

Thiethan-1-*N*-arylimide und ihre Umlagerung zu *N*-Aryl-1,2-thiazolidinen**

Peter K. Claus* und Emmerich Jäger¹

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 11. Dezember 1984. Angenommen 9. Januar 1985)

Thiethan-1-N-arylamides and their Rearrangements to N-Aryl-1,2-thiazolidines

Reaction of thiethanes with anilines and *tert.*butyl hypochlorite results in the formation of thietane-1-*N*-arylimides which rearrange thermally with ring enlargement to give *N*-aryl-1,2-thiazolidines in high yields.

(Keywords: Thietane-1-imides; 1,2-Thiazolidines; Sulfimides; Thermal ring enlargement; 1,2-Migration)

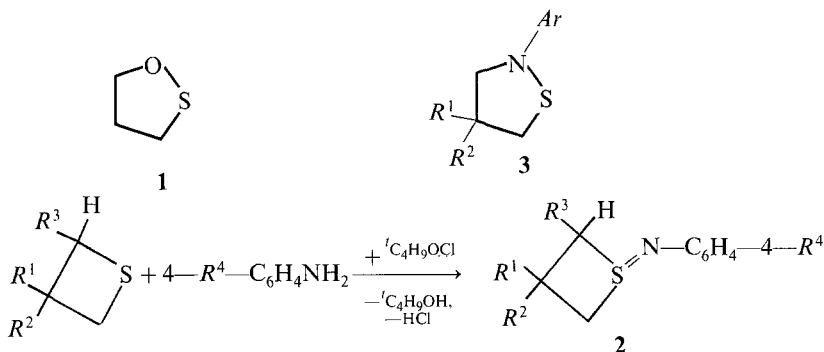
Einleitung

Kürzlich wurde über die Bildung von 1,2-Oxathiolan (**1**), einem einfachen Sulten, durch thermisch induzierte Ringerweiterung unter 1,2-Verschiebung aus Thietan-1-oxid berichtet². **1** kann auch durch Vakuumpyrolyse aus (*N*-3-Hydroxypropylthio)phthalimid erzeugt werden; es ist im Vakuum destillierbar³, ansonsten aber nur beschränkt stabil (für Raumtemperatur wurde eine Halbwertszeit von ca. 3 Stunden angegeben²). Die Bildung von **1** durch Thermolyse von Thietan-1-oxid ist nur durch indirekte experimentelle Hinweise belegt, führte aber nicht zu isolierbarem **1**.

Wir berichten hier über eine analoge, leicht verlaufende Thermolyse von bisher unbekannten Thietan-1-*N*-arylimiden zu isolierbaren *N*-Aryl-1,2-thiazolidinen, einem einfachen Typ zyklischer Sulfensäureanilide (**3**). Thietan-1-imide sind bisher kaum beschrieben worden; eine Ausnahme bilden einige Thietan-1-*N*-tosylimide, welche durch Umsetzung von Thietanen mit Chloramin T in Dimethylformamid erhalten werden können⁴. Sie erwiesen sich als thermisch weitgehend stabil; längeres

** Herrn o. Univ.-Prof. Dr. K. Kratzl zum 70. Geburtstag gewidmet.

Erhitzen bei 165° führte zu Isomerisierung durch Inversion der Konfiguration am S-Atom, jedoch nicht zu Ringerweiterung⁴.



(R^1 bis R^4 : siehe Tab. 1).

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Thietanen mit Anilinen (*p*-Chlor- bzw. *p*-Nitroanilin) und *tert.*Butylhypochlorit in absolutem CH_2Cl_2 verläuft wie andere Umsetzungen mit Sulfiden^{5,6} mit guten Ausbeuten (90% auf der Basis von 1H -NMR-Analysen der Produktgemische). Kritisch ist der Schritt der Freisetzung des Sulfimids **2** aus dem zunächst gebildeten Azasulfonium-Salz durch Deprotonierung mit Base; sie erfolgt schonend entweder durch Einkondensieren von NH_3 in die Reaktionsmischung bei -70° oder durch Umsatz mit der äquivalenten Menge an 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (*DBU*). Die Isolierung reiner kristalliner Imide **2** ist wegen ihrer relativen thermischen Instabilität erschwert und manchmal verlustreich. Auch die Sulfimid-Pikrate sind bei höherer Temperatur zersetzlich und müssen zur Reinigung bei möglichst schonenden Temperaturbedingungen umkristallisiert werden. Einen Überblick über dargestellte Thietan-1-imide **2** gibt Tab. 1.

Sulfimide **2** wurden durch Kernresonanz- (1H - und ^{13}C -NMR-; siehe Tab. 2) und Massenspektren sowie durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert. Die H-2- und H-4-Signale treten in den 1H -NMR-Spektren zwischen 3.2 und 4.1 ppm als Signale eines AA'BB'-Systems auf, welche in einigen Fällen nahezu zu einem Singlett zusammenfallen, in anderen Fällen vier Signalgruppen eines näherungsweise als AB-System betrachteten Multipletts (J_{gem} ca. 11 Hz) bei oft nur schwacher weiterer Aufspaltung dieser Signalgruppen bilden. Die Lage dieser Signalgruppen entspricht weitgehend der Lage entsprechender Signale in den Spektren von analogen Thietan-1-oxiden, wie dies auch beim Vergleich zwischen 1-

N-Arylimiden und 1-Oxiden anderer S-Ring-Systeme zutrifft⁷. Ähnliches gilt auch für die ¹³C-NMR-Spektren: α - und β -Effekte der eingeführten *N*-Arylimid-Gruppen sind nur unwesentlich kleiner als die entsprechenden Effekte der Sulfoxid-Gruppe⁷. Die Massenspektren der Imide **2** ($R^4 = \text{Cl}$) zeigen intensive Molekülionen-Peaks (21—47% des Basispeaks) sowie als Basispeak das Bruchstück $m/e = 139$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{ClN}$).

Thiethan-1-oxide bevorzugen in der Gasphase, in Lösung und im Festzustand eine gefaltete Ringkonformation mit quasi äquatorial orien-

Tabelle 1. *Thietan-1-N-arylimide 2*

R^1	R^2	R^3	R^4	No.	Ausbeute ^{a,b}	Schmelzpunkte, °C		Pikrat des Sulfimids
						Sulfimid	Sulfoximid	
H	H	H	Cl	2a	87 ^a , 55 ^b	56—60 ^c	92—93 ^c	93—98
H	H	H	NO ₂	2b	70 ^b	99—102		
C ₆ H ₅	H	H	Cl	2c	100 ^a , 96 ^b	114—116.5 ^c	83—85 ^c	98—100.5
CH ₃	CH ₃	H	Cl	2d	61 ^b	94—95.5 ^c	73—74 ^c	116—118
C ₆ H ₅	CH ₃	H	Cl	2e		104—105 ^c	63—64 ^c	123—125
CH ₃	C ₆ H ₅	H	Cl	2f	100 ^a , 85 ^b	61—65	97—100	119—121
C ₆ H ₅	CH ₃	H	NO ₂	2g		115—129		
CH ₃	C ₆ H ₅	H	NO ₂	2h	96 ^b	106—108		
H	H	CH ₃	Cl	2i	90 ^c , 28 ^d	Öl		

^a DBU als Base; % d. Theorie.

^b NH₃ als Base.

^c Umsatz (¹H-NMR).

^d Isoliert nach säulenchromatographischer Reinigung.

^e Korrekte Elementaranalyse.

tiertem Sulfinyl-Sauerstoff (siehe⁴ und darin zitierte Literatur). Eine analoge Konformation wurde auf Grund spektraler Daten auch für Thietan-1-*N*-tosylimide angenommen⁴, welche wieder große Ähnlichkeit mit den Daten für entsprechende Thietan-1-*N*-arylimide dieser Arbeit zeigen.

Für das 3-Phenyl-thietan-1-*N*-*p*-chlorphenylimid **2c** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Cl}$) wird *cis*-Konfiguration angenommen: das ¹³C-NMR-Spektrum entspricht weitgehend dem Spektrum von *cis*-3-Phenyl-thietan-1-oxid⁸ (C_α 58.4 gegenüber 58.6 ppm, C_β 30.0 gegenüber 27.1 ppm; das Signal C_β des *trans*-1-Oxids ist um ca. 6.3 ppm zu tieferem Feld verschoben⁴).

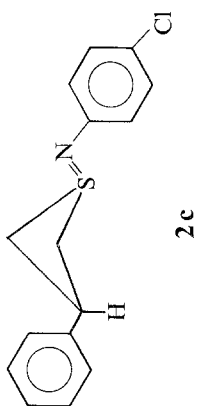
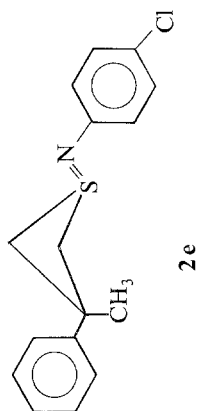
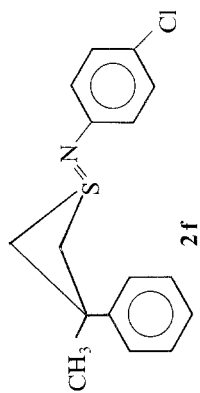
In Thian-Systemen bevorzugen konformativ bewegliche 1-Oxide und 1-*N*-Tosylimide axiale Orientierung der S—X-Bindung, 1-*N*-Arylimide

Tabelle 2. NMR- und Massenspektren von Thietan-1-imiden **2** und 1-Oxo-thietan-1-imiden **5**

No.	Thietan-1-imide 2			1-Oxo-thietan-1-imide 5	
	¹ H-NMR ^a	¹³ C-NMR ^a	MS ^b	¹ H-NMR ^a	MS ^b
2a	2.1 (m, 2 H)	12.1 (t)	199 (47)	2.3 (m, 2 H)	215 (54)
	3.5 (m, 4 H)	51.7 (t)	139 (100)	4.17 (m, 4 H)	173 (81)
	6.7—7.2 (m, 4 H)		135 (27)	6.85—7.3 (m, 4 H)	138 (100)
2c	3.7 (m, 5 H)	30.0 (d)	275 (21)	3.8—5.0 (m, 5 H)	291 (10)
	7.23 (m, 5 H)	58.4 (t)	139 (100)	7.43 (s, 5 H)	173 (20)
	6.75—7.25 (m, 4 H)		135 (15)	6.9—7.4 (m, 4 H)	117 (100)
2d	1.24 (s, 3 H)		227 (36)	1.48 (s, 3 H)	243 (27)
	1.32 (s, 3 H)		139 (100)	1.50 (s, 3 H)	173 (33)
	3.43 (s, 4 H)		136 (27)	3.92 (s, 4 H)	138 (39)
	6.7—7.25 (m, 4 H)		111 (33)	6.85—7.35 (m, 4 H)	55 (100)
2e	1.65 (s, 3 H)	30.4 (qu)	289 (24)	1.88 (s, 3 H)	305 (8)
	3.83 (s, 4 H)	35.3 (s)	149 (24)	4.22, 4.57 (m, 4 H)	173 (8)
	7.1—7.4 (m, 5 H)	62.6 (t)	139 (100)	7.33 (m, 5 H)	138 (10)
	6.7—7.2 (m, 4 H)	147.6 (C-1')	135 (34)	6.8—7.3 (m, 4 H)	117 (100)
2f	1.58 (s, 3 H)	33.3 (qu)	289 (23)	1.83 (s, 3 H)	305 (8)
	3.70 (m, 2 H)	36.9 (s)	149 (23)	4.26, 4.49 (m, 4 H)	172 (8)
	4.04 (m, 2 H)	62.9 (t)	139 (100)	7.36 (m, 5 H)	138 (11)
	7.36 (m, 5 H)	144.3 (C-1')	135 (34)	6.95—7.35 (m, 4 H)	117 (100)
	6.7—7.2 (m, 4 H)		118 (30)		
2g	1.77 (s, 3 H)				
	4.03 (s, 4 H)				
	7.33 (m, 5 H)				
	6.7—8.15 (m, 4 H)				
2h	1.73 (s, 3 H)				
	3.82, 4.35 (m, 4 H)				
	7.43 (m, 5 H)				
	6.7—8.1 (m, 4 H)				
2i	1.46 (d, 3 H)				
	1.7—4.3 (m, 5 H)				
	6.7—7.3 (m, 4 H)				

^a CDCl₃; ppm (bezogen auf TMS); bei ¹³C-NMR-Spektren: Signal-Multiplizität bei „Off-resonance-Entkopplung“; bei Multipletts mit dem näherungsweisen Erscheinungsbild eines Singletts wurde das Signal-Zentrum angegeben, bei AA'BB'-Systemen, welche näherungsweise als AB-System angesehen werden können, die errechneten Verschiebungen. ¹³C-NMR-Verschiebungen nur für C-Atome des Vierrings bzw. von Methyl-C-Atomen (außerdem Verknüpfungs-C-Atom des 3-Phenylrings von **2e** bzw. **2f**).

^b Nur Moleküllionen-Peak sowie weitere intensive bzw. relevante Bruchstück-Signale. In Klammer: Intensität in % des Basis-Peaks.



hingegen eine solche mit äquatorialer Orientierung⁹. Bei der Einführung einer *S*-Oxid-Gruppe in konformativ homogene Thian-Systeme hängt das Isomerenverhältnis von der verwendeten Methode zur Oxidation des Sulfid-S-Aoms ab; die *N*-Arylimid-Gruppe tritt hingegen (außer bei 1,3-Dithianen¹⁰) praktisch ausschließlich aus äquatorialer Richtung ein¹¹. Auch in der Thietan-Reihe zeigen sich Unterschiede: 3-Methyl-3-phenylthietan ergibt bei Oxidation mit H₂O₂ in Essigsäure ein 34:66-Gemisch zweier isomerer Sulfoxide, in welchem das Isomere mit der Phenyl-Gruppe in *trans*-Stellung zur Sulfinyl-Gruppe überwiegt; bei der thermischen Äquilibration ist die Bevorzugung dieses Isomeren sogar noch stärker⁴. Die Umsetzung mit Chloramin T ergibt hingegen ein 54.5:45.5-Gemisch der diastereomeren *N*-Tosylimide (Bevorzugung des *cis*-Phenyl-Isomeren)⁴. Die Reaktion mit Anilinen (Anilin, *p*-Chlor- bzw. *p*-Nitroanilin) und *tert.* Butylhypochlorit führt zu einem sehr ähnlichen Ergebnis: das *cis*-Phenyl-Isomere (z. B. **2e**) überwiegt jeweils in einem Verhältnis von ca. 60:40 (¹H-NMR-Analyse des Produktgemisches). Die Isomerenpaare **2e/2f** bzw. **2g/2h** konnten durch Kristallisation bzw. Säulenchromatographie getrennt werden.

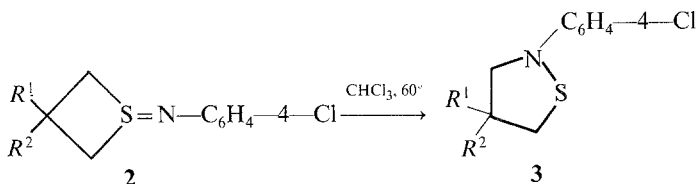
Die Konfigurationszuordnung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektren auf der Basis bekannter Kriterien⁴. Das AA'BB'-Spinsystem der vier α -H-Atome von **2f** erscheint als System aus vier scharfen, symmetrisch angeordneten Multipletts (mit dem Erscheinungsbild jeweils eines Triplets), wobei die bei tieferem Feld liegende Hälfte der Signalgruppe auf Grund von ASIS-Effekten (siehe unten) den äquatorialen Wasserstoffen zuzuordnen ist. Das Spektrum von **2e** in CDCl₃ zeigt ein nahezu zu einem Singlett entartetes Signal für die vier α -H-Atome bei 3.83 ppm; in *d*₆-DMSO wird dieses Signal wieder zu einem System aus vier Multipletts aufgespalten, von welchem die bei tieferem Feld liegende Hälfte scharf, die bei höherem Feld hingegen infolge weiterer Fernkopplungen deutlich verbreitert ist, bei Einstrahlung beim Methyl-Signal aber ebenfalls scharfe Signale zeigt. Die bei tieferem Feld liegende Signalhälfte wird daher den axialen H-Atomen zugeordnet, welche eine Fernkopplung mit den Protonen der axialen 3-Methylgruppe eingehen.

ASIS-Effekte (siehe⁴ und darin angeführte Literatur) erlauben auch für die Signale von **2f** eine Zuordnung und bestätigen die oben vorgenommene Zuordnung für **2e**: die Signale der dem komplexierten aromatischen Ring näher liegenden äquatorialen H-Atome werden stärker nach höherem Feld verschoben als die der axialen H-Atome (**2e**: Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ zwischen den in CDCl₃ bzw. in *d*₆-Benzol gemessenen Werten: 0.3 ppm für H_a, 0.75 ppm für H_e; **2f**: 0.4 ppm für H_a, 0.8 ppm für H_e).

Die ¹³C-NMR-Spektren sind — zum Teil auch wegen des Fehlens geeigneter Vergleichsdaten — für die Unterscheidung der Isomerenpaare

2e/2f bzw. **2g/2h** weniger geeignet. Die beobachteten α -C-Verschiebungen entsprechen weitgehend den für die isomeren 3-Methyl-3-phenyl-thietan-1-oxide bzw. für *trans*-3-Methyl-*cis*-3-phenyl-thietan-1-*r-N*-tosylimid berichteten Werten¹², sind aber für die beiden Isomeren praktisch identisch (**2e**: 62.6 ppm; **2f**: 62.9₅ ppm). Am auffälligsten sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der 3-Methyl-C-Signale bzw. der Signale für C-1' des 3-Phenyl-Ringes, welche jeweils für dasjenige Isomere um ca. 3 ppm zu höherem Feld verschoben sind, in welchem die betreffende Gruppe *trans* zur *S*-Imid-Gruppe steht.

Die auffälligste Reaktion der dargestellten Thietan-1-*N*-arylimide **2** ist ihre leicht verlaufende Umlagerung zu *N*-Aryl-1,2-thiazolidinen **3**. So wird **2a** in CHCl₃-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen nahezu quantitativ zu **3a** umgelagert; bei Aufbewahrung in Substanz entsteht hingegen innerhalb einiger Tage ein in CHCl₃ unlösliches Polymeres. Die CHCl₃-Lösungen der 3-substituierten Sulfimide **2c–f** sind bei Raumtemperatur weitgehend stabil, doch erfolgt quantitative Umlagerung bei 3stündigem Erhitzen der Lösungen auf 60 °C. Geht man von analysenreinen Sulfimiden **2** aus, so wird nach Abdampfen des Lösungsmittels nach erfolgter Umlagerung praktisch analysenreines Thiazolidin erhalten.

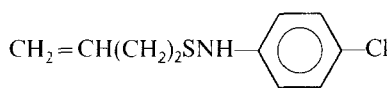
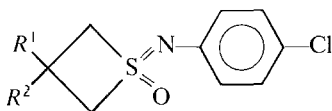
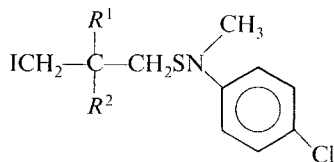
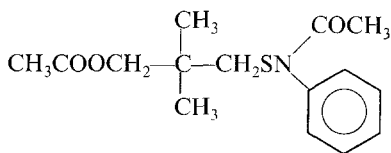


2-Methyl-thiethan-1-*N-p*-chlorphenylimid (**2i**) konnte nur als Öl isoliert werden; versuchte Reinigung durch Chromatographie führte zu teilweiser Zersetzung. In CHCl₃-Lösung wird **2i** schon bei Raumtemperatur rasch in ein weitgehend einheitliches olefinisches Folgeprodukt umgewandelt, dem die Struktur **4** zugeordnet wird und das durch intramolekulare Cycloeliminierung (siehe dazu auch⁶) entsteht.

Die 1,2-Thiazolidine **3** sind durchwegs kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen (**3a** kann im Vakuum destilliert werden). Molekülmasse und Elementarzusammensetzung entsprechen jeweils der des Ausgangs-Sulfimids **2**. Im Falle von **3a** tritt der Molekülionen-Peak als Basispeak auf, als weiteres prominentes Signal des Massenspektrums wird ein Bruchstück $m/e = 139$ (C₇H₆ClN) angezeigt; dieses Bruchstück entspricht in den Spektren von **3c**, **3d** und **3e(f)** jeweils dem Basispeak. Insgesamt weisen die Massenspektren von Imiden **2** und entsprechenden Thiazolidinen **3** große Ähnlichkeiten auf. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren

von Produkten **3** zeigen den Verlust der Symmetrie der ansonsten unveränderten Kohlenstoffkette des ursprünglichen Thietan-Ringes.

Der Mechanismus der Umlagerung bleibt zunächst offen. Zu diskutieren sind eine spannungsinduzierte 1,2-Verschiebung eines α -C-Atoms vom S- zum N-Atom (in Analogie zu bei Sulfoniumyliden häufig beobachteten 1,2-Verschiebungen zum Ylid-C-Atom) oder ein über intermediäre Allylsulfensäureanilide verlaufender Cycloeliminierungs-Additions-Mechanismus. Formal ähnliche Ringerweiterungen höhergliedriger zyklischer Sulfimide sind bekannt (siehe z. B. ¹³), erfordern aber Basenkatalyse.

**4****5****6****7**

Weitere Umsetzungen von Thietan-1-imiden **2** wurden nur beispielhaft studiert. Die Oxidation mit KMnO_4 zu Sulfoximiden **5**⁵ verläuft normal und mit guten Ausbeuten. Umsetzungen mit alkylierenden oder acylierenden Reagentien führen nach dem Primärangriff auf den basischen Stickstoff von **2** zu leichten Ringöffnungen und nur zum Teil zu übersichtlichen Reaktionen. Einwirkung von Methyljodid in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ergibt rasch und praktisch quantitativ die entsprechenden 3-Jod-propyl-sulfensäure-*N*-methyl-anilide **6**. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ergab zumeist Produktgemische, nur im Falle der Umsetzung von **2 d** wurde praktisch quantitativ 3-Acetoxy-2,2-dimethyl-propyl-sulfensäure-*N*-acetyl-*p*-chloranilid (**7**) erhalten. Produkte thermisch oder basen-induzierter [2,3]-sigmatroper Umlagerungen¹⁴ konnten in keinem Fall aufgefunden werden (wobei verschiedenste Basen-Systeme, wie *n*-Butyllithium in *THF*, Natriumethanolat in Ethanol, Kalium-*tert*.butanolat in *DMSO* und Lithiumdiisopropylamid in Diglyme, eingesetzt wurden).

Bei der Umsetzung von 1,3-Dithietan (**8**) mit *p*-Chloranilin und *tert*.Butylhypochlorit konnte die Bildung eines Sulfimids direkt nicht

Tabelle 3. *N*-Aryl-1,2-thiazolidine 3

Produkt ^a (No.)	Schmelz- punkt (°C)	¹ H-NMR ^b	¹³ C-NMR ^b	MS ^c
3a^d	38—40	2.25 (m, 2 H) 3.20 (t, 2 H) 3.60 (t, 2 H) 6.9—7.25 (m, 4 H)		199 (100) 171 (28) 143 (32) 139 (56)
3c^d	73—75	3.1—3.8 (m, 4 H) 3.9—4.3 (m, 1 H) 7.33 (m, 5 H) 6.9—7.25 (m, 4 H)	41.3 (t) 47.7 (d) 63.7 (t)	275 (24) 143 (10) 139 (100) 136 (18)
3d^d	68—69	1.23 (s, 6 H) 3.10 (s, 2 H) 3.25 (s, 2 H) 6.65—7.25 (m, 4 H)		227 (36) 143 (13) 139 (100) 136 (16)
3e(f)^d	78—85 ^e	1.53 (s, 3 H) 3.41, 3.66 (AB, 2 H) 3.70 (s, 2 H) 7.33 (m, 5 H) 6.7—7.3 (m, 4 H)	27.2 (qu) 46.8 (t) 51.0 (s) 65.4 (t)	289 (21) 150 (24) 143 (9) 139 (100) 135 (32)

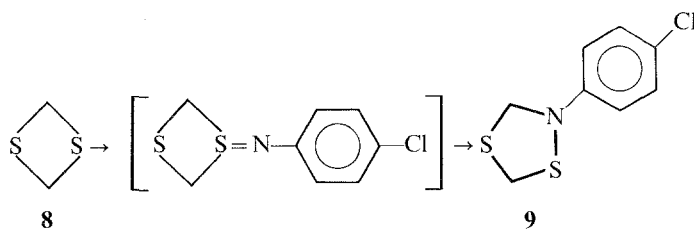
^a R^1, R^2 : siehe Tab. 2.

^{b,c} Siehe Fußnoten ^{a,b} der Tab. 2.

^d Korrekte Elementaranalyse.

^e Teilweise Zersetzung.

nachgewiesen werden. Neben unumgesetztem 1,3-Dithietan und offensichtlich polymerem Material ließ sich im Reaktionsgemisch ein Hauptprodukt nachweisen, das sich in 55% Ausbeute als leicht verunreinigtes, bei Raumtemperatur in CHCl_3 -Lösung rasch zersetzliches Öl isolieren ließ. $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren weisen auf eine Struktur **9** hin; seine Bildung erfolgt offenbar analog wie die Bildung von **3** über ein instabiles 1,3-Dithietan-1-*N*-arylimid, welches unter den Aufarbeitungsbedingungen sehr rasch zu **9** umgelagert wird.



Dank

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2998) sowie der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Zur Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Aluminiumoxid 90 (Fa. Merck; Aktivitätsstufe II—III), als mobile Phase über P_4O_{10} destilliertes $CHCl_3$ verwendet. 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-EM-360-Spektrometer (60 MHz; $CDCl_3$, d_6 -DMSO oder d_6 -Benzol; TMS), die ^{13}C -NMR-Spektren von Herrn Dr. W. Silhan mit einem Varian-XL-100-Spektrometer (25.16 MHz, FT; $CDCl_3$; TMS), die Massenspektren von Herrn H. Bieler an einem Varian-CH-7-Spektrometer gemessen. Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien (Leitung: Dr. J. Zak) ausgeführt.

Ausgangsmaterialien

Thietan: käufliches Präparat (Fa. Fluka).

3-Phenyl-thietan: 2-Phenyl-malonsäure-diethylester wurde nach¹⁵ mit $LiAlH_4$ zum Diol reduziert; Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Zyklisierung mit Natriumsulfid in DMSO nach⁴ ergab 46% 3-Phenylthietan.

3,3-Dimethyl-thietan: wurde analog nach^{4,15} aus 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol hergestellt (Ausbeute der Zyklisierung: 26%).

3-Methyl-3-phenyl-thietan: Aus Acetophenon und Chloressigsäure-ethylester wurde nach^{15–17} der Bis-*p*-toluolsulfonsäureester von 2-Methyl-2-phenyl-propan-1,3-diol hergestellt. Die Zyklisierung zu 4-Methyl-4-phenyl-1,2-dithiolan nach¹⁸ und nachfolgende Entschwefelung mit Phosphorigsäure-tris(diethylamid) zum Thietan nach¹⁹ war bei unseren Versuchen erfolgreicher als der Umsatz des Ditosylats mit $Na_2S \cdot 9H_2O$ in DMSO nach⁴: Destillation des Produktgemisches über eine Drehbandkolonne lieferte 64% 3-Methyl-3-phenyl-thietan.

2-Methyl-thietan: Zyklisierung von 1,3-Dichlorbutan durch Umsatz mit Thioharnstoff in wäßrig-alkalischer Lösung nach²⁰ ergab 70% 2-Methyl-thietan.

1,3-Dithietan: Bis(chlormethyl)sulfoxid²¹ wurde nach²² durch Reaktion mit Natriumsulfid unter Phasentransfer-Katalyse zyklisiert; das gebildete 1,3-Dithietan-1-oxid wurde mit B_2H_6 in THF unter Argon bei Raumtemperatur zu 1,3-Dithietan reduziert (Reaktionszeit: 3 Tage). Die Isolierung erfolgte nach Hydrolyse mit Wasser durch Extraktion mit Petrolether, Waschen der Extrakte mit 10%iger wäßriger NaOH bzw. Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 , vorsichtigem Einengen der Lösung, Dekantierung vom ausgefallenen 1,3-Dithietan und Kristallisation aus Diethylether/Petrolether: Ausbeute 78% d. Theorie, Schmp. 93–94° (Litt.²²: 105–106°).

Synthese der Sulfimide 2

10 mmol Thietan und 10 mmol Anilin werden in 70 ml durch Destillation über P_4O_{10} gereinigtem CH_2Cl_2 gelöst. Unter magnetischem Rühren wird die auf -70° gekühlte Mischung während eines Zeitraums von etwa einer Stunde mit 10 mmol *tert*-Butylhypochlorit (gelöst in 20 ml CH_2Cl_2) versetzt. Nach weiteren 10 min wird entweder überschüssiges NH_3 einkondensiert oder eine Lösung von 10.5 mmol

DBU in 10 ml CH_2Cl_2 eingetropft; im ersten Fall wird im Vakuum auf etwa 50% des ursprünglichen Volumens eingeengt, über ein Faltenfilter rasch von ausgefallenem NH_4Cl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (Rotationsverdampfer) schonend entfernt; im zweiten Fall läßt man die Temperatur auf ca. -15° steigen, schüttelt mit dem gleichen Volumen an H_2O durch, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel wie oben beschrieben. Zur Kristallisation des so erhaltenen Rohproduktes wird in wenig Diethylether aufgenommen, mit einigen Tropfen Petrolether versetzt und auf -15° gekühlt. **2i** konnte auf diese Weise nicht kristallin erhalten werden und wurde durch Säulenchromatographie gereinigt.

Umlagerung zu 1,2-Thiazolidinen **3**

Reine Sulfimide **2** wurden in CHCl_3 gelöst. Die Lösung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte reines 1,2-Thiazolidin **3** in praktisch quantitativer Ausbeute (Umkrist. aus CHCl_3/n -Hexan).

Umwandlung von **2i** und zu **4**

In CDCl_3 -Lösung verschwinden die Signale von **2i** bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages, und es treten folgende neue Signale des entstehenden Hauptprodukts **4** auf: 2.6 ppm (m, 2 H), 3.5 (m, 2 H), 4.7 (s, breit, NH), 4.9; 5.1; 5.5–6.1 (m, 3 H), 6.7–7.3 (AA'BB', 4 H).

Oxidation von Sulfimiden **2** zu Sulfoximiden **5**

5 mmol **2** werden in 50 ml Dioxan gelöst. Innerhalb von 1–2 h werden zur gerührten Lösung 1.9 g (12 mmol) KMnO_4 in 60 ml H_2O zugetropft. Nach weiteren 2–3 h wird mit 200 ml H_2O verdünnt, 5mal mit je 50 ml CHCl_3 extrahiert, das vereinigte Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Produkte **5** fallen in praktisch quantitativer Ausbeute kristallin an (Umkrist. aus CH_2Cl_2 /Diethylether).

3-Jodpropyl-sulfensäure-*N*-methyl-*p*-chloranilide **6**

Sulfimide **2** wurden in CH_2Cl_2 mit der äquivalenten Menge an CH_3I versetzt. Nach Stehen der Lösung über Nacht wurde das Lösungsmittel abgedampft. Die Produkte **6** wurden nicht weiter gereinigt und durch ihre ^1H -NMR- bzw. Massenspektren charakterisiert: z. B. **6a** ($R^1 = R^2 = \text{H}$): 2.08 ppm (qu, $J = 7$ Hz, 2 H), 2.82 (t, $J = 7$ Hz, 2 H), 3.23 (t, $J = 7$ Hz, 2 H), 3.32 (s, 3 H), 7.23 (zu einem Singlett entartetes Multiplett, 4 H). MS: 341 (M^+ , 6%), 201 (10), 140 (100), 111 (14), 105 (15), 104 (10), 99 (11), 90 (6), 77 (32), 75 (23) [analoge Spektren: **6b** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{H}$), **6c** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$), **6d** ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{CH}_3$)].

3-Acetoxy-2,2-dimethyl-propyl-sulfensäure-*N*-acetyl-*p*-chloranilid (**7**)

0.5 g **2d** wurden in 50 ml CHCl_3 gelöst, 20 ml Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Schmp. $52\text{--}54^\circ$ (nahezu quantitativ). ^1H -NMR: 0.97 (s, 6 H), 2.02 (s, 3 H), 2.62 (s, 3 H), 2.96 (s, 2 H), 3.83 (s, 2 H), 7.07–7.53 (m, 4 H). MS: 329 (M^+ , 2%), 287 (10), 169 (15), 129 (16), 127 (39), 69 (19), 43 (100). Korrekte Elementaranalyse.

4-*p*-Chlorphenyl-1,3,4-dithiazolidin (**9**)

Das nach üblicher Synthese und Aufarbeitung (siehe oben: Synthese der Sulfimide **2**) aus 1,3-Dithietan und *p*-Chloranilin erhaltene ölige Rohprodukt

wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, unter Eiskühlung 30 min mit Aktivkohle gerührt, filtriert und im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Nach Entfernung von unumgesetztem 1,3-Dithietan bei 10^{-2} Torr wurde ein blaßgelbes, zersetzliches Öl erhalten (55%). $^1\text{H-NMR}$: 3.95 ppm (s, 2 H), 4.91 (s, 2 H), 7.23 (s, 4 H). MS: 217 (M^+ , 15%), 171 (5), 156 (24), 139 (100), 138 (44), 127 (22), 111 (38).

Literatur

- ¹ Teil der Dissertation von Jäger E., „Beiträge zur Chemie hochreaktiver Sulfimide“, Universität Wien, 1980.
- ² Carlsen L., Egsgaard H., Harpp D. M., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1981**, 1166.
- ³ a) Davis A. P., Whitham G. H., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 741; b) Carlsen L., Egsgaard H., Whitham G. H., Harpp D. N., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1981**, 742.
- ⁴ Buza M., Andersen K. K., Pazdon M. D., J. Org. Chem. **43**, 3827 (1978).
- ⁵ Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P., Vilsmaier E., Tetrahedron **31**, 505 (1975).
- ⁶ Claus P. K., Silbernagel W., Franek W., Rieder W., Monatsh. Chem. **116** (1985), im Druck.
- ⁷ Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Monatsh. Chem. **109**, 631 (1978).
- ⁸ Dittmer D. C., Patwardhan B. H., Bartholomew J. T., Org. Magn. Res. **18**, 82 (1982).
- ⁹ Claus P. K., Vierhapper F. W., Willer R. L., J. Org. Chem. **44**, 2863 (1979).
- ¹⁰ Bailer J., Claus P. K., Vierhapper F. W., Tetrahedron **36**, 901 (1980).
- ¹¹ Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Monatsh. Chem. **109**, 609 (1978).
- ¹² Block E., Bazzi A. A., Lambert J. B., Wharry S. M., Andersen K. K., Dittmer D. C., Patwardhan B. H., Smith D. J. H., J. Org. Chem. **45**, 4807 (1980).
- ¹³ Tamura Y., Bayoni S. M., Muku C., Ikeda M., Tetrahedron Lett. **21**, 533 (1980).
- ¹⁴ Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Bailer J., Tetrahedron **35**, 1373 (1979).
- ¹⁵ Beard C., Burger A., J. Org. Chem. **27**, 1649 (1962).
- ¹⁶ Allen C. H. F., van Allan J., Org. Synth. Coll. Vol. III, 727, 733 (1955).
- ¹⁷ Fourneau E., Benoit C., Firmenich P., Bull. Soc. Chim. France **47**, 866 (1930).
- ¹⁸ Eliel E. L., Rao V. S., Smith S., Hutchins R. O., J. Org. Chem. **40**, 524 (1975).
- ¹⁹ Harpp D. N., Gleason J. G., J. Org. Chem. **35**, 3259 (1970).
- ²⁰ Etienne Y., Soulas R., Lumbroso H., in: Heterocyclic Compounds With Three- And Four-Membered Rings (Weissberger A., ed.), p. 724/725. New York: Interscience. 1964.
- ²¹ Vernier C. G., Hsieh H. H., Barager H. J., J. Org. Chem. **38**, 17 (1973).
- ²² Block E., Corey E. R., Penn R. E., Renken T. L., Sherwin P. F., J. Amer. Chem. Soc. **98**, 5715 (1976).