

## Intramolekulare Substitution von Sulfensäure-allylestern

Reinhard W. Hoffmann\* und Siegfried Goldmann

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

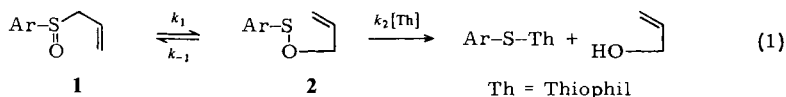
Eingegangen am 14. November 1977

Die Sulfoxide **8a, b** und **13a, b** besitzen einen „eingebauten“ Mechanismus zur Selbsterstörung: Sobald eine an sich reversible [2,3]-sigmatrope Umlagerung zu den Sulfensäureestern **14a, b** bzw. **17a, b** eintritt, folgt eine rasche Spaltung des Moleküls durch intramolekulare thiophile Substitution unter Freisetzung von Allylalkohol.

### Intramolecular Thiophilic Substitution on Allyl Sulfenates

The sulfoxides **8a, b** and **13a, b** possess a mechanism for self-destruction: As soon as a [2,3]-sigmatropic rearrangement to the sulfenates **14a, b** and **17a, b**, respectively, occurs, which is otherwise reversible, a rapid cleavage of the molecule ensues by intramolecular thiophilic substitution liberating allyl alcohol.

Mislow<sup>1)</sup> fand, daß Allylsulfoxide (**1**) über eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung mit Sulfensäureallylestern (**2**) im Gleichgewicht stehen. Vereinzelt Beobachtungen<sup>2)</sup> zeigten, daß sich der Sulfensäureester aus dem Gleichgewicht heraus mit thiophilen Reagenzien zu Allylalkoholen spalten läßt. Evans<sup>3)</sup> erkannte darin eine präparative Methode zur Darstellung von Allylalkoholen, die rasch breite Anwendung fand<sup>4)</sup>.



Als Thiophile wurden verwendet: KOTBu/tBuOH<sup>2a)</sup>, Alkohole<sup>2c)</sup>, Mercaptane<sup>2c)</sup>, sekundäre Amine<sup>2b, 2c, 4d, 5)</sup>, Pyridin<sup>6)</sup>, tertiäre Amine<sup>4a)</sup>, Thiophenolat<sup>4b, 4f, 5)</sup>, LiBH<sub>3</sub>CN<sup>5)</sup>, Phosphorigsäure-triamide<sup>5)</sup> und Trialkylphosphite<sup>3, 4c, 4e, 4g, 5)</sup>. Bei Substanzen, bei denen mit derartigen

<sup>1)</sup> P. Bickart, F. W. Carson, J. Jacobus, E. G. Miller und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4869 (1968).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> D. E. O'Connor und W. I. Lyness, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3840 (1964); Fußnote 22. — <sup>2b)</sup> D. J. Abbott und C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. **1969**, C 818. — <sup>2c)</sup> L. Horner und V. Binder, Liebig's Ann. Chem. **757**, 33 (1972).

<sup>3)</sup> D. A. Evans, G. C. Andrews und C. L. Sims, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4956 (1971); D. A. Evans und G. C. Andrews, Acc. Chem. Res. **7**, 147 (1974).

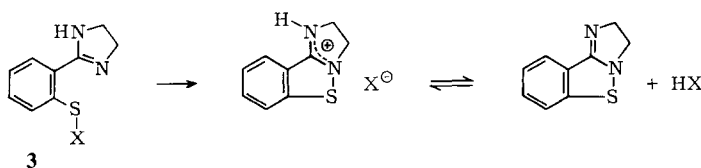
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> D. A. Evans, C. A. Bryan und C. L. Sims, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2891 (1972). — <sup>4b)</sup> P. A. Grieco und R. S. Finkelhor, J. Org. Chem. **38**, 2245 (1973). — <sup>4c)</sup> D. A. Evans, G. C. Andrews, T. T. Fujimoto und D. Wells, Tetrahedron Lett. **1973**, 1389. — <sup>4d)</sup> D. A. Evans, T. C. Crawford, T. T. Fujimoto und R. C. Thomas, J. Org. Chem. **39**, 3176 (1974). — <sup>4e)</sup> J. G. Miller, W. Kurz, K. G. Untch und G. Stork, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6774 (1974). — <sup>4f)</sup> B. M. Trost und J. L. Stanton, ebenda **97**, 4018 (1975). — <sup>4g)</sup> K. Kondo, T. Umemoto, Y. Takahatake und D. Tunemoto, Tetrahedron Lett. **1977**, 113.

<sup>5)</sup> D. A. Evans und G. C. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3672 (1972).

<sup>6)</sup> H. Kosugi, H. Uda und S. Yamagiwa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 192.

Reagenzien Nebenreaktionen eintraten, bewährte sich ein wäßriger Phosphatpuffer<sup>7)</sup> als Thiophil. Ja selbst durch feuchtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>8)</sup> oder Chlorid<sup>9)</sup> ließ sich eine derartige Spaltung bewerkstelligen. Je nach Reaktivität des eingesetzten Thiophils ist in der Reaktionsfolge (1) der zweite Schritt rascher oder langsamer als die Gleichgewichtseinstellung des ersten Schrittes<sup>5)</sup>. Will man die Reaktion zur Gewinnung optisch aktiver Allylkohole durch Chiralitätsübertragung vom Schwefel auf den Kohlenstoff ausnützen<sup>10)</sup>, dann muß der zweite Schritt rascher als die Gleichgewichtseinstellung sein, da sonst über die Rückreaktion  $2 \rightarrow 1$  Racemisierung eintritt<sup>11)</sup>. Als reaktivstes Thiophil bei den bisherigen Untersuchungen erwies sich Trimethylphosphit<sup>5)</sup>. Doch ist auch hier nicht gesichert, daß  $k_2[\text{Thiophil}]$  stets größer als  $k_{-1}$  ist. Denn im Zuge der Sulfensäureester-Spaltung mit Phosphit werden Zwischenstufen mit fünfbindigem Phosphor durchlaufen<sup>11)</sup>, so daß dieser Schritt durch sterische Hinderung verlangsamt werden kann. Im Extremfall trat bei der Umsetzung des *tert*-Butylsulfensäure-ethylesters mit Triphenylphosphit überhaupt keine Reaktion ein<sup>12)</sup>. Es ist anzunehmen, daß eine intramolekulare Reaktion über einen fünfgliedrigen Übergangszustand auch in sterisch ungünstigen Fällen rascher als die entsprechende intermolekulare Reaktion abläuft. Wir wollten deswegen intramolekulare Varianten der Sulfensäureesterspaltung realisieren.

Als Beispiel für einen intramolekularen Angriff einer thiophilen Gruppe am zweibindigen Schwefel kann die Reaktion einer Amidgruppe in **3** dienen<sup>13)</sup>.



Ein entsprechender Angriff durch Carboxylat<sup>14)</sup>, Carboxamid<sup>15)</sup>, Sulfinat<sup>14c)</sup>, Azo<sup>16)</sup> und Amin<sup>17)</sup>-Gruppen wurde wiederholt diskutiert<sup>18)</sup>. Schließlich wurde das erste Sulfen durch entsprechende Reaktion eines Alkoxids gewonnen<sup>19)</sup>.

## Darstellung der Allylsulfoxide

Um die Möglichkeit einer intramolekularen thiophilen Spaltung von Sulfensäureallylestern zu prüfen, wandten wir uns der Darstellung der Sulfoxide **8** und **13** zu: Das

<sup>7)</sup> P. R. Ortiz de Montellano und C. K. Hsu, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4215.

<sup>8)</sup> L. M. Capmau, zitiert als Fußnote <sup>31)</sup> bei M. Cinquini, S. Colonna, F. Cozzi und C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2061.

<sup>9)</sup> P. T. Lansbury und J. E. Rhodes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 21; P. T. Lansbury und R. W. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4577 (1976).

<sup>10)</sup> R. W. Hoffmann und N. Maaß, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2237.

<sup>11)</sup> L. L. Chang und D. B. Denney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 84.

<sup>12)</sup> D. H. R. Barton, G. Page und D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1466; vgl. auch T. S. Woods und D. L. Klayman, *J. Org. Chem.* **39**, 3716 (1974).

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> E. W. McClelland und L. A. Warren, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2621. — <sup>13b)</sup> H. Böshagen und W. Geiger, *Chem. Ber.* **109**, 659 (1976); dort weitere Literatur.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> J. P. Danehy und M. Y. Oester, *J. Org. Chem.* **32**, 1491 (1967). — <sup>14b)</sup> L. Field, P. M. Giles jr. und D. L. Tuleen, ebenda **36**, 623 (1971). — <sup>14c)</sup> Y. H. Khim und L. Field, ebenda **37**, 2714 (1972).

<sup>15)</sup> A. Reissert und E. Mamms, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 1308 (1928).

<sup>16)</sup> A. Burawoy, *Organic Sulfur Compounds*, N. Kharasch, Herausg., 1. Aufl., Bd. 1, S. 281, Pergamon Press, New York 1961.

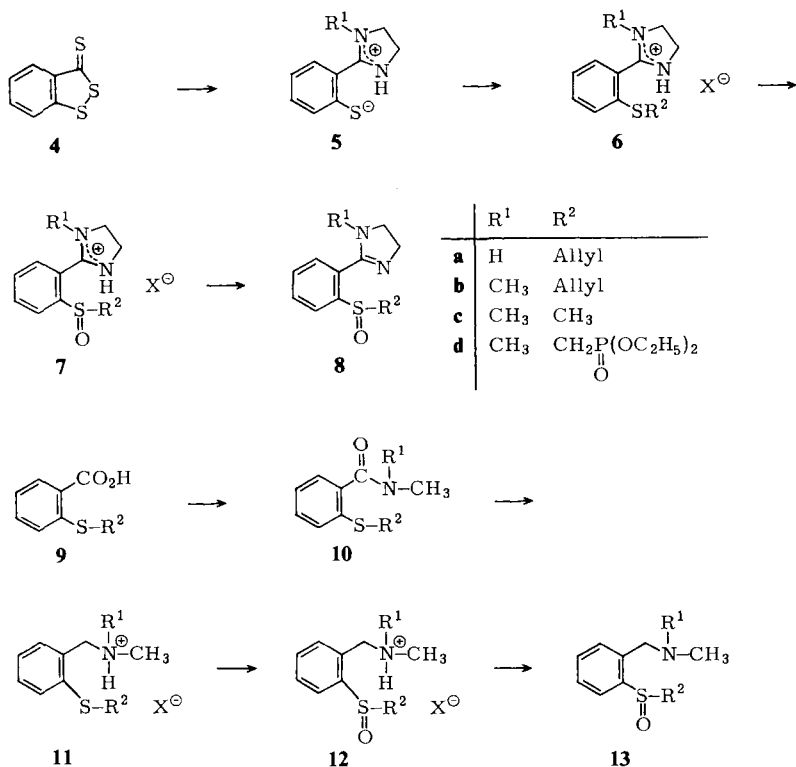
<sup>17)</sup> M. Bellas, D. L. Tuleen und L. Field, *J. Org. Chem.* **32**, 2591 (1971).

<sup>18)</sup> L. E. Overman, D. Matzinger, E. M. O'Connor und J. D. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6081 (1974); L. E. Overman und E. M. O'Connor, ebenda **98**, 771 (1976); dort weitere Literatur.

<sup>19)</sup> G. W. Astrologes und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4390 (1977).

Zwitterion **5a** ist sowohl aus 1,2-Benzodithiol-3-thion (**4**)<sup>13a, 20)</sup> wie auch aus *o*-Chlorbenzaldehyd dargestellt worden<sup>21)</sup>. **5b** erhielten wir entsprechend aus **4** und *N*-Methylethylendiamin mit 85% Ausbeute. **5b** liegt wie **5a**<sup>21)</sup> in der zwitterionischen Form vor. Charakteristisch ist das Singulett der vier Imidazolin-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die *S*-Alkylierung der Zwitterionen **5** zu **6** gelang glatt<sup>20, 21)</sup>, so auch die Umwandlung von **5b** in **6b** (X = Br) bzw. **6c** (X = I) mit je 88% Ausbeute. Im Hinblick auf weitere Umwandlungen (vgl. Lit.<sup>10)</sup>) wurde auch **6d** hergestellt.

Die Oxidation von **6** zu den Sulfoxiden **7** mit Natrium-metaperiodat wurde zunächst an **6c** (X = Br) erprobt. Dabei wurde das Salz und nicht die freie Base eingesetzt, um eine etwaige Aminoxid-Bildung zu unterbinden. Die Sulfoxide **7a–c** bzw. die Basen **8a–c** wurden so mit 79–92% Ausbeute erhalten. Die Oxidation von **6d** zu **7d** gelang weder mit NaIO<sub>4</sub> noch auf anderen Wegen<sup>22)</sup>.



Die Umwandlung von **9a**<sup>23)</sup> in **10a, b** über das Säurechlorid und die nachfolgende Lithiumalanat-Reduktion verliefen problemlos. Die Amine wurden als Hydrobromide

<sup>20)</sup> J. P. Brown, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 869.

<sup>21)</sup> H. Hagen und H. Fleig, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1994.

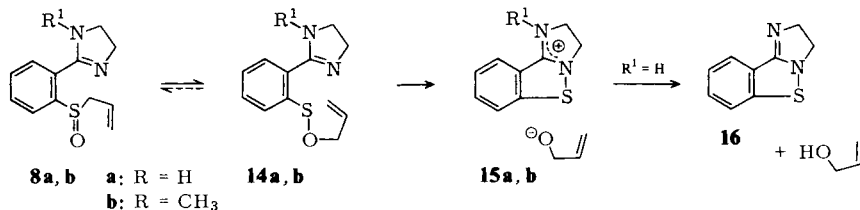
<sup>22)</sup> O. Hinsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2836 (1908); R. L. Shriner, H. C. Struck und W. J. Jorison, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2060 (1930); M. Hojo und R. Masuda, Tetrahedron Lett. **1976**, 613.

<sup>23)</sup> D. S. Tarbell und M. A. McCall, J. Am. Chem. Soc. **74**, 48 (1952).

**11a, b** isoliert, wobei allerdings **11b** nur partiell kristallisierte. Die nachfolgende Oxidation zu **12** gelang mit >95% Ausbeute.

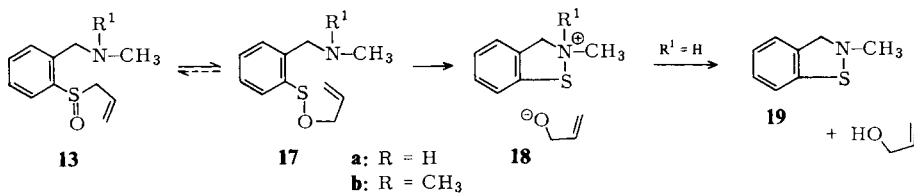
### Umlagerung und Spaltung der Sulfoxide

Beim Lösen von **8a** in Chloroform begann die langsame Isomerisierung zu **14a**, der sich eine intramolekulare Spaltung zu **16** anschloß. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur erkannte man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur noch die Signale von **16** und von Allylalkohol. Die im Molekül selbst vorhandene Falle schlägt wirkungsvoll zu:

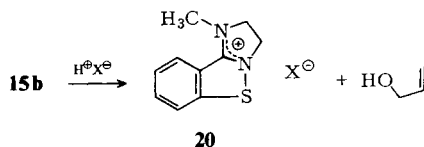


Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des mit 85% Ausbeute isolierten **16** ist solvensabhängig: in der Reaktionsmischung, d. h. in Gegenwart von Allylalkohol erscheinen die Imidazolin-Protonen als breiter Berg, während in reinem Chloroform ein AA'BB'-System erkennbar ist. Dies dürfte, wie bei anderen 3-Imino-1,2-benzisothiazolinen<sup>13b)</sup>, an einer in polaren Solventien begünstigten Heterolyse der S-N-Bindung zu einem Zwitterion und den damit verbundenen dynamischen NMR-Phänomenen beruhen.

Die „Selbsterstörung“ von **13a** in Chloroform verlief entsprechend. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entstanden quantitativ Allylalkohol und **19**, das mit 73% Ausbeute isoliert wurde.



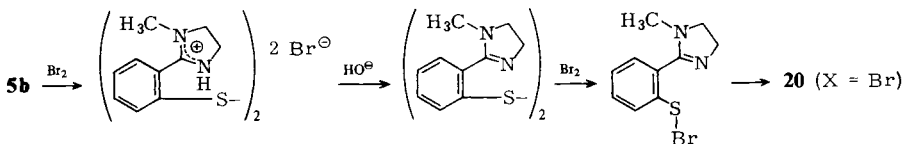
Problematischer ist die Reaktion bei **8b**. Hier kann sich das Ionenpaar **15** nicht mehr durch einfache Protonenübertragung stabilisieren. Vielmehr ist sogar mit einer Rückreaktion von **15** zu **14** zu rechnen. Die Bildung von **15** läßt sich jedoch irreversibel gestalten, wenn man das Alkoholat-Ion durch eine geeignete Protonenquelle rasch abpuffert:



Dabei muß der verwendete Puffer sauer genug sein, um das entstandene Alkoholat zu protonieren, er darf aber nicht so sauer sein, daß er das basische Amidin protoniert

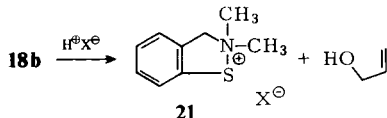
und damit den Schritt **14** → **15** vereitelt. Unsere Wahl fiel auf Malonsäure-dimethylester, der zudem die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion nicht beeinträchtigt.

In einer Lösung äquimolarer Mengen von **8b** und Malonester in CCl<sub>4</sub> entstand über 8 Tage quantitativ Allylalkohol. Dabei konnte das zweite erwartete Produkt, das Benzisothiazolium-Salz **20**, nicht gewonnen werden. Um Informationen über die Eigenschaften von **20** zu gewinnen, wurde **20** (X = Br) aus **5b** über das Disulfid hergestellt.



**20** (X = Br) erwies sich als sehr hygroskopisch und zersetzte sich auf Feuchtigkeitszutritt. Vermutlich erleidet **20** wie ähnliche Systeme<sup>13b, 19)</sup> eine hydrolytische Disproportionierung. Insofern dürfte **20** mit X = CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> leicht Folgereaktionen eingehen, die hier nicht interessieren.

Die analoge Situation existiert bei der Spaltung von **13b**. Auch hier läßt sich das Ionenpaar **18b** durch zugesetzten Malonester abfangen<sup>24)</sup>. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entstand wiederum quantitativ Allylalkohol. Die Folgeprodukte von **21** wurden nicht weiter untersucht.



Ein Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die Erwartung, daß die intramolekulare thiophile Spaltung der Sulfensäure-allylester **14** und **17** rascher eintritt als die Rückreaktion von **14** zu **8** bzw. von **17** zu **13**. In diesem Fall wäre der Schritt **8** → **14** bzw. **13** → **17** geschwindigkeitsbestimmend. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Zersetzungen von **13a** und **8a** und auch die von **13b** und **8b** in Gegenwart von Malonester qualitativ gleich schnell verlaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also trotz möglicher Substituenteneffekte<sup>26)</sup> nicht von der Natur der unterschiedlichen thiophilen Gruppen ab, so daß der Schritt der [2,3]-sigmatropen Umlagerung **1** → **2** geschwindigkeitsbestimmend sein dürfte, an dem die *ortho*-ständige thiophile Gruppe nicht beteiligt ist.

Der Beweis dafür konnte folgendermaßen erbracht werden: **13b** ist ein chirales Molekül; der Sulfensäureester **17** ist achiral. Jeder Schritt **13b** → **17** führt zum Verlust der optischen Aktivität, aber erst der Schritt **17** → **18** oder **18** → **19** erbringt das Zerfallsprodukt Allylalkohol. Ein Vergleich der Geschwindigkeit des Verlusts an optischer Aktivität mit der Bildungsgeschwindigkeit des Allylalkohols muß offenbaren, ob eine nennenswerte Rückreaktion **17** → **13** eintritt.

<sup>24)</sup> Bei analogen Reaktionen an anderen Derivaten von **13** bewährte sich auch Dimethylammoniumchlorid als heterogener Puffer in CHCl<sub>3</sub><sup>25)</sup>.

<sup>25)</sup> R. W. Hoffmann und S. Goldmann, unveröffentlicht.

<sup>26)</sup> R. Tang und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2100 (1970).

Der (-)-Antipode von **13b** ließ sich leicht durch Kristallisation der (+)-Campher-sulfonate **12b** ( $X = C_{10}H_{15}O_4S$ ) gewinnen. (-)-**13b** von  $[\alpha]_D^{25} = -277^\circ$  war laut  $^1H$ -NMR-Spektrum in Gegenwart von  $Eu(TFC)_3$ <sup>27)</sup> zu mindestens 90% optisch rein.

Die Kinetik des Zerfalls von **13b** in Gegenwart von Malonester wurde bei 25°C in Chloroform  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Man fand über zwei Halbwertszeiten einen Zerfall nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit  $k_{Zerf.} = 3.25 \pm 0.10 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ . Parallel dazu wurde bei 25°C der Verlust der optischen Aktivität verfolgt, der über zwei Halbwertszeiten einem Zeitgesetz 1. Ordnung entsprach:  $k_a = 3.28 \pm 0.03 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ .

Da beim Verlust der optischen Aktivität der Schritt **13b**  $\rightarrow$  **17b** geschwindigkeitsbestimmend ist, zeigt die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten, daß derselbe Schritt **13b**  $\rightarrow$  **17b** auch beim Zerfall geschwindigkeitsbestimmend ist. Daraus folgt, daß der intramolekulare thiophile Angriff, wie erhofft, rascher als die Rückreaktion **17**  $\rightarrow$  **13** eintritt. Diese Aussage gilt zunächst nur für das untersuchte System **13b**. Aber auch an einem anderen Derivat von **13**, dessen Spaltung zu einem sekundären Allylalkohol führt, fanden wir inzwischen eine hohe optische Induktion im erhaltenen Alkohol<sup>25)</sup>.

Die hier vorgelegten Ergebnisse machen deutlich, daß bei den Verbindungen **8** und **13** der beabsichtigte Selbstzerstörungseffekt zum Tragen kommt. Auf eine langsame – sonst reversible und nicht direkt erkennbare – [2,3]-sigmatrope Umlagerung folgt eine rasche Spaltung des Moleküls durch eine intramolekulare thiophile Substitution.

Unser Dank gilt Herrn Dr. H. Hagen (BASF AG) und Herrn Dr. H. Böshagen (Bayer AG) für die wiederholte Bereitstellung zahlreicher Chemikalien. Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt, dem S. G. besonders für ein Promotionsstipendium dankt. Weiterhin möchten wir Frau S. Schulz für die geschickte experimentelle Mitarbeit unseren Dank aussprechen.

## Experimenteller Teil<sup>28)</sup>

1. 2-(2-Mercaptophenyl)-1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin (**5b**): 109 g (0.59 mol) 1,2-Benzodithiol-3-thion<sup>29)</sup> (**4**) wurden in 1.2 l wasserfreiem Ethanol suspendiert und mit 44.0 g (0.59 mol) *N*-Methylethylen-diamin 2 h unter Rückfluß gekocht. Vom ausgefallenen Schwefel wurde in der Kälte filtriert. Durch Einengen und Versetzen mit 400 ml Benzol erhielt man 96.3 g (85%) gelbe Kristalle vom Schmp. 222–228°C unter  $N_2$  (aus Ethanol/Benzol).

IR (KBr): 3440, 3040, 3000, 2860, 2800, 2740, 2690, 1605, 1590, 1450, 1420, 1290, 1060, 760, 720  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 0-2.3$  (breit, NH), 2.3–2.6 (m, 1H), 2.9–3.5 (m, 3H), 6.2 (s, 4H), 7.1 (s, 3H).

$C_{10}H_{12}N_2S$  (192.3) Ber. C 62.47 H 6.29 N 14.57 Gef. C 62.27 H 6.24 N 14.53

2. 2-(2-Allylthiophenyl)-1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin-hydrobromid (**6b**,  $X = Br$ ): 9.60 g (50 mmol) **5b** wurden mit 6.05 g (50 mmol) Allylbromid in 50 ml Methanol 15 min unter Rückfluß erhitzt. Durch Einengen und Versetzen mit 100 ml Dioxan erhielt man 13.9 g (89%) farblose Kristalle vom Schmp. 134–136°C (aus Methanol/Dioxan).

<sup>27)</sup> Tris[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-*d*-camphorato]europium: H. L. Goering, J. N. Eikenberry und G. S. Koerner, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5913 (1971).

<sup>28)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – Geräte: IR: Perkin-Elmer 157 und 457;  $^1H$ -NMR: Varian T 60;  $^{13}C$ -NMR: Varian XL 100 und Varian CFT 20; MS: Varian MAT 711 und MAT CH 7.

<sup>29)</sup> F. S. Fowkes und E. W. McClelland, J. Chem. Soc. **1941**, 187.

IR (KBr): 3200–2600, 1610, 1600, 1570, 1470, 1430, 1410, 1290, 940, 770, 750, 710  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = -1$  bis  $-0.8$  (s, NH), 2.2–2.6 (m, 4H), 3.5–4.4 (m, 1H), 4.5–4.9 (m, 2H), 5.6 (s, 4H), 6.2 (d,  $J = 6$  Hz, 2H), 6.9 (s, 3H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{S}$  (313.3) Ber. C 49.85 H 5.47 N 8.94 Gef. C 49.92 H 5.44 N 9.11

3. 1-Methyl-2-(2-methylthiophenyl)- $\Delta^2$ -imidazolin-hydrobromid (**6c**, X = Br): 9.6 g (50 mmol) **5b** wurden mit 7.1 g (50 mmol) Methyljodid in 80 ml Methanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Salz wurde in Wasser suspendiert und mit 10proz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die vereinigten Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit. Die Lösung des Rückstands in Methanol wurde tropfenweise mit konz. Bromwasserstoffsäure angesäuert. Die Mischung wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Aceton bei tiefer Temperatur kristallisiert: 12.6 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 188–189°C (aus Methanol/Aceton).

IR (KBr): 3200–2600, 1620, 1600, 1570, 1560, 1470, 1430, 1320, 1290, 1060, 780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = -0.4$  (s, breit, NH), 2.2–2.8 (m, 4H), 5.5–6.0 (m, 4H), 7.0 (s, 3H), 7.4 (s, 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{S}$  (287.2) Ber. C 46.00 H 5.26 N 9.75 Gef. C 45.90 H 5.21 N 9.78

4.2-[2-(Diethoxyphosphinylmethylthio)phenyl]-1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin-hydrobromid (**6d**, X = Br): 3.85 g (20 mmol) **5b** wurden mit 5.56 g (20 mmol) Iodmethylphosphonsäure-diethylester<sup>30)</sup> in 20 ml Methanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Durch Umsetzung wie unter 3. erhielt man 4.8 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 103–105°C (aus Methanol/Aceton).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = -0.8$  (s, NH), 2.1–2.7 (m, 4H), 5.7 (s, 4H), 5.9 (d,  $J_{\text{HP}} = 8$  Hz, von q,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 4H), 6.7 (d,  $J_{\text{HP}} = 13$  Hz, 2H), 7.0 (s, 3H), 8.7 (t,  $J = 7$  Hz, 6H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{O}_3\text{PS}$  (423.3) Ber. C 42.50 H 5.71 N 6.62 Gef. C 42.27 H 5.71 N 6.54

5. 2-[2-(Allylsulfinyl)phenyl]- $\Delta^2$ -imidazolin (**8a**): 29.9 g (0.1 mol) 2-(2-Allylthiophenyl)- $\Delta^2$ -imidazolin-hydrobromid (**6a**, X = Br)<sup>21)</sup> und 22.5 g (0.105 mol) Natriummetaperiodat wurden in 200 ml Wasser über Nacht bei 0°C gerührt. Das entstandene Natriumiodat wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit 10proz. Natronlauge alkalisch gestellt und mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat und Befreien vom Lösungsmittel verblieben 21.5 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 78–81°C (umgefällt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 60–70°C).

IR (KBr): 3260, 2940, 2860, 1610, 1590, 1500, 1450, 1110, 1060, 1030, 990, 920, 770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.0$ –2.2 (m, 1H), 2.2–2.7 (m, 3H), 4.0–4.6 (m, 1H), 4.7–4.9 (m, 2 Vinyl-H und NH), 5.6–6.7 (m, 2H), 6.3 (s, 4H).

Zur Analyse wurde das Pikrat hergestellt<sup>31)</sup>: Zers.-P. 238–240°C.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_8]$  [ $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ ] (463.4) Ber. C 46.65 H 3.70 N 15.11  
Gef. C 46.59 H 3.49 N 14.99

6. 2-[2-(Allylsulfinyl)phenyl]-1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin (**8b**): 31.3 g (0.1 mol) **6b**, X = Br, wurden wie unter 5. umgesetzt. Ausb. 22.0 g (89%) rötliches, nicht analysenreines Öl.

IR (Film): 3500, 3100, 2950, 2900, 1620, 1600, 1590, 1500, 1480, 1440, 1400, 1340, 1280, 1230, 1190, 1140, 1080, 1060, 1040, 1000, 950, 780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.7$ –2.0 (m, 1H), 2.1–2.6 (m, 3H), 3.7–4.4 (m, 1H), 4.4–4.8 (m, 2H), 5.6–5.8 (m, 6H), 7.2 (s, 3H).

<sup>30)</sup> J. A. Cade, J. Chem. Soc. 1959, 2266.

<sup>31)</sup> Organikum, 15. Aufl., S. 743, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

7. *1-Methyl-2-[2-(methylsulfinyl)phenyl]- $\Delta^2$ -imidazolin (8c)*: 17.2 g (60 mmol) **6c**, X = Br, wurden wie unter 5. umgesetzt: 10.6 g (79%) wachsartige Kristalle vom Schmp. 66–67°C (aus Cyclohexan).

IR (KBr): 2920, 2860, 1600, 1590, 1560, 1400, 1330, 1280, 1080, 1060, 1030, 950, 790, 770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 1.7\text{--}2.0$  (m, 1H), 2.2–2.8 (m, 3H), 5.9–7.1 (m, 4H), 7.2 (s, 3H), 7.3 (s, 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.96, 146.53, 130.68, 130.37, 128.54, 128.46, 122.83, 53.59, 53.36, 44.44, 35.41$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$  (222.3) Ber. C 59.43 H 6.35 N 12.60 Gef. C 59.63 H 6.36 N 12.57

8. *2-Allylthio-N-methylbenzamid (10a)*: Zu 48.6 g (0.25 mol) 2-(Allylthio)benzoesäure (**9a**)<sup>23</sup> wurden bei 60°C tropfenweise 80 ml Thionylchlorid gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 30 min unter Rückfluß gekocht und dann das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. entfernt. Der Rückstand, gelöst in 80 ml wasserfreiem THF, wurde bei 0°C zu 70 ml einer 40proz. Lösung von Methylamin in Wasser getropft. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach mehrfachem Extrahieren mit Methylchlorid wurden die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 41.5 g (80%), Schmp. 89.5–90.5°C (aus Petrolether 60–70°C).

IR (KBr): 3290, 1630, 1585, 1550, 1405, 1320, 1310, 1260, 940, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.0\text{--}2.7$  (m, 4H), 2.9–3.5 (s, breit, NH), 3.5–4.5 (m, 1H), 4.5–5.0 (m, 2H), 6.4 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.9 und 7.0 (2s, zusammen 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOS}$  (207.3) Ber. C 63.74 H 6.32 N 6.79 Gef. C 63.54 H 6.19 N 7.00

9. *2-Allylthio-N,N-dimethylbenzamid (10b)*: Darstellung wie unter 8; 88% Ausb. als gelbes Öl, das sich teilweise bei der Destillation zersetzte: Sdp. 128–130°C/0.1 Torr.

IR (Film): 3080, 3060, 3005, 2920, 1630, 1590, 1500, 1460, 1430, 1400, 1275, 1260, 1215, 1095, 1055, 990, 920, 775, 640  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.6\text{--}2.8$  (m, 4H), 3.8–4.5 (m, 1H), 4.7–5.2 (m, 2H), 6.5 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.9 und 7.2 (2s, je drei H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NOS}$  (221.3) Ber. C 65.12 H 6.83 N 6.33 Gef. C 64.90 H 6.92 N 6.19

10. *N-(2-Allylthiobenzyl)methanamin-hydrobromid (11a, X = Br)*: 10.35 g (50 mmol) **10a** wurden portionsweise zu 1.14 g (30 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml wasserfreiem Ether gegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurde filtriert und der Niederschlag mehrfach mit Methylchlorid gewaschen. Die organischen Lösungen wurden vom Lösungsmittel befreit, worauf die Lösung des Rückstands in 50 ml Wasser mit Salzsäure angesäuert wurde. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit 10proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Nach mehrfachem Extrahieren mit Methylchlorid wurde die Methylchloridphase vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 20 ml Methanol aufgenommen. Nach Neutralisation mit konz. Bromwasserstoffsäure wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl (8.0 g) ergab nach Versetzen mit 50 ml Aceton und Abkühlen 6.6 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 129–131°C (aus Methanol/Aceton).

IR (KBr): 2950, 2750, 2400, 1570, 1460, 1425, 1235, 930, 920, 755  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 0\text{--}1.1$  (breites s,  $\text{NH}_2$ ), 1.9–2.9 (m, 4H), 3.6–4.5 (m, 1H), 4.6–5.2 (2m, 2H), 5.5 (t,  $J = 6$  Hz, 2H), 6.4 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 7.3 (t,  $J = 6$  Hz, 3H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrNS}$  (274.2) Ber. C 48.18 H 5.88 N 5.11 Gef. C 48.30 H 5.96 N 5.20

11. *N-(2-Allylthiobenzyl)-N-methylmethanamin-hydrobromid (11b, X = Br)*: Darstellung wie unter 10. Ausb. 61% eines laut  $^1\text{H-NMR}$  einheitlichen Öls, aus dem sich nach Versetzen mit kaltem Aceton kristallines **11b**, X = Br, ( $\cong 38\%$ ) abschied, Schmp. 86–89°C (aus Methanol/Aceton).



IR (KBr): 3000, 2960–2800, 2740–2400, 1630, 1585, 1470, 1430, 1410, 1390, 1245, 1170, 1120, 1015, 990, 960, 950, 945, 935, 770, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = -1.2$  bis  $-0.4$  (breites s, NH), 1.8–2.1 (m, 1H), 2.3–2.8 (m, 3H), 3.7–4.4 (m, 1H), 4.7–5.1 (2m, 2H), 5.3 (d,  $J = 6$  Hz, 2H), 6.3 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 7.0 (d,  $J = 6$  Hz, 6H).

Pikrat<sup>29)</sup>: Schmp. 125–127°C (aus Ethanol).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NS}] [\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$  (436.4) Ber. C 49.54 H 4.62 N 12.84  
Gef. C 49.42 H 4.56 N 12.69

12. *N*-[2-(Allylsulfinyl)benzyl]-methanamin (**13a**): Darstellung wie unter 5. Ausb. 97%, helles Öl. – IR (Film): 3450, 3300, 3060, 2920, 2850, 2800, 1640, 1480, 1440, 1360, 1200, 1110, 1080, 1060, 1015, 990, 930, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.9$ –2.2 (m, 1H), 2.3–2.9 (m, 3H), 3.8–5.0 (m, 3H), 5.9–6.9 (m, 4H), 7.6 (s, 3H), 8.6 (s, NH).

Pikrat<sup>29)</sup>: Schmp. 114–119°C (aus Ethanol).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NOS}] [\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$  (438.4) Ber. C 46.57 H 4.14 N 12.78  
Gef. C 46.47 H 4.16 N 12.65

13. *N*-[2-(Allylsulfinyl)benzyl]-*N*-methylmethanamin (**13b**): Darstellung wie unter 5. Ausb. 97%, helles Öl. – IR (Film): 3400, 2940, 2800, 2780, 1630, 1450, 1440, 1360, 1240, 1170, 1120, 1070, 1060, 1020, 990, 920, 840, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.6$ –1.8 (m, 1H), 2.0–2.6 (m, 3H), 3.4–4.8 (m, 3H), 6.1 (d,  $J = 14$  Hz, von d,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.4 (d,  $J = 14$  Hz, von d,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.0 (d,  $J = 14$  Hz, 1H), 6.8 (d,  $J = 14$  Hz, 1H), 7.7 (s, 6H). – Zur analytischen Charakterisierung diente das Camphersulfonat, siehe 20.

14. *Spaltung von 8a*: 70 mg (0.30 mmol) **8a** wurden in 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  gelöst und unter Stickstoff bei Raumtemp. gelagert. Nach 8 Tagen zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die quantitative Bildung von Allylalkohol.

7.0 g (30 mmol) **8a** wurden in 50 ml wasserfreiem Chloroform unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Tage belassen. Nach Abziehen des Chloroforms und Allylalkohols gewann man durch Sublimation (90°C/10<sup>-2</sup> Torr) des Rückstandes 4.5 g (85%) 2,3-Dihydroimidazo[1,2-*b*][1,2]benziso-thiazol (**16**) vom Schmp. 102–105°C.

IR (KBr): 1620, 1590, 1440, 1280, 1230, 1100, 780, 740, 730, 550  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.1$ –2.3 (m, 1H), 2.4–3.0 (m, 3H), 5.8 und 6.5 (2t,  $J = 8$  Hz, je 2H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  (176.3) Ber. C 61.34 H 4.58 N 15.90 Gef. C 60.95 H 4.25 N 15.81

15. *Spaltung von 13a*: 1.05 g (5.0 mmol) **13a** wurden in 5 ml wasserfreiem Chloroform 14 Tage belassen. Nach Aufarbeitung wie unter 14. Ausb. 0.55 g (73%) 2-Methyl-2,3-dihydro-1,2-benzisothiazol (**19**) vom Schmp. 45–47°C.

IR (KBr): 3060, 2940, 2895, 2860, 2780, 1580, 1445, 1170, 1060, 905, 745  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.5$ –3.0 (m, 4H), 5.7 (s, 2H), 7.4 (s, 3H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NS}$  (151.2) Ber. C 63.54 H 6.00 N 9.26 Gef. C 63.33 H 6.10 N 9.11

16. *Spaltung von 8b*: 69 mg (0.28 mmol) **8b** und 36 mg (0.27 mmol) Malonsäure-dimethylester wurden in 0.4 ml  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemp. unter trockenem Stickstoff belassen. Nach 8 d zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die quantitative Bildung von Allylalkohol.

17. 2,2'-(Dithiodi-2,1-phenylen)bis(1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin): 1.92 g (10 mmol) **5b** in 20 ml Chloroform wurden bei 25°C während 5 min mit 10 ml einer 0.5 M Brom-Lösung in Chloroform versetzt. Das ausgeschiedene ölige Dihydrobromid des Disulfids wurde durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit Chloroform extrahiert, und die Extrakte wurden verworfen. Die wäßrige Phase wurde mit 10proz. Natronlauge alkalisch

gestellt und mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat und Befreien vom Lösungsmittel verblieben 1.63 g (85%) des Disulfids als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.1-2.4$  (m, 2H), 2.5–2.9 (m, 6H), 5.8–6.8 (m, 8H), 7.3 (s, 6H).

Zur Analyse wurde das *Dihydrobromid* hergestellt: Eine Lösung von 1.63 g des Disulfids in 20 ml Methanol wurde mit konz. Bromwasserstoffsäure angesäuert. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde das zurückbleibende Öl aus Aceton kristallisiert: 2.05 g (88%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 238–240°C (aus Methanol/Aceton).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}_2$  (544.4) Ber. C 44.13 H 4.44 N 10.29 Gef. C 44.37 H 4.46 N 10.25

18. *1-Methyl-2,3-dihydroimidazo[1,2-b][1,2]benzothiazoliumbromid* (**20**, X = Br): 1.91 g (5.0 mmol) 2,2'-(Dithiodi-2,1-phenyl)bis(1-methyl- $\Delta^2$ -imidazolin) wurden in 100 ml siedendem Chloroform tropfenweise mit 50 ml einer 0.1 M Brom-Lösung in Chloroform versetzt. Die ausgefallenen farblosen Nadeln wurden mit Chloroform gewaschen: 2.3 g (85%) (stark hygroskopisch), Zers.-P. 245–247°C.

IR (KBr): 3600–3300 (breit), 1630, 1600, 1500, 1300, 780, 730, 650  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): sofort nach dem Lösen:  $\tau = 1.6-2.5$  (m, 4H), 5.5 (s, 4H), 6.5 (s, 3H). Das Spektrum verändert sich rasch. – MS (70 eV):  $m/e = 272, 270$  ( $\text{M}^+$ , 16%), 191 (27%), 178 (10%), 177 (100%), 164 (7%), 150 (6%), 149 (13%), 136 (5%), 135 (13%), 134 (7%), 42 (10%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{S}$  Molmasse Ber. 269.9826 Gef. 269.9825  
Ber. 271.9806 Gef. 271.9807

19. *Spaltung von 13b*: Wie unter 16. in  $\text{CDCl}_3$ ; 80proz. Umsatz nach 9 Tagen.

20. (–)-*N*-[2-(*Allylsulfinyl*)benzyl]-*N*-methylmethanamin [(–)-**13b**]: 3.20 g (14.3 mmol) **13b** wurden mit 3.58 g (14.3 mmol) (+)-Camphersulfonsäure-monohydrat in 10 ml Aceton bis zur Lösung erwärmt. Bei 0°C – leichter nach Versetzen mit Impfkristallen – kristallisierten 1.54 g (45%) eines der diastereomeren Salze als farblose Kristalle vom Schmp. 107–110°C.  $[\alpha]_{389}^{20} = -249^\circ$  ( $c = 2.46$ /100 ml Methanol).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NOS}] [\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{S}]$  (455.6) Ber. C 57.99 H 7.30 N 3.07  
Gef. C 57.66 H 6.93 N 2.76

Die Lösung von 0.35 g (0.77 mmol) des (–)-diastereomeren Salzes in 2 ml Wasser wurde unter Kühlen mit verd. Kalilauge alkalisch gestellt. Extrahieren mit Methylenchlorid, Trocknen der organischen Extrakte über Natriumsulfat und Befreien vom Lösungsmittel i. Vak. wurden bei 0°C durchgeführt: 168 mg (99%) (–)-**13b** als Öl, Drehwert siehe 21.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{TFC})_3^{27)}$  zeigte eine optische Reinheit von mindestens 90% an.

21. *Kinetik der Spaltung von (–)-13b*: 168 mg (–)-**13b** und 103 mg Malonsäure-dimethylester sowie ein Tropfen TMS wurden mit  $\text{CDCl}_3$  auf 1 ml aufgefüllt. Ein Teil der Lösung befand sich in einem auf 25°C temperierten NMR-Rohr, der andere Teil in einer auf 25°C temperierten Polarimeterzelle. Die Umsetzung wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bzw. anhand des Drehwertes verfolgt: Bei  $t = 0$  wurde  $[\alpha]_{389}^{25}$  zu  $-277^\circ$  bestimmt. Die Meßwerte wurden in üblicher Weise nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung ausgewertet.

[394/77]