

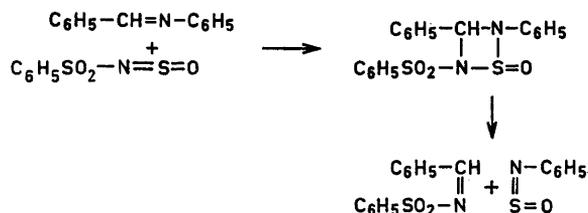
## Quasi-Wittig-Reaktionen mit N-Sulfinylverbindungen I\*

ALEXANDER SENNING

*Chemisches Institut der Universität Aarhus, Aarhus C, Dänemark*

Der Begriff der Quasi-Wittig-Reaktion wird vorgeschlagen und definiert. Als Beispiele für diese Reaktion wurde die Darstellung von N-Sulfonylazomethinen, N-Sulfonylguanidinen und N-Sulfonylamidinen aus N-Sulfinylsulfonamiden und Azomethinen, Thioharnstoffderivaten bzw. Thioamiden durchgeführt.

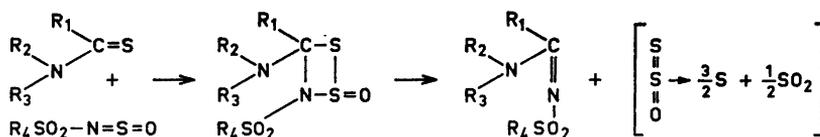
In letzter Zeit sind mehrere Reaktionen der organischen Verbindungen des vierwertigen Schwefels (etwa der Sulfoniumylide und der N-Sulfinylverbindungen) bekannt geworden, auf deren formale Analogie mit der Wittig-Reaktion Kresze und Albrecht<sup>2</sup> erstmalig hinwiesen. Für diese Reaktionen, deren gemeinsamer Nenner die Bildung eines Vierringes aus zwei ungesättigten Komponenten unter anschließendem Zerfall in zwei neue ungesättigte Verbindungen ist, sei hier der Name „Quasi-Wittig-Reaktion“ vorgeschlagen, während der Begriff der „Wittig-Reaktion“ wie bisher in erster Linie den Yliden der fünften Hauptgruppe vorbehalten sei. Als Beispiele für bereits bekannte Quasi-Wittig-Reaktionen seien die Reaktionen der N-Sulfinylverbindungen mit Carbonylverbindungen,<sup>2</sup> Schiffischen Basen<sup>1</sup> und Sulfoxiden<sup>3</sup> genannt. Im folgenden sei der Reaktionsverlauf für die Reaktion von N-Sulfinylbenzolsulfonamid mit N-Benzalanilin formuliert:



Die etwa gleichzeitig und unabhängig voneinander in den Arbeitskreisen von Kresze<sup>4</sup> und Kirsanov<sup>5</sup> erstmals dargestellten N-Sulfinylsulfonamide

\* Vorläufige Mitteilung siehe Literaturzitat.<sup>1</sup>

zeigen gegenüber den schon länger bekannten N-Sulfinylaminen ein wesentlich gesteigertes Reaktionsvermögen, das oft einfache Synthesen sonst schwer zugänglicher Stoffgruppen gestattet. In unserem Arbeitskreis konnten wir so die Quasi-Wittig-Reaktion der N-Sulfinylsulfonamide mit der Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung (hier wird Dischwefelmonoxid abgespalten, das spontan in Schwefeldioxid und Schwefel zerfällt) in Thioharnstoffderivaten und Thioamiden zur Darstellung von Monosulfonylguanidinen bzw. -amidinen heranziehen.



Der seinerzeit für die Umsetzung des Benzalazins mit N-Sulfinylbenzolsulfonamid<sup>1</sup> postulierte Reaktionsverlauf liess sich beim N-Benzalanilin experimentell verifizieren.

Unsere laufenden Untersuchungen beschäftigen sich mit den Nebenprodukten der Quasi-Wittig-Reaktionen der N-Sulfinylverbindungen (die Ausbeuten an „Hauptprodukt“ lassen oft zu wünschen übrig) sowie den Möglichkeiten zur Darstellung von Triazenen und Tetrazenen durch Einsatz von N-Nitrosoverbindungen in der Quasi-Wittig-Reaktion.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Mikroanalysen stammen von den Firmen Ilse Beetz, Kronach (Deutschland) und Weiler und Strauss, Oxford (England).

Die N-Sulfinylsulfonamide wurden nach Kresze und Mitarbeitern<sup>4</sup> dargestellt und ohne weitere Reinigung in siedendem Benzol direkt weiter umgesetzt. Nach Beendigung der Schwefeldioxidentwicklung wurde durch Umkristallisation aus Acetonitril aufgearbeitet.

*N-Benzalbenzolsulfonamid.* Aus 0,2 Mol N-Sulfinylbenzolsulfonamid und 0,2 Mol N-Benzalanilin. Ausbeute 24,0 g (49 %) N-Benzalbenzolsulfonamid<sup>1</sup> (in dieser Mitteilung ist die Ausbeute versehentlich zu hoch angegeben worden; es muss richtig 38,5 % heissen) sowie 11,2 g (40 %) N-Sulfinylanilin und 8,3 g Benzolsulfonamid.

*N-(p-Toluolsulfonyl)-N',N'',N''',N'''-tetramethylguanidin.* Aus 0,2 Mol N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 0,2 Mol Tetramethylthioharnstoff. Ausbeute 35,0 g (65 %) N-(*p*-Toluolsulfonyl)-N',N'',N''',N'''-tetramethylguanidin, F: 141,5–145°. Die analysenreine Substanz schmolz zwischen 143° und 145° (aus Acetonitril). (Gef. C 53,66; H 6,96; S 11,79. Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S: C 53,50; H 7,11; S 11,90).

*N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-methyl-N'',N'''-diphenylguanidin.* Aus 0,1 Mol N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 0,1 Mol N-Methyl-N'',N'''-diphenylthioharnstoff. Ausbeute 5,8 g (15 %) N-(*p*-Toluolsulfonyl)-N'-methyl-N'',N'''-diphenylguanidin, F: 115–121°, neben 9,7 g *p*-Toluolsulfonamid. Die analysenreine Substanz schmolz zwischen 119° und 120,5° (aus Äther und Acetonitril). (Gef. C 66,65; H 5,48; N 11,36; S 8,43. Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S: C 66,47; H 5,58; N 11,07; S 8,45).

*N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-phenyl-N''-acetylguanidin.* Aus 0,1 Mol N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid und 0,1 Mol N-Phenyl-N''-acetylthioharnstoff. Ausbeute 3,4 g (10 %) N-(*p*-Toluolsulfonyl)-N'-phenyl-N''-acetylguanidin, F: 155–161°, neben 7,4 g *p*-Toluolsulfonamid. Die analysenreine Substanz schmolz zwischen 160° und 161,5° (aus Acetonitril).

(Gef. C 58,95; H 5,43; N 12,91; S 9,59. Ber. für  $C_{16}H_{17}N_3O_3S$ : C 57,99; H 5,17; N 12,68; S 9,68).

*N'',N'''-Bis-(p-toluolsulfonyl)-N,N'-dimethyloxamidin*. Aus 0,1 Mol N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und 0,05 Mol N,N'-Dimethyldithiooxamid. Ausbeute 4,1 g (20 %) *N'',N'''-Bis-(p-toluolsulfonyl)-N,N'-dimethyloxamidin*, F: 261,5–267°. Die analysenreine Substanz schmolz zwischen 268,5° und 271° (aus Acetonitril). (Gef. C 50,87; H 5,29; N 13,05; S 15,29. Ber. für  $C_{18}H_{22}N_4O_4S_2$ : C 51,17; H 5,25; N 13,26; S 15,18).

Ich danke dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. Hakon Lund, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Die Firmen Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) und Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Missouri (Vereinigte Staaten) unterstützten die vorliegende Arbeit durch Chemikalienspenden. Fräulein Tove Willum Jensen nahm mit Geschick und Interesse an der Ausführung der Versuche teil.

#### LITERATUR

1. Senning, A. *Rec. Trav. Chim.* **82** (1963) 790.
2. Kresze, G. und Albrecht, R. *Angew. Chem.* **74** (1962) 781.
3. Schulz, G. und Kresze, G. *Angew. Chem.* **75** (1963) 1022.
4. Kresze, G., Maschke, A., Albrecht, R., Bederke, K., Patzschke, H. P., Smalla, H. und Trede, A. *Angew. Chem.* **74** (1962) 135.
5. Levchenko, E. S. und Kirsanov, A. V. *Zh. Obshch. Khim.* **32** (1962) 161.

Eingegangen am 17. Juni 1964.