

Darstellung und Eigenschaften von 2-Acyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxiden

Eberhard Meyle^a, Hans-Hartwig Otto^{a,*} und Christoph Kratky^b

^a Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg,
D-7800 Freiburg, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 16. Juli 1984. Angenommen 14. August 1984)

Synthesis and Structure of 2-Acyl-1,2-thiazetidine 1,1-dioxides

Title compounds **3a–3i** were synthesized by acylation of 1,2-thiazetidine 1,1-dioxides by various methods. Spectroscopic data elucidate the conformation and geometry of the fourmembered ring. An X-ray analysis of **3i** is presented.

(Keywords: 2-Acyl- β -sultams; X-Ray analysis)

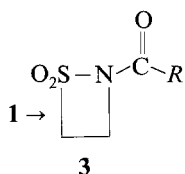
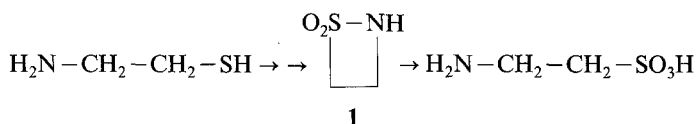
Einleitung

1,2-Thiazetidin-1,1-dioxide(β -Sultame) zeigen als bisher wenig untersuchte Sulfonylanaloga von β -Lactamen wie letztere eine Vielzahl interessanter und teilweise neuartiger Reaktionen¹. Hier soll über Acylierungsversuche am unsubstituierten β -Sultam **1** sowie über die Struktur der dabei erhaltenen Produkte berichtet werden.

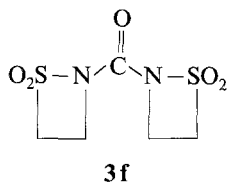
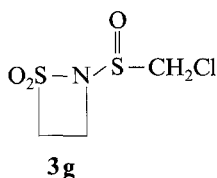
Ergebnisse und Diskussion

1 ist aus Cysteamin leicht zugänglich², wird jedoch in wäßriger Lösung schnell zu Taurin hydrolysiert, so daß alle Umsetzungen in wasserfreiem Medium ausgeführt werden müssen. Die Umsetzungen mit Säurehalogeniden konnten in der Regel in trockenem Tetrahydrofuran in Gegenwart der äquimolaren Menge wasserfreien Triethylamins bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Als weitere Möglichkeit erwies sich die Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium bei -78°C unter Stickstoff und anschließende Reaktion mit dem Säurehalogenid bei dieser Temperatur. In der Regel waren die Ausbeuten bei letzterem Verfahren etwas höher. Auf diese

Weise konnten die *N*-Acyl- β -Sultame **3 a–f** hergestellt werden. Eine Reaktion – besonders beim 2. Verfahren – in α -Stellung zur Sulfonylgruppe wurde in keinem Falle beobachtet. Sämtliche *N*-Acyl- β -Sultame stellen kristalline Verbindungen dar, die nach dem Umkristallisieren aus Ethanol scharfe Schmelzpunkte zeigen. Die Einführung der elektronenziehenden Acylgruppen bewirkt vor allem eine erhöhte Hydrolysestabilität. So kann **3 d** längere Zeit in wäßriger Lösung aufbewahrt werden, ohne Hydrolyse zu erleiden.



	<i>R</i>
a	CH ₃
b	CH ₂ Cl
c	C(CH ₃) ₃
d	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)
h	NH-C ₆ H ₅
i	NH ₂



Die IR-Daten von **1** und **3** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Im Vergleich zu **1** zeigen alle Acylderivate eine Verschiebung der SO₂-Banden zu höherer Wellenzahl. Diese macht sich vor allem bei der asymmetrischen Streckschwingung bemerkbar, bei der sie bis zu 40 cm⁻¹ beträgt. Die beobachteten Veränderungen der SO₂-Absorptionen decken sich mit bisherigen Erkenntnissen, nach denen elektronenziehende und mesomeriefähige Substituenten an der Sulfonamidgruppe die SO₂-Banden nach höherer Wellenzahl verschieben^{3,4}.

Da bisher keine spektralen Daten von **1** vorliegen, wurde **1** zunächst spektroskopisch untersucht, um Derivate wie **3** mit den Daten der Grundstruktur vergleichen zu können. Die Protonen in **1** stellen ein Spinsystem mit 5 Kernen dar. Die direkte Ermittlung der genauen chemischen Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten aus 250 MHz-¹H-NMR-Spektren war nicht möglich. Durch Berechnung des Spektrums konnten jedoch die in Tabelle 2 aufgeführten Werte ermittelt werden. Die Simulation der berechneten ¹H-NMR-Daten bestätigt die Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Spektrum. Von besonderem Interesse war das Kopplungsverhalten der Ringprotonen.

Tabelle 1. IR-Daten der 2-Acyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxide **1** und **3a-i** (KBr, cm^{-1})

Nr.	$\nu_{\text{SO}_2 \text{ asym.}}$	$\nu_{\text{SO}_2 \text{ sym.}}$	C=O	Sonstige
1	1 300	1 150	—	3 310 (NH)
3a	1 330	1 160	1 695, 1 680	—
3b	1 335	1 160	1 690	—
3c	1 340	1 155	1 660	—
3d	1 340	1 155	1 660	—
3e	1 330	1 160	1 660	1 520, 1 345 (NO_2)
3f	1 350	1 170	1 705	—
3g	1 335	1 155	—	1 105 (S=O)
3h	1 335	1 165	1 660, 1 550	3 310 (NH)
3i	1 340	1 160	1 700, 1 660 1 620	3 360, 3 180 (NH)

Tabelle 2. Berechnete Werte der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1**

Chemische Verschiebung in Hz		Indirekte Kopplungskonstanten in Hz
(H-3)	848,009 = 3,39 ppm	$J(2,3) = 3,85$
(H-3')	848,024 = 3,39 ppm	$J(2,3') = 4,00$
(H-4)	1 082,013 = 4,33 ppm	$J(2,4) = -0,92$
(H-4')	1 082,045 = 4,33 ppm	$J(2,4') = 2,91$
(H-2)	1 446,326 = 5,78 ppm	$J(3,4) = 7,10$
		$J(3,4') = 6,22$
		$J(3,3') = -8,19$
		$J(3',4) = 6,94$
		$J(3',4') = 7,56$
		$J(4,4') = -8,18$

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, treten neben den geminalen und vicinalen Kopplungen auch Fernkopplungen zwischen dem Proton am Stickstoff (H-2) und den Methylenprotonen H-4 und H-4' auf. Man findet eine starke Kopplung zwischen H-2 und H-4' mit $^4J_{\text{cis}} = 2,91$ Hz und eine schwache Kopplung zwischen H-2 und H-4 mit $^4J_{\text{trans}} = -0,92$ Hz. Die große Kopplungskonstante $^4J_{2,4'}$ resultiert aus einer W- bzw. M-Anordnung der Protonen H-2 und H-4'. Solche Fernkopplungen treten auch bei verschiedenen β -Lactamen auf⁵. Durch Entkopplung des Protons H-2 vereinfachen sich die Teilspektren für H-3/H-3' und H-4/H-4' zu einem System vom Typ eines AA'XX'-Spektrums, wie es auch N-substituierte β -Sultame zeigen.

Vergleicht man mit den Daten von **1** die Verschiebungswerte der Ringprotonen H-3/H-3' und H-4/H-4' der N-acylierten Sultame **3**, die ein typisches AA'BB'-Spektrum darstellen⁶, so beobachtet man für H-3 und H-3' eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale um 0,2–0,7 ppm (siehe Tabelle 3). Die Protonen

Tabelle 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2-Acyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxide **3a–i**
(Werte^a δ ppm, gegen TMS)

Nr.	H-3	H-3'	H-4	H-4'	Sonstige
3a	3,70	3,70	4,23	4,23	2,30 (CH_3)
3b	3,80	3,80	4,33	4,33	4,22 (CH_2Cl)
3c	3,70	3,70	4,13	4,13	1,33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
3d	3,85	3,85	4,20	4,20	7,2–8,1 (aromat.)
3e	3,97	3,97	4,40	4,40	8,0–8,5 (aromat.)
3f^b	—	—	—	—	—
3g	3,65	4,03	4,65	4,65	4,74 (CH_2Cl)
3h	3,80	3,90	4,32	4,40	6,9–7,5 (aromat.) 9,2 (NH)
3i	3,56	3,65	4,21	4,28	6,8 (NH_2)

^a Angegeben Zentrum des Multipletts.^b Zu wenig löslich.

H-4 und H-4' sind dagegen nur um 0,2 ppm tieffeldverschoben. Die stärkste Abweichung zeigt das N-Sulfinylderivat **3g**. Bei der Analyse dieses Spektrums fällt auf, daß H-3 und H-3' magnetisch inäquivalent sind. Der Unterschied der chemischen Verschiebung beträgt 0,38 ppm. Das Kohlenstoff-analoge β -Sultam **3b** weist diese Verschiebungsunterschiede nicht auf. Für die Protonen H-4 und H-4' ergeben sich keine derartigen Differenzen. Wir machen für dieses Phänomen die elektronischen und sterischen Effekte der Sulfinyl-Gruppe verantwortlich. Die Anwesenheit des Chiralitätszentrums (Schwefel) läßt H-3 und H-3' diastereotop werden, woraus die große chemische Verschiebungsdifferenz resultiert. Eine magnetische Beeinflussung der entfernteren Protonen H-4 und H-4' durch die Sulfinyl-Gruppe wird nicht mehr beobachtet.

Die Darstellung von **3g** war nur nach dem 2. Verfahren möglich. Versuche, **3g** in Gegenwart von Triethylamin herzustellen, führten stets zu dunklen polymerartigen Produkten. **3h** konnte ebenfalls nur nach diesem Verfahren durch Umsetzung mit Phenylisocyanat erhalten werden. Zur Darstellung von **3i** wurde Chlorsulfonylisocyanat eingesetzt. Die hydrolytische Abspaltung der Chlorsulfonyl-Gruppe wurde mit einem dreifachen Überschuß an konz. Salzsäure erreicht. **3i** fiel sofort als kristalline Substanz in 77%iger Ausbeute an. Im Vergleich zu den übrigen acylierten Sultamen stellen **3h** und **3i** relativ schwer lösliche und sehr hydrolysestabile Verbindungen dar.

Röntgenstruktur von **3i**

Über β -Sultame liegen Röntgenstrukturdaten bisher nicht vor. Daher lassen sich Aussagen über Geometrie, Bindungslängen und Bindungswinkel bisher nur sehr beschränkt aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entnehmen. Von **3i**

Tabelle 4. *Kristallographische und röntgenographische Daten für 2-Carbamoyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3i)*

Gitterkonstanten	
Summenformel $C_3H_6N_2O_3S$	a 9,559 (4) Å
Molmasse 150,2	b 5,833 (1) Å
Schmp. (aus Ethanol) 127–129 °C	c 11,484 (3) Å
Raumgruppe $P 2_1/a$	α 90°
Elementarzelleninhalt 4	β 106,66 (2)°
Dichte $D_{\text{ber.}}$ 1,625 g cm ⁻³	γ 90°
Kristallgröße 0,3 × 0,1 × 0,025 mm	
μ (MoK α) 4,54 cm ⁻¹	Volumen 6/3,4 Å

Tabelle 5. *Atomkoordinaten und isotrope (H-Atome) bzw. äquivalent-isotrope (nicht-H-Atome) Temperaturkoeffizienten ($\cdot 10^4$, U-Werte in Å²) für die Kristallstruktur von 3i. Standardabweichungen sind gesperrt gedruckt. Der äquivalent-isotrope Temperaturkoeffizient wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet. Die Form des isotropen Temperaturfaktors ist*

$$T = \exp(-8\pi^2 \cdot u \cdot \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$$

Atom	X/a		Y/b		Z/c		U	
N-1	10801	4	1123	7	2300	4	480	30
S-2	10028	1	698	2	3396	1	365	7
C-3	11308	7	-1599	10	3695	6	459	38
H-31	10877	66	-3195	118	3572	57	790	197
H-32	12045	61	-1467	95	4433	53	622	187
C-4	11831	7	-807	12	2604	6	501	40
H-41	11669	71	-1901	116	1967	65	861	257
H-42	12736	51	-258	77	2784	42	345	142
C-5	10440	5	2641	9	1357	5	365	31
O-6	9391	4	3934	6	1250	3	457	23
N-7	11258	5	2548	10	588	5	468	31
H-71	12020	74	1663	125	704	65	926	276
H-72	11111	63	3759	120	17	61	838	222
O-8	8553	4	36	6	2959	4	617	28
O-9	10348	5	2479	7	4272	4	675	31

wurde deshalb eine Röntgenstrukturanalyse (Tabelle 4) durchgeführt. Tabelle 5 gibt die erhaltenen Atomparameter und isotrope bzw. äquivalent-isotrope Temperaturkoeffizienten. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. 1 abgebildet, wo auch die zur Beschreibung der Kristallstruktur verwendete Atomnumerierung definiert wird. Die Torsionswinkel sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

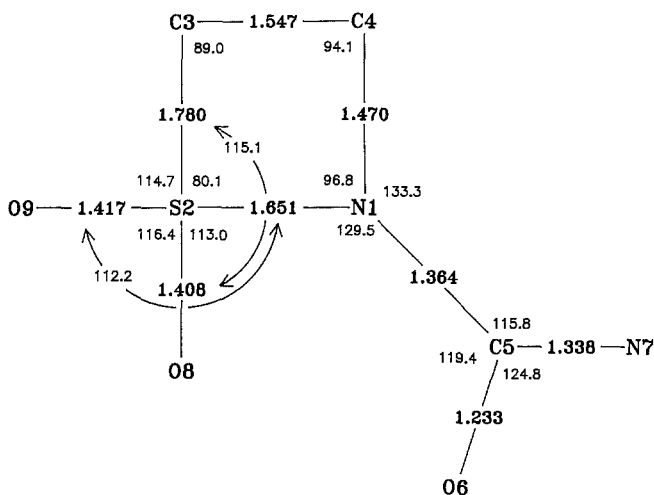


Abb. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel in der Kristallstruktur von **3i**. Standardabweichungen für Bindungslängen 0,004–0,008 Å, für Bindungswinkel 0,2–0,5°

Tabelle 6. Torsionswinkel (°) mit Standardabweichungen ()

C(4)–N(1)–S(2)–C(3)	–0,1 (,3)
C(5)–N(1)–S(2)–C(8)	60,2 (,5)
S(2)–N(1)–C(5)–O(6)	–0,2 (,7)
N(1)–S(2)–C(3)–C(4)	0,1 (,3)
C(4)–N(1)–S(2)–O(8)	–113,3 (,3)
C(5)–N(1)–S(2)–O(9)	–73,8 (,5)
S(2)–N(1)–C(5)–N(7)	–178,4 (,4)
O(8)–S(2)–C(3)–C(4)	111,0 (,4)
C(4)–N(1)–S(2)–O(9)	112,6 (,3)
S(2)–N(1)–C(4)–C(3)	0,1 (,4)
C(4)–N(1)–C(5)–O(6)	170,9 (,5)
O(9)–S(2)–C(3)–C(4)	–109,9 (,4)
C(5)–N(1)–S(2)–C(3)	173,4 (,5)
C(5)–N(1)–C(4)–C(3)	–173,0 (,5)
C(4)–N(1)–C(5)–N(7)	–5,4 (,8)
S(2)–C(3)–C(4)–N(1)	–0,1 (,3)

Die Darstellung eines unabhängigen Moleküls von **3i** in Abb. 2 gibt einen Überblick über die Geometrie des Moleküls. Der Thiazetidinring ist innerhalb der experimentellen Genauigkeit planar und steht damit im Gegensatz zu N-silylierten β -Sultamen, die deutlich gefaltet sind⁷. Die Carbamoylgruppe ist deutlich aus der Ebene des Vierrings ausgelenkt,

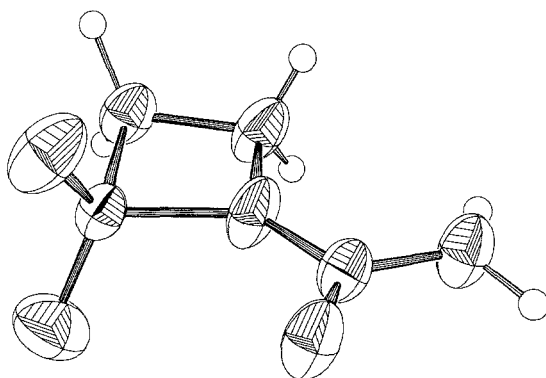


Abb. 2. ORTEP¹⁰-Projektion der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **3i**; Temperaturellipsoide sind am 50%-Limit gezeichnet

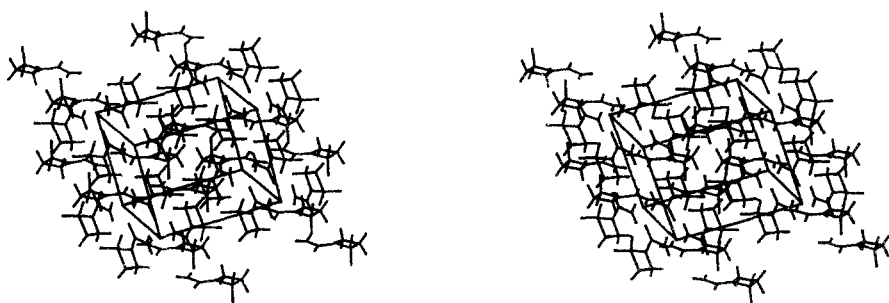


Abb. 3. Stereographisches Packungsbild der Kristallstruktur von **3i**; die Y-Achse läuft zum Betrachter, X von unten nach oben, Z von links nach rechts

was sich u. a. in der Abweichung der Summe der Bindungswinkel um N(1) ($359,6^\circ$) von dem für eine planare Anordnung erwarteten Wert von 360° manifestiert. Die Carbamoylgruppe ist wie erwartet planar (Summe der Bindungswinkel $360,0^\circ$).

Die Bindungslängen entsprechen im wesentlichen den Werten, die man in anderen Sulfonamiden findet⁸. Lediglich die S(2)–N(1) Bindung ist geringfügig länger. Der Bindungswinkel O(8)–S(2)–O(9) liegt mit $116,4^\circ$ am unteren Ende des in Sulfonylgruppen üblichen Bereichs ($118 - 121^\circ$).

Die Packung im Kristall (Abb. 3) ist im wesentlichen dominiert durch ein Netz von Wasserstoffbrücken, welches die Amidprotonen mit den Carbonylsauerstoffatomen symmetrieäquivalenter Moleküle ausbilden (H 1(N 7) ... O(6)_{1/2+x, 1/2-y, z}, 2,20 Å, H 2(N 7) ... O(6)_{2-x, 1-y, -z}, 1,94 Å).

Dies führt zur Ausbildung von Doppelschichten mit nach „innen“ gekehrten Carbamoylgruppen parallel zur kristallographischen *xy*-Ebene. Entlang *z* lagern sich parallele Doppelschichten mit ihren hydrophoben „Außenseiten“ aneinander.

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie (Frankfurt) – und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bad Godesberg) – Projekt Ot 57/9 – für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): *Kofler* Heiztischmikroskop, Reichert Wien. IR-Spektren (KBr, CHCl₃): Perkin-Elmer IR 1310, Beckman IR 4240. NMR-Spektren: Varian T 60, Bruker WP 80 CW und WM 250; δ -Werte aus 60 MHz-Spektrum, falls nicht anders angegeben; *TMS* als innerer Standard; Meßtemperatur 37 °C; Lösungsmittel CDCl₃, falls nicht anders angegeben. Elementaranalysen: CHN-Autoanalyser Hewlett-Packard, CH-Gerät nach Dr. *Salzer* (Labomatic), Halbmikroautomat (*E. Bühler*).

2-Acetyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (**3a**)¹¹

Verfahren A:

1,1 g (10 mmol) **1** und 1,0 g (10 mmol) wasserfreies Triethylamin werden in 50 ml wasserfreiem *THF* gelöst. Bei Raumtemp. wird langsam eine Lösung von 790 mg (10 mmol) Acetylchlorid in 20 ml wasserfreiem *THF* zugetropft. Es wird 2 h gerührt und der Niederschlag abgetrennt. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und das verbleibende Öl im Kühlfach zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 1,05 g (70%).

Verfahren B:

1,1 g (10 mmol) **1** werden in 100 ml wasserfreiem *THF* gelöst und unter N₂-Begasung auf –78 °C abgekühlt. Mit einer Spritze werden durch ein Septum 6,5 ml *n*-Butyllithium (15% Suspension in *n*-Hexen) zugegeben. Nach 5–10 min wird eine Lösung von 790 mg (10 mmol) Acetylchlorid in 10 ml wasserfreiem *THF* zugefügt. Es wird 0,5 h bei –78 °C und anschließend bis zum Erwärmen auf Raumtemp. gerührt. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das verbleibende Öl im Kühlfach zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 1,27 g (85%); Schmp. 74 °C (aus Methanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

¹H-NMR: δ = 2,30 (s; 3 H, CH₃), 3,70 (mc; 2 H, H-3, H-3'), 4,23 (mc; 2 H, H-4, H-4').

C₄H₇NO₃S (149,2). Ber. C 32,20 H 4,73 N 9,39 S 21,50.
Gef. C 32,42 H 4,65 N 9,51 S 21,31.

2-Chloracetyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (**3b**)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,15 g (10 mmol) Chloracetylchlorid wie vorstehend; Ausb. A: 1,3 g (70%), B: 1,5 g (82%); Schmp. 89 °C (aus Methanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3,80 (mc; 2 H, H-3, H-3'), 4,22 (s; 2 H, CH_2), 4,33 (mc; 2 H, H-4, H-4').

$\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNO}_3\text{S}$ (183,6). Ber. C 26,16 H 3,29 Cl 19,31 N 7,64 S 17,46.
Gef. C 25,87 H 3,49 Cl 19,12 N 7,48 S 17,21.

2-Pivaloyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3c)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,21 g (10 mmol) Pivaloylchlorid wie vorstehend; Ausb. *A*: 1,4 g (73%), *B*: 1,7 g (86%); Schmp. 87–88 °C (aus Methanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1,33 (s; 9 H, CH_3), 3,70 (mc; 2 H, H-3, H-3'), 4,13 (mc; 2 H, H-4, H-4').

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (191,3). Ber. C 43,96 H 6,85 N 7,32 S 16,77.
Gef. C 44,24 H 6,90 N 7,18 S 16,58.

*2-Benzoyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3d)*¹¹

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,85 g (10 mmol) Benzoylbromid wie vorstehend; Ausb. *A*: 1,6 g (76%), *B*: 1,8 g (84%); Schmp. 83–85 °C (aus Ethanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3,85 (mc; 2 H, H-3, H-3'), 4,20 (mc; 2 H, H-4, H-4'), 7,25–8,1 (m; 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ (211,2). Ber. C 51,17 H 4,29 N 6,63 S 15,18.
Gef. C 50,92 H 4,45 N 6,55 S 15,01.

2-(4-Nitrobenzoyl)-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3e)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,9 g (10 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid wie vorstehend; Ausb. *A*: 2,4 g (93%), *B*: 2,5 g (95%); Schmp. 75 °C (aus Ethanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3,97 (mc; 2 H, H-3, H-3'), 4,40 (mc; 2 H, H-4, H-4'), 8,0–8,5 (m; 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (256,2). Ber. C 42,18 H 3,15 N 10,93 S 12,51.
Gef. C 42,01 H 3,25 N 10,82 S 12,41.

2,2'-Oxalyl-bis(1,2-thiazetidin-1,1-dioxid) (3f)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 0,65 g (5 mmol) Oxalylchlorid wie vorstehend; Ausb. *A*: 0,9 g (67%), *B*: 1,1 g (92%). Schmp. 223–225 °C (aus Ethanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (268,3). Ber. C 26,86 H 3,00 N 10,44 S 23,91.
Gef. C 27,15 H 3,15 N 10,23 S 23,70.

2-(Chlormethansulfinyl)-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3g)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,33 (10 mmol) Chlormethansulfinylchlorid wie vorstehend, Verfahren *B*; Ausb. 1,6 g (79%); Schmp. 82–84 °C (Zers.) (aus Methanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ = 3,65 (mc; 1 H, H-3), 4,03 (mc; 1 H, H-3'), 4,65 (mc; 2 H, H-4, H-4'), 4,74 (s; 2 H, CH_2).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNO}_3\text{S}_2$ (203,7). Ber. C 17,69 H 2,97 Cl 17,41 N 6,88 S 31,49.
Gef. C 17,98 H 2,97 Cl 17,59 N 6,81 S 31,29.

2-Phenylcarbamoyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3h)

1,1 g (10 mmol) **1** werden in 50 ml wasserfreiem *THF* gelöst und unter N_2 -Begasung auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Mit einer Spritze werden durch ein Septum 6,5 ml *n*-Butyllithium (15% Suspension in *n*-Hexan) zugegeben. Nach 5–10 min wird eine Lösung von 1,2 g (10 mmol) Phenylisocyanat in 10 ml wasserfreiem *THF* zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 1/2 h bei $-78^\circ C$ gerührt und danach mit 1,2 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 15 min wird der Niederschlag abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und umkristallisiert; Ausb.: 1,45 g (64%); Schmp. $117-119^\circ C$ (aus Ethanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

1H -NMR (*DMSO*- d_6): $\delta = 3,80$ (d; 1 H, H-3), $3,90$ (d; 1 H, H-3'), $4,32$ (d; 1 H, H-4), $4,40$ (d; 1 H, H-4'), $6,95-7,65$ (m; 5 H, Aromaten-H), $9,15$ (mc; 1 H, NH).

$C_9H_{10}N_2O_3S$ (226,3). Ber. C 47,77 H 4,46 N 12,38 S 14,17.

Gef. C 47,99 H 4,46 N 12,31 S 14,16.

2-Carbamoyl-1,2-thiazetidin-1,1-dioxid (3i)

Aus 1,1 g (10 mmol) **1** und 1,45 g (10 mmol) Chlormethansulfonylisocyanat, 2,5 ml konz. Salzsäure, wie vorstehend **3h**; Ausb. 1,15 g (77%); Schmp. $127-129^\circ C$ (aus Ethanol). IR (KBr): siehe Tabelle 1.

1H -NMR (*DMSO*- d_6): $\delta = 3,56$ (d; 1 H, H-3), $3,65$ (d; 1 H, H-3'), $4,21$ (d; 1 H, H-4), $4,28$ (d; 1 H, H-4'), $6,80$ (mc; 2 H, NH_2).

$C_3H_6N_2O_3S$ (150,2). Ber. C 23,99 H 4,03 N 18,66 S 21,35.

Gef. C 24,15 H 4,08 N 18,81 S 21,20.

Kristallstrukturanalyse von 3i

Farblose Kristalle aus Ethanol/*DMSO*. Modifiziertes Stoe 4-Kreis-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator. Zelldimensionen durch „least-squares“ Anpassung an die Einstellungswinkel von 20 Reflexen ($10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$); Zelldimensionen, Raumgruppen und andere relevante Daten in Tabelle 4. Datensammlung (ω/θ scan, Scanbreite $\Delta\omega = 1,0^\circ$) für alle unabhängigen Reflexe mit $2\theta \leq 50^\circ$: 1 275 beobachtete, 1 072 unabhängige, 567 signifikante Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]. Maximale Schwankung von 2 periodisch gemessenen Standardreflexen: $\pm 3\%$. Keine Extinktions- oder Absorptionskorrektur. Lösen der Struktur durch direkte Methoden, Verfeinerung durch „least squares“: H-Atome mit isotropen, nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten. $R = 0,039$, $R_w = 0,039$ [106 Parameter, 567 Observable, Gewichtssystem $w_i = 0,858/(\sigma^2(F) + 0,00035 \cdot F^2)$]. Höchstes Maximum/tiefstes Minimum in letzter Differenzfourier-Synthese: $0,26/-0,32 e \text{ \AA}^{-3}$. Verwendete Rechenprogramme in Lit.¹⁰.

Literatur

¹ Meyle E., Otto H.-H., J. C. S. Chem. Comm. **1984**, 1084.

² LeBerre A., Petit J., Tetrahedron Lett. **1972**, 213.

³ Baxter J. N., Cymerman-Craig J., Willis J. B., J. Chem. Soc. **1955**, 669.

⁴ Kharasch N., Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, S. 48 f. London: Pergamon Press. 1961.

⁵ a) Barrow K. D., Spotswood T. H., Tetrahedron Lett. **1965**, 3325. b) Bergmann H.-J., Dissertation, Freiburg, 1984.

- ⁶ Günther H., NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 197. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- ⁷ Meyle E., Dissertation Freiburg 1983.
- ⁸ a) Camerman A., Camerman N., Canad. J. Chem. **53**, 2194 (1975). b) Grossert J. S., Bharadwaj M. M., Langler R. F., Cameron T. S., Cordes R. E., Canad. J. Chem. **56**, 1183 (1978). c) Sata S., Yoshioka T., Tamura C., Acta Crystallogr. **B 31**, 1385 (1975). d) Perales A., Cano F. H., Carcia-Blanco S., Acta Crystallogr. **B 33**, 3172 (1977).
- ⁹ Yamamura H., Kleffel D., Blount J. F., Hunkler D., Todaro L. J., Otto H.-H., Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1013.
- ¹⁰ Sheldrick G. M., SHELX 76, a program for crystal structure determination, University of Cambridge, England; Stewart G. M., the XRAY system version of 1976, TR 466, CSS, University of Maryland; Motherwell S., program PLUTO, University of Cambridge, England; Johnson C. K., ORTEP report ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. (1976).
- ¹¹ Diese Substanz wurde in der Zwischenzeit jedoch ohne irgendeine Charakterisierung formelmäßig beschrieben von:
Koller W., Linkies A., Rehling H., Reuschling D., Tetrahedron Lett. **24**, 2131 (1983).
Die dort angegebenen Ausbeuten betragen für **3a** nur 27% und **3d** nur 2%!