

Azaanaloge Sulfonylverbindungen, VI<sub>1</sub>  
**Zur Kondensation von S,S-Dialkyl-  
 schwefeldiimiden  
 mit N-Chlormethyl-benzimidchlorid**

Azaanalogous Sulfonyl Compounds, VI<sub>1</sub>  
 Condensation of S,S-Dialkyl Sulfur Diimides with  
 N-Chloromethyl-benzimide Chloride

MANFRED HAAKE, HORST FODE und  
 KURT AHRENS

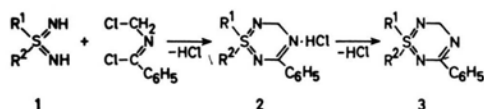
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-  
 chemie der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 28b, 539-540 [1973];  
 eingegangen am 20. Februar 1973)

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. HORST BÖHME  
 zum 65. Geburtstag gewidmet

Sulfone diimines, 1,2,4,6-thiatriazines, mass spectra

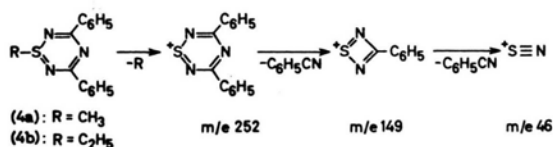
S,S-Dialkyl-schwefeldiimide (**1**) lassen sich mit geeigneten bifunktionellen Reaktionspartnern zu neuartigen Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen kondensieren<sup>2</sup>. Einwirkung von N-Chlormethylbenzimidchlorid<sup>3</sup> auf **1a-1g**<sup>4</sup> in Gegenwart von Triäthylamin als Hilfsbase führte unter Anwendung des Verdünnungsprinzips im Falle **1a-1d** zu den Hydrochloriden **2** der 1,1-Dialkyl-3-phenyl-5H-1,2,4,6-thia(VI)-triazine (**3**). Aus den Salzen **2a-2c** konnten die Basen **3a-3c** entweder nach längerem Rühren in flüss. Ammoniak oder durch Zugabe äquimolarer Mengen Alkoholat in Alkohol freigesetzt und isoliert werden. Lediglich im Falle **3d** war eine Deprotonierung des Salzes **2d** ohne Zersetzung nicht zu erreichen.



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. HAAKE,  
 Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität,  
 D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.

**3a-3c** sind farblose, bemerkenswert basische Verbindungen (der für **3a** bei 25 °C bestimmte  $pK_b = 5,40$ ), die aus Benzol/Acetonitril umkristallisierbar und gut wasserlöslich sind. Die heterocyclische Struktur der Basen **3** bzw. Salze **2** konnte durch Analysen- und NMR-Daten bestätigt werden. Die Massenspektren weisen sowohl Molekülion als auch charakteristische Fragmente auf. Die IR-Spektren zeigen – möglicherweise als C=N-Valenzschwingung – eine intensive Bande im Bereich 1560–1580  $cm^{-1}$ .

Versuche, auch beim S,S-Diäthyl-, S-Äthyl-S-benzyl- sowie S,S-Dibenzyl-schwefeldiimid (**1e-1g**) Ringschlußreaktion mit N-Chlormethyl-benzimidchlorid zu bewirken, schlugen fehl. Im Falle **1e** und **1f** wurden jedoch – ebenso wie bei den Umsetzungen von **1b** – in geringen Ausbeuten (1–2%) die intensiv gelb gefärbten Nebenprodukte **4a** bzw. **4b** isoliert, auf deren heteroanaloge Benzolstruktur neben Analysen- und NMR-Daten insbesondere der massenspektroskopische Abbau schließen ließ:



Die Massenspektren<sup>5</sup> von **4a** und **4b** zeichnen sich durch eine übersichtliche Fragmentierung mit geringer Zahl an Bruchstücken aus. Aus dem Molekülion entsteht unter Verlust der S-Alkylgruppe das Bruchstück  $m/e$  252, aus dem unter Abspaltung von Benzonitril das Bruchstück  $m/e$  149 resultiert. Die genaue Massenbestimmung dieses Bruchstückes im hochauflösenden Gerät ergab  $m/e$  149,0194 (ber. 149,0173) bezogen auf das [<sup>32</sup>S]-Isotop. Für das [<sup>34</sup>S]-Isotop liegt der entsprechende Peak bei  $m/e$  151,0105 (ber. 151,0131). Für den Übergang von  $m/e$  252 →  $m/e$  149 wurde ein metastabiler Peak bei  $m/e^*88,9$  (ber. 88,1) gefunden. Eine abermalige Eliminierung von Benzonitril führt zum Bruchstück  $m/e$  46, dem Basispeak des Spektrums. Die erhaltenen 1,2,4,6-Thiatriazine (**4a** und **4b**) stimmen in den Schmelzpunkten und UV-Daten mit den bereits früher von J. GOERDE-

Tab. I. Eingesetzte Diimide **1** und charakteristische Daten von **3**.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		Schmp. [°C]	NMR: δ(ppm)		in CDCl <sub>3</sub>	
					R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>3a</b>	170	3,15	3,15	4,95	7,45 8,05
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	<b>3b</b>	117	3,0	4,5	4,45	7,3
<b>1c</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		<b>3c</b>	150		7,3		7,9
<b>1d</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -				1,4	2,4	4,95	7,4
<b>1e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			3,0	3,3		8,1
<b>1f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>						
<b>1g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>						

LER und Mitarb.<sup>6</sup> auf anderem Wege dargestellten gleichen Verbindungen überein. Eine Erklärung ihrer Entstehung bei der Umsetzung der Schwefel-diiimide (1) bedarf weiterer Untersuchungen.

#### Arbeitsvorschrift

In eine vorgelegte Lösung von 20 mMol Tri-äthylamin in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurden synchron Lösungen von 10 mMol **1** und *N*-Chlormethyl-benzimidchlorid in jeweils 50 ml trockenem Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter Rühren über eine Zeit von 2–3 Stdn. zueinander getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Salze **2** vom Triäthylaminhydrochlorid durch Waschen mit wenig Isopropanol/Methylenchlorid abgetrennt. Ausbeuten: 60% für **2a**; 30% für **2b**; 29% für **2c**; 32% für **2d**. Aus den Salzen **2** wurden die Basen **3** im Falle **2a** und **2c** nach längerem Rühren in flüss. Ammoniak, im Falle **2b** mittels Zugabe einer äquimolaren Menge Natriummethylat in Methanol freigesetzt, nach Entfernen des Lösungsmittels mit Methylenchlorid extrahiert und aus Benzol oder Acetonitril um-

kristallisiert. Die Isolierung von **4a** bzw. **4b** aus analogen Umsetzungen von **1b**, **1e** und **1f** erfolgte aus den gelben, öligen Rückständen der Reaktionsansätze durch Extraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Methanol.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

<sup>1</sup> V. Mitt.: M. HAAKE, H. FODE u. B. EICHENAUER, Liebigs Ann. Chem. **759**, 107 [1972].

<sup>2</sup> M. HAAKE, Angew. Chem. **82**, 391 [1970]; **83**, 256 [1971].

<sup>3</sup> H. BÖHME u. K. H. AHRENS, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 149.

<sup>4</sup> Dargestellt aus den entsprechenden Thioäthern nach der *tert*-Butylhypochlorit/Ammoniak-Methode; M. HAAKE, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4449.

<sup>5</sup> Die niederaufgelösten Spektren wurden mit einem Atlas CH-4-Gerät, die hochaufgelösten Spektren mit einem Varian 711-Gerät erhalten.

<sup>6</sup> J. GOERDELER u. D. LOEVENICH, Chem. Ber. **87**, 1079 [1954]; J. GOERDELER u. B. WEDEKIND, Chem. Ber. **95**, 147 [1962].

### Poly-4-vinylpyridinboran als polymeres Reduktionsmittel

Poly(4-vinylpyridine Borane) Acting as Polymeric Reducing Agent

MANFRED L. HALLENSLEBEN

Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg

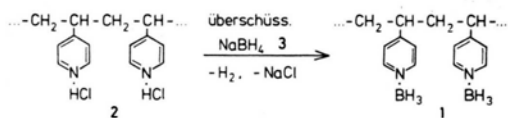
(Z. Naturforsch. **28b**, 540–542 [1973];  
eingegangen am 14. Mai 1973)

Poly-4-vinylpyridine borane, reducing agent, polymeric reagent

Pyridinboran ist als Reduktionsmittel in die Chemie seit Jahren eingeführt<sup>1,2</sup>. Da Poly-4-vinylpyridin leicht zugänglich ist, war zu prüfen, ob sich auch das polymere Analogon herstellen läßt und sich als polymeres Reduktionsmittel eignet; denn polymere Reagentien besitzen verschiedene Vorteile<sup>3,4</sup>.

Poly-4-vinylpyridinboran (**1**) wird durch Reaktion von Poly-4-vinylpyridiniumhydrochlorid (**2**) mit Natriumborhydrid (**3**) in

Sonderdruckanforderungen an MANFRED L. HALLENSLEBEN, Institut für makromolekulare Chemie der Universität, D-7800 Freiburg i.Br., Stefan-Meier-Str. 31.



wäßriger Lösung hergestellt. Dabei wird zweckmäßigerweise eine wäßrige Lösung von **2** zu einer solchen von **3** gegeben, da **1** im alkalischen Medium stabil ist, nicht dagegen im sauren<sup>5</sup>. Da bei dieser Reaktion das Reaktionsprodukt aus der Lösung ausfällt, ist der Umsatz der funktionellen Gruppen am Polymeren nicht quantitativ, vgl. Tab. I.

Diese linearen statistischen Copolymeren von 4-Vinylpyridin (4VP) und 4-Vinylpyridinboran (4VPB) sind allerdings nur in Äthanol löslich, bzw. quellbar, wenn sie in vernetzter Form verwendet werden sollen. Damit ist ihre Verwendung stark eingeschränkt.

Um bessere Solvatation zu erreichen, ist es jedoch möglich, Copolymerisate des 4VP mit inerten Monomeren, etwa mit Styrol (St), für die Herstellung der polymeren Reduktionsmittel zu verwenden.

Das ist insbesondere dann wichtig, wenn die Polymeren in vernetzter Form in einer Säule angewendet werden sollen. Wie die Copolymerisationsparameter  $r_{St} = 0,54 \pm 0,03$  und  $r_{4VP} = 0,7 \pm 0,1$  für dieses Comonomerensystem ausweisen<sup>6</sup>, entstehen bei der radikalischen Copolymerisation in Substanz statistische Copolymere, deren Gehalt an 4VP über den Gehalt in der Monomerenmischung

Tab. I. Herstellung polymerer 4-Vinylpyridinborane\*.

	Ber.				Gef.				Um- setzung [%]	Einbaurate 4VP [%]
	C	H	N	Cl	C	H	N	Cl		
P4VP	79,97	6,71	13,32	—	79,81	6,62	13,55	—	—	—
P4VP·HCl	59,37	5,69	9,89	25,05	59,34	5,66	9,71	25,34	100	—
P4VP·BH <sub>3</sub>	70,67	8,47	11,77	—	72,95	7,97	12,08	—	73	—
PSt-4VP					91,12	7,63	1,29		—	9,2
·HCl	88,28	7,49	1,20	3,03	89,09	7,54	1,21	2,16	71	—
·BH <sub>3</sub>	90,02	7,82	1,22	—	90,77	7,70	1,25	—	29**	—
PSt-4VP					90,19	7,49	2,25		—	16,8
·HCl	85,17	7,30	2,13	5,39	86,85	7,44	2,17	3,45	64	—
·BH <sub>3</sub>	88,21	7,88	2,21	—	89,48	7,68	2,24	—	35**	—

\* Die hier wiedergegebenen Werte sind repräsentativ für eine Reihe experimenteller Versuche. Auch bei Anwendung der gleichen Herstellungswege treten Abweichungen im Umsatz der funktionellen Gruppen bis zu 12% auf.


\*\* In Übereinstimmung mit Wasserstoffentwicklung nach Acidolyse.

gesteuert werden kann. Damit wird es möglich, die Reaktion der Reduktion organischer Verbindungen in Lösungsmitteln für lineares Polystyrol (aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Tetrahydrofuran u.a.) durchzuführen, da die Polymeren infolge ihres hohen Styrolanteiles in diesen Lösungsmitteln stark anquellen. Damit wird prinzipiell der Nachteil des Homopolymeren **1** im Vergleich zur Löslichkeit der niedermolekularen Verbindung<sup>1</sup> abgeschwächt.

Durch den nur teilweisen Umsatz der funktionellen Gruppen bei der Herstellung entsteht für die Verwendung der homo- und copolymeren linearen Verbindungen als polymere Reduktionsmittel der Nachteil, daß die Anzahl der reaktiven Gruppen im Polymeren relativ klein ist, d.h. große Mengen an Polymeren **1** für die Nachfolgereaktionen verwendet werden müssen (das wird bedeutungslos bei Anwendung der polymeren Reduktionsmittel in vernetzter Form in einer Säule).

Einige Anwendungsbeispiele von **1** bzw. der Copolymeren mit Styrol zeigen jedoch, daß die Polymeren als Reduktionsmittel weniger effektiv sind als Pyridinboran selbst, vgl. Tab. II.

Tab. II. Verwendung von homo- und copolymeren 4-Vinylpyridinboranen als Reduktionsmittel.

Substrat	Molverhältnis Substrat/ funktionelle Gruppen	Reak- tions- zeit [h]	Ausbeute mit monomerem/ polymerem Reduktions- mittel [%]	
PhCHO	0,19 /0,067	4	24	9
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -PhCHO	0,033/0,012	0,5	76	73
<i>p</i> -Cl-PhCHO	0,072/0,028	1,25	74	51
Ph-CO-Ph	0,21 /0,08	2,5	—	36
 C=O	0,24 /0,088	2,5	25	11

Reaktionsmedium: Trockenes Benzol, Temperatur: 70 °C.

### Experimentelles

4-Vinylpyridin (FLUKA AG, Buchs SG, Schweiz) wurde unter N<sub>2</sub> bei 12 Torr destilliert. Die radikalischen Polymerisationen wurden in Substanz unter N<sub>2</sub> mit AiBN als Initiator<sup>7</sup> durchgeführt und das Polymere aus *tert*-Butanol gefriergetrocknet.

Zur Herstellung wäßriger Lösungen von Poly-4-vinylpyridiniumhydrochlorid (**2**) wurden wäßrige Suspensionen von P4VP mit 0,1 N HCl bis zur Äquivalenz titriert.

Eine Lösung von 1,4 g (0,01 Mol) P4VP·HCl (**2**) (M<sub>n</sub>=248.000) in 100 ml H<sub>2</sub>O wurde langsam bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 1 g (0,264 Mol) NaBH<sub>4</sub> in 20 ml H<sub>2</sub>O getropft. Es trat heftige H<sub>2</sub>-Entwicklung ein und P4VP·BH<sub>3</sub> (**1**) fiel schaumig aus. Es wurde abgesaugt, mit viel H<sub>2</sub>O gewaschen und bei 10<sup>-3</sup>Torr/20 °C gewichtskonstant getrocknet. Bzgl. Elementanalyse und Umsetzungsgrad vgl. Tab. I.

Die Copolymerisationen von 4VP mit Styrol wurden in Substanz mit wechselnden Monomerenverhältnis durchgeführt<sup>6</sup>. Die **2** entsprechenden Hydrochloride wurden durch Einleiten trockener HCl in benzolische Lösungen hergestellt. Diese Suspensionen wurden zu einer wäßrigen Lösung von NaBH<sub>4</sub> getropft. Bzgl. Elementaranalyse und Umsetzungsgrad vgl. Tab. I.

Zum Vergleich mit publizierten Daten<sup>2</sup> wurden die Reduktionen verschiedener Aldehyde in siedendem Benzol durchgeführt und die erhaltenen Alkohole in Form geeigneter Derivate isoliert und identifiziert. Für die Gele betragen die Säulendimensionen 12×600 mm.

Herrn O. WINDISCH danke ich für die Ausführung der Mikroelementaranalysen, der Institutsleitung für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

<sup>1</sup> M. D. TAYLOR, L. R. GRANT u. C. A. SANDS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1506 [1955].

- <sup>2</sup> R.P. BARNES, J.H. GRAHAM u. M.D. TAYLOR, J. org. Chemistry **23**, 1561 [1958].
- <sup>3</sup> M.L. HALLENSLEBEN, Angew. Makromol. Chem. **27**, 223 [1972].
- <sup>4</sup> M.L. HALLENSLEBEN, Vortrag Makromolekulares Kolloquium Freiburg i. Br., 8.3. 1973; vgl. Angew. Chem. **85**, 457 [1973]; Angew. Chem. Internat. Edit., im Druck.
- <sup>5</sup> H.C. BROWN, H.I. SCHLESINGER u. S.Z. CARDON, J. Amer. chem. Soc. **64**, 328 [1942].
- <sup>6</sup> T. TAMIKADO, J. Polymer Sci. **43**, 489 [1960].
- <sup>7</sup> R.C. SCHULZ u. J. SCHWAAB, Makromolekulare Chem. **85**, 297 [1965].