

Synthesen von Heterocyclen, 64. Mitt.:

Über Reaktionen mit Schwefelsäurediamid

Von

H. K. Vorreither und E. Ziegler*

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz

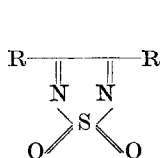
(Eingegangen am 11. November 1964)

Es wird über Umsetzungen von α - und β -Diketonen mit Schwefelsäurediamid zu Derivaten des 1,2,5-Thiadiazols bzw. 1,2,6-Thiadiazins berichtet.

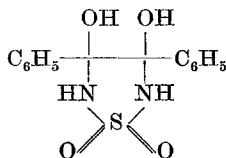
The reaction of α - and β -diketones with sulfamide yields 1.2.5-thiadiazole and 1.2.6-thiadiazine derivatives respectively.

Da vor kurzem *J. B. Wright*¹ über Umsetzungen von α - und β -Diketonen mit Schwefelsäurediamid zu Derivaten des 1,2,5-Thiadiazols bzw. des 1,2,5-Thiadiazins berichtet hat, fühlen wir uns veranlaßt, Ergebnisse die bei analogen Untersuchungen erhalten worden waren, ergänzend mitzuteilen.

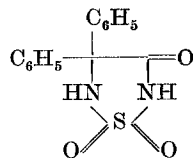
Benzil reagiert, wie auch *Wright* angibt, mit Schwefelsäurediamid in äthanol. HCl zum 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (I). Setzt man dagegen die Komponenten in wäßr.-alkoholischer KOH um, so entsteht 3-Oxo-4,4-diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (IV).



I R = C₆H₅
II R = CH₃



III



IV

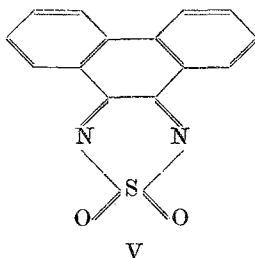
* Herrn Kollegen *F. Kuffner*, Wien, mit Grüßen und herzlichsten Wünschen zum 60. Geburtstag.

¹ *J. B. Wright*, J. Org. Chem. **29**, 1905 (1964).

Es ist anzunehmen, daß im Verlaufe dieser Synthese die Zwischenstufe III durchschritten wird, da Benzilsäure mit dem Säureamid unter analogen Bedingungen nicht reagiert.

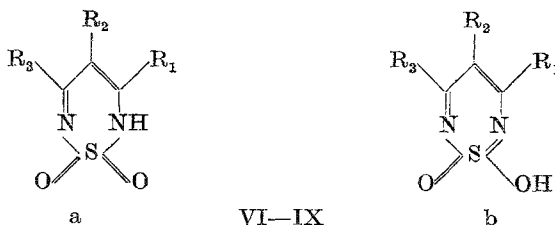
Während I sich neutral verhält, reagiert IV stark sauer und ist in H_2O löslich. Die angegebene Struktur scheint durch das IR-Spektrum, das eine ausgeprägte NH-Bande bei $3,07 \mu$ aufweist, gesichert. Ferner zeigt in Übereinstimmung damit das NMR-Spektrum zwei am N befindliche Protonen an.

Die in Gegenwart von Säuren verlaufende Kondensation des Diacetyls mit Schwefelsäurediamid führt naturgemäß zu II (74% d. Th.).



Aus 9,10-Phenanthrenchinon und dem Säurediamid bildet sich das prachtvoll rotfarbige Phenanthro[9,11-c]1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (V). Diese Reaktion steht in Analogie zu der von *Wright* am Acenaphthenchinon durchgeführten Kondensation.

β -Diketone reagieren mit dem erwähnten Säureamid unter Abgabe zweier Moleküle H_2O ebenfalls zu Heterocyclen. Hier bilden sich Derivate des 1,2,6-Thiadiazins. *Wright*¹ hat u. a. Pentandion-(2,4), 1,3-Diphenylpropandion-(1,3) und 2-Acetyl-cyclohexanon einer solchen Kondensation unterworfen. Die hierbei entstehenden Thiadiazine stimmen in ihren Eigenschaften mit den von uns ebenfalls synthetisierten völlig überein. In der nachfolgenden Tabelle sind weitere, noch nicht beschriebene Derivate dieser Reihe angeführt.



Auch die Verbindungen VI—IX zeigen relativ saure Eigenschaften, man könnte daher versucht sein, ihnen die Struktur b zuzuordnen. *Degering* und *Wilson*², die schon früher ein Derivat dieses Ringsystems, nämlich das

² E. F. *Degering* und J. E. *Wilson*, J. Org. Chem. 17, 339 (1952).

	R ₁	R ₂	R ₃	Ausb., % d. Th.
VI	CH ₃	H	C ₆ H ₅	98
VII	CH ₃	H	C ₆ H ₄ · CH ₃ (p)	93
VIII	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	45
IX	CH ₃	CH ₃	CH ₃	97

4,5-Dimethyl-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid, in Händen hatten, treten für eine Formulierung nach b ein. Eine Bande im IR bei 3,16 μ bringt allerdings keine Entscheidung für dieses Problem, die Auswertung des NMR-Spektrums läßt aber die Struktur a als wahrscheinlicher zu, was sich auch mit der Aussage von Wright deckt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma J.R. Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1. 3,4-Dimethyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (II)

1,7 g Butandion-(2,3), 2 g Schwefelsäurediamid und 1 ml äthanol. HCl werden in 20 ml absol. Äthanol 3 Stdn. auf 78° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus Benzol kristallisiert. Ausb. 2,2 g (74% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 154° (u. Zers.).

C₄H₆N₂O₂S. Ber. C 32,87, H 4,14, N 19,17, S 21,93.
Gef. C 33,44, H 4,43, N 18,95, S 22,22.

2. 3-Oxo-4,4-diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (IV)

Eine Lösung von 2,1 g Benzil und 1,2 g Schwefelsäurediamid in 6 ml 50proz. wäßr. KOH und 30 ml Äthanol erhitzt man 2 Stdn. auf Siedetemp. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vak. versetzt man mit H₂O, säuert mit HCl an, äthert wiederholt aus und gewinnt aus der äther. Schicht die Verbindung IV. Aus Benzol—Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 229—230°. Ausb. 1,5 g (50% d. Th.).

C₁₄H₁₂N₂O₃S. Ber. C 58,32, H 4,20, N 9,72, S 11,12.
Gef. C 58,49, H 4,28, N 9,77, S 10,97.

3. Phenanthro[9,10-c]1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (V)

2,1 g Phenanthrenchinon-(9, 10), 1 g Schwefelsäurediamid, 2 ml äthanol. HCl und 150 ml Äthanol werden 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt sich V isolieren. Ausb. 2,2 g (82% d. Th.). Aus Eisessig rote Nadeln, Schmp. 315° (u. Zers.).

C₁₄H₈N₂O₂S. Ber. C 62,67, H 3,01, N 10,44, S 11,95.
Gef. C 62,74, H 2,97, N 10,39, S 12,08.

4. 3-Methyl-5-phenyl-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid (VI)

Eine Lösung von 1,6 g 1-Phenylbutandion-(1,3) und 1 g Schwefelsäurediamid in 10 ml absolut. Äthanol wird mit 1 ml konz. H₂SO₄ versetzt und 3 Stdn. auf 78° erhitzt. Das nach Entfernen des Äthanols verbleibende Öl

wird vorerst mit H_2O behandelt und dann aus verd. Äthanol (1:1) kristallisiert. Farblose Plättchen, Schmp. 183—184°. Ausb. 2,2 g (98% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 54,04, H 4,54, N 12,60, S 14,43.
Gef. C 54,06, H 4,32, N 12,55, S 14,70.

5. *3-Methyl-5-(4'-methyl-phenyl)-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid (VII)*

Analog aus 1-(4'-Methyl-phenyl)-butandion-(1,3). Aus H_2O farblose Balken, Schmp. 193°. Ausb. 93% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 55,91, H 5,12, N 11,86, S 13,57.
Gef. C 56,12, H 5,17, N 11,80, S 13,48.

6. *3-Methyl-5-tert. butyl-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid (VIII)*

Analog aus 2,2-Dimethyl-hexandion-(3,5), Reaktionszeit 6 Stdn. Aus H_2O farblose Kristalle, Schmp. 157—158°. Ausb. 45% d. Th.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 47,50, H 6,98. Gef. C 47,42, H 6,77.

7. *3,4,5-Trimethyl-1,2,6-thiadiazin-1,1-dioxid (IX)*

Analog aus 3-Methyl-pentan-2-on-(2,4). Reaktionszeit 3 Stdn. Aus H_2O farblose Balken, Schmp. 189—190°. Ausb. 97% d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 41,36, H 5,79, N 16,08, S 18,40.
Gef. C 41,51, H 5,71, N 15,91, S 18,50.