Azaanaloge Sulfonylverbindungen, VI₁
**Zur Kondensation von S,S-Dialkyl-
 schwefeldiimiden
 mit N-Chlormethyl-benzimidchlorid**

Azaanalogous Sulfonyl Compounds, VI₁
 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 kondensieren². Einwirkung von N-Chlormethylbenzimidchlorid³ auf **1a–1g**⁴ 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-Chlormethylbenzimidchlorid 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 Massenspektren⁵ 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 [³²S]-Isotop. Für das [³⁴S]-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 ¹	R ²		Schmp. [°C]	NMR: $\delta(\text{ppm})$		in CDCl ₃	
					R ¹	R ²	CH ₂	C ₆ H ₅
1a	CH ₃	CH ₃	3a	170	3,15	3,15	4,95	7,45 8,05
1b	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	3b	117	3,0	4,5 7,3	4,45	7,3 7,9
1c	-(CH ₂) ₅ -		3c	150	1,4	2,4	4,95	7,4 8,1
1d	-(CH ₂) ₄ -				3,0	3,3		
1e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅						
1f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂						
1g	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂						

LER und Mitarb.⁶ auf anderem Wege dargestellten gleichen Verbindungen überein. Eine Erklärung ihrer Entstehung bei der Umsetzung der Schwefeldiimide (1) bedarf weiterer Untersuchungen.

Arbeitsvorschrift

In eine vorgelegte Lösung von 20 mMol Triäthylamin 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.

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

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

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

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

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

⁶ 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^{1,2}. 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^{3,4}.

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

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 sauren⁵. 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 ausweisen⁶, entstehen bei der radikalischen Copolymerisation in Substanz statistische Copolymere, deren Gehalt an 4VP über den Gehalt in der Monomerenmischung

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