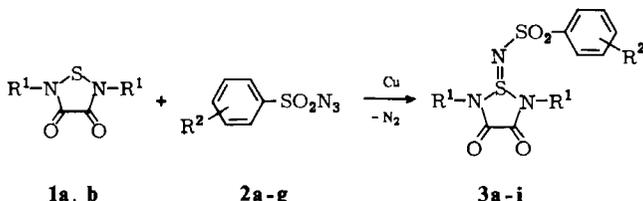


## Synthese von 1-Arylsulfonylimino-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen

Richard Neidlein\*) <sup>+)</sup>  und Werner Lehr

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg  
Eingegangen am 3. Februar 1981

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Darstellung und das Reaktionsverhalten von 2,5-Dialkyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen **1**<sup>1-8)</sup> berichteten wir kürzlich über die Synthese von 2,5-Di-tert-butyl-1-arylsulfonylimino-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen **3 a-g** aus **1 a** (R=tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) und Arylsulfonylaziden **2 a-g**<sup>9)</sup>. Diese Reaktion wurde nun auf weitere, inzwischen darstellbare Derivate von **1**<sup>7,8)</sup> übertragen. Hierbei zeigte sich, daß Verbindungen der Struktur **1** nur in siedendem Xylol mit den Aziden **2** zur Reaktion zu bringen waren.



**1a|2a|3a** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>

**1a|2c|3c** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-Cl

**1a|2e|3e** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>O

**1a|2g|3g** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 3-NO<sub>2</sub>

**1b|2g|3i** : R<sup>1</sup> = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>2</sup> = 3-NO<sub>2</sub>

**1a|2b|3b** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**1a|2d|3d** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-Br

**1a|2f|3f** : R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R<sup>2</sup> = 4-NO<sub>2</sub>

**1b|2e|3h** : R<sup>1</sup> = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>O

Lag jedoch der Schmelzpunkt der Verbindungen **1** unterhalb des Siedepunkts von Xylol, trat sehr schnell Zersetzung der Verbindungen **1** ein. So konnte lediglich 2,5-Dicyclo-hexyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**1b**) mit den Aziden **2** umgesetzt werden.

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen; Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Anfertigung der Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer, Dipl.-Chem. Dr. G. Schäfer und G. Beutel für die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, Frau B. Weingärtner und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

<sup>+)</sup>  Herrn Professor Dr. J. Knabe mit herzlichen Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

## Experimenteller Teil

*Schmp.*: nicht korr., Schmelzpunktmikroskop Reichert, Wien. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: HX 90 E Bruker-Physik, Karlsruhe. – *Massenspektren*: MAT 311 A Varian, Bremen. – *Elementaranalyse*: C,H,N-Analysator Heraeus, Hanau. – *Säulenchromatographie*: Säule: 4 x 60 cm; Kieselgel „Merck“, CHCl<sub>3</sub>; Essigester = 1:1.

### 2,5-Dicyclohexyl-1-(4-methoxyphenylsulfonylimino)-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion **3h**

Zu einer siedenden Lösung von 225 mg (0.80 mmol) 2,5-Dicyclohexyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**1b**) und 200 mg Kupferpulver in 5 ml Xylol wird eine Lösung von 530 mg (2.50 mmol) 4-Methoxyphenylsulfonylazid **2e** in 10 ml Xylol getropft. Nach etwa 30 min ist die Stickstoffentwicklung beendet und die Lösung färbt sich dunkel. Das Kupferpulver wird heiß abgesaugt, Kolben und Fritte mit 10 ml Aceton nachgespült und das Lösungsmittel entfernt. Nach SC wird aus Ethanol umkristallisiert; farblose Kristalle, Ausb. 179 mg (48 %); *Schmp.* 171°. C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (467.61) Ber.: C 53.9 H 6.30 N 9.0 S 13.7; Gef.: C 53.6 H 6.30 N 8.8 S 13.9.

IR(KBr): 1753, 1720 (C=O), 1150 (S=N), 1262, 1231, 1026 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.89–2.14, 3.68–3.96 (2 x m, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 3.87 (s, CH<sub>3</sub>), 6.99, 7.82 (AA'BB'; J=9.0 Hz, Aromaten-H). MS (100 eV): m/e (%) = 467 (M<sup>+</sup>, 3) 386 (81) 304 (22), 233 (22), 187 (15), 119 (26), 107 (91), 84 (8), 55 (100).

### 2,5-Dicyclohexyl-1-(3-Nitrophenylsulfonylimino)-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**3i**)

Aus 225 mg (0.80 mmol **1b**), 200 mg Kupferpulver in 8 ml Xylol und 570 mg (2.50 mmol) 3-Nitrophenylsulfonylazid in 12 ml Xylol analog **3h**; farblose Kristalle, Ausb. 137 mg (35 %); *Schmp.* 158–160° (Ethanol). C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (482.59) Ber.: C 49.8 H 6.40 N 11.6 S 13.3; Gef.: C 49.6 H 6.50 N 11.4 S 13.0.

IR(KBr): 1753 (C=O), 1164 (S=N), 1214, 1073, 1046 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.59–2.33, 3.71–4.13 (2 x m, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 7.71–8.75 (m; Aromaten-H). – MS (100 eV): m/e (%) = 401 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, 12), 319 (5), 248 (7), 186 (18), 126 (15), 122 (16), 199 (17), 84 (9), 83 (100).

## Literatur

- 1 R. Neidlein und P. Leinberger, *Angew. Chem.* **87**, 811 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 762 (1975).
- 2 R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem. Ztg.* **99**, 465 (1977).
- 3 R. Neidlein und P. Leinberger, *Synthesis* **1977**, 63.
- 4 R. Neidlein und P. Leinberger, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **311**, 520 (1978).
- 5 R. Neidlein, P. Leinberger und A. Hotzel, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 628 (1977).
- 6 R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, *Chem. Ber.* **110**, 3149 (1977).
- 7 R. Neidlein und W. Lehr, *Chem. Ber.* **114**, 80 (1981).
- 8 R. Neidlein und W. Lehr, *Heterocycles*, im Druck.
- 9 R. Neidlein, P. Leinberger und W. Lehr, *Chem. Ztg.* **104**, 111 (1980).