

atoms seems to be a reaction of low probability, and has not been described so far as we know. The spectrum of the mono-*t*-butyl nitroxide radical has recently been studied ( $a^N=13.8$ ,  $a_{NH^H}=13.8$  gauss, in  $H_2O$ ),<sup>13</sup> and is completely different from that of Fig. 1. Phosphorus-centered radical species have recently been produced by irradiation with UV light of liquid solutions of a number of phosphorus compounds, including  $Na_2HPO_3$ , and trapped as nitroxide radicals.<sup>11</sup> The results obtained are wholly consistent with the interpretation which involves the trapping of  $\cdot PO_3^{2-}$  radicals upon dissolution of  $\gamma$ -irradiated solid state samples of sodium phosphite.

*Acknowledgement.* This work was supported by grants from *The Swedish Natural Science Research Council*.

- Mackor, A., Wajer, Th. A. J. W., de Boer, Th. J. and van Voorst, J. D. W. *Tetrahedron Letters* **1966** 2115; **1967** 385.
- Mackor, A., Wajer, Th. A. J. W. and de Boer, Th. J. *Tetrahedron* **24** (1968) 1623.
- Lagercrantz, C. and Torssell, K. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 1935.
- Lagercrantz, C. and Forshult, S. *Nature* **218** (1968) 1247.
- Chalfont, G. R. and Perkins, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7141.
- Forshult, S., Lagercrantz, C. and Torssell, K. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 522.
- Lagercrantz, C. and Forshult, S. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 708.
- Janzen, E. G. and Gerlock, J. L. *Nature* **222** (1969) 867.
- Chalfont, G. R., Perkins, M. J. and Horsfield, A. *J. Chem. Soc. B* **1970** 395; **1970** 401.
- Torssell, K. *Tetrahedron* **26** (1970) 2759.
- Karlsson, H. and Lagercrantz, C. *To be published*.
- Horsfield, A., Morton, J. R. and Whiffen, D. H. *Mol. Phys.* **4** (1961) 475.
- Wajer, T. A. J. W., Mackor, A. and de Boer, T. J. *Tetrahedron* **25** (1969) 175.

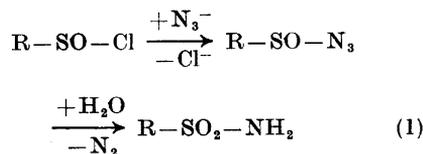
Received August 27, 1970.

## Die Darstellung neuer Sulfonamide nach der Sulfinylazidmethode

HANS CHRISTIAN BUCHHOLT und  
ALEXANDER SENNING\*

*Chemisches Institut der Universität Aarhus,  
DK-8000 Arhus C, Dänemark*

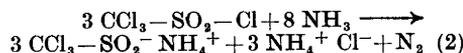
Maricich beschrieb vor kurzem die interessanten Reaktionen der bei tiefen Temperaturen darstellbaren Sulfinylazide.<sup>1</sup> Unter anderem besteht hier die Möglichkeit der Reaktionsfolge (1):



Der präparative Wert dieser Methode geht aus Maricichs Arbeit nicht hervor, da das nach (1) ( $R=C_6H_5$ ) erhaltene Benzolsulfonamid anders einfacher darzustellen ist.

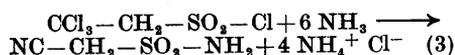
Wir haben mit Hilfe der Sulfinylazidmethode zwei Sulfonamide darstellen können, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind und auf diese Weise ihren präparativen Wert gezeigt.

Trichlormethansulfonamid lässt sich nicht über das Trichlormethansulfonylchlorid darstellen, weil dieses positives Chlor enthält und Ammoniak oxydiert:<sup>2</sup>



Andere geeignete Acylierungsmittel, wie z.B.  $CCl_3-SO_2-F$  oder  $CCl_3-SO_2-O-SO_2-CCl_3$ , sind nicht bekannt. Nach (1) konnten wir das Trichlormethansulfonamid in 85% Ausbeute aus Trichlormethansulfinylchlorid<sup>3</sup> darstellen. Trichlormethansulfonamid ist erwartungsgemäss eine mittelstarke Säure ( $pK_s=6,43$ ), lässt sich *N*-methylieren und *N*-acylieren und bildet mit Dimethylsulfoxid einen stabilen 1:1-Komplex. Das *N*-Sulfinylderivat liefert mit Dimethylsulfoxid das entsprechende Sulfoximid.

2,2,2-Trichloräthansulfonylchlorid<sup>4</sup> reagiert mit Ammoniak nach (3)



\* Zuschriften an A.S.

und eignet sich daher nicht zur Darstellung des 2,2,2-Trichloräthansulfonamids. Nach (1) lässt sich 2,2,2-Trichloräthansulfonamid in 44 % Ausbeute aus 2,2,2-Trichloräthansulfonfynylchlorid<sup>5</sup> erhalten.

**Trichlormethansulfonamid.** Eine Aufschlammung von 35,0 g (0,55 Mol) Natriumazid und 7,5 g (0,05 Mol) Natriumjodid in 800 ml trockenem Acetonitril wurde bei  $-40^{\circ}$  unter Rühren mit einer Lösung von 101 g (0,5 Mol) Trichlormethansulfonfynylchlorid<sup>3</sup> in 200 ml trockenem Acetonitril versetzt. Nach weiteren 3 Stunden Rühren bei  $-40^{\circ}$  wurde langsam auf  $-10^{\circ}$  erwärmt und 9 g (0,5 Mol) Wasser, in 100 ml Acetonitril gelöst, zugesetzt. Nach 3 Stunden Rühren bei  $15^{\circ}$  wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Äther/Petroläther umgefällt und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 84,0 g (85 %), F:  $141-146^{\circ}$ . (Gef. Cl 53,16; N 7,07; S 16,22. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : Cl 53,59; N 7,06; S 16,16). Thermodynamischer  $pK_s$ -Wert (bestimmt nach Ref. 6): 6,43.

**1:1-Addukt aus Trichlormethansulfonamid und Dimethylsulfoxid.** Äquimolare Mengen Trichlormethansulfonamid und Dimethylsulfoxid wurden in Äther gelöst und 0,5 Stunden bei Zimmertemperatur gelassen. Nach Entfernen des Äthers wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausbeute 87 %, F:  $96-98^{\circ}$ . (Gef. C 13,14; H 2,99; N 5,13; S 23,26. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_2$ : C 13,03; H 2,91; N 5,06; S 23,19).

**N-Methyltrichlormethansulfonamid.** Ein Gemisch von 9,93 g (0,05 Mol) Trichlormethansulfonamid, 2,0 g (0,05 Mol) Natriumhydroxid, 110 ml Wasser und 4,7 ml (0,05 Mol) Dimethylsulfat wurde 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Öl abgetrennt (die Wasserphase enthielt im wesentlichen nur unumgesetztes Sulfonamid) und aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 4,2 g (40 %), F:  $85-88,5^{\circ}$ . (Gef. C 11,29; H 2,00; Cl 50,54; S 14,98. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : C 11,30; H 1,90; Cl 50,05; S 15,09). Diese Verbindung bildet kein Addukt mit Dimethylsulfoxid.

**N-Acetyltrichlormethansulfonamid.** 9,93 g (0,05 Mol) Trichlormethansulfonamid wurden 2 Stunden mit 25 ml Essigsäureanhydrid am Rückfluss erhitzt. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat erhielt man 6,5 g (54 %) N-Acetyltrichlormethansulfonamid, F:  $205-207^{\circ}$ . (Gef. C 15,10; H 1,83; Cl 43,99; S 13,36. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : C 14,98; H 1,68; Cl 44,23; S 13,33).

**N-Phenyl-N'-trichlormethansulfonfynylharnstoff.** 9,93 g (0,05 Mol) Trichlormethansulfonamid wurden in 40 ml Wasser gelöst. Aus zwei Tropftrichtern setzte man bei  $0^{\circ}$  gleichzeitig eine Lösung von 2,0 g (0,05 Mol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser sowie 5,95 g (0,05 Mol) Phenylisocyanat zu. Nach weiteren 2 Stunden bei  $0^{\circ}$  wurde mit Essigsäure angesäuert und filtriert. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus N,N'-Diphenylharnstoff. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, wobei 4,8 g N-Phenyl-N'-trichlormethansulfonfynylharnstoff (30 %) ausfielen. Nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff schmolz das Produkt bei  $170-176^{\circ}$ . (Gef. C 29,94; H 2,26; Cl 34,14; S 10,04. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ : C 30,26; H 2,22; Cl 33,49; S 10,09).

**N-Trichlormethansulfonfynyl-S,S-dimethylsulfoximid.** 19,84 g (0,10 Mol) Trichlormethansulfonamid wurden 16 Stunden mit 50 ml Thionylchlorid am Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids wurde das rohe N-Sulfonfynyltrichlormethansulfonamid in 100 ml trockenem Benzol gelöst, 7,8 g (0,10 Mol) Dimethylsulfoxid zugesetzt und 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Einengen der Benzollösung und Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man 11,2 g (43 %) N-Trichlormethansulfonfynyl-S,S-dimethylsulfoximid, F:  $174-176^{\circ}$  (die Mutterlauge enthielt noch 6,0 g  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ). (Gef. C 14,05; H 2,44; Cl 41,08; S 24,87. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_2$ : C 13,94; H 2,34; Cl 41,13; S 24,80).

**2,2,2-Trichloräthansulfonamid.** 2,2,2-Trichloräthansulfonfynylchlorid<sup>4</sup> wurde wie oben beschrieben nach (1) umgesetzt. Man erhielt 44 % 2,2,2-Trichloräthansulfonamid, F:  $133-137^{\circ}$  (nach Umfällen aus Äther/Petroläther). (Gef. C 11,91; H 2,23; Cl 49,13; S 15,09. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : C 11,30; H 1,90; Cl 50,05; S 15,09). Dieses Sulfonamid bildet kein Addukt mit Dimethylsulfoxid.

1. Maricich, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7179.
2. Senning, A. *Chem. Rev.* **65** (1965) 385.
3. Schöllkopf, U. und Hilbert, P. *Angew. Chem.* **74** (1962) 431.
4. Senning, A. *Chem. Commun.* **1967** 64.
5. Gladstein, B. M., Lulyulin, I. P. und Soborovskii, L. Z. UdSSR Patent 159835 (1964); *Chem. Abstr.* **60** (1964) 11899.
6. Kaae, S. und Senning, A. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 2400.

Eingegangen am 6. Juli 1970.