

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 92–94 (1985)

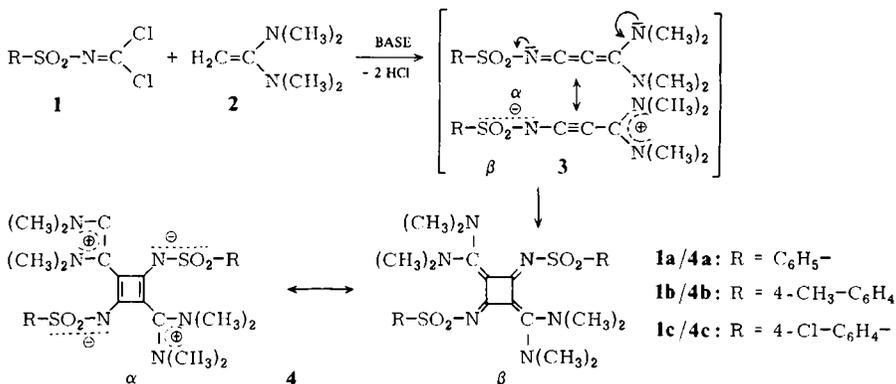
Synthesen donor-acceptor-substituierter N-Sulfonylimino-Radialene

Syntheses of Donor-Acceptor Substituted N-(Sulfonylimino)-radialenes

Richard Neidlein^{*)+)} und Udo J. Klotz

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg
Eingegangen am 23. August 1984

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von n-Sulfonylisonitrildichloriden¹⁻⁸ (**1**) bemühten wir uns um die Darstellung von N-Sulfonyl-azatrienen (**3**). Im folgenden soll über das Reaktionsverhalten von **1a-c** gegenüber dem Ketenaminal **2** berichtet werden: wird eine ether. Lösung von **1** mit einer ether. Lösung von **2** bei -78° umgesetzt, so konnten nach Aufarbeitung die N-Sulfonyl-imino-radialene **4a-4c** in guten Ausbeuten isoliert werden; aufgrund ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR- und UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen muß eine starke Beteiligung der polaren Grenzstrukturen **4a α -4c α** am mesomeren Grundzustand angenommen werden.



Der BASF-Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. W. Kramer, G. Beutel, Frau G. Jost für die ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Spektren, den Herren Apotheker R. Lörwald, F. Beran, H. Rudy für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn H. Rudy und Herrn G. Beutel für die Elementaranalysen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

+) Herrn Kollegen Ernst Biekert, Ludwigshafen/Rhein, in Dankbarkeit mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht kor., Schmp.-mikroskop Reichert, Wien, automat. Schmp.-bestimmungsgerät FP 61 Mettler, Gießen und Schmp.-apparatur nach Tottoli der Fa. Büchi, Zürich. – *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 325. – *UV/VIS-Spektren*: DMR 4, Carl Zeiss, Oberkochen. – *¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren*: Bruker HX 90 E und WM 250 der Bruker-Physik AG., Karlsruhe und T-60-A Varian Bremen. – *MS*: MAT 311 A Varian Bremen. – *Elementaranalysen*: Automat. C,H,N-Analysator Heraeus, Hanau; Halogen- und Schwefelbestimmungen wurden nach der Schöniger-Methode durchgeführt. –

1,3-Bis-N,N'-benzoesulfonylimino-2,4-bis[(bis-dimethylamino)-metylen]-cyclobutan (**4a**)

Zu einer Lösung von 2.52 g (10 mmol) N-Benzoesulfonylisocyanidchlorid (**1a**) in 100 ml wasserfreiem Ether tropft man langsam bei –78° eine Lösung von 2.97 g (26 mmol) 1,1-Bis(dimethylamino)-ethylen (**2**) in 50 ml wasserfreiem Ether, rührt 2 h, läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, engt i. Vak. auf 50 ml ein und filtriert ab. Den Filtrationsrückstand löst man in 100 ml CH₂Cl₂, schüttelt viermal mit 25 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat sicc. getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; Zugabe von Aceton, orange-gelbe Kristalle. Ausb.: 1.01 g (37%; Aceton). – *Schmp.*: 221–223° (Zers.). – *IR (KBr)*: 2930, 2880, 1605, 1585, 1510, 1490, 1445, 1415, 1405, 1270, 1140, 1095, 985, 750 cm⁻¹. – *UV (CH₂Cl₂)*: λ_{max}(lge) = 274 (4.61), 395 nm (4.48). – *¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃)*: δ (ppm) = 8.06–7.92 (m, 4H, Aromaten-H), 7.58–7.41 (m, 6H, Aromaten-H), 2.95 (s, 24H, N(CH₃)₂). – *MS (100 eV, 225°)*: m/z (%) = 559 (10), 558 (34, M⁺), 417 (21, M⁺ – SO₂C₆H₅), 374 (11), 351 (10), 279 (2), 275 (11), 261 (16), 232 (14), 95 (21), 85 (65), 77 (100), 64 (51), 58 (35), 44 (62), 43 (39). – C₂₆H₃₄N₆O₄S₂ (558,72) Ber. C 55.9 H 6.13 N 15.0 S 11.5 Gef. C 55.9 H 6.14 N 14.9 S 11.4.

1,3-Bis-N,N'-(4-methyl)benzoesulfonylimino-2,4-bis[(bis-dimethylamino)metylen]-cyclobutan (**4b**)

Aus 2.52 g (10 mmol) **1b** in 100 ml wasserfreiem Ether, 2.97 g (26 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether analog **4a**; aus Aceton orange-gelbes Kristallpulver. – Ausb. 968 mg (33%). – *Schmp.*: 232–234° (Zers.). – *IR (KBr)*: 2930, 1600, 1570, 1515, 1495, 1455, 1400, 1275, 1140, 1105, 995, 815, 735, 675 cm⁻¹. – *UV (CH₂Cl₂)*: λ_{max}(lge) = 274 (4.63), 395 nm (4.49). – *¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)*: δ (ppm) = 7.82 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, AA'BB'), 7.22 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, AA'BB'), 2.93 (s, 24H, N(CH₃)₂). – *¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃)*: δ (ppm) = 176.1 (s, NCN), 157.6 (s, C-1, C-3), 141.8 (s, C-1'), 141.5 (s, C-4'), 128.9 (d, C-3'), 126.3 (d, C-2'), 96.7 (s, C-2, C-4), 41.2 (q, N(CH₃)₂), 21.4 (q, Aryl-CH₃). – *MS (100 eV, 220°)*: m/z (%) = 587 (22), 586 (62, M⁺), 432 (15), 431 (57, M⁺ – H₃CC₆H₄SO₂), 388 (21), 293 (2), 261 (26), 232 (10), 193 (12), 191 (13), 189 (14), 177 (12), 155 (12, H₃CC₆H₄SO₂⁺), 95 (13), 91 (58), 85 (31), 58 (100). – C₂₈H₃₈N₆O₄S₂ (586,78) Ber. C 59.3 H 6.53 N 14.3 S 10.9 Gef. C 57.0 H 6.30 N 14.4 S 10.8.

1,3-Bis-N,N'-(4-chlor)benzoesulfonylimino-2,4-bis[(bis-dimethylamino)metylen]cyclobutan (**4c**)

Aus 1.37 g (5 mmol) **1c** in 75 ml wasserfreiem Ether, 1.48 g (13 mmol) **2** in 30 ml wasserfreiem Ether analog **4a**; aus Aceton orange-gelbes Kristallpulver. – Ausb.: 424 mg (27%). – *Schmp.*: 229–232° (Zers.). – *IR (KBr)*: 2940, 2870, 1600, 1575, 1510, 1490, 1450, 1400, 1290, 1270, 1145, 1085, 985, 765, 720 cm⁻¹. – *UV (CH₂Cl₂)*: λ_{max}(lge) = 278 (4.63), 396 nm (4.51). – *¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃)*: δ (ppm) = 7.88 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, AA'BB'), 7.41 (d, ³J = 8.8 Hz, 4H, AA'BB'), 2.93 (s, 24H, N(CH₃)₂). – *MS (100 eV, 225°)*: m/z (%) = 629 (16), 627.6 (46), 625.8 (54, M⁺), 453.3 (16), 451.2 (40, M⁺ – ClC₆H₄SO₂), 408 (25), 313 (5), 275 (19), 261 (41), 232 (23), 218 (20), 193 (22), 191 (27), 189 (33), 175 (27, ClC₆H₄SO₂⁺), 149 (22), 111 (61, ClC₆H₄⁺), 85 (100), 43 (90). – C₂₆H₃₂Cl₂N₆O₄S₂ (627.6) Ber. C 49.8 H 5.14 N 13.4 Cl 11.3 S 10.2 Gef. C 49.8 H 5.25 N 13.3 Cl 10.8 S 10.4.

Literatur

- 1 R. Neidlein und W. Haussmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1753.
- 2 R. Neidlein und W. Haussmann, *Angew. Chem.* 77, 733 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 708 (1965).
- 3 R. Neidlein und W. Haussmann, *Chem. Ber.* 99, 239 (1966).
- 4 R. Neidlein und W. Haussmann, *Angew. Chem.* 77, 549 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 521 (1965).
- 5 R. Neidlein und W. Haussmann, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5401.
- 6 R. Neidlein und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 180 (1967).
- 7 R. Neidlein, R. Bottler und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 579 (1967).
- 8 R. Neidlein und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 609 (1967).

[KPh 322]

Buchbesprechungen

Schnelle Gas-chromatographische Arzneimittelerkennung von D. Post, 261 S., 12 Faltafeln, zahlr. Tab., Preis DM 89,-, Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg 1983.

Dieses Buch wendet sich an Analytiker, die bereits Erfahrung in der GC als Hilfsmittel in der Arzneimittelanalyse und toxikologischen Analyse besitzen. Der Autor will zeigen, wie mit „einfachen“ Mitteln (d.h. ohne GC-MS-Kombination) und nur zwei Trennsäulen (SE 30 apolar, OV-17 polar) rasch ein Überblick über die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials erhalten werden kann, wenn man sich des Retentionsindexsystems bedient. Mit dessen eminenter Bedeutung bezüglich der Vergleichbarkeit von Retentionsdaten verschiedener Laboratorien setzt sich der Autor ausführlich auseinander; es bietet bei kritischer Anwendung die Möglichkeit, reichlich vorhandene Literaturdaten für die obengenannten Trennsäulen verwenden zu können. Der Autor hat diese Daten – durch eigene Untersuchungen erweitert – zu einer Reihe von Nomogrammen aufgearbeitet, mit deren Hilfe eine schnelle Entscheidung, welche Stoffe mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, auch dann möglich ist, wenn man nicht über umfangreiche Vergleichssubstanzensammlungen verfügt. Nach Ermittlung der paarweise für die beiden Säulen gewonnenen Retentionsindices (mit Hilfe der programmierbaren Taschenrechner HP-65 und TI-59, Programme werden angegeben) können aus den in den Nomogrammen vorliegenden Kennziffern mit Hilfe zweier tabellarischer Substanzverzeichnisse (ca. 600 Substanzen) die in Frage kommenden Stoffe zugeordnet werden. Die Lage der Kennziffer im Nomogramm – isoliert oder in enger Nachbarschaft bzw. überlagert von anderen Kennziffern – gibt auch Auskunft, ob die Substanz damit eindeutig erkannt werden kann, oder ob weitere „differentialdiagnostische“ Maßnahmen notwendig sind, für deren Durchführung die Abhandlungen des Autors bezüglich der Auswahl weiterer Trennflüssigkeiten und Säulenmaterialien sehr nützlich sind.

Das vom Autor vorgestellte System läßt sich auf beliebige andere Substanzen übertragen oder erweitern, so daß das Buch für den Analytiker mit Sicherheit einen Gewinn darstellt. Bedauerli-