

Azaanaloge Sulfonylverbindungen, VII¹
Zur Bildung von 1,3,4-Oxathiazolen aus S,S-Dibenzylschwefeldiimiden

Azaanalogous Sulfonyl Compounds, VII¹
 Formation of 1,3,4-Oxathiazoles from S,S-Dibenzyl Sulfur Diimides

MANFRED HAAKE, BARBARA EICHENAUER und
 KURT-HENNING AHRENS

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
 Marburg

(Z. Naturforsch. **29b**, 284–285 [1974]; eingegangen am 31. August 1973)

Sulfone diimines, benzylation, thiocarbonyl-S-imides, mass spectra

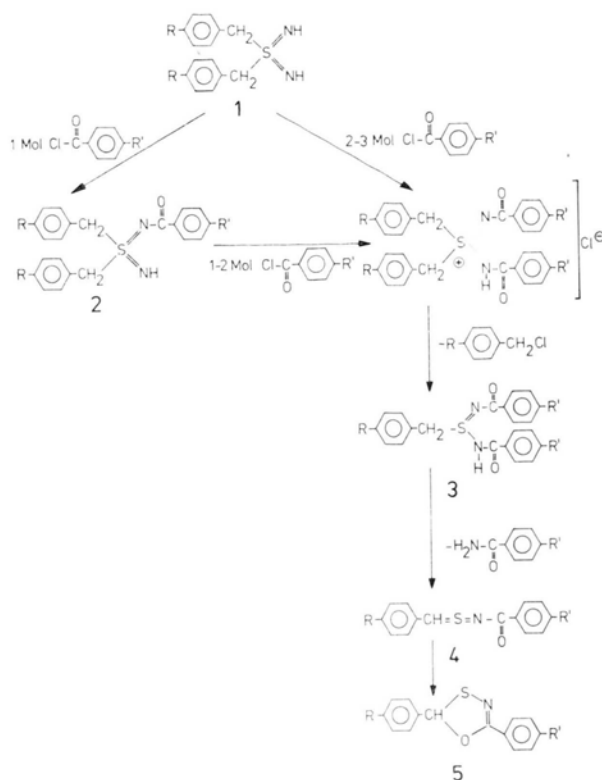
Kürzlich haben BURGESS und PENTON² erstmalig über die Bildung von Thion-S-imiden und deren spontane Cyclisierung zu isomeren 1,3,4-Oxathiazolen berichtet. 1,3,4-Oxathiazole vom Typ **5** als Folgeprodukte instabiler Thiocarbonyl-S-imide (**4**) haben wir vor einiger Zeit u. a. auch im Rahmen unserer Untersuchungen über Acylierungsreaktionen von S,S-Dialkylschwefeldiimiden³ bei der Einwirkung von Benzoylchloriden (in Gegenwart von Triäthylamin) isoliert und charakterisiert. Die unerwartete Bildung reaktiver S-Imide mit dem neuen Strukturelement $-\text{CH}=\text{S}=\text{N}-$ bei Benzoylierungsversuchen von S,S-Dibenzylschwefeldiimiden (**1**) (R=H; Cl) ist mit dem Auftreten gelboranger Reaktionsgemische verbunden, aus denen wir an Stelle von farbigem **4** nur die Cyclisierungsprodukte (**5**) gewinnen konnten (Ausbeuten 10–44%). Die Ergebnisse sind in Reaktionsschema 1 und Tab. I dargestellt. Unter gleichen Bedingungen wurden im Falle von S-Benzyl-S-methylschwefeldiimid sowohl N,N'-Bisbenzoyl-Derivate als auch die unter Abspaltung der S-Benzylgruppe primär entstehenden Methansulfonamide (**3**) (S-Methyl anstelle von S-Benzyl) isoliert.

Während Umsetzungen von **1** mit äquimolarer Menge von Benzoyl-, *p*-Chlorbenzoyl- bzw. *p*-Nitrobenzoylchlorid (Triäthylamin als Hilfsbase) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit über Tab. I. Substituenten, Schmelzpunkte und Ausbeuten von **2** bzw. **5**.

	R	R'	Schmp. [°C]		Ausb. [%]
			2	5	
(a)	H	H	168	75	10
(b)	H	Cl	163	118	20
(c)	H	NO ₂	176	151	44
(d)	Cl	H	137	66	11

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. HAAKE, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.

Schema 1.

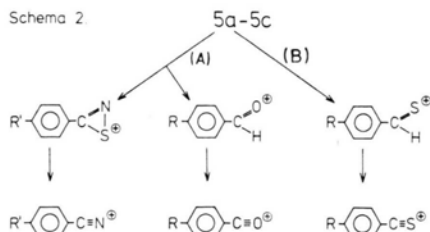


90-proz. Ausbeute die entsprechenden Monobenzoyl-Derivate (**2**) lieferten, gelang uns bei Einwirkung von weiterem Benzoylchlorid in keinem Fall die Isolierung entsprechender N,N'-bisbenzoylierter Produkte^{3,4}. Mit zwei Äquivalenten Benzoylchlorid wurde in geringeren Ausbeuten auch **2** erhalten, zusätzlich wurden neben Benzoylchlorid noch Tribenzamid, Benzonitril und Benzoesäureanhydrid nachgewiesen, die als Folgeprodukte von Benzamid aufzufassen sind⁵. Drei und mehr Äquivalente Benzoylchlorid sowie dessen weitere Zugabe zu **2** führten schließlich nur noch zu den genannten Abbauprodukten, außerdem konnten aus den gelb-oranger gefärbten Rückständen mittels präparativer DC die 1,3,4-Oxathiazole **5a–5d** abgetrennt werden. Saure Hydrolyse von **5b** z.B. führte zur Bildung von elementarem Schwefel, Benzaldehyd sowie *p*-Chlorbenzamid.

Strukturbeweise für **5** lieferten neben Elementaranalysen. IR-Spektren ($\nu_{\text{C}=\text{N}} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ in KBr) und NMR-Spektren ($\delta_{\text{H}-2} = 7,0 \text{ ppm}$ in CDCl_3) insbesondere die massenspektrometrischen Daten. Das Fragmentierungsverhalten von **5** ist dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Molekülpeak (M^+) jeweils ein doppelt geladenes Molekülion (M^{2+} ca. 5% rel. Int.) auftritt. Über die beiden in Schema II dargelegten Abbauwege – von denen (A) gegenüber (B) bevorzugt ist – entsteht eine Reihe von Bruch-

stücken, die durch Vergleich mit *p*-chlor- und *p*-nitrosubstituierten Derivaten sowie durch genaue

Massenbestimmung für das Thiazirin-Fragment im hochauflösenden Gerät (VARIAN 711) gesichert werden konnten (Tab. II).



Tab. II. Ergebnis der genauen Massenbestimmung der Thiazirin-Fragmente aus **5**.

Bruchstück:		<i>m/e</i> _{ber.} :	<i>m/e</i> _{gef.} :
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N } ^{32}\text{S}$	135,0143	135,0146
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N } ^{34}\text{S}$	137,0101	137,0061
	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N } ^{32}\text{S } ^{35}\text{Cl}$	168,9753	168,9747
	$\text{C}_7\text{H}_4\text{N } ^{32}\text{S } ^{37}\text{Cl}$	170,9723	170,9723

¹ 7. Mitt.: Über azaanalogue Sulfonylverbindungen; 6. Mitt.: M. HAAKE, H. FODE u. K. H. AHRENS, Z. Naturforsch., im Druck.

² E. M. BURGESS u. H. R. PENTON, J. Amer. chem. Soc. **95**, 279 [1973].

³ M. HAAKE, B. EICHENAUER u. H. FODE, Liebigs Ann. Chem. **759**, 107 [1972].

Arbeitsvorschrift

2: Zur Methylenchloridlösung von 10 mMol **1** mit 10 mMol Triäthylamin werden 10 mMol mit Methylenchlorid verdünntes Benzoylchlorid langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach einstündigem Rühren und Entfernen des Lösungsmittels wird der kristalline Rückstand mit wenig Aceton/Äther versetzt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril (**2a** u. **2b**) bzw. Acetonitril/Äthanol (**2c**) bzw. Aceton/Wasser (**2d**) umkristallisiert.

5: Zugabe von weiterem Benzoylchlorid (20–30 mMol) zu **1** bzw. **2** (jeweils 10 mMol) in Gegenwart von Triäthylamin (20–30 mMol) in Methylenchlorid/Dioxan (1+1) führt beim Erwärmen zu intensiv orange gefärbten Lösungen, aus denen nach dem Einengen und Abtrennen von ausgefallenem Tribenzamid u. Benzoesäureanhydrid **5a** u. **5d** mittels präparativer DC, **5b** u. **5c** durch Auskristallisieren im Eisbad gewonnen wurden. Reinigung mittels Sublimation **5a** bzw. Umkristallisieren (**5b** u. **5d** in Methanol; **5c** in Acetonitril).

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

⁴ N,N'-Bisbenzoyl-Derivate konnten wir dagegen mit vielen anderen S,S-Dialkylschwefeldiimiden bilden, die nur einen bzw. keine S-Benzyl-Substituenten tragen.

⁵ Q. E. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5841 [1951].