R. Neidlein[1] und R. Mosebach

Das Reaktionsverhalten acylierter Heterokumulene gegenüber Phospholenen[2]

1. Mitt.

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Karlsruhe
(Eingegangen am 6. Juni 1973)

Es wird über das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-heterokumulenen gegenüber Phospholenen berichtet; so entstehen substituierte N-Sulfonyl-1,3,2-oxasulfinazole (**5**) aus unterschiedlich substituierten Phospholenen sowie 3 Gemische von isomeren N-Sulfonyl-1,3,2-oxasulfinazolen (**8, 9**). N-Sulfonyl-isothiocyanate (**12**) ergaben mit **11** die N-Sulfonyl-Δ 4 – 1,3-oxazolin-2-thione (**13**). – IR- und Massenspektren dienten zur Strukturaufklärung der neuen Verbindungen.

Reactivities of Acyl-heterocumulenes to Phospholenes

It is reported on the reactivities of N-sulfonyl-heterocumulenes towards phospholenes; substituted N-sulfonyl-1,3,2-oxasulfinazoles (**5**) were produced, different substituted phospholenes and **3** reacted to isomers of N-sulfonyl-1,3,2-oxasulfinazoles (**8, 9**). N-Sulfonyl-Δ 4-1,3-oxazolin-2-thiones (**13**) arise from N-sulfonyl-isothiocyanates (**12**) and **11**.

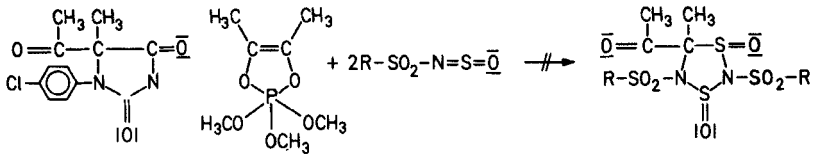
The IR- and mass-spectra of the substances establish the structures of the new derivatives.

Acylierte Heterokumulene sind als außerordentlich reaktionsfreudige Verbindungen bekannt, und beispielsweise N-Acylisocyanate waren in unserem Arbeitskreis bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen[3][4]. Sie können sowohl als 1,2- wie auch als 1,4-dipolare Verbindungen reagieren.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über das Reaktionsverhalten acylierter Heterkumulene interessierte auch deren Reaktivität gegenüber Phospholenen, welche seit längerer Zeit bekannt sind[5][6][7].

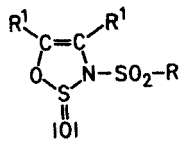
1 Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag am 30. Mai 1973 gewidmet.
2 Dissertation R. Mosebach, Universität Karlsruhe 1971.
3 R. Neidlein, Arch. Pharmaz. *297*, 623 (1964).
4 R. Neidlein, Chem. Ber. *97*, 3476 (1974).
5 G. H. Birum und J. L. Dever, Abstr. Amer. chem. Soc., 1 35 Natl. Meeting, Chicago, Illinois, 1958 S. 101.
6 V. A. Kukhtin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR *121*, 466 (1958).
7 F. Ramirez, N. B. Desai und R. B. Mitra, J. Amer. chem. Soc. *83*, 492 (1961).

Einen neuen Syntheseweg zur Darstellung von Hydantoinen haben 1967 Ramirez und Mitarb.[8] beschrieben. Bei der Reaktion von 2,2,2,-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen mit 2 Mol p-Chlorphenyl-isocyanat erhielten sie unter Abspaltung von Trimethylphosphat 1,3-Di-p-chlorphenyl-5-acetyl-5-methyl-hydantoin (**1**).



1 **2** **3** **4**

Dieses Reaktionsverhalten veranlaßte uns, andere Heterokumulene als Reaktionspartner einzusetzen; N-Sulfinyl-sulfonamide (**3**) zeigten gegenüber Phospholenen (**2**) ein ganz anderes Reaktionsverhalten. Das **1** entsprechende S-analoge Hydantoin wurde nicht gebildet, obwohl die Reaktionsbedingungen mehrfach variiert worden sind; stattdessen gingen bei Einsatz äquimolarer Mengen an Phospholen und **3** unter Eliminierung von Trimethylphosphat substituierte N-Sulfonyl-1,3,2-oxasulfinazole **5a** – **5h** hervor.

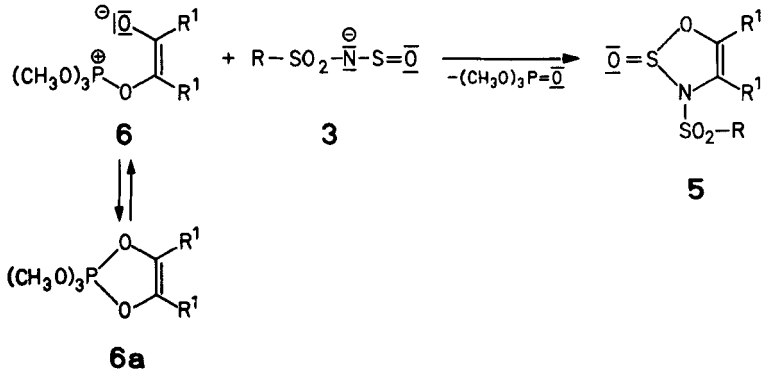


5

	R	R^1		R	R^1
5a	C_6H_5-	CH_3-	**5e**	C_2H_5-	C_6H_5-
5b	p-CH_3-C_6H_4	CH_3-	**5f**	p-CH_3-C_6H_4-	C_6H_5-
5c	p-Cl-C_6H_4-	CH_3-	**5g**	p-Cl-C_6H_4-	C_6H_5-
5d	p-Br-C_6H_4-	CH_3-	**5h**	p-Br-C_6H_4-	C_6H_5-

8 R. Ramirez, R. F. Porter und L. K. J. Tong, J. Amer. chem. Soc. *89*, 3030 (1967).

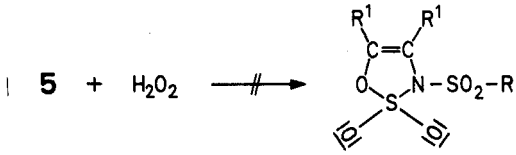
Nach Kukhtin[9] und Ramirez[10] wird eine dipolare Struktur – nämlich **6** – diskutiert, die das Reaktionsverhalten der 1,3,2-Phospholene gegenüber N-Sulfinyl-sulfonamiden erklärt:



6 **3** **5**

6a

Einfache Thionylimine sind reaktionsträger und konnten mit Phospholenen nicht zur Reaktion gebracht werden; auch Thionyl-hydrazine sowie N-Sulfonyl-thionyl-hydrazine regierten nicht mit Phospholenen und die Ausgangssubstanzen konnten wieder zurückerhalten werden.



5/I

Versuche, **5** durch Oxidation mit H_2O_2 in die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen der Struktur **5/I** zu überführen, mißlangen; ebenso ist es, trotz Variationen der Versuchsbedingungen, nicht gelungen, die >C = C –Doppelbindung in **5** zu bromieren und das zu erwartende Dibromaddukt zu isolieren. In beiden Fällen erwies sich **5** zu instabil und es konnte nur p-Toluolsulfonamid als Abbauprodukt erhalten werden. Die Substanzen **5a** – **5h** erwiesen sich als nur bedingt haltbar; je nach ihrem Reinheitsgrad zersetzten sie sich unter Abspaltung von Schwefeldioxid im Verlauf von einigen Monaten. – Das Massenspektrum von **5b** ist in Abb. 1 dargestellt.

9 V. A. Kukhtin, K. M. Kirillova, R. R. Shagidullin, Yu. Yu. Samitov, N. A. Lyazina und N. F. Rahova, Zh. Obshch. Khim. 32, 2039 (1962).

10 R. Ramirez, D. P. Madan und C. P. Smith, Tetrahedron Letters (London) *1965*, 201.

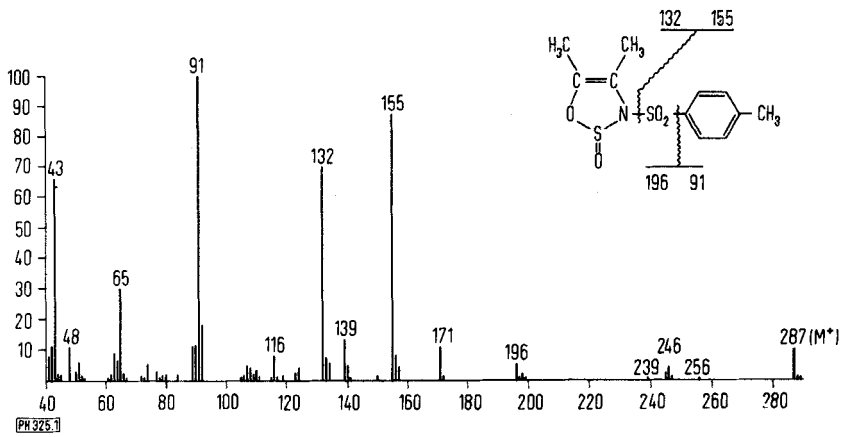
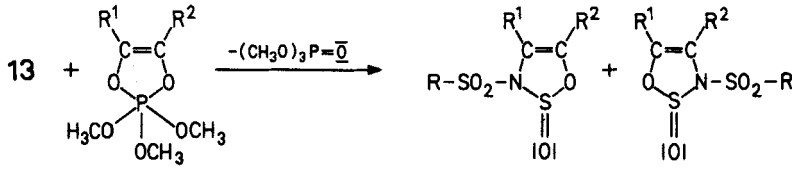


Abb. 1: Massenspektrum (70 eV) von 3-p-Toluolsulfonyl-4,5 dimethyl-1,2,3-oxasulfinazol **(5b)**

Bei den bisherigen Untersuchungen waren in den 1,3,2-Dioxaphospholenen der allgemeinen Struktur **6** die Reste R^1 entweder dieselben Alkyl- oder dieselben Arylsubstituenten. Waren hingegen wie bei **7** die Reste R^1 sowie R^2 verschieden, so sind bei den Umsetzungen mit N-Sulfinyl-sulfonamiden nach Eliminierung von Trimethylphosphat zwei Isomere – nämlich **8** bzw. **9** zu erwarten:



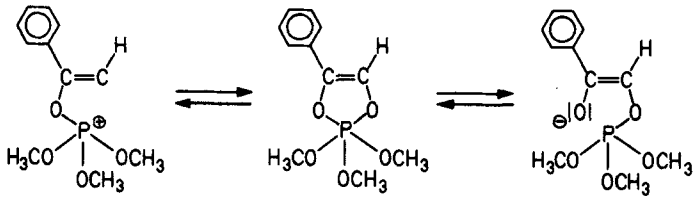
7 **8** **9**

	R^1	R^2
7a	C_6H_5-	H-
7b	C_6H_5-	CH_3-
7c	C_2H_5-	CH_3-

	R	R^1	R^2
8a + 9a	p-CH_3-	C_2H_5-	CH_3-
8b + 9b	p-Cl-C_6H_4-	C_2H_5-	CH_3-
8c + 9c	C_6H_5-	C_6H_5-	CH_3-
8d + 9d	p-CH_3-C_6H_4-	C_6H_5-	CH_3-
8e + 9e	p-Cl-C_6H_4-	C_6H_5-	CH_3-
9f	C_2H_5-	C_6H_5-	H-
9g	C_6H_5-	C_6H_5-	H-
9h	p-Cl-C_6H_4-	C_6H_5-	H-
9i	p-Br-C_6H_4-	C_6H_5-	H-

Es ist bisher nicht gelungen, die aus den Phospholenen **7b** und **7c** mit N-Sulfinylsulfonamiden erhaltenen Isomerengemische **8** und **9** zu trennen. So sind die in der Tabelle zusammengefaßten Substanzen **8a** bzw. **9a** bis **8e** bzw. **9e** als Isomerengemische zu betrachten, während den Verbindungen **9f – 9i** die tatsächliche Struktur **9** entspricht.

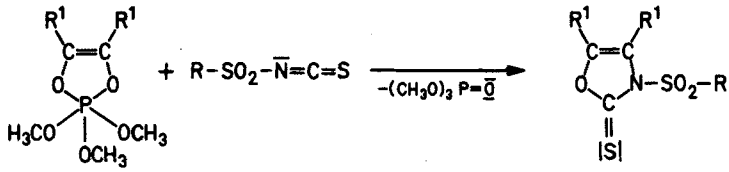
Das aus Trimethylphosphit und Phenylglyoxal gebildete Addukt **10** stellt ein cyclisches Pentaoxyphosphoran von stark polarem Charakter dar. Das Reaktionsverhalten dieses Phospholens wird durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Keto- und Aldehydfunktion im Molekül bestimmt.



10a **10** **10b**

Wie Arbeiten von Ramirez und Mitarb.[11] zeigen, werden chemische Umsetzungen von **10** in ihrem Reaktionsmechanismus durch dessen Zwitterion **10b** eingeleitet und so in ihrem weiteren Ablauf fixiert. Möglicherweise kann dem Reaktionsablauf von N-Sulfinylsulfonamiden mit **10** ein ähnlicher zugrundegelegt werden, so daß als Reaktionsendprodukte nur Verbindungen der Struktur **9** resultieren können.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen war es naheliegend, durch analoge Umsetzungen von acylierten Isothiocyanaten mit Phospholenen zu 1,3-Oxazolin-2-thionen **13** zu gelangen.



11 **12** **13**

11 F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. D. Telefus und C. P. Smith, Tetrahedron (London) *25*, 771 (1969).

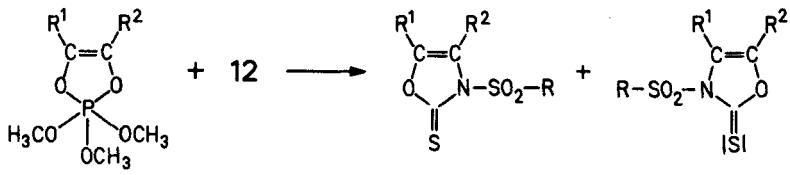
	R	R^1
13a	C_6H_5-	CH_3-
13b	p-CH_3-C_6H_4-	CH_3-
13c	CH_3-	C_6H_5-
13d	C_2H_5-	C_6H_5-
13e	C_6H_5-	C_6H_5-
13f	p-CH_3-C_6H_4-	C_6H_5-

Die auf diese Weise – Reaktion der Substanzen **11** sowie **12** in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei 0° – erhaltenen Verbindungen **13a – 13f** sind Oxazolinthionderivate, die sich im Gegensatz zu den Oxasulfinazolen als unbegrenzt haltbar erwiesen. Die IR-Spektren enthalten charakteristische Absorptionsbanden, die in der Tab. I zusammengestellt sind:

Tabelle I: IR-Spektren von 4,5-Dimethyl- bzw. 4,5-Diphenyl-3-sulfonyl-1,3-oxazolin-2-thionen **(13)** (KBr, cm^{-1}):

Substanzen **13**	γ (C=S)	γ (S=O)
a	1482, 1205	1282, 1127, 1069
b	1481, 1208	1284, 1126, 1068
c	1483, 1189	1291, 1088
d	1481, 1193	1293, 1098
e	1468, 1175	1278, 1114, 1068
f	1476, 1184	1303, 1126, 1067

Es war hingegen nicht möglich, daß N-Sulfonyl-isothiocyanate mit Phenyl-glyoxal-trimethylphosphit-phospholen reagierten; die Reaktionslösung erwärmte sich zwar sehr stark, nahm tiefrote Farbe an, doch es entstanden nichtkristallisierende, ölige Produkte, die mit Wasser zu einer klebrigen Masse polymerisierten. Es konnten aus solchen Reaktionen, bei denen Phospholenen verwendet wurden, deren Reste R^1 und R^2 verschieden waren, die erwünschten Oxazolinthione nicht isoliert werden; darüberhinaus war bisher der chemische Verlauf dieser Reaktion von uns nicht zu klären.



14 **15**

Über massenspektroskopische Untersuchungen der Verbindungen werden wir demnächst ausführlich berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – danken wir sehr für die Förderung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linström-Gerät bzw. Kofler-Heizblock-Gerät, nicht korrigiert.

IR-Spektren: Spektrophotometer 21 und 257 von Perkin-Elmer.

Massenspektren wurden teilweise mit einem Massenspektrometer 21-10- – Bell und Howell – durch Herrn Dr. Senn, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, teilweise mit einem Massenspektrometer CH-5 der Fa. Varian MAT durch Herrn Dr. Zahorsky, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, angefertigt: beiden Herren sind wir sehr zu Dank verpflichtet.

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken.

3-Benzol-sulfonyl-4,5-dimethyl-1,3,2-oxasulfinazol (**5a**)

Zu einer Lösung von 2,03 g (10 m Mol) N-Sulfinylbenzolsulfonamid in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen – gelöst in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid – bei 0° getropft. Die Mischung wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mehrere Tage bei –5° im Kühlschrank aufbewahrt. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Essigester/Ligroin umkristallisiert. Schmp. 60°; Ausb. 2,25 g (82 % d. Th.)

$C_{10}H_{11}NO_4S_2$ (273,3) Ber.: C 43,97; H 4,06; N 5,12; S 23,45.
Gef.: C 44,61; H 4,24; N 4,82; S 23,29.

3-p-Toluolsulfonyl-4,5-dimethyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5b**)

Aus 2,17 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 73° (aus Essigester/Ligroin): Ausb. 2,10 g (75 % d. Th.)

$C_{11}H_{13}NO_4S$ (287,4) Ber.: C 46,04; H 4,57; N 4,87; S 22,34.
Gef.: C 46,56; H 4,46; N 4,44; S 22,19.

Nach beendetem Zutropfen wird zunächst 30 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 1 ml Äther versetzt. Nach einigen Tagen erhält man beim Aufbewahren im Kühlschrank weiße bis farblose Kristalle, die nach dem Absaugen mit wenig Äther gewaschen und aus Essigester/Ligroin umkristallisiert werden. Schmp. 105°; Ausb. 2,25 g (55 % d. Th.).

$C_{21}H_{17}NO_4S_2$ (411,5) Ber.: C 60,37; H 4,18; N 3,41; S 15,64.
Gef.: C 60,54; H 4,24; N 3,77; S 15,54.

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4,5-diphenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5g**)

Aus 2,37 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5f**. Schmp. 118° (aus Essigester/Ligroin); Ausb. 1,88 g (39 % d. Th.)

$C_{20}H_{14}ClNO_4S_2$ (431,9) Ber.: C 55,61; H 3,26; N 3,24; S 14,84.
Gef.: C 55,74; H 3,31; N 3,41; S 14,78.

3-p-Brombenzolsulfonyl-4,5-diphenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5h**)

Aus 2,82 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-brombenzolsulfonamid und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5f**. Schmp. 127° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 1,92 g (39 % d. Th.)

$C_{20}H_{14}BrNO_4S_2$ (486,4) Ber.: C 49,43; H 2,91; N 2,88; S 13,19.
Gef.: C 49,60; H 3,06; N 3,19; S 13,11.

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4,5-dimethyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5c**)

Aus 2,37 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid und 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 81° (aus Essigester/Ligroin). Ausb.: 2,33 g (76 % d. Th.)

$C_{10}H_{10}ClNO_4S_2$ (307,8) Ber.: C 39,04; H 3,27; N 4,56; S 20,85; Cl 11,63.
Gef.: C 38,85; H 3,53; N 4,57; S 20,09; Cl 11,55.

3-p-Brombenzolsulfonyl-4,5-dimethyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5d**)

Aus 2,82 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-brombenzolsulfonamid und 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 89° (aus Essigester/Ligroin); Ausb. 2,67 g (76 % d. Th.)

$C_{10}H_{10}BrNO_4S_2$ (352,2) Ber.: C 34,12; H 2,88; N 3,92; S 18,19; Br 22,70.
Gef.: C 34,39; H 2,94; N 4,30; S 17,80; Br 22,73.

3-Äthansulfonyl-4,5-diphenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5e**)

Aus 1,55 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-äthansulfonamid und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-äthyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 79° (aus Essigester/Ligro- d. Th.)

$C_{16}H_{15}NO_4S_2$ (349,4) Ber.: C 54,98; H 4,33; N 4,01; S 18,37.
Gef.: C 53,98; H 4,35; N 4,10; S 18,49.

3-p-Toluolsulfonyl-4,5-diphenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**5f**)

Zu einer Lösung von 2,17 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid in 10 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren und Kühlen 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen in 10 ml wasserfreiem Benzol bei 0° getropft.

3-p-Toluol-sulfonyl-4-äthyl-5-methyl-1,2,3-oxasulfinazol (**8a**) *bzw. 3-p-Toluolsulfonyl-4-methyl-5-äthyl-1,2,3-oxasulfinazol* (**9a**)

Aus 2,17 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und 2,24 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-äthyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 79° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 1,69 g (56 % d. Th.)

$C_{12}H_{15}NO_4S_2$ (301,4) Ber.: C 47,88; H 5,02; N 4,65; S 21,27.
Gef.: C 47,72; H 5,12; N 4,46; S 21,29.

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-äthyl-5-methyl-1,2,3-oxasulfinazol (**8b**) *bzw. 3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-methyl-5-äthyl-1,2,3-oxasulfinazol* (**9b**)

Aus 2,37 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid und 2,24 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-äthyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 74° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 1,81 g (56 % d. Th.)

$C_{11}H_{12}ClNO_4S_2$ (321,8) Ber.: C 41,16; H 3,45; N 4,36; S 19,96.
Gef.: C 40,95; H 3,67; N 4,09; S 19,82.

3-Benzolsulfonyl-4-phenyl-5-methyl-1,2,3-oxasulfinazol (**8c**) *bzw. 3-Benzolsulfonyl-4-methyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol* (**9c**)

Aus 2,03 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-benzolsulfonamid und 2,72 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 85° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 2,00 g (59 % d. Th.)

$C_{15}H_{13}NO_4S_2$ (335,4) Ber.: C 53,70; H 3,91; N 4,18.
Gef.: C 53,95; H 3,91; N 3,93.

3-p-Toluolsulfonyl-4-phenyl-5-methyl-1,2,3-oxasulfinazol (**8d**) *bzw. 3-p-Toluolsulfonyl-4-methyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol* (**9d**)

Aus 2,17 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und 2,72 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 96° (aus Essigester/Ligroin)

$C_{16}H_{15}NO_4S_2$ (349,4) Ber.: C 54,99; H 4,32; N 4,01; S 18,37.
Gef.: C 54,94; H 4,07; N 4,09; S 18,41.

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-phenyl-5-methyl-1,2,3-oxasulfinazol (**8e**) *bzw. 3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-methyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol* (**9e**)

Aus 2,37 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid und 2,72 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5a**. Schmp. 91° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 2,04 g (55 % d. Th.)

$C_{15}H_{12}ClNO_4S_2$ (369,8) Ber.: C 48,83; H 3,28; N 3,80; S 17,34.
Gef.: C 49,06; H 3,30; N 3,88; S 17,26.

3-Äthansulfonyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**9f**)

Aus 1,55 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-äthansulfonamid und 2,58 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5f**. Schmp. 153° (aus Ligroin); Ausb. 1,42 g (52 % d. Th.)

$C_{10}H_{11}NO_4S_2$ (273,4) Ber.: C 43,92; H 4,06; N 6,13; S 23,44.
Gef.: C 43,85; H 4,29; N 5,68; S 23,03.

3-Benzolsulfonyl-4-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol (**9g**)

Aus 2,03 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-benzolsulfonamid und 2,58 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog **5f**. Schmp. 114° (aus Ligroin). Ausb. 1,77 g (55 % d. Th.)

$C_{14}H_{11}NO_4S_2$ (321,4) Ber.: C 52,39; H 3,45; N 4,36; S 19,94.
Gef.: C 52,26; H 3,56; N 4,36; S 19,95.

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol (9h)

Aus 2,37 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-chlorbenzolsulfonamid und 2,58 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 5f. Schmp. 139° (aus Ligroin). Ausb. 1,83 g (51 % d. Th.)

$C_{14}H_{10}ClNO_4S_2$ (355,8) Ber.: C 47,23; H 2,84; N 3,93; S 18,01.
Gef.: C 47,14; H 3,00; N 3,93; S 18,09.

3-p-Brombenzolsulfonyl-5-phenyl-1,2,3-oxasulfinazol (9i)

Aus 2,82 g (10 m Mol) N-Sulfinyl-p-brombenzolsulfonamid und 2,58 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 5f. Schmp. 145° (aus Ligroin). Ausb. 2,17 g (54 % d. Th.)

$C_{14}H_{10}BrNO_4S_2$ (400,3) Ber.: C 42,04; H 2,52; N 3,50; S 16,03.
Gef.: C 42,61; H 2,86; N 3,56; S 15,69.

3-Benzolsulfonyl-4,5-dimethyl-Δ^4-1,3-oxazolin-2-thion (13a)

Zu einer Lösung von 1,99 g (10 m Mol) N-Benzolsulfonyl-isothiocyanat in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen – gelöst in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid bei 0° – getropft. Die Mischung wird anschließend 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden Kristalle werden mit wenig Äther gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 114°. Ausb. 1,98 g (74 % d. Th.)

$C_{11}H_{11}NO_3S_2$ (269,3) Ber.: C 49,12; H 4,12; N 5,21; S 23,84.
Gef.: C 49,21; H 4,31; N 5,45; S 23,92.

3-p-Toluolsulfonyl-4,5-dimethyl-Δ4-1,3-oxazolin-2-thion (13b)

Aus 2,13 g (10 m Mol) N-p-Toluolsulfonyl-isothiocyanat und 2,10 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-dimethyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 13a. Schmp. 166° (aus Äthanol/Wasser). Ausb. 2,13 g (75 % d. Th.)

$C_{12}H_{13}NO_3S_2$ (283,4) Ber.: C 50,93; H 4,63; S 22,66.
Gef.: C 51,61; H 5,07; S 22,25.

3-Methansulfonyl-4,5-diphenyl-Δ4-1,3-oxazolin-2-thion (13c)

Aus 1,37 g (10 m Mol) N-Methansulfonyl-isothiocyanat und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 13a. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wird nach Zusatz von 1 ml Äther über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 185°. Ausb. 3,04 g (91 % d. Th.)

$C_{16}H_{13}NO_3S_2$ (331,4) Ber.: C 57,97; H 3,96; N 4,23; S 19,37
Gef.: C 57,93; H 4,06; N 4,40; S 18,76

3-Äthansulfonyl-4,5-diphenyl-Δ4-1,3-oxazolin-2-thion (13d)

Aus 1,51 g (10 m Mol) N-Äthansulfonyl-isothiocyanat und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 13c. Schmp. 187° (aus Acetonitril). Ausb. 2,18 g (64 % d. Th.)

$C_{17}H_{15}NO_3S_2$ (345,4) Ber.: C 59,09; H 4,38; N 4,06; S 18,59.
Gef.: C 58,96; H 4,37; N 3,59; S 18,74.

3-Benzolsulfonyl-4,5-diphenyl-Δ4-1,3-oxazolin-2-thion (13e)

Aus 1,99 g (10 m Mol) N-Benzolsulfonyl-isothiocyanat und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 13c. Schmp. 190°(aus Essigester/Ligroin). Ausb. 2,55 (65 % d. Th.)

$C_{21}H_{15}NO_3S_2$ (393,5) Ber.: C 64,09; H 3,85; N 3,56; S 16,29.
Gef.: C 63,74; H 3,94; N 3,80; S 15,45.

3-p-Toluolsulfonyl-4,5-diphenyl-Δ4-1,3-oxazolin-2-thion (13f)

Aus 2,13 g (10 m Mol) N-p-Toluolsulfonyl-isothiocyanat und 3,34 g (10 m Mol) 2,2,2-Trimethoxy-4,5-diphenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen analog 13c. Schmp. 199° (aus Acetonitril). Ausb. 2,71 g (66 % d. Th.)

$C_{22}H_{17}NO_3S_2$ (408,4) Ber.: C 64,77; H 4,20; N 3,43; S 15,64.
Gef.: C 64,80; H 4,58; N 3,84; S 15,44.

Anschrift: Prof. Dr. Richard Neidlein, 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld, Tiergartenstr. Bau 364 [Ph 325]

D. Werner und H. Hoffmann

Puryl-6-ammonium- und -imonium-Derivate und ihre Substratfähigkeit für Xanthinoxidase

Aus dem Institut für Zellforschung am Deutschen Krebsforschungszentrum Heidelberg
(Eingegangen am 6. Juni 1973)

N-Dimethyl-β-amino-äthanol, Chinuclidin-3-ol und N-Methylpiperidin lassen sich mit 6-Chlorpurin (1) zu den quartären Ammoniumsalzen **2**, **3** bzw. **4** und Pyridin, 3-Hydroxy-pyridin, 3-Amino-pyridin, Nicotinamid und 1-(2- bzw. 3-Pyridyl)-2-(3- bzw. 4-pyridyl)-äthylen zu den Imoniumsalzen **5**, **6**, **7**, **8**, **14** bzw. **15** umsetzen.

4-Hydroxy- und 4-Aminopyridin ergeben die tertiären Amine **9** bzw. **10** und 3- und 4-Picolylamin sowie 2-Pyridyl-β-äthylamin reagieren mit **1** zu den sekundären Aminen **11**, **12** bzw. 13.

Die quartären Ammoniumsalze **2**, **3** bzw. **4** sind im Gegensatz zu den dargestellten quartären Imoniumderivaten **5**, **6**, **7**, **8**, **14** bzw. **15** und den sekundären Aminen **11**, **12** bzw. **13** keine Substrate für Xanthinoxidase.

Puryl-6-ammonium- and -imonium-Derivatives as Substrates for Xanthine Oxidase

N-Dimethyl-β-amino-ethanol, chinuclidine-3-ol and N-methylpiperidine react with 6-chloropurine (**1**) to yield the ammonium salts **2**, **3** and **4**. With pyridine, 3-hydroxy-pyridine, 3-amino-pyri-