

## Die Stevens-Umlagerung an Benzylsuccinimid-sulfoniumsalzen – Grundlage für eine einfache Synthese von *N*-(1-Chloralkyl)succinimiden

Elmar Vilsmaier\*, Jochen Schütz und Willibald Mößel

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 4. April 1977

Bei der Stevens-Umlagerung an Benzylmethylsuccinimid-sulfoniumchlorid (**3b**) lassen sich zwei Isomere **5b** und **6b** isolieren. Durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung bei –40°C kann zusätzlich das Imidat **7b** nachgewiesen werden, das bereits ab –20°C in **5b** übergeht. Aus geeigneten Benzylsulfoniumsalzen **3d–h** lassen sich isomerenfreie Umlagerungsprodukte **5d–h** herstellen. Die Chlorolyse von **5d–h** ist ein einfaches Verfahren zur Synthese von *N*-(1-Chloralkyl)succinimiden **16**.

### The Stevens Rearrangement of Benzylsuccinimid-sulfonium Salts – Starting Point for a Simple Synthesis of *N*-(1-Chloroalkyl)succinimides

In the Stevens rearrangement of benzylmethylsuccinimid-sulfonium chloride (**3b**) two isomers **5b** and **6b** are isolated. By following the rearrangement by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy at –40°C the imidate **7b** can be shown to exist, which changes into **5b** at –20°C. Products **5d–h** without any isomers are obtained from suitable benzylsulfonium salts **3d–h**. The chlorolysis of **5d–h** is a simple procedure for the synthesis of *N*-(1-chloroalkyl)succinimides **16**.

Die Stevens-Umlagerung eines Succinimid-sulfoniumsalzes **3**<sup>1)</sup> aus *N*-Chlorsuccinimid (**1**) und einem unsymmetrischen Sulfid **2** kann über eine 1,2-Umlagerung zu den Produkten **4** und **5** bzw. über eine 2,3-Umlagerung zu den Imidaten **6** und **7** führen. Bei Methylalkylsulfiden **2a** erhält man aus **3a** nur die Verbindungen **4a** und **6a**<sup>2)</sup>. Dies bedeutet, daß die 1,2-Umlagerung und die 2,3-Umlagerung jeweils regiospezifisch verlaufen.

Im folgenden wird das Umlagerungsverhalten von Imidosulfoniumsalzen **3** aus Alkylbenzylsulfiden **2** beschrieben.

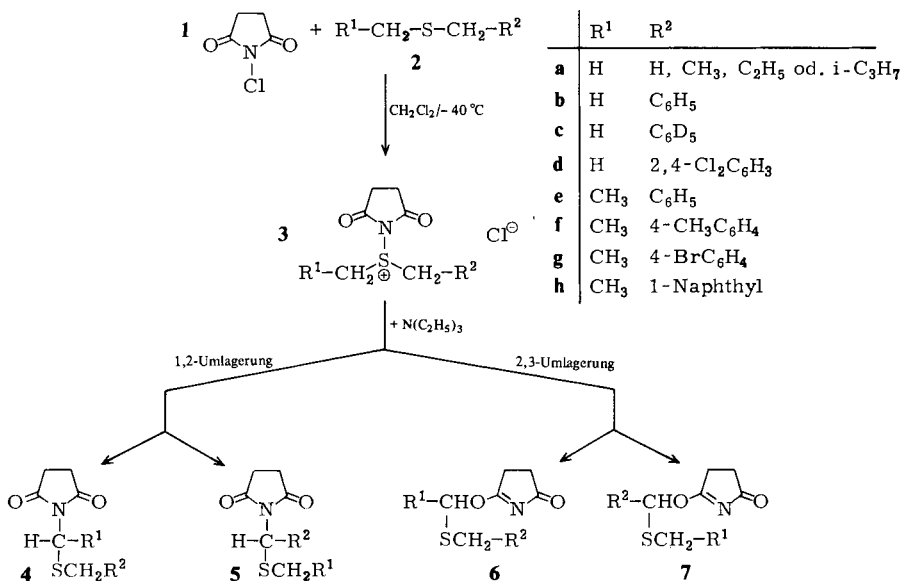
Aus der Reaktion von Imidosulfoniumsalz **3b** mit Triethylamin bei –40°C in Dichlormethan läßt sich mit 83% Ausbeute ein Umlagerungsprodukt isolieren. Zur Spaltung von Imidatstrukturen **6b** oder **7b** wird Trifluoressigsäure zugesetzt<sup>2)</sup>. Nach Destillieren im Hochvakuum erhält man mit 60% Ausbeute eine Verbindung, der auf Grund der Spektren sowie der Elementaranalyse Struktur **5b** zukommt. Daneben ist im Rohprodukt das Isomere **6b** nachweisbar (Verhältnis **5b:6b** wie 4:1). Die Identifizierung von **6b** erfolgte durch die für (Alkylthiomethoxy)pyrrolinone charakteristischen IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und die Spaltbarkeit durch Trifluoressigsäure<sup>2,3)</sup>. Wird das Rohprodukt der

<sup>1)</sup> E. Vilsmaier und J. Schütz, Publikation in Vorbereitung.

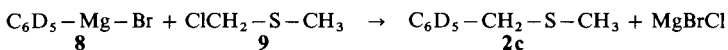
<sup>2)</sup> E. Vilsmaier, K. H. Dittrich und W. Sprügel, Tetrahedron Lett. 1974, 3601.

<sup>3)</sup> E. Vilsmaier und R. Bayer, Synthesis 1976, 46.

Umlagerung direkt im Hochvakuum destilliert, so lagert sich **6b** in **4b** um. Man erhält ein Gemisch aus **5b** und **4b** (Ausb. 68%), das die gleiche Elementaranalyse zeigt wie reines **5b**.



Nachdem ein Imidat **7b** wegen des  $\alpha$ -ständigen Phenylrestes wesentlich instabiler sein könnte als **6a** oder **6b**, wurde die Umlagerung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Differenz der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zwischen den O,S- und den N,S-Acetal-H-Atomen der Verbindungen **6a** bzw. **6b** und **4a** bzw. **4b** beträgt im allgemeinen 1 ppm<sup>2)</sup>. Im Falle von **7b** wäre dieses Signal durch die Absorption der Aromaten-H-Atome verdeckt. Aus diesem Grunde wurde die Umlagerung an dem Salz **3c** mit einem Pentadeuteriophenylrest bei  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das hierzu notwendige **2c** läßt sich aus (Chlormethyl)methylsulfid (**9**) und Pentadeuteriophenylmagnesiumbromid (**8**) herstellen (analog Lit. <sup>4)</sup>).



Bei der Umlagerung von **3c** mit NEt<sub>3</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei  $-40^\circ\text{C}$  findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulett-Signalaare jeweils im Verhältnis 3:1 bei  $\delta = 6.20$  und  $\delta = 2.1$  (Paar A) bzw.  $\delta = 7.3$  und  $\delta = 2.15$  (Paar B). Wegen der Übereinstimmung der  $\delta$ -Werte des Signalaars A mit dem SCH<sub>3</sub>- und Methinsignal von **5b** (s. Tab. 1) ordnen wir diese Signale **5c** zu. Bei Temperaturerhöhung auf  $0^\circ\text{C}$  verschwindet das zweite Signalaar B, während gleichzeitig die Intensität des ersten Signalaars A für **5c** zunimmt. Wir ordnen daher dem Signalaar B die Struktur **7c** zu. Bei  $-20^\circ\text{C}$  läßt sich der Übergang von **7c** in **5c** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch verfolgen; die Halbwertszeit beträgt 6 min (Ausgangskonzentration an **7c** ca. 0.2 mol/l). Bei  $-40^\circ\text{C}$  ist jedoch das gefundene Verhältnis der Umlagerungsprodukte **5c**:**6c**:**7c** wie 2:1:2 über 15 min konstant. Da

<sup>4)</sup> H. Böhme, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1610 (1936).

die Stevens-Umlagerung an **3b** bzw. **3c** in weniger als 1 min vollständig abgelaufen ist, entspricht dieses Produktverhältnis einer kinetisch kontrollierten Reaktion. In Tab. 1 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und zum Teil die IR-Daten aufgeführt.

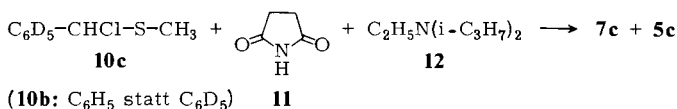
Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten der Isomeren **4b**, **5b**, **6b** und **7c** (entspricht **7b**)

Verbindung	δ-Werte, CDCl <sub>3</sub> , TMS als innerer Standard				ν <sub>C=O</sub> (cm <sup>-1</sup> ) (KBr)	ν <sub>C=N</sub>
	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>2</sub> Ph	SCHPh	SCH <sub>2</sub> N SCH <sub>2</sub> O		
<b>4b</b>	—	3.80	—	4.42 <sup>a)</sup>	1710–1720	
<b>6b</b>	—	3.90	—	5.50 <sup>a)</sup>		1570
<b>5b</b>	2.1	—	6.20	—	1710–1720	
<b>7c</b> <sup>b)</sup>	2.15	—	7.30	—	—	—

<sup>a)</sup> Vgl. Lit. <sup>2)</sup>.

<sup>b)</sup> Wegen der schnellen Umwandlung in **5c** konnte ein IR-Spektrum von **7c** bisher nicht erhalten werden.

Als Nebenprodukte der Umlagerung von **3b**, **c** erhält man zu ca. 5% das Chlorsulfid **10b** bzw. **10c** und Succinimid (**11**); zusätzlich treten noch Benzylchlorid und *N*-Methylthiosuccinimid (jeweils ca. 10%) aus einer Spaltung von **3b** bzw. **3c** auf<sup>1)</sup> (vgl. Lit. <sup>5)</sup>). Oberhalb 0°C zerfällt **3b** bzw. **3c** überwiegend in Succinimid (**11**) und (α-Chlorbenzyl)methylsulfid (**10b** bzw. **10c**)<sup>6)</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß bei –30°C das sehr reaktive **10c** mit **11** in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (**12**) in **7c** und **5c** übergeht (Verhältnis **7c**:**5c** ca. 4:1; Konzentrationen an **10c**, **11** und **12** je ca. 0.2 mol/l; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel).



Bei –80°C läßt sich ein Entstehen von **7c** oder **5c** aus **10c**, **11** und **12** innerhalb von 30 min nicht feststellen. Andererseits sind **7c** und **5c** auch bei –80°C aus **3c** und **12** innerhalb von 3 min vollständig gebildet (Verhältnis **7c**:**5c** ca. 1:1; Konzentration an **3c** und **12** ca. 0.2 mol/l in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Das beweist, daß **7c** und **5c** aus **3c** und **12** über eine direkte Stevens-Umlagerung und nicht über eine Zwischenstufe **10c** entstanden sind.

Die Stevens-Umlagerung an **3** wird durch Abspaltung eines zum Schwefel α-ständigen Protons eingeleitet. Bei genügend großen Aciditätsunterschieden der Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen in **3** sollte auch bei Benzylsulfoniumsalzen **3** eine regiospezifische Umlagerung möglich sein. Dies kann durch elektronenziehende Substituenten im Benzylrest oder durch eine Sulfonium-Ethylgruppe statt einer Methylgruppe in **3** erreicht werden. Da sich oberhalb 0°C das entstehende **7** in **5** umlagert, hat man in der Stevens-Umlagerung von Benzylsulfoniumsalzen **3** eine einfache Synthesemöglichkeit für die Verbindungen **5**. In Tab. 2 sind die so isomerenfrei dargestellten Verbindungen **5d**–**h** aufgeführt.

<sup>5)</sup> G. E. Wilson jr. und M. G. Huang, J. Org. Chem. **35**, 3002 (1970).

<sup>6)</sup> D. L. Tuleen und T. B. Stephens, J. Org. Chem. **34**, 31 (1969).

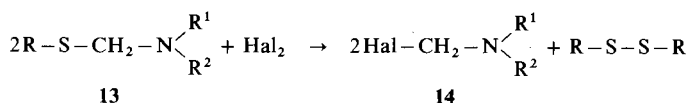
Tab. 2. *N*-[Aryl(alkylthio)methyl]succinimide **5** aus der Stevens-Umlagerung von Imidosulfoniumsalzen **3**

<b>5</b>	Ausb. (%) <sup>a)</sup>	IR	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS innerer Standard), δ-Werte				weitere Signale
		$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> ) ( <b>5d, e</b> LiBr, <b>5f-h</b> Nujol)	SCHN (s)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - (s)	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> bzw. SCH <sub>3</sub>	Aryl-H	
<b>d</b>	62	1710, 1775	6.42	2.68	2.18 (s)	7.2–8.1 (m)	–
<b>e</b>	80	1705, 1775	6.33	2.7	1.3 (t), 2.6 (q)	7.2–7.7 (m)	–
<b>f</b>	74	1705, 1775	6.13	2.6	1.3 (t), 2.55 (q)	7.0–7.5 (AA'BB')	2.35 (s, 3H)
<b>g</b>	75	1710, 1775	6.13	2.63	1.3 (t), 2.6 (q)	7.4 (s)	–
<b>h</b>	74	1700, 1770	6.95	2.45	1.25 (t), 2.6 (q)	7.3–8.3 (m)	–

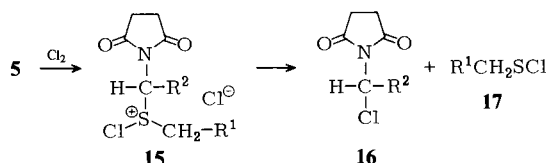
<sup>a)</sup> Bezogen auf eingesetztes **1**.

Die Strukturen von **5d–h** folgen aus den <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren, zum Teil aus den Massenspektren sowie den Elementaranalysen.

*N,S*-Acetale **13** und *N,N*-Acetale (Aminale) lassen sich durch Halogene zu (1-Halogenalkyl)dialkylaminen **14** spalten <sup>7, 8)</sup>.



Wir fanden, daß die aus der Stevens-Umlagerung von Succinimidofulfoniumsalzen **3** zugänglichen Verbindungen **5a** bzw. **5d–h** ebenfalls mit Chlor reagieren. Mit äquimolaren Mengen Chlor entstehen bei 0°C quantitativ die *N*-(1-Chloralkyl)succinimide **16** und die Sulfonylchloride **17**. Wir nehmen an, daß aus Cl<sub>2</sub> und **5** ein Chlorsulfoniumsalz **15** entsteht, das in das Sulfonylchlorid **17** und über ein resonanzstabilisiertes Carbenium-Ion zu **16** zerfällt. Dabei sollte die Stabilisierung dieses Carbenium-Ions der Grund für die extrem leichte Spaltbarkeit von **15** und die beobachtete Regiospezifität der Spaltung sein (vgl. Lit. <sup>9, 10)</sup>).



Die Strukturen von **16** folgen aus den Spektren und den Elementaranalysen. Die Charakterisierung von **17** erfolgte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch Zumischen von authenti-

<sup>7)</sup> H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **96**, 604 (1963).

<sup>8)</sup> H. Böhme, E. Mundlos und O. E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2003 (1957).

<sup>9)</sup> G. E. Wilson jr., J. Am. Chem. Soc. **87**, 3785 (1965); G. E. Wilson und M. G. Huang, J. Org. Chem. **41**, 966 (1976).

<sup>10)</sup> K. C. Schreiber und V. P. Fernandez, J. Org. Chem. **26**, 2478 (1961).

schen<sup>11, 12)</sup> Verbindungen bzw. Überführen in ein Disulfid. Die erhaltenen Verbindungen **16** sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. *N*-(1-Chloralkyl)succinimide **16** durch Chlorolyse von **5**

16 <sup>a)</sup>	R <sup>2</sup>	IR	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , TMS innerer Standard), δ-Werte		
		ν <sub>C=O</sub> (cm <sup>-1</sup> ) (Nujol)	NCHCl (s)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - (s)	Aryl-H
<b>a</b>	H	1780, 1720	5.2	2.8	—
<b>d</b>	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	1780, 1720	7.2	2.7	7.3–8.2 (m, 3H)
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1780, 1715	7.0	2.7	7.2–7.7 (m, 5H)
<b>f</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1780, 1710	7.0	2.7	7.1–7.6 (AA'BB', 4H) <sup>b)</sup>
<b>g</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1785, 1720	7.0	2.7	7.5 (s, 4H)
<b>h</b>	1-Naphthyl	1780, 1710	7.8	2.7	7.3–8.5 (m, 7H)

<sup>a)</sup> Die Ausbeute, bezogen auf **5**, ist quantitativ.

<sup>b)</sup> CH<sub>3</sub>-Signal: 2.3 (s).

Insgesamt bietet sich durch die Stevens-Umlagerung der Succinimid-sulfoniumsalze **3** und die Chlorolyse der hier erhaltenen Verbindungen **5** eine einfache Methode zur Synthese von *N*-(1-Chloralkyl)succinimiden **16**. Die hierfür notwendige Regiospezifität der Stevens-Umlagerung läßt sich durch den Einsatz spezieller Sulfide **2** erreichen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen und die Gewährung eines Stipendiums an W. M. zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung und Umlagerungen der Succinimid-sulfoniumsalze **3** sowie die Chlorolyse der Verbindungen **5** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß (Stickstoff als Schutzgas) in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-C-60H (Tiefemperaturmessungen) und JNM-PMX 60 der Fa. Jeol (δ-Skala, Tetramethylsilan innerer Standard; soweit nicht anders angegeben, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>). — IR-Spektren: Accu-Lab 3 (Fa. Beckman). — Massenspektren: Atlas CH-4-Spektrometer (Varian). — Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. — *N*-Chlorsuccinimid und Pentadeuteriobrombenzol waren Handelsprodukte.

*Darstellung der Sulfide 2:* Nach einer allgemeinen Vorschrift<sup>13)</sup> werden die Sulfide **2b** und **2d**—**h** aus KOH, Methyl- bzw. Ethylmercaptan und Arylalkylchlorid (jeweils 0.25 mol) bei 0°C in Methanol (100 ml) hergestellt. Die Siedepunkte der Verbindungen **2b**<sup>13)</sup>, **2e**<sup>6)</sup> und **2h**<sup>14)</sup> stimmen mit den jeweiligen Literaturwerten überein; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren geben die erwarteten Werte.

(2,4-Dichlorphenylmethyl)methylsulfid (**2d**): Sdp. 71–72°C/0.1 Torr, Ausb. 82%. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.1–7.3 (m, 3H), 3.7 (s, 2H), 1.93 (s, 3H).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S (207.0) Ber. C 46.38 H 3.86 Gef. C 46.37 H 3.57

Ethyl(4-methylphenylmethyl)sulfid (**2f**): Sdp. 86–87°C/1.2 Torr, Ausb. 63%. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.8–7.2 (AA'BB', 4H), 3.6 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.25 (q, 2H), 1.15 (t, 3H).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S (166.3) Ber. C 72.23 H 8.49 Gef. C 72.25 H 8.24

<sup>11)</sup> H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch und K. E. Kling, Chem. Ber. **83**, 87 (1950).

<sup>12)</sup> H. Brintzinger und M. Langheck, Chem. Ber. **86**, 557 (1953).

<sup>13)</sup> H. Böhme und W. Krause, Chem. Ber. **82**, 426 (1949).

<sup>14)</sup> P. Mamalis, J. Chem. Soc. **1960**, 4747.

(4-Bromphenylmethyl)ethylsulfid (**2g**): Sdp. 145–148°C/15 Torr, Ausb. 70%. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.0-7.55$  (AA'BB', 4H), 3.6 (s, 2H), 2.4 (q, 2H), 1.2 (t, 3H).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>BrS (231.2) Ber. C 46.76 H 4.80 Gef. C 46.50 H 4.72

Methyl[(pentadeuteriophenyl)methyl]sulfid (**2c**): Aus 10 g (63.7 mmol) Pentadeuteriobrombenzol und 1.55 g Magnesium in 50 ml Ether erhält man mit 3.43 ml (63.7 mmol) (Chlormethyl)methylsulfid 4.1 g (46%) **2c** (Analogvorschrift nach Lit.<sup>4)</sup>); Sdp. 105°C/15 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.7$  (s, 2H), 2.0 (s, 3H).

C<sub>8</sub>D<sub>5</sub>H<sub>5</sub>S (143.3) Ber. C 67.07 Gef. C 67.37

Stevens-Umlagerung an den Imidosulfoniumsalzen **3b-h**: Allgemeine Vorschrift: Eine auf -40°C gekühlte Lösung von 2.7 g (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (**1**) in 30 ml Dichlormethan versetzt man mit 20 mmol Sulfid **2**, läßt 10 min bei -40°C rühren und tropft anschließend langsam 2.8 ml (20 mmol) Triethylamin zu. Unter weiterem Rühren läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Ether versetzt.

Isomergemisch aus *N*-[(Methylthio)phenylmethyl]succinimid (**5b**) und *N*-(Phenylmethylthio)methylsuccinimid (**4b**): Mit 2.76 g (20 mmol) Methyl(phenylmethyl)sulfid. Die Ether-Suspension wird filtriert und der Ether i. Vak. bei Raumtemp. entfernt. Der Rückstand (3.9 g) stellt ein Gemisch von **5b** und **6b** dar; IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum s. Tab. 1. Nach Destillieren im rotierenden Kugelrohr bei 110–115°C/0.1 Torr erhält man ein Gemisch von **4b** und **5b**, 3.2 g (68%). IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum s. Tab. 1; weitere <sup>1</sup>H-NMR-Signale: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\delta = 7.1-7.6$ ; -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>- von **4b** 2.43 (s), von **5b** 2.57 (s).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (235.3) Ber. C 61.28 H 5.53 N 5.96 Gef. C 61.11 H 5.50 N 5.89

**5b**: Ansatz wie vorstehend. Das Filtrat der Ether-Suspension wird mit 1.14 g (10 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. wird der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Hochvak. destilliert. 2.8 g **5b** (60%), Schmp. 58°C, Sdp. 110 bis 115°C/0.1 Torr. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum s. Tab. 1; weitere Signale:  $\delta = 7.1-7.6$  (m, 5H), 2.57 (s, 4H). — Massenspektrum: M<sup>+</sup> *m/e* = 235.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (235.3) Ber. C 61.28 H 5.53 N 5.96 Gef. C 61.38 H 5.63 N 5.88

*N*-[(Methylthio)(pentadeuteriophenyl)methyl]succinimid (**5c**): Ansatz mit 5.0 mmol (0.67 g **1**; 0.7 g Methyl[(pentadeuteriophenyl)methyl]sulfid; 0.70 ml NEt<sub>3</sub>); Aufarbeitung wie bei **5b**. Ausb. 0.75 g (54%), Sdp. 110–115°C/0.1 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: Signale wie bei **5b**, jedoch keine Absorption im Aryl-H-Bereich (7.1–7.6).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>D<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>S (240.4) Ber. C 59.97 N 5.83 Gef. C 59.73 N 5.71

*N*-[(Alkylthio)arylmethyl]succinimide **5d-h**: Zur Ether-Suspension gibt man 50 ml Wasser und 1 g Natriumhydrogencarbonat, schüttelt kräftig durch und trennt die Etherphase ab. Nach Trocknen mit wenig Calciumchlorid wird der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Hochvak. destilliert oder aus wenig Ethanol umkristallisiert (s. Tab. 4, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Tab. 2).

*N*-(1-Chloralkyl)succinimide **16**. — Allgemeine Vorschrift: In 10 ml Tetrachlormethan löst man 10 mmol **5** und gibt bei 0°C 10 mmol (7.95 ml) einer Chlor-Tetrachlormethan-Lösung (88 mg Cl<sub>2</sub> pro ml CCl<sub>4</sub>) zu. Nach 2 h Rühren wird unter Feuchtigkeitsausschluß CCl<sub>4</sub> zusammen mit dem Sulfonylchlorid **17** i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abgezogen. Der Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Die erhaltenen Verbindungen **16** sind feuchtigkeitsempfindlich. Ausbeuten quantitativ (s. Tab. 5, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Tab. 3).

Charakterisierung der mitenstandenen Sulfonylchloride **17**: Das abgezogene Gemisch aus CCl<sub>4</sub> und Sulfonylchlorid aus der Herstellung von **16** wird in einer Kühlfalle aufgefangen. <sup>1</sup>H-NMR-

spektroskopisch läßt sich in der  $\text{CCl}_4$ -Lösung Methansulfonylchlorid ( $\delta = 2.85$  s) bzw. Ethansulfonylchlorid ( $\delta = 1.5$  t, 3H; 3.1 q, 2H) durch Zumischen authentischer Verbindungen<sup>11,12</sup> nachweisen. Zur Überführung der Sulfonylchloride in die Disulfide gibt man zur Sulfonylchlorid-Lösung in  $\text{CCl}_4$  0.62 g (10 mmol) Ethylmercaptan, läßt 1h bei Raumtemp. stehen und destilliert.

Tab. 4. *N*-[(Alkylthio)arylmethyl]succinimide **5d–h**

-succinimid	<b>2</b> (g)	<b>5</b> g (%)	Sdp. (°C/ 0.1 Torr) Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
<i>N</i> -[(2,4-Dichlorphenyl)(methylthio)methyl]- ( <b>5d</b> )	4.14 <b>2d</b>	3.8 (62%)	145–150 104	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (304.0)	Ber. 47.37 Gef. 47.15	3.62 3.74	4.61 4.59
<i>N</i> -[(Ethylthio)phenylmethyl]- ( <b>5e</b> )	3.04 <b>2e</b>	4.0 (80%)	150–160 59	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (249.3)	Ber. 62.62 Gef. 62.41	6.06 5.87	5.62 5.29
<i>N</i> -[(Ethylthio)(4-methylphenyl)methyl]- ( <b>5f</b> )	3.32 <b>2f</b>	3.9 (74%)	155–160 64	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (263.4)	Ber. 63.85 Gef. 64.05	6.51 6.52	5.32 5.16
<i>N</i> -[(4-Bromphenyl)(ethylthio)methyl]- ( <b>5g</b> )	4.62 <b>2g</b>	4.9 (75%)	160–165 76–78	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}$ (328.3)	Ber. 47.57 Gef. 47.33	4.30 4.27	4.26 3.91
<i>N</i> -[(Ethylthio)(1-naphthyl)methyl]- ( <b>5h</b> )	4.04 <b>2h</b>	4.4 (74%)	— 124 <sup>a)</sup>	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (299.4)	Ber. 68.20 Gef. 67.88	5.72 5.57	4.68 4.58

<sup>a)</sup> Aus Ethanol umkristallisiert.

Tab. 5. *N*-(1-Chloralkyl)succinimide **16**

-succinimid	<b>5</b> (g)	<b>16</b> g (%)	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
<i>N</i> -(Chlormethyl)- ( <b>16a</b> )	1.6 <sup>a)</sup>	1.4 (95%)	66–68/ 0.1 <sup>b)</sup>	$\text{C}_5\text{H}_6\text{ClNO}_2$ (147.6)	Ber. 40.70 Gef. 41.06	4.10 4.22	9.49 9.68
<i>N</i> -[Chlor(2,4-dichlorphenyl)methyl]- ( <b>16d</b> )	3.0	2.9 (99%)	120–122/ 0.1 75	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (292.6)	Ber. 45.16 Gef. 45.32	2.75 2.73	4.79 4.53
<i>N</i> -(Chlorphenylmethyl)- ( <b>16e</b> )	2.5	2.2 (98%)	108–110/ 0.1	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ (223.7)	Ber. 59.07 Gef. 59.54	4.50 4.46	6.26 6.10
<i>N</i> -[Chlor(4-methylphenyl)methyl]- ( <b>16f</b> )	2.6	2.3 (97%)	118–120/ 0.1 70	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (237.7)	Ber. 60.64 Gef. 60.77	5.09 5.13	5.89 5.92
<i>N</i> -[(4-Bromphenyl)chlormethyl]- ( <b>16g</b> )	3.3	2.9 (96%)	143–145/ 0.2	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrClNO}_2$ (302.6)	Ber. 43.67 Gef. 43.56	3.00 2.95	4.63 4.60
<i>N</i> -[Chlor(1-naphthyl)methyl]- ( <b>15h</b> )	3.0	2.7 (99%)	— 113 <sup>c)</sup>	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (273.7)	Ber. 65.82 Gef. 65.47	4.42 4.50	5.12 4.96

<sup>a)</sup>  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}^2$ .

<sup>b)</sup> Lit.<sup>15)</sup>; 158–160°C/12 Torr.

<sup>c)</sup> Aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

<sup>15)</sup> T. M. Voronkina, J. T. Strukov und M. F. Shostakovskii, Zh. Obshch. Khim. **32**, 2097 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 5630 (1963)].

*Ethylmethyldisulfid*: 0.84 g (78%), Sdp. 133–135°C/760 Torr (Lit.<sup>12</sup>) 135°C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.30$  (t, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.65 (q, 2H).

*Diethyldisulfid*: 1.0 g (82%), Sdp. 44–46°C/11 Torr (Lit.<sup>12</sup>) 46°C/11 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.25$  (t, 3H), 2.62 (q, 2H).

*Umsetzungen von 3c bzw. 10c im <sup>1</sup>H-NMR-Maßstab*: In einem trockenen und unter Stickstoffatmosphäre stehenden Meßröhrchen werden 20 mg (0.15 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (**1**) in 0.3 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Das Meßröhrchen wird durch einen Stopfen mit eingepaßter Gummimembran verschlossen. Dadurch können die jeweiligen Reagenzien mit einer Mikroliterspritze in die von außen gekühlte Lösung gegeben werden, ohne daß Feuchtigkeit zutrifft. Zur Herstellung und Umlagerung von **3c** werden 19.5  $\mu$ l (0.15 mmol) Methyl[(pentadeuteriophenyl)methyl]sulfid (**2c**) und 20.8  $\mu$ l (0.15 mmol) Triethylamin bzw. 25.8  $\mu$ l (0.15 mmol) Ethyldiisopropylamin (**12**) bei –40 bzw. –80°C zugegeben. Aus **1** und **2c** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Zusammenmischen bei –40°C und Erwärmen auf Raumtemp.) erhält man so ein äquimolares Gemisch aus Succinimid (**11**) und dem Chlorsulfid **10c** (analog Lit.<sup>6</sup>). <sup>1</sup>H-NMR: **11**:  $\delta = 2.7$  (s). **10c**: Methin-H 6.05; SCH<sub>3</sub> 2.3 (jeweils s). Das Gemisch aus **11** und **10c** wird mit 19.5  $\mu$ l (0.15 mmol) Ethyldiisopropylamin bei –80 bzw. –30°C umgesetzt.

[114/77]