

Radikalpaarmechanismus der aromatischen Umlagerung von *O*-Alkylsulfinyl-*N*-phenylhydroxylaminen

Albert Heesing*, Walter Kleine Homann und Wolfgang Müllers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

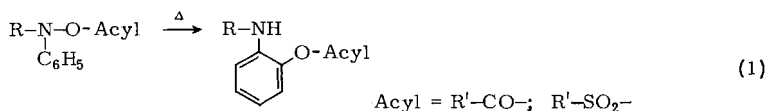
Eingegangen am 21. März 1979

O-Alkylsulfinyl-*N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (**3**) lagern sich schon bei ca. -70°C um in Sulfonamide **4**, *o*- und *p*-Sulfone **5** und **6** sowie in *o*-Sulfonate **7**. Alle Reaktionen verlaufen intramolekular über das Radikalpaar **13** unter [1,2]-, [2,3]- und [2,5]-Verschiebungen in den Radikalen. Dies zeigen Versuche an ^{18}O -indiziertem *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin (**1**) sowie die starken ^{13}C -CIDNP-Effekte. Der zur Bildung des *o*-Sulfonats **7** benötigte Sauerstoff entstammt einem zweiten Molekül des Edukts **1**.

Radical Pair Mechanism in the Aromatic Rearrangement of *O*-Alkylsulfinyl-*N*-phenylhydroxylamines

O-Alkylsulfinyl-*N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamines (**3**) rearrange at -70°C to give sulfonamides **4**, *o*-sulfones **5**, *p*-sulfones **6**, and *o*-sulfonates **7**. These reactions proceed intramolecularly via the radical pair **13** by [1,2]-, [2,3]- and [2,5]-shifts in both radicals as proved both by experiments with ^{18}O -indicated *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (**1**) and by strong ^{13}C -CIDNP effects. The third oxygen in the *o*-sulfonate **7** is donated by a second molecule of the educt **1**.

Bei der aromatischen Umlagerung von *O*-Acyl-*N*-phenylhydroxylaminen wandert der Acyloxyrest intramolekular (fast) ausschließlich in die *o*-Position des Phenylringes¹⁾ [Gl. (1)].



Wie Versuche mit ^{18}O -indizierten Edukten zeigten, können diese Reaktionen in Abhängigkeit von den Substituenten und den Reaktionsbedingungen als synchrone 1,4-Verschiebung über vier-²⁾ oder sechsgliedrige^{2,3)} Übergangszustände, über Ionenpaare⁴⁾ oder als polarer Sechsringsmechanismus⁵⁾ ablaufen.

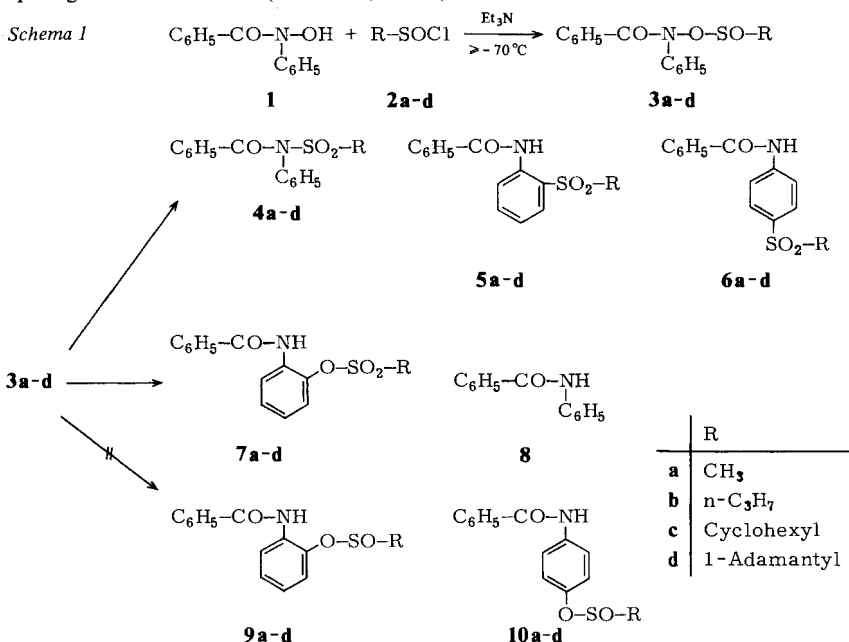
Die Abhängigkeit des Mechanismus von den Variablen zeigt sich besonders deutlich, wenn als zweiter Substituent am Stickstoff der Benzoylrest verwendet wird⁴⁾; man findet ein sehr unterschiedliches Äquilibrieren der Sauerstoffatome.

Wir haben jetzt die aromatische Umlagerung von *O*-Alkylsulfinyl-*N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylaminen (**3**) untersucht. Im Gegensatz zu den extrem instabilen Sulfonylderivaten²⁻⁶⁾ sollten die *O*-Sulfinylverbindungen isolierbar sein: die *O*-Acylierung der Hydroxamsäure **1** durch die reaktiveren Sulfinylchloride sollte schneller, die Umlagerung von **3** – entsprechend der geringeren Acidität der Sulfinsäuren – langsamer verlaufen (vgl. z. B. Lit.^{7,8)}). Dies sollte kinetische Messungen erlauben.

1. Produkte der Umlagerung von *O*-Alkylsulfinyl-*N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylaminen (3)

Die Alkylsulfinylchloride **2** wurden nach der Methode von Douglass⁹⁾ in der hier notwendigen Reinheit¹⁰⁾ gewonnen. Bei der *O*-Sulfinylierung von **1** konnten wir die Intermediären **3** nie fassen, sondern nur ihre Folgeprodukte. ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen zeigten, daß **3a** zwar wie erwartet schon bei ca. -70°C sehr schnell entsteht, sich aber bei kaum erhöhter Temperatur ebenso schnell umlagert.

Im Gegensatz zu den Reaktionen der analogen *O*-Acyllderivate (s. o.) entstanden hier mehrere Stoffe in vergleichbaren Mengen (**4** bis **8**), die durch wiederholte Säulenchromatographie getrennt wurden¹³⁾ (Schema 1, Tab. 1).



Tab. 1. Ausbeuten bei der Umsetzung von **1** mit **2a-d**

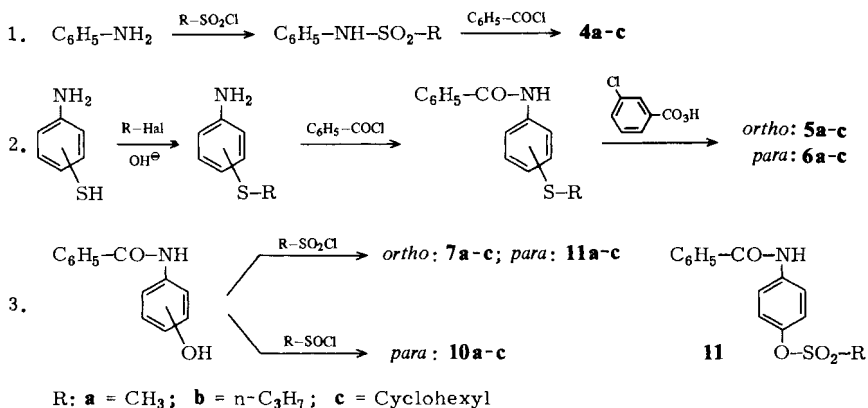
Edukt	Produkte mit Ausbeute in mg und (%) ^{a)}						
2a	4a : 118 (22)	5a : 185 (34)	6a : 58 (11)	7a : 62 (21)	8 : —	D : 30 (8)	
2a^{b)}	4a : 86 (16)	5a : 171 (31)	6a : 93 (17)	7a : 72 (25)	8 : —	D : 27 (6)	
2b	4b : 59 (10)	5b : 139 (23)	6b : 49 (8)	7b : 165 (50)	8 : —	D : 41 (10)	
2c	4c : 71 (10)	5c : 120 (18)	6c : 76 (11)	7c : 88 (24)	8 : 84 (21)	D : 23 (6)	
2d	4d : 84 (11)	5d : 109 (14)	6d : 76 (11)	7d : —	8 : 145 (37)	D : 18 (5)	

^{a)} Produkte, deren Ausbeuteangaben fehlen, entstanden zu weniger als ca. 3–5% und wurden nicht isoliert. — **D**: Didehydridmeres des Benzanilids; vgl. Lit.¹³⁾. — Bei den prozentualen Ausbeuten von **7** und **D** wurde berücksichtigt, daß zu ihrer Bildung jeweils 2 mol **1** erforderlich sind. — ^{b)} In Acetonitril.

Die erwarteten Umlagerungsprodukte, das Sulfinat **9** und evtl. sein *p*-Isomeres **10**, entstanden nicht.

Die Konstitution der Produkte wurde meist durch Vergleich mit authentischen Substanzen gesichert, die nach Schema 2 dargestellt wurden¹⁴⁾.

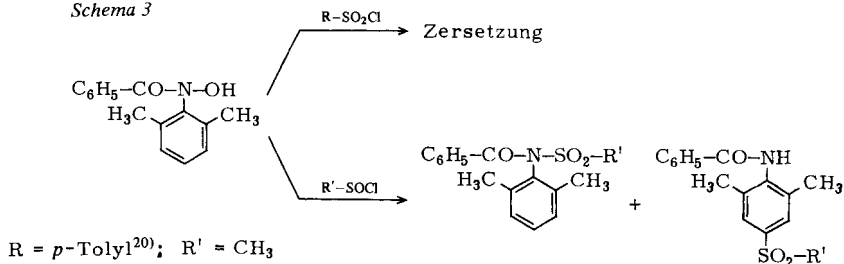
Schema 2



Die Ausbeuten an **4** bis **8** waren nur teilweise und dann in mäßigem Umfang von den Variablen abhängig. Insbesondere fanden wir, daß die Wanderungstendenz der Alkylsulfinyloxygruppe durch die starke Veränderung ihres Volumens (R = Methyl bis 1-Adamantyl) nicht systematisch beeinflusst wird: die erwartete Bevorzugung der unmittelbaren Rekombination zu **4** (zu Lasten von **6**) war nicht erkennbar. Auch die Effekte bei Änderung von Temperatur und Polarität des Lösungsmittels¹⁸⁾ waren gering.

Ein weiterer starker Unterschied der Umlagerung von **3** zu der von *O*-Sulfonylderivaten wurde gefunden, als wir die beiden *o*-Positionen im Anilinderivat durch Methylgruppen blockierten (Schema 3).

Schema 3



Beim Versuch zur Umlagerung des *O*-Sulfonylderivates, die sonst ausschließlich in die *o*-Stellung führt¹⁾, trat keine *p*-Substitution als Ausweichreaktion ein. Beim *O*-Sulfinyl-Analogen unterblieb die Bildung eines *o*-Derivats bei verstärkter Bildung des Sulfonamids.

2. Bildungsweg der Isomeren **4**, **5** und **6**

2.1. Kreuzungsexperiment

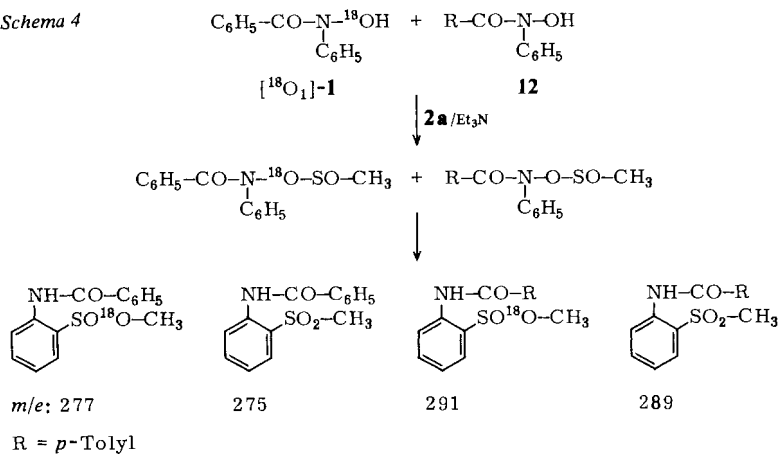
Führt eine aromatische Umlagerung ausschließlich in die *o*-Position, so verläuft sie in aller Regel intramolekular; andernfalls ist keine Voraussage möglich¹⁾.

Daher haben wir ein Kreuzungsexperiment durchgeführt, bei dem das Gemisch einer indizierten und einer substituierten Hydroxamsäure ($[^{18}\text{O}_1]$ -**1** bzw. **12**²¹⁾ mit **2a** umgesetzt wurden. Bei jedem der Umlagerungsprodukte sollten bei intermolekularem Ablauf **4**, bei intramolekularer Umlagerung 2 Isotopomere bzw. Homologe entstehen, wie hier für das *o*-Sulfon gezeigt ist (Schema 4).

Das Auftreten der beiden mittleren *o*-Sulfone würde einen intermolekularen Ablauf der Umlagerung beweisen. Ihre Bildung konnte aber massenspektrometrisch²²⁾ ausgeschlossen werden.

Auch beim *p*-Sulfon und beim Sulfonamid wurden keine Kreuzprodukte gefunden.

Schema 4



2.2. CIDNP-Effekte

Die Vielzahl der Produkte, die geringe Abhängigkeit ihrer (relativen) Bildungstendenz von der Lösungsmittelpolarität und die Ergebnisse bei der Blockierung der *o*-Positionen zeigten, daß die Umlagerung von **3** nicht nach einem der bisher bei ähnlichen *O*-Acyl-*N*-phenylhydroxylaminen gefundenen (ionischen oder cyclischen, s. o.;²³⁾ Mechanismen abläuft. Anzunehmen war eine Homolyse der N–O-Bindung, die aber nicht zu freien Radikalen führen kann, da dies dem Ergebnis des Kreuzungsversuchs widerspräche.

Unsere Annahme, daß die Umlagerungen über Radikalpaare verlaufen, konnten wir durch das Auffinden starker CIDNP-Effekte beweisen. Dazu führten wir die Umsetzung von **1** mit **2a** bei tiefer Temperatur im Magnetfeld von ¹H- und ¹³C-NMR-Geräten durch. Im ersten Fall traten keine eindeutigen Effekte auf. Wir haben dann ¹³C-NMR-Messungen bei 213 K und unmittelbar nach der Vereinigung der stark vorgekühlten Lösungen der Reaktionspartner durchgeführt. Nach Optimierung der Bedingungen fanden wir CIDNP-Effekte mit hohen Verstärkungsfaktoren (ca. 100 bis 200 relativ zur Intensität der Signale bei Ende der Reaktion) im Bereich der Carbonyl- und der aromatischen C-Atome, nicht dagegen bei den Methylgruppen (vgl. Lit.²⁶⁾); siehe Abb.

Die Zuordnung der CIDNP-Signale zu Intermediären und Produkten erfolgte mit Hilfe von Vergleichsspektren, die – soweit es die zum Teil sehr geringe Löslichkeit zuließ – bei 213 K gemessen wurden. Bei Spektren, die bei 293 K gemessen werden mußten, konnte nicht auf die tiefere Temperatur extrapoliert werden, da Versuche zeigten,

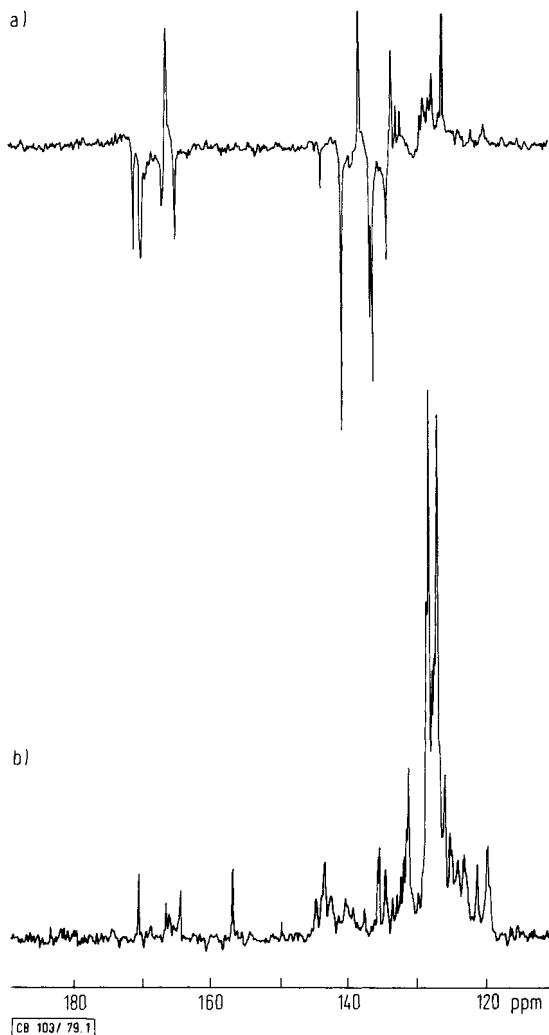


Abb.: ^{13}C -CIDNP-Effekte bei der Reaktion von **1** mit **2a**. a) 213 K; 20 s nach Reaktionsbeginn; 50 Pulse. b) 213 K; nach Ende der Reaktion; gegenüber dem Spektrum a) um den Faktor 50 verstärkt (CHCl_3 als innerer Standard)

daß die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur auch in ihrem Vorzeichen stark substanzabhängig ist. Erschwerend wirkte zudem die große Zahl der NMR-Signale mit nur wenig unterschiedlicher Lage, die einerseits durch die Ähnlichkeit der Substanzen im Gemisch, andererseits durch ein teilweises Aufspalten der Signale bei tiefer Temperatur (Einfrieren des Rotamerengleichgewichts der Amide) hervorgerufen wird.

Die Carbonyl-Emissionssignale lassen sich auf **4a** ($\delta = 170.57$), **3a** und/oder **6a** ($\delta = 169.47$) und **5a** ($\delta = 164.53$) zurückführen, das Absorptionssignal auf **7a** und/oder **8** (das aber nur in sehr geringer Menge entsteht).

Im Bereich der aromatischen Protonen war kaum noch eine Zuordnung möglich. Jedoch dürfte das Emissionssignal bei $\delta = 140.74$ dem C-1 im Anilinring von **3a** zuzuordnen sein. Nach den *Kaptein*-Regeln bedeutet dies^{27, 28)}:

a) Das Intermediäre **3a** zerfällt in Radikale, die noch im Käfig wieder zu **3a** rekombinieren können.

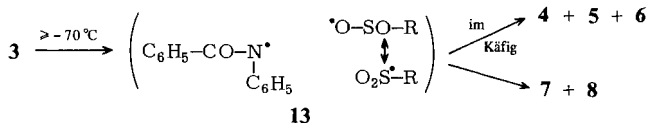
b) Auch die Umlagerungsprodukte **4a** – **6a** entstehen durch Rekombination im Lösungsmittelkäfig.

c) Bei **7a** (und/oder **8**; s. o.) verlassen die Radikale den Käfig vor der Produktbildung; sie entstehen also nicht durch eine Disproportionierung im Radikalpaar.

2.3. Intramolekulare Bildung der Isomeren **4**, **5** und **6**

Die bisherigen Ergebnisse, vor allem der Kreuzungsversuch und die hohen Verstärkungsfaktoren bei den CIDNP-Effekten zeigen, daß die Umlagerung von **3** unter Homolyse der N–O-Bindung verläuft und zunächst in reversibler Reaktion zum Radikalpaar **13** (Schema 5) führt. Seine Lebensdauer ist lang genug, damit der CIDNP-Effekt²⁷⁾ beobachtet werden kann. Auch muß sie die Möglichkeit bieten, daß auch voluminöse Reste in die *p*-Stellung wandern können. Sie ist damit länger als die des Ionenpaares bei der Umlagerung der *O*-Sulfonyl-Analogen, die (fast) ausschließlich eine Wanderung in die *o*-Stellung zeigen⁴⁾.

Schema 5



Wir konnten weiterhin ausschließen, daß die als Umlagerungsprodukte erwarteten Sulfinat **9** und **10** primär entstehen und sich dann – in Analogie zu den Alkylsulfinaten¹⁹⁾ – in die Sulfone **5** und **6** umlagern: unter den Reaktionsbedingungen war **10** weitgehend stabil. Mithin rekombinieren die Radikale in **13** unter Angriff des Schwefels auf die *o*- und *p*-Position unmittelbar zu **5** und **6**.

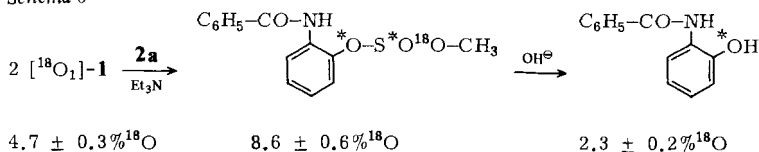
3. Zur Bildung der *o*-Sulfonate **7**

Die Ester **7** sind nicht oder zumindest nicht ausschließlich Redoxpartner bei der Bildung von **8**: die Ausbeuteverhältnisse (u. a. ist die Ausbeute an **7** stark, die von **8** kaum vom Alkylrest abhängig) und die CIDNP-Effekte sprechen gegen diese Annahme. Vielmehr wird **8** dadurch gebildet, daß freie Amidyl-Radikale Wasserstoff aus dem Lösungsmittel abstrahieren (vgl. Lit.³¹⁾).

Für den zur Bildung von **7** erforderlichen Oxidationsvorgang erschienen dann zwei Wege plausibel: Luftoxidation oder aber Disproportionierung von **2** oder einer der Zwischenstufen¹²⁾. Beides wurde durch die Reaktion zwischen [¹⁸O₁]-**1** und **2a** widerlegt: der dritte Sauerstoff des Sulfonylrestes in **7a** entstammt der Hydroxylgruppe eines zweiten Moleküls [¹⁸O₁]-**1**, wie die im Ester **7a** verdoppelte Indizierung^{32, 33)} bewies (Schema 6).

Wie der alkalische Abbau des Esters zeigte, ist die Indizierung aus einem der beiden Moleküle [¹⁸O₁]-**1** auf zwei der drei O-Atome des *o*-Sulfonats verteilt.

Schema 6



^{18}O : Indizierung wie in $[\text{}^{18}\text{O}_1\text{]-1}$; *O: Hälfte dieser Indizierung

Wir nehmen an, daß schon bei der Bildung von **3** (vgl. die – aber nicht eindeutigen – CIDNP-Effekte; Kap. 2.2) oder bei dessen Umlagerung die beiden Sauerstoffe im Sulfinatrest äquilibrieren. Daran schließt sich die Oxidation durch **1** an³⁴.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infracord 157 (feste Stoffe als KBr-Preßlinge, flüssige als dünne Schicht zwischen NaCl-Platten); es sind nur wichtige Banden angegeben. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 und HA 100 sowie Bruker WH 90; in CDCl_3 gegen TMS als inneren Standard, soweit nicht anders angegeben. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90; rauschenkoppelte Spektren; in $\text{CHCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 1:1$ (Vol/Vol); CHCl_3 als innerer Standard für die δ -Werte ($\delta = 77.57$ relativ zu TMS als innerem Standard in diesem Gemisch) und die Integration. – Massenspektren: Varian-MAT SM-1; Ionisierungsenergie 70 eV; Quelltemperatur 200°C ; Temperatur der Schubstange $60\text{--}90^\circ\text{C}$. Die Meß- und Auswertungsmethoden wurden schon beschrieben⁴⁾. – Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram SIL G/UV (Macherey und Co.). Laufmittel: Methylenchlorid/Ether = 30:1 für die Sulfonamide und *o*-Sulfone; Benzol/Ether = 1:1 für die Sulfonate, die *p*-Sulfone, das Didehydromere und Benzanilid; CHCl_3 /Ether/Petrolether = 2:1:1 sowie Ethylacetat/Benzol/ $\text{CHCl}_3 = 2:1:1$ für die Sulfinat. – Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Die Identifizierung unbekannter Substanzen erfolgte – wenn nicht anders angegeben – durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen authentischer Proben. Dies wird dadurch erleichtert, daß die bei den Stoffen der Kapitel 2.3)–2.6) im Bereich von 1700 bis 1400 cm^{-1} auftretenden Banden nach Zahl, Lage und Intensität von Aroyl-, Aryl- und Alkylrest weitgehend unabhängig, vielmehr bei den hier untersuchten Derivaten für den Stofftyp charakteristisch sind.

2. Synthese nichtindizierter Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

2.1) *Alkansulfinylnchloride* (2): Methan-, Propan- und Cyclohexansulfinylnchlorid stellten wir¹⁵⁾ nach der Methode von Douglass⁹⁾ dar, die die reineren Produkte lieferte. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation an einer Spaltrohrkolonne (Firma Fischer) bei möglichst geringem Druck. Das 1-Adamantansulfinylnchlorid wurde nach Stetter¹⁶⁾ hergestellt.

2.2) *N-Benzoyl-N-(2,6-dimethylphenyl)hydroxylamin*: Je 5.00 mmol *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-hydroxylamin³⁶⁾, Pyridin und Benzoylchlorid werden nach Kap. 3. umgesetzt. Ausb. 826 mg (69%); Schmp. 154°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (241.3) Ber. C 74.67 H 6.27 N 5.81 Gef. C 75.02 H 6.32 N 5.81

2.3) *2- und 4-Benzamidophenyl-alkansulfonate* (7 und 11): Allgemeine Vorschrift: Je 2.00 mmol Alkansulfonylnchlorid, Triethylamin und 2- bzw. 4-Benzamidophenol³⁷⁾ werden in 50 ml Aceton

5 h zum Sieden erhitzt. Bei 0°C wird das Aminhydrochlorid abgesaugt. Nach Entfernen des Acetons i. Vak. wird der Rückstand mit Petrolether und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Einzelangaben: vgl. Tab. 2, Nr. 1–6.

Tab. 2, Angaben zu den Synthesen der Vergleichssubstanzen

Lfd. Nr.	Substanz	Ausb. (%)	Schmp. (°C)		Analyse		
					C	H	N
1	2-Benzamidophenyl- methansulfonat (7a)	75	153	$C_{14}H_{13}NO_4S$ (291.3)	Ber. 57.72 Gef. 58.36	4.50 4.53	4.81 4.74
2	2-Benzamidophenyl- propansulfonat (7b)	78	110	$C_{16}H_{17}NO_4S$ (319.4)	Ber. 60.17 Gef. 61.06	5.37 5.41	4.39 4.26
3	2-Benzamidophenyl- cyclohexansulfonat (7c)	64	124	$C_{19}H_{21}NO_4S$ (359.4)	Ber. 63.49 Gef. 63.30	5.89 5.68	3.90 3.88
4	4-Benzamidophenyl- methansulfonat (11a)	73	222	$C_{14}H_{13}NO_4S$ (291.3)	Ber. 57.72 Gef. 57.37	4.50 4.60	4.81 4.63
5	4-Benzamidophenyl- propansulfonat (11b)	77	150	$C_{16}H_{17}NO_4S$ (319.4)	Ber. 60.17 Gef. 60.39	5.37 5.31	4.39 4.45
6	4-Benzamidophenyl- cyclohexansulfonat (11c)	58	189	$C_{19}H_{21}NO_4S$ (359.4)	Ber. 63.49 Gef. 63.28	5.89 5.76	3.90 3.82
7	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenyl- methansulfonamid (4a)	53	141	$C_{14}H_{13}NO_3S$ (275.3)	Ber. 61.07 Gef. 61.04	4.76 4.79	5.09 5.14
8	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenyl- propansulfonamid (4b)	48	104	$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4)	Ber. 63.34 Gef. 63.05	5.65 5.68	4.62 4.60
9	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenyl- cyclohexansulfonamid (4c)	24	137	$C_{19}H_{21}NO_3S$ (343.4)	Ber. 66.45 Gef. 66.25	6.16 6.20	4.08 4.01
10	4-Benzamidophenyl- methansulfinat (10a)	87	165	$C_{14}H_{13}NO_3S$ (275.3)	Ber. 61.07 Gef. 60.98	4.76 4.77	5.09 5.11
11	4-Benzamidophenyl- propansulfinat (10b)	79	127	$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4)	Ber. 63.34 Gef. 63.47	5.65 5.68	4.62 4.63
12	4-Benzamidophenyl- cyclohexansulfinat (10c)	64	141	$C_{19}H_{21}NO_3S$ (343.4)	Ber. 66.45 Gef. 66.40	6.16 6.14	4.08 4.10
13	4-Benzamidophenyl-1- adamantansulfinat (10d)	63	189	$C_{23}H_{25}NO_3S$ (395.5)	Ber. 69.85 Gef. 69.74	6.37 6.18	3.54 3.43
14	2-Benzamidophenyl- methyl-sulfid	87	98	$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3)	Ber. 69.11 Gef. 68.89	5.39 5.30	5.76 5.71
15	2-Benzamidophenyl- propyl-sulfid	74	47	$C_{16}H_{17}NOS$ (271.4)	Ber. 70.81 Gef. 70.85	6.31 6.28	5.16 5.03
16	4-Benzamidophenyl- methyl-sulfid	78	174	$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3)	Ber. 69.11 Gef. 69.05	5.39 5.42	5.76 5.68
17	4-Benzamidophenyl- propyl-sulfid	75	139	$C_{16}H_{17}NOS$ (271.4)	Ber. 70.81 Gef. 70.71	6.31 6.30	5.16 5.07
18	4-Benzamidophenyl- cyclohexyl-sulfid	67	153	$C_{19}H_{21}NOS$ (311.4)	Ber. 73.27 Gef. 72.98	6.80 6.74	4.50 4.45
19	2-Benzamidophenyl- methyl-sulfon (5a)	98	110	$C_{14}H_{13}NO_3S$ (275.3)	Ber. 61.07 Gef. 61.17	4.76 4.82	5.09 5.15
20	2-Benzamidophenyl- propyl-sulfon (5b)	89	100	$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4)	Ber. 63.34 Gef. 63.14	5.56 5.63	4.62 4.52
21	4-Benzamidophenyl- methyl-sulfon (6a)	87	209	$C_{14}H_{13}NO_3S$ (275.3)	Ber. 61.07 Gef. 60.87	4.76 4.77	5.09 5.04
22	4-Benzamidophenyl- propyl-sulfon (6b)	79	216	$C_{16}H_{17}NO_3S$ (303.4)	Ber. 63.34 Gef. 63.25	5.65 5.68	4.62 4.56
23	4-Benzamidophenyl- cyclohexyl-sulfon (6c)	76	184	$C_{19}H_{21}NO_3S$ (343.4)	Ber. 66.45 Gef. 66.37	6.16 6.14	4.08 3.97

2.4) *N*-Benzoyl-*N*-phenylalkansulfonamide (4): Allgemeine Vorschrift: Je 50 mmol Anilin und Alkansulfonylchlorid werden in 10proz. Natronlauge bei 80°C umgesetzt. Die Amide werden mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels löst man den Rückstand in 200 ml absol. Benzol. Bei 20°C gibt man 5.00 g (50 mmol) Triethylamin und 7.00 g (50 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml absol. Benzol hinzu. Nach 6 h saugt man die Fällung ab. Die Benzollösung wird mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. stark eingengt. Der zunächst sirupöse Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. — Die Reaktion mißlingt beim 1-Adamantansulfonylchlorid. — Einzelangaben: vgl. Tab. 2, Nr. 7–9.

2.5) 4-Benzamidophenyl-alkansulfinate (10): Allgemeine Vorschrift: 2.10 g (10 mmol) 2- bzw. 4-Benzamidophenol³⁷⁾ und 1.00 g (10 mmol) Triethylamin werden in 50 ml absol. Ether gelöst und bei 20°C langsam mit 10 mmol **2** versetzt. Man erhitzt 2 h zum Sieden, saugt vom Aminhydrochlorid ab und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. — 2-Benzamidophenol wurde in allen Fällen unverändert zurückgewonnen, obwohl die berechnete Menge Aminhydrochlorid entstand¹⁵⁾. Das *para*-Isomere setzte sich glatt um. — Einzelangaben: vgl. Tab. 2, Nr. 10–13.

2.6) 2- und 4-Benzamidophenyl-alkyl-sulfone (5 und 6)

2.6.1) 2- und 4-Benzamidophenyl-alkyl-sulfide: Die Methode von Ipatieff¹⁷⁾ wurde etwas geändert: Zur Lösung von 4.00 g (100 mmol) NaOH in 80 ml 95proz. Ethanol gibt man 12.5 g (100 mmol) 2- bzw. 4-Aminothiophenol, erwärmt auf 60–70°C, bis alles gelöst ist, und versetzt sofort mit 100 mmol Alkylhalogenid in 10 ml Ethanol. Nach 2 h fügt man 250 ml Wasser hinzu und extrahiert zweimal mit je 100 ml Ether. Die Etherphase wird getrocknet und völlig eingengt. Den Rückstand sowie 10.1 g (100 mmol) Triethylamin löst man in 400 ml absol. Ether und tropft bei 20°C 14.1 g (100 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml Ether zu. Nach 2 h saugt man vom Aminhydrochlorid ab, wäscht die Etherlösung mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und mit Wasser und engt sie nach dem Trocknen ein. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. — Beim *ortho*-Derivat mißlingt die Umsetzung mit Cyclohexyl- und 1-Adamantylchlorid, beim *para*-Derivat nur letztere. — Einzelangaben: vgl. Tab. 2, Nr. 14–18.

2.6.2) 2- und 4-Benzamidophenyl-alkyl-sulfone (5 und 6): In Anlehnung an die Vorschrift von Coates⁷⁾ zur Oxidation von Sulfinen werden 10 mmol Sulfid mit 24 mmol 3-Chlorperbenzoesäure in CH₂Cl₂ bei 0°C zum Sulfon oxidiert. Umkristallisiert wird aus Ethanol. Einzelangaben: vgl. Tab. 2, Nr. 19–23.

3. ¹⁸O-Indizierte Verbindungen

N-Benzoyl-*N*-phenyl-[¹⁸O]hydroxylamin ([¹⁸O₁]-1): Die Vorschrift von Lit.⁴⁾ wurde verbessert: Zur Lösung von 545 mg (5.00 mmol) *N*-Phenyl-[¹⁸O]hydroxylamin⁴⁾ und 395 mg (5.00 mmol) absol. Pyridin in 250 ml absol. Ether tropft man bei 0°C die Lösung von 705 mg (5.00 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml absol. Ether. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß und saugt das Aminhydrochlorid ab. Die Etherphase wird mit 5proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 10 ml CHCl₃ gelöst und mit Petrolether ausgefällt. Ausb. 931 mg (87.4%). — Bei Verwendung von Triethylamin anstelle des Pyridins entsteht vorwiegend das *N,O*-Dibenzoyl-*N*-phenylhydroxylamin.

4. Umlagerung der *O*-Alkylsulfinyl-*N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (3)

4.1) Allgemeines zur Umsetzung von *N*-Aroyl-*N*-arylhydroxylaminen mit **2**

4.1.1) Allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von 2.00 mmol *N*-Aroyl-*N*-arylhydroxylamin und 303 mg (3.00 mmol) Triethylamin in 100 ml siedendem, absol. Ether (wenn nicht anders angegeben) tropft man unter Stickstoff die Lösung von 2.00 mmol Alkansulfonylchlorid **2** in 20 ml des Lösungsmittels.

Nach 15 min saugt man das Aminhydrochlorid ab und engt die Lösung i. Vak. völlig ein. Den Rückstand löst man in 3–4 ml eines Benzol/Ether-Gemisches (1:1) und chromatographiert mit diesem Gemisch an einer Kieselgelsäule (Durchmesser 3.0 cm; Füllhöhe 70 cm; Kieselgel Merck, Korngröße < 0.063 mm; Durchfluß 24 ml/h). Die erste Fraktion (**4** und **5**, sowie bei sekundären Alkansulfinylchloriden **2** auch **7**) wird erneut chromatographiert (gleiche Säulenart; CH₂Cl₂/Ether = 30:1; Durchfluß 15 ml/h). Die anderen Fraktionen (bei primären **2**: das *o*-Sulfonat **7**; **8**; das Didehydromer von **8**¹³⁾ und **6** fallen rein an.

4.1.2) *Didehydromeres von 8*: Die Eigenschaften des in Lösung instabilen, daher nur schwer und mit schlechter Ausbeute zu reinigenden Didehydromeren von **8** sind von der Art des eingesetzten **2** unabhängig; Schmp. 201 °C. – IR: 1660, 1635 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 7.0–8.5 (m). – MS (SM-1): M⁺ *m/e* = 392.15247; ber. für C₂₆H₂₀N₂O₂ 392.15246.

C₂₆H₂₀N₂O₂ (392.5) Ber. C 79.57 H 5.14 N 7.14 Gef. C 78.22 H 5.13 N 7.05

4.1.3) *Stabilität der Produkte: 4a, 5a, 6a und 7a* erweisen sich als Einzelsubstanzen wie als Gemisch bei den chromatographischen Trennungen als stabil (Verlust: ca. 3%). Die Sulfonamide **4** sowie die *o*- und *p*-Sulfone **5** bzw. **6** sind in siedendem Diethylether, Dioxan, Ethanol oder Acetonitril nach 3 h noch unverändert. Die Sulfinat **10** zersetzen sich ab ca. 100 °C langsam, das Dimere schnell.

4.2) *Umsetzung von 1 mit 2a–d*: Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die Umsetzungen nach 4.1.1). Einzelangaben vgl. Tab. 1.

Folgende Substanzen, bei denen die Synthese der Vergleichssubstanz nicht gelang, wurden zusätzlich durch Elementaranalyse charakterisiert (vgl. auch Lit.¹⁴⁾):

(*2-Benzamidophenyl*)-cyclohexyl-sulfon (**5c**): Schmp. 104 °C.

C₁₉H₂₁NO₃S (343.4) Ber. C 66.45 H 6.16 N 4.08 Gef. C 66.51 H 6.17 N 3.99

N-Benzoyl-N-phenyl-1-adamantansulfonamid (4d): Schmp. 197 °C (Zers.).

C₂₃H₂₅NO₃S (395.5) Ber. C 69.85 H 6.37 N 3.54 Gef. C 69.69 H 6.37 N 3.58

(*1-Adamantyl*)-(2-benzamidophenyl)-sulfon (**5d**): Schmp. 154 °C.

C₂₃H₂₅NO₃S (395.5) Ber. C 69.85 H 6.37 N 3.54 Gef. C 69.81 H 6.39 N 3.63

(*1-Adamantyl*)-(4-benzamidophenyl)-sulfon (**6d**): Schmp. 277 °C (Zers.).

C₂₃H₂₅NO₃S (395.5) Ber. C 69.85 H 6.37 N 3.54 Gef. C 69.88 H 6.34 N 3.70

4.3) *Verfolgung der Reaktion zwischen 1 und 2a mit Hilfe der NMR-Spektroskopie; CIDNP-Effekte*

4.3.1) ¹H-NMR-Spektren: Lösungsmittel: CHCl₃ (zugleich als innerer Standard für die Integration)/CD₂Cl₂ = 1:1 (Vol/Vol). Gerät: Bruker WH 90.

Zur Lösung von 26.6 mg (0.126 mmol) **1** in 0.40 ml Lösungsmittel gibt man 21.2 mg [D₅]Pyridin. Nach Kühlen mit Trockeneis/Aceton fügt man die Lösung von 14.8 mg (0.15 mmol) **2a** in 0.1 ml Lösungsmittel hinzu. Der Bereich der Methylsignale wird laufend verfolgt, wobei die Temperatur langsam von 213 K auf Raumtemp. erhöht wird. Bereits 15 s nach dem Mischen sind die Signale der Methylgruppen von **4a**, **5a** und **6a** (δ = 3.50, 3.16, 3.10 bei 213 K) zu je ca. 50% der endgültigen Intensität vorhanden. Das zu Anfang stärkste Signal, das **3a** zuzuordnen ist, und das nur noch schwache Signal von **2a** (δ = 3.02 bzw. 3.35 bei 213 K) nehmen schnell ab. Ein schwaches Emissionssignal bei δ = 7.8, das schnell verschwindet, könnte auf das NH-Proton von **8** zurückzuführen sein.

4.3.2) ¹³C-NMR-Spektren

4.3.2.1) *Nachweis des Intermediären 3a*: Zur Lösung von 250 mg (1.17 mmol) **1** in 2.0 ml Lösungsmittel gibt man 150 mg (1.78 mmol) [D₅]Pyridin. Man kühlt mit Trockeneis/Aceton und tropft

unter Stickstoff in 20 min 117 mg (1.18 mmol) **2a** in 1.0 ml Lösungsmittel zu. Bei den Messungen wird die Temperatur langsam von 208 K auf Raumtemp. erhöht. Die Produkte kristallisieren zunehmend aus. – Signale, die nur bei den ersten Messungen (208 K) auftreten: $\delta = 168.82$ (anfänglich das einzige CO-Signal), 140.55 (Aromaten-C), 51.70 (anfänglich das einzige CH₃-Signal). – Diese Signale verschwinden ab 213 K und es erscheinen die der Produkte. – Es wird kein CIDNP-Effekt gefunden.

4.3.2.2) ¹³C-CIDNP-Effekte: Die in 4.3.2.1) beschriebenen Lösungen werden auf 195 K gekühlt, schnell gemischt und sofort in das Magnetfeld gebracht. Die Messung (50 Pulse) muß spätestens 30 s nach dem Mischen beginnen; Temp.: 213 K. Angegeben sind die δ -Werte, die Art des Effektes (E = Emission, A = verstärkte Absorption) sowie die Zuordnung (siehe dazu Hauptteil, Kap. 2.2). Die Linien sind ca. 100 bis 200 mal stärker, als die Signale zu Ende der Reaktion; dabei ist zu beachten, daß die Produkte zum Teil auskristallisieren.

$\delta = 170.57$ (E; CO von **4a**), 169.47 (E; CO von **3a/6a**), 166.41 (E), 165.83 (A; CO von **7a/8**), 164.53 (E; CO von **5a**), 140.74 (E; C-1 im Anilinring von **3a**), 138.21 (A), 136.58 (E), 136.26 (E), 134.31 (E), 133.72 (A).

Vergleichsspektren: Lösungsmittel, [D₅]Pyridin-Zusatz und Temperatur: siehe vorstehend. Von **6a** und **8** wurden wegen der geringen Löslichkeit nur Spektren bei 293 K gemessen. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von δ wurden bei **1** und **5a** die chemischen Verschiebungen bei 213 und 293 K bestimmt. In allen Fällen ist der Bereich der aromatischen C-Atome unvollständig aufgelöst; die quartären Aromaten-C-Atome sind – trotz bis zu 80000 Pulsen – nicht immer erfaßt, vor allem nicht bei **6a**.

1 (213 K): $\delta = 168.88, 166.61$ (Intensitätsverhältnis 2:1; CO), 142.30, 141.20, 135.15, 134.31, 130.02, 128.26, 127.55, 126.64, 125.53, 124.88, 123.39, 120.46 (Aromaten-C).

1 (293 K): $\delta = 167.91$ (CO), 141.98, 135.15, 129.95, 128.46, 127.55, 125.73, 122.80 (Aromaten-C).

2a (213 K): $\delta = 51.70$.

3a (208 K): siehe 4.3.2.1).

4a (213 K): $\delta = 170.80$ (CO), 136.32, 132.23, 132.10, 129.50, 129.24, 127.94 (Aromaten-C), 39.23 (CH₃).

5a (213 K): $\delta = 164.72$ (CO), 136.45, 135.34, 132.81, 132.49, 129.17, 128.78, 126.89, 126.31, 124.10, 122.22 (Aromaten-C), 44.17 (CH₃).

5a (293 K): $\delta = 164.98$ (CO), 137.36, 135.28, 133.72, 132.42, 129.37, 128.91, 128.46, 127.22, 124.10, 122.61, 120.46 (Aromaten-C), 44.23 (CH₃).

6a (293 K): $\delta = 168.66$ (CO), 132.53, 129.08, 128.89, 127.46, 120.31 (Aromaten-C), 44.86 (CH₃).

7a (213 K): $\delta = 165.89$ (CO), 139.77, 133.53, 131.94, 130.73, 128.39, 127.87, 127.16, 125.66, 125.34 (Aromaten-C), 37.08 (CH₃).

8 (293 K): $\delta = 166.15$ (CO), 138.60, 131.58, 128.91, 128.52, 127.29, 124.30, 120.59 (Aromaten-C).

4.4) Umsetzung von *N*-(4-Methylbenzoyl)-*N*-phenylhydroxylamin (**12**) mit **2a**: **12**⁴⁾ wurde nach 4.1.1) mit **2a** umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit denen der Benzoylanaloga identifiziert. Einzelangaben: vgl. Tab. 3.

4.5) Umsetzung von *N*-Benzoyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)hydroxylamin mit **2a**: Die Umsetzung erfolgte nach 4.1.1). Die Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit denen der *N*-Benzoyl- und *N*-Toluoyl-Analogen identifiziert.

N-Benzoyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)methansulfonamid: Ausb. 27%; Schmp. 153°C.

C₁₆H₁₇NO₃S (303.4) Ber. C 63.34 H 5.65 N 4.62 Gef. C 62.98 H 5.57 N 4.53

(4-Benzamido-3,5-dimethylphenyl)-methyl-sulfon: Ausb. 8%; Schmp. 245°C (Zers.).

C₁₆H₁₇NO₃S (303.4) Ber. C 63.34 H 5.65 N 4.62 Gef. C 63.51 H 5.70 N 4.73

4.6) Umsetzung von *N*-Benzoyl-*N*-phenyl- $[^{18}\text{O}]$ hydroxylamin ($[^{18}\text{O}_1]$ -1) mit **2a**: Die Umsetzung erfolgte nach 4.1.1). ^{18}O -Indizierung: $[^{18}\text{O}_1]$ -1: $4.6_9 \pm 0.3\%$. **4a**: $4.3_9 \pm 0.3\%$. **5a**: $4.0_5 \pm 0.2\%$. **6a**: $4.5_7 \pm 0.2\%$. **7a**: $8.6_1 \pm 0.6\%$.

Zur Bestimmung des ^{18}O -Gehalts des phenolischen Sauerstoffs werden 50 mg (1.71 mmol) **7a** alkalisch gespalten (vgl. Lit.⁴⁾). Ausb. an 2-Benzamido- $[^{18}\text{O}]$ phenol: 26 mg (77%). ^{18}O -Indizierung: $2.2_9 \pm 0.2\%$.

5. Kreuzungsexperimente

Eine Mischung von je 1.00 mmol **12** und $[^{18}\text{O}_1]$ -1 (^{18}O -Indizierung: $3.3_6 \pm 0.3\%$) wird mit 2.00 mmol **2a** nach 4.1.1) umgesetzt. Man isoliert chromatographisch 5 Fraktionen, in denen die ^{18}O -Indizierung massenspektrometrisch bestimmt wurde. Bei den Gemischen tritt, wie an den Reinsubstanzen bewiesen wurde, keine Überlappung der Molekülpeaks der Benzoylderivate mit Fragmentpeaks der *p*-Toluoylderivate ein. Einzelangaben: vgl. Tab. 4.

Tab. 3. Angaben zu den Produkten der Umsetzung von **12** mit **2a**

Lfd. Nr.	Substanz	Ausb. Schmp.			Analyse		
		(%)	(°C)		C	H	N
1	<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluoyl)-methansulfonamid	22	184	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (289.4)	Ber. 62.26	5.23	4.84
					Gef. 62.09	5.28	4.79
2	Methyl-[2-(4-methylbenzamido)phenyl]-sulfon	29	158	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (289.4)	Ber. 62.26	5.23	4.84
					Gef. 62.17	5.21	4.79
3	Methyl-[4-(4-methylbenzamido)phenyl]-sulfon	9	248	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (289.4)	Ber. 62.26	5.23	4.84
					Gef. 63.37	5.20	4.73
4	[2-(4-Methylbenzamido)phenyl]-methansulfinat	9	113	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$ (305.3)	Ber. 59.00	4.95	4.59
					Gef. 58.87	4.88	4.67

Tab. 4. Angaben zu den Produkten des Kreuzversuchs

Fraktion	Substanz(en)	Ausb. (mg)	^{18}O -Indizierung (%)
1	4a <i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluoyl)methansulfonamid	118	$3.4_7 \pm 0.2$ $-0.2_4 \pm 0.2$
2	5a Methyl-[2-(4-methylbenzamido)phenyl]-sulfon	192	$3.3_4 \pm 0.2$ $-0.0_2 \pm 0.2$
3	7a [2-(4-Methylbenzamido)phenyl]-methansulfinat	67	$5.0_2 \pm 0.6$ $1.0_5 \pm 0.4$
4	Methyl-[4-(4-methylbenzamido)phenyl]-sulfon	28	$0.1_6 \pm 0.2$
5	6a	23	$3.2_9 \pm 0.2$

Literatur

- ¹⁾ M. J. S. Dewar, in *Molecular Rearrangements*, 1. Aufl., Part 1, S. 295, Interscience Publ., New York 1963.
- ²⁾ W. E. Truce, J. W. Fieldhouse, D. J. Vrencur, J. R. Norell, R. W. Campbell und D. G. Brady, *J. Org. Chem.* **34**, 3097 (1969).
- ³⁾ G. T. Tissue, M. Grassmann und W. Lwowski, *Tetrahedron* **24**, 999 (1968).
- ⁴⁾ D. Gutschke und A. Heesing, *Chem. Ber.* **106**, 2379 (1973).
- ⁵⁾ S. Oae und T. Sakurai, *Tetrahedron* **32**, 2289 (1976).

- ⁶⁾ P. G. Gassman und G. A. Campbell, J. Chem. Soc. D **1971**, 1437.
- ⁷⁾ R. M. Coates und J. P. Chen, Tetrahedron Lett. **1969**, 2705.
- ⁸⁾ S. Oae und K. Ikura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 1420 (1967).
- ⁹⁾ I. B. Douglass und D. R. Poole, J. Org. Chem. **22**, 536 (1957).
- ¹⁰⁾ Besonders Alkansulfenylchloride stören, da sie zu radikalischen Nebenreaktionen führen¹¹⁾. Sie können durch Disproportionierung von **2** oder der bei anderen Synthesen von **2** intermediär freigesetzten, labilen Sulfinsäuren entstehen¹²⁾.
- ¹¹⁾ S. Oae und T. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 3759 (1975).
- ¹²⁾ I. B. Douglass und D. A. Koop, J. Org. Chem. **29**, 951 (1964); J. von Braun und K. Weißbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 2836 (1930).
- ¹³⁾ Es entstanden weitere Produkte in kleinen Ausbeuten, sowie stets ein in Lösung zersetzliches, schwer zu reinigendes Didehydrodimeres von **8** (C₂₆H₂₀N₂O₂), dessen Struktur noch untersucht wird.
- ¹⁴⁾ Beim Versuch, analog zur Synthese von **10** die *o*-Derivate **9** darzustellen, trat nur Zersetzung von **2** ein (vgl. Lit.¹⁵⁾). — Keines der 1-Adamantyl-derivate war nach diesen Methoden darstellbar (vgl. Lit.^{16,17)}). — Diese Umlagerungsprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit denen analoger Stoffe identifiziert.
- ¹⁵⁾ A. Heesing, M. Jaspers und I. Schwermann, Chem. Ber. **112**, 2903 (1979).
- ¹⁶⁾ H. Stetter, M. Krause und W. D. Last, Chem. Ber. **102**, 3357 (1969).
- ¹⁷⁾ V. N. Ipatieff, H. Pines und B. S. Friedman, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2731 (1938).
- ¹⁸⁾ Bei einer ionischen Sulfinatumlagerung änderte sich das Produktverhältnis bei Wechsel des Lösungsmittels um den Faktor 70¹⁹⁾.
- ¹⁹⁾ S. Braverman und T. Globerman, Tetrahedron **30**, 3873 (1974).
- ²⁰⁾ D. Gutschke, Dissertation, Univ. Münster 1975.
- ²¹⁾ Durch Vorversuche wurde gesichert, daß die Einführung einer *p*-Methylgruppe in den Benzoylrest keinen erkennbaren Einfluß auf die Umlagerung hat.
- ²²⁾ Die Kreuzprodukte lassen sich auch im Gemisch mit den homologen Verbindungen massenspektroskopisch gut erfassen: Indizierung und Substitution wurden so gewählt, daß die Kreuzprodukte die höchste bzw. die niedrigste Molmasse haben.
- ²³⁾ In der Literatur findet man bei andersartigen Umlagerungen von Sulfonaten in Sulfonylderivate Ionen^{19,24)} und Radikalpaare^{25,26)} als Intermediäre beschrieben.
- ²⁴⁾ D. Darwish und E. A. Preston, Tetrahedron Lett. **1964**, 113.
- ²⁵⁾ W. J. Bouma und J. B. F. N. Engberts, J. Org. Chem. **41**, 143 (1976).
- ²⁶⁾ C. Brown, R. F. Hudson und K. A. F. Record, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1978**, 822.
- ²⁷⁾ R. Kaptein, Adv. Free Radical Chem. **5**, 319 (1975).
- ²⁸⁾ Voraussetzungen: die Radikale entstehen thermisch aus **3a** als Singulettvorstufe; der *g*-Wert des Acylaminyl-Radikals (ca. 2.003 – 2.004 in ähnlichen Fällen) ist kleiner als der des Methansulfonyl-Radikals (2.0049)^{26,29)}; die ¹³C-Hyperfeinstruktur-Konstanten für Carbonyl-C wie C-1 im Anilinring sind negativ, wie sich in ähnlichen Fällen aus CIDNP-Messungen und (im ersten Fall) durch INDO-Berechnung ergibt³⁰⁾.
- ²⁹⁾ M. C. R. Symons, J. Chem. Phys. **55**, 1493 (1971); W. C. Danen und R. W. Gellert, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6853 (1972); A. G. Davies und B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 626.
- ³⁰⁾ C. Brown und A. J. Lawson, Tetrahedron Lett. **1975**, 191; E. Lippmaa, T. Saluvere, T. Pehk und A. Olivson, Org. Magn. Reson. **5**, 429 (1973).
- ³¹⁾ T. C. Joseph, J. N. S. Tam, M. Kitadani und Y. S. Chow, Can. J. Chem. **54**, 3517 (1976).
- ³²⁾ Als Indizierung wird der Teil des ¹⁸O-Gehaltes angegeben, der den natürlichen Gehalt (0.20% ¹⁸O) übersteigt.
- ³³⁾ In **4a**, **5a** und **6a** wurde die Ausgangsindizierung (Mittelwert: 4.4 ± 0.3%) gefunden.
- ³⁴⁾ Das Produkt der Desoxygenierung von **1** könnte das Didehydrodimer von **8**¹³⁾ sein. Die Tendenz von Sulfinsäurederivaten, Sauerstoff aus organischen SO- und N-O-Verbindungen zu abstrahieren, ist bekannt³⁵⁾. Wir untersuchen diese Reaktion weiter.
- ³⁵⁾ T. Numata, K. Ikura, Y. Shimano und S. Oae, Org. Prep. Proc. Int. **8**, 119 (1976).
- ³⁶⁾ E. Bamberger und A. Rising, Liebigs Ann. Chem. **316**, 292 (1901).
- ³⁷⁾ J. H. Ransom, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1055 (1898); A. W. Smith, ebenda **24**, 4025 (1891).