

Folgereaktionen von Sulfenen aus Sulfonylchloriden und tertiären Aminen, 1

Über die konkurrierende Bildung von Sulfen – Trialkylamin-S₃N- und -C₃N-Addukten

Günter Opitz*, Karlheinz Rieth und Thomas Ehlis

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

Eingegangen am 22. Januar 1990

Key Words: Sulfene – amine adducts / Amine – sulfene adducts / 2-Trimethylammonio-2-propanesulfinate / Episulfones / Sulfones, α -chloro-

Secondary Reactions of Sulfenes from Sulfonyl Chlorides and Tertiary Amines, 1. – On the Competing Formation of Sulfene – Trialkylamine S₃N- and C₃N-Adducts

Phenylmethanesulfonyl chloride (**1a**) reacts with an excess of triethylamine in acetonitrile solution at -40°C to give stilbene episulfone (**9a**, 95%) via the phenylsulfene – triethylamine S₃N-adduct **5ah**. With trimethylamine and quinuclidine the yield of stilbene is reduced by the additional formation of (benzylsulfonyl)phenylsulfene – amine S₃N-adducts **11ag** and **11ae** and C₃N-adducts **15ag** and **15ae** which was proven by reaction with dimethylamine to **16** and by hydrolysis to

17–19, respectively. **1d** reacts with triethylamine yielding 94% of α -chloro sulfones **4d** and **6d** via pentamethylenesulfene – triethylamine S₃N-adduct **5dh**, with trimethylamine, however, C₃N-adduct **12dg** is obtained which is easily oxidized to **20dg** (47%). The air-sensitive dimethylsulfene – trimethylamine C₃N-adduct **12cg** was isolated and characterized.

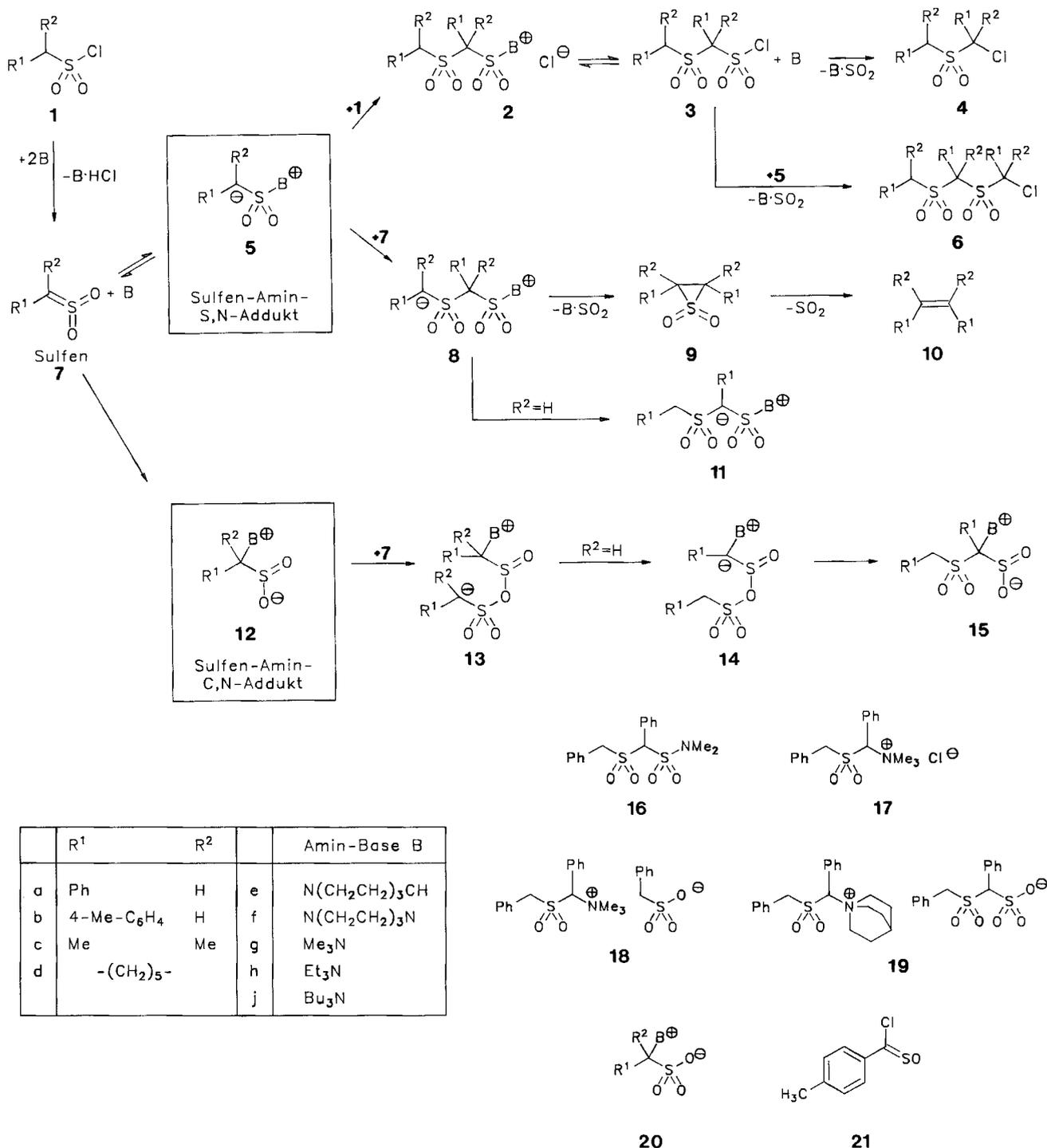
In dieser Reihe berichten wir über die Ergebnisse unserer Bemühungen um eine möglichst vollständige Erfassung der Folgereaktionen von Sulfenen nach deren Erzeugung aus prim. bzw. sek. Sulfonylchloriden und tert. Aminen (B) in Abwesenheit von Abfängern¹⁾. Abfangversuche mit Cycloadditionspartnern hatten keinen Zweifel an der Freisetzung von Sulfenen^{1–5)} gelassen, aber auch gezeigt, daß nur stark nucleophile Alkene wie Ketenaminale, Ketenacetale und Enamine [2 + 2]-Cycloadditionen eingehen. Die Mißerfolge mit weniger nucleophilen Alkenen beruhen nach unseren Erkenntnissen darauf, daß die Edukte Sulfonylchlorid bzw. Amin das Sulfen abfangen und über oft instabile Zwischenverbindungen weitere Sulfen-Folgereaktionen¹⁾ einleiten, wodurch häufig schwer trennbare Stoffgemische entstehen.

In der Regel beginnen die Folgereaktionen mit der Addition des Amins an das Sulfen. Begünstigend wirken hohe Amin-Nucleophilie, Amin-Überschuß, tiefe Temperatur ($T < -20^{\circ}\text{C}$) und Beschleunigung der Sulfen-Bildung durch polare Solventien, weil dadurch die konkurrierende Sulfonylchlorid-Addition an das Sulfen zurückgedrängt wird. Da Sulfene ambidente Verbindungen^{1,2)} sind, können sie durch die Amin-Base am S- oder C-Atom angegriffen werden unter Bildung von Additionsverbindungen, die wir unter Vermeidung der Begriffe „normal“ und „invers“⁶⁾ Sulfen – Amin-S₃N- bzw. -C₃N-Addukte (**5** bzw. **12**) nennen. Diese bequeme Unterscheidung durch Angabe der neu hergestellten Bindung darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß in den Sulfen – Amin-C₃N-Addukten **12** die Sulfen-Reaktivität verloren gegangen ist.

Bisher ist nur die Umsetzung von Fluormethansulfonylchlorid mit Me₃N in THF bei -70°C zu einem Sulfen – Amin-C₃N-Addukt beschrieben worden⁶⁾. Das in 42proz. Ausbeute isolierte Fluor(trimethylammonio)methansulfinat (**12g**; R¹ = F, R² = H) besitzt ebenso wie das aus Brommethansulfinsäure und Me₃N zugängliche (Trimethylammonio)methansulfinat⁷⁾ (**12g**; R¹ = R² = H) keinerlei Sulfen-Reaktivität. Dagegen zeigen die seit 1966 bekannten⁸⁾ Sulfen-Amin-S₃N-Addukte **5** und **11**, auf die wir später ausführlich eingehen werden, eine sulfen-artige Reaktivität, die allerdings mit der freier Sulfene nicht identisch ist. Solche Addukte sind mit Me₃N wesentlich stabiler als mit Et₃N⁸⁾. Sie können nur dann direkt nachgewiesen werden, wenn die negative Ladung stabilisiert ist wie im Methylsulfonylsulfen – Trimethylamin-S₃N-Addukt⁸⁾ (**11g**; R¹ = H) mit seiner durch Röntgenstrukturanalyse⁹⁾ bewiesenen dativen¹⁰⁾ S₃N-Bindung. Sie müssen aber auch von einfachen Sulfenen gebildet werden, da die in Schema 1 aufgeführten Sulfen-Folgereaktionen unterbleiben, wenn zur Sulfen-Erzeugung adduktunfähige „Protonenschwamm“ 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin eingesetzt wird¹¹⁾.

Wir konnten die Bildung von Sulfen – Amin-S₃N- und -C₃N-Addukten nebeneinander erstmals bei der Umsetzung von Phenylmethanesulfonylchlorid (**1a**) mit tert. Aminen in Acetonitril bei -40°C nachweisen. Beim Wechsel von Et₃N zu Me₃N bzw. Chinuclidin fiel die Ausbeute an Stilben (**10a**) von 95% auf 60% bzw. 38%. Dagegen hatten King und Harding¹²⁾ in Benzol bei Raumtemperatur beim Wechsel von Et₃N zu Me₃N eine Erhöhung der Stilben-Ausbeute von

Schema 1. Umsetzungen von primären und sekundären Sulfonylchloriden mit Trialkylaminen



21% auf 70% beobachtet und dies auf die größere Bildungstendenz der Zwitterionen 5 mit „kleinen“ Aminen (Chinclidin, DABCO, Me₃N) im Vergleich zu „großen“ Aminen (Et₃N, Bu₃N, Et_iPr₂N) zurückgeführt.

Durch Aminolyse und Hydrolyse separater Ansätze in Acetonitril (s. Tab. 1) ließen sich zwei neue Reaktionen nachweisen. Die Dimethylaminolyse zu *N,N*-Dimethyl(benzylsulfonyl)phenylmethansulfonamid (16) beweist die langgesuchte Umprotonierung der aus den Phenylsulfen-

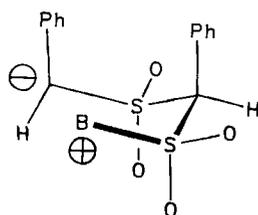
Amin-S,N-Addukten 5ag, 5ae und Phenylsulfen gebildeten Zwitterionen 8ag, 8ae zu den Sulfonylsulfen-Amin-S,N-Addukten 11ag, 11ae. Aus dem Ausbeutevergleich 10:16 folgt, daß auch mit den sterisch günstigsten Aminen die Umprotonierung zu 11ag, 11ae langsamer ist als der konkurrierende Ringschluß zu Stilbenepisulfon (9a).

Wahrscheinlich erfordert eine rasche Umprotonierung eine Konformation von 8ag, 8ae, in der das acide H-Atom (R² = H) synclinal zu den O-Atomen der benachbarten Sul-

Tab. 1. Produkte aus primären bzw. sekundären Sulfonylchloriden **1** und Trialkylaminen **B**

R ¹	R ²	B	Solvens	T [°C]	Produkte	Nach- gewiesen mit	Als
Ph	H	Me ₃ N	MeCN	-40	10a (60%)		
Ph	H	Me ₃ N	MeCN	-40	11ag	Me ₂ NH	16 (1%)
Ph	H	Me ₃ N	MeCN	-40	15ag	H ₂ O	17 (15%)
Ph	H	Me ₃ N	MeCN	-40	15ag + 5ag	H ₂ O	18 (6%)
Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₃ CH	MeCN	-40	10a (38%)		
Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₃ CH	MeCN	-40	11ae	Me ₂ NH	16 (12%)
Ph	H	N(CH ₂ CH ₂) ₃ CH	MeCN	-40	15ae + 11ae	H ₂ O	19 (18%)
Ph	H	Et ₃ N	MeCN	-40	10a (95%) ¹⁵⁾		
4-Me-C ₆ H ₄	H	Bu ₃ N	PhH	20	21 (70%)		
4-Me-C ₆ H ₄	H	Bu ₃ N	PhH	20	10b (2%)		
4-Me-C ₆ H ₄	H	Bu ₃ N	PhH	20	4b (3%)		
Me	Me	Me ₃ N	MeCN	-20	4c (5%)		
Me	Me	Me ₃ N	MeCN	-20	12cg (18%)		
Me	Me	Me ₃ N	MeCN	-20	12cg (72%)	¹ H-NMR	
Me	Me	Me ₃ N	MeCN	-20	20cg (4%)	¹ H-NMR	
Me	Me	Me ₃ N	MeCN	-20	12cg	H ₂ O ₂	20cg (62%)
Me	Me	Me ₃ N	THF	-70	12cg (54%)	¹ H-NMR	
Me	Me	N(CH ₂ CH ₂) ₃ CH	MeCN	-20	12ce (37%)	¹ H-NMR	
Me	Me	N(CH ₂ CH ₂) ₃ CH	MeCN	-20	12ce	H ₂ O ₂	20ce (16%)
Me	Me	N(CH ₂ CH ₂) ₃ N	MeCN	-20	12cf	H ₂ O ₂	20cf (40%)
Me	Me	Et ₃ N	MeCN	-20	4c (15%)		
Me	Me	Et ₃ N	MeCN	-20	6c (14%)		
(CH ₂) ₅		Me ₃ N	MeCN	-20	12dg (76%)	¹ H-NMR	
(CH ₂) ₅		Me ₃ N	MeCN	-20	12dg	H ₂ O ₂	20dg (47%)
(CH ₂) ₅		Et ₃ N	MeCN	-40	4d (86%)		
(CH ₂) ₅		Et ₃ N	MeCN	-40	6d (8%)		

fonyl-Gruppen steht^{13,12)}. Die Ausbildung der für die Deprotonierung und Protonierung günstigsten *endo*-Sickle-Konformation¹⁴⁾ (s. Abb. 1) wird in **8a** aber durch die Reste des *S*-gebundenenamins behindert, was bei der für den Dreiringeschluß günstigen *semi-W*-Konformation¹⁴⁾ nicht der Fall ist. Für die Umprotonierung dürfte also das *S*-gebundene Amin in **8** von größerem Einfluß sein als das freie Amin bzw. dessen korrespondierende Säure. Damit ist im Einklang, daß die Bildung von (Methylsulfonyl)sulfen – Amin-*S,N*-Addukten **11** (R¹ = H) aus Methansulfonylchlorid außer mit Me₃N auch mit Et₃N gelingt, aber nicht mehr mit Et₃Pr₂N¹⁵⁾. Das Ausbleiben der entsprechenden Reaktion bei der Umsetzung von Phenylmethansulfonylchlorid mit Et₃N ist umso bemerkenswerter, als die Phenyl-Gruppe im Zwitterion **8ah** eine beträchtliche Steigerung der CH-Acidität bewirkt¹⁶⁾.

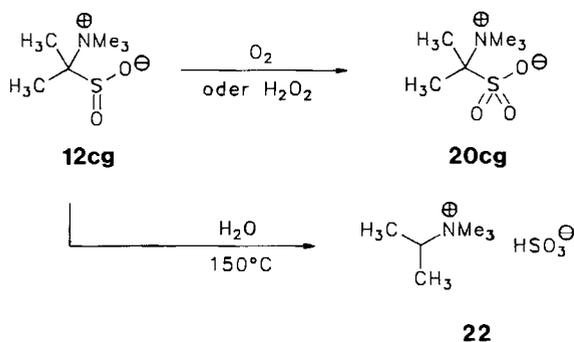
Abb. 1. **8a** in *endo*-Sickle-Konformation

Bei der Hydrolyse des Ansatzes aus Phenylmethansulfonylchlorid und Chinuclidin fiel in 18proz. Ausbeute das Ammoniumsulfonat **19** an, dessen Struktur durch Kristallstrukturanalyse¹⁷⁾ gesichert ist. Im ¹H-NMR-Spektrum beweist das Signal bei δ = 3.8 für die dem N-Atom benachbarten Methylen-H-Atome die quartäre Ammonium-Struktur. Das Anion stammt aus dem Sulfonylsulfen – Chinuclidin-*S,N*-Addukt **11ae**, das Kation aus dem Sulfonylsulfen – Chinuclidin-*C,N*-Addukt **15ae**. Wir nehmen an, daß die *C*-Sulfonylierung des Phenylsulfen – Chinuclidin-*C,N*-Addukts **12ae** nicht direkt erfolgt, sondern durch Addition der Sulfinat-Gruppierung von **12ae** an Phenylsulfen zu **13ae**, innermolekulare Umprotonierung zu **14ae** und Umacylierung zum Sulfonylsulfen – Chinuclidin-*C,N*-Addukt **15ae**, das spätestens bei der Hydrolyse SO₂ abspaltet. Bei der Hydrolyse des Ansatzes aus Phenylmethansulfonylchlorid und Me₃N wurden die analogen quartären Ammonium-Salze **17** und **18** gefunden, deren Struktur aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren folgt. Das Phenylmethansulfonat-Ion in **18** dürfte aus dem Phenylsulfen – Trimethylamin-*S,N*-Addukt **5ag** stammen, da Phenylmethansulfonylchlorid mit überschüssigem Me₃N in Acetonitril auch bei –40 °C rasch abreagiert.

Eine unerwartet große Tendenz zur Bildung von *C,N*-Addukten fanden wir bei Dialkylsulfenen, allerdings auch nur gegenüber den stark nucleophilen Aminen vom Trimethylamin-Typ. So ließen sich nach der Umsetzung von

2-Propansulfonylchlorid (**1c**) mit überschüssigem Me_3N in Acetonitril bei -20°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch 72% Dimethylsulfen-Trimethylamin-C,N-Addukt **12cg** nachweisen. Die Isolierung des 2-Trimethylammonio-2-propansulfonats (**12cg**) in 18proz. Ausbeute gelang wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit nur im Handschuhkasten unter Stickstoff.

12cg zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der drei N-gebundenen Methyl-Gruppen im Bereich quartärer Ammonium-Salze als Singulett bei $\delta = 3.13$ und das der beiden C-gebundenen Methyl-Gruppen als Triplett bei $\delta = 1.30$ [$^3J(\text{H},^{14}\text{N}) = 1.7$ Hz] sowie im IR-Spektrum starke Banden im Sulfonat-Bereich bei 1076, 1004 und 990 cm^{-1} . Beim durch Autoxidation bzw. Oxidation mit Wasserstoffperoxid gebildeten, ebenfalls bisher unbekanntem 2-Trimethylammonio-2-propansulfonat (**20cg**) treten die entsprechenden Signale bei $\delta = 3.22$ bzw. 1.67 und intensive Sulfonat-Banden bei 1217, 1040 und 1030 cm^{-1} auf.



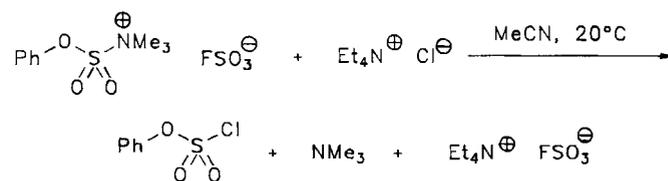
Die bei der Isolierung und Spektroskopie störende Autoxidation von **12cg** überrascht, da in der Beschreibung der beiden einzigen Vergleichsverbindungen mit zentraler CH_2 -⁷ bzw. CHF-Gruppe⁶ solche Angaben fehlen. Dagegen entspricht die Hydrolyse von **12cg** bei 150°C zu Isopropyltrimethylammonium-hydrogensulfit (**22**) der Hydrolyse von Fluor(trimethylammonio)methansulfinat⁶. Das Hydrogensulfit **22** wurde über das Chlorid ins Tetraphenylborat umgewandelt und dieses mit authentischem Material aus Isopropyljodid und Me_3N verglichen.

Mit Chinuclidin und DABCO bildet Dimethylsulfen ebenfalls C,N-Addukte. Die Sulfonatbetaine **12ce** und **12cf** erwiesen sich als ähnlich autoxidabel wie **12cg**. Sie wurden nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Nachweis mit Wasserstoffperoxid in die neuen Sulfonatbetaine **20ce** und **20cf** umgewandelt, die durch Analyse, IR- und NMR-Spektren charakterisiert wurden. Im Einklang mit der quartären Ammonium-Struktur erscheinen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der dem N-Atom benachbarten Methylgruppen tieffeldverschoben bei $\delta = 3.8$ bzw. 54. Analog liefert Me_3N mit Cyclohexansulfonylchlorid (**1d**) in Acetonitril bei -20°C das autoxidable 1-Trimethylammonio-1-cyclohexansulfonat (**12dg**), das mit Wasserstoffperoxid zum leichter isolierbaren 1-Trimethylammonio-1-cyclohexansulfonat (**20dg**) oxidiert wurde.

Dagegen bildet Et_3N auch mit Dialkylsulfenen keine C,N-Addukte. Mit Cyclohexansulfonylchlorid (**1d**) entstehen bei

-40°C das schon beschriebene¹⁸ α -Chlorsulfon **4d** und das α -Chlordisulfon **6d** in hoher Ausbeute (86% und 8%). Aus 2-Propansulfonylchlorid (**1c**) erhält man mit Et_3N bei -20°C die bekannten¹⁸ α -Chlorsulfone **4c** und **6c** allerdings in niedrigen Ausbeuten (15% und 14%), da überraschenderweise andere Reaktionen eintreten, über die später berichtet werden soll. Durch Chinuclidin und DABCO wird die α -Chlorsulfon-Bildung vollständig unterdrückt, durch Me_3N fast vollständig, wie die Isolierung von nur 5% **4c** zeigt.

Die Amin-Abhängigkeit der α -Chlorsulfon-Bildung deutet auf eine Beteiligung der Sulfen-Amin-S,N-Addukte **5**. Wir nehmen eine C-Acylierung von **5** durch das Sulfonylchlorid **1** zu einem α -Sulfonyl-sulfonylammonium-chlorid **2** an, gefolgt vom Austausch des Ammonium-Restes gegen Chlorid zu einem α -Sulfonyl-sulfonylchlorid **3**. Dieser Austausch ist unproblematisch, wenn man berücksichtigt, daß nach King¹⁹ Trimethyl(phenoxysulfonyl)ammonium-fluorsulfonat durch Tetraethylammonium-chlorid in Acetonitril bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute in Phenylchlorsulfat verwandelt wird.



Entgegen unserer früheren Annahme¹¹ kann das α -Sulfonyl-sulfonylchlorid **3** nicht durch Addition des Sulfonylchlorids **1** an freies Sulfen **7** entstanden sein. Erzwingt man diese Anlagerung mit dem adduktunfähigen Sulfen-Bildner 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, so findet sie ausschließlich als 1,3-Addition statt^{11,20}, so daß weder die Sulfonsäurechloride **3** noch deren Folgeprodukte **4** und **6** gebildet werden. Bezüglich der abschließenden SO_2 -Abspaltung aus **3c** und **3d** zu **4c** und **4d** sei daran erinnert, daß 1,1-Dimethylethansulfonylchlorid als tert. Sulfonylchlorid bei 35°C mit $t_{1/2} = 34$ h SO_2 abspaltet²¹.

Die bisher nur bei sek. Sulfonylchloriden beschriebene α -Chlorsulfon-Bildung ist auch bei prim. Sulfonylchloriden möglich, wenn man die Sulfen-Generierung verlangsamt. So fanden wir bei der Umsetzung von *p*-Tolylmethansulfonylchlorid (**1b**) mit Bu_3N in Benzol bei Raumtemperatur neben 70% (*E,Z*)-Chlor-*p*-tolylsulfen (**21**) und 2% 4,4'-Dimethylstilben (**10b**) in 3proz. Ausbeute (α -Chlor-4-methylbenzyl)(4-methylbenzyl)sulfon (**4b**), dessen Konstitution aus Elementaranalyse, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum folgt.

Die Befunde belegen zwar das ambivalente Verhalten der Sulfene gegenüber tert. Aminen. Sie zeigen aber auch, daß unter den milden Bedingungen der Sulfen-Erzeugung aus Sulfonylchloriden offenbar nur die besonders nucleophilen „kleinen“ Amine vom Trimethylamin-Typ carbophil angreifen und Sulfen-Amin-C,N-Addukte **12** bilden. Mit größeren Aminen entstehen durch thiophilen Angriff die vergleichsweise labilen Sulfen-Amin-S,N-Addukte **5**, die meist nur indirekt nachgewiesen werden können.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Förderung, Prof. J. Weiß vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg für die Kristallstrukturanalyse von **19**, Frau B. Faul für experimentelle Hilfe.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoff in gereinigten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — Schmelz- und Siedepunkte: unkorrigiert. — ¹H- und ¹³C-NMR: EM-390, CFT-20 (Varian), AC-200, WH 300 (Bruker); TMS [in D₂O 3-(Trimethylsilyl)tetradeuteropropanensäure-Natrium-Salz (TSP; ¹H-NMR: δ = 0.00; ¹³C-NMR: δ = 1.70) bzw. 3-(Trimethylsilyl)-1-propan-sulfonsäure-Natrium-Salz (TSPS; ¹H-NMR: δ = 0.015; ¹³C-NMR: δ = 0.00)] als interner Standard. — IR: Perkin-Elmer 377, Beckman 4240. — UV: Beckman 25. — MS: Finnigan MAT 711, ZAB-2F Vacuum Generators. — GC: Gaschromatograph GC-6000/Vega (Carlo Erba); Quarzglas-kapillarsäule HP-5 (Hewlett-Packard) 5% Phenylmethylsilicon, (E/Z)-Angaben entsprechen relativen Peakflächen, ermittelt mit Integrator 3393-A (Hewlett-Packard). — GC-MS: Gaschromatograph 5890-A, Massenspektrometer 5970-B, Datensystem 59970-MS (Hewlett-Packard); Quarzglas-kapillarsäule HP-5, 5% Phenylmethylsilicon. — SC als Flash-Chromatographie mit Kieselgel Silica 32–63, 60 Å (ICN Biomedicals/Eschwege). — DC: Polygram Sil G/UV 254 Kieselgel-Fertigfolien (Macherey-Nagel/Düren).

Ausgangsstoffe: Me₃N und Dimethylamin (Fluka), zur Trocknung über Bariumoxid geleitet; Chinuclidin (Aldrich); DABCO (Merck), durch Sublimation gereinigt; Et₃N und Bu₃N (Fluka) mit 1-Naphthylisocyanat von sek. Amin befreit, nach Destillation mit Molekularsieb 3–4 Å getrocknet; Phenylmethansulfonylchlorid²² (**1a**), (4-Methylphenyl)methansulfonylchlorid²³ (**1b**), 2-Propansulfonylchlorid (**1c**) (EMKA-Chemie, D-7145 Markgröningen), Cyclohexansulfonylchlorid²⁴ (**1d**).

Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid (**1a**)

1. Mit Me₃N: a) Die Lösung von 1.77 g (30 mmol) Me₃N in 40 ml Acetonitril wurde bei –40°C innerhalb von 15 min mit 1.91 g (10 mmol) **1a** in 10 ml Acetonitril versetzt, 1 h bei –40°C, dann ohne Kältebad weitergerührt, bis die Innentemp. auf 0°C angestiegen war. Nach Eingießen in 200 ml 2 N HCl wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der mit NaHCO₃ entsäuerte und mit MgSO₄ getrocknete Extrakt hinterließ nach 12 h bei Raumtemp. beim Eindampfen i. Vak. 0.74 g farblose Kristalle. SC (Kieselgel/Petrolether) lieferte 0.54 g (60%) *Stilben* (**10a**), (E/Z) = 65:35 (GC).

b) 13.30 g (225 mmol) Me₃N wurden in Acetonitril bei –40°C mit 14.30 g (75.0 mmol) **1a** versetzt. Danach leitete man ca. 120 mmol Me₂NH ein, rührte ohne Kältebad 12 h weiter und entfernte das Lösungsmittel. Beim Schütteln des Rückstands mit je 100 ml Ether und 2 N HCl schieden sich an der Phasengrenze 0.22 g (ca. 2%) schwach verunreinigtes **16** ab. Umkristallisation aus Acetonitril und Nachwaschen mit Ether ergaben 0.11 g (1%) *N,N*-Dimethyl(benzylsulfonyl)phenylmethansulfonamid (**16**) als farblose Kristalle vom Schmp. 247°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1338, 1311 cm⁻¹ (SO₂, SO₂N), 1148, 1135 (SO₂). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 2.60 (s, 6H, NCH₃), 4.58 und 4.80 (d und d, AB-System, J = 13.3 Hz, 2H, CH₂), 6.43 (s, 1H, CH), 7.30–7.78 (m, 10H, Ar-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 37.32 (NCH₃), 59.40 (CH₂), 79.79 (CH), 126.07, 126.52 (C_q-Ar), 128.32, 128.51, 130.07, 130.99, 131.22 (CH-Ar, Signalüberlagerung). — MS (70 eV): m/z (%) = 353 (6) [M⁺], 181 (99.7), 91 (100).

C₁₆H₁₉NS₂O₄ (353.5) Ber. C 54.37 H 5.42 N 3.96 S 18.14
Gef. C 54.41 H 5.19 N 4.01 S 18.31

c) Analog a) wurden 17.7 g (300 mmol) Me₃N mit 19.1 g (100 mmol) **1a** umgesetzt. Der Rückstand des CH₂Cl₂-Extrakts wurde viermal mit je 50 ml siedendem Wasser extrahiert. Aus den wasserunlöslichen Bestandteilen wurden durch Lösen in CH₂Cl₂, Trocknen mit MgSO₄ und Eindampfen 4.15 g (46%) (*E*)-*Stilben* (**10a**) gewonnen. Das wäßrige Filtrat hinterließ beim Eindampfen i. Vak. (70°C) 5.77 g einer glasartigen, hygroskopischen Masse. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 2.52 g (15%) rohes, weiteres Umkristallisieren aus Acetonitril/Ethylacetat 0.72 g (4%) reines [(Benzylsulfonyl)phenylmethyl]trimethylammoniumchlorid (**17**); farblose, hygroskopische Kristalle von Schmp. 126–129°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1318, 1298, 1138, 1128 cm⁻¹ (SO₂). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.67 (s, 9H, NCH₃), 4.05 und 4.61 (d und d, AB-System, J = 13.2 Hz, 2H, CH₂), 7.15–8.6 (m, 11H, Ar-H, CHSO₂). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 55.12 (NCH₃), 60.94 (CH₂), 84.87 (CHSO₂), 123.88, 125.42, 128.78, 129.44, 129.57, 130.57, 131.69, 132.70, 136.52 (C-Ar). — Da das hygroskopische Chlorid **17** keine befriedigende Elementaranalyse gab, wurde in Ethanol mit Natrium-tetraphenylborat versetzt und durch Erwärmen auf 40°C [(Benzylsulfonyl)phenylmethyl]trimethylammonium-tetraphenylborat [17, B(C₆H₅)₄⁻ statt Cl⁻] ausgefällt; feine Kristalle, Schmp. 182°C (nach Waschen mit Wasser).

C₄₁H₄₂BNO₂S (623.7) Ber. C 78.96 H 6.79 N 2.25 S 5.14
Gef. C 78.85 H 6.84 N 2.28 S 4.97

Aus den Mutterlaugen schieden sich nach Einengen, Überschichten mit Petrolether und mehrwöchigem Stehen im Kühlschrank bei ca. 4°C 0.29 g (2%) [(Benzylsulfonyl)phenylmethyl]trimethylammonium-phenylmethansulfonat (**18**) ab. In einem analogen Ansatz wurden durch Umkristallisieren der glasartigen, hygroskopischen Masse aus Ethylacetat/Methanol/Petrolether 6% **18** isoliert; farblose Kristalle, Schmp. 194–195°C (Zers.) (Acetonitril). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1332, 1326, 1301 cm⁻¹ (SO₂), 1219, 1208, 1186 (Sulfonat), 1153, 1128 (SO₂), 1041 (Sulfonat). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.31 (s, 9H, NCH₃), 3.76 und 4.50 (d und d, AB-System, J = 13.0 Hz, 2H, CH₂), 4.14 (s, 2H, CH₂SO₃), 6.88 (s, 1H, CHSO₂), 7.08–7.98 (m, 15H, Ar-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 54.46 (NCH₃), 57.95 (CH₂SO₃), 60.48 (CH₂SO₂), 85.80 (NCH), 124.42, 125.31, 134.56 (C_q-Ar), 126.90, 128.04, 128.67, 129.25, 129.50, 130.42, 130.71, 131.71, 132.42, 136.40 (CH-Ar, Signalüberlagerung).

C₂₄H₂₉NO₅S₂ (475.6) Ber. C 60.61 H 6.15 N 2.94 S 13.48
Gef. C 60.88 H 6.27 N 3.22 S 13.26

Analog wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt.

2. Mit Chinuclidin (1-Azabicyclo[2.2.2]octan): a) 3.34 g (30 mmol, unvollständig gelöst) Chinuclidin und 1.91 g (10 mmol) **1a** lieferten aus dem CH₂Cl₂-Extrakt 0.89 g Kristalle und daraus durch SC (Kieselgel/Petrolether) als erste Fraktion 0.34 g (38%) *Stilben* (**10a**), (E/Z) = 90:10 (GC).

b) 5.00 g (45 mmol) Chinuclidin wurden mit 2.86 g (15 mmol) **1a** in 60 ml Acetonitril umgesetzt. An der Phasengrenze Ether/2 N HCl schieden sich 0.54 g (20%) rohes **16** ab. Umkristallisation aus Acetonitril ergab 0.32 g (12%) *N,N*-Dimethyl(benzylsulfonyl)phenylmethansulfonamid (**16**) vom Schmp. 247°C. Das Filtrat lieferte durch kontinuierliche Ether-Extraktion nach 12 h 0.98 g bräunliche Kristalle, nach der Integration des ¹H-NMR-Spektrums ein Gemisch aus ca. 30% *Stilben* (**10a**) und ca. 19% *N,N*-Dimethylphenylmethansulfonamid.

c) 6.67 g (60 mmol) Chinuclidin und 3.81 g (20 mmol) **1a** lieferten aus dem CH₂Cl₂-Extrakt 3.06 g Kristallgemisch, das sich in 250 ml siedendem Methanol löste. Im Kühlschrank bei ca. 4°C fielen nach einigen Tagen 0.62 g (18%) 1-[(Benzylsulfonyl)phenylmethyl]-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan-(benzylsulfonyl)phenylmethansulfonat

(19) aus; farblose Kristalle, Schmp. 239–240°C (Methanol oder Acetonitril). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1310 \text{ cm}^{-1}$ (SO₂, Sulfonat), 1209, 1173, 1143, 1128 (SO₂, Sulfonat), 1040 (Sulfonat). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 1.73\text{--}2.12$ [m, 7H, CH(CH₂)₃], 3.84 [m, 6H, N(CH₂)₃], 4.13 und 4.55 (d und d, AB-System, $J = 13.4 \text{ Hz}$, 2H, CH₂SO₂ im Kation oder Anion), 4.81 und 4.93 (d und d, AB-System, $J = 13.4 \text{ Hz}$, 2H, CH₂SO₂ im Anion oder Kation), 5.18 (s, 1H, SO₂CHSO₃ oder NCH), 6.24 (s, 1H, NCH oder SO₂CHSO₃), 7.10–8.05 (m, 20H, Ar-H). — ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.7\text{--}2.1$ [m, CH(CH₂)₃, überlagert vom Lösungsmittelsignal], 3.81 [m, 6H, N(CH₂)₃], 3.93 und 4.27 (d und d, AB-System, $J = 13.4 \text{ Hz}$, 2H, CH₂SO₂ im Kation oder Anion), 4.78 und 4.98 (d und d, AB-System, $J = 13.4 \text{ Hz}$, 2H, CH₂SO₂ im Anion oder Kation), 5.16 (s, 1H, SO₂CHSO₃ oder NCH), 5.75 (s, 1H, NCH oder SO₂CHSO₃), 7.10–8.10 (m, 20H, Ar-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 18.28$ [CH(CH₂)₃], 23.39 [CH(CH₂)₃], 55.69 [N(CH₂)₃], 58.37 (CH₂SO₂ im Anion oder Kation), 60.21 (CH₂SO₂ im Kation oder Anion), 80.91 (CHSO₃ oder CHSO₂), 86.30 (CHSO₂ oder CHSO₃), 124.31, 125.09, 128.79, 129.94 (C_q-Ar, ermittelt durch J -moduliertes Spinecho-Experiment), 127.12, 127.66, 127.87, 128.03, 128.26, 129.42, 130.45, 131.09, 131.21, 131.94, 135.05 (CH-Ar).

C₃₅H₃₉NO₇S₃ (681.9) Ber. C 61.65 H 5.77 N 2.05 S 14.11
Gef. C 61.48 H 5.69 N 2.15 S 14.27

Umsetzung von (4-Methylphenyl)methansulfonylchlorid (1b) mit Bu₃N²⁵: Die Lösung von 8.00 g (39 mmol) **1b** in 150 ml Benzol wurde bei Raumtemp. innerhalb von 30 min mit 15.0 g (80 mmol) Bu₃N versetzt und 5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der ölige Rückstand mit 2 N HCl angesäuert und ausgeethert. Der Ether-Extrakt hinterließ ein gelbbraunes Öl. Beim Anrühren mit wenig Ether fiel **4b** aus, nach Umkristallisation aus Ethanol/Ether 0.18 g (3%) (α -Chlor-4-methylbenzyl)(4-methylbenzyl)sulfon (**4b**); farblose Kristalle, Schmp. 164°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1317, 1145, 1130 \text{ cm}^{-1}$ (SO₂). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.37$ (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃), 4.27 und 4.67 (d und d, AB-System, $J = 14 \text{ Hz}$, 2H, CH₂), 5.40 (s, 1H, HCCl), 7.1–7.5 (m, 8H, Ar-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.27$ (CH₃), 21.33 (CH₃), 55.70 (CH₂), 70.59 (HCCl), 123.97, 125.62, 139.36, 140.99 (C_q-Ar), 129.44, 129.90, 130.79 (CH-Ar, 1 Signal überlagert).

C₁₆H₁₇ClO₂S (308.8) Ber. C 62.23 H 5.55 Cl 11.48 S 10.38
Gef. C 62.15 H 5.62 Cl 11.51 S 10.38

Das restliche gelbbraune Öl ergab nach Filtration an einer kurzen Kieselgel-Säule [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] 2.54 g (70%) (*E,Z*)-**21**, das Spuren von **10b** enthielt. SC [Petrolether/Ethylacetat (98:2)] lieferte 3 Fraktionen. 1. Fraktion: 0.10 g (2%) (*E,Z*)-4,4'-Dimethylstilben (**10b**), identifiziert durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren^{26,27}. 2. Fraktion: 0.53 g (15%) (*E*)-Chlor(4-methylphenyl)sulfon [(*E*)-**21**]; hellgelbe Nadeln, Schmp. 46–47°C (Pentan). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.151), 245 (3.913), 336 (3.996). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1279 br., 1183, 1100 br., 1002, 905. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH₃), 7.30 (m, 2H, 3-H, 5-H), 8.22 (m, 2H, 2-H, 6-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.84$ (CH₃), 127.75 und 129.35 (CH-Ar), 131.22 und 144.06 (C-Ar), 181.81 (C=S=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 188 (24) [M⁺ (C₈H₇³⁷ClOS)], 186 (69.5) [M⁺ (C₈H₇³⁵ClOS)], 123 (100).

C₈H₇ClOS (186.7) Ber. C 51.48 H 3.78 Cl 18.99 S 17.18
Gef. C 51.62 H 3.94 Cl 18.98 S 17.16

3. Fraktion: 1.52 g (42%) (*Z*)-Chlor(4-methylphenyl)sulfon [(*Z*)-**21**]; hellgelbe Nadeln, Schmp. 32–33°C (Pentan). — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ): 202 nm (4.216), 252 (4.036), 327 (3.777). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1135, 1117, 1025, 915, 805. — ¹H-NMR

(300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH₃), 7.27 (m, 2H, 3-H, 5-H), 7.55 (m, 2H, 2-H, 6-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.55$ (CH₃), 125.49, 130.10 (CH-Ar), 127.93, 143.56 (C-Ar), 182.19 (C=S=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 188 (1.6) [M⁺ (C₈H₇³⁷ClOS)], 186 (5.4) [M⁺ (C₈H₇³⁵ClOS)], 199 (100), 91 (100).

C₈H₇ClOS (186.7) Ber. C 51.48 H 3.78 Cl 18.99 S 17.18
Gef. C 51.38 H 3.80 Cl 19.07 S 17.00

Umsetzungen von 2-Propansulfonylchlorid (1c)

1. Mit Me₃N: a) 9.93 g (168 mmol) Me₃N wurden in 120 ml Acetonitril bei –20°C mit 7.15 g (50.0 mmol) **1c** umgesetzt. Nach 5 h wurde langsam aufgetaut. Der Niederschlag enthielt nach der Integration des ¹H-NMR-Spektrums 52% 2-Trimethylammonio-2-propansulfinat (**12cg**) und 3% 2-Trimethylammonio-2-propansulfonat (**20cg**), der Filtratrückstand 20% **12cg** und 1% **20cg**. Der Niederschlag wurde in 100 ml 1 N HCl gelöst, mit 5 ml 30proz. H₂O₂ versetzt und 2 h auf 80°C erhitzt, nach Zugabe von wenig Platinschwamm weitere 2 h. Nach Alkalisieren mit 2 N NaOH wurde das Me₃N in der Siedehitze abgedampft, mit 2 N HCl neutralisiert und eingedampft. Extraktion des Rückstands mit heißem Methanol ergab 4.38 g (48%) **20cg**. Der Filtratrückstand lieferte bei analoger Behandlung 1.25 g (14%) **20cg**. Kristalle, Schmp. 250–252°C (Zers.) (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1217, 1040, 1030 \text{ cm}^{-1}$ (Sulfonat). — ¹H-NMR (90 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.67$ [s, verbreitert durch nicht aufgelöste Kopplung ³J(H,¹⁴N)], 6H, C(CH₃)₂, 3.22 [s, 9H, N(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): $\delta = 20.73$ [C(CH₃)₂], 52.76 [N(CH₃)₃, verbreitert durch nicht aufgelöste Kopplung ³J(¹³C,¹⁴N)], 86.02 (NCSO₃).

C₆H₁₅NO₃S (181.25) Ber. C 39.76 H 8.34 N 7.73 S 17.69
Gef. C 39.89 H 8.45 N 7.83 S 17.60

b) Bei einem analogen Ansatz wurde der Niederschlag im Handschuhkasten unter trockenem N₂ zweimal aus Acetonitril umkristallisiert und mit wenig Chloroform gewaschen: 1.52 g (18%) **12cg**; farblose Kristalle, Schmp. 174°C (CHCl₃). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1076, 1004, 990 \text{ cm}^{-1}$ (Sulfinat). — ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.30$ [t, ³J(H,¹⁴N) = 1.7 Hz, 6H, C(CH₃)₂], 3.13 [s, 9H, N(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): $\delta = 14.93$ [C(CH₃)₂], 51.51 [t, ¹J(¹³C,¹⁴N) = 3.83 Hz, N(CH₃)₃], 87.34 (NCSO₂).

C₆H₁₅NO₂S (165.25) Ber. C 43.60 H 9.15 N 8.47 S 19.40
Gef. C 43.50 H 9.07 N 8.55 S 19.42

Hydrolyse: 0.99 g (6 mmol) **12cg** wurden unter N₂ in 40 ml ausgekochtem Wasser im Bombenrohr 8 h auf 150°C erhitzt (Nachweis von HSO₃[−] in **22**: IR-spektroskopisch im Vorversuch und durch SO₂-Geruch beim Ansäuern). Nach Alkalisieren mit 2 N NaOH und Ausethern wurde die mit 2 N HCl angesäuerte Lösung im Rotationsverdampfer eingengt und der zähe Rückstand mit heißem Methanol extrahiert. Der Methanol-Extrakt lieferte mit Natriumtetraphenylborat 1.88 g (74%) Isopropyltrimethylammonium-tetraphenylborat, Schmp. 337°C (Acetonitril), identisch mit einem aus Isopropyltrimethylammonium-iodid²⁸ über das Chlorid hergestellten Vergleichspräparat. — ¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.27$ [td, ³J(H,H) = 6.60 Hz, ³J(H,¹⁴N) = 1.92 Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 2.82 [s, 9H, N(CH₃)₃], 3.44 [sept, $J = 6.60 \text{ Hz}$, 1H, CH(CH₃)₂], 6.86, 7.01, 7.29 (m, 20H, Ar-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN): $\delta = 16.88$ [C(CH₃)₂], 51.42 [t, ¹J(¹³C,¹⁴N) = 4.1 Hz, N(CH₃)₃], 68.37 (NCH); C-Ar: 122.82 (C-4), 126.61 [q, ³J(¹³C,¹¹B) = 2.7 Hz, C-3, C-5], 136.78 (C-2, C-6), 164.85 [q, ¹J(¹³C,¹¹B) = 49.3 Hz, C-1].

C₃₀H₃₆BN (421.4) Ber. C 85.50 H 8.61 N 3.32
Gef. C 85.62 H 8.82 N 3.41

c) Bei einem analogen Ansatz wurden aus dem in Wasser gelösten Filtratrückstand durch 12stdg. Ether-Extraktion 0.23 g (5%) (1-Chlor-1-methylethyl)(1-methylethyl)sulfon¹⁸) (**4c**) isoliert.

d) Eine analog in THF bei -70°C durchgeführte Umsetzung ergab einen Niederschlag, der nach der Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums 54% **12c** enthielt.

2. Mit Chinuclidin (*1-Azabicyclo[2.2.2]octan*): Analog **1a** wurden 12.2 g (110 mmol) Chinuclidin mit 7.15 g (50.0 mmol) **1c** umgesetzt. Nach 5 h wurde langsam aufgetaut und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand enthielt 37% *2-(1-Azoniabicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-propansulfonat* (**12ce**), bestimmt durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ($\langle 90\text{ MHz, CDCl}_3 \rangle$; $\delta = 1.40$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 3.77 [m, 6H, N(CH₂)₃]). Nach Oxidation mit 7 ml 30proz. H₂O₂ und Alkalisieren mit 80 ml 2 N NaOH wurden durch Ausethern 6.25 g (56.0 mmol) Chinuclidin zurückgewonnen. Der Methanol-Extrakt ergab 1.82 g (16%) *2-(1-Azoniabicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-propansulfonat* (**20ce**); farblose Kristalle, Schmp. 258°C (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1237, 1198, 1032\text{ cm}^{-1}$ (Sulfonat). — $^1\text{H-NMR}$, (300 MHz, D₂O/TSP): $\delta = 1.73$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 1.99 [m, 6H, CH(CH₂)₃], 2.16 (m, CH), 3.79 [m, 6H, N(CH₂)₃]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D₂O/TSP): $\delta = 21.05$ (CH), 21.79 [C(CH₃)₂], 26.34 [CH(CH₂)₃], 54.34 [N(CH₂)₃], 88.89 (C_q).

C₁₀H₁₉NO₃S (233.3) Ber. C 51.47 H 8.21 N 6.00 S 13.74
Gef. C 51.52 H 8.32 N 5.96 S 13.67

3. Mit DABCO (*1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan*): Analog lieferten 12.3 g (110 mmol) DABCO und 7.15 g (50.0 mmol) **1c** nach Oxidation 4.76 g (40%) *2-(1-Azonia-4-azabicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-2-propansulfonat* (**20cf**); farblose Kristalle, Schmp. 250°C (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1215, 1031\text{ cm}^{-1}$ (Sulfonat). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D₂O/TSP): $\delta = 1.77$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 3.21 und 3.82 [m, 6H, N(CH₂)₃] und m, 6H, (CH₂)₃N[⊕], 3 × AA'BB']. — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, D₂O/TSP): $\delta = 23.44$ [C(CH₃)₂], 43.98 [N(CH₂)₃], 53.65 [(CH₂)₃N[⊕]], 91.36 (C_q).

C₉H₁₈N₂O₃S (234.3) Ber. C 46.13 H 7.76 N 11.96 S 13.68
Gef. C 46.14 H 7.80 N 11.87 S 13.48

4. Mit Et₃N: Analog **1a** wurden 18.2 g (180 mmol) Et₃N mit 8.58 g (60.0 mmol) **1c** umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren von 1.5 g Triethylammonium-chlorid hinterließ das Filtrat einen gelben Rückstand, der mehrfach mit wasserfreiem Ether extrahiert wurde. Der mit Wasser gewaschene Ether-Extrakt ergab 1.60 g Gemisch **4c** + **6c**, nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 15% **4c**¹⁸⁾ und 14% [*1-(1-Chlor-1-methylethylsulfonyl)-1-methylethyl*](*1-methylethyl*)sulfon¹⁸⁾ (**6c**).

Umsetzungen von Cyclohexansulfonylchlorid (**1d**)

1. Mit Me₃N: Analog **1a** wurden in 230 ml Acetonitril 20.00 g (336 mmol) Me₃N mit 18.26 g (100 mmol) **1d** umgesetzt. Durch Filtration wurden 20.41 g farblos Niederschlag abgetrennt. Er enthielt 76% *1-Trimethylammonio-1-cyclohexansulfonat* (**12dg**), bestimmt durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ($\langle 90\text{ MHz, CD}_3\text{CN}/[\text{D}_6]\text{DMSO} \rangle$; $\delta = 3.20$ [s, 9H, N(CH₃)₃]). Die Oxidation mit H₂O₂ ergab 10.48 g (47%) *1-Trimethylammonio-1-cyclohexansulfonat* (**20dg**); farblose Kristalle, Schmp. $212-213^{\circ}\text{C}$ (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1230, 1202, 1036\text{ cm}^{-1}$ (Sulfonat). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD₃CN): $\delta = 1.60-1.88$ (m, 6H), 2.04–2.25 (m, 2H), 2.32–2.45 (m, 2H), 3.22 [s, 9H, N(CH₃)₃]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD₃CN): $\delta = 23.48$ (C-3, C-5), 24.36 (C-4), 27.72 (C-2, C-6), 52.40 [N(CH₃)₃], verbreitert durch nicht aufgelöste $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N})$ -Kopplung], 89.97 (NCSO₃).

C₉H₁₉NO₃S (221.3) Ber. C 48.84 H 8.65 N 6.33 S 14.49
Gef. C 48.84 H 8.66 N 6.30 S 14.30

2. Mit Et₃N: 36.00 g (356 mmol) Et₃N wurden in 260 ml Acetonitril bei -40°C mit 29.21 g (160 mmol) **1d** umgesetzt. Nach Abfiltrieren von 8.0 g Triethylammonium-chlorid wurde der hellbraune Filtratrückstand in 75 ml Wasser gelöst und kontinuierlich mit Ether extrahiert. Der Ether-Extrakt hinterließ 21.3 g gelben

Rückstand. Fraktionierende Kristallisation aus wäßrigem Ethanol ergab 18.23 g (86%) (*1-Chlor-1-cyclohexyl*)cyclohexylsulfon¹⁸⁾ (**4d**); Schmp. $74-77^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁸⁾ $78-79^{\circ}\text{C}$) und 1.86 g (8%) [*1-(1-Chlor-1-cyclohexylsulfonyl)cyclohexyl*]cyclohexylsulfon (**6d**); farblose Kristalle, Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1314, 1299, 1266, 1145, 1126, 1111\text{ cm}^{-1}$ (SO₂). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.0-2.7$ (m, 30H, 15 × CH₂), 4.1 (br. m, CHSO₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.76, 21.96, 23.53, 24.37, 25.19, 25.82, 27.66, 27.83, 34.42$ (CH₂), 63.73 (CHSO₂), 97.61 und 98.29 (C_q).

C₁₈H₃₁ClO₄S₂ (411.0)

Ber. C 52.60 H 7.60 Cl 8.63 O 15.57 S 15.60

Gef. C 52.45 H 7.61 Cl 8.65 O 15.52 S 15.68

Molmasse 430 (kryoskopisch²⁹⁾ in Benzol)

CAS-Registry-Nummern

1a: 1939-99-7 / **1b**: 51419-59-1 / **1c**: 10147-37-2 / **1d**: 4837-38-1 / **4b**: 51392-39-3 / **4c**: 4188-51-6 / **4d**: 4247-57-8 / **6c**: 4236-42-4 / **6d**: 126505-14-4 / (*E*)-**10a**: 103-30-0 / (*Z*)-**10a**: 645-49-8 / (*E*)-**10b**: 18869-29-9 / (*Z*)-**10b**: 2510-76-1 / **12ce**: 126505-10-0 / **12cg**: 126505-06-4 / **12dg**: 126505-12-2 / **16**: 126504-96-9 / **17**: 126505-97-0 / **17** (BPh₃[⊖] statt Cl[⊖]): 126504-99-2 / **18**: 126505-00-8 / **19**: 126505-03-1 / **20ce**: 126505-09-7 / **20cf**: 126505-11-1 / **20cg**: 126505-07-5 / **20dg**: 126505-13-3 / (*E*)-**21**: 126505-04-2 / (*Z*)-**21**: 126505-05-3 / DABCO: 280-57-9 / Me₃N: 75-50-3 / Bu₃N: 102-82-9 / Et₃N: 121-44-8 / Me₂NSO₂CH₂Ph: 14894-42-9 / iPrMe₃N[⊖]-BPh₃[⊕]: 126505-08-6 / Chinuclidin: 100-76-5

¹⁾ Übersichtsartikel: G. Opitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107 und Lit.²⁻⁵⁾.

²⁾ J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 10.

³⁾ B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.

⁴⁾ K. Schank in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 1166, Thieme, Stuttgart 1985.

⁵⁾ K. Schank in *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides* (S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling, Hrsg.), S. 195, Wiley, Chichester 1988.

⁶⁾ U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.

⁷⁾ J. F. King, S. Skonieczny, *Phosphorus Sulfur* **25** (1981) 11.

⁸⁾ G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.

⁹⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 271.

¹⁰⁾ A. Haaland, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 992.

¹¹⁾ G. Opitz, K. Rieth, G. Rimmler, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 167.

¹²⁾ J. F. King, D. R. K. Harding, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 2652.

¹³⁾ G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277 und dort angegebene Literatur.

¹⁴⁾ A. Nickon, N. H. Werstiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3914.

¹⁵⁾ G. Opitz, T. Ehliis, K. Rieth, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3131.

¹⁶⁾ Vgl.: V. P. Bezrodnyi, Y. G. Skrypnik, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **20** (1985) 1660.

¹⁷⁾ J. Weiß, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁸⁾ R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana, *Chim. Ind. (Milan)* **45** (1963) 564; R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana, G. Pagani, *Gazz. Chim. Ital.* **95** (1965) 774.

¹⁹⁾ J. F. King, T. Mee-Ling Lee, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 356.

²⁰⁾ G. Opitz, P. Bund, unveröffentlichte Ergebnisse.

²¹⁾ R. T. van Aller, R. B. Scott Jr., E. L. Brockelbank, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2357.

²²⁾ B. Johnson, J. A. Ambler, *J. Am. Chem. Soc.* **36** (1914) 372.

²³⁾ W. E. Truce, J. R. Norell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3231.

²⁴⁾ M. S. Kharasch, A. T. Read, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 3089.

²⁵⁾ Mitbearbeitet von P. Bund, Teil der geplanten *Dissertation*, Universität Heidelberg.

²⁶⁾ D. J. Cram, R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5983.

²⁷⁾ A. Buquet, A. Couture, A. Lablache-Combiere, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2300.

²⁸⁾ G. Wittig, R. Polster, *Liebigs Ann. Chem.* **599** (1956) 13.

²⁹⁾ K. Rast in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 3/1, S. 344, Thieme, Stuttgart 1955.