

Notizen

Mechanismus der Umlagerung von Dimethylsulfamidsäuremethylester zum Trimethylammonium-*N*-sulfonat

Dieter Marquarding, Albrecht Schutz und Ivar Ugi

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 18. November 1976

Bei nucleophilen Substitutionen an tetrakoordinierten Zentren mit tetraedrischem Valenzgerüst tritt der neue Substituent in die „Tetraederfläche“ des Valenzgerüsts ein und wird zum apikalen Liganden einer pentakoordinierten Spezies mit trigonal-bipyramidalem (TBP) Valenzgerüst¹⁻¹¹. Der Abgang der Austrittsgruppe erfolgt apikal, gleichsam als Umkehrung des Eintrittsvorgangs. Sieht man von der Möglichkeit einer Permutations-Isomerisierung pentakoordinierter Zwischenstufen⁶ ab, so kann der apikale Ein- und Austritt der beteiligten Gruppen, wegen deren notwendigerweise kollinearere Anordnung in der durchlaufenen Spezies, nur zu einer Substitution mit Walden-Umkehr führen^{8,12}.

Tenu, Farooq, Seibl und Eschenmoser¹³ untersuchten die basenkatalysierte S_N2-Umlagerung von **1** zu **2**, um festzustellen, ob sich in diesem Falle eine nucleophile Substitution via **3** nachweisen

¹ G. W. Fenton und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2342; G. W. Fenton, L. Hey und C. K. Ingold, ebenda **1933**, 989; C. K. Ingold, *Structure and Mechanisms in Organic Chemistry*, S. 306ff., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1953.

² K. F. Kumli, W. E. McEwen und C. A. Van der Werf, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3805 (1959); **82**, 2646 (1960); C. B. Parisek und E. W. McEwen, ebenda **82**, 2396, 5503 (1960); W. E. McEwen, A. Bladé-Font und C. A. Van der Werf, ebenda **84**, 677 (1962); W. E. McEwen, K. F. Kumli, A. Bladé-Font, M. Zanger und C. A. Van der Werf, ebenda **86**, 2378 (1964); W. E. McEwen, *Top. Phosphorus Chem.* **2**, 1 (1965).

³ C. A. Bunton, *Nucleophilic Substitutions at a Saturated Carbon Atom*, Elsevier, New York 1963; J. March, *Advanced Organic Chemistry-Reactions, Mechanisms, and Structures*, McGraw-Hill, New York 1968; E. Ciuffarin und A. Fava, *Progr. Phys. Org. Chem.* **6**, 81 (1968).

⁴ F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1**, 70 (1968).

⁵ K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **3**, 321 (1970).

⁶ P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971).

⁷ P. Gillespie und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 493 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 503 (1971).

⁸ D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **85**, 99 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 91 (1973).

⁹ T. ElGomati, D. Lenoir und I. Ugi, *Angew. Chem.* **87**, 66 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 59 (1975).

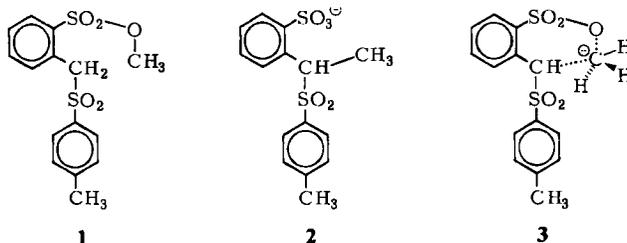
¹⁰ C. A. Maryanoff, F. Ogura und K. Mislow in *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4095; T. Vergani, M. Karpf, L. Howsch und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **58**, 2524 (1975); T. ElGomati, J. Gasteiger, D. Lenoir und I. Ugi, *Chem. Ber.* **109**, 826 (1976); *s. a. Chem. Ind. (London)* **1976**, 76, 231.

¹¹ J. Dugundji, P. Gillespie, D. Marquarding, I. Ugi und F. Ramirez, in *Chemical Applications of Graph Theory*, S. 107, Herausg.: A. T. Balaban, Acad. Press, London 1976.

¹² J. Gasteiger, P. Gillespie, D. Marquarding und I. Ugi, *Topics Curr. Chem.* **48**, 1 (1974).

¹³ L. Tenu, S. Farooq, J. Seibl und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2059 (1970).

läßt, d. h. über eine Spezies, bei der die ausgetauschten Liganden des reagierenden Methylkohlenstoffs nicht kollinear angeordnet sind. Durch Kreuzungsexperimente, bei denen ein Gemisch



von undeutertem und in den Methylgruppen deutertem **1** zu **2** umgesetzt wurde, gelang der Nachweis, daß die Umlagerung **1** → **2** intermolekular verläuft, und daß intramolekulare Prozesse nicht nennenswert beteiligt sein können. Somit stellt **3** für die Reaktion **1** → **2** weder eine Zwischenstufe noch einen Übergangszustand dar. Wäre eine Beteiligung von **3** nachgewiesen worden, so hätte dies entweder bedeutet, daß das Prinzip des apikalen Ein- und Austritts¹⁻¹¹⁾ für **1** → **2** nicht gilt, oder daß **3** eine Zwischenstufe ist, in welcher der pentakoordinierte Kohlenstoff mit TBP-Valenzgerüst zunächst die eintretende CH-Gruppe apikal trägt, und bei der die zunächst äquatoriale Sulfonatgruppe vor ihrem Austritt sich durch Permutations-Isomerisierung in den Apex begibt. Die hierfür notwendige apikal-äquatoriale Anordnung des Ringes ist bei sechs Ringgliedern energetisch ungünstig. Untersuchungen an pentakoordinierten Phosphorverbindungen haben ergeben, daß die apikal-äquatoriale Platzierung von 4- bzw. 5-gliedrigen Ringen, im Gegensatz zu 6-Ringen, energetisch erheblich günstiger ist^{6, 8, 14-16)} als eine di-äquatoriale.

Daher erscheint es uns trotz des negativen Ergebnisses der vorangehend besprochenen Studie¹³⁾ lohnend zu untersuchen, ob es analoge intramolekulare Substitutionen gibt, bei denen entsprechend isomerisierungsfähige Zwischenstufen mit apikal-äquatoralem 4- bzw. 5-Ring durchlaufen werden.

Unsere Suche nach Modellreaktionen, bei denen eine intramolekulare aliphatische nucleophile Substitution über eine Zwischenstufe mit 4-Ring ablaufen kann, führte zur Umlagerung von **4a** zu **5aa**.

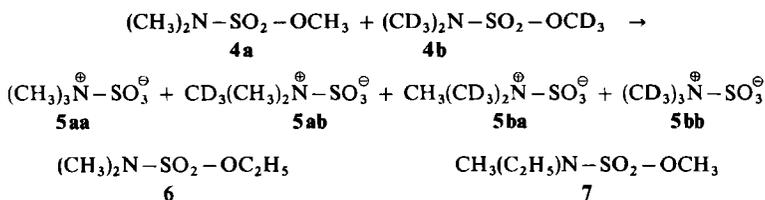
Im Jahr 1884 beobachtete *Behrend*¹⁷⁾, daß der Dimethylsulfamidssäure-methylester (**4a**) sich bereits bei Raumtemperatur spontan zum Betain **5aa** umlagert.

¹⁴⁾ P. C. Haake und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1102 (1961); E. A. Dennis und F. H. Westheimer, ebenda **88**, 3431, 3432 (1966).

¹⁵⁾ W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca und F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc. **87**, 127 (1965); W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez und C. P. Smith, ebenda **89**, 2268 (1967); R. D. Spratley, W. C. Hamilton und J. Ladell, ebenda **89**, 2272 (1967); F. Ramirez, C. P. Smith und J. F. Pilot, ebenda **90**, 6726 (1968); M. Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot und C. P. Smith, ebenda **93**, 5229 (1971); D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez und J. F. Pilot, ebenda **93**, 5236 (1971).

¹⁶⁾ F. Ramirez, I. Ugi, S. Pfohl, E. A. Tsois, J. F. Pilot, C. P. Smith, D. Marquarding, P. Gillespie und P. Hoffmann, Phosphorus **1**, 1 (1971); I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie und F. Ramirez, Acc. Chem. Res. **4**, 288 (1971); F. Ramirez und I. Ugi in V. Gold: Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, New York 1971; I. Ugi und F. Ramirez, Chem. Br. **8**, 198 (1972).

¹⁷⁾ R. Behrend, Liebigs Ann. Chem. **222**, 116 (1884).



Ziegler und Orchin¹⁸⁾ wiesen 1967 durch Kreuzungsexperimente mit **6** und **7** ohne Lösungsmittel nach, daß die Umlagerung von **4** zu **5** nicht ausschließlich durch einen intramolekularen Reaktionsmechanismus stattfinden kann.

Es erschien uns interessant, äquivalente Mengen von **4a** und **4b** in Acetonitril-Lösung der Umlagerung zu unterwerfen und hierbei die Konzentration von **4a** und **4b** zu variieren, um festzustellen, ob mehr **5aa** und **5bb** als die Kreuzungsprodukte **5ab** und **5ba** auftreten und ob das Mengenverhältnis der unterschiedlich D-markierten Produkte ggf. von der Konzentration der Ausgangsstoffe abhängt.

Es wurde gefunden, daß das Mengenverhältnis **5aa** : **5ab** : **5ba** : **5bb** nach 12 h bei 80°C sowohl bei der Anfangskonzentration $c_{0,4a} = c_{0,4b} = 0.04 \text{ M}$ als auch bei $c_{0,4a} = c_{0,4b} = 1.0 \text{ M}$ genau 1:1:1:1 beträgt. Somit läßt sich, selbst in verdünnter Lösung, nicht nachweisen, daß die Umlagerung **4** → **5** z.T. auch intramolekular verläuft und nicht ausschließlich intermolekular.

Da die Versuche in unserem Sinne ein negatives Ergebnis erbrachten, verzichteten wir auf den Nachweis, daß **5aa/5bb** unter den Versuchsbedingungen nicht interkonvertieren.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

*Dimethylsulfamidssäure-methylester (4a bzw. 4b)*¹⁷⁾: Unter Eiskühlung werden 6.0 g (41.8 mmol) Dimethylsulfamidssäure-chlorid in 8.3 ml (0.21 mol) Methanol bei 20–25°C mit 5.2 ml (41.8 mmol) 25proz. Natronlauge versetzt. Bei Neutralreaktion wird ausgeethert, die vereinigten Etherauszüge mit konz. Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt.

Das deuterierte Analogon **4b** wird analog aus deuterierten Ausgangsstoffen erhalten.

Die Destillation bei 40°C/0.1 Torr ergibt **4a** bzw. **4b** in 65% Ausb.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS als interner Standard): δ = 2.83 (6H), 3.84 ppm (3H).

C₃H₉NO₃S (139.2) Ber. C 25.89 H 6.51 N 10.06 Gef. C 25.74 H 6.47 N 9.83

C₃D₉NO₃S (148.2) Ber. C 24.30 D 12.24 N 9.44 Gef. C 24.30 D 11.90 N 9.36

Trimethylammonium-N-sulfonat (5): 557 mg (4.0 mmol) **4a** und 593 mg (4.0 mmol) **4b** werden in 100 ml trockenem Acetonitril 12 h bei 80°C gehalten. Bei 0°C wird das Lösungsmittel abgezogen und das kristallin anfallende **5** mittels MS einer quantitativen H/D-Analyse unterworfen.

¹⁸⁾ P. F. Ziegler und M. Orchin, J. Org. Chem. **33**, 443 (1968).