

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN VON N-SULFINYLVERBINDUNGEN, XVI NEUE WEGE ZU SULFINSÄUREDERIVATEN ÜBER EN-ADDUKTE VON N-SULFINYL-NONAFLUORBUTANSULFONAMID

Arno J. Ruminy^a; Günter Kresze^a

^a Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Garching

To cite this Article Ruminy, Arno J. and Kresze, Günter(1987) 'REAKTIONEN VON N-SULFINYLVERBINDUNGEN, XVI NEUE WEGE ZU SULFINSÄUREDERIVATEN ÜBER EN-ADDUKTE VON N-SULFINYL-NONAFLUORBUTANSULFONAMID', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 29: 1, 49 — 56

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708072840

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708072840>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN VON N-SULFINYLVERBINDUNGEN, XVI¹ Neue Wege zu Sulfinsäurederivaten über En-Addukte von N-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid

ARNO J. RUMINY und GÜNTER KRESZE*

*Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching*

(Received December 16, 1985)

2-Alkenesulfinic acid esters and -sulfoxides may be prepared advantageously from the products of ene reactions of *N*-sulfinyl nonafluorobutane sulfonamide with alkenes. Unexpectedly, the reaction of these ene adducts with diazomethane yields sulfimidic acid esters.

2-Alkensulfinsäureester und -sulfoxide lassen sich mit Vorteil aus den Produkten der En-Reaktion von *N*-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid mit Alkenen gewinnen. Mit Diazomethan liefern die Enaddukte überraschenderweise Sulfinimidsäureester als Hauptprodukte.

2-Alkenylsulfonamide, die durch En-Reaktion von *N*-Sulfinylsulfonamiden leicht zugänglich sind, können als Zwischenprodukte zur Darstellung von Sulfinsäurederivaten dienen, wir hatten darauf in der vorangegangenen Mitteilung dieser Reihe¹ hingewiesen. Bei den Derivaten **2**, die sich vom *N*-Sulfinyl-nonafluorbutansulfonamid **1** ableiten, ist die Reaktivität bei der nucleophilen Substitution des NHSO_2R -Restes besonders groß; wir haben jetzt die Möglichkeiten zur Anwendung der Verbindungen **2** zur Darstellung von Sulfinsäurederivaten geprüft.

1. SULFINSÄUREESTER UND SULFOXIDE

Schon bei Zimmertemperatur setzen sich die **2** unter Austausch der Sulfonamidgruppe mit Alkoholen um. Die Reaktionsfolge: En-Reaktion mit **1**—Umsetzung mit einem Alkohol—kann als günstiges Eintopfverfahren zur Darstellung von 2-Alkensulfinsäureestern **3** angesehen werden; das Edukt für die **1**-Gewinnung, Nonafluorbutansulfonamid, wird dabei quantitativ durch Zugabe von Kaliumcarbonat zur CCl_4 -Lösung zurückgewonnen, die Verbindungen **3** werden durch Destillation gereinigt. Vertreter dieser relative schwer zugänglichen Verbindungsklasse wurden bisher über En-Reaktionen² oder $[4 + 2]$ -Cycloadditionen³ hergestellt.

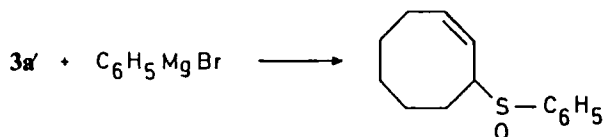
Die IR-Spektren der Verbindungen **3** zeigen eine breite und starke $\nu(\text{SO})$ bei $1130\text{--}1145\text{ cm}^{-1}$ und eine starke Absorptionsbande bei $990\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$; in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist—im Vergleich zu den Verbindungen **2**¹—das Signal der $\text{CH}(\text{SO})$ -Protonen um durchschnittlich 0.45 ppm zu höherem Feld verschoben. Nach

*Author to whom all correspondence should be addressed.



der Verdoppelung der Signale für die $\text{CH}(\text{SO})\text{—C—}$ Atome (ca. 63 ppm) in den ^{13}C -NMR-Spektren der **3** liegen **3a–3d** als 1 : 1-Diastereomere vor. In den Massenspektren der Verbindungen **3** ist allgemein der $M + 1$ -Peak intensiver als der kaum beobachtbare M -Peak; Basispeak ist bei **3a–3c** der durch α -Spaltung entstandene Peak des Alkenylkations, bei **3d** dagegen der des RSO_2 -Kations.

Über die 2-Alkensulfinsäureester können in bekannter Weise⁴ 2-Alkenylsulfoxide erhalten werden, wir haben das an einem Beispiel durchgeführt:

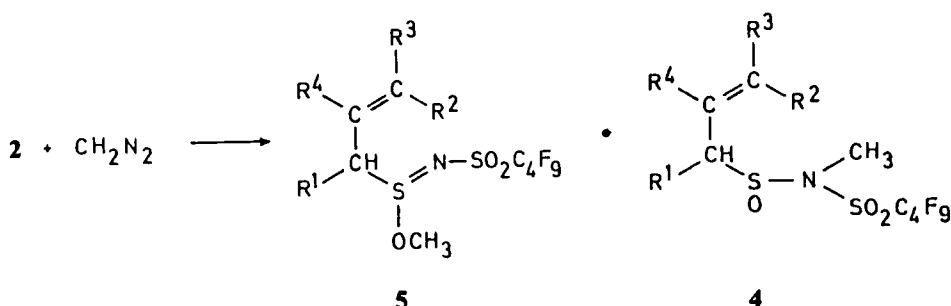


SCHEMA 2

Die En-Produkte **2** besitzen wegen der extremen Elektronenacceptorwirkung der Perfluoralkansulfonylgruppe eine stark saure NH -Gruppe, bei der Umsetzung mit Aminen wird daher lediglich das Salz gebildet, eine Substitution zu Sulfinsäureamiden tritt nicht ein.

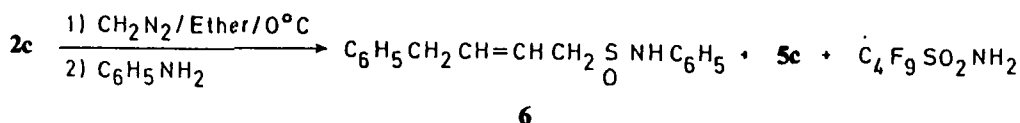
2. SULFINIMIDSÄUREESTER UND SULFINSÄUREAMIDE

Bei dem Versuch, eine N -Methylierung der Verbindungen **2** mit Diazomethan durchzuführen, erhielten wir ein unerwartetes Ergebnis: es entstand ein Produktgemisch, in dem nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums das N -Methylierungsprodukt **4** nur in untergeordneter Menge enthalten war. Hauptprodukt waren die O -Methyl-

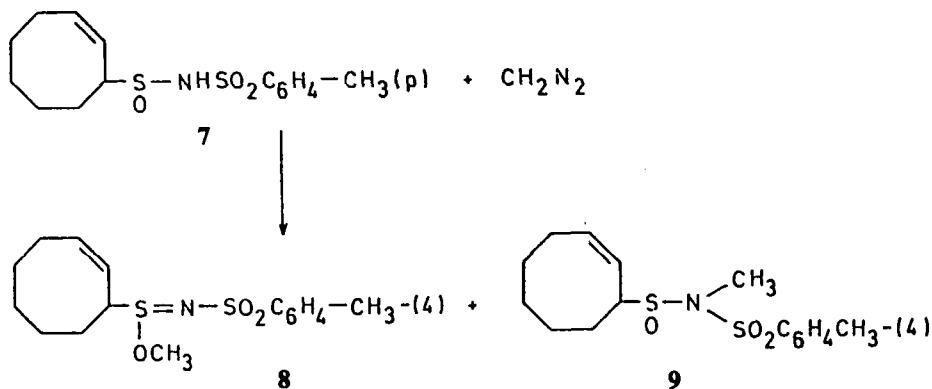


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5a	—(CH ₂) ₅	—	H	H	f	H	H	H	Br
b	CH ₃	H	CH ₃	H	g	—(CH ₂) ₃	—	H	H
c	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	h	H	H	C ₃ H ₇	H
d	H	H	H	Cl	i	H	H	H	C ₆ H ₅
e	H	H	C ₆ H ₅	H					

SCHEMA 3



SCHEMA 4



SCHEMA 5

ierungsprodukte 5. Die Abtrennung der Verbindungen 5 und ihre Reinigung erfolgt am besten durch präparative Mitteldruckchromatographie an Kieselgel; hierbei werden die Verbindungen 4 hydrolysiert, die Verbindungen 5 lassen sich mit Dichlormethan eluieren.

Die Sulfinimidsäureester 5 sind niedrig schmelzende, stabile Festkörper. Ihre ^1H -NMR-Spektren zeigen das Signal der $\text{CH}(\text{SN})$ -Protonen bei 3.9–4.6 ppm, also um 0.5–0.6 ppm zu niedrigerem Feld verschoben im Vergleich zu den analogen 3. Auch das Signal der OCH_3 -Gruppe ist um 0.15 ppm gegenüber dem der 3 entschirmt.

Versetzt man das Reaktionsgemisch aus 2c und CH_2N_2 mit Anilin, so kristallisiert in kurzer Zeit aus der etherischen Lösung das Sulfinsäureanilid 6 aus, wegen des ungünstigen Produktverhältnisses allerdings nur in 11% Ausbeute.

Bei dem den 2 entsprechenden *N*-Tosylsulfinsäureamid 7 wird mit Diazomethan überwiegend (ca. 70%) das *N*-Methylierungsprodukt 9 erhalten, *O*-Methylierung zu der Verbindung 8 erfolgt hier nur zu ca. 30%. 4-Methylbenzol-sulfinsäureanilid reagiert unter ähnlichen Bedingungen überhaupt nicht mit CH_2N_2 .

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

2-Alkensäureamide 2. Allgemeine Vorschrift (spezielle Daten vgl. Tabelle I). Die Verbindungen 2 werden gemäß Lit.¹ mit folgenden Modifikationen hergestellt: Zu dem betreffenden Alken (ca. 10 proz. Überschuß), gelöst in der in Tabelle I angegebenen Konzentration in CCl_4 , wird bei der angegebenen

TABELLE I

N-(Nonafluorbutansulfonyl)-2-alkensulfonamide 2

2	<i>N</i> -(Nonafluorbutansulfonyl)-	Temp. [°C]	Konz. [mol/l]	Reaktions- zeit [h]	Ausb. (%)	Schmp. (Lit. ¹) [°C]
a	-(2-cycloocten)-	-20	2	1	58	78(79)
b	-(1-methyl-2-buten)-	0	2	1	— ^{a,b}	— ^c
c	-(4-phenyl-2-buten)-	-20	1	1	82	54 ^d
d	-(2-chlor-2-propen)-	0	2	4	53	86(86)
e	-[(E)-3-phenyl-2-propen]-	-20	0.5	1	89	115(118)
f	-(2-brom-2-propen)-	0	2	4	47	69(73)
g	-(2-cyclohexen)-	-20	2	1	— ^a	—(113)
h	-(2-hexen)-	0	2	1	— ^{b,a}	—
i	-(2-phenyl-2-propen)- -sulfinsäureamid	-30	2	0.5	— ^a	— ^c

^aReaktionsgemisch ohne Isolierung des 2 weiter umgesetzt.^b(E)/(Z)-Gemisch. ^cÖl.^dUmkristallisiert aus Ether/Pentan.

Temp. 1 unter Rühren zugetropft. Nach der in der Tabelle vermerkten Reaktionszeit wird das ausgefallene Produkt unter N₂ abfiltriert bzw. die Lösung bis zur Eintrübung mit Pentan (10–15 faches Volumen) versetzt und stufenweise auf -78°C gekühlt. Das Produkt wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet: farbloses, kristallines Pulver. 2a und 2d–g sind bekannte Verbindungen.^{1,5}

N-(E)-4-Phenyl-2-butensulfinyl-nonafluorbutansulfonamid 2c: C₁₄H₁₂F₉NO₃S₂ (477.4); Ber. C, 35.22; H, 2.53; N, 2.93. Gef. C, 35.37; H, 2.68; N, 3.01. ¹H-NMR (CD₃CN): 3.47 (d, *J* = 7, 2 H, CH₂—C₆H₅); 3.88 (d, *J* = 7, 2 H, HC—SO); 5.25–6.38 (m, 2 H, HC=); 7.28 ("s", 5 H, C₆H₅); 9.8 (s, 1 H, NH). ¹³C-NMR (CD₃CN): 39.47 (CH₂C₆H₅); 60.31 (CH—SO). 2b, g–i wurden ohne Reinisolierung weiterverarbeitet.

2-Alkensäureester 3. Allgemeine Vorschrift. Die Reaktionslösungen der Darstellung der entsprechenden Verbindungen 2 (hergestellt aus 29 mmol Alken und 26.5 mmol (5 ml) 1) werden mit 5 ml

TABELLE II

2-Alkensäureester 3

3	Name	Ausb. (%)	Sdp. ^a [°C]	
a ^b	2-Cycloocten-sulfinsäure-methylester	71	63–66	C ₉ H ₁₆ O ₂ S (188.3) Ber. C 57.41 H 8.57 Gef. C 57.13 H 8.77
a ^b	-ethylester	74	74	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ S (202.3) Ber. C 59.37 H 8.97 Gef. C 59.10 H 8.92
b ^b	1-Methyl-2-buten-sulfinsäure-methylester	46	30–34	C ₆ H ₁₂ O ₂ S (148.2) Ber. C 48.62 H 8.16 Gef. C 48.51 H 8.10
b ^b	-ethylester	76	35–38	C ₇ H ₁₄ O ₂ S (162.2) Ber. C 51.82 H 8.70 Gef. C 51.70 H 8.52
c	4-Phenyl-2-buten-sulfinsäure-methylester	42	112–118	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ S (210.3) Ber. C 62.83 H 6.71 Gef. C 62.85 H 6.85
c'	-ethylester	80	114–117	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ S (224.3) Ber. C 64.25 H 7.19 Gef. C 63.87 H 7.12
d'	2-Chlor-2-propen-sulfinsäure-ethylester	27 ^c	36	C ₅ H ₉ ClO ₂ S (168.6) Ber. C 35.61 H 5.38 Gef. C 35.42 H 5.29

^aÖlpumpenvak. (ca. 10⁻² Torr).^bDiastereomerenmischung (1 : 1).^cTeilweise Zers. bei der Destillation.

Methanol bzw. Ethanol versetzt. Man rührt 6 Stdn. bei Raumtemp. und gibt dann 5.0 g (35 mmol) Kaliumcarbonat (pulverisiert und 16 Stdn. bei 350°C i. Vak. getrocknet) sowie 20 ml Pentan hinzu. Nach 48 Stdn. Rühren wird das feste Salz abfiltriert, mit Pentan gründlich gewaschen und im Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Fraktionierte Destillation des Rückstandes im Ölpumpenvak. liefert die Verbindungen 3 als leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten (spezielle Daten vgl. Tabellen II und III).

2-Cyclooctenyl-phenyl-sulfoxid. Zu 40 ml einer etherischen Grignardlösung, hergestellt aus 2.6 g (16.5 mmol) Brombenzol und 0.4 g Mg, werden bei 0°C 3.05 g (15 mmol) **3a'** in 5 ml Ether getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eis und gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wässr. Phase mit Ether und behandelt die vereinigten etherischen Lösungen nacheinander mit NaHSO₃-, NaHCO₃- und gesättigter NaCl-Lösung. Nach Trocknen über Na₂SO₄ zieht man den Ether im Wasserstrahlvak. ab. Das Rohprodukt wird in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Pentan bis zur Eintrübung versetzt und bis -78°C abgekühlt: feine, farblose Nadelchen; Ausb. 2.49 g (71%); Schmp. 118°C.

C₁₄H₁₈OS (234.4): Ber.: C, 71.75; H, 7.74. Gef.: C, 71.86; H, 7.94. IR (KBr) 1040 cm⁻¹ (ν SO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.1–2.3 (m, 10 H, Alkyl-CH); 3.63 (mc, 1 H, HC-SO); 5.72 (mc, 2 H, HC=); 7.53 ("s", 5 H, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃), Diastereomergemisch: 62.07 und 63.50 (CH-SO); weitere Signale im Aliphaten-(25–30) und Aromatenbereich (121–142).

Methylierung der 2-Alkensäureamide 2 mit Diazomethan: 2-Alkenimidosulfonsäureester 5. Eine 1-molare etherische Lösung der Verbindungen 2 (bzw. die Reaktionslösung aus ihrer Herstellung) wird bei 0°C unter Rühren mit frisch bereiteter, getrockneter etherischer CH₂N₂-Lösung versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Danach zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Die Isolierung der *N*-(Nonafluorbutansulfonyl)-2-alkenimidosulfonsäureester 5 erfolgt durch präparative HPLC mit Dichlormethan als Elutionsmittel. Das daneben entstandene betreffende *N*-Methylierungsprodukt 4 hydrolysiert dabei auf der Säule. Die Reinigung der Verbindungen 5 erfolgt durch Kristallisation aus Ether/Pentan bei -18 bzw. -78°C. Die Verbindungen 5 fallen als niedrigschmelzende Feststoffe oder als farblose Öle an, spezielle Daten vgl. Tabellen IV und V.

***N*-Toluolsulfonyl-2-cyclooctenimidosulfonsäuremethylester 8 und *N*-Methyl-*N*-2-cyclooctenylsulfinyl-toluolsulfonamid 9.** 8.12 g (25 mmol) *N*-(2-Cyclooctenyl)-toluolsulfonamid 7 in 25 ml Ether werden nach der vorstehenden Vorschrift mit Diazomethanolösung versetzt. Die Trennung der Methylierungsprodukte 8 und 9 erfolgt durch fraktionierte Kristallisation aus Ether bei -18°C. Das zuerst ausfallende *N*-Methylsulfonamid 9 wird abgetrennt und aus Ether/Pentan rekristallisiert: farblose Nadeln, Ausb. 4.45 g (52%); Schmp. 109.5°C.

C₁₆H₂₃NO₃S₂ (341.5): Ber.: C, 56.27; H, 6.79; N, 4.10. Gef.: C, 56.22; H, 6.85; N, 4.14. IR (KBr): 1365, 1185 (ν SO₂); 110 (ν SO). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.1–2.4 (m, 10 H, Alkyl-CH); 2.43 (s, 3 H, CH₃C₆H₄); 2.85 (s, 3 H, CH₃N); 3.8 (mc, 1 H, HC-SO); 5.30–6.16 (m, 2 H, HC=); 7.3–7.8 (A₂B₂, 4 H, C₆H₄).

TABELLE III

¹H-NMR-Signale der 2-Alkensäureester 3 (CDCl₃)

3	Alkyl-CH, Aromat	HC-SO	HC-O	HC-CH ₂ O	HC=C
a ^a	1.30–2.30; 10 H	3.64 mc; 1 H	3.75 u. 3.78 s; 3 H	—	5.40–6.18 m; 2 H
a' ^a	1.30–2.35 m; 1 OH	3.67 mc; 1 H	4.13 q; 2 H	1.37 t; 3 H	5.43–6.17 m; 2 H
b ^a	1.33 d, <i>J</i> = 7; 3 H	3.28 mc; 1 H	3.77 s; 3 H	—	5.45–6.10 m; 2 H
b' ^a	1.80 d, <i>J</i> = 5.5; 3 H				
b' ^a	1.36 d, <i>J</i> = 7; 3 H	3.28 mc; 1 H	4.09 u. 4.12 q; 2 H	1.36 t; 3 H	5.48–6.13 m; 2 H
c	1.77 d, <i>J</i> = 5; 3 H				
c	3.42 d, <i>J</i> = 6; 2 H	3.42 d, <i>J</i> = 6; 2 H	3.70 s; 3 H	—	5.22–6.20 m; 2 H
	7.25 "s"; 5 H				
c'	3.42 d, <i>J</i> = 6; 2 H	3.42 d, <i>J</i> = 6; 2 H	4.10 q; 2 H	1.30 t; 3 H	5.25–6.20 m; 2 H
	7.25 "s"; 5 H				
d'	—	3.70 "s"; 2 H	4.17 q; 2 H	1.38 t; 3 H	5.50 s; 2 H

^aDiastereomergemisch.

TABELLE IV

N-(Nonafuorbutansulfonyl)-2-alkenimidosulfin säuremethylester 5

5	Name	Ausb. ^a (%)	Schmp. ^b [°C]	Elementaranalyse			
a	(Z)-2-Cycloocten-	54	60	C ₁₃ H ₁₆ F ₉ NO ₃ S ₂ (469.4)	Ber. C 33.26 H 3.44 N 2.98		
					Gef. C 33.43 H 3.65 N 2.99		
b ^d	1-Methyl-2-buten-	67	— ^c	C ₁₀ H ₁₂ F ₉ NO ₃ S ₂ (429.3)	Ber. C 27.97 H 2.82 N 3.26		
					Gef. C 28.35 H 3.23 N 3.32		
c	(E)-4-Phenyl-2-buten-	59	— ^c	C ₁₅ H ₁₄ F ₉ NO ₃ S ₂ (491.4)	Ber. C 36.66 H 2.87 N 2.85		
					Gef. C 36.91 H 2.79 N 2.85		
d	2-Chlor-2-propen-	48	32	C ₈ H ₇ ClF ₉ NO ₃ S ₂ (435.7)	Ber. C 22.05 H 1.62 N 3.21		
					Gef. C 22.33 H 1.75 N 3.22		
e	(E)-3-Phenyl-2-propen-	47	36	C ₁₄ H ₁₂ F ₉ NO ₃ S ₂ (477.4)	Ber. C 35.22 H 2.53 N 2.93		
					Gef. C 35.63 H 2.36 N 2.91		
f	2-Brom-2-propen-	55	36	C ₈ H ₇ BrF ₉ NO ₃ S ₂ (480.2)	Ber. C 20.01 H 1.47 N 2.92		
					Gef. C 20.16 H 1.51 N 2.95		
g	2-Cyclohexen-	63	— ^c	C ₁₁ H ₁₂ F ₉ NO ₃ S ₂ (441.3)	Ber. C 29.93 H 2.74 N 3.17		
					Gef. C 30.44 H 2.77 N 3.20		
h ^d	2-Hexen-	56	23	C ₁₁ H ₁₄ F ₉ NO ₃ S ₂ (443.3)	Ber. C 29.81 H 3.18 N 3.16		
					Gef. C 30.30 H 3.21 N 3.18		
i	2-Phenyl-2-propen-	50	44	C ₁₄ H ₁₂ F ₉ NO ₃ S ₂ (477.4)	Ber. C 35.22 H 2.53 N 2.93		
					Gef. C 35.69 H 2.73 N 3.02		

-*N*-nonafuorbutansulfonylimidosulfin säuremethylester^a Bei 5 (a, c–f) Ausb. bezogen auf eingesetztes 2; sonst En-Reaktionsgemisch der 2 mit CH₂N₂ versetzt, Ausb. bezogen auf 1.^b Umkristallisiert aus Ether/Pentan.^c Farbloses Öl.^d (E)/(Z)-Gemisch.

TABELLE V

¹H-NMR-Signale der 2-Alkenimidosulfin säureester 5 (CDCl₃)

5	Alkyl—CH, Aromat	HC—S	H ₃ C—O (jeweils s; 3 H)	HC=C
a ^a	1.15–2.40 m; 10 H	4.28 mc; 1 H	3.88 u. 3.95	5.35–6.30 m; 2 H
b ^{a,d}	1.50 d u. 1.54 d, <i>J</i> = 7; 3 H 1.75 d u. 1.85 d, <i>J</i> = 5; 3 H	4.62 mc; 1 H	3.87 u. 3.93	5.33–6.25 m; 2 H
c	3.45 d, <i>J</i> = 7; 2 H 7.23 "s"; 5 H	3.92 d, <i>J</i> = 7; 2 H	3.87	A: 6.18 "dt", <i>J</i> _{AX} = 7 ^b B: 5.43 "dt", <i>J</i> _{BY} = 7, <i>J</i> _{AB} = 15
d	—	4.15 d, <i>J</i> = 3; 2 H	3.95	5.63 s; 2 H
e	7.28 "s"; 5 H	4.05 "d", <i>J</i> = 7; 2 H	3.88	A: 6.80 <i>J</i> _{AX} = 0 ^b B: 6.03 <i>J</i> _{BX} = 7.5, <i>J</i> _{AB} = 16
f	—	4.33 d, <i>J</i> = 2.5; 2 H	4.00	A: 6.15 B: 5.92, <i>J</i> _{AB} = 2.5 ^c
g ^a	1.55–2.35 m; 6 H	3.95 mc; 1 H	3.97	A: 6.30 B: 5.70, <i>J</i> _{AB} = 12 ^b
h ^d	0.90 t; 3 H 1.43 mc; 2 H 2.10 "q"; 2 H	3.87 "d"; 2 H	3.97	5.17–6.30 m; 2 H
i	7.38 "s"; 5 H	4.38 d; 2 H	3.85	A: 5.78 B: 5.55 <i>J</i> _{AB} = 0 ^c

^a Diastereomerengemisch.^b ABX_nY_m-System, 2 H.^c AB-System, 2 H.^d (E)/(Z)-Gemisch.

Der *N*-(4-Toluolsulfonyl)-2-cyclooctenimidosulfinsäuremethylester **8** fällt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Restfraktion der Kristallisation und nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Elutionsmittel als farbloses Öl an, er konnte noch nicht analysenrein gewonnen werden.

¹H-NMR (CDCl₃): 1.15–2.3 (m, 10 H, Alkyl—CH); 2.43 (s, 3 H, CH₃C₆H₄); 3.77 (s, 3 H, CH₃O); 4.10 (mc, 1 H, HC—SO); 5.3–6.1 (m, 2 H, HC=); 7.2–7.8 (C₆H₄).

LITERATUR

1. 15. Mitt. R. Bussas und G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 545.
2. a) P. E. Peterson, R. Brockington und M. Dunham, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3517 (1975); b) G. Capozzi, V. Lucchini, F. Marcuzzi und G. Meltoni, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 3289.
3. a) W. Wucherpennig, *Liebigs Ann. Chem.*, **746**, 16 (1971); b) G. Kresze und M. Rössert, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 58; c) E. M. Dorokhova, E. S. Levchenko und T. Ya. Lavtenyuk, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 1877 (1974) engl.
4. a) K. K. Anderson, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 93; b) G. H. Posner und P.-W. Tang, *J. Org. Chem.*, **43**, 4131 (1978).
5. R. Bussas und G. Kresze, *Angew. Chem.*, **92**, 748 (1980).