

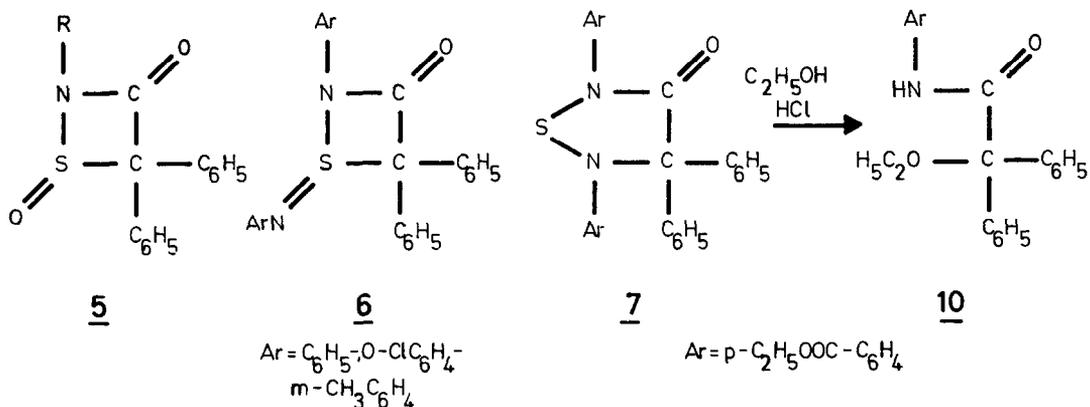
2+2- UND 2+3-CYCLOADDITIONEN VON N,N'-BIS-P-TOLUOLSULFONYLSCHWEFELDIIMID AN DIPHENYLKETEN.

H.Grill und G.Kresze

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

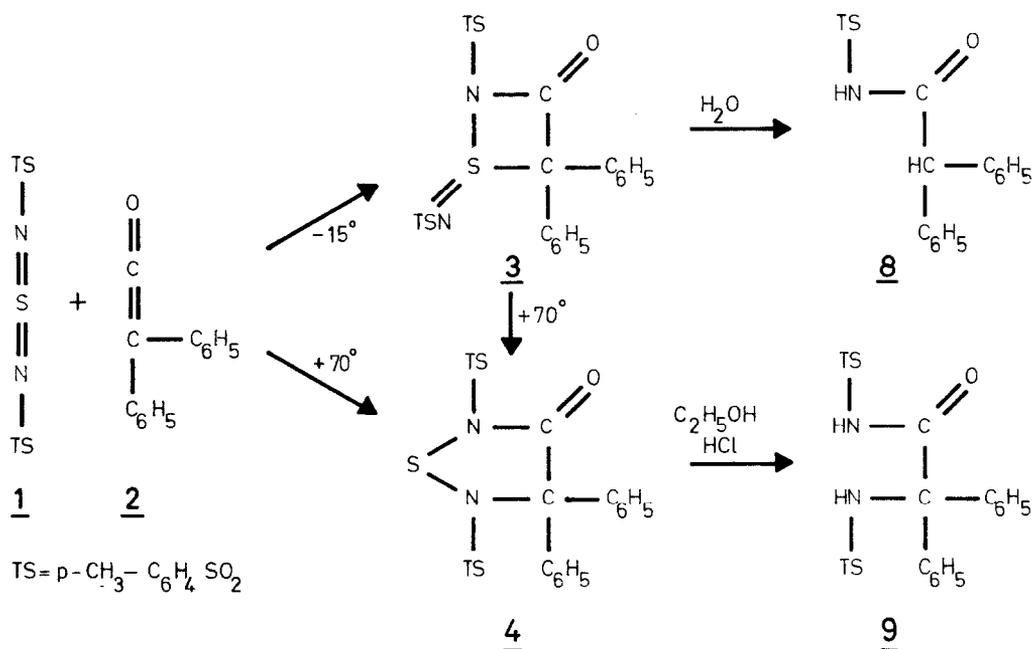
(Received in Germany 27 February 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

In neuerer Zeit ist mehrfach über Reaktionen von N-Sulfinylverbindungen und Schwefeldiimiden mit Diphenylketen 2 berichtet worden: Während den Addukten aus 2 und N-Sulfinylverbindungen ausschliesslich die Struktur 5 zugeordnet wird (1,2), sind für die Addukte aus 2 und Schwefeldiimiden die Strukturalternativen 6 (3) und 7 (4) vorgeschlagen worden.



Als Beitrag zur Klärung haben wir die Addition eines N,N'-Diarylsulfonylschwefeldiimids an Diphenylketen untersucht.

Äquimolare Mengen von 2 und N,N'-Bis-(p-toluolsulfonyl)-schwefeldiimid 1 (5) ergeben bei -15° in absolutem Chloroform ein gelbes Oel (Rohausbeute quantitativ), das nicht weiter gereinigt werden konnte. Aufgrund des IR-Spektrums und der Hydrolyse schreiben wir dem Produkt die Struktur 3 zu.



In Übereinstimmung mit der gespannten Vierring-Struktur (vergl. Zit. 2) des 1:1-Adduktes tritt im IR-Spektrum von 3 (in CHCl_3) die intensive $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande sehr kurzweilig bei 1785 cm^{-1} auf; die $\nu(\text{S}=\text{N})$ -Bande erscheint als verbreiterte Absorption bei 1040 cm^{-1} . Beim Vergleich der Carbonylfrequenz von 3 und 5 ($\text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) (6) $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1772\text{--}1774\text{ cm}^{-1}$) wird die grosse Ähnlichkeit von S-Iminoverbindung und S-Oxid deutlich.

Das NMR-Spektrum von 3 (aufgenommen mit einem Varian A-60 in CDCl_3 gegen TMS als innerem Standard) zeigt die Singulets der beiden Methylgruppen bei $\delta = 2,34$ und $\delta = 2,37$ ppm und die Signale der aromatischen Protonen stark aufgespalten im Bereich von $\delta = 6,90 - 7,94$ (integrale Intensität = 3:3:18).

Zum Konstitutionsbeweis wurde das Addukt 3 der Hydrolyse unterworfen. Dabei entsteht in Analogie zu (6) unter SO_2 -Abspaltung N-Diphenyl-acetyl-p-toluolsulfonamid 8 (Ausbeute: 93% d.Th.), dessen Identität durch Elementaranalyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ (365,4) Ber. C 69,02 H 5,24 N 3,83; Gef. C 69,22 H 5,32 N 4,13), IR- und NMR-Spektren sowie durch Schmelzpunktsvergleich gesichert ist. Das Spaltprodukt 8 beweist eindeutig die Vierring-Struktur 3.

Beim Erhitzen in absolutem Benzol auf 70° lagert sich 3 nahezu quantitativ in den Fünfring 4 um, der in Analogie zu (4) in 50 proz. Ausbeute auch direkt aus

dem Schwefeldiimid 1 und 2 bei erhöhter Temperatur erhalten wird (Schmp. 156° (Aceton), Trocknung bei $50^{\circ}/10^{-2}$ Torr) $C_{28}H_{24}N_2O_5S_3$ (564,7) Ber. C 59,55 H 4,28 N 4,95. Gef. C 59,36 H 4,37 N 5,06. Mol.-Gew. 564, massenspektrometr.

Bei Raumtemperatur entsteht aus den Komponenten 1 und 2 in exothermer Reaktion ein Gemisch aus Vierring 3 und Fünfring 4.

Das IR-Spektrum von 4 (KBr-Pressling) zeigt die $\nu(C=O)$ -Bande bei 1728 cm^{-1} (7: $\nu_{C=O} = 1690\text{ cm}^{-1}$); die bathochrome Verschiebung gegenüber 3 ($\nu_{C=O} = 1785\text{ cm}^{-1}$), steht in Einklang mit der Fünfring-Struktur 4. Im NMR-Spektrum von 4 ($CDCl_3$, TMS als innerer Standard) treten erwartungsgemäss gegenüber 3 nur geringfügige, jedoch klar erkennbare Abweichungen hinsichtlich der Lage der Methylgruppen- ($\delta = 2,40$ und $2,45$) und der Aromaten-Signale ($\delta = 7,08 - 7,93$) auf.

Im Massenspektrum von 4 (aufgenommen mit einem Atlas CH_4 -Gerät) treten neben dem Molekülpeak bei $\frac{m}{e} = 564$ charakteristische peaks bei $\frac{m}{e} = 409$ ($M-CH_3-C_6H_4SO_2$, $m^* = 301$), $\frac{m}{e} = 335$ ($CH_3-C_6H_4SO_2NC(C_6H_5)_2$) und $\frac{m}{e} = 197$ ($CH_3-C_6H_4SO_2-NCO$) auf.

Die Ringspaltung von 4 mit äthanolischer Salzsäure führt wie erwartet zu N,N' -Bis-*p*-toluolsulfonyl-2-amino-2.2-diphenylacetamid 9 (Ausbeute: 79% d.Th., Schmp. 233° Zers. Chlorbenzol), dessen Konstitution durch Elementaranalyse ($C_{28}H_{26}N_2O_5S_2$ (534,7) Ber. C 62,90 H 4,90 N 5,23 Gef. C 62,85 H 4,76 N 5,46), sowie durch die IR- und NMR-Spektren gesichert ist. Die Tatsache, dass bei den unter denselben Bedingungen durchgeführten Solvolysen der Addukte 7 (4) und 4 strukturell nicht gleichartige Spaltprodukte, 10 bzw. 9, entstehen, führen wir auf die unterschiedliche Basizität der Stickstoffatome in den Fünfringen 7 und 4 zurück.

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

L i t e r a t u r

- (1) G.Kresze, A.Maschke, R.Albrecht, K.Bederke, H.P.Patzschke, H.Smalla und A.Trede, *Angew. Chemie* 74, 135 (1962), intern. Ed. 1, 89 (1962)
- (2) H.Beecken und F.Korte, *Tetrahedron* 18, 1527 (1962)
- (3) T.Minami, O.Aoki, H.Miki, Y.Ohshiro und T.Agawa, *Tetrahedron Letters* 1969, 447
- (4) H.-H.Hörhold und H.Eibisch, *Tetrahedron* 18, 4277 (1969)
- (5) W.Wucherpfennig und G.Kresze, *Tetrahedron Letters* 1966, 1671
- (6) A.Trede, Diplomarbeit, TU Berlin 1961