

# Aminstabilisierte Sulfene, ihre Darstellung und Struktur

Uwe Hartwig, Hans Pritzkow<sup>1)</sup> und Wolfgang Sundermeyer\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 7. März 1988

Die Synthese Chinuclidin-stabilsierter Sulfene des Typs  $XCH_2-SO_2-C(Y)=SO_2-N(CH_2CH_2)_3CH$  (**3a-d**,  $X = Y = H, Cl, Br/H, CF_3$ ) wird beschrieben, und ein erster Einblick in die Bindungsverhältnisse von Sulfenen konnte durch Röntgenstrukturanalyse von **3d** erhalten werden. Hydrolyse ergibt die Ammoniumsalze  $XCH_2-SO_2-CHY-SO_3^- [HN(CH_2CH_2)_3CH]^+$  (**5a-d**), während bei der Methanolyse die entsprechenden Methylchinuclidinium-Salze (**6a, b**) gebildet werden.

Sulfene konnten bisher nicht in Substanz erhalten, sondern nur durch verschiedene Abfangreaktionen als instabile Zwischenstufen nachgewiesen werden<sup>2,3,4)</sup>. Es zeigte sich jedoch, daß Sulfene mit tertiären Aminen Addukte bilden<sup>5,6,7)</sup>, welche zum Teil als stabile Substanzen charakterisiert wurden<sup>6,7)</sup>, bisher aber nicht in kristalliner Form erhalten werden konnten. Bei der Reaktion von Methansulfonylchlorid (**1a**) mit Chinuclidin (**2**) als tertiärem Amin konnten wir kürzlich ein aminstabilisiertes Methansulfonylsulfen (**3a**) isolieren und erstmals die Struktur eines Sulfens, insbesondere die uns interessierende C=S-Bindungslänge (1.62 Å), bestimmen<sup>8)</sup>.

Bei der entsprechenden Reaktion von halogen- bzw.  $CF_3$ -substituierten Methansulfonylchloriden konnten wir nun weitere, für Strukturuntersuchungen geeignete Sulfonylsulfen-Addukte synthetisieren. Aus Chlormethansulfonylchlorid (**1b**) erhält man mit **2** das Chlor(chlormethylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**3b**), das ziemlich hydrolysebeständig ist, jedoch in Gegenwart von Acetonitril zu **5b** hydrolysiert werden kann. Die Struktur von **3b** gleicht der für **3a** gefundenen.

Für die Bildung dieser Sulfonylsulfen-Addukte ist es offenbar notwendig, daß am Kohlenstoffatom des jeweiligen Sulfonylchlorids zwei Wasserstoffatome abspaltbar sind.

## Amine-Stabilized Sulfenes, their Synthesis and Structure

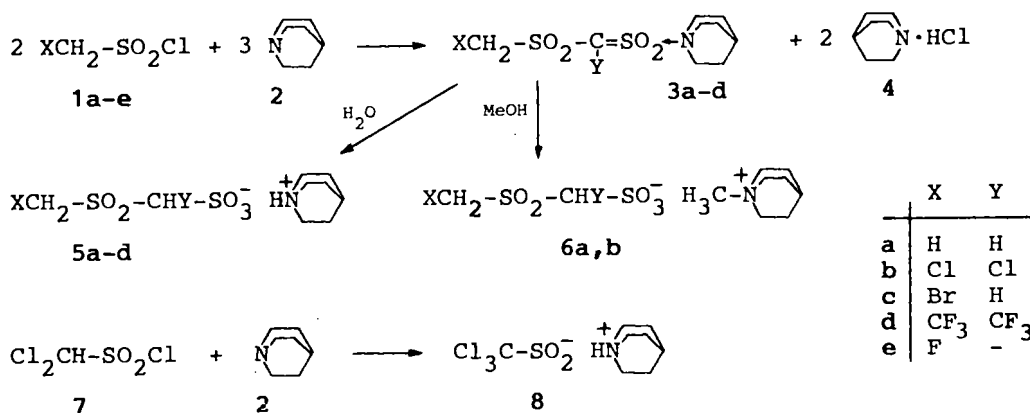
The synthesis of quinuclidine-stabilized sulfenes of the type  $XCH_2-SO_2-C(Y)=SO_2-N(CH_2CH_2)_3CH$  (**3a-d**,  $X = Y = H, Cl, Br/H, CF_3$ ) is described, and a first insight into structural relations of sulfenes could be obtained by X-ray structure analysis of **3d**. Hydrolysis affords the ammonium salts  $XCH_2-SO_2-CHY-SO_3^- [HN(CH_2CH_2)_3CH]^+$  (**5a-d**), whereas the corresponding methyl quinuclidinium salts (**6a, b**) are formed under methanolysis.

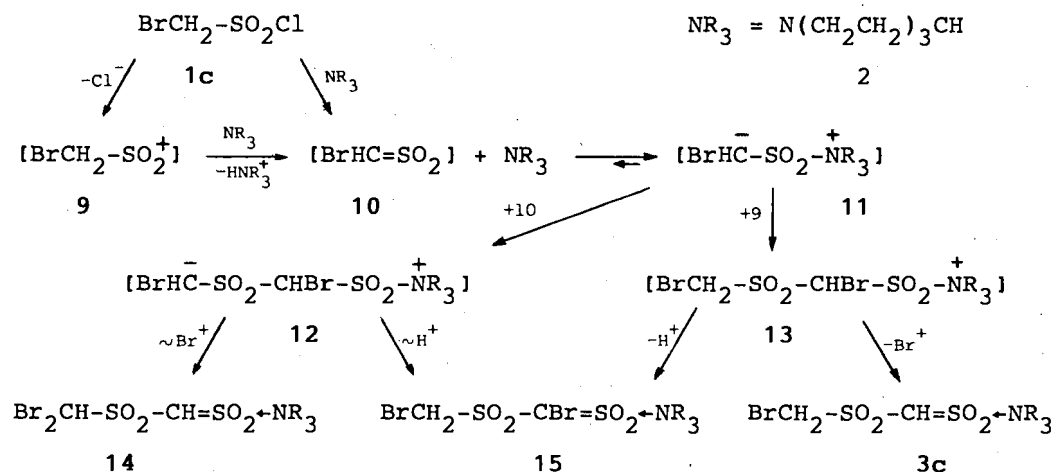
Demnach sollte bei der Reaktion von **2** mit Dichlormethansulfonylchlorid (**7**) kein Sulfonylsulfen gebildet werden. In der Tat erhielten wir bei dieser Umsetzung Chinuclidinium-trichlormethansulfonat (**8**), was mit früheren Ergebnissen unter Einsatz anderer tertiärer Amine übereinstimmt<sup>7,9,10)</sup>.

Von besonderem Interesse ist das Protonenresonanzspektrum von **3b**. Bei einer Meßfrequenz von 90 MHz zeigt die Chlormethylgruppe ein Singulett bei  $\delta = 4.65$ . Bei 300 MHz gemessen, ergibt sich ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 12.2 Hz und einer Verschiebungsdifferenz der Resonanzen der diastereotopen Protonen<sup>11)</sup> von 13.6 Hz. Das Hydrolysat **5b** zeigt ebenfalls ein AB-System aufgrund des im Molekül vorhandenen Chiralitätszentrums. Die Protonen kommen bei  $\delta = 4.98$  bzw.  $\delta = 5.26$  zur Resonanz ( $\Delta\nu = 83$  Hz). Ihre geminale Kopplungskonstante beträgt 12.2 Hz.

Auffällig ist jedoch, daß in Acetonitril, Aceton und Chloroform das AB-System beobachtet wird, dieses aber in DMSO zu einem  $A_2$ -Typ entartet.

Mit Methanol reagiert **3b** nicht zum erwarteten Chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonsäure-methylester, sondern – vermutlich über diese Zwischenstufe – zu 1-Methylchinuclidinium-chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonat (**6b**).





Einen unerwarteten Verlauf zeigt auch die Reaktion von Brommethansulfonylchlorid (**1c**) mit Chinuclidin in Acetonitril bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ähnlich wie bei der Synthese von **3a** und **3b** entsteht bereits während der Zugabe von **1c** ein weißer Feststoff, der jedoch trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht die erwarteten Signale für das Brom(brommethylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**15**) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt. Neben den Chinuclidinprotonen und dem Signal bei  $\delta = 4.54$  für die  $\text{BrCH}_2$ -Gruppe tritt ein weiteres Singulett bei  $\delta = 4.21$  (Intensität 1H) auf. Sowohl das Massenspektrum, als auch die Elementaranalyse bestätigen, daß es sich um das (Brommethylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**3c**) handelt. Im Gegensatz zur Reaktion von **1c** mit Trimethylamin, wobei wir beide der **15** und **3c** analogen Sulfen-Addukte erhielten<sup>7</sup>, entstand mit **2** ausschließlich **3c**. Offensichtlich, und im Gegensatz zur Umsetzung von **1b** und **1d**, kann bei **1c** auch die Abspaltung eines Bromonium-Ions statt eines Protons erfolgen.

Die Bildung von **3c** läßt sich mit den bisher in der Literatur beschriebenen mechanistischen Vorstellungen zur Synthese von Sulfonylsulfenen nur schwierig erklären<sup>3,12</sup>. Hiernach werden Sulfonylsulfen-Addukte aus den Sulfonylchloriden wie **1c** über die Zwischenstufe des freien Sulfens **10**, welches mit dem Aminaddukt **11** im Gleichgewicht steht, gebildet. Dieses addiert ein weiteres Sulfenmolekül **10** zum Zwitterion **12**, welches unter Protonenwanderung zum Sulfonylsulfen-Addukt wie **15** umlagert. Durch diese Reaktionsfolge kann zwar die Bildung der zu **15** analogen Verbindungen **3b** und **3d** erklärt werden, bei der Reaktion von **1c** mit **2** entstand hingegen ausschließlich **3c**. Nimmt man stattdessen eine Bromonium-Umlagerung in **12** an, müßte statt **3c** das Sulfonylsulfen **14** isolierbar sein. Die Bildung von **3c** aus **12** ließe sich nur über die Zwischenstufe **13** erklären. Diese Folge von Anlagerung und Abspaltung von Kationen erscheint uns, insbesondere im basischen Medium, wenig wahrscheinlich.

Mit folgendem Mechanismus könnte die Bildung aller bisher bekannten Sulfonylsulfen-Addukte erklärbar sein. Unter der Annahme, daß das Kation **9**, wenn auch nur mit kurzer Lebensdauer, entsteht, würde sich dieses auf Grund der starken Dipol-Dipol-Anziehung an das Sulfenamin-Addukt **11** unter Bildung des Kations **13** anlagern. Dieses führt unter

$\text{Br}^+$ -Abspaltung direkt zum Produkt **3c**. Im Falle der übrigen Sulfonylsulfen-Addukte wird aus den zu **13** analogen Kationen ein Proton abgespalten und die **15** entsprechende Verbindung erhalten, z. B. **3b** und **3d**. Für den Fall der Adduktbildung mit Trimethylamin konnten wir beide zu **3c** und **15** analogen Sulfonylsulfene gleichzeitig erhalten<sup>7</sup>. Das Sulfen würde demnach nicht in einem Schritt ( $\text{E}_2$ -Mechanismus), wie bei Abfangreaktionen nachgewiesen wurde<sup>13</sup>, sondern in zwei Schritten ( $\text{E}_1$ ) gebildet. Das Kation  $\text{BrCH}_2\text{SO}_2^+$  (**9**) wurde bereits in anderem Zusammenhang postuliert<sup>14</sup>. – Die Hydrolyse von **3c** führt rasch zum Chinuclidinium-(brommethylsulfonyl)methansulfonat (**5c**).

Im Gegensatz zu vergeblichen Versuchen unter Einsatz von Trimethyl- und Triethylamin<sup>15,16</sup> konnte nun bei der Reaktion von **1d** mit **2** auch das (2,2,2-Trifluorethylsulfonyl)(trifluormethyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**3d**) als stabile Verbindung erhalten und eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt werden. Nach **3a**<sup>8</sup> wird damit die zweite Struktur eines aminstabilisierten Sulfens bekannt, das erste mit fluorhaltigen Substituenten. Ein Vergleich zeigt, daß in beiden Verbindungen die gleichen Strukturmerkmale vor-

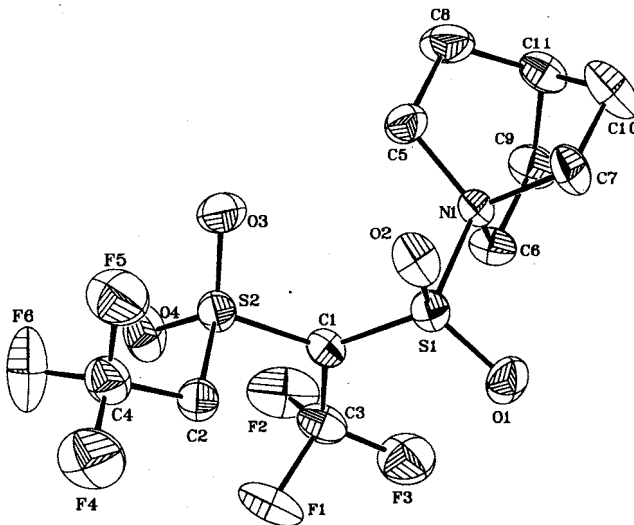
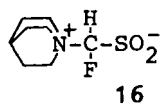


Abb. 1. ORTEP-Plot von  $\text{F}_3\text{C-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}(\text{CF}_3)=\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$  (**3d**)

liegen. Die nahezu planare Koordination des C1-Atoms (Abweichung von der Ebene durch die Bindungspartner 0.07 Å) läßt auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung schließen. Wie in **3a** sind die drei C–S-Abstände deutlich verschieden lang, und die für **3a** gegebene Erklärung läßt sich auch auf diese Struktur übertragen. Die Abstände C1–S1 und C1–S2 in **3d** sind aber um 0.03–0.04 Å größer als in **3a**. Dies ist auf die Einführung der elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppe an C1 zurückzuführen. Die geringere Elektronendichte an C1 führt zu einer Schwächung der Bindungen zu S1 und S2. Auch die Bindung C2–S2 wird durch die zweite CF<sub>3</sub>-Gruppe an C2 verlängert. Die Bindungsverhältnisse für **3d** sind in Abb. 1 wiedergegeben.

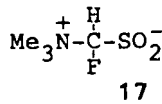
Die Hydrolyse von **3d** zu Chinuclidinium-2,2,2-trifluor-1-(2,2,2-trifluorethylsulfonylethansulfonat (**5d**) verläuft zwar langsam, jedoch quantitativ. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten aufgrund des chiralen C-Atoms nichtäquivalente Protonen in der CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppierung als Dublett von Quartetts auf. Hier wird der Effekt der Aufspaltung durch DMSO ebenfalls aufgehoben.

Auch **1e** reagiert mit **2** unter Bildung eines weißen Festkörpers, doch verhält sich dieser völlig anders als **3a–d**. Er ist hygroskopisch und zersetzt sich in Lösung bei Raumtemperatur rasch. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum deutet nicht auf das Vorliegen eines Sulfonylsulfen-Adduktes **3e**, sondern auf das Addukt eines „monomeren“ Sulfens **16** hin. Darüber hinaus läßt die Ähnlichkeit der gewonnenen Daten das Vorliegen eines invers stabilisierten Sulfens wie bei **17**<sup>7)</sup> vermuten.



16

<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  
δ = -171.7  
(d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 45 Hz)



17

<sup>19</sup>F-NMR (D<sub>2</sub>O)  
δ = -169.5  
(d, <sup>2</sup>J<sub>HF</sub> = 47 Hz)

Herrn Prof. Dr. G. Helmchen danken wir für klärende Diskussion. Herrn Dr. R. Geist danken wir für die Messung der Massenspektren, Herrn Dr. P. Kunzelmann für die Spektren am 300-MHz-Gerät. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten Sachmittel, die Firmen BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR Spektren: Jeol FX-90 Q bzw. Bruker WM 300, TMS bzw. CCl<sub>3</sub>F interner Standard, δ (in ppm) mit negativem Vorzeichen nach hohem Feld hin verschoben, <sup>13</sup>C-entkoppelt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; vs = sehr stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach, br = breit. – Massenspektrum: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen bzw. Mikrolabor Universität Heidelberg. – Schmelzpunkte unkorrigiert.

Chlormethansulfonylchlorid<sup>17)</sup>, Brommethansulfonylchlorid<sup>18)</sup> und Fluormethansulfonylchlorid<sup>7)</sup> wurden gemäß der Literatur dargestellt.

2,2,2-Trifluorethansulfonylchlorid (**1d**)<sup>16)</sup>: Zu 500 ml konz. Salzsäure werden unter Rühren bei –25 bis –30°C 62 g (0.30 mol)

Benzyl(2,2,2-trifluorethyl)sulfid gegeben. In diese Suspension wird Chlorgas geleitet, bis die Lösung eine bleibende Gelbfärbung erhält. Hierbei muß auf Temperaturkonstanz geachtet werden. Man läßt noch 30 min rühren. Anschließend wird mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Schließlich wird über eine Drehbandkolonne destilliert. Sdp. 71°C/60 Torr, Ausb. 36.7 g (67%).

Chlor(chlormethylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**3b**): Zu 11.1 g (0.10 mol) **2**, gelöst in 120 ml Acetonitril, werden bei –30°C in 2 h 8.0 g (0.050 mol) **1b**, gelöst in 40 ml Acetonitril, getropft. Die Reaktionsmischung wird sodann auf –45°C abgekühlt und der entstandene Festkörper kalt unter Luftausschluß abgesaugt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man das Produkt im Gemisch mit **4**, welches durch mehrmaliges Behandeln mit Eiswasser abgetrennt wird. Anschließend wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 155°C (Zers.); Ausb. 6.0 g (66%). – IR (KBr): ν = 3000 cm<sup>-1</sup> m, 2955 s, 2880 w, 1460 m, 1365 vs, 1350 vs, 1315 vs, 1240 s, 1205 m, 1178 vs, 1150 vs, 1045 vs, 965 s, 865 s, 835 m, 765 s, 725 s, 655 m, 600 s, 530 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN): 3 Signale im Verhältnis 7:6:2 bei δ = 2.03 (m, br), 3.54 (m, br), 4.65 (s, CH<sub>2</sub>Cl). – 300 MHz (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>): 5 Signale im Verhältnis 6:1:6:1:1 bei δ = 2.00 (m), 2.12 (m), 3.55 (m, br), 4.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz), 4.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.0 (s), 25.0 (s), 49.8 (s), 58.6 (s). – MS (70 eV): m/z (%) = 335 (M<sup>+</sup>, 1.7), 286 (M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>Cl, 1.7), 111 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH, 97], 42 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 100).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (336.3)

Ber. C 32.15 H 4.49 Cl 21.08 N 4.17 S 19.07

Gef. C 32.43 H 4.45 Cl 21.01 N 4.28 S 18.81

Chinuclidinium-chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonat (**5b**): 1.2 g (3.57 mmol) **3b** werden mit 10 ml Acetonitril und 1 g Wasser versetzt. Man rührt 2 Tage bei 55°C. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Man erhält 1.2 g eines weißen Festkörpers. Ausb. 95%, Schmp. 165°C. – IR (KBr): ν = 3015 cm<sup>-1</sup> m, 2950 m, 2918 m, 1465 m, 1350 vs, 1260 s, 1240 s, 1150 s, 1045 vs, 965 w, 770 m, 675 w, 620 m, 560 s, 540 s, 490 m. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): 6 Signale im Verhältnis 7:6:1:1:1:1 bei δ = 2.04 (m, br), 3.44 (m, br), 5.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.1 Hz), 5.38 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.1 Hz), 5.78 (s), 8.40 (s, br). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 5 Signale im Verhältnis 7:6:2:1:1 bei δ = 1.86 (m, br), 3.30 (m, br), 5.37 (s), 6.04 (s), 8.93 (s, br). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 18.8 (s), 22.5 (s), 46.1 (s), 56.4 (s), 77.7 (s). – MS (70 eV, DCI): m/z (%) = 241 (0.1), 238 (0.1), 224 (0.2), 223 (0.2), 212 (0.1), 113 (0.7, CH<sub>2</sub>Cl–SO<sub>2</sub>), 112 (3.1, H–Chinuclidin), 111 (27.2, Chinuclidin), 42 (57, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36 (13.7, HCl).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (354.3)

Ber. C 30.51 H 4.84 Cl 20.01 N 3.95 S 18.10

Gef. C 30.79 H 4.91 Cl 19.92 N 3.99 S 17.99

1-Methylchinuclidinium-chlor(chlormethylsulfonyl)methansulfonat (**6b**): Zu 200 mg **3b** (0.60 mmol) werden 20 ml Acetonitril und 1.5 g Methanol (47 mmol) gegeben. Es wird 8 d bei 55°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgetrennt. Es bleiben 210 mg (0.57 mmol) eines weißen Pulvers zurück, Ausb. (95%), Schmp. 109°C (Zers.). – IR (KBr): ν = 3035 cm<sup>-1</sup> m, 2965 m, 2920 m, 1470 m, 1330 s, 1270 s, 1230 s, 1180 m, 1145 s, 1125 m, 1040 s, 955 w, 840 w, 770 m, 730 w, 685 w, 620 m, 560 s, 535 s, 520 m, 492 m. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>): 6 Signale im Verhältnis 7:3:6:1:1:1 bei δ = 1.95 (m, br), 2.88 (s), 3.38 (m, br), 5.05 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.8 Hz), 5.26 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.8 Hz), 5.66 (s). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 18.8 (s), 22.5 (s), 23.6 (s), 46.0 (s), 56.1 (s), 77.8 (s). – MS (70 eV, DCI): m/z (%) = 286 (0.8, M<sup>+</sup> – SO<sub>3</sub>H), 174 (0.2), 160 (1.7), 142 (1.3), 126 (11.5, CH<sub>3</sub>–Chinuclidin), 111 (60.0,

Chinuclidin), 64 (59, SO<sub>2</sub>), 48 (49, SO), 42 (100, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36 (67, HCl).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (368)

Ber. C 32.61 H 5.16 Cl 19.29 N 3.80 S 17.39

Gef. C 32.39 H 5.07 Cl 19.18 N 3.79 S 17.20

**Chinuclidinium-trichlormethansulfinat (8):** Zu 4.4 g (40 mmol) **2**, gelöst in 40 ml Acetonitril wird bei 0°C langsam die Lösung von 7.3 g (40 mmol) Dichlormethansulfonylchlorid (**7**) in 20 ml Acetonitril getropft. Während des Zutropfens fällt ein weißer Niederschlag aus. Die kalte Lösung wird in einer Umkehrfritte filtriert. Der abgetrennte Feststoff wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.0 g (42%), Schmp. 135°C. — IR (KBr):  $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$  s, 2820 s, 2680 s, 2580 s, 1465 vs, 1440 s, 1380 w, 1320 s, 1120 vs, 1020 vs, 835 w, 780 vs, 615 m, 545 vs, 455 vs, 390 w. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4 Signale im Verhältnis 6:1:6:1 bei  $\delta = 1.85$  (m, br), 2.04 (q), 3.23 (m, br), 10.66 (s, br). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 19.0$  (s), 22.6 (s), 45.9 (s), 117.5 (s). — MS (70 eV, DCI):  $m/z$  (%) = 130 (1.5, CCl<sub>2</sub>SO), 117 (24.9, CCl<sub>3</sub>), 111 (50, Chinuclidin), 83 (36, CHCl<sub>2</sub>), 64 (21, SO<sub>2</sub>), 48 (20, SO), 47 (17, CCl), 42 (100, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36 (14, HCl).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S (294.4)

Ber. C 32.61 H 4.76 Cl 36.13 N 4.76 S 10.87

Gef. C 32.82 H 4.81 Cl 36.24 N 4.76 S 10.92

**1-Methylchinuclidinium-(methylsulfonyl)methansulfonat (6a):** 1.7 g (6.3 mmol) (Methylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (**3a**) werden in 20 g Acetonitril gelöst. Dazu wird 1.0 g (31.2 mmol) Methanol gegeben. Die Reaktionslösung wird 8 d bei 40°C gerührt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und kristallisiert aus Acetonitril um. Man erhält 1.2 g (4 mmol) farblose Kristalle. Ausb. 63%, Schmp. 156°C. — IR (KBr):  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$  m, 2975 s, 2915 s, 2880 w, 1495 w, 1475 s, 1345 w, 1300 vs, 1240 vs, 1205 vs, 1160 vs, 1115 s, 1040 vs, 980 w, 965 s, 865 s, 840 w, 780 s, 615 s, 540 vs, 505 vs, 465 vs, 430 w. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 6 Signale im Verhältnis 6:1:3:3:6:2 bei  $\delta = 1.93$  (m, br), 2.11 (q), 2.96 (s), 3.14 (s), 3.42 (m, br), 4.24 (s). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 18.8, 23.6, 40.9, 51.3, 55.9, 70.3$ . — MS (70 eV, DCI):  $m/z$  (%) = 126 [100, CH<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH], 111 [31, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH], 48 (2, SO), 42 (89, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28 (29, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (299.4)

Ber. C 40.12 H 7.07 N 4.68 S 21.42

Gef. C 40.15 H 7.18 N 4.62 S 21.17

**(Brommethylsulfonyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (3c):** Zu 22.2 g (0.20 mol) **2**, gelöst in 230 ml Acetonitril, wird bei -30°C während 3 h die Lösung von 19.7 g (0.10 mol) **1c** in 40 ml Acetonitril getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf -45°C abgekühlt und der entstandene Festkörper kalt unter Luftausschluß abfiltriert. Nach Trocknen i. Vak. wird **4** mit Eiswasser abgetrennt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man **3c** als farblose Kristalle. Ausb. 17 g (80%), Schmp. 160°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$  s, 3005 m, 2940 m, 2880 m, 1460 vs, 1360 vs, 1300 vs, 1225 vs, 1200 vs, 1155 vs, 1110 vs, 1090 vs, 1010 vs, 970 vs, 860 s, 835 m, 768 vs, 735 w, 655 vs, 580 vs, 535 vs, 515 s, 505 s, 345 w. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 4 Signale im Verhältnis 7:6:1:2 bei  $\delta = 2.00$  (m, br), 3.43 (m, br), 4.21 (s), 4.54 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.7$  (s), 23.5 (s), 47.4 (s), 64.0 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 345 (M<sup>+</sup>, 0.3), 252 (M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>Br, 1.1), 157 (M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, 2.0), 141 (CH<sub>2</sub>BrSO, 4), 111 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH, 88], 42 [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, 100].

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (345.9)

Ber. C 31.21 H 4.66 Br 23.08 N 4.05 S 18.52

Gef. C 31.29 H 4.61 Br 23.25 N 3.96 S 18.33

**Chinuclidinium-(brommethylsulfonyl)methansulfonat (5c):** 1.0 g (2.9 mmol) **3c** werden in 25 ml Acetonitril gelöst. Dazu wird 1 ml Wasser gegeben. Nach 3 h Erhitzen bei 65°C läßt man langsam

abkühlen. Es fallen farblose Kristalle aus, welche abfiltriert und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.95 g (90%), Schmp. 110°C (ab 130°C Zers.). — IR (KBr):  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$  m, 2940 s, 2900 s, 2790 m, 2740 m, 2660 s, 2600 s, 1460 m, 1430 m, 1350 m, 1325 vs, 1230 vs, 1145 s, 1055 s, 970 w, 860 w, 840 w, 770 s, 595 w, 540 s, 515 s, 485 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 5 Signale im Verhältnis 7:6:2:2:1 bei  $\delta = 1.87$  (m, br), 3.30 (m, br), 4.47 (s), 5.10 (s), 9.03 (s). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 220 (2), 157 (4), 141 (6), 123 (3), 111 (39), 93 (63), 64 (72), 42 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (363.9)

Ber. C 29.67 H 4.98 Br 21.94 N 3.85 S 17.60

Gef. C 29.89 H 5.03 Br 21.78 N 3.86 S 17.56

**(2,2,2-Trifluorethylsulfonyl)(trifluormethyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt (3d):** Zu 13.8 g (0.12 mol) **2**, gelöst in 110 ml THF, wird bei -78°C während 3 h die Lösung von 16.2 g (0.09 mol) **1d** in 100 ml THF getropft. Man läßt unter Rühren während 24 h auf Raumtemp. auftauen und entfernt danach das Lösungsmittel i. Vak. Es bleiben 28.1 g eines farblosen Pulvers zurück, die zur Abtrennung von **4** mit Eiswasser behandelt werden. Man kristallisiert schließlich aus Chloroform um und erhält 12.0 g (77%) **3d** als farblose Kristalle, Schmp. 157°C. — IR (KBr):  $\nu = 3025 \text{ cm}^{-1}$  m, 2970 m, 2890 w, 1465 s, 1380-1070 vs, 1035 s, 990 s, 975 s, 920 w, 890 w, 810 m, 770 s, 660 s, 630 s, 595 s, 572 vs, 535 vs, 445 s. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN): 3 Signale im Verhältnis 7:6:2 bei  $\delta = 2.04$  (m, br), 3.51 (m, br), 4.08 (q, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 9.4 Hz). — <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -61.7$  (dt, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 9.4, <sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 1.5 Hz), -47.3 (d, <sup>6</sup>J<sub>FF</sub> = 1.5 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Tab. 1. Atomparameter für **3d**

Atom	x	y	z	$\bar{u}$
S1	0.21536( 6)	0.29229( 7)	0.05360( 5)	0.037
S2	0.06433( 6)	0.13445( 7)	0.16914( 5)	0.040
O1	0.33288(15)	0.2988( 2)	0.03990(13)	0.055
O2	0.16402(17)	0.39487(18)	0.10592(13)	0.052
O3	-0.01864(15)	0.2348( 2)	0.14745(14)	0.057
O4	0.02750(17)	0.0014( 2)	0.16612(15)	0.062
C1	0.1728( 2)	0.1468( 2)	0.09037(17)	0.037
C2	0.1378( 2)	0.1620( 3)	0.2983( 2)	0.041
C3	0.2356( 3)	0.0255( 3)	0.0720( 2)	0.048
C4	0.0625( 3)	0.1695( 3)	0.3841( 2)	0.053
F1	0.27359(16)	-0.03532(16)	0.16251(12)	0.071
F2	0.17423(17)	-0.06289(18)	0.01465(15)	0.081
F3	0.32819(17)	0.04314(19)	0.02413(15)	0.079
F4	0.12418(17)	0.1725( 2)	0.47652(13)	0.092
F5	0.00030(17)	0.2769( 2)	0.37889(14)	0.086
F6	-0.00736(19)	0.0703( 2)	0.38483(16)	0.099
N1	0.14968(16)	0.31825(18)	-0.08487(14)	0.032
C5	0.0213( 2)	0.3113( 3)	-0.0938( 2)	0.046
C6	-0.0281( 3)	0.3348( 5)	-0.2078( 3)	0.064
C7	0.1915( 3)	0.2151( 3)	-0.1547( 2)	0.043
C8	0.1428( 3)	0.2386( 4)	-0.2692( 2)	0.052
C9	0.1848( 3)	0.4516( 3)	-0.1195( 2)	0.051
C10	0.1373( 4)	0.4737( 4)	-0.2345( 3)	0.073
C11	0.0659( 3)	0.3574( 3)	-0.2759( 2)	0.052

$\delta = 19.6$  (s), 24.7 (s), 49.0 (s), 58.7 (q,  $^2J_{CF} = 30.8$  Hz), 121.5 (q,  $^1J_{CF} = 278$  Hz), 123.1 (q,  $^1J_{CF} = 271$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 403 ( $M^+$ , 1), 384 ( $M^+ - F$ , 2), 320 ( $M^+ - SO_2F$ , 7), 209 ( $M^+ - SO_2F - \text{Chinuclidin}$ ), 111 (100, Chinuclidin).

$C_{11}H_{15}F_6NO_4S_2$  (403.4)

Ber. C 32.80 H 3.74 F 28.2 N 3.47 S 15.90

Gef. C 32.95 H 3.74 F 27.8 N 3.45 S 15.91

**Röntgenstrukturanalyse:** **3d** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit den Zellparametern  $a = 11.815(12)$ ,  $b = 10.253(9)$ ,  $c = 12.850(14)$  Å,  $\beta = 96.92(9)^\circ$ ,  $V = 1545.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.74$  g cm<sup>-3</sup>.

Die Intensitätsmessungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) durchgeführt. Gemessen wurden 2805 unabhängige Reflexe mit  $I < 2\sigma(I)$ . Eine empirische Absorptionskorrektur [ $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 4.1$  cm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.3·0.7·0.4 mm] wurde durchgeführt.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop, 277 Variable) ergab die folgenden  $R$ -Werte:  $R = 0.045$  und  $R_w = 0.042$  ( $w = 1/\sigma^2$ ). Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76<sup>19)</sup> durchgeführt. In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt.

Tab. 2. Abstände [Å] und Winkel [°] für **3d**

GEMITTELT:											
S1	-O1	1.422( 2)	S2	-C1	1.731( 3)						
S1	-O2	1.423( 2)	S2	-C2	1.801( 3)	C3	-F	1.335( 4)			
S1	-C1	1.661( 3)	C1	-C3	1.462( 4)	C4	-F	1.316( 4)			
S1	-N1	1.873( 2)	C2	-C4	1.499( 4)	N1	-C	1.510( 4)			
S2	-O3	1.426( 2)			C	-C	1.552( 4)				
S2	-O4	1.431( 2)			C11	-C	1.516( 5)				
O2	-S1	-O1	120.1( 1)	N1	-S1	-C1	107.0( 1)	C2	-S2	-O4	106.6( 1)
C1	-S1	-O1	114.3( 1)	O4	-S2	-O3	118.9( 1)	C2	-S2	-C1	102.7( 1)
C1	-S1	-O2	111.6( 1)	C1	-S2	-O3	111.9( 1)	S2	-C1	-S1	120.2( 1)
N1	-S1	-O1	100.1( 1)	C1	-S2	-O4	107.4( 1)	C3	-C1	-S1	122.2( 2)
N1	-S1	-O2	101.1( 1)	C2	-S2	-O3	108.1( 1)	C3	-C1	-S2	116.9( 1)

**Chinuclidinium-2,2,2-trifluor-1-(2,2,2-trifluorethylsulfonylethansulfonat (5d):** Zu 5.0 g (12.4 mmol) **3d** werden 1 ml Wasser und 10 ml Acetonitril gegeben. Unter Rückfluß wird 4 d gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 4.8 g eines weißen Festkörpers. Ausb. 92%, Schmp. 188°C (Zers.). — IR (KBr):  $\nu = 3050$  cm<sup>-1</sup> s, 3010 s, 2950 s, 2905 vs, 2840 m, 2700 w, 1470 s, 1415 m, 1358 vs, 1325 vs, 1310 vs, 1280–1220 vs, 1190 s, 1165 s, 1140 s, 1120 m, 1080 vs, 1040 vs, 970 m, 890 m, 860 w, 825 m, 780 w, 750

w, 710 w, 680 m, 630 s, 570 vs, 540 s, 518 vs, 500 m. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 6 Signale im Verhältnis 6:1:6:2:1:1 bei  $\delta = 1.87$  (t, br), 2.05 (q), 3.29 (t), 4.91 (q,  $^3J_{HF} = 9.8$  Hz), 5.67 (q,  $^3J_{HF} = 8.5$  Hz), 8.98 (s, br). — <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 2 Signale im Verhältnis 1:1 bei  $\delta = -57.9$  (t,  $^3J_{HF} = 9.8$  Hz),  $-57.8$  (d,  $^3J_{HF} = 8.5$  Hz). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 18.9$  (s), 22.6 (s), 46.2 (s), 55.6 (q,  $^2J_{CF} = 30.0$  Hz), 78.8 (q,  $^2J_{CF} = 25.5$  Hz), 121.6 (q,  $^1J_{CF} = 279$  Hz), 122.5 (q,  $^1J_{CF} = 282$  Hz). — MS (70 eV, DCI):  $m/z$  (%) = 147 (2, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>), 131 (0.8, CF<sub>3</sub>CCF<sub>2</sub>), 127 (1.8, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCF<sub>2</sub>), 112 (100, H–Chinuclidin), 111 (19.6, Chinuclidin), 42 (42.6, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$C_{11}H_{17}F_6NO_5S_2$  (421.4)

Ber. C 31.35 H 4.07 N 3.32 S 15.22

Gef. C 31.62 H 4.14 N 3.26 S 15.29

#### CAS-Registry-Nummern

**1b:** 3518-65-8 / **1c:** 10099-08-8 / **1d:** 1648-99-3 / **2:** 100-76-5 / **3a:** 114032-30-3 / **3b:** 114032-26-7 / **3c:** 114032-38-1 / **3d:** 114032-34-7 / **5b:** 114032-27-8 / **5c:** 114032-39-2 / **5d:** 114032-36-9 / **6a:** 114032-32-5 / **6b:** 114032-28-9 / **7:** 41197-29-9 / **8:** 114032-29-0 / PhCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: 77745-03-0

<sup>1)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

<sup>2)</sup> B. G. Lenz, B. Zwanenburg, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.

<sup>3)</sup> G. Optitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107.

<sup>4)</sup> J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 10.

<sup>5)</sup> G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.

<sup>6)</sup> U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1285.

<sup>7)</sup> U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.

<sup>8)</sup> U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 271.

<sup>9)</sup> T. Kempe, T. Norin, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **28** (1974) 609.

<sup>10)</sup> R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1133.

<sup>11)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

<sup>12)</sup> J. S. Grossert, M. M. Bharadwaj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 144.

<sup>13)</sup> J. F. King, T. W. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6524.

<sup>14)</sup> E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4203.

<sup>15)</sup> A. F. Elcev, G. A. Sokolski, L. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 2084 [*Chem. Abstr.* **90** (1979) 71701].

<sup>16)</sup> H. Fritz, *Diplomarbeit*, Univ. Heidelberg, 1985.

<sup>17)</sup> Z. El-Hewehi, *J. Prakt. Chem.* **23** (1964) 38.

<sup>18)</sup> W. E. Truce, D. J. Abraham, P. Son, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 990.

<sup>19)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX 76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53076, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.