

Synthese und Reaktionen Chinuclidin-stabilisierter Sulfene, $R^1R^2C=SO_2\leftarrow N(CH_2CH_2)_3CH$

Wolfgang Sundermeyer* und Joachim Waldi

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

Eingegangen am 26. Januar 1990

Key Words: Sulfenes / Thione *S,S*-dioxides / Amine adducts

Synthesis and Reactions of Quinuclidine-Stabilized Sulfenes, $R^1R^2C=SO_2\leftarrow N(CH_2CH_2)_3CH$

Quinuclidine adducts of the sulfenes **3** and **10** have been isolated and have proven to be good sources for investigating the reactivity of the respective sulfenes. Water and some alcohols react with **3** as well as with "disulfene" (**5**) in the presence of quinuclidine (**2**) under formation of the corresponding (alkyl)chinuclidinium methanesulfonyl methanesulfonates **6a–f**. The expected intermediate mesyl methanesulfonic acid

esters could only be isolated in the case of **4**. Similar results were obtained on attempted synthesis of methylsulfene. Only the noncyclic dimer **10** could be prepared, which reacts with alcohols or water forming **11a–c**. The formation of "monomeric" sulfene or methylsulfene under these conditions could be ruled out by comparison with their expected hydrolysis products **8** and **13**, which were synthesized separately.

Sulfene (Thion-*S,S*-dioxide) konnten bisher nicht isoliert, sondern nur durch verschiedene Abfangreaktionen als instabile Zwischenstufen nachgewiesen werden^{1–3}. Es wurde aber gezeigt, daß Sulfene durch tertiäre Amine unter Adduktbildung stabilisiert und zum Teil vollständig charakterisiert, jedoch nicht in kristalliner Form erhalten werden konnten^{4–6}. Bei der Reaktion von Methansulfonylchlorid (**1**) mit Chinuclidin (**2**) als tertiärem Amin gelang uns dagegen kürzlich, (Methansulfonyl)sulfen als Chinuclidin-Addukt zu isolieren und durch eine Röntgenstrukturanalyse die Bindungsverhältnisse zu klären⁷. Ähnlich gelang uns die Synthese einer Reihe Halogen- bzw. CF₃-substituierter Sulfen-Addukte⁸. Unter anderem konnte mit dem Bis(trifluormethyl)sulfen – Chinuclidin-Addukt auch erstmals ein symmetrisch substituiertes Sulfen isoliert werden⁹. Da diese Sulfen – Amin-Addukte in guten Ausbeuten zugänglich sind, war von Interesse, ihr synthetisches Potential unter Wiederfreisetzung des Sulfens zu untersuchen.

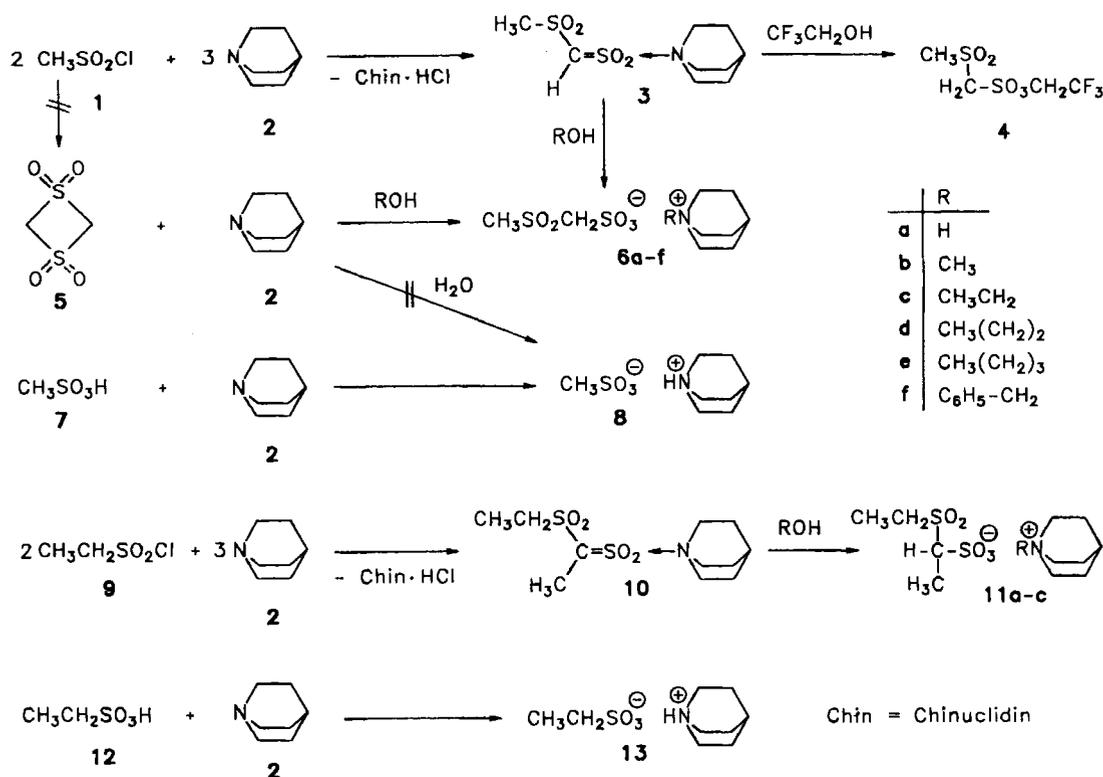
Erhitzt man das relativ hydrolyseunempfindliche Mesylsulfen – Chinuclidin-Addukt **3** mit Wasser in Gegenwart von Acetonitril, so erhält man Chinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat⁷ (**6a**). Mit Methanol reagiert **3** nicht zum erwarteten (Methansulfonyl)methansulfonsäuremethylester, sondern, vermutlich über diese Zwischenstufe, zum *N*-Methylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (**6b**). Ein ähnliches, von anderen Veröffentlichungen¹ abweichendes Ergebnis wurde auch über die Methanolyse von (Chlor)(chlormethansulfonyl)sulfen – Trimethylamin-Addukt berichtet, bei der das Tetramethylammonium-Salz isoliert wurde⁵. Auch bei der Alkohololyse von **3** mit höheren Alkoholen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten (Ethanol, Propanol, Butanol und Benzylalkohol) wurde nicht der – vermutlich intermediär auftretende – entsprechende Sulfonsäure-alkylester isoliert, sondern stets, wie bei der Methanolyse, die entsprechenden *N*-Alkylchinuclidi-

nium-Salze **6c–f**. Bei der Alkohololyse von **3** mit 2,2,2-Trifluorethanol konnte dagegen der erwartete (Methansulfonyl)methansulfonsäure-2,2,2-trifluorethylester (**4**) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Durch den Elektronenzug der drei Fluor-Atome der Ethyl-Gruppe wird die R – O-Bindung gestärkt und somit die Übertragung eines positiven Alkyl-Restes auf **2** verhindert. Anzeichen für das Entstehen eines zu **6b–f** analogen *N*-(2,2,2-Trifluorethyl)chinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonates wurden nicht gefunden.

Bei der Reaktion von Methansulfonylchlorid (**1**) mit Trimethylamin¹¹ oder DABCO¹² in THF entsteht das cyclische Sulfen-Dimere 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetroxid (**5**), auch „Disulfen“ genannt. Dieses wird von **2** weder zum Mesylsulfen-Addukt **3** noch zum „monomeren“ $H_2C=SO_2\leftarrow N(CH_2CH_2)_3CH$ gespalten, obgleich wir eine symmetrische Spaltung bereits beobachteten^{9,10}. Unter hydrolytischen Bedingungen findet mit Chinuclidin (**2**) dagegen leicht die einfache Ringöffnung zu **6a** statt. Eine symmetrische Spaltung zum Chinuclidinium-methansulfonat (**8**) erfolgt auch unter diesen Bedingungen nicht. Zum Beweis und Vergleich stellen wir **8** aus Methansulfonsäure (**7**) und **2** dar.

Eine Spaltung des „Disulfens“ (**5**) mit Alkoholen und Aminen wurde nach unserem Wissen bisher noch nicht untersucht. Bei der Umsetzung von **5** mit **2** in Alkoholen entstehen ebenfalls die *N*-Alkylchinuclidinium-Salze **6b–f**. Die wohl auch in diesem Fall als Zwischenstufen auftretenden (Methansulfonyl)methansulfonsäure-alkylester wurden auch hier nicht beobachtet.

Versuche, Methylsulfen [$(CH_3)HC=SO_2$] oder das entsprechende Sulfen-Dimere darzustellen sind literaturbekannt¹. Auch in Amin-stabilisierter Form konnte es nicht beobachtet werden. Durch Umsetzung von Ethansulfonylchlorid (**9**) mit Chinuclidin (**2**) in Acetonitril erhielten wir nun das (Ethansulfonyl)(methyl)sulfen – Chinuclidin-Ad-



dukt (10). Die Signale der zu den dem Stickstoff-Atom benachbarten CH₂-Gruppen gehörenden Chinuclidin-Protonen sind im ¹H-NMR-Spektrum gegenüber denen des Chinuclidins (2) und auch denen des Chinuclidiniumchlorids deutlich tieffeldverschoben, ein Effekt der sich auch bei anderen Chinuclidin-Addukten beobachten läßt. Diese Daten und auch die im IR-Spektrum gefundenen Banden für die SO₂-Gruppe sprechen für einen räumlichen Aufbau wie er für 3 nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten von *m/z* = 267 im Massenspektrum des Rohproduktes deutet auf eine teilweise Trimerisierung von Methylsulfen hin, wie sie auch für Mesylsulfen vorgeschlagen wurde. Auch im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes kann man Anzeichen hierfür feststellen. Eine cyclische Dimerisierung von Methylsulfen zum 2,4-Dimethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid fanden wir nicht.

Bei der Hydrolyse von 10 entsteht Chinuclidinium-1-(ethansulfonyl)ethansulfonat (11a). Setzt man 10 mit Alkoholen um, so entstehen analog zu 6 die entsprechenden *N*-Alkylchinuclidinium-Salze des 1-(Ethansulfonyl)ethansulfonats 11b–c. Auch in diesem Fall blieb die Reaktion nicht auf der möglicherweise intermediär auftretenden Stufe des 1-(Ethansulfonyl)ethansulfonsäure-alkylesters stehen. Das monomere Methylsulfen–Chinuclidin-Addukt entstand auch hier nicht, wie nach der Hydrolyse an Hand von Spektrenvergleichen mit dem aus Ethansulfonsäure (12) und 2 dargestellten Chinuclidinium-ethansulfonat (13) gezeigt werden konnte.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten uns Sachmittel, die BASF AG und die Bayer AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Jeol FX-90 Q; TMS als interner Standard, δ -Werte mit negativem Vorzeichen, wenn die Signale nach hohem Feld hin verschoben sind. – IR: Perkin-Elmer 457. – MS: 7070 VG. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Schmp.: unkorrigiert. – Der verwendete Petrolether hat einen Siedebereich von 60–70°C.

N-Methylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (6b) aus 3: Eine Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) 3 in 20 ml Acetonitril und 2 ml Methanol wird unter Rühren 8 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 0.8 g (72%) farblose Kristalle, Schmp. 156°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹ vs, 2944 vs, 1311 vs, 1300 vs, 1289 vs, 1262 vs, 1240 vs, 1222 vs, 1165 vs, 1047 vs, 880 vs, 807 vs, 539 vs, 508 vs, 478 vs. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.85 (br. m, 7H, Chinuclidin), 2.89 (s, 3H, CH₃N), 3.10 (s, 3H, CH₃SO₂), 3.40 (br. m, 6H, Chinuclidin), 4.15 (s, 2H, SO₂CH₂SO₃). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 18.8 (s), 23.6 (s), 40.9 (s), 51.3 (s), 55.9 (s), 70.3 (s). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 126 (57) [CH₃N(CH₂CH₂)₃CH⁺], 42 (100).

C₁₀H₂₁NO₅S₂ (299.4) Ber. C 40.12 H 7.07 N 4.68 S 21.42
Gef. C 40.27 H 7.07 N 4.77 S 21.58

N-Ethylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (6c) aus 3: 2.0 g (7.4 mmol) 3 werden in 30 ml Ethanol 15 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel stark eingeeengt, und es werden einige ml Petrolether zugetropft. Der Niederschlag wird abgenutscht und nochmals aus Ethanol/Petrolether (Siedebereich 60–70°C) umkristallisiert; Ausb. 1.9 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 86–87°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1309 cm⁻¹ vs, 1292 vs, 1261 s, 1240 vs, 1223 vs, 1160 s, 1123 s, 1051 vs, 509 s, 470 s. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (br. t, 3H, CH₃CH₂N), 1.94 (br. m, 7H, Chinuclidin), 3.12 (s, 3H, CH₃SO₂), 3.40 (br. m, 8H, Chinuclidin, CH₃CH₂N), 4.22 (s, 2H, SO₂CH₂SO₃). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO):

$\delta = 7.51$ (s), 19.21 (s), 23.44 (s), 40.87 (s), 45.94 (s), 53.22 (s), 58.63 (s), 70.32 (s). – MS (70 eV): m/z (%) = 140 (33) [$C_2H_5N(CH_2CH_2)_3CH^+$], 42 (100).

$C_{11}H_{23}NO_5S_2$ (313.4) Ber. C 42.15 H 7.30 N 4.47 S 20.46
Gef. C 42.12 H 7.42 N 4.49 S 20.62

N-Propylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (**6d**) aus **3**: Die Reaktion wurde entsprechend der von **6c** durchgeführt; Ausb. 1.8 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 103°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2975$ cm^{-1} vs, 1340 vs, 1327 vs, 1305 vs, 1261 vs, 1240–1200 vs, 1160 vs, 1145 vs, 1105 vs, 1045 vs, 980 vs, 610 vs, 531 vs, 503 vs. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.94$ [t, 3H, $CH_3(CH_2)_2N$], 1.75 (m, 2H, $CH_3CH_2CH_2N$), 1.95 (m, 7H, Chinuclidin), 3.14 (m, 5H, CH_3SO_2 , CH_2N), 3.47 (m, 6H, Chinuclidin), 4.25 (s, 2H, $SO_2CH_2SO_3$). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 70.4$ (s), 64.7 (s), 53.8 (s), 40.8 (s), 23.5 (s), 19.2 (s), 15.1 (s), 10.8 (s). – MS (70 eV): m/z (%) = 154 (100) [$CH_3(CH_2)_2N(CH_2CH_2)_3CH^+$].

$C_{12}H_{25}NO_5S_2$ (327.5) Ber. C 44.02 H 7.70 N 4.28 S 19.58
Gef. C 43.91 H 7.64 N 4.23 S 19.63

N-Butylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (**6e**) aus **3**: 2.0 g (7.4 mmol) **3** werden mit 40 ml absol. Butanol 24 h zum Sieden erhitzt. Beim Einengen i. Vak. bleibt ein gelbliches Öl zurück, das aus Ethanol/Petrolether kristallisiert wird; Ausb. 1.7 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 89°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940$ cm^{-1} s, 1325 vs, 1300 vs, 1230 vs, 1153 vs, 1042 vs, 778 vs, 530 vs, 503 vs, 462 s. – 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 0.96$ [t, 3H, $CH_3(CH_2)_3N$], 1.39 [br. m, 4H, $CH_3(CH_2)_2CH_2N$], 2.03 (m, 7H, Chinuclidin), 3.12 (s, 3H, CH_3SO_2), 3.14 (t, 2H, RCH_2N), 3.40 (m, 6H, Chinuclidin), 4.19 (s, 2H, $SO_2CH_2SO_3$). – MS (70 eV): m/z (%) = 168 (22) [$CH_3(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_3CH^+$], 42 (100).

N-Benzylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (**6f**) aus **3**: 2.0 g (7.4 mmol) **3** werden mit 40 ml absol. Benzylalkohol 24 h zum Rückfluß erhitzt. Es wird eingengt, der zähe Rückstand in Ethanol aufgelöst und mit Petrolether versetzt. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 2.2 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 144°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1311$ cm^{-1} vs, 1240 vs, 1226 vs, 1203 vs, 1157 vs, 1040 vs, 508 s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.95$ (m, 6H, Chinuclidin), 2.17 (m, 1H, Chinuclidin), 3.10 (s, 3H, CH_3SO_2), 3.42 (m, 6H, Chinuclidin), 4.17 (s, 2H, $C_6H_5CH_2SO_3$), 4.30 (s, 2H, $SO_2CH_2SO_3$), 7.51 (s, 5H, $C_6H_5CH_2N$). – MS (70 eV): m/z (%) = 202 (16) [$C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2)_3^+$], 42 (100).

(*Methansulfonyl*)methansulfonsäure-2,2,2-trifluorethylester (**4**): 2.0 g (7.4 mmol) **3** werden in 40 ml 2,2,2-Trifluorethanol 24 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand mit etwas Petrolether gewaschen und i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit; Ausb. 1.5 g (81%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1371$ cm^{-1} vs, 1316 vs, 1272 s, 1239 s, 1184 vs, 1148 s, 1129 s, 1041 vs, 960 s, 860 s, 836 s, 527 s, 469 s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.20$ (s, 3H, CH_3SO_2), 4.82 (q, 2H, OCH_2CF_3), 5.17 (s, 2H, $SO_2CH_2SO_3$). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, int. Standard $CFCl_3$): $\delta = -72.9$ (t, 3F, CF_3CH_2). – MS (70 eV): m/z (%) = 241 (<1) [$M^+ - 15$], 79 (100).

Chinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonat (**6a**) aus **5**: 2.1 g (13.5 mmol) **5** werden in einer Lösung von 3.0 g (27.0 mmol) **2** in 75 ml Acetonitril und 5 ml Wasser suspendiert. Es wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Dabei geht **5** in Lösung, die klar und leicht gelb ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man das analysenreine Produkt⁷⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *N*-Alkylchinuclidinium-(methansulfonyl)methansulfonaten **6b–f** aus „Disulfen“ (**5**): 3.0 g (19.2 mmol) **5** und 2.2 g (20.0 mmol) **2** werden in 40 ml des entsprechenden, absol. Alkohols suspendiert und 24 h zum Rückfluß

erhitzt. Mit der Zeit geht **5** unter Reaktion in Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. fast entfernt, der Niederschlag abgenutscht und aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen jeweils bei 90–95%. Eingesetzt wurden wie bei der Alkoholyse von **3** die Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und Benzylalkohol.

Chinuclidinium-methansulfonat (**8**): Zu 5.0 g (45 mmol) **2**, gelöst in 80 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. unter Rühren langsam eine Lösung von 4.0 g (42 mmol) **7** in 15 ml Acetonitril getropft. Die Lösung erwärmt sich dabei. Nachdem etwa die Hälfte zuge tropft wurde, fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgenutscht und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält 3.3 g **8**. Durch Einengen des Filtrats erhält man weitere 4.7 g Produkt; Ausb. 8.0 g (92%), Schmp. > 200°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2948$ cm^{-1} vs, 2903 vs, 2800 vs, 2742 vs, 2662 vs, 2600 vs, 1459 vs, 1240 vs, 1225–1184 vs, br., 1058 vs, 561 vs. – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 1.85$ (br. m, 6H, Chinuclidin), 2.05 (m, 1H, Chinuclidin), 2.45 (s, 3H, CH_3), 3.31 (m, 6H, Chinuclidin), 9.37 (s, 1H, HN^{\oplus}). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 18.9$ (s), 22.5 (s), 39.8 (s), 45.8 (s). – MS (70 eV): m/z (%) = 207 (<1) [M^+], 29 (100).

$C_8H_{17}NO_3S$ (207.3) Ber. C 46.36 H 8.27 N 6.76 S 15.47
Gef. C 46.65 H 8.36 N 6.84 S 15.23

(*Ethansulfonyl*)(*methyl*)sulfen–Chinuclidin-Addukt (**10**): Zu 14.8 g (133 mmol) **2**, gelöst in 110 ml Acetonitril, werden bei $-30^\circ C$ innerhalb von 1.5 h 9.60 g (67.3 mmol) **9**, gelöst in 15 ml Acetonitril, getropft. Während des Zutropfens entsteht bereits ein weißer Festkörper. Es wird noch 1 h bei $-20^\circ C$ gerührt. Anschließend wird auf $-50^\circ C$ gekühlt, der Festkörper in einer Umkehrfritte abgenutscht und i. Vak. getrocknet. Das entstandene Chinuclidiniumchlorid wird durch Waschen mit wenig eiskaltem Wasser entfernt. Der gründlich getrocknete Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 5.66 g (57%) farblose Kristalle, Schmp. 140–141°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1337$ cm^{-1} vs, 1294 vs, 1270 vs, 1235 vs, 1141 vs, 1100 vs, 540 vs, 525 vs. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (t, $^3J = 7.32$ Hz, 3H, $CH_3CH_2SO_2$), 1.89 (br. m, 7H, Chinuclidin), 2.03 (s, 3H, CH_3C), 3.11 (m, $^3J = 7.32$ Hz, 2H, $CH_3CH_2SO_2$), 3.39 (br. m, 6H, Chinuclidin). – MS (70 eV): m/z (%) = 295 (<1) [M^+], 43 (100).

$C_{11}H_{21}NO_4S_2$ (295.4) Ber. C 44.72 H 7.16 N 4.74 S 21.71
Gef. C 44.43 H 7.13 N 4.62 S 21.70

Chinuclidinium-1-(ethansulfonyl)ethansulfonat (**11a**): 0.50 g (1.7 mmol) **10** werden in 10 ml Acetonitril und 1 ml Wasser gelöst und 6 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert; Ausb. 0.46 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 172°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940$ cm^{-1} vs, 2900 vs, 2800 vs, 2660 vs, 2600 vs, 1300 vs, 1265 vs, 1230 vs br., 1197 vs, 1128 vs, 1048 vs, 548 vs. – 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.36$ (t, $^3J = 7.32$ Hz, 3H, $CH_3CH_2SO_2$), 1.72 (d, $^3J = 7.32$ Hz, 3H, CH_3CHSO_3), 1.90 (m, 6H, Chinuclidin), 2.14 (m, 1H, Chinuclidin), 3.33 (m, 8H, Chinuclidin, CH_2SO_2), 4.17 [q, $^3J = 7.32$ Hz, 1H, $SO_2CH(CH_3)SO_3$]. – MS (70 eV): m/z (%) = 233 (<1) [$M^+ - SO_3$], 112 (37) [$HN(CH_2CH_2)_3CH^+$], 42 (100).

$C_{11}H_{23}NO_5S_2$ (313.4) Ber. C 42.15 H 7.40 N 4.47 S 20.46
Gef. C 42.30 H 7.26 N 4.41 S 20.39

N-Methylchinuclidinium-1-(ethansulfonyl)ethansulfonat (**11b**): 0.50 g (1.7 mmol) **10** werden mit 10 ml absol. Methanol 10 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand aus Ethanol/Petrolether umkristallisiert; Ausb. 0.48 g (86%) farblose Kristalle, Schmp. 139°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923$ cm^{-1} s, 1303 vs, 1262 s, 1240 s, 1197 vs, 1125 s, 1049 vs, 1029 vs. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (t, 3H, $CH_3CH_2SO_2$), 1.59 [d, 3H, SO_2 -

CH(CH₃)SO₃], 1.95 (m, 7H, Chinuclidin), 2.86 (s, 3H, CH₃N), 3.35 (m, 8H, Chinuclidin, CH₃CH₂SO₂), 3.99 (q, 1H, HCSO₃[⊖]). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 126 (59) [MeN(CH₂CH₂)₃CH⁺], 42 (100).

C₁₂H₂₅NO₅S₂ (327.5) Ber. C 44.02 H 7.70 N 4.28 S 19.58
Gef. C 43.87 H 7.75 N 4.15 S 19.38

N-Ethylchinuclidinium-1-(ethansulfonyl)ethansulfonat (**11c**): Es wird wie bei **11b** vorgegangen; Ausb. 0.42 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 111°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1301 cm⁻¹ vs, 1259 s, 1240 vs, 1220 vs, 1199 s, 1131 vs, 1050 vs, 1030 vs, 749 s, 571 s, 492 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34, 1.28 (m, 6H, CH₃CH₂SO₂, CH₃CH₂N), 1.72 [d, 3H, SO₂CH(CH₃)SO₃], 1.99 (m, 7H, Chinuclidin), 3.40 (m, 10H, Chinuclidin, CH₃CH₂N, CH₃CH₂SO₂), 4.09 (q, 1H, HCSO₃). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (100) [C₂H₅N(CH₂CH₂)₃CH⁺].

C₁₃H₂₇NO₅S₂ (341.5) Ber. C 45.73 H 7.97 N 4.10
Gef. C 45.75 H 7.97 N 4.06

Chinuclidinium-ethansulfonat (**13**): Zu 6.0 g (54 mmol) **2**, gelöst in 50 ml Acetonitril, wird unter Rühren bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 5.5 g (50 mmol) **12** in 20 ml Acetonitril getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und überschüssiges **2** durch mehrstündiges Erhitzen i. Hochvak. auf 60–70°C entfernt; Ausb. 11 g (quant.), Schmp. 142°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2900 cm⁻¹ vs, 2800 vs, 2742 vs, 2660 vs, 2595 vs, 1460 vs, 1430 vs, 1250 vs, 1220 vs, 1198–1165 vs br., 1060 vs, 753 vs, 581 vs, 533 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, ³J = 7.32 Hz, 3H, CH₃CH₂SO₃), 1.87 (m, 6H, Chinuclidin), 2.09 (m, 1H, Chinuclidin), 2.76 (q, ³J = 7.32 Hz, 2H, CH₃CH₂SO₃), 3.28 (m, 6H, Chinuclidin). — ¹³C-NMR (D₂O, ext. Standard TMS): δ = 9.7 (s),

19.9 (s), 23.4 (s), 46.6 (s), 47.8 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (2.7) [M⁺ – 80], 42 (91.7), 29 (100).

C₉H₁₉NO₃S (221.3) Ber. C 48.84 H 8.65 N 6.33 S 14.49
Gef. C 48.89 H 8.70 N 6.36 S 14.64

CAS-Registry-Nummern

2: 100-76-5 / **3**: 114032-30-3 / **4**: 126847-89-0 / **5**: 21511-46-6 / **6a**: 117840-27-4 / **6b**: 114032-32-5 / **6c**: 126821-95-2 / **6d**: 126822-05-7 / **6e**: 126822-07-9 / **6f**: 126822-08-0 / **7**: 75-75-2 / **8**: 126821-96-3 / **9**: 594-44-5 / **10**: 126821-97-4 / **11a**: 126821-99-6 / **11b**: 126822-02-4 / **11c**: 126822-03-5 / **12**: 594-45-6 / **13**: 126822-00-2

- ¹⁾ B. G. Lenz, B. Zwanenburg, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.
- ²⁾ G. Opitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 107.
- ³⁾ J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 10.
- ⁴⁾ G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.
- ⁵⁾ U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1285.
- ⁶⁾ U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.
- ⁷⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 271.
- ⁸⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1435.
- ⁹⁾ U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 221.
- ¹⁰⁾ U. Hartwig, K. Rall, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 595.
- ¹¹⁾ G. Opitz, H. R. Mohl, *Angew. Chem.* **81** (1969) 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 73.
- ¹²⁾ W. Hanefeld, B. Spangenberg, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1147.

[34/90]