

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER  
und ALFRED KOTTENHAHN

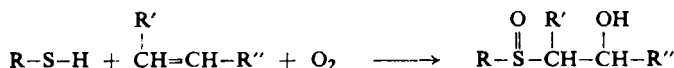
## Über die oxydative Anlagerung von Mercaptanen an Olefine in Gegenwart von Halogenid

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Die oxydative Anlagerung von Mercaptanen an Olefine zu  $\beta$ -Hydroxysulfoxyden wird durch Chlorid oder Bromid stark beschleunigt. — Die Darstellung einiger neuer  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde wird beschrieben.

Über die oxydative Anlagerung von Mercaptanen an Olefine zu  $\beta$ -Hydroxysulfoxyden hat bereits M. S. KHARASCH<sup>1)</sup> berichtet.



In früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> haben wir die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Halogeniden bei der Polymerisationsauslösung durch schwefelhaltige Polymerisationskatalysatoren und bei Autoxydationen geschildert. Wir haben jetzt an zahlreichen Beispielen (Tab. 1) die oxydative Anlagerung von Mercaptanen in Gegenwart von Halogeniden untersucht. Dabei haben wir einmal die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gemessen, zum anderen in präparativen Ansätzen die Reaktionsprodukte isoliert.

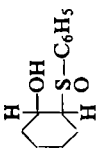
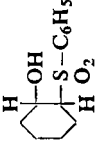
Bei allen Umsetzungen zeigten die Halogenide einen starken katalytischen Einfluß. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte bei Chlorid- oder Bromid-Zusatz wesentlich rascher als ohne Halogenid, die Induktionsperiode war vollständig aufgehoben. Als Halogenid verwendeten wir Dibutylamin-hydrochlorid oder -hydrobromid. Auch Alkalichlorid oder -bromid wirkten reaktionsbeschleunigend, obwohl sie in den verwendeten Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Ihre Wirksamkeit hängt von ihrer Korngröße ab: feingepulvertes Natriumchlorid z. B. katalysierte die Umsetzung besser als grob kristallines. In diesem Fall kann die Beschleunigung als Oberflächenkatalyse gedeutet werden.

<sup>1)</sup> M. S. KHARASCH, W. NUDENBERG und G. J. MANTELL, J. org. Chemistry 16, 524 [1951].

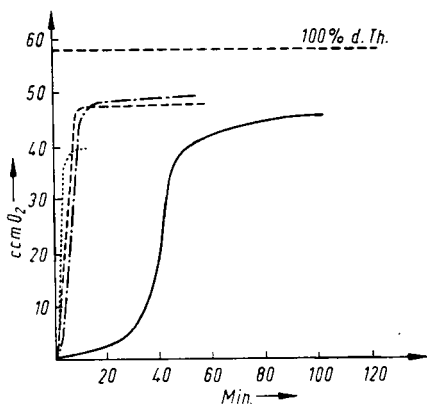
<sup>2)</sup> H. BREDERECK, E. BÄDER, G. BROD, G. HÖSCHELE und G. PFLEIDERER, Chem. Ber. 89, 731 [1956]; H. BREDERECK, E. BÄDER, W. NÜBLING und A. WOHNHAS, Makromolekulare Chem. 18/19, 431 [1956]; H. BREDERECK, F. ROCHLITZ, A. WAGNER und M. I. ILIOPULOS, ebenda 29, 117 [1959]; H. BREDERECK, A. WAGNER, K. G. KOTTENHAHN, A. KOTTENHAHN und R. BLASCHKE, Angew. Chem. 70, 503 [1958]; H. BREDERECK, A. WAGNER, F. ROCHLITZ, M. I. ILIOPULOS, A. KOTTENHAHN und H. G. WULZ, ebenda 29, 131 [1959]; H. BREDERECK, A. WAGNER und A. KOTTENHAHN, Angew. Chem. 70, 73 [1958].

Tab. I. Übersicht über die dargestellten  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde und ihre Oxydationsprodukte

Ausgangssubstanzen		Reaktionsprodukt	Oxydationsmittel	Oxydationsprodukt
Mercaptan	Olefin			
Thiophenol	Styrol	$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -phenylsulfanyl-äthan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{KMnO}_4$ (Überschuß)	$\omega$ -Phenylsulfonyl-acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
<i>p</i> -Thiokresol		$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl-äthan $(\text{p})\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$		
Benzylmercaptan		$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -benzylsulfanyl-äthan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$		
<i>tert.</i> -Butylmercaptan		$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ - <i>tert.</i> -butylsulfanyl-äthan $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{KMnO}_4$ (stöchiometrisch)	$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ - <i>tert.</i> -butylsulfanyl-äthan $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
Thiophenol	Methacrylsäuremethylester	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfanylisobuttersäure-methylester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$		$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfanylisobuttersäure-methylester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
<i>p</i> -Thiokresol		$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanylisobuttersäure-methylester $(\text{p})\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$		$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanylisobuttersäure-methylester $(\text{p})\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
	Crotonsäuremethylester	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanylbuttersäure-methylester $(\text{p})\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$		$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanylbuttersäure-methylester $(\text{p})\text{HC}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \underset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$

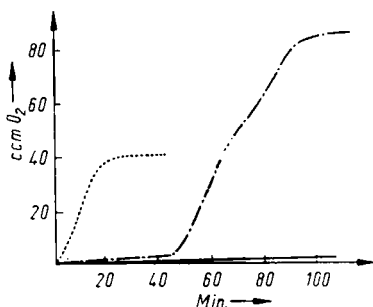
<i>p</i> -Thiokresol	Methacrylnitril	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl- isobutyronitril $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}} \cdot \text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30-proz.) bei Raumtemp.	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl- isobutyronitril $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}} \cdot \text{CN}$
			$\text{H}_2\text{O}_2$ (30-proz.) bei 100°	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl- isobuttersäureamid $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}} \cdot \text{CONH}_2$ + <i>p</i> -Tolylsulfanyl-aceton $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$
			$\text{KMnO}_4$	<i>p</i> -Tolylsulfanyl-aceton $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
	Acrylsäure- methylester	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl- propionsäure-methylester $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (30-proz.)	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ - <i>p</i> -tolylsulfanyl- propionsäure-methylester $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$
Thiophenol	Cyclohexen	2-Phenylsulfanyl-cyclohexanol 		2-Phenylsulfanyl-cyclohexanol 
	Acrylnitril	$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfanyl- propionitril $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$		$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfanyl- propionitril $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$

Im Gegensatz zu Chlorid und Bromid hemmte Jodid sowohl die unkatalysierte als auch die mit Chlorid katalysierte Reaktion. Die Abbildungen 1 und 2 veranschaulichen am Beispiel der oxydativen Anlagerung von *p*-Thiokresol an Methacrylsäure-methylester und Crotonsäure-methylester die Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Reaktionszeit in Gegenwart von Chlorid und Bromid.



Abbild. 1. O<sub>2</sub>-Aufnahme einer Lösung von 0.00175 Mol *p*-Thiokresol und 0.00175 Mol Methacrylsäure-methylester in 10 ccm *n*-Heptan beim Schütteln unter O<sub>2</sub> bei 30°: — ohne Halogenid, — · — mit NaCl, — — — mit KBr, · · · · · mit Dibutylamin-hydrochlorid

Abbild. 2. O<sub>2</sub>-Aufnahme einer Lösung von *p*-Thiokresol in Crotonsäure-methylester beim Schütteln unter O<sub>2</sub> bei 35°: — ohne Halogenid, — · — mit NaCl, · · · · · mit Dibutylamin-hydrochlorid



In präparativen Ansätzen konnten wir in Übereinstimmung mit KHARASCH<sup>1)</sup> bei der oxydativen Anlagerung von Mercaptanen an Olefine stets  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde isolieren. Die Konstitution der bisher unbekannten Verbindungen stellten wir, abgesehen von Elementaranalyse und IR-Spektrum, durch Oxydation mit stöchiometrischen Mengen Kaliumpermanganat zum entsprechenden  $\beta$ -Hydroxysulfon sicher. Am Beispiel des durch Oxydation aus dem Sulfoxyd erhaltenen  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfonyl-isobuttersäure-methylesters führten wir außerdem eine unabhängige Synthese durch.

Mit überschüssigem Kaliumpermanganat werden die  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde sowohl an der Sulfoxyd- als auch an der Hydroxygruppe oxydiert. Aus  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -phenylsulfonyl-äthan entsteht das  $\omega$ -Phenylsulfonyl-acetophenon.

In der Tab. I sind die von uns gewonnenen  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde und die daraus erhaltenen Oxydationsprodukte beschrieben.

Nach KHARASCH<sup>1)</sup> müßten durch die beiden Asymmetriezentren am Schwefel und am  $\beta$ -Kohlenstoff der  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde zwei Racemate entstehen. Im Falle des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -n-propylsulfinyl-äthans und des n-Propyl- $\beta$ -hydroxy-n-octylsulfoxyds hat er auch je zwei Verbindungen mit der gleichen analytischen Zusammensetzung, jedoch verschiedenen Schmelzpunkten erhalten, die bei der Oxydation zu einheitlichen Sulfonen geführt haben. Vom  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -anisylsulfinyl-äthan hat KHARASCH nur eine Form beschrieben, vom  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -tert.-butylsulfinyl-äthan wieder zwei Formen mit den Schmelzpunkten 133–135° und 92–101°. Er vermutet, daß es sich hierbei ebenfalls um die Racemate handelt.

Wir konnten jetzt zwei Formen des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -tert.-butylsulfinyl-äthans mit den Schmelzpunkten 137–138° und 112–112,5° isolieren. Beide Verbindungen ergaben bei der Oxydation dasselbe  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -tert.-butylsulfonyl-äthan, so daß sie als Isomere gesichert sind. Wahrscheinlich hatte KHARASCH bei der niedrig schmelzenden Form des  $\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -tert.-butylsulfinyl-äthans noch ein Gemisch vorliegen.

Außerdem haben wir je zwei Isomere des  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -p-tolylsulfinyl-propionsäuremethylesters und des  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -p-tolylsulfinyl-buttersäuremethylesters erhalten und durch Oxydation der Isomerenpaare die entsprechenden Sulfone als einheitliches Racemat. Im Falle des  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -p-tolylsulfinyl-isobutyronitrils ist uns eine einwandfreie Trennung der Isomeren noch nicht gelungen.

Aus der Verschiebung der SO-Banden der  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde im IR-Spektrum gegenüber der normalen Lage (ca. 1050/cm) schließen wir auf eine Assoziation der Sulfoxydgruppe mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe, wobei eine intramolekulare oder intermolekulare Assoziation denkbar ist. Auch das Auftreten der OH-Banden zwischen 3310 und 3210/cm spricht dafür.

Tab. 2. Übersicht über die Sulfoxyd-Banden verschiedener  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde

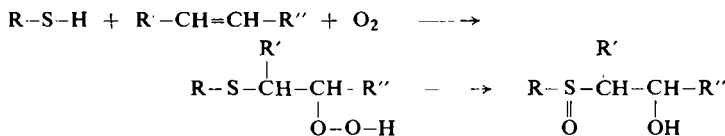
$\beta$ -Hydroxysulfoxyd $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$		cm <sup>-1</sup>
R = (p)NO <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		1030
(p)CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -		1023
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -		1016
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH <sub>2</sub> -		1012
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	(Schmp. 64–66°)	990
	(Schmp. 109°)	1000
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	(Schmp. 112°)	1020
	(Schmp. 137–138°)	1038

Die IR-Spektren der  $\beta$ -Hydroxysulfone zeigen die OH-Banden wieder im normalen Bereich. Bekanntlich ist die SO<sub>2</sub>-Gruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken nur wenig geeignet.

Nach Beendigung unserer Arbeiten haben wir von den Untersuchungen A. A. OSWALDS<sup>3)</sup> Kenntnis erhalten, der bei der oxydativen Anlagerung von Mercaptanen an Olefine bei 0°

<sup>3)</sup> J. org. Chemistry **24**, 443 [1959].

Hydroperoxyde als Zwischenprodukte isolieren konnte. Bei Raumtemperatur lagerten sich diese Hydroperoxyde in die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde um.



Wahrscheinlich werden diese Hydroperoxyde auch als kurzlebige Zwischenprodukte bei der oxydativen Anlagerung bei Raumtemperatur entstehen, und ihre Umlagerung zu den  $\beta$ -Hydroxysulfoxyden wird durch die Gegenwart von Halogenionen beschleunigt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Olefine werden mehrmals fraktioniert destilliert. Die Mercaptane werden in Äther gelöst, mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und nach Abdestillieren des Äthers ebenfalls destilliert. n-Heptan wird über Natrium getrocknet und fraktioniert destilliert. Dibutylamin-hydrochlorid und -hydrobromid werden durch Einleiten von Halogenwasserstoff in eine äther. Dibutylamin-Lösung und sorgfältiges Waschen des Salzes mit absol. Äther dargestellt.

Die Sauerstoffaufnahme wird mit der bereits beschriebenen Apparatur<sup>4)</sup> bestimmt. Die Mercaptane und Olefine werden direkt in das Reaktionskölbchen eingewogen, das Lösungsmittel zugegeben, das Kölbchen in den Thermostaten gebracht und an der Apparatur mit Sauerstoff durchspült. Danach wird der Katalysator (einige mg Dibutylamin-hydrochlorid) zugegeben und die Sauerstoffaufnahme unter Schütteln gemessen.

Bei den Versuchen mit n-Heptan werden die festen Reaktionsprodukte abgesaugt, bei sirupösen oder öligen Substanzen wird das Heptan abdekantiert, bei der Verwendung von Olefinen wird der Überschuß durch Vakuumdestillation bei möglichst niedriger Temperatur entfernt. Die sirupösen Reaktionsprodukte werden mit Petroläther durchgeknetet und durch Anreiben unter absol. Äther zur Kristallisation gebracht. Die Rohprodukte werden mit Äther gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Zur Oxydation (vgl. auch Tab. I) werden die  $\beta$ -Hydroxysulfoxyde in Eisessig gelöst.

a) Unter ständigem Schütteln wird langsam wäßrige Kaliumpermanganatlösung (stöchiometrische Menge oder Überschuß) zugegeben, das ausgefallene Mangandioxyd mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd zerstört, die Lösung mit viel Wasser verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformextrakte werden nach Zugabe von Aktivkohle über Natriumsulfat getrocknet, abgesaugt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand durch Anreiben zur Kristallisation gebracht und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

b) Die essigsäure  $\beta$ -Hydroxysulfoxyd-Lösung wird mit der doppelten theoretischen Menge 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, nach 3–4 tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur i. Vak. bis zur Trockne abdestilliert und der Rückstand aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

*$\alpha$ -Hydroxy- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -phenylsulfinyl-äthan:* Aus 1.17 g *Thiophenol* und 1.25 ccm *Styrol* in 10 ccm n-Heptan bei 30°. Ausb. 0.6 g (23 % d. Th.), Schmp. 131.5° (aus Benzol), farblose Kristalle.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.10 H 5.87

<sup>4)</sup> H. BREDERECK, A. WAGNER, R. BLASCHKE, G. DEMETRIADES und K. G. KOTTENHAHN, Chem. Ber. 92, 2628 [1958].

*ω*-Phenylsulfonyl-acetophenon: Aus vorst. Verbindung. Ausb. 50% d. Th., Schmp. 94–95° (Lit.<sup>5)</sup>; 96°).

*α*-Hydroxy-*α*-phenyl-*β*-*p*-tolylsulfinyl-äthan: Aus 223 mg *p*-Thiokresol und 0.22 ccm Styrol in 10 ccm *n*-Heptan bei 30°. Ausb. 342 mg (73% d. Th.), Schmp. 110–111° (aus Benzol/Petroläther), farblose Kristalle.

$C_{15}H_{16}O_2S$  (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 S 12.30 Gef. C 68.90 H 6.17 S 11.94

*α*-Hydroxy-*α*-phenyl-*β*-benzylsulfinyl-äthan: Aus 1.02 g Benzylmercaptan und 4 ccm Styrol in 10 ccm Heptan bei 30°. Ausb. 450 mg (21% d. Th.), Schmp. 168–169° (aus Benzol), farblose Kristalle.

$C_{15}H_{16}O_2S$  (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 68.79 H 6.09

*α*-Hydroxy-*α*-phenyl-*β*-tert.-butylsulfinyl-äthan: Aus 2.6 g Styrol und 2.27 g tert.-Butylmercaptan bei 25°, Ausb. 2.03 g (36% d. Th.) Rohprodukt. Durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol 650 mg farblose Nadeln, Schmp. 137–138° (Lit.<sup>1)</sup>: 135.5–136°) und aus dem Filtrat 415 mg farblose, würfelige Kristalle, Schmp. 112–112.5°. Analyse der Verbindung vom Schmp. 112–112.5°:

$C_{12}H_{18}O_2S$  (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.52 H 7.89

*α*-Hydroxy-*α*-phenyl-*β*-tert.-butylsulfonyl-äthan: Aus beiden Modifikationen vorst. Verbindung. Farblose Nadeln, Schmp. 112.5–113° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{12}H_{18}O_3S$  (242.3) Ber. C 59.48 H 7.49 Gef. C 59.60 H 7.32

*α*-Hydroxy-*β*-phenylsulfinyl-isobuttersäure-methylester: Aus 11 g Thiophenol und 10 g Methacrylsäure-methylester in 50 ccm *n*-Heptan. Schmp. 90–91° (aus Benzol).

$C_{11}H_{14}O_4S$  (242.2) Ber. C 54.54 H 5.83 S 13.21 Gef. C 54.64 H 5.62 S 13.18

*α*-Hydroxy-*β*-phenylsulfonyl-isobuttersäure-methylester: a) Aus vorst. Verbindung. Schmp. 68–69.5° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{11}H_{14}O_5S$  (258.2) Ber. C 51.16 H 5.47 S 12.39 Gef. C 51.09 H 5.57 S 12.43

b) Einer Lösung von 2.5 g nach A. DELISLE<sup>6)</sup> dargestellter *α*-Hydroxy-*β*-phenylmercaptoisobuttersäure in wenig absol. Äther wird Diazomethan bis zur Gelbfärbung zudestilliert. Überschüss. Diazomethan und Äther werden abdestilliert, der ölige Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Aktivkohle entfärbt, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.03</sub> 102–103°: *α*-Hydroxy-*β*-phenylmercaptoisobuttersäure-methylester.

$C_{11}H_{14}O_3S$  (226.3) Ber. C 58.38 H 6.24 S 14.17 Gef. C 58.46 H 6.08 S 14.39

Das Oxydationsprodukt dieses Methylesters mit Kaliumpermanganat ist mit *α*-Hydroxy-*β*-phenylsulfonyl-isobuttersäure-methylester identisch; Schmp. und Misch-Schmp. 68–69.5°.

*α*-Hydroxy-*β*-*p*-tolylsulfinyl-isobuttersäure-methylester: Aus 12.4 g *p*-Thiokresol und 10 g Methacrylsäure-methylester in 50 ccm *n*-Heptan. Ausb. 24.3 g (95% d. Th.), Sirup; nach 2 Monate langem Aufbewahren im Kühlschrank farblose Kristalle, Schmp. 58–60° (aus Äther/Petroläther).

$C_{12}H_{16}O_4S$  (256.3) Ber. C 56.23 H 6.29 S 12.51 Gef. C 55.88 H 6.07 S 12.31

*α*-Hydroxy-*β*-*p*-tolylsulfonyl-isobuttersäure-methylester: Aus 5.4 g vorst. Verbindung; Ausb. 4.7 g (82% d. Th.) farbloser Kristalle, Schmp. 80–81° (aus absol. Äthanol).

$C_{12}H_{16}O_5S$  (272.3) Ber. C 52.92 H 5.92 S 11.77 Gef. C 52.76 H 5.96 S 11.76

<sup>5)</sup> J. TRÖGER und O. BECK, J. prakt. Chem. [2] 87, 295 [1913].

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 260, 260 [1890].

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfinyl-buttersäure-methylester*: Aus 1.06 g *p*-Thiokresol in 30 ccm Crotonsäure-methylester bei 35°. Ausb. 0.5 g (24% d. Th.) Rohprodukt, Schmp. 109–125°. Aus 3.3 g Rohprodukt durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzol 1.4 g farblose, grobe, vielkantige Kristalle, Schmp. 134–135°.

$C_{12}H_{16}O_4S$  (256.2) Ber. C 56.23 H 6.29 S 12.49 Gef. C 56.45 H 6.41 S 12.41

Aus dem Filtrat 0.8 g farblose Nadeln, Schmp. 123–124° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{12}H_{16}O_4S$  (256.2) Ber. C 56.23 H 6.29 S 12.49 Gef. C 56.09 H 6.48 S 12.43

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfonyl-buttersäure-methylester*: Aus 256 mg der bei 124° schmelzenden Modifikation vorst. Verbindung in 3 ccm Eisessig mit 108 mg Kaliumpermanganat; Ausb. 210 mg (76% d. Th.) farbloser Nadeln, Schmp. 79.5–80.5° (aus Äthanol).

$C_{12}H_{16}O_5S$  (272.2) Ber. C 52.92 H 5.92 S 11.77 Gef. C 53.22 H 5.74 S 11.60

Dieselbe Verbindung wird auch durch Oxydation der bei 135° schmelzenden Modifikation vorst. Verbindung erhalten.

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfinyl-isobutyronitril*: Aus 228 mg *p*-Thiokresol und 0.4 ccm Methacrylnitril in 10 ccm *n*-Heptan bei 35°. Ausb. 325 mg (80% d. Th.), Schmp. 95–110° (nach Waschen mit Petroläther und absol. Äther).

$C_{11}H_{13}NO_2S$  (223.2) Ber. C 59.18 H 5.87 N 6.28 Gef. C 58.88 H 5.77 N 6.23

Beim Umkristallisieren aus siedendem Benzol resultiert eine Verbindung vom Schmp. 78–80°, durch Lösen in Benzol bei 40° und langsames Ausfällen mit Petroläther erhält man farblose Kristalle, Schmp. 119–121°.

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfonyl-isobutyronitril*: Aus 1.22 g des vorst. beschriebenen Rohproduktes mit 1.3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 10 ccm Eisessig nach 4tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur, Ausb. 1.2 g (90% d. Th.), Schmp. 103–109°, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol mit einer Spur Essigsäure, Schmp. 109–112°.

$C_{11}H_{13}NO_3S$  (239.2) Ber. C 55.23 H 5.48 N 5.86 Gef. C 55.17 H 5.35 N 5.74

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfonyl-isobuttersäureamid*: Durch Oxydation von 1.42 g des Sulfinylderivats mit 1.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 10 ccm Eisessig nach 3stdg. Reaktion bei 100° und Abdestillieren der Essigsäure i. Vak. Der Rückstand wird unter Äther angerieben und abgesaugt. Der Ätherextrakt wird zur Trockne eingengt, der Rückstand aus Äther/Petroläther umkristallisiert, Ausb. 370 mg (28% d. Th.) *p*-Tolylsulfonylacetone, Schmp. 50–51° (Lit.<sup>7)</sup>: 51°).

Der ätherunlösliche Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 270 mg (16% d. Th.) *α-Hydroxy-β-p-tolylsulfonyl-isobuttersäureamid*; farblose Kristalle, Schmp. 175–175.5°.

$C_{11}H_{15}NO_4S$  (257.2) Ber. C 51.36 H 5.88 N 5.45 S 12.44

Gef. C 51.30 H 5.74 N 5.13 S 12.02

und ca. 0.3 g *p*-toluolsulfonsaures Ammonium, Schmp. 330° (Zers.).

*p*-Tolylsulfonyl-aceton: Durch Oxydation von 2.9 g *α-Hydroxy-β-p-tolylsulfinyl-isobutyronitril* mit 1.4 g Kaliumpermanganat in Eisessig, Ausb. 1.55 g (56% d. Th.), Schmp. 51–52° (Äther/Petroläther) (Lit.<sup>7)</sup>: 51°).

*α-Hydroxy-β-p-tolylsulfinyl-propionsäure-methylester*: Aus 1.53 g *p*-Thiokresol und 3 ccm Acrylsäure-methylester in 30 ccm *n*-Heptan bei 35°, Ausb. 1.03 g (34% d. Th.), Schmp. 72–74°. Durch Umkristallisieren aus viel Benzol aus 1.6 g Rohprodukt 0.3 g farblose, grobe Kristalle, Schmp. 106–107°.

$C_{11}H_{14}O_4S$  (242.2) Ber. C 54.53 H 5.83 S 13.24 Gef. C 54.52 H 5.60 S 13.22

<sup>7)</sup> R. OTTO und W. OTTO, J. prakt. Chem. [2] 36, 426 [1887].



und aus der Mutterlauge farblose Nadelchen, Schmp. 80–81° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{11}H_{14}O_4S$  (242.2) Ber. C 54.53 H 5.83 S 13.24 Gef. C 54.28 H 5.95 S 13.35

*$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -p-tolylsulfonyl-propionsäure-methylester*: Beide Modifikationen der vorst. Verbindung ergeben mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd dasselbe  $\beta$ -Hydroxysulfon, Ausb. 95% d. Th., Schmp. 84–86° (Rohprodukt). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 88–88.5°.

$C_{11}H_{14}O_5S$  (258.2) Ber. C 51.16 H 5.47 S 12.38 Gef. C 51.17 H 5.51 S 11.91

*2-Phenylsulfinyl-cyclohexanol*: Aus 537 mg *Thiophenol* in 100 ccm frisch dest. *Cyclohexen* bei 25°. Ausb. 100 mg (9% d. Th.), Schmp. 142–150°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 156–156.5°.

$C_{12}H_{16}O_2S$  (224.3) Ber. C 64.26 H 7.19 S 14.30 Gef. C 64.14 H 7.09 S 14.26

*2-Phenylsulfonyl-cyclohexanol*: Aus vorst. Verbindung. Farblose Kristalle, Schmp. 110 bis 110.5° (aus Benzol/Petroläther).

$C_{12}H_{16}O_3S$  (240.2) Ber. C 59.98 H 6.71 Gef. C 60.27 H 6.90

*$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfinyl-propionitril*: Aus 284 mg *Thiophenol* in 5 ccm *Acrylnitril* bei 30°. Ausb. 253 mg (50% d. Th.), Schmp. 102–107°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 108–110°, farblose Kristalle.

$C_9H_9NO_2S$  (195.2) Ber. C 55.37 H 4.65 N 7.18 Gef. C 55.38 H 4.50 N 7.22

*$\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenylsulfonyl-propionitril*: Aus vorst. Verbindung. Ausb. 85% d. Th., Schmp. 107–108° (aus Benzol).

$C_9H_9NO_3S$  (211.2) Ber. C 51.19 H 4.30 N 6.63 Gef. C 51.00 H 4.33 N 6.85

## HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER, HEINZ HERLINGER und EBERHARD WOITUN

### Säureamid-Reaktionen, XXIV<sup>1)</sup>

### Umsetzungen von Formamid mit Mannich-Basen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 25. Juni 1960)

Aus Keto-Mannich-Basen und Formamid entstehen  $\beta$ -Formylamino-ketone, die auch bei der Addition von Formamid an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone erhalten werden. *N*-Chlormethyl-phthalimid setzt sich mit Formamid zu *N*-Formyloxymethyl-phthalimid um, Diäthylaminomethyl-*p*-tolyl-sulfid dagegen zu Formylamino-methyl-*p*-tolyl-sulfid.

Bekanntlich sind Mannich-Basen Alkylierungsmittel. Solche mit einem in  $\beta$ -Stellung zum Aminstickstoff stehenden labilen Wasserstoff alkylieren aktive Methylen-gruppen nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, F. MARQUEZ und K. OCKEWITZ, Chem. Ber. 93, 2083 [1960].

<sup>2)</sup> H. HELLMANN, Angew. Chem. 65, 473 [1953].