylphenyl-1,2-thiazetidion-3-S-oxid (3b) in Analogie zu Zit.⁵ hergestellt. Wie dort beschrieben, findet sich auch in diesem Falle



die Absorption der Carbonylgruppe des gespannten Vierringes bei 1743 cm^{-1} ; daneben tritt eine zusätzliche Bande bei 1715 cm^{-1} auf, die der Alkoxy-carbonylgruppe entspricht. Daraus ergibt sich, dass die aufspaltende, höherfrequente Bande bei 1720 cm^{-1} des Addukts aus 1 und 2 den Alkoxy-carbonylgruppen zuzuordnen ist, während die Bande bei 1690 cm^{-1} der Ring-carbonylgruppe zukommt. Wegen der geringen strukturellen Unterschiede von S-Oxid (3b) und S-Iminoverbindung (3a) dürfte die abweichende Lage dieser Bande gegen die Vierringstruktur 3 und für die Fünfringstruktur 4 sprechen.

Die Solvolyse des Addukts führt bei Verwendung einer Äthanol-Salzsäure-Mischung zu dem Äthyläther des Benzilsäureanilids (6a). Mit Methanol-Salzsäure entsteht unter gleichzeitiger Umesterung der Alkoxy-carbonylgruppe die entsprechende Dimethylverbindung 6b. Als weitere Solvolyseprodukte treten neben Schwefelwasserstoff und Schwefel die entsprechenden *p*-Aminobenzoesäurealkylester auf. Die Struktur der Spaltprodukte 6a und 6b folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR- und NMR-Spektren. Die Lage der Methylenprotonen in 6b bei $\tau = 6.93$ beweist das Vorliegen einer Methyläthergruppe. Weiterhin konnte 6b in überschüssiger methanolischer Natronlauge zu 6c verseift werden, ohne dass das Signal bei $\tau = 6.93$ verschwindet, wodurch der isomere 2,2-Diphenyl-2-arylaminoessigsäuremethylester auszuschließen ist.

Die unter den gleichen Bedingungen mit Äthanol-Salzsäure durchgeführte Ringspaltung von 3b ergibt das N-Aryldiphenylacetamid (9) (vergl. auch⁷).



Es ist nun nicht zu erwarten, dass S-Iminoderivate **3a** prinzipiell anders reagieren werden. Andererseits lassen sich 2,2-Diphenyl-2-arylamino-acetanilide, die dem 1,3-Cycloadditionsprodukt **4** bezüglich der Umgebung der Kohlenstoffatome am besten vergleichbar sind, mit Salzsäure zu Benzilsäureaniliden⁸ **6d** und mit Äthanol-Salzsäure zu den entsprechenden Äthyläthern umsetzen. Danach kann die Bildung von **6a** durch Solvolyse von **4** ohne weiteres erklärt werden, mit **3** dagegen ist sie wiederum nicht in Einklang zu bringen.

Ein wichtiges Argument für die Struktur **4** ergibt sich ferner aus der mit Raney-Ni in absol. Benzol durchführbaren Entschwefelung, die in 50prozentiger Ausbeute zu **7** führt. Die Konstitution von **7** ist durch Elementaranalyse, massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht sowie durch Synthese aus Diphenylchloroacetylchlorid (**8**) und *p*-Aminobenzoesäureäthylester gesichert.

Auf Grund dieser Ergebnisse können **3a** und **5** als Strukturalternativen ausgeschlossen und dem Addukt die 1,2,5-Thiadiazolidon-Struktur **4** zugeordnet werden.

Durch die Struktur **4** wird auch die in Zit.⁴ beschriebene Thermolyse zu Arylisocyanat, Benzophenonanil und Schwefel zwanglos als einfache Ringfragmentierung nach dem Schema $5 \rightarrow 2 + 2 + 1$ erklärbar.

Die Addition des N,N'-Diarylschwefeldiimids an Diphenylketen nach dem Schema $3 + 2 \rightarrow 5$ ist unseres Wissens das erste Beispiel für die an sich zu erwartende 1,3-Cycloaddition der Imide des Schwefeldioxids und ist auch insofern bemerkenswert, als die Knüpfung der zwei neuen σ -Bindungen mit der Aufhebung von drei Doppelbindungen verbunden ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena, die NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 (innerer Standard TMS) mit einem Gerät ZKR 60 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

3,3-Diphenyl-2,5-di(p-äthoxy-carbonylphenyl)1,2,5-thiadiazolidon-4 (**4**). Unter Argon werden zu einer Lösung von 17.9 g (50 mMol) **1** in 25 ml absol. Benzol bei 35° 9.7 g (50 mMol) **2** unter Rühren langsam zuge tropft. Anschliessend erwärmt man das Reaktionsgemisch noch 4 Stdn. auf 70°, wobei meist schon nach 1 Stde. Kristallisation einsetzt. Nach Verrühren und Waschen mit absol. Äther erhält man 19.8 g (71.5%) **4** vom Schmp. 176–178°. Die Umkristallisation aus absol. Cyclohexan-absol. Benzol 2:1 ergibt farblose Prismen vom Schmp. 178°, die sich bei Lichteinwirkung gelb färben. IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N}}$ 1715/1723 cm^{-1} (Aufspaltung) (KBr). ($\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$, 552.7 Ber: C, 69.54; H, 5.10; N, 5.08; S, 5.81. Gef: C, 69.40; H, 5.22; N, 5.20; S, 5.88%; Mol.-Gew. 568, kryoskop. in Benzol).

Solvolyse von 4 in Äthanol. 5.0 g **4** werden in 300 ml Äthanol gelöst und nach dem Versetzen mit 10 ml konz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend werden nochmals 15 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und weitere 3 Stdn. erhitzt. Nach dem Einengen i. Vak. wird mit Äthanol aufgenommen, filtriert und i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit 150 ml Chloroform digeriert und vom Unlöslichen abfiltriert. Der in Chloroform unlösliche Anteil (*p*-Aminobenzoesäureäthylester · HCl, 1.2 g) wird in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der ausfallende Niederschlag in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird über eine Säule (Kieselgel Merck 0.2–0.5 mm) in Benzol-Äthanol 1:4 chromatographiert. Nach der Umkristallisation aus Benzol erhält man 420 mg (31%) *p*-Aminobenzoesäureäthylester. Der Chloroformauszug wird nach dem Einengen i. Vak. über eine Säule (Kieselgel Merck 0.2–0.5 mm) in Benzol-Chloroform 1:4 chromatographiert und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 1.4 g (39%) *N-p*-Äthoxycarbonylphenyl-2,2-diphenyl-2-äthoxyacetamid (**6a**) vom Schmp. 161°. IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1692, 1708 cm^{-1} , ν_{NH} 3338 cm^{-1} (KBr); $\nu_{\text{C=O}}$

1714, 1726 cm^{-1} , ν_{NH} 3400 cm^{-1} (CCl_4); NMR: τ 1.03 NH (1H), q 5.73 OCH_2 (2H), q 6.83 OCH_2 (2H), 2 t 8.55 bis 8.86 CH_3 (6H). ($\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_4$, 403.5 Ber: C, 74.41 H, 6.23; N, 3.48. Gef: C, 74.35; H, 6.36; N, 3.84%; Mol.-Gew. 388, kryoskop. in Benzol).

Solvolyse von 4 in Methanol. 5.0 g **4** werden in 300 ml Methanol gelöst und wie oben beschrieben behandelt. Man erhält neben 360 mg (26%) *p*-Aminobenzoesäuremethylester 1.2 g (36%) *N-p*-Methoxycarbonylphenyl-2,2-diphenyl-2-methoxyacetamid (**6b**). Nach Umkristallisation aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 144°; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1682, 1722 cm^{-1} , ν_{NH} 3283 cm^{-1} (KBr); $\nu_{\text{C=O}}$ 1714, 1729 cm^{-1} , ν_{NH} 3400 cm^{-1} (CCl_4); NMR: τ 1.07 NH (1H), s 6.22 CH_3 (3H), s 6.93 CH_3 (3H). ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4$, 375.4 Ber: C, 73.58; H, 5.64; N, 3.74. Gef: C, 73.78; H, 5.65; N, 3.74%; Mol.-Gew. 360, kryoskop. in Benzol).

Verseifung von 6b. 430 mg **6b** werden in 60 ml Methanol gelöst und mit 5 ml 2 molarer Natronlauge versetzt. Nachdem 2 Stdn. bei 50° gerührt wurde, lässt man abkühlen und bringt die Lösung mit verdünnter Salzsäure auf pH 2. Dann nimmt man in 100 ml Essigester auf und schüttelt die Lösung 3 mal mit 75 ml 1 molarer Natriumhydrogencarbonatlösung. Die vereinigten Bicarbonatauszüge werden mit Salzsäure auf pH 2 gebracht und mit Essigester ausgeschüttelt, der Extrakt mit Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Man erhält 330 mg (80%) *N-p*-Carboxyphenyl-2,2-diphenyl 2 methoxyacetamid (**6**) vom Schmp. 173–175°, aus Benzol Schmp. 175–176°; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1700, 1730 cm^{-1} , ν_{NH} 3388 cm^{-1} , ν_{OH} 3535 cm^{-1} (CHCl_3); NMR: τ -0.94 COOH, s 0.78 NH, s 6.9 CH_3 . ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, 361.4 Ber: C, 73.11; H, 5.30; N, 3.88. Gef: C, 73.09; H, 5.43; N, 4.14%).

N,N'-Bis[*p*-äthoxycarbonylphenyl]2-amino-2,2-diphenylacetamid (**7**)

(a) *Durch Entschwefelung von 4.* 100 g Raney-Ni⁹ werden nach dem Waschen mit Wasser nacheinander mit absol. Äthanol, absol. Aceton und absol. Benzol behandelt. Anschliessend wird mit 1000 ml absol. Benzol versetzt und noch anhaftendes Wasser mittels eines Wasserabscheiders entfernt. Dann destilliert man 300 ml Benzol ab, versetzt nach dem Abkühlen mit 5.0 g **4** und erhitzt 18 Stdn. unter Rückfluss. Das Raney-Ni wird unter Argon abfiltriert und die benzolische Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Aus Benzol–Cyclohexan 1:1 feine Nadeln, Schmp. 157° (nach guter Trocknung im Hochvak.). Ausb. 2.4 g (51%). Zur Analyse wird aus Äther umkristallisiert. IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1680, 1700, 1720 cm^{-1} , ν_{NH} 3310, 3408 cm^{-1} (KBr); $\nu_{\text{C=O}}$ 1712, 1726 cm^{-1} , ν_{NH} 3410 cm^{-1} (CCl_4). ($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$, 522.6 Ber: C, 73.54; H, 5.79; N, 5.36. Gef: C, 73.64; H, 6.02; N, 5.70%; Mol.-Gew. 522, massenspektrometrisch).

(b) *Durch Synthese.* Zu einer Lösung von 10.6 g (40 mMol) Diphenylchloroacetylchlorid¹⁰ (**8**) in 80 ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. eine Lösung von 13.2 g (80 mMol) *p*-Aminobenzoesäureäthylester und 30 ml Triäthylamin in 150 ml absol. Benzol unter Rühren zugetropft. Nach 1.5 Stdn. bei Raumtemp. wird 1.5 Stdn. auf 70° erwärmt, das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid abgetrennt und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Der zähe braune Rückstand wird in Benzol gelöst, filtriert und erneut eingengt. Nach Kristallisation aus Benzol–Cyclohexan schmilzt das Produkt bei 156–157°. Es ist mit dem Entschwefelungsprodukt identisch.

Solvolyse von 7 in Äthanol. 3.0 g **7** werden in 200 ml Äthanol gelöst, mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Man engt auf ein geringes Volumen ein, verdünnt mit Wasser und saugt ab. Das nach der Umkristallisation aus Äthanol erhaltene Produkt (1.2 g, 45%) ist mit **6a** identisch.

4,4-Diphenyl-2-p-äthoxycarbonylphenyl-1,2-thiazetidinon-3-S-oxid (3b). 9.7 g (50 mMol) **2** werden in Argonatmosphäre unter Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung von 10.6 g (50 mMol) *N*-Sulfinyl-*p*-aminobenzoesäureäthylester³ in 25 ml absol. Äther getropft. Die Lösung wird 72 Stdn. bei Raumtemp. geführt, wobei ihre Viskosität ständig zunimmt. Das nach dem Anreiben der zähen Masse erhaltene kristalline Produkt wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Schmp. 124°, Ausb. quantitativ. Aus absol. Cyclohexan kristallisiert **3b** in farblosen Kristallen vom Schmp. 126°; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1715, 1743 cm^{-1} (KBr). ($\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$, 405.5 Ber: C, 68.12; H, 4.73; N, 3.46; S, 7.90. Gef: C, 67.94; H, 4.86; N, 3.67; S, 7.48%).

Solvolyse von 3b in Äthanol. 4.0 g **3b** werden in 300 ml Äthanol gelöst und nach dem Versetzen mit 25 ml konz. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. wird der braune Rückstand in Äther–Petroläther 1:1 über eine Säule (Kieselgel Merck 0.2–0.5 mm) chromatographiert und aus Äther unter Zusatz von wenig Äthanol umkristallisiert. Man erhält 820 mg (24%) *N-p*-Äthoxycarbonylphenyl-2,2-diphenylacetamid (**9**) vom Schmp. 172°; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1688, 1712 cm^{-1} , ν_{NH} 3410

cm⁻¹ (CHCl₃); NMR: τ 2.15 NH, δ 4.94 CH, η 5.69 OCH₂, θ 8.66 CH₃ (CHCl₃). (C₂₃H₂₁NO₃, 359.4 Ber: C, 76.86; H, 5.89; N, 3.90. Gef: C, 77.00; H, 6.21; N, 4.17%).

LITERATUR

- ¹ H.-H. Hörhold und K.-D. Flossmann, *Z. Chem.* **7**, 345 (1967).
- ² H.-H. Hörhold, K.-D. Flossmann und J. Beck, Dtsch. Wirt.-Pat. (DDR) 64 705.
- ³ H.-H. Hörhold und J. Beck, *J. Prakt. Chem.* im Druck.
- ⁴ T. Minami, O. Aoki, H. Miki, Y. Ohshiro und T. Agawa, *Tetrahedron Letters* 447 (1969).
- ⁵ H. Beecken und F. Korte, *Tetrahedron* **18**, 1527 (1962).
- ⁶ H. Ulrich, *Cycloaddition reactions of heterocumulenes*. Academic Press, New York, London (1967).
- ⁷ G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, *Angew. Chem.* **74**, 135 (1962); *Ibid.* Internat. Edit. **1**, 89 (1962).
- ⁸ H. Klinger, *Liebigs Ann.* **389**, 253 (1912).
- ⁹ *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* 4. Aufl., S. 80. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim (1963).
- ¹⁰ H. Billmann und Phil Harter Hidy, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 760 (1943).