

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 4 · SEITE 161–196

7. FEBRUAR 1967

Sulfine und Sulfene – die *S*-Oxide und *S,S*-Dioxide der Thioaldehyde und Thioketone

von G. OPITZ^[1]

Durch *HCl*-Eliminierung aus Sulfinsäurechloriden mit Triäthylamin sowie durch Oxidation von Diarylthioketonen mit Persäure konnten bisher vier Sulfine gewonnen werden. Sie sind kristalline, farbige Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. – Versuche zur Darstellung von Sulfenen führten noch nicht zum Ziel; es gelang jedoch, Mesylsulfen^[1] als Trimethylamin-Addukt zu isolieren. Durch Abfangreaktionen läßt sich zeigen, daß bei der Einwirkung von Trialkylamin auf aliphatische Sulfonylchloride und von Schwefeldioxid auf Diazoalkane intermediär Sulfene entstehen. Sie bilden mit ROD monodeuterierte Sulfonsäureester, mit Diazoalkanen Dreiringe, mit Enaminen, Dienaminen, Keten-*O,O*-, *-O,N*-, *-N,N*-acetalen, Chloral und z.T. mit Vinyläthern Vierringe, mit Nitronen Fünfringe, mit β -Aminovinyl-ketonen und Dienaminen Sechsringe.

A. Einleitung

Als Sulfine werden die *S*-Oxide, als Sulfene^[2] die *S,S*-Dioxide von Thioaldehyden und Thioketonen bezeichnet. Sie sind formal die inneren Anhydride von Sulfinsäuren bzw. Sulfonsäuren, so wie die Ketene die inneren Anhydride von Carbonsäuren sind. *S*-Oxide bzw. *S,S*-Dioxide von Thiocarbonsäure-Derivaten wie Chloriden oder Amiden werden nicht zu den Sulfinen bzw. Sulfenen gezählt.

	$\begin{array}{c} \text{:S:} \\ \text{ } \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:S=O} \\ \text{ } \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O=S=O} \\ \text{ } \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{ } \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
zyliden-	sulfid	-sulfoxid	-sulfon	-keton
eres Anhy-				
1 einer	Sulfensäure	Sulfinsäure	Sulfonsäure	Carbonsäure
liche Be- schreibung	Thioketon oder Thio- aldehyd	Sulfen	Sulfen	Keten

Entsprechend ihrer Oxidationsstufe besitzen Sulfine (wie Sulfinsäuren und Dialkylsulfoxide) am S-Atom noch ein ungebundenes Elektronenpaar. Bei den Sul-

fenen sind (wie bei Sulfonsäuren und Dialkylsulfonen) alle Elektronen des S-Atoms in Bindungen festgelegt. Sulfene sind Derivate des Schwefeltrioxids, Sulfine Derivate des Schwefeldioxids, in denen jeweils ein O-Atom durch eine Alkylidengruppe ersetzt ist.

Wedeck und Schenk^[3] prägten den Namen Sulfene, um die Verwandtschaft^[4] mit den Ketenen zum Ausdruck zu bringen. Das war zwar formal folgerichtig, nahm aber die Möglichkeit, die Oxidationsstufe mit der Endung anzugeben, wie das bei den Säuren (Sulfen-, Sulfin-, Sulfonsäure) üblich ist. Dessen ungeachtet wählten Sheppard und Diekmann^[5] für Alkylidensulfoxide die Bezeichnung Sulfine^[6].

Bekanntlich lassen sich die Unterschiede zwischen Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe mit der unterschiedlichen Polarisierbarkeit, Größe und Elektronegativität der Heteroatome erklären^[7] (Tabelle 1).

[3] E. Wedeck und D. Schenk, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 198 (1911).

[4] H. Staudinger: Die Ketene. F. Enke, Stuttgart 1912, S. 92, 129.

[5] W. A. Sheppard und J. Diekmann, J. Amer. chem. Soc. 86, 1891 (1964).

[6] Sulfine und Sulfene werden in dieser Arbeit in Analogie zu den Ketenen meistens als Derivate von Sulfin ($\text{CH}_2=\text{SO}$) und Sulfen ($\text{CH}_2=\text{SO}_2$), gelegentlich als Oxide bzw. Dioxide von Thioaldehyden oder Thioketonen benannt. Wenn das C-Atom der CH_2 -Gruppe Teil eines Ringes ist, sollte man die Gruppen $=\text{SO}$ bzw. $=\text{SO}_2$ mit dem Präfix „Sulfinyl“ bzw. „Sulfonyl“ bezeichnen. (5) hieße demnach 9-Sulfinylfluoren. Dieser Vorschlag lehnt sich an die Regelung bei Ketenen an (=CO gleich Carbonyl, wenn das C-Atom der CH_2 -Gruppe Teil eines Ringes ist).

[7] R. Mayer, S. Scheithauer und D. Kunz, Chem. Ber. 99, 1393 (1966).

[*] Prof. Dr. G. Opitz

Chemisches Institut der Universität Tübingen
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] Folgende Abkürzungen werden verwendet: Sulfonylchlorid = Sulfonsäurechlorid, Mesylchlorid/ NEt_3 = Methansulfonsäurechlorid in Gegenwart von Triäthylamin, Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl, $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ = Trimethylammoniumchlorid, THF = Tetrahydrofuran, DMF = Dimethylformamid.

[2] T. J. Wallace, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 20, 67 (1966).

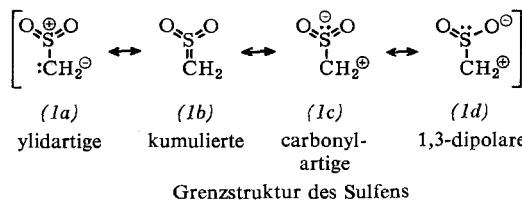
Tabelle 1. Elektronegativität nach

	Pauling	Mulliken	Allred u. Rochow [8]
C	2,60	2,63	2,50
O	3,50	3,17	3,50
S	2,60	2,41	2,44

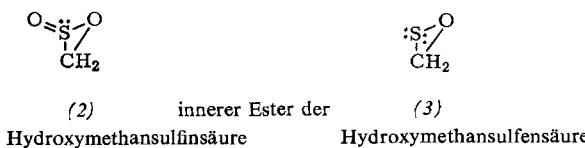
Die Carbonylgruppe mit ihrer relativ starken 2p-2p- π -Bindung ist stark polar, aber schwer polarisierbar; die meisten Aldehyde und Ketone sind in monomerer Form beständig. Die Thiocarbonylgruppe mit ihrer schwächeren 2p-3p- π -Bindung ist schwach polar, aber leicht polarisierbar; alle Thioaldehyde und die meisten Thioketone sind unbeständig, vor allem infolge ihrer ausgeprägten Neigung zur Di-, Tri- und Polymerisation. Die unterschiedliche Reaktionsweise von Carbonyl- und Thiocarbonylgruppen mit Natriumhydrogensulfit, Zink und Salzsäure, Diazomethan sowie Natriumacetylid^[9] läßt sogar den Verdacht auf eine Positivierung des S-Atoms aufkommen:



Welche Konsequenzen hat nun die S-Oxidation auf die Reaktionsweise der CS-Doppelbindung? Man könnte meinen, daß durch die Beladung des S-Atoms mit den elektronegativeren O-Atomen die carbonylartige Reaktivität gesteigert wird, zumal sich außer der „carbonylartigen“ Grenzstruktur (1c) des Sulfens 1,3-dipolare Grenzstrukturen wie (1d) formulieren lassen, in denen der Sauerstoff die negative Ladung übernommen hat^[10].



Cyclisiert man (1d) in Gedanken zu (2), dem inneren Ester der Hydroxymethansulfinsäure, so erkennt man besonders deutlich, daß der Schwefel die Oxidationsstufe einer Sulfinsäure angenommen hat.



Umgekehrt hat das S-Atom in der „ylidartigen“ Grenzstruktur (1a) die gleiche Oxidationsstufe wie in einer Sulfinsäure. Die in doppeltem Sinn „neutrale“ Formulierung (1b) mit kumulierten C,S,O-Doppelbindungen birgt also die Möglichkeit zur Reaktion in zwei Richtungen: einerseits zu Derivaten der Methansulfinsäure, andererseits zu Derivaten der Hydroxymethansulfinsäure.

[8] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers, New York 1962, S. 88-93.

[9] A. Schönenberg, E. Singer, E. Frese u. K. Praefcke, Chem. Ber. 98, 3311 (1965).

[10] Auf die Mesomeriefähigkeit der SO-Doppelbindung soll hier nicht näher eingegangen werden.

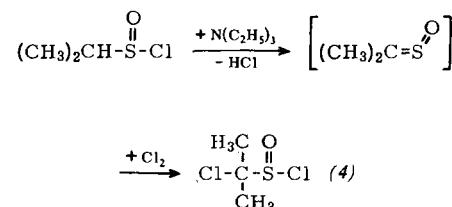
sulfinsäure. Wir werden sehen, daß beide Fälle verwirklicht sind. Ganz im Vordergrund steht aber die Reaktionsweise im Sinne der ylidartigen Grenzstruktur (1a). Im allgemeinen zeigt also das Sulfonyl elektrophilen, das Methylen nucleophilen Charakter. Damit ähneln die Sulfene im reaktiven Verhalten den Keten. Ob Analogen für Sulfine gilt, wird sich erst sagen lassen, wenn weitere Umsetzungen bekannt sind. Anhaltspunkte für das Vorliegen der Dreiringe (2) und (3) haben sich bisher nicht ergeben.

Die Tatsache, daß bis heute noch kein Sulfen und nur vier Sulfine isoliert wurden, macht deutlich, daß die Unbeständigkeit der Thiocarbonyl-Verbindungen durch S-Oxidation noch gesteigert wird. Für die Abhängigkeit der Stabilität von der Struktur gelten wahrscheinlich die gleichen Regeln wie bei den Carbonyl-Verbindungen. So ist es gewiß kein Zufall, daß die S-Oxide von Thiocarbonsäureamiden^[11] vor den eigentlichen Sulfinen entdeckt wurden, daß aber S,S-Dioxide von Thiocarbonsäureamiden noch unbekannt sind und daß drei von den vier bisher isolierten Sulfinen Diarylsulfine sind. Reizvoll, jedoch vorerst nicht zu beantworten ist die Frage, wie weit die Keten-Ähnlichkeit der Sulfene geht, ob z.B. Unterschiede, wie sie zwischen Aldo- und Ketoketenen hinsichtlich Dimerisierung und Empfindlichkeit gegen Sauerstoff zu beobachten sind, auch in der Sulfenreihe auftreten.

B. Sulfine

I. HCl-Eliminierung aus Sulfinsäurechloriden

Versuche, durch Einwirkung von Triäthylamin auf Methansulfinsäurechlorid Thioformaldehyd-S-oxid, das einfachste Sulfin, in Substanz zu gewinnen oder es durch Cycloaddition an Ketenacetale^[12] oder Enamine^[13] abzufangen, blieben ohne Erfolg. Die Notiz^[5], daß NEt₃ mit Methansulfinsäurechlorid ein Salz bildet, aber nicht HCl abspaltet, steht in bemerkenswertem Gegensatz zur heftigen Reaktion von NEt₃ mit 2-Propanulfinsäurechlorid in Dichlormethan bei -20 °C, bei der quantitativ NEt₃-HCl ausfallen soll^[5] (nach eigener Beobachtung lösen 100 ml CH₂Cl₂ bei -20 °C 5,6 g NEt₃-HCl). Dimethylsulfin (Thioaceton-S-oxid) war weder direkt noch durch Auffangen mit reaktiven Olefinen oder Dienen nachweisbar. Auf sein Vorliegen im Filtrat, das sich beim Aufstauen in exothermer Reaktion verändert, deuten immerhin das Auftreten von NMR-Signalen chemisch nichtäquivalenter Methylgruppen und die Bildung von 2-Chlor-2-propansulfinsäurechlorid (4) bei Zugabe von Chlor^[5].

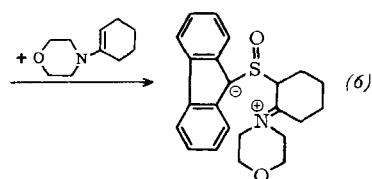
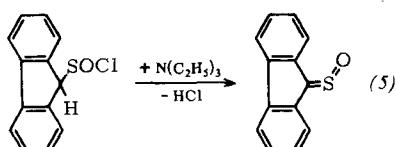


[11] W. Walter u. H. P. Kubersky, Liebigs Ann. Chem. 694, 70 (1966) u. frühere Arbeiten dieser Reihe.

[12] W. E. Truce u. J. R. Norell, J. Amer. chem. Soc. 85, 3231 (1963).

[13] S. Schüring, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1963.

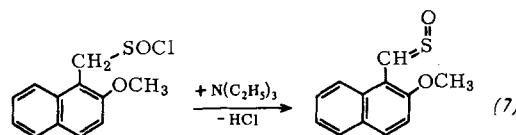
Die Darstellung des ersten Thioketon-S-oxids gelang *Sheppard* und *Diekmann*^[5], als sie das instabile 9-Fluorensulfinsäurechlorid in Äther bei Raumtemperatur mit NEt_3 versetzten.



Es fiel sofort $\text{NEt}_3\text{-HCl}$ aus, und aus dem Filtrat konnte in 75 % Rohausbeute Thiofluoren-S-oxid (9-Sulfinylfluoren) (5) isoliert werden.

Das in orangefarbenen Nadeln vom $\text{Fp} = 111\text{--}112^\circ\text{C}$ anfallende Sulfin (5) zeigt im NMR-Spektrum gegenüber Fluoren eine zusätzliche Feinstruktur der Aromatensignale. Das ist zu erwarten, da die in der Ringebene liegende CSO-Gruppe gewinkelt ist, so daß die Protonen in den beiden Benzolringen eine verschiedene magnetische Abschirmung erfahren. Das UV-Spektrum ähnelt dem des Fluorenons; die Banden sind etwas hypsochrom verschoben. (5) zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam, rasch beim Schmelzpunkt unter Abgabe von SO_2 zu einer braunen Masse, aus der 48 % Bisfluorenylen und wenige Prozent Fluoren isoliert wurden. Dagegen soll es durch siedendes Benzol, THF und Cyclohexen selbst bei tagelangem Erhitzen nicht verändert werden. Mit *N*-(1-Cyclohexenyl)morpholin entsteht ein kristallines Additionsprodukt, für das wegen starker IR-Absorption bei 1710 cm^{-1} die zwitterionische Struktur (6) angenommen wird^[5].

Kaum acht Wochen später meldeten *Strating*, *Thijs* und *Zwanenburg*^[14] die Darstellung des ersten Thioaldehyd-S-oxids, des leuchtend gelben 2-Methoxy-1-naphthylsulfins (7), nach der gleichen Methode.



Die Anisotropie der magnetischen Abschirmung durch die Sulfin-Gruppierung äußert sich im NMR-Spektrum in einer starken Verschiebung des Aldehydprotonen-Signals nach tiefem Feld (in $\text{CHCl}_3 \tau = -0,53$). (7), das bei etwa 90°C unter Zersetzung schmilzt, liefert mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung unter H_2S -Entwicklung das Hydrazon des 2-Methoxy-1-naphthalincarbaldehyds und bei UV-Bestrahlung in CH_2Cl_2 den Aldehyd selbst neben Schwefel.

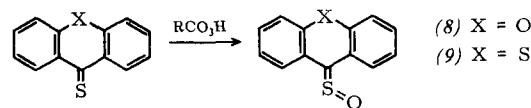
II. Oxidation von Thioketonen

Strating, *Thijs* und *Zwanenburg*^[15] gelang ebenfalls die Darstellung der Diarylsulfine (5), (8) und (9) mit Ausbeuten von 97, 84 bzw. 83 % durch Oxidation der Thio-

[14] *J. Strating, L. Thijs u. B. Zwanenburg*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 631 (1964).

[15] *J. Strating, L. Thijs u. B. Zwanenburg*, Tetrahedron Letters 1966, 65.

ketone mit Monoperoxyphthalsäure in Äther oder Methylenchlorid. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion sehr rasch: die Farbe der Thioketone verschwindet fast augenblicklich.



Wenn wie hier die Thiocarbonyl-Verbindung in monomerer Form zugänglich ist, dürfte deren Oxidation die Methode der Wahl zur Darstellung von Sulfinen sein. (8) und (9) fallen wie (5) als orangefarbene Nadeln an, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Aus (9) entstehen in Äthanol mit einer Spur konz. Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und 81 % Thioxanthon, woraus hervorgeht, daß sich der Sauerstoff an den Thion- und nicht den Sulfid-Schwefel angelagert hatte.

Über die IR- und UV-Absorption bei S-Oxiden von Thioaldehyden, Thioketonen, Thiocarbonsäurechloriden und Thioamiden orientiert Tabelle 2. Die Sulfinen zeigen zwei starke IR-Banden bei $1019\text{--}1078$ und $1065\text{--}1128\text{ cm}^{-1}$, die der Gruppierung $\text{C}=\text{S}=\text{O}$ zugeordnet werden. Bei der geringen Lagekonstanz der Thiocarbonyl-Schwingung ist damit zu rechnen, daß sich diese Bereiche später als zu eng erweisen werden.

Tabelle 2. IR- und UV-Absorption von Sulfinen und verwandten Verbindungen.

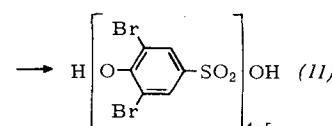
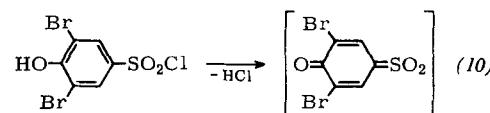
Verb.	IR (cm^{-1})	UV ($\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$))
(5) [5]	1019, 1120	362 (4,18) in Dioxan
(7) [14]	1040, 1065	398 (4,16) in Dichlormethan
(8) [15]	1068, 1128	410 (4,02) in Cyclohexan
(9) [15]	1078, 1093	420 (3,85) in Cyclohexan
<i>cis</i> -Thiobenzoylchlorid-S-oxid [16, 22]	1025, 1145	229(3,90), 323(3,95)
<i>trans</i> -Thiobenzoylchlorid-S-oxid [16, 22]	1005, 1120	226(3,90), 328(4,10)
Thioamid-S-oxide [11]	900–1100	
Thioacetamid-S-oxid [11]	916	290(3,95) in Wasser

C. Sulfene

I. HCl-Eliminierung aus Sulfonsäurechloriden (Sulfonylchlorid zugleich Sulfen-Abfänger)

1. HCl-Eliminierung aus 2,6-Dibromphenol-4-sulfonylchlorid

1908 beobachteten *Zincke* und *Brune*^[17], daß 2,6-Dibromphenol-4-sulfonsäurechlorid beim Versetzen mit Soda oder Kaliumacetat in wäßrigem Aceton HCl ab-



[16] *J. F. King u. T. Durst*, Canad. J. Chem. 44, 819 (1966).

[17] *T. Zincke u. R. Brune*, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 902 (1908).

spaltet. Die intensive Gelbfärbung, die vorübergehend auftritt, schreien sie dem chinoiden Sulfen (10) zu, den allmählich ausfallenden farblosen Niederschlag einem Dimeren oder Trimeren von (10).

Nach Hall^[18] wird die Gelbfärbung durch das Phenolat-Anion des Sulfonylchlorids verursacht. Das Anion geht möglicherweise ohne Sulfen-Bildung in den Niederschlag über, dem nach Oae und Kiritani^[19] die Konstitution (11) zukommt.

2. HCl-Eliminierung aus primären Sulfonsäurechloriden und Mesylchlorid

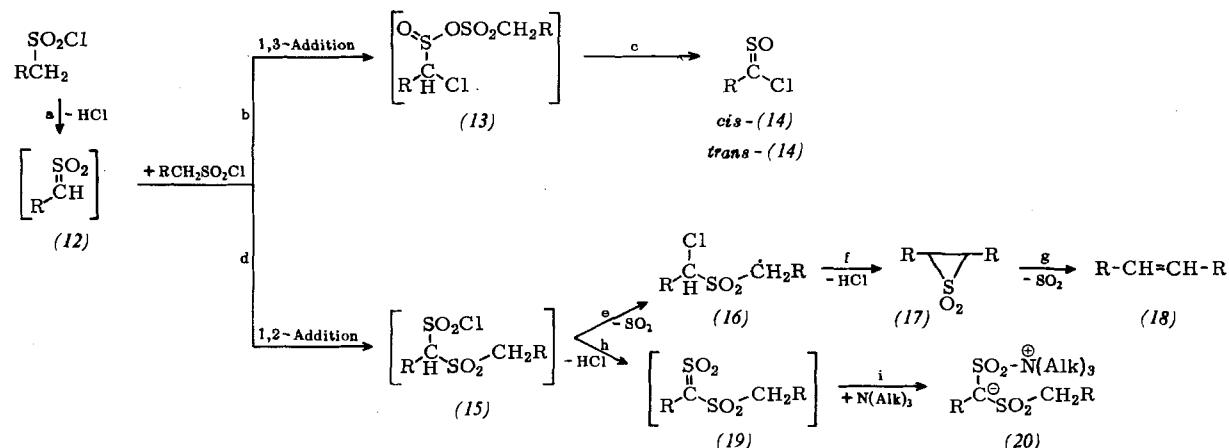
Während bei der Umsetzung zu (10), die nach dem Vinylogieprinzip an die Reaktion $\text{HO-SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{SO}_3$ erinnert, das Proton der phenolischen Hydroxygruppe spielend leicht entfernt wird, muß bei aliphatischen Sulfonylchloriden das viel fester gebundene α -CH-Proton abgespalten werden. Dies gelingt mit Trialkyl-

sulfonat und Thiobenzoylchlorid-S-oxid [(14), R = C₆H₅], das sie chromatographisch in die geometrischen Isomeren spalten konnten^[22, 16].

Eigenartig ist die Lösungsmittel-Abhängigkeit (Tabelle 3) dieser Reaktion: In Äther oder Dichlormethan entsteht Stilben, aber kein Thiobenzoylchlorid-S-oxid, in Cyclohexan dagegen Thiobenzoylchlorid-S-oxid, aber kein Stilben.

Auch die Abhängigkeit von der Struktur des primären Sulfonylchlorids überrascht. Während man aus *p*-Nitrophenyl-methansulfonylchlorid in kaltem Äther *trans*-*p*,*p*'-Dinitrostilben (44 %) erhält^[12, 23], liefert 10-Camphersulfonylchlorid mit Triäthylamin oder Pyridin das Thiocarbonsäurechlorid-S-oxid (24), aber kein Olefin^[24]. Analog reagieren andere primäre Sulfonylchloride und -bromide der Campherreihe^[25-27].

Die Bildung der Produkte läßt sich mit der Annahme erklären, daß das aus dem Sulfonylchlorid durch HCl-Eliminierung freigesetzte Sulfen (12) sofort unverbrauchtes Sulfonylchlorid anlagert, und zwar entweder in 1,3-Stellung (Weg b)



Schema 1. Umsetzung primärer Sulfonylchloride mit Trialkylamin.

aminen unter Bedingungen, die bei Carbonsäurechloriden zu Keten-Folgeprodukten führen^[20]. Mit der Entdeckung, daß Triäthylamin Phenylmethansulfonylchlorid schon in kaltem Benzol HCl entzieht, gaben Wedekind und Schenk^[3] 1911 den eigentlichen Anstoß zur Suche nach Sulfenen. Sie erhielten NEt₃-HCl, SO₂

Tabelle 3. Produkte der Umsetzung von Phenylmethansulfonylchlorid mit Triäthylamin [16] (+: vorhanden, -: nicht vorhanden).

Lösungsmittel	NEt ₃ -HCl	SO ₂	trans-Stilben	cis-Stilben-episulfon	NEt ₃ -C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₃ H	C ₆ H ₅ C(Cl)=SO
Äther	+	+	+	+	Spur	Spur
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	+	Spur	Spur
Benzol	+	+	+	+	+	+
Cyclohexan	+	Spur	Spur	-	+	+

sowie Stilben und vermuteten, daß das intermediär entstandene Phenylsulfen (Thiobenzaldehyd-S,S-dioxid) SO₂ abgespalten und das Phenylcarben sich dimerisiert hatte. Bei einer Nacharbeitung isolierten King und Durst^[21] zusätzlich Triäthylammonium-phenylmethan-

[18] W. L. Hall, J. org. Chemistry 31, 2672 (1966).

[19] S. Oae u. R. Kiritani, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1543 (1965).

[20] E. Wedekind u. W. Weißwange, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1631 (1906).

[21] J. F. King u. T. Durst, Tetrahedron Letters 1963, 585.

[22] J. F. King u. T. Durst, J. Amer. chem. Soc. 85, 2676 (1963).

[23] R. Fusco, S. Rossi u. S. Maiorana, Chim. e Ind. (Milano) 44, 873 (1962).

[24] E. Wedekind, D. Schenk u. R. Stüsser, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 633 (1923).

[25] E. Wedekind u. R. Stüsser, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1557 (1923).

[26] H. Burgess u. T. M. Lowry, J. chem. Soc. (London) 127, 271 (1925).

[27] T. Hasselström u. D. Hedman, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A 30, Nr. 12, 3-9 (1930); Chem. Zbl. 1931 II, 1412.

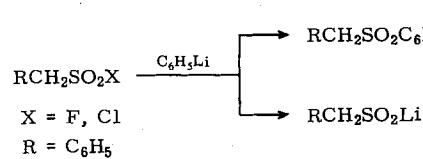
[28] J. Strating, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 94 (1964).

α -Chlorsulfon (16) und anschließende Ramberg-Bäcklund-Reaktion über das Dreiringsulfon (17) [29]. Carbene sind an der Olefin-Bildung nicht beteiligt [30, 12, 16].

a) Schritt a

Schritt a verläuft bei Verwendung von Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Acceptor mit Sulfonylchloriden und -bromiden [16, 27, 28] rasch, mit Sulfonylfluoriden [16, 31] dagegen so langsam, daß die HF-Eliminierung für präparative Zwecke ausscheidet.

Durch die stärkere Base Phenyllithium werden Phenylmethansulfonylfluorid und -chlorid zwar in Mono-, Di- und



Trisulfone sowie Olefine übergeführt [32]; es ist aber möglich, daß diese Produkte ohne Beteiligung von Phenylsulfen über α -metallierte Sulfone entstehen.

Das aus 2-Methylantrachinon-1-sulfonylchlorid in siedendem Chlorbenzol angeblich [33] entstehende Sulfen hat sich als die Sulfonsäure erwiesen [34].

Zur HCl-Abspaltung eignen sich am besten Trialkylamine, in einigen [24, 26, 28, 35, 36], aber nicht in allen Fällen [24, 37, 38] auch Pyridin und ähnliche cyclische Imine. Das fast immer bevorzugte Triäthylamin ist leicht zu reinigen, zu dosieren und zu entfernen, sein Hydrochlorid leicht abzutrennen, da es nicht hygroskopisch und in Petroläther, Benzol, Äther, THF und bei -40°C auch in Acetonitril schwer löslich ist.

Zwischen Trimethyl- und Triäthylamin treten trotz praktisch gleicher Basizität bemerkenswerte Unterschiede auf [39], die sich z.T. auch gegenüber aromatischen Sulfonylchloriden zeigen [40, 41]. So vereinigt sich Mesylchlorid mit NMe_3 in Äther bei -20°C zu einem schwerlöslichen Addukt [vermutlich (21), $\text{R}=\text{CH}_3$], das mit Anilin Methansulfonsäureanilid und mit Enaminen Vierringsulfone (vgl. Abschnitt C V 1) liefert. Die Unversehrtheit der Mesylgruppe folgt aus dem IR-Spektrum und der Reaktion mit DCl zu Mesylchlorid und $\text{NMe}_3\text{-DCl}$. Zur HCl-Eliminierung unter Bildung von $\text{NMe}_3\text{-HCl}$ und ungeklärten Folgeprodukten des Sulfens kommt es erst beim Stehenlassen des labilen Ad-

[29] R. Fusco, S. Rossi u. S. Maiorana, Chim. e Ind. (Milano) 45, 564 (1963); R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana u. G. Pagani, Gazz. chim. ital. 95, 774 (1965).

[30] G. Opitz, H. Schempp u. H. Adolph, Liebigs Ann. Chem. 684, 92 (1965).

[31] G. Opitz u. K. Rieth, unveröffentlicht.

[32] Y. Shirota, T. Nagai u. N. Tokura, Bull. chem. Soc. Japan 39, 405 (1966).

[33] A. Locher u. H. E. Fierz, Helv. chim. Acta 10, 642 (1927).

[34] J. F. King, P. de Mayo, E. Morkved, A. B. M. A. Sattar u. A. Stoessl, Canad. J. Chem. 41, 100 (1963).

[35] J. F. King u. T. Durst, J. Amer. chem. Soc. 86, 287 (1964).

[36] J. F. King u. T. Durst, J. Amer. chem. Soc. 87, 5684 (1965).

[37] W. E. Truce, R. W. Campbell u. J. R. Norell, J. Amer. chem. Soc. 86, 288 (1964).

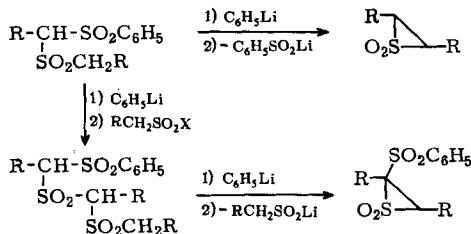
[38] G. Opitz u. D. Bücher, unveröffentlicht.

[39] G. Opitz u. K. Fischer, Z. Naturforsch. 18b, 775 (1963).

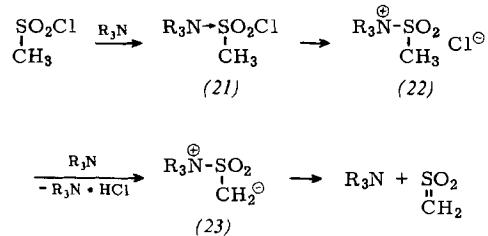
[40] W. Loop u. E. Lührs, Liebigs Ann. Chem. 580, 225 (1953).

[41] L. Horner u. B. Nickel, Liebigs Ann. Chem. 597, 20 (1955).

duktes. Dagegen tritt mit NEt_3 diese Reaktion von vornherein ein; ein Addukt ist nicht zu fassen. Der in Äther erhaltene Niederschlag reagiert weder mit Anilin noch mit Enaminen [42]. Für das von anderer Seite [43, 16] diskutierte Vorliegen eines Polysulfens gibt es keinen experimentellen Anhaltspunkt. Es ist im Gegenteil charakteristisch für Sulfene, daß sie nicht wie Ketene dimerisieren oder polymerisieren, sondern mit einer der Komponenten reagieren, aus denen sie erzeugt werden, hier mit dem Sulfonylchlorid. Ob dieser Unterschied allein durch die kürzere Lebensdauer der Sulfene erklärt werden kann, bleibt abzuwarten.



Bildung und Reaktionen des Mesylchlorid-Triethylamin-Adduktes lassen vermuten, daß die 1,2-Eliminierung von HCl auch mit anderen Aminen über ein labiles Sulfonylchlorid-Amin-Addukt (21) oder Acylammonium-Salz (22) verläuft.



Dagegen spricht der Befund [31], daß Enamine mit primären und sekundären Sulfonylchloriden auch dann in guten Ausbeuten Vierringsulfone (vgl. Abschnitt C V 1) liefern, wenn man Triäthylamin durch Äthylidiisopropylamin ersetzt. Man beobachtet lediglich eine Verlangsamung der Reaktion. Äthylidiisopropylamin dürfte aus sterischen Gründen kaum imstande sein, mit sekundären Sulfonylchloriden zu Addukten vom Typus (21) oder (22) zusammenzutreten.

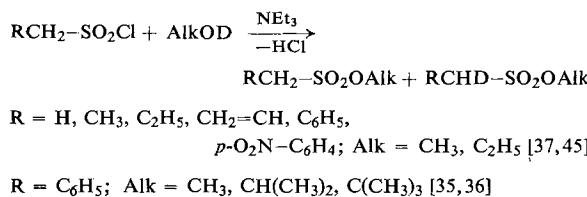
Die Frage, ob das Sulfen frei wird oder wie in (23) am Amin hängen bleibt [23], muß offen gelassen werden. Die Bildung von Trialkylammoniumsalzen der Sulfonylchloride $(\text{Alk})_3\text{NH}^+\text{SO}_2\text{Cl}$, wie sie Fusco [29] und King [21] formulieren, halten wir für unwahrscheinlich. Im Hinblick auf Komplikationen bei Cycloadditionsversuchen unter anderen Bedingungen ist die glatte HCl-Eliminierung aus sekundären Sulfonylchloriden durch NEt_3 in Acetonitril bei -40°C wichtig [44].

Ein überzeugendes Argument für das intermediäre Auftreten von Sulfenen ist die Bildung monodeuterierter Sulfonsäureester in Gegenwart von deuteriertem Alkohol.

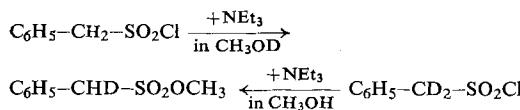
[42] N. Fischer, Dissertation, Universität Tübingen, 1965.

[43] I. J. Borowitz, J. Amer. chem. Soc. 86, 1146 (1964).

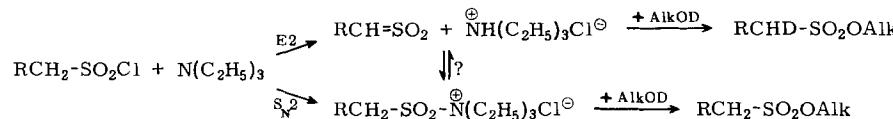
[44] G. Opitz u. K. Rieth, Tetrahedron Letters 1965, 3977.



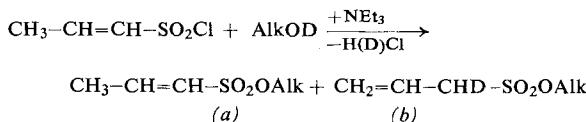
Würde Deuterium auf der Stufe des Sulfonylchlorids oder des Esters durch basenkatalysierten H,D-Austausch eingebaut, so müßten auch die übrigen α -H-Atome teilweise austauschen. Wie unabhängig voneinander King und Durst [35, 36] für Phenylmethansulfonylchlorid sowie Truce, Campbell und Norell [37, 45] für eine Reihe primärer Sulfonylchloride, Mesylchlorid, -bromid, Methansulfosäureanhydrid, 2-Propan- und 1-Propen-1-sulfonylchlorid feststellten, lassen sich nur un- und monodeuterierte, aber keine mehrfach deuterierten Ester nachweisen. Ausschließlich monodeuterierte Ester erhält man bei 25°C (innerhalb einer Minute!) aus Phenylmethansulfonylchlorid und überschüssigem CH_3OD oder aus dem dideuterierten Sulfonylchlorid und überschüssigem CH_3OH , aber nur in Gegenwart einer Base wie NEt_3 . Ohne Basenzusatz verläuft die Veresterung viel langsamer ($t_{1/2} = 90$ min bei 50°C) und ohne H,D-Austausch [36].



Aus diesen Befunden muß man schließen, daß der monodeuterierte Ester in Gegenwart von NEt_3 nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus über das Sulfen entsteht. Das normale Produkt geht nach Truce [45] aus einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion hervor über ein Sulfonyltriäthylammonium-Salz, das möglicherweise auch durch „Kollaps“ [45] des Sulfens mit dem $\text{NEt}_3\text{-HCl}$ gebildet werden kann.

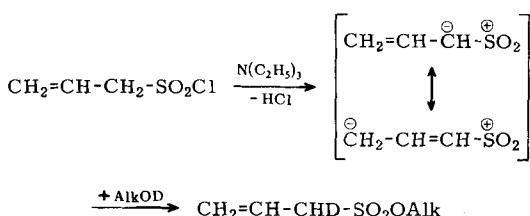


Mit dieser Hypothese ist im Falle des 1-Propen-1-sulfonylchlorids die Isotopenverteilung, mit der bevorzugten 1,2-Addition an das intermedial frei werdende Vinylsulfen die Doppelbindungsverschiebung zu erklären.



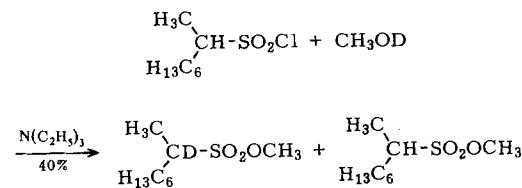
Bei $\text{Alk} = \text{CH}_3$ entstehen die Produkte (a) und (b) im Verhältnis 33:67; bei $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$ im Verhältnis 9:91.

Gegen eine 1,4-Addition, die durch den induktiven Effekt der Sulfonylgruppe beteiligt ist, spricht auch die einheitliche Reaktionsweise des 2-Propen-1-sulfonylchlorids.



[45] W. E. Truce u. R. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 88, 3599 (1966).

Bei sekundären Sulfonylchloriden wie 2-Octansulfonylchlorid ist die Neigung zum Eliminierungs-Additions-Mechanismus etwas geringer (87 Teile deuterierter, 13 Teile normaler Ester bei 40 % Gesamtausbeute).

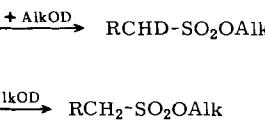


2-Octansulfonylazid reagiert unter denselben Bedingungen nicht. Zugabe von K-methanolat löst jedoch die HN_3 -Eliminierung zum Methyl-hexyl-sulfen aus. Schon nach 5 min erhält man den deuterierten Ester mit 61 % Ausbeute. Den Anteil des Sulfen-Mechanismus bei der Amid-Bildung von [2-D]-(+)-2-Octansulfonylchlorid in Gegenwart von Pyridin erkennt man am Deuterium-Verlust: mit Dimethylamin 46 %, Anilin 8 %, N-Methylanilin 0 % D-Verlust [46].

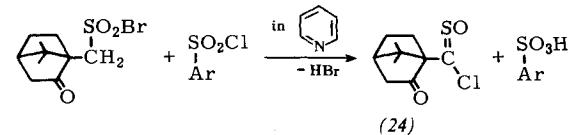
Von präparativem Interesse ist die milde und rasche Einführung einer Sulfonylgruppe in Hydroxy- und Amino-Verbindungen über Sulfene zumindest dann, wenn aromatische Sulfonylchloride versagen wie bei manchen Oximen [47] oder beim *N*-t-Butoxycarbonylsedridin [48] [*N*-t-Butoxycarbonyl-2-(2-hydroxypropyl)-piperidin]. Bei der Totalsynthese des Cephalosporins C hat Woodward [49] die *O*-Acylierung eines empfindlichen 5-Hydroxy-thiazolidins mit Mesylchlorid/Äthyldiisopropylamin durchgeführt.

b) Schritte b, c

Die Schritte b und c werden durch Reaktionen in Anwesenheit von Tosylchlorid gestützt [28]. Da der Anteil des Sulfonylchlorids, der sich in 1,3-Stellung an das



Sulfen anlagert, im Schritt c als Sulfonsäure „verloren geht“, kann er prinzipiell durch ein anderes Sulfonylchlorid ersetzt werden. Gelingt der Ersatz, so muß mehr Thiocarbonsäurechlorid-*S*-oxid (14) entstehen. Tatsächlich läßt sich bei der Reaktion von 10-Campher-sulfonylchlorid mit Pyridin die Ausbeute an (24) durch Zugabe der äquimolaren Menge Tosylchlorid von 38 auf 70 % erhöhen. Setzt man 10-Campher-sulfonylbromid in Pyridin mit Tosylchlorid um, so erhält man nur die Chlorverbindung (24).



Damit ist bewiesen, daß eine halogenfreie Zwischenstufe durchschritten wird, und Wedekinds [24] Ansicht widerlegt, nach der bei der Bildung von (24) das Sulfen dem Sulfonylhalogenid Wasser entzieht.

[46] D. J. Cram, R. D. Trepka u. P. S. Janiak, J. Amer. chem. Soc. 88, 2749 (1966).

[47] W. E. Truce u. A. R. Naik, Canad. J. Chem. 44, 297 (1966).

[48] G. Fodor, Vortrag in Tübingen am 20. Juli 1966.

[49] R. B. Woodward, Angew. Chem. 78, 557 (1966).

Trifft die noch nicht bewiesene 1,3-Addition (b) zu, so ist sie die bisher einzige Reaktion der Sulfene im Sinne der 1,3-dipolaren Grenzstruktur (1d).

c) Schritte d, e, f, g

Schritt d, der ebenfalls mit einem fremden Sulfonylchlorid gelingen sollte, führt in einer 1,2-Addition zu einem α -Sulfonyl-sulfonylchlorid (15). Die entsprechende Anlagerung von Carbonsäurechloriden an Ketene ist offenbar nur in Einzelfällen möglich [4]. Wie alle Sulfonylchloride mit ungesättigten Gruppen (Vinyl, Aryl, Acyl) am α -C-Atom neigt (15) zur Eliminierung von SO_2 .

Das seit kurzem [50] bekannte Mesylmethansulfonylchlorid [(15), R = H, Fp = 106–108 °C] ist zwar relativ stabil, doch belegen vergebliche Versuche [3, 25] zur Darstellung von Diphenylmethansulfonylchlorid und 9-Fluoren-sulfonylchlorid, daß zwei α -ständige Phenylgruppen aus einem Sulfonylchlorid bereits bei Raumtemperatur SO_2 austreiben. Ähnlich dürfte die Kombination Phenyl + Sulfonyl in [(15), R = C_6H_5] wirken.

Nach der SO_2 -Abspaltung (e) sind mit der Anwesenheit des α -Chlorsulfons [(16), R = C_6H_5] und des Trialkylamins die Voraussetzungen für die Ramberg-Bäcklund-Reaktion gegeben [51, 52], die 1,3-Eliminierung von HCl (f) zum Dreiringsulfon (17) mit anschließender SO_2 -Abspaltung (g) zum Olefin (18).

Aus neueren Arbeiten geht folgendes hervor: Die Reaktion hat einen weiten Anwendungsbereich [53–56]. Beim Bis(α -brombenzyl)sulfon reicht NEt_3 als Base aus [57]; ob dies auch für rein aliphatische α -Halogensulfone gilt, bedarf der Klärung. In siedendem $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ist der H,D-Austausch der α -Protonen beim α -Chlor-diäthylsulfon [(16), R = CH_3] rascher als die Bildung von 2-Buten (97 % olefinisches D), beim Dreiringsulfon [(17), R = CH_3] dagegen langsamer (5 % olefinisches D) [54]. Mit 2 N KOH ist die Bildung des *cis*-Olefins umso stärker bevorzugt, je kleiner der Rest R im α -Chlorsulfon (16) ist (CH_3 78, C_2H_5 56, C_3H_7 53 % *cis*-Anteil). Die Werte verändern sich kaum beim Ersatz des Cl-Atoms in (16) durch Br oder J. Sie sind auf Schritt f zu beziehen, der durch Anionisierung auf der halogenfreien Seite und intramolekulare nucleophile Substitution des Halogenatoms nach Art des Cyclopropanon-Ringschlusses in der Faworski-Reaktion zustandekommt, denn die bei Raumtemperatur langsame, beim Erhitzen rasche SO_2 -Eliminierung (g) verläuft stereospezifisch [16, 52], auch in Anwesenheit von 2 N KOH [54].

d) Schritte h, i

Die α -Stellung des ursprünglichen Sulfonylchlorids wird durch den Übergang ins α -Sulfonyl-sulfonylchlorid (15) stark aktiviert. Eine Erleichterung der HCl-Eliminierung (h) zum α -Sulfonyl-sulfen (19) muß die Folge sein.

[50] G. Opitz u. G. Walz, unveröffentlicht.

[51] L. Ramberg u. B. Bäcklund, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 13, 1 (1940); Chem. Abstr. 34, 4725 (1940).

[52] N. P. Neureiter u. F. G. Bordwell, J. Amer. chem. Soc. 85, 1209 (1963).

[53] N. P. Neureiter, J. org. Chemistry 30, 1313 (1965).

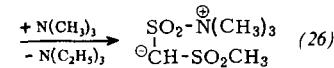
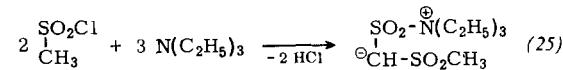
[54] N. P. Neureiter, J. Amer. chem. Soc. 88, 558 (1966).

[55] L. A. Paquette, J. Amer. chem. Soc. 86, 4383 (1964).

[56] L. A. Paquette u. L. S. Wittenbrook, Chem. Commun. 1966, 471.

[57] L. A. Carpino u. L. V. McAdams III, J. Amer. chem. Soc. 87, 5804 (1965).

Denkt man an den Grad der Acidifizierung (1,3-Disulfone lösen sich in verdünnter Lauge), so muß man sich wundern, daß die SO_2 -Abspaltung e mit der HCl-Eliminierung h bei tiefer Temperatur konkurrieren kann und daß Schritt h bisher überhaupt nicht diskutiert worden ist. Kürzlich wurde auf dem Wege a, d, h, i [58, 59] das erste Sulfen als Trimethylamin-Addukt (26) isoliert.



Man versetzt Mesylchlorid in Acetonitril bei –40 °C mit NEt_3 . Das Filtrat vom quantitativ ausgefallenen $\text{NEt}_3\text{-HCl}$ enthält das Mesylsulfen-Triäthylamin-Addukt (25), das durch Gefriertrocknung als farbloses Pulver isoliert werden kann, zweckmäßig aber durch Zugabe von NMe_3 in das wesentlich stabilere, in Acetonitril schwerlösliche Addukt (26) übergeführt wird. Arbeitet man von vornherein mit NMe_3 , so fällt ein Gemisch aus (26) und $\text{NMe}_3\text{-HCl}$ aus.

Welche Folgereaktionen das einfache Sulfen eingeht, wenn man Mesylchlorid mit NEt_3 in Äther oder Petroläther bei –10 bis +20 °C umsetzt, ist unbekannt. Sicher ist nur, daß weder ein Polysulfen noch Thiiran-dioxid gefunden werden konnte. Die wäßrige Lösung des Niederschlags reagiert sauer, entwickelt SO_2 und gibt mit PbO in der Hitze PbS . Die SO_2 -Bildung deutet auf Weg d, e, die H_2S -Bildung auf Weg b, c, der hier zum vermutlich unbeständigen Thioformylchlorid-S-oxid [(14), R=H] führen sollte. Die Gefahr von Nebenreaktionen ist im Falle des Mesylchlorids sehr groß. So muß damit gerechnet werden, daß das Sulfonylchlorid (15) und Mesylchlorid von den Sulfenen (12) und (19) sowohl in 1,3- als auch in 1,2-Stellung addiert werden. Dadurch können in Thioformylchlorid-S-oxid [(14), R=H] und in Mesylsulfen [(19), R=H] die Reste $\text{R} = \text{CH}_3-\text{SO}_2$ und $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2$ eingeführt werden. Weitere Reaktionen können sich anschließen.

3. HCl-Eliminierung aus sekundären Sulfonylchloriden

Fusco und Mitarbeiter [29] untersuchten die Umsetzung von 2-Propan-sulfonylchlorid mit NEt_3 . Für sekundäre Sulfonylchloride vereinfacht sich Schema 1 zunächst durch Wegfall der Schritte c, h, i (Schema 2 mit Folgereaktionen). Über Schritt b ist nichts bekannt. Die Bildung des α -Sulfonyl-sulfonylchlorids (29) verrät sich durch zwei Folgereaktionen. Einerseits erleidet es als tertiäres Sulfonylchlorid besonders leicht SO_2 -Eliminierung (e) zum α -Chlorsulfon (30) (Trimethylmesylchlorid spaltet bei 35 °C mit $t_{1/2} = 34$ Std. SO_2 ab [60]). Andererseits geht (29) durch 1,2-Addition (k) an das Sulfen (27) in das neue α -Sulfonyl-sulfonylchlorid (33) über. Aus (33) entsteht wiederum durch SO_2 -Eliminierung (l) das α -Chlordisulfon (34) sowie durch 1,2-Addi-

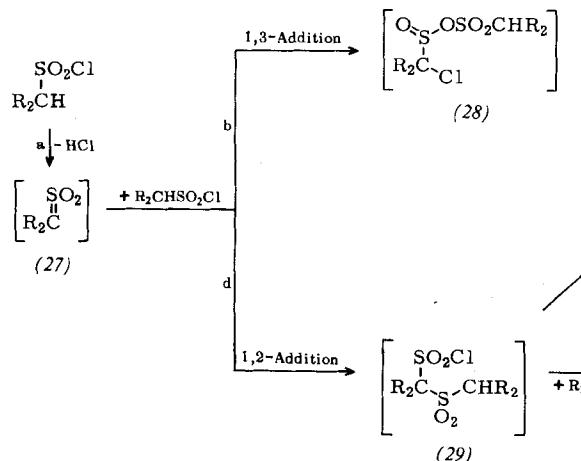
[58] G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz u. K. Rieth, Angew. Chem. 78, 604 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 594 (1966).

[59] G. Opitz u. D. Bücher, Tetrahedron Letters 1966, 5263.

[60] R. T. v. Aller, R. B. Scott jr. u. E. L. Brockelbank, J. org. Chemistry 31, 2357 (1966).

tion (m) an das Sulfen (27) und anschließende SO₂-Abspaltung (n) das α -Chlortrisulfon (36). Es leuchtet ein, daß die Reaktion unter Bildung von R₂CH(SO₂CR₂)_nSO₂Cl und R₂CH(SO₂CR₂)_nCl fortschreiten kann.

Im Falle des 2-Propan-sulfonylchlorids (R=CH₃) gelang die Isolierung von (30), (34) und (36), im Falle des 2-Butan-sulfonylchlorids und des Cyclohexansulfonylchlorids nur die Isolierung der α -Chlorsulfone [(30), R₂=CH₃, C₂H₅ bzw. (CH₂)₅], die unter den Reaktionsbedingungen (kalter Äther bzw. siedendes Dioxan)



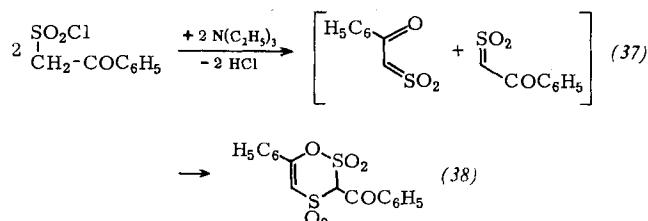
Schema 2. Umsetzung sekundärer Sulfonylchloride mit Trialkylamin.

nicht, wohl aber bei nachträglichem Erhitzen mit 2 N NaOH auf dem Wege f, g in das Olefin (32) übergehen.

Wenn auch die Abhängigkeit der Sulfen-Folgereaktionen von der Struktur des Sulfonylchlorids und den Reaktionsbedingungen noch weitgehend im Dunkeln liegt, so ist doch anzunehmen, daß mit der Förderung der SO₂-Eliminierungen durch Erhitzen, ungesättigte Substituenten und hohe Verzweigung in α -Stellung die Bildung niedermolekularer Produkte begünstigt wird. Jedenfalls geht aus Schema 1 und 2 hervor, daß die SO₂-Abspaltungen Abbruchreaktionen sind. Gegen die Annahme^[29], daß das Chlordisulfon (34) auch durch Anlagerung des α -Chlorsulfons (30) an das Sulfen (27) entstehen kann, spricht schon die bekannte Trägheit von α -Halogensulfonen^[61].

4. HCl-Eliminierung aus Benzoyl-methansulfonylchlorid

Die lang gesuchte Dimerisierung eines Sulfens fanden Fusco und Mitarbeiter^[29] bei der Einwirkung von NEt₃ auf Benzoyl-methansulfonylchlorid.



Sie formulieren die Cyclisierung zu (38), dessen Triäthylammoniumsalz in Chloroform^[29] mit 45 %, in Acetonitril^[62] mit 60 % Ausbeute anfällt, als Diels-

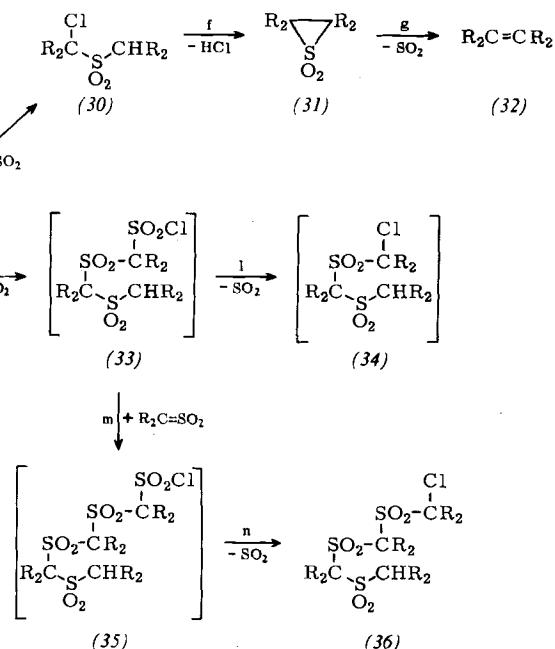
[61] F. G. Bordwell u. G. D. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 73, 5184 (1951).

[62] G. Opitz u. H.-R. Mohl, unveröffentlicht.

Alder-Reaktion des Benzoylsulfens (37). Es kann wie alle Sulfene als Dienophil^[63,64] fungieren, unter Einbeziehung der Ketogruppe aber auch als Heterodien. Andere Beispiele für die Di- oder Polymerisation von Sulfenen sind nicht bekannt.

II. Umsetzung von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid (Diazoalkan oder SO₂ zugleich Sulfen-Abfänger)

Eine zweite Methode zur in-situ-Erzeugung von Sulfenen fanden Staudinger und Pfenninger^[65] beim Versuch, Diphenylsulfen [(42), R=C₆H₅, Schema 3] aus Diphenyldiazomethan und Schwefeldioxid darzustellen.



Bei -20 bis +20 °C findet die Sulfen-Bildung sehr rasch unter N₂-Entwicklung statt, wobei als Zwischenstufe das Diazoniumsulfinat (39) wahrscheinlicher sein dürfte als die cyclischen Azo-Verbindungen (40) und (41). Aber auch hier entzieht sich das Sulfen dem direkten Nachweis durch sofortige Reaktion mit einer der Komponenten.

Mit überschüssigem SO₂ erhält man bis zu 90 % Benzophenon neben schwefelhaltigen Produkten. Daraus schließen die Autoren auf eine 2+2-Cycloaddition (c) des Sulfens an SO₂ zu (43) mit folgender Vierring-Spaltung (d) zu Benzophenon (44) und S₂O₃, das sich zu SO₂ + S zersetzt.

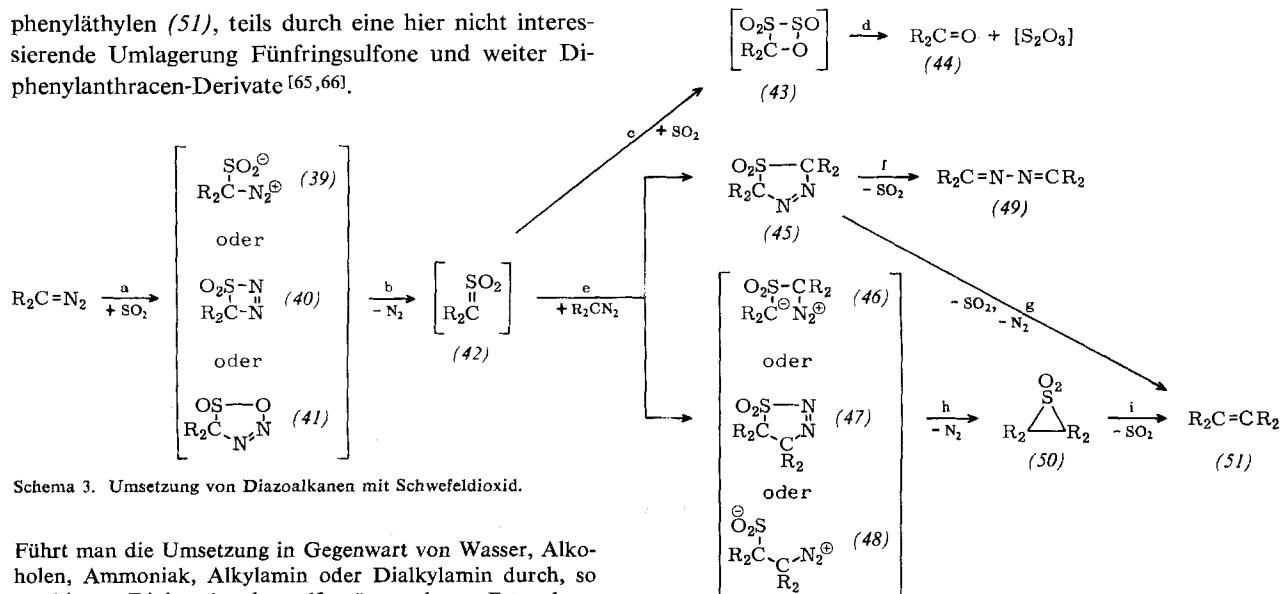
Leitet man umgekehrt SO₂ in die Lösung des Diphenyldiazomethans ein, so wirkt das Diazoalkan als Sulfen-Abfänger (e). Über eine nicht isolierte, von Staudinger als Δ^2 -[1,2,3]-Thiadiazolin-1,1-dioxid (47) formulierte Zwischenstufe entsteht das Dreiringsulfon (50). Es liefert beim Erhitzen teils durch SO₂-Abspaltung Tetra-

[63] G. Opitz u. E. Tempel, Angew. Chem. 76, 921 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

[64] G. Opitz u. F. Schweinsberg, Angew. Chem. 77, 811 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 786 (1965).

[65] H. Staudinger u. F. Pfenninger, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1941 (1916).

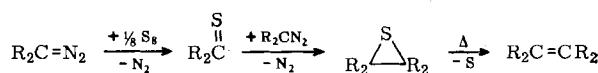
phenyläthylen (51), teils durch eine hier nicht interessierende Umlagerung Fünfringsulfone und weiter Diphenylanthracen-Derivate^[65,66].



Schema 3. Umsetzung von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid.

Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Wasser, Alkoholen, Ammoniak, Alkylamin oder Dialkylamin durch, so resultieren Diphenylmethansulfonsäure, deren Ester bzw. Amide. Anilin, *p*-Toulidin und *p*-Anisidin wirken hier nicht als Sulfen-Abfänger^[65,67,68].

Die Reaktionsfolge a, b, e, h entspricht der Umsetzung von Diaryldiazomethanen mit Schwefel (oder Thioketonen) zu Episulfiden^[69,70], Schritt e, h der Umsetzung von Keten mit Diazomethan zu Cyclopropanon^[71], wobei das Keten aber nicht aus Diazomethan und CO erzeugt werden kann^[72].



Inzwischen ist die Staudinger-Pfenniger-Reaktion zur Synthese von Dreiringsulfonen (50) oder Olefinen (51) auf andere Diazoverbindungen übertragen worden: Diazomethan^[73,74], Diazoäthan^[54], Phenyl-diazomethan^[57,75], Aryl-diazoalkane^[76,73,77] und Cycloalkyl-diazoalkane^[78,79].

2-Diazopropan gab nur Acetonazin, Diazoessigester reagierte nicht mit SO₂^[77]. Mit Diazomethan gelang es, Thiiran-*S,S*-dioxid [(50), R = H, Fp = 19 °C, Kp = 64 °C/0,3 Torr] in 70 % Ausbeute zu isolieren und zu charakterisieren. Diazoäthan liefert *cis*- und *trans*-2-Buten in etwa gleicher Menge. Bei tiefer Temperatur kann das kristalline Epithio-dioxid des *cis*-Oleins vom ölichen *trans*-Derivat getrennt werden. Es geht beim

Erhitzen auf 80–100 °C in Substanz, in Isopropanol oder in 2 n NaOD/D₂O in *cis*-2-Buten über. In Gegenwart von K-t-butanolat/(CH₃)₃COD geht die Stereospezifität der SO₂-Eliminierung verloren; gleichzeitig findet H,D-Austausch statt (20 Teile *cis*-, 80 Teile *trans*-H₅C₂–CD=CD–C₂H₅). Im Falle des Phenyl-diazomethans, das mit flüssigem und mit wässrigem SO₂ umgesetzt wurde, konnte auch nur das Epithio-dioxid des *cis*-Stilbens neben *trans*-Stilben und Benzylidenazin isoliert werden. Das Epithio-dioxid liefert bei 90 °C in 83 % Ausbeute reines *cis*-Stilben, beim Erhitzen auf 50 °C in 0,2 n NaOH dagegen 61 Teile *trans*- und 39 Teile *cis*-Stilben. Bei Raumtemperatur ist die SO₂-Abspaltung nach zwei Tagen beendet. Das *trans*-Stilben dürfte ebenfalls über sein Epithio-dioxid entstehen ohne Beteiligung von Phenylcarben^[75].

Während die Umsetzung von Diaryl-diazomethanen und Aryl-diazoalkanen mit SO₂ in guten Ausbeuten zu Dreiringsulfonen (50) oder Olefinen (51) und relativ geringen Mengen an Ketazin (49) führt, überwiegen bei Cycloalkyl-diazoalkanen die Ketazine. Daneben bilden sich cyclische Azosulfone, die als Stereoisomeren-Paare vorliegen und als Δ^3 -[1,3,4]Thiadiazolin-1,1-dioxide (45) angesehen werden. Sie entstehen wahrscheinlich aus Sulfen und Diazoalkan durch 3+2-Cycloaddition (e). Die isomere Δ^2 -[1,2,3]Thiadiazolin-Struktur (47) konnte allerdings noch nicht sicher ausgeschlossen werden. Am besten ist die kristalline Substanz (45) mit R₂=C₂H₅, C₆H₁₁ aus 1-Cyclohexyl-1-diazopropan und SO₂ bekannt^[78,79]. Die Stereoisomeren zeigen identische UV- und IR-Spektren mit Sulfonbanden bei 1150 und 1300 cm⁻¹. Filtriert man die Petroläther-Lösung der Isomeren von (45) durch Al₂O₃, so spalten sie SO₂ ab (f) zum Ketazin (49).

Die gleiche Reaktion tritt bei langsamem Erhitzen erst oberhalb von 120 °C ein. Beim Eintauchen in ein Bad von 240 °C wird zusätzlich Stickstoff frei unter Bildung von 8 % 3,4-Dicyclohexyl-3-hexen (51). Selbst mit einer

[66] H. Kloosterziel u. H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1235 (1952).

[67] H. Kloosterziel, M. H. Deinema u. H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1228 (1952).

[68] S. T. Purrington u. P. Wilder jr., J. org. Chemistry 30, 2070 (1965).

[69] M. Sander, Chem. Reviews 66, 297 (1966), u. zwar S. 318–326.

[70] N. Latif, I. Fathy, N. Mishriky u. B. Haggag, Canad. J. Chem. 44, 629 (1966).

[71] N. J. Turro u. W. B. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 3672 (1966).

[72] H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1884 (1916).

[73] G. Hesse, E. Reichold u. S. Majmudar, Chem. Ber. 90, 2106 (1957).

[74] G. Hesse u. S. Majmudar, Chem. Ber. 93, 1129 (1960).

[75] N. Tokura, T. Nagai u. S. Matsumura, J. org. Chemistry 31, 349 (1966).

[76] L. v. Vargha u. E. Kovács, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 794 (1942).

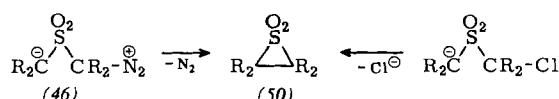
[77] E. Reichold, Dissertation, Universität Erlangen, 1955.

[78] G. Hesse u. E. Reichold, Chem. Ber. 90, 2101 (1957).

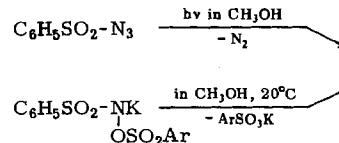
[79] H. H. Inhoffen, R. Jonas, H. Krösche u. U. Eder, Liebigs Ann. Chem. 694, 19 (1966).

speziellen Technik (Strömungspyrolyse) läßt sich in solchen Fällen die Olefin-Ausbeute nicht über 25 % steigern [79].

Nach diesen Befunden ist anzunehmen, daß die Dreiringsulfone (50) nicht über die [1,3,4]-Thiadiazoline



(45) gebildet werden, sondern über die bisher unbekannten Δ^2 -[1,2,3]-Thiadiazolin-1,1-dioxide (47) oder aber über die Zwitterionen (46) oder (48). Die N_2 -Abspaltung aus (46) zum Dreiringsulfon (50) entspräche

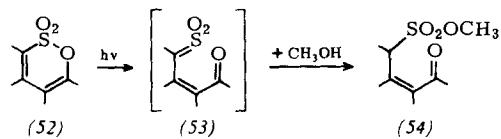


der Eliminierung des Chlorid-Ions in der Ramberg-Bäcklund-Reaktion.

Gegen diesen Mechanismus [73, 75, 80] führt Neureiter [54] den unterschiedlichen sterischen Verlauf an: Bei der Umsetzung von Diazoäthan mit SO_2 fehlt die Bevorzugung des *cis*-Olefins-epithio-dioxids, die bei der Einwirkung von 2 N KOH auf α -halogeniertes Diäthylsulfon beobachtet wird. In Anbetracht der viel größeren Austrittstendenz der Diazoniumgruppe ist dieses Argument jedoch nicht stichhaltig.

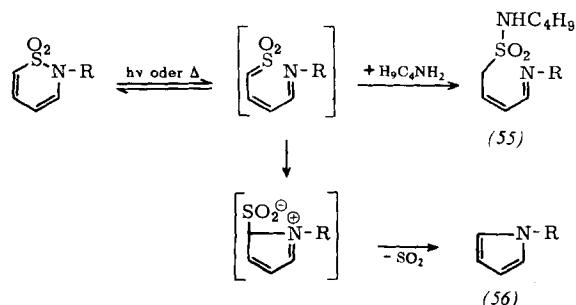
III. Photochemische Ringöffnung von Sultonen

Doppelt ungesättigte δ -Sultone (52) gehen bei UV-Bestrahlung in Methanol in die Sulfonsäureester (54) über,



In Gegenwart von Benzylamin bilden sich die Sulfonsäure-*N*-benzylamide. Da diese Reaktionen im Dunkeln ausbleiben, wird eine photochemische Ringöffnung zu den Ketovinyl-sulfenen (53) angenommen [34].

Analog reagieren bei UV-Bestrahlung die entsprechenden Sultame mit Butylamin.



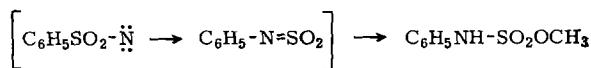
Neben dem Sulfonsäure-*N*-butylamid (55) entsteht durch SO_2 -Abspaltung ein Pyrrol (56). Die Pyrrol-Bildung, die bei der Photolyse in Cyclohexan, Äther oder

[80] S. Rossi u. S. Maiorana, Tetrahedron Letters 1966, 263.

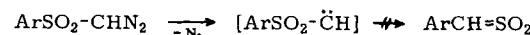
Methanol sowie bei der Pyrolyse zur Hauptreaktion wird, deuten Durst und King [81] als nucleophile Addition des Imin-N-Atoms an das C-Atom der Sulfen-Gruppierung mit anschließender SO_2 -Abspaltung. Damit werten sie die Reaktion als Indiz für die Fähigkeit der Sulfene zur Anlagerung nucleophiler Partner entweder am S-Atom (Normalfall, Rückreaktion zum Sultam) oder am C-Atom (Ausnahmefall, Ringverengung).

IV. Stickstoff-Eliminierung aus α -Diazosulfonen

Curtius- und Lossen-Abbau sind auch in der Sulfonsäure-Reihe möglich [82] (23 bzw. 67 % Ausbeute):



Entsprechend könnte die N_2 -Abspaltung aus α -Diazosulfonen nach Art einer Wolffschen Umlagerung zu Sulfenen führen.



Bei der durch Licht, Ag_2O oder Erhitzen induzierten Zersetzung von *p*-Methoxybenzolsulfonyl-diazomethan [83] und Benzolsulfonyl-diazomethan [84] konnten jedoch nur Reaktionen des Arylsulfonyl-carbens nachgewiesen werden.

V. Cycloadditionen mit in situ erzeugten Sulfenen

Die Versuche zur Darstellung von Sulfenen haben ungewollt zu Abfangreaktionen durch das Sulfonylchlorid, Diazoalkan oder SO_2 geführt. Ein absichtlich zugefügter Partner kann nur dann zum Zuge kommen, wenn das Sulfen mit ihm rascher reagiert als mit dem Sulfonylchlorid (dies ist der Fall mit H_2O , D_2O , AlkOD, $(\text{Alk})_2\text{NH}$, ArNH_2 [36, 45], Tosylchlorid, aber nicht Tosylfluorid [28]) bzw. rascher als mit dem Diazoalkan oder SO_2 (dies ist der Fall mit H_2O [65, 73], vgl. aber [75], mit AlkOH [65], NH_3 , AlkNH_2 , $(\text{Alk})_2\text{NH}$ [67], aber nicht mit ArNH_2 [67] und Aceton [73]). Außerdem darf der Partner, wenn das Sulfen aus Diazoalkan + SO_2 erzeugt wird, nicht irreversibel mit einer der Komponenten reagieren. Dadurch ist die Zahl der Abfänger klein, und es wird wenigstens teilweise verständlich, daß, anders als bei Ketenen [85], Cycloadditionen nur mit stark nucleophilen Olefinen und anderen sehr reaktiven Partnern gelingen. Besonders nachteilig ist die hohe Reak-

[81] T. Durst u. J. F. King, Canad. J. Chem. 44, 1869 (1966).

[82] W. Lwowski u. E. Scheiffele, J. Amer. chem. Soc. 87, 4359 (1965).

[83] A. M. v. Leusen, R. J. Mulder u. J. Strating, Tetrahedron Letters 1964, 543.

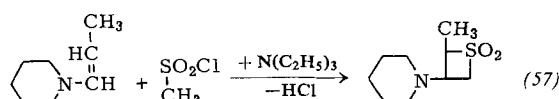
[84] R. A. Abramovitsh u. J. Roy, Chem. Commun. 1965, 542.

[85] A. P. Krapcho u. J. H. Lesser, J. org. Chemistry 31, 2030 (1966).

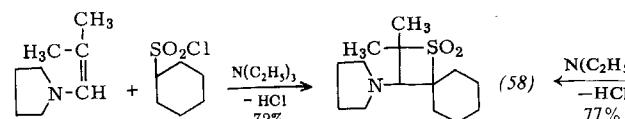
tionsfähigkeit der Diazoalkane. Die meisten Cycloadditionen sind daher mit *in situ* aus Sulfonylchlorid und NET_3 erzeugten Sulfenen durchgeführt worden.

1. Enamine

Die Wiederaufnahme der Sulfen-Forschung um 1960 nach Jahrzehntelanger Pause geht auf die Beobachtung^[86,87] zurück, daß *N*-(1-Propenyl)-piperidin durch Mesylchlorid/NEt₃ in kaltem Äther nicht acyliert, sondern in 2-Methyl-3-piperidino-thietan-1,1-dioxid (57) übergeführt wird (Ausbeute 88 %).



Mit derselben einsinnigen Orientierung reagieren Methylchlorid (auch Methansulfonsäureanhydrid ist brauchbar^[38]) und primäre Sulfonylchloride mit Enaminen aus Aldehyden und Ketonen, wobei hinsichtlich Lösungsmittel und Temperatur keine auffälligen Beschränkungen festzustellen sind^[30, 88, 23, 43, 50, 89-96]. Um so mehr überrascht, daß sekundäre Sulfonylchloride unter den verschiedensten Bedingungen versagen, jedoch in Acetonitril bei -40 °C glatt reagieren. Die Bildung des gleichen Produktes (58) einerseits aus *N*-(2-Methyl-1-propenyl)pyrrolidin und Cyclohexansulfonylchlorid, andererseits aus *N*-(Cyclohexylidenmethyl)pyrrolidin und 2-Propansulfonylchlorid ist ein Konstitutionsbeweis für die Vierringsulfone^[44].

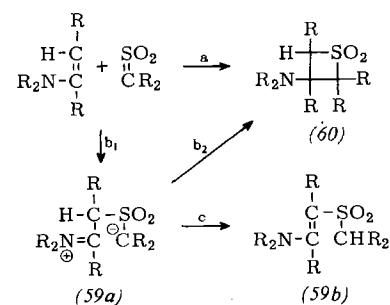


Wie bei der analogen Cycloaddition von Enaminen an Ketene^[97] und Isocyanate^[98-100] begünstigt hohe Basicität des Enamins das Einsetzen der Reaktion unter milde Bedingungen, zunehmende α -Substitution am Sulfonylchlorid und am Enamin die Bildung offenkettiger Produkte [z. B. (59b)]. So gelingt die Cycloaddition von

- [86] *H. Adolph*, Dissertation, Universität Tübingen, 1959.
- [87] *G. Opitz* u. *H. Adolph*, *Angew. Chem.* 74, 77 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit. 1*, 113 (1962).
- [88] *G. Stork* u. *I. J. Borowitz*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 313 (1962).
- [89] *D. C. Dittmer* u. *F. A. Davis*, *J. org. Chemistry* 29, 3131 (1964).
- [90] *L. A. Paquette*, *J. org. Chemistry* 29, 2851 (1964).
- [91] *L. A. Paquette*, *J. org. Chemistry* 29, 2854 (1964).
- [92] *L. A. Paquette*, *J. org. Chemistry* 30, 629 (1965).
- [93] *L. A. Paquette* u. *M. Rosen*, *Tetrahedron Letters* 1966, 311.
- [94] *W. E. Truce*, *J. R. Norell*, *J. E. Richman* u. *J. P. Walsh*, *Tetrahedron Letters* 1963, 1677.
- [95] *J. N. Wells* u. *F. S. Abbott*, *J. med. Chemistry* 9, 489 (1966).
- [96] *G. Walz*, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1965.
- [97] *J. Szmuszkowicz*, *Advances org. Chemistry* 4, 1 (1963).
- [98] *M. Perelman* u. *S. Miszak*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4988 (1962).
- [99] *G. Opitz* u. *J. Koch*, *Angew. Chem.* 75, 167 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit. 2*, 152 (1963).
- [100] *A. K. Bose* u. *G. Mina*, *J. org. Chemistry* 30, 812 (1965).

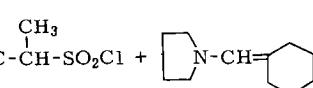
Dimethylsulfen an *N*-(2-Methyl-1-propenyl)pyrrolidin mit 85 %, an *N*-(2-Methyl-1-propenyl)morpholin nur noch mit 10 % Ausbeute^[44]. *N*-Vinyl-carbazol verweigert die Reaktion mit Sulfen^[96]. Im allgemeinen beobachtet man die Bildung offenkettiger Sulfone mit Sulfen und monosubstituiertem Sulfen nur bei Enaminen aus Ketonen^[30, 95, 23, 101], mit disubstituierten Sulfenen bei Enaminen aus Aldehyden und Ketonen^[44].

In Anbetracht der Schwierigkeiten [102, 103] bei der β -C-Acylierung von Enaminen mit aromatischen Sulfonylchloriden ist anzunehmen, daß Cycloaddition und *C*-Acylierung über Sulfene verlaufen. Eine direkte *C*-Acylierung kann auch durch Cycloaddition und anschließende Ringöffnung vorgenommen werden. Damit muß man rechnen, wenn am Vierringsulfon Substituenten stehen, die wie Vinyl-, Aryl- und Amino-methyl-Gruppen die Ringöffnung erleichtern (s. u.). Die Möglichkeit, daß der Vierringschluß durch Addition des Sulfonyl-



chlorids an die Enamin-Doppelbindung und anschließende HCl-Abspaltung direkt oder über das *C*-acylierte Enamin zustandekommt, wurde experimentell widerlegt^{143, 23, 391}.

Ob die Cycloaddition eine einstufige Mehrzentren-Reaktion (a) oder eine zweistufige Addition (b) ist, ist ungeklärt.



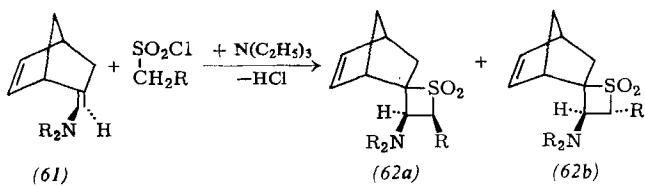
Nach den Auswahlregeln^[104] für Mehrzentren-Cycloadditionen und dem Befund^[105], daß Diphenylketen sogar bei der 2+2-Cycloaddition an das unpolare Cyclohexen mit der Carbonylgruppe etwas schneller reagiert als mit der Diphenylmethylene-Gruppe, ist Weg b wahrscheinlicher. Er macht die einsinnige Orientierung und die Tatsache besser verständlich, daß nur stark nucleophile Olefine von Sulfenen angegriffen werden, und er erlaubt es, eine Beziehung zwischen dem Ausmaß der konkurrierenden C-Acylierung und der Stabilisierung der Ladungen im Zwitterion (59a) herzustellen. Allerdings fehlt die zu erwartende Lösungsmittel-Abhängigkeit bei der Umsetzung von β -Pyrrolidinostyrol mit Mesylchlorid/NEt₃. Beim Übergang von Äther auf Acetonitril bleibt die Ausbeute an offenkettigem Sulfon (in Äther 4 %) gleich, obwohl die Ausbeute an Cycloaddukt von 35 auf 75 % steigt^[95].

Weg a sollte stereospezifisch verlaufen, Weg b nur dann stereoselektiv, wenn die Lebensdauer des Zwitterions (59a) sehr klein ist. Infolge der Labilität der *cis*-Enamine^[106] ist hier ein Einblick schwieriger zu ge-

- [101] *J. J. Looker*, *J. org. Chemistry* **31**, 2973 (1966).
- [102] *M. E. Kuehne*, *J. org. Chemistry* **28**, 2124 (1963).
- [103] *G. Opitz u. F. Zimmermann*, unveröffentlicht.
- [104] *R. Hoffmann u. R. B. Woodward*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2046 (1965).
- [105] *T. J. Katz u. R. Dessau*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2172 (1963).
- [106] *J. Sauer u. H. Prahls*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2863.

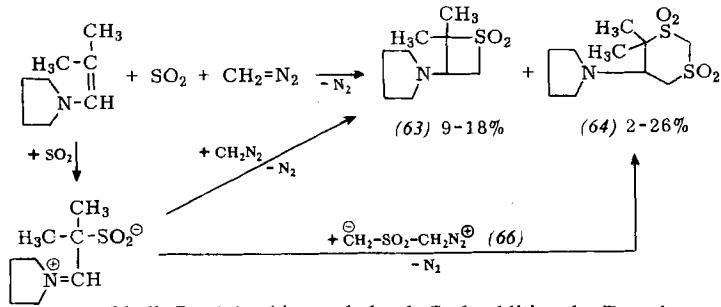
winnen als bei der stereospezifischen [107, 108] Cycloaddition von Ketoketenen an Vinyläther. So bringt der Befund [109], daß *trans*-*N*-(1-Propenyl)morpholin mit Mesylchlorid/NEt₃ ein einheitliches Vierringsulfon liefert, das *cis*-Enamin dagegen ein Gemisch aus zwei stereoisomeren Vierringsulfonen, keine Entscheidung, da eine *cis,trans*-Isomerisierung des Enamins vor der Cycloaddition nicht ausgeschlossen werden kann.

Von diesen Versuchen zu unterscheiden sind die Umsetzungen der bicyclischen Enamine (61), die nach den NMR-Spektren zu 80–90 % in der formulierten Struktur vorliegen, mit Mesylchlorid/NEt₃ oder Chlorometansulfonylchlorid/NEt₃ [90, 91].



Die Cycloaddition der von der *exo*-Seite angreifenden Sulfene verläuft stereoselektiv in dem Sinne, daß die Aminogruppe ganz überwiegend die sterisch begünstigte Position einnimmt (62a), (62b), in der sie nicht wie das eingezeichnete H-Atom unter dem Bicyclus liegt. Nur bei den formulierten Stereoisomeren ist die Aminogruppe verschieden von den olefinischen Protonen entfernt, deren NMR-Signale als zwei Dubletts erscheinen und nicht als Triplet. Im Falle des Thioformylchlorid-*S,S*-dioxids entstehen erwartungsgemäß zwei stereoisomere Cycloaddukte, [(62a) + (62b), R = Cl], in denen sich das Cl-Atom *cis*- bzw. *trans*-ständig zur Aminogruppe befindet.

Das Enamin aus Pyrrolidin und Isobutyraldehyd liefert mit Diazomethan/SO₂ das gleiche Vierringsulfon (63) wie mit Mesylchlorid/NEt₃, zusätzlich das Disulfon (64) [39, 42, 110].



(65) Ob die Produkte hier auch durch Cycloaddition des Enamins an Sulfen entstehen, erscheint zumindest für (64) zweifelhaft. Vielleicht reagiert anstelle des Enamins sein SO₂-Addukt (65). Es könnte als Immoniumsulfonat [111, 112] mit Diazomethan den Vierring (63), mit dem Addukt (66) aus Sulfen und Diazomethan [vgl. (46) in Schema 3] den Sechsring (64) bilden.

[107] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

[108] J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).

[109] G. Opitz u. G. Stephan, unveröffentlicht.

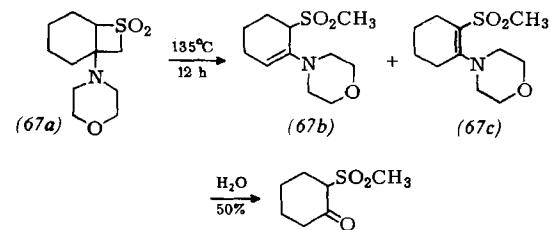
[110] S. Mächile, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1966.

[111] A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 65, 1629 (1943).

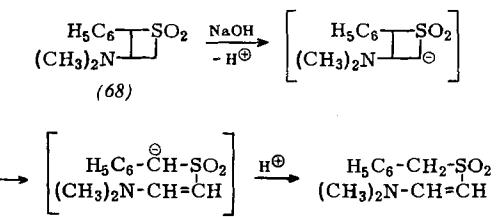
[112] G. Opitz, A. Griesinger u. H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 665, 91 (1963).

Die 3-Amino-thietan-1,1-dioxide sind im allgemeinen gut kristallisierende, schwach basische Verbindungen. Bei der Reduktion mit LiAlH₄ zum 3-Amino-thietan [88, 43, 30, 95] und bei der Amin-Eliminierung [94, 89, 92, 95] zum 3-Amino-thietan-1,1-dioxid über das quartäre Salz nach *Hofmann* bzw. über das Aminoxid nach *Cope* treten mitunter Schwierigkeiten auf.

Die thermische Stabilität der 3-Amino-thietan-1,1-dioxide hängt von der Zahl und der Natur der Ringsubstituenten ab. 2-Methyl-3-piperidino-thietan-1,1-dioxid, 2-Äthyl-3-morpholino-thietan-1,1-dioxid und ähnliche Vierringsulfone mit Alkylresten sind im Hochvakuum destillierbar bzw. sublimierbar. Die beim Addukt aus *N*-(1-Cyclohexenyl)-morpholin und Keten [(67a), CO statt SO₂] schon bei Raumtemperatur erfolgende [113] Ringöffnung erfordert beim Sulfen-Addukt (67a) mehrstündigiges Erhitzen auf 135 °C [43]. (67b) und (67c) entstehen im Verhältnis 67:33.

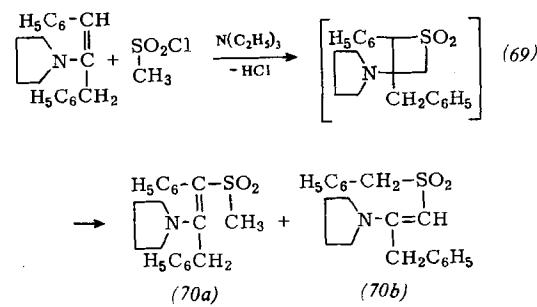


Die Umwandlung ist von präparativem Interesse, da die direkte *C*-Aclylierung des *N*-(1-Cyclohexenyl)morpholins mit Mesylchlorid auch in Abwesenheit von NEt₃ ganz unbefriedigend verläuft [43].



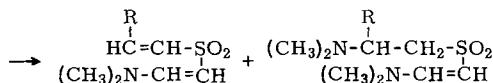
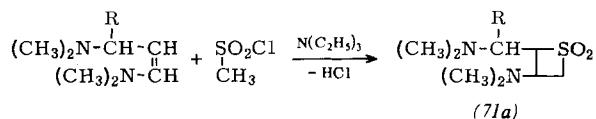
Beim 2-Phenyl-3-dimethylamino-thietan-1,1-dioxid (68) ist die Ringöffnung durch Erhitzen mit wäßrig-methanolischer Natronlauge erreicht worden [95]. Wahrscheinlich fördert der Phenylrest die Reaktion durch Delokalisierung der negativen Ladung.

Das Enamin aus Dibenzylketon und Pyrrolidin liefert mit Mesylchlorid/NEt₃ in Äther anstelle des erwarteten Vierringsulfons (69) zwei offenkettige Sulfone (70a) und (70b).

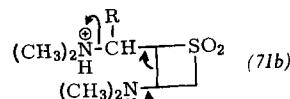


[113] G. Opitz u. F. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 662, 178 (1963).

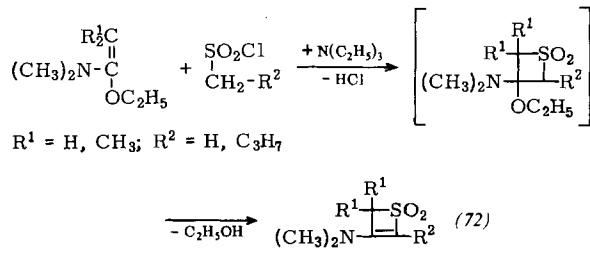
Während die Bildung des Benzylsulfons (70b) nur über den Vierring (69) zu erklären ist, kann das isomere Methylsulfon (70a) auch durch direkte C-Acylierung des Enamins entstanden sein. Analog reagieren primäre Sulfonylchloride mit diesem Enamin [101].



Bei den Vierringsulfonen (71a) aus γ -Amino-enaminen verläuft die Ringöffnung ebenso leicht (in THF bei -20°C) wie bei enolisierbaren 3-Amino-cyclobutanonen [93].

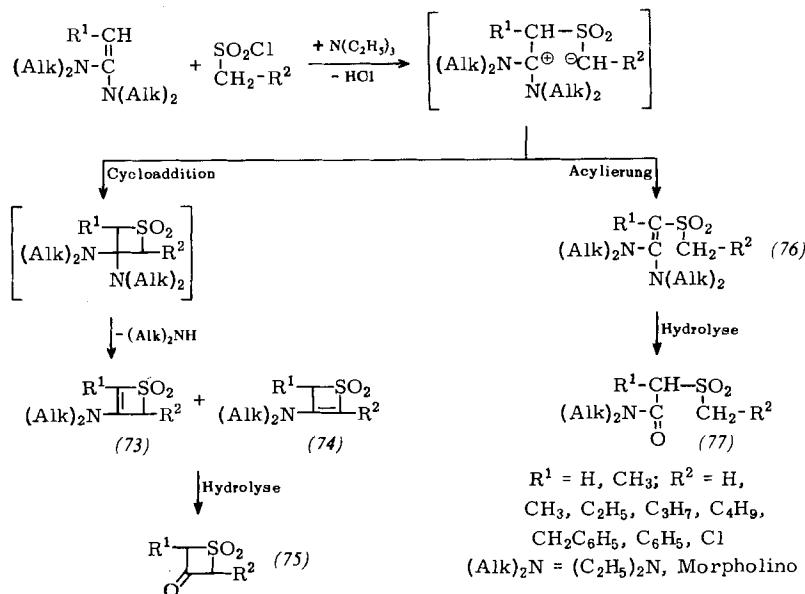


Der Grund dafür dürfte in der Möglichkeit des protonierten Diamins (71a) zur Fragmentierung (71b) zu sehen sein [93].



lysiert wird [116]. Neben der Cycloaddition kommt es zur Bildung offenkettiger Sulfone, was in Anbetracht der Stabilisierung der positiven Ladung im Zwitterion nicht verwunderlich ist [114–118] (mit Keten anstelle von Sulfen ist nur Acylierung nachweisbar [119]). 1,1-Bis-(N-methylanilino)-2-methyl-1-propen ist für beide Reaktionen zu träge [116]. Da Keten-N,N-acetale mit SO_2 reagieren, können die Sulfene hier nicht aus Diazoalkan und SO_2 erzeugt werden [42].

Die Bildung offenkettiger Sulfone wird gefördert durch $\text{R}^1=\text{H}$, durch Reste R^2 , die wie C_6H_5 im Zwitterion die negative Ladung übernehmen können, aber auch ganz allgemein durch Substitution der Sulfen-H-Atome, ferner durch polare Lösungsmittel sowie durch Solventien wie Chloroform, die NEt_3-HCl lösen. So liefert 1,1-Dimorpholino-äthylen mit Mesylchlorid/ NEt_3 in Äther, THF oder Benzol 69–92 %



2. Keten-*O*,*N*- und -*N*,*N*-acetale

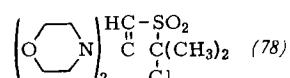
Bei Keten-*O*,*N*-acetalen folgt der Cycloaddition an das Sulfen eine spontane Eliminierung von Alkohol, so daß 3 - Dialkylamino - thieten - 1,1 - dioxide (72) entstehen [114, 115].

Analog reagieren Keten-*N*,*N*-acetale unter Abspaltung von Dialkylamin, das einen Teil des Sulfonylchlorids verbraucht. Als Enamine sind die ungesättigten Vierringsulfone, die bei $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ als Gemisch der Isomeren (73) und (74) anfallen, hydrolysierbar. Dabei muß man vorsichtig verfahren [114, 115], da 3-Oxo-thietan-1,1-dioxid [(75), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$] leicht zu Mesylessigsäure hydro-

[114] R. H. Hasek, P. G. Gott, R. H. Meen u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 28, 2496 (1963).

[115] R. H. Hasek, R. H. Meen u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 30, 1495 (1965).

3-Morpholino-thieten-1,1-dioxid [(73), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$], in Acetonitril, DMF oder Chloroform dagegen 47–58 % 1,1-Dimorpholino-2-mesyl-äthylen [(76), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$]. Mit primären Sulfonylchloriden erhält man auch in unpolaren Solventien überwiegend, mit sekundären Sulfonylchloriden ausschließlich das offenkettige Sulfon. Bei der Isolierung der Produkte und bei der Hydrolyse der Sulfone (76) mit Salzsäure zu den Mesylacetamiden (77) stört die Bildung der sehr beständigen Ketenaminal-hydrochloride [118, 103].



[116] G. Opitz u. H. Schempf, Liebigs Ann. Chem. 684, 103 (1965).

[117] G. Opitz u. H. Schempf, Z. Naturforsch. 19b, 78 (1964).

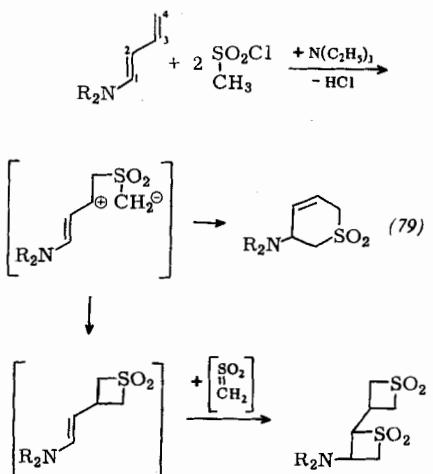
[118] W. E. Truce u. P. N. Son, J. org. Chemistry 30, 71 (1965).

[119] G. Opitz u. F. Zimmermann, Chem. Ber. 97, 1266 (1964).

Mit 2-Propansulfonylchlorid entsteht neben dem normalen Produkt [(78), H statt Cl] das α -Chlorsulfon (78) [115]. Nach neueren Beobachtungen [31] können Enamine mit sekundären Sulfonylchloriden analog reagieren. Wahrscheinlich wird das zwitterionische Primäraddukt aus Olefin und Sulfen durch überschüssiges Sulfonylchlorid chloriert.

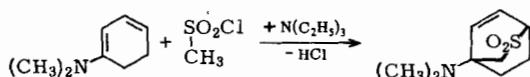
3. Dienamine

Die Butadienylamine, die mit Acrylsäure-äthylester, Acrolein, Acrylnitril [120] sowie Keten [103] schon bei 0 °C eine Diels-Alder-Reaktion geben, verhalten sich bei der Anlagerung an Sulfen besonders interessant. Mit der doppelten 2+2-Cycloaddition zu (80) konkurriert mit mäßigem Erfolg eine 4+2-Cycloaddition zu (79) [164, 93].



R_2N = Dimethylamino, Diäthylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino.

Kommt es nach elektrophilem Angriff auf die 4-Stellung zum Ringschluß in 3-Stellung, so resultiert ein Enamin, das mit Sulfen zu (80) weiterreagiert. Die durch cisoide Konformation des Dienamins begünstigte Cyclisierung in 1-Stellung führt zum stabilen Allylamin (79). Bei fixierter cisoider Struktur wird nur die Diels-Alder-Reaktion beobachtet [121].



4. β -Aminovinyl-ketone

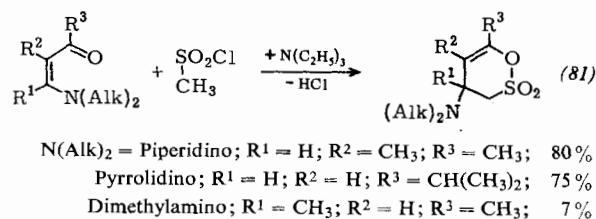
Gegenüber β -Aminovinyl-ketonen verhält sich Sulfen als Dienophil [63]. In guten Ausbeuten entstehen die kristallinen Enolsultone (81); nur bei $R^1=CH_3$ ist die Ausbeute gering infolge von Ausweichreaktionen [121]. Der Ringschluß entspricht der Bildung von α -Pyronen mit Keten [122].

Mit Hilfe dieser 4+2-Cycloaddition und der 2+2-Cycloaddition des Sulfens an Enamine läßt sich zeigen, daß

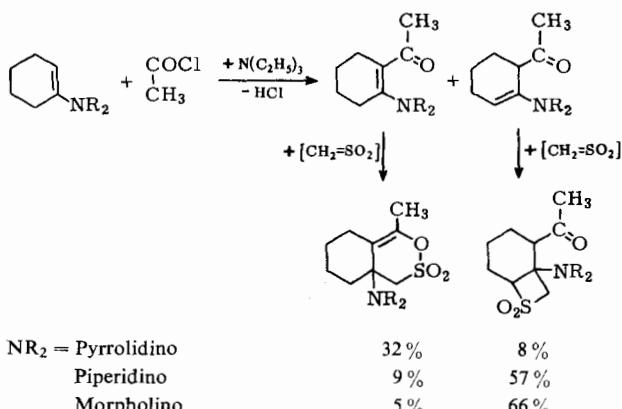
[120] S. Hünig u. H. Kahanek, Chem. Ber. 90, 238 (1957).

[121] G. Opitz u. F. Schweinsberg, unveröffentlicht.

[122] G. A. Berchtold, G. R. Harvey u. G. E. Wilson jr., J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).

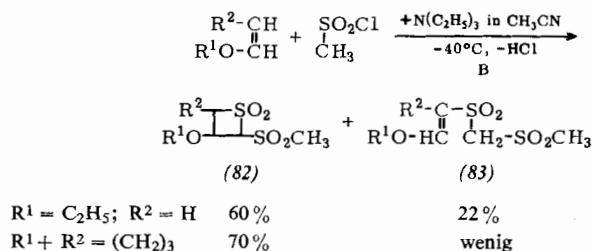


die Acetylierung der Cyclohexenyl-amine zu Gemischen aus vinyligem Carbonsäureamid und unkonjugiertem Isomerem führt [63].



5. Vinyläther

Vinyläther liefern mit Mesylsulfen durch 2+2-Cycloaddition die Vierringsulfone (82) und in geringem Ausmaß die Enoläther (83) [123].



$R^1 = C_2H_5$; $R^2 = H$ 60% 22%

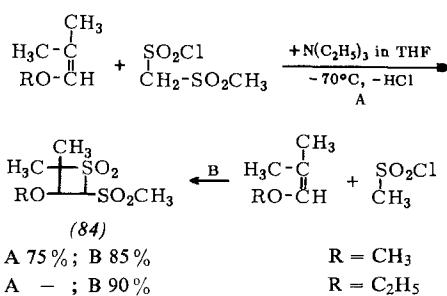
$R^1 + R^2 = (CH_2)_3$ 70% wenig

Schon daraus, daß das Mesylsulfen in situ entweder aus Mesylmethansulfonylchlorid/NEt₃ in THF bei -70 °C (Weg A) erzeugt werden kann oder aus Mesylchlorid/NEt₃ in Acetonitril bei -40 °C (Weg B), geht hervor, daß Vinyläther mit einfachen Sulfenen nicht reagieren, denn Weg B verläuft über Sulfen (s. Schema 1). Auf dem ebenso bequemen wie erfolgreichen Weg B begünstigt das polare Acetonitril die Bildung offenkettiger Sulfone. Es ist zu erwarten, daß die C-Acylierung bei der noch wenig angewendeten Methode A weniger zum Zuge kommt.

Mit Alkyl-isobutenyl-äthern, die keine offenkettigen Sulfone bilden können, verläuft die Cycloaddition nach Weg B fast quantitativ, obwohl das Mesylchlorid erst über mindestens drei Stufen ins Mesylsulfen übergehen muß.

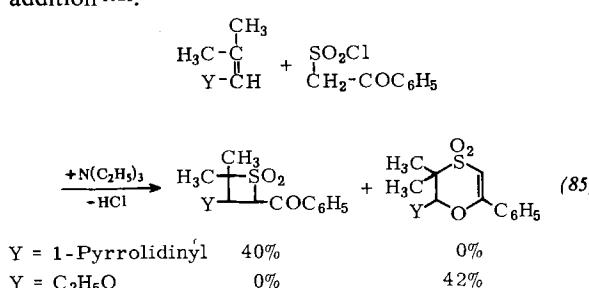
Die prächtig kristallisierenden Vierringsulfone sind gegen Laugen unbeständig. Das besonders alkaliempfindliche

[123] G. Opitz, K. Rieth u. G. Walz, Tetrahedron Letters 1966, 5269.



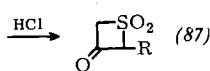
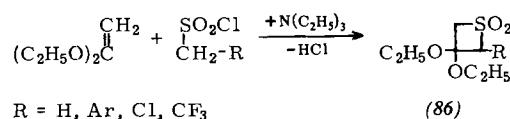
3-Äthoxy-2-mesyl-thietan-1, 1-dioxid [(82), $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$] wird durch 2 N NaOH bis zum Dimesylmethan ($\text{CH}_3-\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ abgebaut.

Zur Cycloaddition an Vinyläther sind offenbar nur stark elektrophile Sulfene befähigt. Methoxycarbonylsulfen versagt^[96]. Benzoylsulfen reagiert mit Enoläthern des Isobutyraldehyds im Sinne einer 4+2-Cycloaddition zu [(85), Y = AlkO] und nicht, wie mit den entsprechenden Enaminen, im Sinne einer 2+2-Cycloaddition^[62].



6. Ketenacetale

Das reaktivere Ketendiäthylacetal lagert sich an Sulfen an^[124, 43], das aus Mesylchlorid/NEt₃ erzeugt werden muß, da mit Diazomethan/SO₂ nur Thiirandioxid entsteht^[42]. Die Ausbeute (24–68 %) an 3,3-Bis-(äthoxy)-thietan-1,1-dioxid [(86), R=H], das durch konz. Salzsäure zu 3-Oxo-thietan-1,1-dioxid [(87), R=H, Ausb. 70 %] hydrolysiert wird^[125, 126], hängt in uncharakteristischer Weise vom Lösungsmittel ab^[12]. In Abwesenheit von NEt₃ bilden sich andere Produkte^[127].



Mit primären Sulfonylchloriden gelingt die Cycloaddition nur dann, wenn R aromatisch oder elektronenanziehend ist^[12, 118]. Das besonders reaktive *p*-Nitrophenyl-methansulfonylchlorid liefert neben 54 % Cycloaddukt etwas 4,4'-Dinitrostilben. Über Acylierungen ist nichts bekannt.

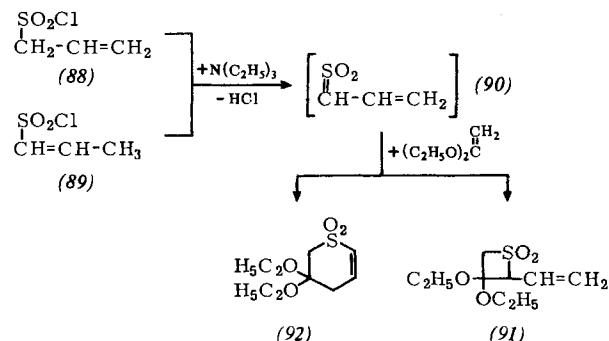
[124] W. E. Truce, J. J. Breiter, D. J. Abraham u. J. R. Norell, J. Amer. chem. Soc. 84, 3030 (1962).

[125] W. E. Truce u. J. R. Norell, Tetrahedron Letters 1963, 1297.

[126] W. E. Truce u. J. R. Norell, J. Amer. chem. Soc. 85, 3236 (1963).

[127] W. E. Truce, D. J. Abraham u. P. S. Radhakrishnamurti, Tetrahedron Letters 1963, 1051.

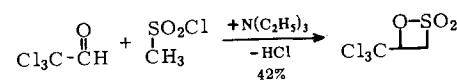
Ein besonders schöner Hinweis auf die intermediäre Bildung von Sulfenen ist der Befund von Truce und Norell^[12], daß mit den isomeren Propen-sulfonylchloriden (88) und (89) Gemische fast gleicher Zusammensetzung aus dem Vierringsulfen (91) [46 % aus (88), 51 % aus (89)] und dem Sechsringssulfen (92) entstehen [7 % aus (88), 8 % aus (89)].



Entsprechend seiner Erzeugung durch 1,2- bzw. 1,4-Eliminierung hat Vinylsulfen (90) die Möglichkeit zur 1,2- und 1,4-Cycloaddition. Seine geringe Neigung zur 1,4-Addition von Ketenacetal zu (92) und AlkOD (s. Abschnitt C I 2a) ist mit dem induktiven Effekt der SO₂-Gruppe zu erklären.

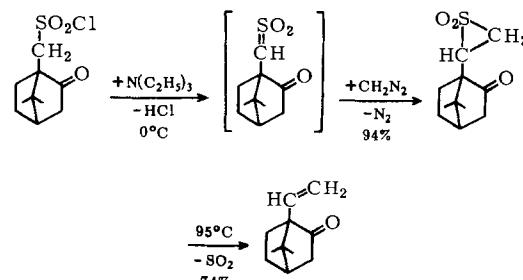
7. Chloral

Der Bildung von β -Lactonen aus Keten und spontan hydratisierenden Carbonyl-Verbindungen entspricht die Cycloaddition von Sulfen an Chloral. In kaltem Äther erhält man das β -Sulton in 42 % Ausbeute^[128].



8. Diazoalkane

Der präparative Nachteil der Staudinger-Pfenninger-Reaktion (s. Abschnitt C II), nur symmetrische Olefine zu liefern, läßt sich dadurch beheben, daß man in Gegenwart eines Diazoalkans ein fremdes Sulfen aus Sulfonylchlorid und NEt₃ erzeugt^[129]. Das Sulfen wird sofort vom Diazoalkan abgefangen, woraus hervorgeht, daß Diazoalkane wesentlich reaktivere Sulfen-Abfänger sind als Sulfonylchloride.



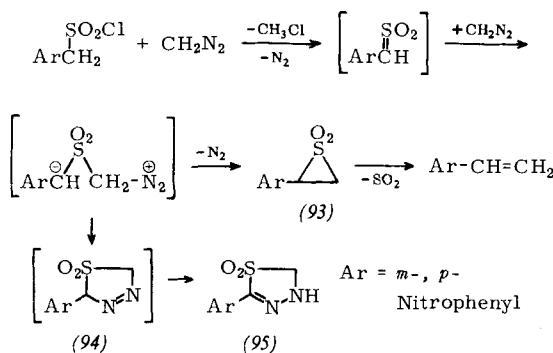
Auf diese Weise sind symmetrische wie unsymmetrische Olefine und einige ihrer Epithio-S,S-dioxide aus Mesylchlorid oder primären Sulfonylchloriden sowie Diazomethan, Diazoäthan, 1-Diazo-2-methyl-propan und 2-

[128] D. Borrman u. R. Wegler, Chem. Ber. 99, 1245 (1966).

[129] G. Opitz u. K. Fischer, Angew. Chem. 77, 41 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 70 (1965).

Diazobutan gewonnen worden [39, 129, 130, 42, 56]. Wie bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit SO_2 ist auch hier keine Bevorzugung des *cis*-Olefins festzustellen [130].

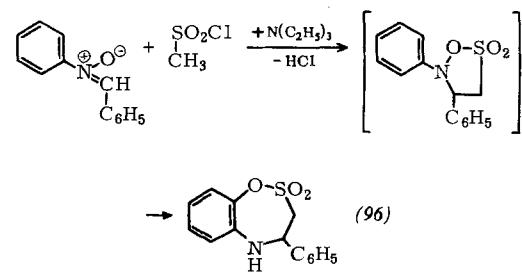
Beim *m*- und *p*-Nitrophenyl-methansulfonylchlorid erübrigt sich der Zusatz von Triäthylamin, da überschüssiges Diazomethan als HCl-Acceptor wirkt. In kaltem Äther erhält man das Epithio-*S,S*-dioxid des Nitrostyrols (93) sowie 2-Nitrophenyl- Δ^2 -[1,3,4]thiadiazolin-1,1-dioxid (95), das bei der Hydrolyse Nitrobenzonitril liefert [80].



Da es auf Grund der Eigenschaften (s. Abschnitt C II) von 2,5-Diäthyl-2,5-dicyclohexyl- Δ^3 -[1,3,4]thiadiazolin-1,1-dioxid [(45), R₂=C₂H₅, C₆H₁₁] unwahrscheinlich ist, daß (94) vor der Isomerisierung zu (95) ins Dreiringsulfon (93) übergehen kann, bietet die Reaktion ein weiteres Argument für die Auffassung, daß der Weg zum Olefin (51) (Schema 3) nicht über das Δ^3 -[1,3,4]Thiadiazolin-1,1-dioxid (45) führt.

9. Nitrone

Als Dipolarophil verhält sich Sulfen gegenüber Benzyliden-anilin-*N*-oxid. Dies ist aus der Bildung des [1,2,5]-Oxathiazepin-*S,S*-dioxid-Derivats (96) in 63 % Ausbeute zu schließen [131].



Die auf die 3+2-Cycloaddition folgende Wanderung eines Sulfonyloxy-Restes von Anilin-*N*-Atom in die *o*-Stellung wurde auch beim Benzoyloxy-Rest beobachtet [132].

10. Mißglückte Abfangversuche

Nitriloxide liefern mit Methan- oder Phenylmethansulfonylchlorid/NEt₃ Sulfonsäureester von Hydroxim-säurechloriden. 1,3-Dipolare Cycloadditionen konnten nicht erzielt werden [47, 133, 134].

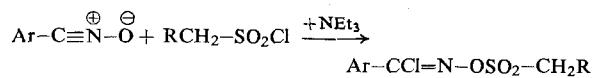
[130] G. Opitz u. N. Fischer, unveröffentlicht.

[131] W. E. Truce, J. R. Norell, R. W. Campbell, D. G. Brady u. J. W. Fieldhouse, Chem. and Ind. 1965, 1870.

[132] L. Horner u. H. Steppan, Liebigs Ann. Chem. 606, 47 (1957).

[133] J. F. King u. T. Durst, Canad. J. Chem. 44, 409 (1966).

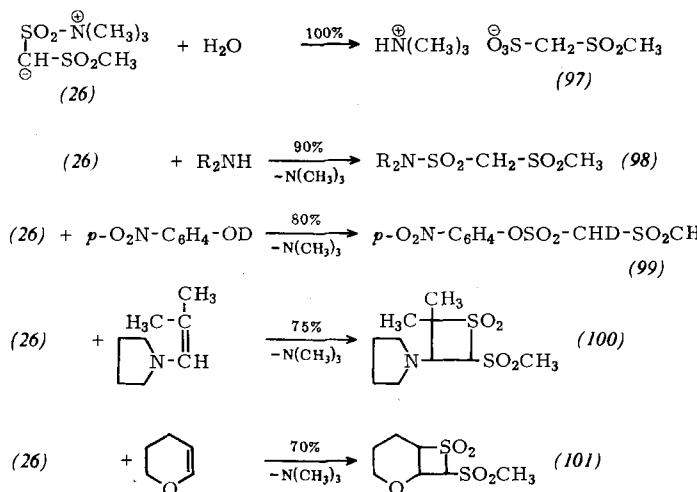
[134] P. Rajagopalan u. C. N. Talaty, Tetrahedron Letters 1966, 2101.



Die mit aliphatischen Schiffsschen Basen erhaltenen Produkte [42] bedürfen noch der Strukturaufklärung. Erfolglos waren Cycloadditionsversuche in situ erzeugter Sulfene mit Anthracen und Cyclohexen [43], mit Acrolein, Acrylsäure-äthylester, Hexachlorbutadien, Trifluorchloräthylen, 1-Äthoxy-1-äthylthio-äthylen, 1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)äthylen, 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)äthylen und Phenylimino-diäthylcarbonat [12], mit Diphenylketen, 1,1-Bis(äthylthio)äthylen, 1,1-Dichloräthylen, Cyclopentadien und *p*-Tolylthioäthylen [124], mit Phenylacetylen, 1-Methoxy-1-buten-3-in und 1,2-Bis(äthoxy)äthylen [42], mit Benzylidenanilin [12, 42], Vinyl-äthyl-äther [124, 42], Äthoxyacetylen [43, 124] und Tetramethoxyäthylen [135].

VI. Reaktionen des Mesylsulfen-Trimethylamin-Addukts

Wie im Abschnitt CI 2d geschildert, liefert Mesylchlorid mit Trialkylaminen in Acetonitril bei -40 °C Mesylsulfen, das sich an überschüssiges Amin anlagert [58, 59]. Trimethylamin stabilisiert das Mesylsulfen so stark, daß das Addukt (26), ein farbloses, feinkristallines Pulver vom Zers.-P. 126–130 °C, bei Raumtemperatur an der Luft isoliert werden kann (Ausb. 60 %). Aus dem NMR-Spektrum, das Singulets bei τ = 5,6 (CH); 6,9 (CH₃SO₂) und 7,0 [N(CH₃)₃] im Verhältnis 1:3:9 zeigt, geht der Ammoniumcharakter hervor [N(CH₃)₃: τ = 7,9; $\text{^eN(CH}_3\text{)}_4$ 6,7] und der geringe Einfluß der negativen Ladung auf die chemische Verschiebung des „Methin“-Protons [CH₃SO₂CH₂SO₂N(CH₃)₂: τ = 5,6]. Die Hydrolyse mit Wasser zu Trimethylammonium-mesylmethan-



sulfonat (97) ist bei 36 °C erst nach etwa 5 Std. beendet, so daß sie IR- und NMR-spektroskopisch bequem verfolgt werden kann.

Aus (26) und dem analogen Mesylsulfen-Triäthylamin-Addukt erhält man mit Anilin, Dimethylamin und Pyrrolidin die Amide (98), mit *p*-O₂N-C₆H₄-OD den in der Methylengruppe monodeuterierten Ester (99) der

[135] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Angew. Chem. 76, 346 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 380 (1964).

Mesylmethansulfonsäure, mit *N*-(2-Methyl-1-propenyl)-pyrrolidin bzw. mit 2*H*-Dihydropyran die Vierringsulfone (100) bzw. (101). Die gleichen Verbindungen entstehen, wenn man die Mesylsulfen-Amin-Addukte durch $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{Cl}/\text{NEt}_3$ ersetzt [50].

VII. Ausblick

56 Jahre nach den ersten Versuchen von *Wedeckind* und *Schenk* [3] kann ihr Grundkonzept, die Bildung von Sulfenen aus Sulfonylchloriden durch HCl-Eliminierung mit Trialkylamin, als gesichert gelten. Auf den indirekten Beweis für die Existenz der Sulfene durch gezielte Abfangreaktionen ist der direkte Beweis durch die Isolierung eines Sulfens als Trimethylamin-Addukt gefolgt. Nun gilt es, freie Sulfene nachzuweisen und zu isolieren. Erst danach wird es möglich sein, die noch offenen

Fragen zu beantworten: Wie hängt die Lebensdauer freier Sulfene von der Struktur und der Temperatur ab? Wie sind die Bindungsverhältnisse? Warum polymerisieren Sulfene nicht? Bilden auch einfache Sulfene Amin-Addukte?

Mein Dank gilt meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. H. Adolph, D. Bücher, Dr. N. Fischer, Dr. M. Kleemann, S. Mächtle, H.-R. Mohl, K. Rieth, Dr. H. Schempp, F. Schweinsberg, G. Stephan, Dr. E. Tempel und G. Walz, die von 1958 an in Etappen mit mir in Neuland vorgestossen sind und Wesentliches zur Erschließung dieses Gebietes beigetragen haben, ferner dem Verband der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Chemischen Werke Hüls A.-G./Marl und der Georg Schumacher GmbH/Haunsheim für die Förderung unserer Arbeit.

Eingegangen am 20. September 1966 [A 559]

Nickelkatalysierte Reaktionen von Allylhalogeniden und verwandten Verbindungen

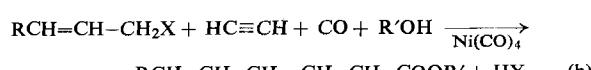
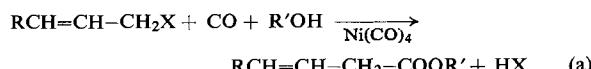
VON G. P. CHIUSOLI UND L. CASSAR [1]

Allylverbindungen setzen sich mit Kohlenoxid und gegebenenfalls Acetylen unter Tetracarbonylnickel-Katalyse um. Die Reaktionen verlaufen über π -Allylnickelkomplexe. Diese Komplexe treten auch bei Dimerisierungs- und Additionsreaktionen zu aktivierten Olefinen oder zu Ketonen auf. Man kann bei derartigen Reaktionen aliphatische ungesättigte Säuren, Ester, Nitrile, Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Ketone, Ketosäuren, Ketoester, Diketone, Lactone, Phenole und andere Verbindungen gewinnen.

1. Darstellung ungesättigter Säuren und Ester aus Allylverbindungen, Acetylen und Kohlenoxid

a) Reaktion von Allylhalogeniden

In früheren Arbeiten [1, 2] beschrieben wir zwei Reaktionen zur Darstellung ungesättigter Säuren oder Ester durch „Carbonylierung“ mit Tetracarbonylnickel als Katalysator:



R = Alkyl, Aryl H; R' = Alkyl, Aryl, H; X = Cl, Br, J; ein Teil der Wasserstoffatome in der Allylgruppe kann durch Alkylreste ersetzt sein.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Chiusoli und Dr. L. Cassar
Istituto di Ricerche „G. Donegani“
Società Montecatini-Edison
Novara (Italien), Via del Lavoro 4

[1] G. P. Chiusoli, Angew. Chem. 72, 74 (1960).

[2] a)–d): G. P. Chiusoli, Chim. e Ind. (Milano) 41, 503, 506, 512, 762 (1959); e) G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, ibid. 43, 259 (1961); f) G. P. Chiusoli, G. Bottaccio u. A. Cameroni, ibid. 44, 131 (1962); g) G. P. Chiusoli u. S. Merzoni, ibid. 45, 6 (1963); h) G. P. Chiusoli, S. Merzoni u. G. Mondelli, ibid. 46, 743 (1964); i) G. P. Chiusoli u. G. Bottaccio, ibid. 47, 165 (1965).

Reaktion (a) führt zu β,γ -ungesättigten Verbindungen, während (b) α,β ; δ,ε -doppeltungesättigte Verbindungen ergibt, die an der α,β -Doppelbindung in *cis*-Form vorliegen.

Reaktion (a) wird bei Zimmertemperatur und 2–3 atm durchgeführt. Höherer Druck unterbindet die Reaktion, wenn nicht gleichzeitig die Temperatur erhöht wird. Niedriger Druck fördert die Dimerisierung der Allylgruppen. Die Ausbeuten liegen meistens nicht über 50 %. Reaktion (b) gelingt am besten bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck (bis 80 % Ausbeute). In beiden Fällen ist der Beginn der Reaktion durch eine stark rötliche Färbung gekennzeichnet, die zum Schluß nach grün umschlägt.

Wenn ein sekundäres Halogenid vorliegt, das sich in ein primäres umwandeln kann, so reagiert die Verbindung in Form des primären Halogenids, z. B. $\text{CH}_3\text{--CHCl--CH=CH}_2$ als $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_2\text{Cl}$ [2a]. Das gleiche gilt für tertiäre Halogenide, die unter den üblichen milden Bedingungen (0–50 °C) selbst nicht reagieren können, sondern sich zuvor in sekundäre Halogenide umlagern.

Bei Verwendung inerter Lösungsmittel (z.B. Äther oder aromatische Kohlenwasserstoffe) erhält man Säurehalogenide [2a, 35]. Die Reaktionen (a) und (b) werden