

Über Dialkylidensulfamide*

Von

Max Knollmüller und Karl R. Reich

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

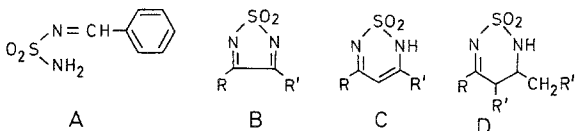
(Eingegangen am 17. Mai 1975)

The Synthesis of Dialkylidene Sulfamides

Aldehydes and ketones containing no α -hydrogen atoms yield the corresponding dialkylidene sulfamides both by reacting with sulfamide in presence of a proton acid or of SOCl_2 and by reacting with bis(trichlorophosphazo)-sulfone. The dialkylidene sulfamides of ketones also were obtained by treating ketone imines with sulfamide.

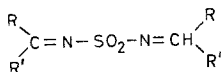
Chloral did not react with sulfamide in this way but yielded 3,7-bis-(trichloromethyl)-perhydro-1,5,2,4,6,8-dithiatetrazocine-1,1,5,5-tetroxide.

Von Kondensationsprodukten aus Sulfamid und Carbonylverbindungen mit $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen sind in der Literatur die folgenden Vertreter beschrieben worden, die man erhält, wenn man Sulfamid mit Benzaldehyd (**A**)¹, mit 1,2-Diketonen (**B**)², mit 1,3-Diketonen (**C**)^{2, 3}



oder mit Ketonen, die noch mindestens ein H-Atom an einem der Carbonylgruppe benachbarten C-Atom besitzen bzw. mit α , β -ungesättigten Ketonen (**D**)^{4, 5}, zur Umsetzung bringt.

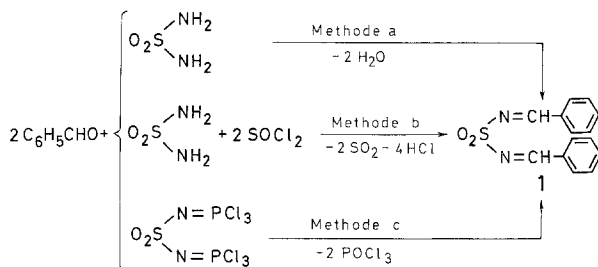
Dialkylidensulfamide der Formel



* Unserem Lehrer und Institutsvorstand, Herrn o. Prof. Dr. O. Hromatka, in Dankbarkeit und Verehrung mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

wobei R bzw. R' ein Wasserstoffatom bzw. einen Alkyl- oder Arylrest bedeuten können, sind bislang nicht beschrieben worden.

Die Darstellungsmöglichkeiten für Dialkylidensulfamide wurden am Beispiel des Dibenzylidensulfamids (**1**) untersucht und sind im folgenden Reaktionsschema zusammengestellt:

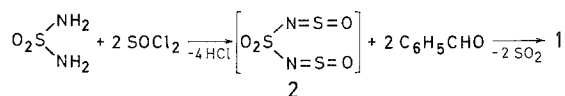


1 ist im Gegensatz zum Monobenzylidensulfamid¹ sehr hydrolyseempfindlich (teilweise Hydrolyse tritt bereits beim Chromatographieren auf der Platte ein).

Um brauchbare Ausbeuten an **1** zu erzielen, ist es erforderlich, bei der Kondensation von Sulfamid das entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen (Methode a) oder von Verbindungen auszugehen, aus denen **1** ohne Bildung von Wasser entstehen kann (Methoden b, c).

Die Kondensation von Sulfamid mit Benzaldehyd (Methode a) verläuft nur unter saurer Katalyse. Als Katalysatoren wurden aromatische Sulfonsäuren verwendet. Die Entfernung des Wassers wurde durch azeotrope Destillation bzw. durch Zusatz von Molekularsieb erreicht. Die Reaktion wurde in siedendem Benzol bzw. Dioxan durchgeführt. Höher siedende Lösungsmittel wurden nicht verwendet, weil sich Sulfamid bei höheren Temperaturen zu salzartigen Produkten kondensiert⁶.

Zur Methode b ist zu bemerken, daß Thionylehlorid nicht in erster Linie als saurer Katalysator und wasserentziehendes Mittel fungieren dürfte, sondern daß sich vermutlich intermediär Disulfinylsulfamid (**2**) bildet, das mit Benzaldehyd zu **1** weiterreagiert:



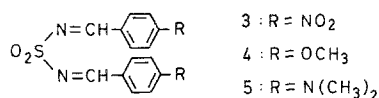
Für diesen Reaktionsablauf spricht die Tatsache, daß Sulfamid in Benzol, in dem es praktisch unlöslich ist, in Gegenwart von SOCl_2 vollständig in Lösung geht. Außerdem reagieren auch N,N-Dialkyl-

sulfamide⁷ sowie Sulfonamide⁸ mit SOCl_2 zu den entsprechenden Sulfinylverbindungen, welche mit Aldehyden unter SO_2 -Abspaltung Sulfonylimine liefern^{9, 10, 11}.

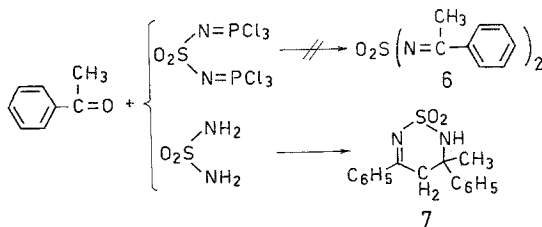
Die Isolierung von **2** gelang nicht, da die Verbindung offensichtlich leicht mit sich selbst oder mit noch vorhandenem Sulfamid weiterreagiert: wenn man Sulfamid mit überschüssigem SOCl_2 in Benzol erhitzt, geht das Sulfamid zunächst in Lösung, aber schon bald scheidet sich ein zähes Öl ab, das allmählich in ein festes Produkt übergeht.

Bei der Methode c wurde das Bis(trichlorphosphazo)-sulfon, das beim Erhitzen von Sulfamid und PCl_5 entsteht¹², ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Nach Methode a wurden aus den entsprechenden p-substituierten Benzaldehyden auch die folgenden Verbindungen hergestellt:

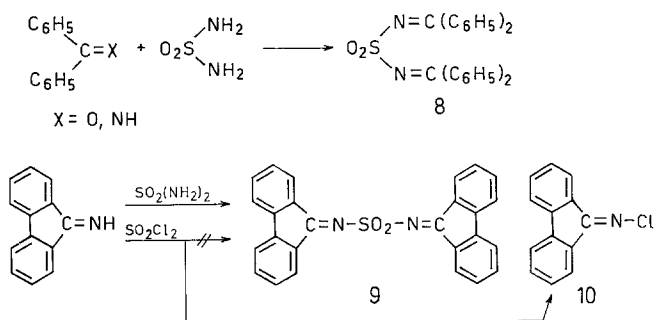


Beim Versuch, aus Acetophenon nach Methode c Bis(α -methylbenzyliden)sulfamid (**6**) herzustellen, entstanden undefinierbare Produkte. Die Anwendung der Methode a führte unter Ringschluß zu **7**, das *Ouchi* und *Moeller*⁴ bei Durchführung der Kondensation in Gegenwart von gasförmigem Chlorwasserstoff erhalten haben.

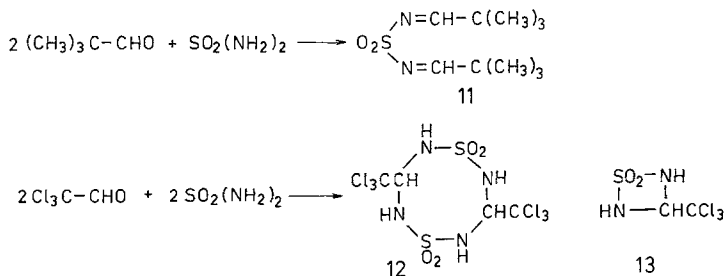


Bei der Herstellung von Dibenzhydrylidensulfamid (**8**) versagte die Methode a gänzlich, nach Methode b wurde nur eine geringe Ausbeute erzielt. Offensichtlich ist die Reaktivität des Benzophenons so gering, daß die Selbstkondensation von Sulfamid bzw. von **2** zur beherrschenden Reaktion wird. Es wurde daher eine weitere Methode versucht, nämlich die Kondensation von Benzophenonimin mit Sulfamid, die das gewünschte **8** lieferte. Mit dieser Methode konnte auch Difluorenylidensulfamid (**9**) erhalten werden, während die Umsetzung von Fluorenonimin mit SO_2Cl_2 nicht zu **9** führte, sondern zum N-Chlorimin **10**.

Da Ketone mit wenigstens einem H-Atom am α -C-Atom mit Sulfamid unter saurer Katalyse zu 3,4-Dihydro-2 *H*-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxiden reagieren⁴ und Versuche, Aceton mit Sulfamid nach Methode b und c zu kondensieren, negativ verlaufen waren, wurden für die Untersuchung der Kondensationen von Sulfamid mit aliphatischen Carbonylverbindungen nur solche ausgewählt, die kein H-Atom am α -C-Atom aufweisen. Wegen der größeren Reaktivität wurden Aldehyde eingesetzt.



Im Falle des Trimethylacetaldehyds konnte das gewünschte Di(2,2-dimethylpropylden)-sulfamid (**11**) nach Methode a und b, nicht aber nach Methode c erhalten werden. Chloral hingegen lieferte nach Methode a die cyclische Verbindung **12**:



12 ist alkalilöslich; seine Struktur ergab sich aus der Elementaranalyse sowie aus dem NMR- und Massenspektrum: Das NMR-Spektrum (60 MHz, *DMSO-d*₆), das zwei Singulets bei $\delta = 5,23$ ppm (C—H) und $\delta = 8,26$ ppm (N—H, mit D₂O austauschbar) mit den relativen Intensitäten 1 : 2 zeigt, erlaubt keine Entscheidung zwischen **12** und **13**. Im Massenspektrum fehlt zwar der Molmassenpeak (448) von **12**, aber der stärkste Peak bei der Massenzahl 331 [= 448 — 117 (CCl₃)] schließt die Struktur **13** mit einer Molmasse von 224 aus.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

*Dibenzylidensulfamid (1)**Methode a*

4,8 g Sulfamid, 22,0 g Benzaldehyd und eine Spatelspitze Benzolsulfonsäure wurden in 250 ml absol. Benzol unter Rühren und Verwendung eines Wasserabscheiders 18 Stdn., nach Entfernen des Wasserabscheiders und Zusatz von 100 g Molekularsieb 4 Å noch 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert und eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich 8,9 g (68% d. Th.) **1** in farblosen Kristallen ab, Schmp. 149—150°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$. Ber. C 61,75, H 4,44, N 10,29.

Gef. C 61,91, H 4,53, N 10,26.

Methode b

4,8 g Sulfamid, 17,0 g $SOCl_2$ und 18,0 g Benzaldehyd wurden in 250 ml absol. Benzol 12 Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Einengen schieden sich beim Abkühlen 11,1 g (82% d. Th.) **1** in farblosen Kristallen, Schmp. 148—150°, ab.

Methode c

20,82 g PCl_5 und 4,8 g Sulfamid wurden unter Rühren und Feuchtheitsausschluß in 30 Min. allmählich auf 100° erhitzt und bei dieser Temp. bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung gehalten. Dann wurde 10 Min. evakuiert und das als gelbliches Öl verbleibende Bis(trichlorphosphazo)-sulfon in 300 ml absol. Benzol gelöst. Nach Zusatz von 20 g Benzaldehyd wurde 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich an der Kolbenwand ein fester Belag bildete. Von diesem wurde heiß abfiltriert, eingeengt und kristallisieren gelassen. Durch Umkristallisieren aus absol. Dioxan wurden 5,44 g **1**, farblose Kristalle, Schmp. 148—150°, erhalten.

Di(4-nitrobenzyliden)sulfamid (3)

4,8 g Sulfamid, 30,2 g 4-Nitrobenzaldehyd und eine Spatelspitze Naphthalin-2-sulfonsäure wurden in 200 ml absol. Dioxan in Gegenwart von 115 g Molekularsieb 4 Å 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich rasch ein gelber Niederschlag abzuscheiden begann. Das Molekularsieb wurde mit dem Niederschlag abgesaugt und mit 600 ml sied. *DMF* extrahiert. Die *DMF*-Lösung wurde mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 5,6 g (31% d. Th.) **3** in hellgelben Kristallen ab, Schmp. 245—250° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_4O_6S$. Ber. C 46,41, H 2,78, N 15,46.

Gef. C 46,11, H 2,90, N 15,36.

Di(4-methoxybenzyliden)-sulfamid (4)

4,8 g Sulfamid, 27,2 g Anisaldehyd und eine Spatelspitze Naphthalin-2-sulfonsäure wurden in 200 ml absol. Dioxan in Gegenwart von 100 g Mole-

kularsieb 4 Å 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert, bei vermindertem Druck (zuerst Wasserstrahl-, dann Ölpumpenvakuum) eingedampft und aus absol. Dioxan umkristallisiert: 10,81 g (65% d. Th.) hellgelbe Kristalle, Schmp. 184—185°.

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$. Ber. C 57,82, H 4,85, N 8,43.
Gef. C 57,67, H 4,80, N 8,36.

Di(4-dimethylaminobenzyliden)-sulfamid (5)

3,22 g Sulfamid, 20,0 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd und eine Spatelspitze Naphthalin-2-sulfonsäure wurden in 200 ml absol. Dioxan in Gegenwart von 100 g Molekularsieb 4 Å 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 5,35 g (44,5% d. Th.) **5** als gelbe Kristalle ab (im *DC* einheitlich). Für die Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 220—222° (Zers.).

$C_{18}H_{22}N_4O_2S$. Ber. C 60,31, H 6,19, N 15,63.
Gef. C 60,20, H 6,27, N 15,48.

3-Methyl-3,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid (7)

4,8 g Sulfamid, 20,0 g Acetophenon und eine Spatelspitze Benzolsulfonsäure wurden in 250 ml absol. Benzol unter Rühren und Verwendung eines Wasserabscheiders 13 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei sich 0,2 ml Wasser abschieden. Der Wasserabscheider wurde entfernt, Molekularsieb 4 Å zugegeben und weitere 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols und des überschüss. Acetophenons kristallisierte der sirupöse Rückstand nach Versetzen mit absol. Benzol. Durch Umkristallisieren aus absol. Benzol/Aktivkohle wurden 2,27 g (15% d. Th.) **7** in farblosen Kristallen erhalten, Schmp. 136—139° (Lit. ⁴ 137°).

IR (cm^{-1}): 3260 (NH), 1610, 1597, 1569 (C=N, C=C), 1330, 1150 (SO₂).

NMR (60 MHz, CDCl₃): Singulets bei $\delta = 1,68$ ppm (3 H), $\delta = 3,32$ ppm (2 H) und $\delta = 5,08$ ppm (1 H) sowie Aromatensignale (10 H).

Dibenzhydrylidensulfamid (8)

a) *Aus Sulfamid und Benzophenon*

1,92 g Sulfamid, 60 g SOCl₂ und 15,0 g Benzophenon wurden 1 Stde. bei Raumtemp. und 12 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Es wurde heiß vom Niederschlag (0,6 g, wasserlöslich) abgesaugt, eingedampft und im Kugelrohr (0,8 Torr, 140—150°) 11,4 g Benzophenon abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographiert (100 g Kieselgel 60 Merck, 2 l Benzol), das Eluat eingedampft und das verbleibende Öl durch Zusatz von absol. Äther zur Kristallisation gebracht. Durch Umkrist. aus absol. Äther wurden 92 mg (1,06% d. Th.) **8** in farblosen Kristallen erhalten, Schmp. 147—147,5°.

$C_{26}H_{20}N_2O_2S$. Ber. C 73,56, H 4,75, N 6,60.
Gef. C 73,56, H 4,82, N 6,58.

b) *Aus Sulfamid und Benzophenonimin*

2,5 g Sulfamid und 21,0 g Benzophenonimin wurden in 30 ml absol. Pyridin 12 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen des Pyridins und überschüss. Benzophenonimins im Vak. wurde in Äther und wenig Wasser aufgenommen. Die Ätherphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet,

bis zur beginnenden Trübung eingeengt und auskristallisieren gelassen. Durch Umkrist. aus Methylenchlorid/Äther wurden 1,06 g (10,5% d. Th.) **8** in farblosen Nadeln erhalten, Schmp. 143—145°.

Difluorenylidensulfamid (9)

5,0 g Fluorenonimin und 0,67 g Sulfamid wurden in 20 ml absol. Pyridin 95 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen wurde in CH_2Cl_2 und wenig Wasser aufgenommen, die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und das überschüss. Fluorenonimin im Kugelrohr durch Erhitzen bis 140° bei 0,03 Torr entfernt. Durch Umkrist. aus absol. Benzol und aus absol. Dioxan wurden 60 mg (2% d. Th.) **9** als orangegelbe Nadeln erhalten, Schmp. 235—237° (teilweise Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 74,27, H 3,84, N 6,66.

Gef. C 74,06, H 3,89, N 6,60.

Umsetzung von Fluorenonimin mit SO_2Cl_2

Zur Lösung von 3,58 g Fluorenonimin in 130 ml absol. CHCl_3 wurden 0,67 g SO_2Cl_2 in 30 ml absol. CHCl_3 innerhalb 20 Min. bei —7 bis —9° unter Rühren zugetropft. Nach Stehen über Nacht wurde eingedampft, der Rückstand in 130 ml absol. Benzol aufgeköcht und vom Fluorenonimin · HCl abgesaugt. Es wurde eingedampft und der Rückstand säulenchromatographiert (Kieselgel 60 Merck, Benzol). Durch Eluieren der ersten gelben Zone wurden 0,70 g N-Chlor-fluorenonimin (**10**) als rasch kristallisierendes Öl erhalten; aus Petroläther lange, gelbe Nadeln, Schmp. 76,5—78° (Lit. ¹³ 75—76°).

Di(2,2-dimethylpropyliden)-sulfamid (11)

Nach Methode a

4,8 g Sulfamid, 20,0 g Trimethylacetaldehyd und eine Spatelspitze Naphthalin-2-sulfonsäure wurden in Gegenwart von 55 g Molekularsieb 4 Å 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß filtriert, eingedampft und aus absol. Benzol umkrist.: 5,48 g (47% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 125—126°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 51,70, H 8,68, N 12,06.

Gef. C 51,88, H 8,57, N 12,03.

Nach Methode b

9,6 g Sulfamid, 34,0 g Trimethylacetaldehyd und 100 ml SOCl_2 wurden in 250 ml absol. Benzol 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Eindampfen und Umkrist. aus absol. Benzol wurden 12,56 g **11** in farblosen Nadeln vom Schmp. 125—126° erhalten. Durch Behandlung der Mutterlauge mit Aktivkohle und Einengen wurden weitere 5,71 g **11** erhalten, Schmp. 123—126°, Gesamtausbe. 79% d. Th.

3,7-Di(trichlormethyl)-perhydro-1,5,2,4,6,8-dithiatetrazocin-1,1,5,5-tetroxid (12)

4,8 g Sulfamid, 33,0 g Chloral und eine Spatelspitze Benzolsulfonsäure wurden in 250 ml absol. Benzol unter Verwendung eines Wasserabscheiders 20 Stdn., nach Entfernen des Wasserabscheiders und Zusatz von 50 g Molekularsieb 4 Å noch 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Molekularsieb wurde mit dem entstandenen farblosen Niederschlag abgesaugt (die Ben-

zollösung lieferte kein Produkt) und mit Essigester extrahiert. Nach Behandeln mit Aktivkohle wurde eingedampft, der Rückstand mit absol. Äther behandelt, abgesaugt und getrocknet: 4,9 g (43% d. Th.). Durch Umkrist. aus Äthanol/Benzol/Petroläther wurde **12** in farblosen Nadeln, Schmp. 236—237° (Zers.), erhalten.

$C_4H_6Cl_6N_4O_4S_2$. Ber. C 10,65, H 1,34, N 12,42.

Gef. C 10,74, H 1,43, N 12,19.

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ W. Traube und E. Reubke, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1656 (1923).
- ² J. B. Wright, J. Org. Chem. **29**, 1905 (1964).
- ³ E. F. Degering und J. E. Wilson, J. Org. Chem. **17**, 339 (1952).
- ⁴ A. Ouchi und T. Moeller, J. Org. Chem. **29**, 1865 (1964).
- ⁵ R. Zimmermann und H. Holze, Angew. Chem. **75**, 1025 (1963).
- ⁶ Y. Ito, Nippon Kagaku Kaishi **1972**, 320; (Chem. Abstr. **76**, 107454 x).
- ⁷ Y. G. Bal'on, E. S. Levchenko und A. V. Kirsanov, J. Org. Khim. **3**, 2063 (1967); (Chem. Abstr. **68**, 39567 u).
- ⁸ G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, und A. Trede, Angew. Chem. **74**, 135 (1962).
- ⁹ G. Kresze und R. Albrecht, Angew. Chem. **74**, 781 (1962).
- ¹⁰ R. Albrecht, G. Kresze und B. Mlakar, Chem. Ber. **97**, 483 (1964).
- ¹¹ G. Kresze, D. Sommerfeld und R. Albrecht, Chem. Ber. **98**, 601 (1965).
- ¹² A. V. Kirsanov, J. Obsheh. Khim. **22**, 1346 (1952); (Chem. Abstr. **47**, 5836 a).
- ¹³ L. A. Pinck und G. E. Hilbert, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 470 (1947).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

a.o. Prof. Dr. M. Knollmüller
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich