

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 799–810 (1981)

Untersuchungen an β -Sultonen, 3. Mitt.¹⁾

Zur Darstellbarkeit von 1,2-Oxathietan-2,2-dioxiden (β -Sultonen) und deren Reaktionen mit Nucleophilen⁺⁾

Wolfgang Hanefeld* und Detlef Kluck

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg, Laufgraben 28, 2000 Hamburg 13
Eingegangen am 15. Dezember 1980

Die geringe Zahl isolierbarer β -Sultone mit ringständigen Wasserstoffatomen wurde um einige Verbindungen erweitert und Reaktionen der β -Sultone mit Nucleophilen zu β -Hydroxyethansulfonylderivaten durchgeführt.

β -Sultones, III: The Preparation of 1,2-Oxathietane 2,2-Dioxides (β -Sultones) and Their Reactions with Nucleophiles

Some new compounds were added to the as yet small group of β -sultones with hydrogen attached to the ring system. Reactions of these β -sultones with nucleophiles yielding β -hydroxyethanesulfonyl derivatives were investigated.

Die ersten isolierbaren β -Sultone waren 1957 durch Addition von Schwefeltrioxid an perhalogenierte Olefine erhalten worden²⁾. Darstellung und Reaktionen dieser perhalogenierten β -Sultone wurden in einer Übersichtsarbeit beschrieben³⁾. Diese β -Sultone unterscheiden sich in ihren Reaktionen maßgeblich von solchen, die noch über ringständige Wasserstoffatome verfügen und von denen hier die Rede sein soll.

Die erste Verbindung dieser Art, 4-Trichlormethyl-1,2-oxathietan-2,2-dioxid (**5a**) war 1966 von *Borrmann* und *Wegeler* gemäß Schema 1 aus Chloral, Methansulfonylchlorid und Triethylamin erhalten worden^{4,5)}. Bei früheren Arbeiten waren β -Sultone mit ringständigen Wasserstoffatomen, z.B. aus Styrol und Schwefeltrioxid, lediglich als nicht isolierbare Zwischenstufen postuliert worden⁶⁾. Statt Chloral ließ sich auch Bromal umsetzen⁵⁾. Als weitere Sulfonylchloride waren Benzyl-, Brommethan-, Chlormethan- und Ethansulfonylchlorid eingesetzt worden⁵⁻⁷⁾ sowie Chlorsulfonylsigsäurephenylester⁸⁾. Schließlich ließen sich auch aus einigen perhalogenierten, fluorhaltigen Acetonderivaten und Sulfonylchloriden β -Sultone erhalten⁷⁾, die im Schema 1 mit aufgeführt sind.

In Ergänzung der bereits bekannten β -Sultone **5** konnten wir lediglich aus Bromal und Chlormethansulfonylchlorid **5h**, aus Bis-(Chlordifluormethyl)-keton und Chlormethansulfonylchlorid **5l** und aus 1,1,1-Trichlormethyl-3,3,3-trifluormethyl-keton und Methansulfonylchlorid **5m** als neue Vertreter dieser Verbindungsklasse darstellen. Mit Hexachloraceton trat keine Reaktion ein. Pentachloraceton reagierte nicht zum β -Sulton, sondern, wie von analogen Umsetzungen nicht vollständig halogener Ketone

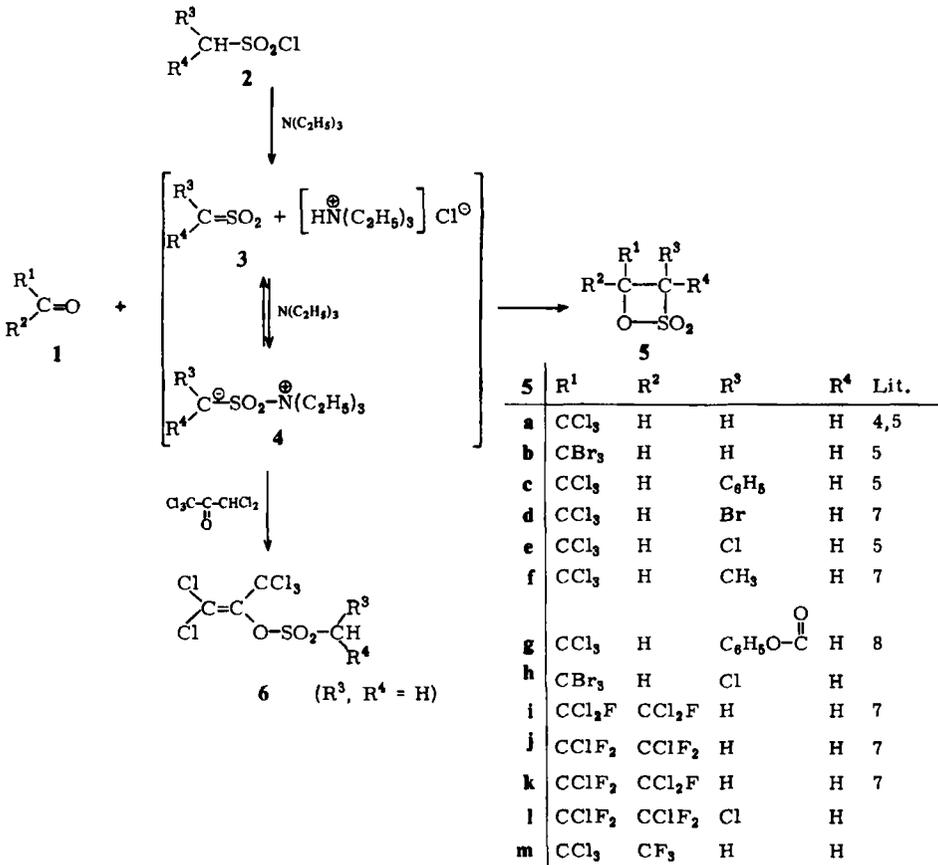
¹⁾ Teil der Dissertation *D. Kluck*, Hamburg 1981.

bekannt⁹⁾, unter Addition des aciden Wasserstoffs an das Sulfen-Kohlenstoffatom und nucleophilem Angriff des Carbonylsauerstoffs auf das Schwefelatom zum Sulfonsäurevinylester **6**.

Weitere Sulfonylchloride wie Propan-, Propan-2-, Butan-, Hexan-, Benzoylmethan- und 1-Oxo-indan-2-sulfonylchlorid konnten wir nicht mit Chloral zu β -Sultonen umsetzen.

Während ursprünglich postuliert wurde, daß die β -Sultonbildung über eine (2+2)-Cycloaddition des aus Sulfonylchlorid und tertiärem Amin in situ erzeugten Sulfens **3** mit der besonders elektrophilen Carbonylgruppe von **1** verläuft, wird heute ein Reaktionsverlauf über das im Gleichgewicht vorliegende Zwitterion **4** für wahrscheinlicher gehalten¹⁰⁾.

Schema 1: Bildung von β -Sultonen aus perhalogenierten Carbonylverbindungen

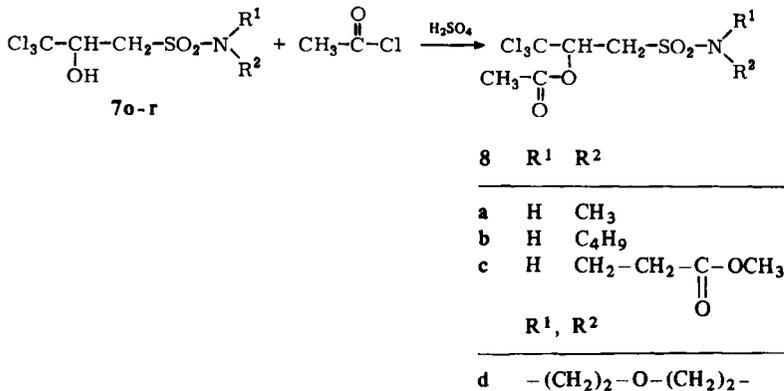


Alle Untersuchungen zur Reaktivität der β -Sultone **5** wurden bisher an dem leicht zugänglichen **5a** durchgeführt, so auch Aminolysereaktionen zu β -Hydroxyethansulfonamiden¹¹⁾. Um zu prüfen, ob auch die von Ketonen abgeleiteten und die am Ring zusätzlich substituierten β -Sultone **5** gleiches Aminolyseverhalten zeigen würden, wurden

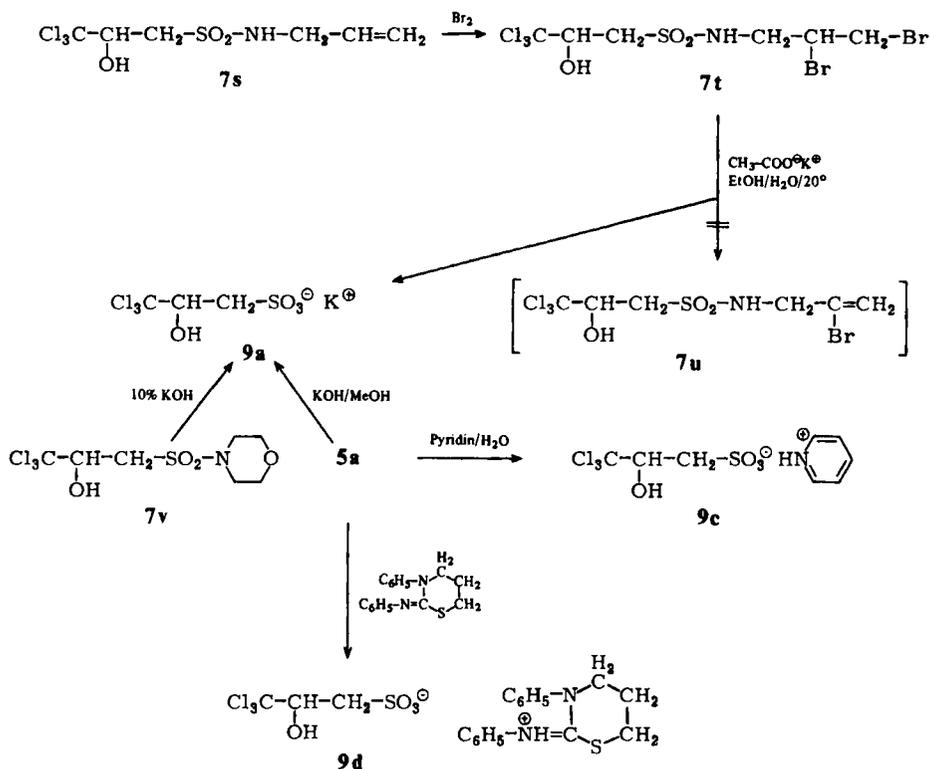
Umsetzungen mit sekundären Aminen durchgeführt, woraus auch hier β -Hydroxyethansulfonamide (Tab. 1) resultierten. Nebenreaktionen mit dem ringständigen Halogen der β -Sulfone **5d,e,h,i** wurden nicht beobachtet.

Nachdem sich bei den kürzlich beschriebenen, strukturell den β -Hydroxyethansulfonamiden **7** entsprechenden β -Hydroxyethansulfonen eine sehr schwierige Veresterbarkeit der OH-Gruppe gefunden hatte¹⁾, wurde diese nun auch für die β -Hydroxyethansulfonamide **7** ermittelt, da sich Acetylierungen von bereits früher beschriebenen Verbindungen des Typs **7** zu den Acetylderivaten **8** nur mit überschüssigem Acetylchlorid unter Schwefelsäurekatalyse erreichen ließen. Die geringe Reaktivität der OH-Gruppe zeigte sich auch bei Umsetzungsversuchen mit Thionylchlorid, bei denen auch bei 12stdg. Erhitzen mit überschüssigem Reagens kein Austausch der OH-Gruppe gegen Chlor eintrat. Ein Versuch, durch Umsetzung mit Phenylisocyanat unter Triton-B-Katalyse zum Phenylurethan zu gelangen, war mit **7o** ($R^1=H$, $R^2=CH_3$) erfolglos, womit sich die OH-Gruppe in den β -Hydroxyethansulfonamiden **7** als noch weniger reaktionsfähig erweist als in den β -Hydroxyethansulfonen entsprechender Struktur, wo eine derartige Reaktion mit Phenylisocyanat noch möglich war¹⁾. Als weitere reaktive Besonderheit der β -Hydroxyethansulfonamide **7** wurde eine sehr leichte Verseifbarkeit entdeckt. Als nach Bromaddition an das N-Allylsulfonamid **7s** zu **7t** dieses zur Bromwasserstoffabspaltung mit Kaliumacetat in wässrigem Ethanol bei Raumtemperatur behandelt wurde, entstand nicht das Eliminierungsprodukt **7u**, sondern Kalium-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy)-propan-sulfonat (**9a**). **9a** konnte auch beim Behandeln des Sulfonylmorpholins **7v** mit verdünnter Kalilauge isoliert werden. **9a** war identisch mit einem durch Behandlung von **5a** mit äquivalenter Menge methanolischer Kalilauge erhaltenen Produkt. Auf gleichem Wege konnte aus **5j** das Kalium-sulfonat **9b** dargestellt werden. Ein Pyridiniumsulfonat **9c** ließ sich aus dem vergeblichen Versuch isolieren, **5a** mit Malonsäurediethylester unter Pyridinzusatz zu einem Sulfonylmalonester umzusetzen. Ein weiteres Salz der **9** zugrunde liegenden Sulfonsäure wurde bei dem Versuch erhalten, **5a** mit der C=N-Bindung von 2-Phenylimino-3-phenyl-tetrahydro-1,3-thiazin unter Ringerweiterung zur Reaktion zu bringen, wobei lediglich nach Zusatz von Wasser das Isothiuroniumsulfonat **9d** anfiel.

Schema 2: Acetylierung von **7** zu **8**



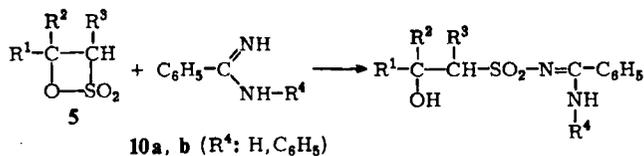
Schema 3: Bildung der Sulfonate 9



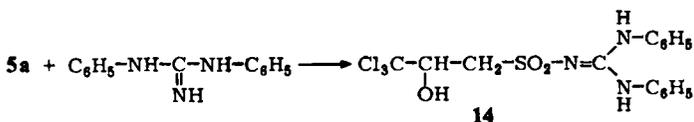
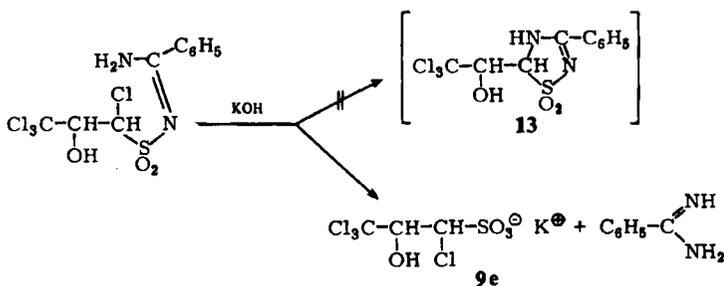
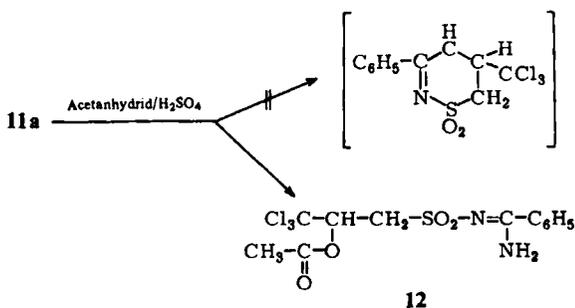
Sulfonylamidinstruktur zum Kaliumsulfonat **9e**. Von den eingesetzten Guanidinen-Guanidin, Alkyl-, N,N'-Dialkyl- und Diphenylguanidin – reagierte nur das letztere, am wenigsten basische zum Sulfonylguanidin **14**. Bei den übrigen wurden aus den Umsetzungen mit den starken freien Basen (pK_a ca. 12–13) nur dunkle, nicht aufarbeitbare Öle erhalten, bei Umsetzungen mit den Hydrochloriden trat keine Reaktion ein, da die zur Reaktion erforderliche Konzentration freier Base im Gleichgewicht zu niedrig sein dürfte.

Nachdem sich bei ersten Untersuchungen bereits herausgestellt hatte, daß die Reaktion des β -Sultons **5a** mit Hydrazinderivaten in starkem Maße von den strukturellen Gegebenheiten des Hydrazins abhängt⁽¹¹⁾, wurden weitere mono- und N,N-disubstituierte Hydrazine sowie N-Aminoheterocyclen mit **5a** umgesetzt zu den Sulfonylhydrazinen **15** (Tab. 2).

Versucht man, Hydrazinhydrat durch Umsetzung mit doppelt molarer Menge **5a** zweifach zu sulfonylieren, wird nicht das symmetrische Bissulfonylderivat **17** erhalten, sondern das Salz des bereits bekannten Monosulfonylderivates **16**⁽⁴⁾ mit der durch Hydrolyse des zweiten Mols **5a** gebildeten 3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonsäure **18**.

Schema 4: Reaktionen von **5** mit Amidinen und Guanidinen


11	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	CCl ₃	H	H	H
b	CCl ₃	H	Cl	H
c	CCl ₃	CF ₃	H	H
d	CCl ₃	H	H	C ₆ H ₅



Faßt man diese und die bisherigen Ergebnisse¹¹⁾ der Reaktionen von β -Sultonen **5** mit Stickstoff-Nucleophilen zusammen, läßt sich sagen, daß für eine Reaktion mit Stickstoff-basen zu β -Hydroxyethansulfonylaminoderivaten eine Mindestbasizität von etwa $\text{pK}_a = 5$ gegeben sein muß (*N*-Methylanilin mit $\text{pK}_a = 4.85$ ¹⁵⁾ reagiert nicht, Phenylhydrazin mit $\text{pK}_a = 5.1$ ¹⁶⁾ reagiert). Mit starken Basen werden Nebenreaktionen unter drastischen Bedingungen zur Hauptreaktion, so die Chloridabspaltung aus der Trichlormethylgruppe

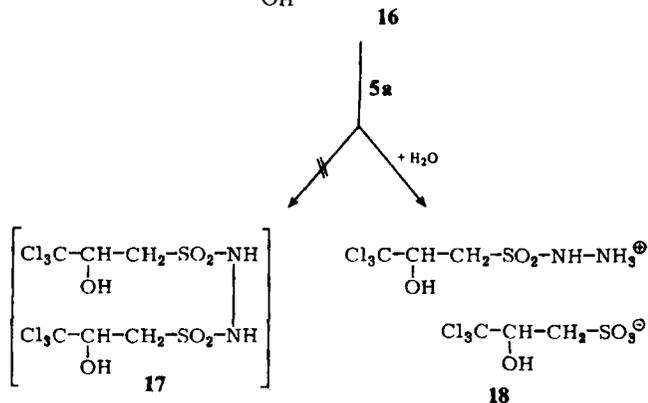
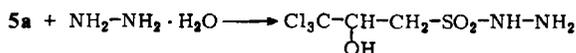
Tab. 2: 3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylhydrazine 15

$$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\underset{\text{R}^2}{\text{N}}-\text{R}^2$$

15

15	R ¹	R ²	Schmp.°	Ausb. (% d.Th.)	Ber.: Cl Gef.:	N	S	
a	CH ₃	CH ₃	101–103	75	C ₅ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ S C ₂ H ₅ OH (331.7)	32.1 31.8	8.4 8.4	9.7 9.8
b	F ₃ C–CH ₂	H	215	9	C ₅ H ₈ Cl ₃ F ₃ N ₂ O ₃ S (339.6)		8.2 7.9	9.4 9.5
c	4–Cl–C ₆ H ₄	H	193	35	C ₉ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ O ₃ S (368.1)		7.6 7.0	8.7 8.7
d	4–CH ₃ O–C ₆ H ₄	H	151	44	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₄ S (363.7)		7.7 7.3	8.8 8.8
R¹, R²								
e	–(CH ₂) ₅ –		115	43	C ₈ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₃ S (325.7)		8.6 8.5	9.8 9.8
f	–(CH ₂) ₆ –		122–126	59	C ₉ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₃ S (339.7)		8.2 7.9	9.4 9.5
g	–(CH ₂) ₂ –O–(CH ₂) ₂ –		168–170	21	C ₇ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₄ S (327.6)		8.5 8.5	9.8 9.9
h	–CH=N–N=CH–		131	48	C ₅ H ₇ Cl ₃ N ₄ O ₃ S C ₂ H ₅ OH (355.6)		15.7 15.5	9.0 9.0
i	C ₆ H ₅ \ C= / CH ₃		151–155	50	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₃ S (359.7)		7.8 7.7	8.9 8.9

Schema 5: Reaktion von 5a mit Hydrazinhydrat



von **5a** durch Dibenzylamin oder Piperidin in siedendem Ethanol unter quantitativer Bildung der Aminhydrochloride. Mit sehr starken Basen – Guanidin, Alkylguanidinen, Acetamidin mit pK_a -Werten von etwa 12–13– treten Zersetzungsreaktionen ein, definierte Produkte sind nicht mehr isolierbar.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Experimenteller Teil

Benutzte Geräte¹⁷⁾.

4-Tribrommethyl-3-chlor-1,2-oxathietan-2,2-dioxid (**5h**)

Zu einer Lösung von 28.0 g (0.1 mol) frisch destilliertem Bromal und 14.9 g (0.1 mol) Chlormethansulfonylchlorid in 250 ml Ether wurde unter Rühren bei -5 bis -10° eine Lösung von 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 80 ml Ether getropft, anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids wurde i.Vak. eingengt und das schwarze Öl mit Petrolether zur Kristallisation gebracht. Farblose Kristalle, Schmp. 151° (Ligroin), Ausb. 16 % d.Th. $C_3H_2Br_3ClO_3S$ (393.3) Ber. Br 61.0 Cl 9.0 S 8.1 Gef. Br 63.0 Cl 9.3 S 7.5. IR: 1400 u. 1215 cm^{-1} (SO_2).

3-Chlor-4,4-bis-(chlordifluormethyl)-1,2-oxathietan-2,2-dioxid (**5l**)

Zu einer Lösung von 25.3 g (0.13 mol) 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetrafluor-aceton und 19.0 g (0.13 mol) Chlormethansulfonylchlorid in 200 ml Ether wurde unter Rühren bei -10° eine Lösung von 13.1 g (0.13 mol) Triethylamin in 60 ml Ether gegeben. Nach 2 h wurde filtriert, eingengt und der ölige Rückstand sofort destilliert. Farbloses Öl, Sdp._{0.15} = $58-60^\circ$, Ausb. 49 % d.Th. $C_4HCl_3F_4O_3S$ (311.5) Ber. Cl 34.2 S 10.3 Gef. Cl 34.4 S 10.3. IR: 1400 u. 1230 cm^{-1} (SO_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 6.62 (s; CH).

4-Trichlormethyl-4-trifluormethyl-1,2-oxathietan-2,2-dioxid (**5m**)

Wie vorstehend aus 39.8 g (0.185 mol) 1,1,1-Trichlor-3,3,3-trifluoraceton und 21.2 g (0.185 mol) Methansulfonylchlorid. Farbloses Öl, Sdp._{0.01} = 90° , Ausb. 31 % d.Th. $C_4H_2Cl_3F_3O_3S$ (293.5) Ber. Cl 36.2 S 10.9 Gef. Cl 35.9 S 11.3. IR: 1400 u. 1230 cm^{-1} (SO_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 5.15 (s; CH_2).

Methansulfonsäure-(pentachlorpropen-2-yl)-ester (**6**)

Zu einer Lösung von 57.6 g (0.25 mol) Pentachloraceton und 28.5 g (0.25 mol) Methansulfonylchlorid in 200 ml Ether wurde unter Rühren bei -10° eine Lösung von 25.1 g (0.25 mol) Triethylamin in 60 ml Ether getropft. Nach 2 h wurde filtriert, eingengt und destilliert. Farbloses Öl, Sdp._{0.01} = $118-120^\circ$, $n_D^{20} = 1.5327$, Ausb. 14 % d.Th. $C_4H_3Cl_5O_3S$ (308.4) Ber. Cl 57.5 S 10.4 Gef. Cl 57.3 S 10.5. IR: 1582 ($C=C$), 1300 u. 1165 cm^{-1} (SO_2). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 3.4 (s; CH_3).

Aminolyse von **5** zu **7** (Tab. 1)

Zu einer Lösung von 0.01 bis 0.03 mol des β -Sultons **5** in 50 ml Ether wurde eine etherische Lösung einer äquivalenten Menge des Amins unter Rühren getropft. (Bei Dimethylamin eine 33 proz. ethanolische Lösung). Nach 1 h bei Raumtemp. wurde von geringen Mengen Aminhydrochlorid

abfiltriert (bei **7a**, **h**, **i** und **n**) und i.Vak. eingeengt. Nach Kristallisation des Öles wurde aus Ethanol/Wasser, Essigsäureethylester/Petrolether oder Toluol/Petrolether umkristallisiert. IR von **7**: 3400–3150 (OH), 1210–1140 cm^{-1} (SO_2).

Acetylierung von 7o–r zu 8a–d

0.01 mol **7¹¹** wurden mit 3.0 g (0.04 mol) Acetylchlorid und einem Tropfen Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wurde das Öl in 5 ml Chloroform aufgenommen. Allmählich Kristallisation zu farblosen Kristallen.

Essigsäure-(3,3,3-trichlor-1-methylaminosulfonyl-propyl-2-)-ester (8a)

Schmp. 188° (Aceton/Wasser), Ausb. 67 % d.Th. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{S}$ (298.7) Ber. N 4.7 S 10.7 Gef. N 4.5 S 10.3. IR: 3200 (NH), 1770 (C=O), 1180 cm^{-1} (SO_2).

Essigsäure-(3,3,3-trichlor-1-butylaminosulfonyl-propyl-2-)-ester (8b)

Schmp. 105–108° (Ether/Petrolether), Ausb. 44 % d.Th. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NO}_4\text{S}$ (340.7) Ber. N 4.1 S 9.4 Gef. N 3.9 S 9.0. IR: 3150 (NH), 1765 (C=O), 1180 cm^{-1} (SO_2).

Essigsäure-2-(2-acetoxy-3,3,3-trichlor-propansulfonylamino)-ethylester (8c)

Schmp. 91–92° (Ether), Ausb. 48 % d.Th. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_6\text{S}$ (370.6) Ber. N 3.8 S 8.6 Gef. N 3.6 S 8.5. IR: 3150 (NH), 1760 (C=O), 1180 cm^{-1} (SO_2).

Essigsäure-(3,3,3-trichlor-1-morpholinosulfonyl-propyl-2-)-ester (8d)

Schmp. 136–140° (Ether/Ethanol), Ausb. 56 % d.Th. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NO}_5\text{S}$ (354.6) Ber. N 3.9 S 9.0 Gef. N 3.7 S 9.0. IR: 1750 (C=O), 1165 cm^{-1} (SO_2).

3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfon-(2,3-dibrompropyl)-amid (7t)

5.6 g (0.02 mol) 3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfon-allylamid (**7s**)¹¹⁾ in 40 ml Essigsäure wurden tropfenweise mit 3.3 g (0.021 mol) Brom in 20 ml Essigsäure versetzt. Nach 1 h Erhitzen eingeengt zu farblosen Kristallen, Schmp. 174–175° (Ether/Ethanol), Ausb. 68 % d.Th. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ (442.4) Ber. Br 36.1 Cl 24.0 N 3.2 S 7.2 Gef. Br 35.2 Cl 23.4 N 3.0 S 7.1. IR: 3450 (OH), 3080 (NH), 1190 cm^{-1} (SO_2).

Kalium-(3,3,3-trichlor-2-hydroxy)-propansulfonat (9a)

A) 2.25 g (0.01 mol) **5a**^{4,5)} wurden in 30 ml Methanol gelöst und mit 20 ml 0.5N-methanol. KOH versetzt. Nach 1 h Niederschlag mit Methanol gewaschen. Ausb. 89 % d.Th.

B) 4.4 g (0.01 mol) **7t** wurden in 50 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 1.0 g (0.01 mol) Kaliumacetat in 2 ml Wasser versetzt. Nach 12 h Niederschlag mit Ethanol gewaschen. Ausb. 36 % d.Th.

C) 2.0 g (6 mmol) **7v**¹⁴⁾ wurden in 50 ml Ethanol gelöst, mit 5 ml 10 proz. Kalilauge versetzt und auf 6° gekühlt, worauf Kristallisation eintrat. Ausb. 56 % d.Th. Schmp. 270° (Zers.) $\text{KC}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}$ (281.6) Ber. Cl 37.8 S 11.4 Gef. Cl 37.8 S 11.4. IR: 3400 (OH), 1175 cm^{-1} (SO_2).

Kalium-(3-chlor-2-chlordifluormethyl-3,3-difluor-2-hydroxy)-propansulfonat (9b)

2.8 g (0.01 mol) 4,4-Bis-(chlordifluormethyl)-1,2-oxathietan-2,2-dioxid (**5j**)⁷⁾ wurden in 20 ml Metha-

not gelöst und mit 20 ml einer 0.5 N-methanol. KOH versetzt. Nach 12h Abscheidung farbloser Kristalle. Schmp. > 360°, Ausb. 90 % d. Th. $\text{KC}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_4\text{S}$ (333.1) Ber. Cl 21.3 S 9.6 Gef. Cl 23.0 S 9.4. IR: 3450 (OH), 1205 cm^{-1} (SO_2).

Pyridinium-(3,3,3-trichlor-2-hydroxy)-propansulfonat (9c)

2.25 g (0.01 mol) **5a**, 1.6 g (0.01 mol) Malonsäurediethylester und 2 ml Pyridin wurden in 10 ml Ether 30 min zum Sieden erhitzt. Das nach Einengen verbliebene Öl wurde mit Wasser angerieben, die Kristalle aus Ether/Ethanol umkristallisiert. Schmp. 144–145°, Ausb. 6 % d. Th. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}$ (322.6) Ber. Cl 33.0 N 4.3 S 9.9 Gef. Cl 32.8 N 4.0 S 10.0. IR: 3300 (OH), 3000–2650 (NH), 1175 cm^{-1} (SO_2).

3-Phenyl-2-phenylimino-tetrahydro-1,3-thiazin-3,3,3-trichlor-2-hydroxy-propansulfonat (9d)

1.3 g (5 mmol) 3-Phenyl-2-phenylimino-tetrahydro-1,3-thiazin¹⁸⁾ und 1.1 g (5 mmol) **5a** wurden in 30 ml 96proz. Ethanol 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen Kristallisation. Schmp. 198–200° (Chloroform/Ether), Ausb. 32 % d. Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_4\text{S}$ (511.9) Ber. N 5.5 S 12.5 Gef. N 5.6 S 12.5. IR: 3400–2700 (OH, NH), 1620 (C=N), 1230–1170 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-benzamidin (11a)

2.25 g (0.01 mol) **5a** und 1.6 g (0.01 mol) Benzamidin-Hydrochlorid (**10a**) wurden in 30 ml Ethanol 4 h erhitzt. Nach teilweisem Einengen Kristallisation. Schmp. 202–204° (Ethanol), Ausb. 12 % d. Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (345.6) Ber. Cl 30.8 N 8.1 S 9.3 Gef. Cl 30.8 N 7.9 S 9.0. IR: 3400–3100 (OH, NH), 1680 (C=N), 1175 cm^{-1} (SO_2).

N-(1,3,3,3-Tetrachlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-benzamidin (11b)

Wie vorstehend aus 2.6 g (0.01 mol) **5e**⁵⁾ und 1.6 g (0.01 mol) **10a**. Schmp. 212° (Zers.), Ausb. 32 % d. Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (380.1) Ber. N 7.4 S 8.4 Gef. N 7.1 S 8.4. IR: 3400 (OH), 3250 (NH), 1690 (C=N), 1250 u. 1160 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-trifluormethyl-2-hydroxy-propansulfonyl)-benzamidin (11c)

Wie vorstehend aus 8.7 g (0.03 mol) **5m** und 4.8 g (0.03 mol) **10a**. Schmp. 117–118° (Wasser), Ausb. 41 % d. Th. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (413.6) Ber. N 6.8 S 7.8 Gef. N 6.4 S 7.8. IR: 3350 (OH), 3180 (NH), 1680 (C=N), 1200 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N'-phenyl-benzamidin (11d)

2.25 g (0.01 mol) **5a** und 1.0 g (5 mmol) N-Phenyl-benzamidin (**10b**) wurden 12 h in 15 ml Ethanol stehen gelassen. Nach Einengen kristallisierte das Öl auf Etherzusatz. Schmp. 170° (Ether/Ethanol), Ausb. 85 % d. Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (421.7) Ber. Cl 25.2 N 6.6 S 7.6 Gef. Cl 25.1 N 6.3 S 7.6. IR: 3300 (OH), 3100 (NH), 1680 (C=N), 1165 cm^{-1} (SO_2).

Essigsäure-(3,3,3-trichlor-1-benzamidinosulfonyl-propyl-2)-ester (12)

3.5 g (0.01 mol) **11a** wurden in 20 ml Acetanhydrid 3 h auf 90° erhitzt. Nach Eingießen in Eis farblose Kristalle, Schmp. 163° (Ether), Ausb. 75 % d. Th. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (387.7) Ber. N 7.2 S 8.3 Gef. N 7.3 S 8.3. IR: 3415, 3320 u. 3200 (NH), 1760 (C=O), 1690 (C=N), 1225 u. 1185 cm^{-1} (SO_2).

Kalium-(1,3,3,3-tetrachlor-2-hydroxy)-propansulfonat (9e)

0.38 g (1 mmol) **11b** wurden in 2 ml 0.5-N-methanol-KOH unter Kühlen gelöst und 24 h bei 4° belassen. Farblose Kristalle, Schmp. 250–285° (Zers.), Ausb. 79 % d.Th. $\text{KC}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}_4\text{S}$ (316.0) Ber. Cl 44.9 S 10.1 Gef. Cl 44.7 S 10.1 IR: 3350 (OH), 1175 cm^{-1} (SO_2).

2-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-1,3-diphenyl-guanidin (14)

2.1 g (0.01 mol) N,N'-Diphenylguanidin und 2.25 g (0.01 mol) **5a** wurden in 10 ml Ethanol gelöst. Nach Abklingen der exothermen Reaktion – ca. 30 min – wurde durch Etherzugabe Kristallisation erzielt. Schmp. 173–177° (Ether/Ethanol), Ausb. 23 % d.Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (436.7) Ber. Cl 24.3 N 9.6 S 7.3 Gef. Cl 24.2 N 9.8 S 7.6. IR: 3250 (OH), 3100 (NH), 1650 (C=N), 1175 cm^{-1} (SO_2).

*3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylhydrazine 15 (Tab. 2)**N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N',N'-dimethyl-hydrazin (15a)*

2.25 g (0.01 mol) **5a** und 0.6 g (0.01 mol) N,N-Dimethylhydrazin wurden 24 h in 50 ml Ether stehen gelassen, das abgeschiedene Öl in 5 ml Ethanol aufgenommen und durch Petroletherzugabe Kristallisation erzielt. IR: 3240 (OH), 3230 u. 3100 (NH), 1335 u. 1175 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N'-(2,2,2-trifluorethyl)-hydrazin (15b)

Zu 1.15 g (5 mmol) **5a** in 10 ml Ethanol wurden 0.8 g (5 mmol) 70 proz. wässrige 2,2,2-Trifluorethylhydrazin-Lösung gegeben. Nach 4 h wurde durch Etherzugabe und Kühlen Kristallisation erzielt. IR: 3350 (OH), 3150 (NH), 1180 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N'-(4-chlorphenyl)-hydrazin (15c)

1.4 g (0.01 mol) 4-Chlorphenylhydrazin und 2.25 g (0.01 mol) **5a** wurden in 20 ml Ethanol 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen Kristallisation, umkristallisiert aus Ethanol/Ether. IR: 3400 (OH), 3100 u. 3080 (NH), 1180 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N'-(4-methoxyphenyl)-hydrazin (15d)

Wie vorstehend aus 2.25 g (0.01 mol) **5a** und 1.4 g (0.01 mol) 4-Methoxyphenylhydrazin. Umkristallisiert aus Ethanol. IR: 3400 (OH), 3200 u. 3100 (NH), 1180 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylamino)-piperidin (15e)

1.1 g (5 mmol) **5a** und 0.5 g (5 mmol) N-Aminopiperidin wurden in 50 ml Ether 24 h gerührt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus Ethanol/Ether umkristallisiert. IR: 3400 (OH), 3130 (NH), 1165 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylamino)-perhydroazepin (15f)

Wie vorstehend aus 1.1 g (5 mmol) **5a** und 0.6 g (5 mmol) N-Amino-perhydroazepin. IR: 3300 (OH), 3200 (NH), 1160 cm^{-1} (SO_2).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylamino)-morpholin (15g)

Wie vorstehend aus 1.1 g (5 mmol) **5a** und 0.5 g (5 mmol) N-Amino-morpholin. IR: 3400 (OH), 3200 (NH), 1170 cm^{-1} (SO_2).

4-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonylamino)-1,2,4-triazol (15h)

0.85 g (0.01 mol) 4-Amino-1,2,4-triazol und 2.25 g (0.01 mol) **5a** wurden in 15 ml Ethanol 24 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Einengen durch Etherzugabe Kristallisation, umkristallisiert aus Ethanol/Ether. IR: 3350 (OH), 3200 (NH), 1180 cm⁻¹ (SO₂).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-N'-(1-phenyl-ethyliden)-hydrazin (15i)

2.6 g (0.01 mol) 3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propan-sulfonylhydrazin¹⁴⁾ und 1.2 g (0.01 mol) Acetophenon wurden in 10 ml Ethanol 5 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen farblose Kristalle, umkristallisiert aus Ethanol/Ether. IR: 3420 (OH), 3230 (NH), 1330 u. 1160 cm⁻¹ (SO₂).

N-(3,3,3-Trichlor-2-hydroxy-propansulfonyl)-hydrazinium-3,3,3-trichlor-2-hydroxy-propansulfonat (18)

Zu einer Lösung von 22.5 g (0.1 mol) **5a** in 100 ml Ethanol wurden 2.0 g (0.05 mol) Hydrazinhydrat gegeben. Nach 12 h wurde eingeengt und die Kristalle aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 253° (Zers.), Ausb. 88 % d.Th. C₃H₈Cl₃N₂O₃S · C₃H₄Cl₃O₄S (501.0) Ber. N 5.6 S 12.8 Gef. N 5.5 S 12.8. IR: 3350 (OH), 3100–2670 (NH), 1360 u. 1165 cm⁻¹ (SO₂).

Literatur

2. Mitt.: W. Hanefeld und D. Kluck, *Synthesis* 1981, 229.
- S. Hsi-Kwei Jiang, Hua Hsueh Hsueh Pao 23, 330 (1957); C.A. 52, 15493 (1958).
- I.L. Knunjanz und G.A. Sokolski, *Angew. Chem.* 84, 623 (1972).
- D. Borrmann und R. Wegeler, *Chem. Ber.* 99, 1245 (1966).
- Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. D. Borrmann und R. Wegeler), Ger. 1227890, 3.11.1966; C.A. 66, 10598 (1967).
- F.G. Bordwell, M.L. Peterson und C.S. Rondestvedt, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3945 (1954).
- W.E. Truce und L.K. Liu, *Chem. Ind. (London)* 1969, 457.
- A. Etienne und B. Desmazieres, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 484.
- J.R. Norell, *J. Chem. Soc.* 1969, 1291.
- L.K. Liu, *Diss. Abs. (B)* 37, 2252 (1976).
- W. Hanefeld und D. Kluck, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 311, 698 (1978).
- Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 898, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- A. Lawson und R.B. Tinkler, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1429.
- F.I. Luknitskii und B.A. Vovsi, *Zh. Org. Khim.* 3, 2139 (1967); C.A. 68, 68410 (1968).
- S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group*, S. 188, Interscience Publishers, London-New York-Sydney 1968.
- N.V. Sidgewick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 3. Aufl. S. 507, Clarendon Press, Oxford 1966.
- W. Hanefeld, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 309, 161 (1976).
- F. Foerster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, 1872 (1888).