

Folgereaktionen von Sulfoxen aus Sulfonylchloriden und tertiären Aminen, 2¹⁾

Bildung von Episulfonen²⁾, Sulfonylsulfen – Amin-S,N-Addukten und Chlorsulfoxen aus primären Sulfonylchloriden und tertiären Aminen

Günter Opitz*, Thomas Ehlis und Karlheinz Rieth

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

Eingegangen am 6. März 1990

Key Words: Episulfones / Thiirane 1,1-dioxides / Alkenes / Sulfoxines / Sulfonylsulfene – amine S,N-adducts

Secondary Reactions of Sulfoxes from Sulfonyl Chlorides and Tertiary Amines, 2¹⁾. – Formation of Episulfones²⁾, Sulfonylsulfene – Amine S,N-Adducts, and Chlorosulfoxines from Primary Sulfonyl Chlorides and Tertiary Amines

The reaction of primary sulfonyl chlorides **1b–m** with the tertiary amine bases quinuclidine, DABCO, Me₃N, Et₃N, Bu₃N, Et₃Pr₂N, and 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine is studied in acetonitrile solution between –40 and 80°C. The 2,3-dialkylthiirane 1,1-dioxides **4** (*trans/cis* > 1) and the alkenes **5** [(*E*)/(*Z*) > 1] are obtained in high yields with Et₃N at –40°C. The stereochemistry is influenced by the amine base **B** in the ring-closure reaction and partially by epimerization of the episulfones **4**. Hindered bases favor the *cis*, β-branched sulfonyl chlorides the *trans* isomer. Competing formation of the sulfonylsulfene – amine S,N-adducts **7** is only observed with quin-

uclidine, DABCO, and Me₃N, which are also the most active amines in the epimerization of the *cis*-2,3-diarylthiirane 1,1-dioxides **4**. Methanesulfonyl chloride (**1a**) yields the mesylsulfene – amine S,N-adducts **7a** with Me₃N and Et₃N in MeCN, but thiirane 1,1-dioxide (**4a**) with Et₃Pr₂N in MeCN or with Et₃N in Et₂O. Formation of chlorosulfoxines **10** is favored by higher temperature (*T* > 20°C), hindered amine bases and β-branched sulfonyl chlorides. Isolation of **10g** and **10h** in high yields shows that *tert*-alkylchlorosulfoxines are rather stable sulfoxines.

Reaktionen zwischen primären Sulfoxsäurechloriden und tertiären Aminen zeigen eine ungewöhnlich starke Abhängigkeit von der Struktur der Komponenten, vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Dies beruht darauf, daß es nach Bildung des kurzlebigen Sulfoxens **6** zu einer Kaskade von Folgereaktionen kommt, von denen Schema 1 einen Ausschnitt zeigt. Die Sulfox-Folgereaktionen beginnen mit dem Einfangen von **6** durch die Edukte, die miteinander um das Sulfox konkurrieren. Die Einfangprodukte, das Sulfox – Amin-S,N-Addukt **2** bzw. das *O*-(α-Chloralkylsulfoxinyl)sulfoxonat **9**, sind instabile Zwischenverbindungen, die entweder mit weiterem Sulfox oder mit den Edukten reagieren. Endprodukte sind außer Ammonium-Salzen symmetrische Alkene **5** oder ihre Episulfone **4**, Sulfoxylsulfoxen – Amin-S,N-Addukte **7** und Chlorsulfoxine **10**, die allerdings in der aliphatischen Reihe nur in Sonderfällen isolierbar sind. Trotz der Vielfalt der Reaktionen lassen sich folgende Verallgemeinerungen treffen bzw. den Ergebnissen entnehmen.

1. Polare Lösungsmittel beschleunigen die Sulfox-Bildung und fördern die Entstehung ionischer Zwischenverbindungen, insbesondere der Sulfox – Amin-S,N-Addukte **2**³⁾.

2. Tiefe Temperaturen (*T* < –20°C) begünstigen die Bildung von Sulfox – Amin-Addukten, höhere Temperaturen (*T* > 20°C) Abfangreaktionen durch das Sulfoxylchlorid, wahrscheinlich durch Destabilisierung der Sulfox – Amin-S,N-Addukte **2**.

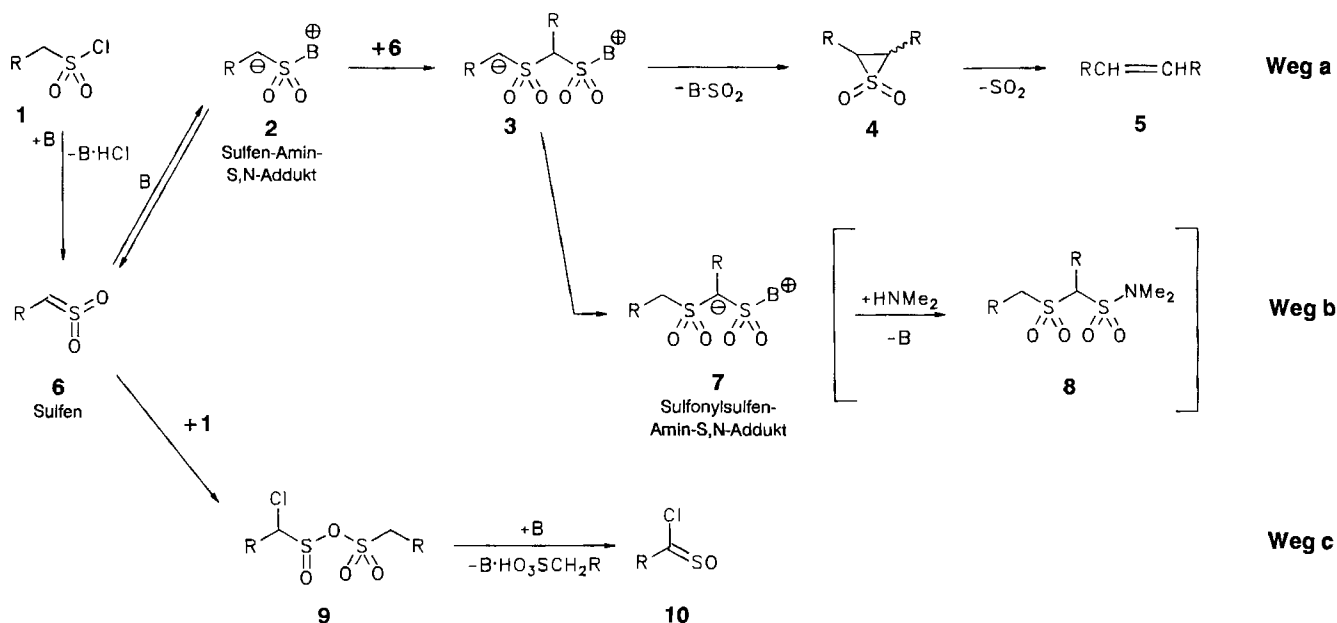
3. α-Ständige Aryl-Reste am Sulfoxylchlorid **1** beschleunigen die Sulfox-Bildung erheblich.

4. Die tertiären Amin-Basen **B** wirken nicht nur als Protonen-Akzeptoren, sondern auch als Sulfox-Abfänger zu Sulfoxen – Amin-Addukten¹⁾, als Schwefeldioxid-Akzeptoren und als Umprotonierungsmittel. Sie müssen daher zur vollständigen Umsetzung des Sulfoxylchlorids im Überschuß angewandt werden. Insbesondere für die Addition an das Sulfox ist die sterische Zugänglichkeit des N-Elektronenpaares wichtig, so daß außer der Basizität auch die Nucleophilie zu berücksichtigen ist. Voluminöse Basen begünstigen die Reaktion zwischen Sulfoxen und Sulfoxylchlorid³⁾.

Um den Einfluß der Base auf den Reaktionsverlauf und die Stereochemie der Episulfon-Bildung kennenzulernen, setzten wir folgende Amine ein, geordnet nach ihrer Nucleophilie: CH(CH₂CH₂)₃N, N(CH₂CH₂)₃N > Me₃N > Et₃N > Bu₃N > Et₃Pr₂N > 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) > 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (PS). Als Lösungsmittel wurde Acetonitril im Temperaturbereich von –40 bis 80°C bevorzugt.

Bildung von Episulfonen **4** und Alkenen **5**

Da auch aus primären Sulfoxylchloriden unter der Einwirkung von Amin-Basen α-Chlorsulfoxen entstehen können¹⁾ und diese der Ramberg-Bäcklund-Reaktion zum Episulfon und weiter zum Alken zugänglich sind, war zu prüfen, ob diese Reaktionsfolge unter den Standardbedingungen in Acetonitril bei –40°C mit Amin-Basen eintreten kann. Nach Modellversuchen scheidet dieser Weg jedoch aus. So ist (α-Chlorethyl)ethylsulfoxen gegen Amine selbst bei

Schema 1. Umsetzungen von primären Sulfonylchloriden (**1**) mit tertiären Amin-Basen **B**

65 °C inert. Auch das acidere (α -Chlorbenzyl)benzylsulfon wird durch Et₃N bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h nicht verändert und ist nach 7 d erst zu ca. 9% in Stilben umgewandelt.

Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Produktausbeuten vom Rest R am Sulfonylchlorid **1**, von der Amin-Base **B**, vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Unter den Standardbedingungen (Reaktion mit 3 Äquivalenten Et₃N in Acetonitril bei -40 °C, rasche Aufarbeitung mit 2 N HCl, um die Baseneinwirkung zeitlich zu begrenzen) bilden alle Sulfonylchloride mit Ausnahme von Methansulfonylchlorid nach Weg a erstaunlich glatt 2,3-disubstituierte Thiiran-1,1-dioxide **4** bzw. als deren Folgeprodukte Alkene **5**. Die Angabe⁴, daß nur Aryl- und Vinyl-substituierte Methansulfonylchloride in dieser Weise reagieren, trifft nicht zu. Schon bei der Nacharbeitung der als erfolglos beschriebenen Umsetzung von 1-Octansulfonylchlorid (**1c**) mit Et₃N in THF bei -50 °C konnten wir 10% 8-Hexadecen (**5c**) nachweisen. In Acetonitril bei -40 °C isolierten wir 88% **4c**. Mit Ethansulfonylchlorid (**1b**) konnten sogar 95% 2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (**4b**) erhalten werden. Die Ausbeuten sinken nur dann unter 80%, wenn wie bei 1-Octadecansulfonylchlorid (**1d**) aus Löslichkeitsgründen auf ein anderes Solvens übergegangen werden mußte, um 18-Hexatriaconten (**5d**) zu erhalten. Orientierende Testversuche zum H/D-Austausch am 2,3-Dibenzylthiiran-1,1-dioxid (**4e**) ergaben mit NaOD/D₂O nichtdeutertes 1,4-Diphenyl-2-buten (**5e**), mit *t*BuOK/*t*BuOD etwa gleiche Teile an der Doppelbindung nicht-, einfach- und zweifachdeutertes **5e**.

Als präparative Methode zur Herstellung von 2,3-disubstituierten Thiiran-1,1-dioxid **4** ist die Umsetzung primärer Sulfonylchloride mit der dreifachen Menge Et₃N in Acetonitril bei -40 °C bestens geeignet. Gegenüber anderen Verfahren^{5,6} bietet sie den Vorteil der leichten Zugänglichkeit der Edukte unter Verzicht auf Diazoalkane⁶, der Vari-

ationsfähigkeit und der einfachen, gefahrlosen Durchführbarkeit unter milden, schwach basischen Bedingungen. In der Regel überwiegt das *rac-trans*-Isomer über das *meso-cis*-Isomer.

Die 2,3-Dialkylthiiran-1,1-dioxide **4b,c,e,f,h** sind wie Thiiran-1,1-dioxid (**4a**) so stabil, daß sie bei 0 °C isoliert und spektroskopisch untersucht werden können. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erkennt man die Dreiring-H- bzw. -C-Atome der *cis/trans*-Isomeren als getrennte Signale innerhalb der Bereiche $\delta = 2.65\text{--}3.37$ bzw. 42–59. Charakteristisch ist die Tieffeldverschiebung der Signale der *cis*-Dreiring-Protonen um 0.4–0.5 ppm gegenüber denen der *trans*-Isomeren. Dagegen sind die Signale der *cis*-Dreiring-C-Atome relativ zu denen der *trans*-Isomeren um 2–5 ppm hochfeldverschoben. Die auffällige Tieffeldlage der Dreiring-H- und -C-Atome ($\delta = 3.37$ und 59.13) von *trans-4h* führen wir auf den Einfluß der Phenyl-Reste zurück. Die stereospezifische SO₂-Abspaltung zu den Alkenen **5** verläuft bei Raumtemperatur langsam, bei ca. 80 °C rasch und quantitativ.

Dagegen sind die aus den Arylmethansulfonylchloriden **1i–m** gebildeten 2,3-Diarylthiiran-1,1-dioxide **4i–m** so labil, daß sie bei normaler Aufarbeitung unter stereospezifischer SO₂-Extrusion in die Alkene **5i–m** übergehen. Auch hier sind die Ausbeuten (57–95%) präparativ interessant. Im ¹H-NMR-Spektrum von (*E*)-**5h** fällt die Tieffeldlage des Signals der olefinischen H-Atome bei $\delta = 5.65$ auf. Sie dürfte auch hier durch den Einfluß der Phenyl-Reste verursacht sein. Die (*E*)-Konfiguration von **5h** ist schon wegen der sperrigen Substituenten an der Doppelbindung sehr wahrscheinlich; (*Z*)-**5h** kann mit Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen gar nicht aufgebaut werden. Eine weitere Ausnahme⁷ von der Regel^{7,8}, daß im ¹³C-NMR-Spektrum das Olefin-C-Signal des (*E*)-Alkens bei tieferem Feld erscheint als das des (*Z*)-Alkens, liegt bei 1,2-Dicyclohexylethen (**5f**)

Tab. 1. Episulfone **4**, Alkene **5**, Sulfonylsulfonamide **8** und Chlor-sulfone **10** aus primären Sulfonylchloriden **1** mit tertiären Amin-Basen **B** in Acetonitril bei -40°C

R	B	4[%](<i>trans/cis</i>) Rohprodukt ^{a)}	5[%](<i>E/Z</i>) ^{b)}	8[%]	10[%](<i>E/Z</i>)
a	H	Me ₃ N	1	98	
a	H	Et ₃ N	2	82	
a	H	Et ₃ N ^{c)}	54	0	
a	H	Et ₃ N ^{d)}	64	0	
a	H	EtPr ₂ N	43	0	
b	CH ₃	Chinuc. ^{e)}		28	
b	CH ₃	Me ₃ N		1	
b	CH ₃	Et ₃ N	95(52:48)	0	
b	CH ₃	EtPr ₂ N		0	
c	CH ₃ (CH ₂) ₆	Et ₃ N		88(69:31)	
c	CH ₃ (CH ₂) ₆	Et ₃ N		76(70:30)	
c	CH ₃ (CH ₂) ₆	Et ₃ N ^{f)}		10	
d	CH ₃ (CH ₂) ₁₆	Et ₃ N ^{g)}		33	
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Chinuc. ^{e)}		60(67:33)	11
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Me ₃ N		73(71:29)	3
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Et ₃ N	90(76:24)		
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Et ₃ N		76(75:25)	
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Et ₃ N ^{h)}		31	
e	C ₆ H ₅ CH ₂	Et ₃ N ⁱ⁾		7	
e	C ₆ H ₅ CH ₂	EtPr ₂ N		23(54:46)	
e	C ₆ H ₅ CH ₂	PMP		12(38:62)	
f	Cyclohexyl	Et ₃ N	91(95:5)		
f	Cyclohexyl	Et ₃ N		57(94:6)	
g	(CH ₃) ₃ C	Et ₃ N ^{h)}			73(0:100)
h	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	Et ₃ N	85-90 ^{k)} (100:0)	+	+
h	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	Et ₃ N		57(100:0)	
b	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	Et ₃ N ^{h)}			93(0:100)
i	C ₆ H ₅	DBU		29	
i	C ₆ H ₅	Chinuc. ^{e)}		38(90:10)	12
i	C ₆ H ₅	Me ₃ N		60(65:35)	1
i	C ₆ H ₅	Et ₃ N	(55:45)	95(55:45)	0
i	C ₆ H ₅	Et ₃ N ^{h)}		91	0
i	C ₆ H ₅	Et ₃ N ⁱ⁾		69	0
i	C ₆ H ₅	EtPr ₂ N		40(38:62)	
i	C ₆ H ₅	PMP		16(11:89)	
k	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	Bu ₃ N ^{m)}		2 ^{l)}	70 ^{l)} (26:74)
l	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	Et ₃ N		57(100:0)	
m	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Et ₃ N		64(100:0)	

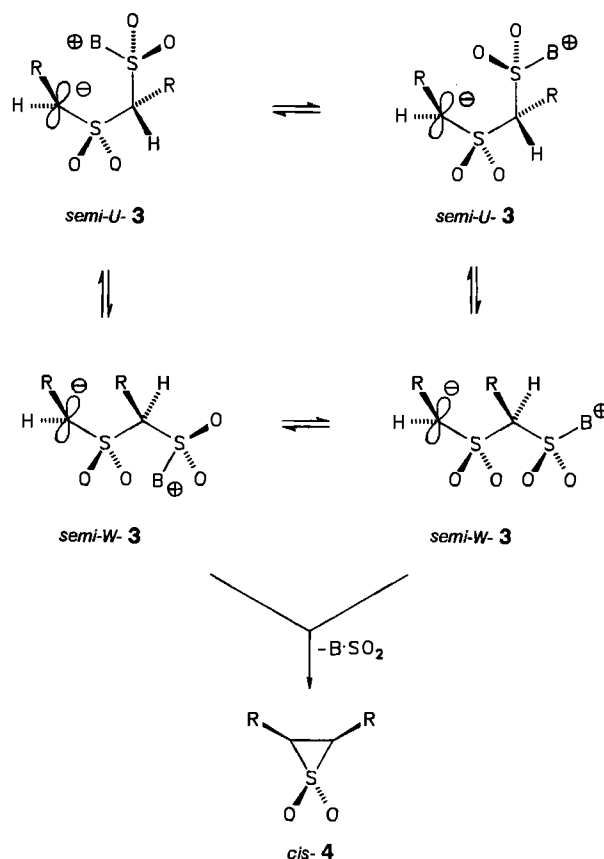
^{a)} Nach ¹H-NMR, ergänzt durch ¹³C-NMR. — ^{b)} Nach GC, ergänzt durch ¹H- und ¹³C-NMR. — ^{c)} In Et₂O bei -40°C . — ^{d)} In Et₂O bei 0°C . — ^{e)} Chinuc.: Chinuclidin. — ^{f)} In THF bei 50°C . — ^{g)} In CH₂Cl₂ bei -40°C . — ^{h)} Bei 20°C . — ⁱ⁾ Bei 80°C . — ^{k)} Isoliert 58% nach verlustreicher Abtrennung von **5h** und **10h**. — ^{l)} Bei 50°C . — ^{m)} In PhH bei 20°C .

vor, wenn auch der Unterschied der chemischen Verschiebungen ($\delta = 134.45$ und 134.89) gering ist. Bemerkenswert ist, daß die symmetrischen (*E,Z*)-Alkene **5c**, **5d**, **5f** im IR-Spektrum keine Bande für die C=C-Valenzschwingung zeigen.

Die Stereochemie des Dreiringschlusses folgt aus dem NMR-spektroskopisch ermittelten *trans/cis*-Verhältnis der 2,3-Dialkylthiiran-1,1-dioxide **4**, die gegenüber den Amin-Basen konfigurationsstabil sind. Das gaschromatographisch bestimmte (*E*)/(*Z*)-Verhältnis der Alkene **5** (Konfigurationszuordnung durch ¹³C-NMR) steht in guter Übereinstimmung mit dem *trans/cis*-Verhältnis der Episulfone **4**, was die Stereospezifität der Thermolyse beweist. Aus den Versuchen mit 2-Phenylethansulfonylchlorid (**1e**) geht hervor, daß die Stereochemie des Dreiringschlusses von der Amin-Base ab-

hängt. Je voluminöser die Base ist, desto mehr *cis*-2,3-Dibenzylthiiran-1,1-dioxid (**4e**) wird gebildet. So sinkt das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis von **5e** von ca. 70:30 bei Chinuclidin, Me₃N und Et₃N auf ca. 55:45 bei EtPr₂N und schließlich auf ca. 40:60 bei PMP. Damit verbunden ist wegen der zunehmenden sterischen Benachteiligung des Sulfoxen-Amin-S,N-Addukts **2** ein drastischer Ausbeuteabfall.

Schema 2. Konformationen des Zwitterions **3**



Wir vermuten, daß das Zwitterion **3** teilweise in einer *semi-U*-Konformation¹⁰⁾ mit *anti*-ständigen Resten R entsteht, in der sich die Ladungszentren nahe kommen können (Schema 2). Dieses energetisch begünstigte Konformer ist aber wegen der *syn*-ständigen Abgangsgruppe nicht zum Dreiringschluß befähigt. Die elektrostatische Stabilisierung und damit die Rotationshemmung wird am größten sein, wenn eine kleine, kompakte Base **B** gebunden ist. In diesem Fall können zusätzlich entstandene *semi-W*-Konformere mit *anti*-ständigen Resten R, jedoch ohne elektrostatische Stabilisierung das *trans*-Episulfon **4** in größerem Umfang bilden. Ist eine voluminöse Base wie PMP gebunden, so kann das schwächer stabilisierte *semi-U*-Konformere durch Rotation um die zentrale C-S-Bindung in das *semi-W*-Konformer mit *anti*-ständiger Abgangsgruppe und *syn*-ständigen Resten R übergehen, was den Ringschluß zum *cis*-Episulfon **4** ermöglicht. Bei der sterisch ähnlich verlaufenden Ramberg-Bäcklund-Reaktion¹⁰⁾ wird auch eine Rotation im Anion *semi-U-3* (Abgangsgruppe Cl oder Br statt SO₂B[⊕]) angenommen, um den relativ hohen Anteil an *cis*-Episulfon zu

erklären¹¹⁾. Der *cis*-Effekt bei Vergrößerung von B ist besonders auffällig, weil ihm ein *trans*-Effekt bei Vergrößerung von R im Sulfonylchlorid gegenübersteht. So fanden wir bei den Umsetzungen von **1b**, **1c**, **1e** mit Et₃N *trans/cis*-Verhältnisse zwischen 52:48 und 76:24, bei den β -verzweigten Sulfonylchloriden **1f**, **1h** dagegen solche von nahezu 100:0. Wahrscheinlich sind bei voluminösen Resten Konformationen mit *syn*-ständigen Resten R sterisch zu sehr benachteiligt.

Bei den Stilbenen spiegelt das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis nur dann die Stereochemie des Dreiringschlusses wider, wenn die Konfiguration der *cis/trans*-isomeren 2,3-Diarylthiiran-1,1-dioxide **4** unter den Reaktionsbedingungen erhalten bleibt. Zur Überprüfung der Konfigurationsstabilität wurden bei Reaktionen von Arylmethansulfonylchloriden mit verschiedenen Amin-Basen jeweils bei -40°C (A), nach dem Auftauen bei Raumtemperatur (B) und ca. 24 h danach (C) Proben entnommen, sofort mit 2 N HCl abgestoppt und gaschromatographisch die (*E*)/(*Z*)-Isomerenanteile des Alkens bestimmt (Tab. 2). Dabei ergab sich, daß *cis*-Stilbenepisulfon durch Chinuclidin und DABCO schon beim Auftauen vollständig und durch Me₃N weitgehend epimerisiert wird, durch Et₃N aber gar nicht, auch nicht nach 24 h bei Raumtemperatur in Acetonitril, THF¹²⁾ oder Benzol. Es zeigt also bei den Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid (**1i**) mit Et₃N und größeren Aminen das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis des isolierten Stilbens die Stereochemie des Dreiringschlusses an. Der Anstieg des *cis*-Anteils von ca. 45 Teilen mit Et₃N auf ca. 90 Teile mit PMP ist hier noch ausgeprägter als bei den Versuchen mit 2-Phenylethansulfonylchlorid (**1e**).

Die CH-acidieren, aus 2-Chlor- und 2,4-Dichlorphenylmethansulfonylchlorid und Et₃N gebildeten Dreiring-Sulfone werden schon durch Et₃N beim Auftauen vollständig epimerisiert. Damit ist die Vermutung von Nakayama⁴⁾, daß diese Sulfonylchloride mit Et₃N wegen Epimerisierung auf der Episulfon-Stufe ausschließlich die (*E*)-Alkene lieferten, experimentell bestätigt. Ebenso ist die Isolierung von reinem

Tab. 2. Epimerisierung bei der Stilben-Bildung aus Arylmethansulfonylchloriden **1** und tertiären Amin-Basen **B** in Acetonitril bei -40°C

1	B	5		
		Isomerenverhältnis (<i>E</i>)/(<i>Z</i>)		
R		A ^{a)}	B ^{b)}	C ^{c)}
C ₆ H ₅ (1i)	Chinuclidin ^{d)}	48:52	100:0	
C ₆ H ₅ (1i)	DABCO ^{d)}	50:50	100:0	
C ₆ H ₅ (1i)	Me ₃ N	51:49	90:10	98:2
C ₆ H ₅ (1i)	Et ₃ N	54:46	55:45	57:43
C ₆ H ₅ (1i)	Et ₃ N ^{e)}	68:32	68:32	68:32
C ₆ H ₅ (1i)	Et ₃ N ^{f)}	67:33	68:32	68:32
C ₆ H ₅ (1i)	EtPr ₂ N	47:53	47:53	65:35
C ₆ H ₅ (1i)	PMP ^{d)}	17:83	17:83	17:83
2-Cl-C ₆ H ₄	Et ₃ N	52:48	99:1	100:0
2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Et ₃ N	73:27	98:2	100:0

^{a)} Bei -40°C . — ^{b)} Nach Erwärmen auf Raumtemp. — ^{c)} Bei Raumtemp. nach 24 h. — ^{d)} Unvollständig gelöst. — ^{e)} In Benzol bei Raumtemp. — ^{f)} In THF bei -50°C .

(*E*)-2,2'-Dinitrostilben (**5l**) und (*E*)-4,4'-Dinitrostilben (**5m**) zu deuten.

Bildung von Sulfonylsulfen – Amin-S,N-Addukten 7

Auch die Ausbeuten und der Reaktionsverlauf werden durch das Amin beeinflusst. Warum aber wird bei allen Umsetzungen von primären Sulfonylchloriden in Acetonitril bei -40°C die höchste Ausbeute an Episulfon **4** bzw. Alken **5** mit Et₃N erreicht, einer Amin-Base mittlerer Größe? Der unerwartete Ausbeuteabfall beim Wechsel auf Chinuclidin und Me₃N beruht auf der Bildung von Sulfonylsulfen – Amin-Addukten. Eigenartigerweise addieren sich diese sterisch besonders günstigen Amine an Sulfene nicht nur wie andere Amine thiophil zu Sulfen – Amin-S,N-Addukten **2**, sondern auch carbophil zu Sulfen – Amin-C,N-Addukten¹⁾. Chinuclidin, DABCO und Me₃N bringen auch nur die Umprotonierung der Zwitterionen **3** (R = Alkyl, Aryl) zu den Sulfonylsulfen – Amin-S,N-Addukten **7** zustande, die durch Dimethylaminolyse zu den α -Sulfonylsulfonsäure-dimethylamiden **8** nachgewiesen wurden. Ob die dabei zusätzlich anfallenden Sulfonamide RCH₂SO₂NMe₂ aus unumgesetztem Sulfonylchlorid **1**, Sulfen – Amin-S,N-Addukt **2** oder aus Sulfonylammonium-Salzen RCH₂SO₂B⁺Cl⁻ stammen, bleibt offen. Wie die Ausbeuten an den NMR-spektroskopisch leicht charakterisierbaren Sulfonylsulfonamiden **8b**, **8e**, **8i** zeigen, wird nur ein kleiner Teil der Sulfene vom Weg a auf Weg b abgeleitet. Deutlich ist aber die Wirksamkeit der Basen in der Reihenfolge DBU > Chinuclidin \gg Me₃N.

Beim unsubstituierten Sulfen ist die sterische Behinderung der Umprotonierung¹⁾, die in Konkurrenz zum Dreiringeschluß rasch sein muß, nur dann beträchtlich, wenn im Zwitterion **3** eine voluminöse Base gebunden ist. So ist es zu erklären, daß Methansulfonylchlorid (**1a**) in Acetonitril bei -40°C mit Et₃Pr₂N nach Weg a Thiiran-1,1-dioxid (**4a**) liefert, mit Et₃N⁹⁾ und Me₃N¹³⁾ jedoch hauptsächlich nach Weg b Mesylsulfen – Amin-S,N-Addukt **7a**. Mit Et₃N ist die Episulfon-Bildung nur zu erreichen, wenn man die Umprotonierung durch ein weniger polares Lösungsmittel wie Ether verlangsamt.

Bildung von Chlorsulfinen 10

Der Ausbeuteabfall an Episulfon **4** bzw. Olefin **5** beim Wechsel von Et₃N auf größere Amine ist mit der sterischen Destabilisierung des Sulfen – Amin-S,N-Addukts **2** leicht zu erklären. Er entspricht der Verminderung der Stilben-Ausbeute zugunsten der Bildung von Chlorphenylsulfen (**10i**) bei analogen Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid in Benzol bei Raumtemperatur nach King und Harding³⁾. Allerdings fanden wir nur unter diesen Bedingungen in hoher Ausbeute das nach Weg c gebildete Chlorsulfen im Falle von (*E*)/(*Z*)-Chlor-*p*-tolylsulfen¹⁾ (**10k**). In Acetonitril suchten wir vergeblich nach Chlorphenylsulfen (**10i**) und anderen Chlorsulfinen **10**, bis wir beim Einsatz der Sulfonylchloride **1g** und **1h** mit quartärem β -C-Atom erkannten, daß zur Umdirigierung auf den Weg c die erhöhte Temperatur wichtiger ist als das vergrößerte Amin. So lieferte 2-Methyl-2-phenylpropane-sulfonylchlorid (**1h**) in Acetonitril mit Et₃N

bei -40°C über das Episulfon **4h** 57% 2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-3-hexen (**5h**), bei Raumtemperatur dagegen über das *O*-(α -Chloralkylsulfonyl)sulfonat **9h** 93% Chlor(1-methyl-1-phenylethyl)sulfon (**10h**). Entsprechend ergab **1g** mit Et_3N bei 20°C bis zu 73% Chlor-*tert*-butylsulfon (**10g**).

10g und **10h** sind farblose Flüssigkeiten. Die UV-Spektren zeigen die für Sulfone typische¹⁴ Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 277$ bzw. 279 nm, die ^{13}C -NMR-Spektren das Signal der Heterocumulen-C-Atome bei $\delta = 197$ bzw. 196 . Bei der Aufarbeitung geht das (*E*)/(*Z*)-Gemisch in ein einheitliches Stereoisomer über, wahrscheinlich¹⁵ das (*Z*)-Isomer. Am schnellsten erfolgt diese Isomerisierung beim nach Zwiebeln riechenden, im Vakuum leicht verdampfenden Chlor-*tert*-butylsulfon (**10g**).

Die Veränderung der Reaktionsweise durch Temperaturerhöhung zwingt zu dem Schluß, daß die thermische Destabilisierung der Sulfen-Amin-S,N-Addukte **2** die Sulfene auf Weg c umgeleitet hat. Begünstigend dürfte hier die durch das quartäre β -C-Atom verlangsamte Sulfen-Bildung wirken. So findet man bei der Umsetzung von Phenylmethansulfonylchlorid (**1i**) mit Et_3N in Acetonitril bei Temperatursteigerung von -40 auf 50°C zwar eine Verminderung der Stilben-Ausbeute von 95 auf 69%, aber nicht das erwartete Chlorphenylsulfon (**10i**). Drastischer sinkt die Ausbeute an 1,4-Diphenyl-2-buten (**5e**) von 76% bei -40°C auf 7% bei 80°C , ohne daß Benzylchloresulfon (**10e**) nachgewiesen werden kann. Wahrscheinlich ist hier die Bildung von **10e** und allgemein die Chloresulfon-Bildung aus Alkansulfonylchloriden nach Weg c bisher dem Nachweis entgangen, weil Alkylchloresulfone (ohne elektronenziehende Substituenten) weniger stabil sind als die isolierbaren Chlor-*tert*-alkylsulfone **10g** und **10h**. Eine totale Blockade der Wege a und b erreicht man mit dem „Protonen-Schwamm“ 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin als adduktunfähiger Amin-Base. Er setzt das Sulfen frei, verhindert aber seine Anlagerung zu einem Sulfen-Amin-S,N-Addukt **2**. Die Folge ist, daß das Sulfen den Weg c einschlägt, in den allerdings der „Protonen-Schwamm“ vor der Chloresulfon-Bildung durch eine unerwartete Reaktion eingreift^{16,17}.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung, Frau B. Faul für experimentelle Hilfe.

Experimenteller Teil

Zu Versuchsdurchführung, Geräten und Ausgangsstoffen s. Lit.¹⁾ GC-MS: Trägergas Helium (160 kPa). – Petrolether (Siedebereich 40 – 60°C). Acetonitril wurde mit K_2CO_3 absolutiert, über eine Füllkörperkolonne destilliert und mindestens 24 h über 3-Å-Molekularsieb aufbewahrt. – 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU; Janssen); 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (Aldrich); 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) ist aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (Merck) und Methyljodid erhältlich¹⁸.

Methansulfonylchlorid (**1a**; Aldrich); Ethansulfonylchlorid (**1b**; Fluka). 1-Octansulfonylchlorid¹⁹ (**1c**), 1-Octadecansulfonylchlorid²⁰ (**1d**) und Cyclohexylmethansulfonylchlorid¹⁹ (**1f**) wurden durch oxidative Chlorierung der Thiole nach Lit.¹⁹ dargestellt, 2-Phenylethansulfonylchlorid²¹ (**1e**), 2-Nitrophenylmethansulfonylchlorid²⁰ (**1i**), 4-Nitrophenylmethansulfonylchlorid^{19,22} (**1m**), 4-Chlorphenylmethansulfonylchlorid¹⁹ und 2,4-Dichlorphenylmethansulfonylchlorid¹⁹ durch oxidative Chlorierung der entspre-

chenden Thiosulfate nach Lit.^{19,21,22}). 2,2-Dimethylpropansulfonylchlorid²³ (**1g**), 2-Methyl-2-phenylpropansulfonylchlorid²⁴ (**1h**) und 4-Methylphenylmethansulfonylchlorid²⁵ (**1k**) sind aus den entsprechenden Alkylhalogeniden über die jeweilige Grignard-Verbindung und deren Umsetzung mit SO_2 und Cl_2 zugänglich. Nach dieser Methode²⁶ kann auch **1e** gewonnen werden.

N,N-Dimethyl(phenyl)methansulfonamid: Aus **1i** mit überschüssigem Me_2NH in Acetonitril bei Raumtemp., Schmp. 100°C (Lit.²⁷ 101°C). – ^1H -NMR (90 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.70$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.19 (s, 2H, CH_2), 7.36 (s, 5H, Ar-H). – ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.29$ (CH_2), 128.18, 128.31, 130.29 (CH-Ar), 128.70 (C_q -Ar), Zuordnung der Signale durch *J*-moduliertes Spin-echo-Experiment.

(α -Chlorbenzyl)benzylsulfon²⁸: Schmp. 115°C (Lit.²⁸ 116.2 bis 117°C , Lit.²⁹ 123°C). – ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.33$ und 4.73 (d und d, AB-System, $J = 13.5$ Hz, 2H, CH_2), 5.38 (s, 1H, CH), 7.31–7.63 (m, 10H, Ar-H); (CD_3CN): $\delta = 4.53$ (s, 2H, CH_2), 5.87 (s, 1H, CH), 7.31–7.66 (m, 10H, Ar-H). – ^{13}C -NMR (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.02$ (CH_2), 70.74 (CHCl), 127.04, 128.69, 129.19, 129.35, 130.02, 130.70, 130.93 (C-Ar).

Stabilität von (α -Chlorbenzyl)benzylsulfon gegen tertiäre Amin-Basen B: 112 mg (0.4 mmol) (α -Chlorbenzyl)benzylsulfon, ca. 0.8 mmol **B** und 2 Tropfen Octamethylcyclotetrasiloxan werden in 2 ml trockenem CDCl_3 bzw. CD_3CN gelöst. Dem Gemisch wird eine NMR-Probe entnommen, verschlossen und bei 25°C thermostatisiert. ^1H -NMR-Spektren werden nach dem Vermischen (A), nach 24 h (B) und nach 7 d (C) aufgenommen. Durch Messung der Höhe des Methin-Proton-Signals ($\delta = 5.38$ in CDCl_3 , 5.87 in CD_3CN ; bei A auf 100 normiert) relativ zur Signalhöhe des internen Standards Octamethylcyclotetrasiloxan ($\delta = 0$) läßt sich die Umwandlung des Chloresulfons in Stilben verfolgen. In CDCl_3 mit Et_3N , $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$ und 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin: jeweils A (100), B (100), C (100), keine Stilben-Signale erkennbar. In CD_3CN mit Et_3N : A (100), B (98), C [91, Signale von (*E*)- und (*Z*)-Stilben erkennbar], mit $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$: A (100), B (100), C [95, Signale von (*E*)- und (*Z*)-Stilben erkennbar], mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin: A (100), B (100), C (100), keine Stilben-Signale erkennbar.

Umsetzung von Sulfonylchloriden mit tertiären Amin-Basen B: In einem ausgeheizten Vierhalskolben werden bei -40°C unter Stickstoff und Rühren in Acetonitril 3 Äquivalente **B** innerhalb von 15 min mit 1 Äquivalent Sulfonylchlorid versetzt. Zur Bestimmung des Sulfonylsulfen-Amin-S,N-Addukts **7** wird nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Me_2NH (gekühlt) das Kältebad entfernt, ca. 12 h weitergerührt, i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 2 N HCl angesäuert und ca. 12 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Der mit MgSO_4 getrocknete Ether-Extrakt (E1) kann außer dem gesuchten Sulfonylsulfonamid **8** noch $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{NMe}_2$, Episulfon **4** und Alken **5** enthalten. Ist ^1H -NMR-spektroskopisch Episulfon **4** nachweisbar, wird es durch Erhitzen (Sdp.) des Gemischs in Acetonitril zum Alken **5** thermolysiert. Nach dem Entfernen des Acetonitrils i. Vak. werden **8**, $\text{RCH}_2\text{SO}_2\text{NMe}_2$ und **5** durch SC (Kieselgel) getrennt. – Zur Isolierung von Episulfon **4** und Alken **5** rührt man nach der Sulfonylchlorid-Zugabe 1 h bei -40°C weiter, entfernt das Kältebad und arbeitet so auf, daß 0°C nicht überschritten wird. Dazu wird das auf 0°C erwärmte Gemisch unter heftigem Rühren in gekühlte überschüssige 2 N HCl gegossen und viermal mit Ether extrahiert. Der mit Wasser gewaschene und bei -20 bis 0°C mit MgSO_4 getrocknete Ether-Extrakt (E2) wird i. Vak. schnell vom Lösungsmittel befreit. Die rohen Episulfone **4** können unterhalb -20°C aufbewahrt werden. Zur Isolierung von Alken **5** wird analog bei Raumtemp. aufgearbeitet und der Rückstand des Ether-Extrakts E2 durch Erhitzen auf 80 – 100°C oder durch 30min. Erhitzen in Acetonitril unter Rückfluß in das Alken übergeführt.

Umsetzungen von Methansulfonylchlorid (1a). — 1. Mit Me_3N : a) Bei -40°C wurden 2.28 g (20 mmol) **1a** in 25 ml Acetonitril innerhalb 45 min zu 3.68 g (65 mmol) Me_3N in 60 ml Acetonitril getropft. Nach 2 h wurden 1.45 g (32 mmol) Me_2NH zugefügt. Der durch kontinuierliche Extraktion hergestellte Ether-Extrakt E1 lieferte 1.97 g (98%) **8a**. — b) 11.45 g (100 mmol) **1a** und 21.10 g (356 mmol) Me_3N lieferten aus dem durch kontinuierliche Extraktion hergestellten Ether-Extrakt E2 50 mg (1%) **4a**³⁰.

2. Mit Et_3N : Analog lieferten a) 2.28 g (20 mmol) **1a** und 6.06 g (60 mmol) Et_3N in 85 ml Acetonitril aus dem Ether-Extrakt E1 1.64 g (82%) **8a** bzw. b) 11.45 g (100 mmol) **1a** und 16.69 g (165 mmol) Et_3N in 150 ml Acetonitril aus dem Ether-Extrakt E2 103 mg (2%) **4a**. — c) In 85 ml Ether bei -40°C ergaben 2.28 g (20 mmol) **1a** und 6.06 g (60 mmol) Et_3N 494 mg (54%) **4a**, aber kein **8a**. — d) In 150 ml Ether bei 0°C wurden 5.72 g (50 mmol) **1a** innerhalb 1 h zu 10.1 g (100 mmol) Et_3N getropft. Nach 8stdg. Rühren wurde Et_3N durch Einleiten von trockenem HCl ausgefällt und der Niederschlag mit Ether digeriert. Die Ether-Phasen hinterließen 1.47 g (64%) **4a**.

3. Mit $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$: 9.81 g (86 mmol) **1a** und 24.20 g (187 mmol) $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$ lieferten in 130 ml Acetonitril bei -40°C nach 2stdg. Rühren, 12stdg. Auftauen auf 20°C , Entfernen des Acetonitrils im Rotationsverdampfer und Ether-Extraktion des in 50 ml Wasser gelösten Rückstands 1.70 g (43%) **4a**.

N,N-Dimethyl(methylsulfonyl)methansulfonamid⁹⁾ (**8a**): Schmp. $113\text{--}114^\circ\text{C}$ (Ethanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1345\text{ cm}^{-1}$, 1302, 1160, 1150 (SO_2 , NSO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.99$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.21 (s, 3H, CH_3SO_2), 4.43 (s, 2H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 37.72$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 42.30 (CH_3SO_2), 67.44 (CH_2).

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}_2$ (201.3)

Ber. C 23.87 H 5.51 N 6.96 S 31.86

Gef. C 23.87 H 5.39 N 6.83 S 32.06

Umsetzungen von Ethansulfonylchlorid (1b). — 1. Mit Chinuclidin: 3.21 g (25 mmol) **1b** in 15 ml Acetonitril und 8.44 g (76 mmol) Chinuclidin in 50 ml Acetonitril lieferten aus Ether-Extrakt E1 1.34 g gelben Feststoff, nach GC und $^1\text{H-NMR}$ ein 9:1-Gemisch aus **8b** und $\text{EtSO}_2\text{NMe}_2$. Durch Erhitzen einer CHCl_3 -Lösung des Gemischs mit Aktivkohle und SC (CHCl_3) erhielt man 0.79 g (28%) **8b** als farbloses Öl, das bei -20°C kristallisierte.

2. Mit Me_3N : Entsprechend lieferten 6.43 g (50 mmol) **1b** und 8.87 g (150 mmol) Me_3N in 130 ml Acetonitril 0.08 g (1%) **8b**. — In analogen Ansätzen mit Et_3N bzw. $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$ wurde kein **8b** gefunden.

N,N-Dimethyl-1-(ethylsulfonyl)ethansulfonamid (**8b**): Nadeln, Schmp. 74°C (Petrolether/Ethylacetat). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1335\text{ cm}^{-1}$, 1310, 1146, 1138 (SO_2 , NSO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 1.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3CH), 3.03 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.40 [m_c (mindestens 8 Linien), 2H, CH_2CH_2], 4.35 (q, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_3CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.22$, 10.45 (CH_3CH_2 , CH_3CH), 38.31 (NCH_3), 48.08 (CH_2), 73.34 (CH).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}_2$ (229.3)

Ber. C 31.43 H 6.59 N 6.11 S 27.96

Gef. C 31.60 H 6.62 H 6.17 S 28.21

3. Mit Et_3N : In 150 ml Acetonitril wurden 12.86 g (100 mmol) **1b** mit 30.36 g (300 mmol) Et_3N umgesetzt. Der aus Löslichkeitsgründen nicht mit Wasser gewaschene Ether-Extrakt E2 hinterließ 6.17 g (95%) rohes **4b** (nach $^1\text{H-NMR}$ *trans/cis* = 52:48, nur geringe Verunreinigungen) als hellgelbe Flüssigkeit. Bei Zugabe von wenig Methanol und Abkühlen auf -78°C kristallisierte eine an *cis-4b* reiche Fraktion. Nach Absaugen der an *trans-4b* reichen

Mutterlage und Waschen mit Pentan farblose, bei Raumtemp. langsam SO_2 abspaltende Kristalle von angereicherterem *cis-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (cis-4b)*: IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1329\text{ cm}^{-1}$, 1298, 1161 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3), vgl. Lit.³¹): $\delta = 1.46$ (m_c , 6H, *cis-CH*), 3.37 (m_c , 2H, *cis-CHSO}_2*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.09$ (*cis-CH}_3*), 42.71 (*cis-CH*). — Fraktion mit angereicherterem *trans-2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxid (trans-4b)*: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3), vgl. Lit.³¹): $\delta = 1.58$ (m_c , *trans-CH}_3*), 2.85 (m_c , *trans-CHSO}_2*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.91$ (*trans-CH}_3*), 47.59 (*trans-CH*).

Umsetzung von 1-Octansulfonylchlorid (1c) mit Et_3N : a) 10.64 g (50 mmol) **1c** und 15.18 g (150 mmol) Et_3N lieferten in 75 ml Acetonitril aus dem Ether-Extrakt E2 6.35 g (88%) rohes 2,3-Dihethylthiiran-1,1-dioxid (**4c**), nach $^1\text{H-NMR}$ *trans/cis* = 69:31, gelbliches Öl, das bei Raumtemp. langsam SO_2 abspaltet. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1302\text{ cm}^{-1}$, 1153 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 0.79$ (t, CH_3), 0.97–1.55 (m, CH_2), 1.55–2.00 (m, CH_2CH), 2.72 (m_c , *trans-CH*), 3.23 (m_c , *cis-CH*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 14.52$ (*trans-CH}_3*), 14.57 (*cis-CH}_3*), 23.04–33.07 (CH_2), 48.42 (*cis-CH*), 51.66 (*trans-CH*); Intensitätsverhältnis *trans-CH/cis-CH* = 73:27; *trans-CH}_3/\text{cis-CH}_3* = 74:26.

b) 21.27 g (100 mmol) **1c** und 30.36 g (300 mmol) Et_3N in 100 ml Acetonitril lieferten aus Ether-Extrakt E2 12.71 g (ca. 88%) gelbliches Öl, nach $^1\text{H-NMR}$ **4c** mit wenig **5c**. Das Öl ergab nach der SO_2 -Abspaltung bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ durch Destillation 8.56 g (76%) 8-Hexadecen (**5c**), nach $^{13}\text{C-NMR}$ durch Vergleich der Signalintensität der olefinischen C-Atome (*E*)/(*Z*) = 70:30, Sdp. $85\text{--}87^\circ\text{C}/0.07$ Torr. Eine Trennung der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren (Sdp. 283.3°C und 282.2°C ³²) gelang weder durch Destillation noch durch GC. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Methylthiolierung³³ gesichert. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 960\text{ cm}^{-1}$ [$\text{HC}=\text{C}$, (*E*)-Isomer], 718 [$\text{HC}=\text{C}$, (*Z*)-Isomer]. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (m_c , 6H, CH_3), 1.05–1.67 (m, 20H, CH_2), 1.97 (m_c , 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 5.36 (m, 2H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.78$, 23.41, 27.95, 29.88, 29.96, 30.03, 30.42, 30.53, 32.63, 33.35 (CH_3 , CH_2), 130.59 [CH, (*Z*)-Isomer], 131.07 [CH, (*E*)-Isomer]; Intensitätsverhältnis (*E*)-CH/(*Z*)-CH = 70:30. — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 180°C (0.5 min), $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 270°C (10 min), $t_R = 4.0$ min; 70 eV]: *m/z* (%) = 224 (11) [M^+], 125 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$], 69 (71), 55 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ (224.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.91 H 14.33

c) 2.13 g (10 mmol) **1c** und 3.04 g (30 mmol) Et_3N lieferten in 50 ml THF bei -50°C aus Ether-Extrakt E2 1.52 g braunes Öl, nach 1stdg. Erhitzen auf 90°C 1.47 g braunes Öl, aus dem durch SC (Petrolether) 0.11 g (10%) **5c** isoliert wurden.

Umsetzung von 1-Octadecansulfonylchlorid (1d) mit Et_3N : Nach der Umsetzung von 2.19 g (6.2 mmol) **1d** mit 1.88 g (18.6 mmol) Et_3N in 50 ml CH_2Cl_2 bei -40°C wurde ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 100 ml Acetonitril 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei schied sich ölige Tröpfchen ab, die beim Abkühlen kristallisierten. Nach dem Abdestillieren des Acetonitrils i. Vak. wurde der Rückstand mit siedendem Petrolether extrahiert. Das Filtrat hinterließ 1.81 g bräunliches Wachs, aus dem durch SC (Petrolether) 0.51 g (33%) 18-Hexatriaconten (**5d**), wahrscheinlich (*E*)/(*Z*)-Isomergemisch, isoliert wurden; farblose, wachsartige Blättchen, Schmp. 63°C (CH_2Cl_2). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 963\text{ cm}^{-1}$ [$\text{HC}=\text{C}$, (*E*)-Isomer], 719, 730 [$\text{HC}=\text{C}$, (*Z*)-Isomer]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (t, 6H, CH_3), 1.10–1.55 (m, 62H, CH_2), 1.98 (m_c , 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$), 5.40 (m_c , 2H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.09$, 22.71, 29.25, 29.43, 29.61, 29.76, 32.00, 32.63 (CH_2 , CH_3), 130.41 (CH).

$\text{C}_{36}\text{H}_{72}$ (505.0) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.35 H 14.21

Umsetzungen von 2-Phenylethansulfonylchlorid (**1e**). — 1. Mit Chinuclidin: 3.07 g (15 mmol) **1e** und 5.00 g (45 mmol) Chinuclidin (bei -40°C unvollständig gelöst) in 120 ml Acetonitril lieferten aus Ether-Extrakt E1 ein braunes Gemisch aus **4e**, **5e** und **8e**. Bei der Thermolyse von **4e** zu **5e** entstanden auch teerartige Zersetzungsprodukte. Durch SC [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] wurden zuerst 0.94 g (60%) **5e** isoliert [(E)/(Z) = 67:33, das gleiche (E)/(Z)-Verhältnis findet man bei der Isolierung von **5e** aus dem bei -40°C bzw. Raumtemp. hergestellten Ether-Extrakt E2], dann mit Petrolether/Ethylacetat (7:3) rohes **8e**, aus dem durch Umkristallisieren aus Benzol/Pentan 0.31 g (11%) **8e** erhalten wurden.

2. Mit Me_3N : 6.14 g (30 mmol) **1e** und 5.32 g (90 mmol) Me_3N in 130 ml Acetonitril lieferten analog 2.29 g (73%) **5e** [(E)/(Z) = 71:29] und 0.19 g (3%) **8e**.

3. Mit Et_3N : a) 4.09 g (20 mmol) **1e** und 6.07 g (60 mmol) Et_3N in 75 ml Acetonitril ergaben aus Ether-Extrakt E2 2.45 g (90%) **4e** [(E)/(Z) = 76:24]. — b) 2.05 g (10 mmol) **1e** und 3.04 g (30 mmol) Et_3N lieferten aus Ether-Extrakt E2 nach Thermolyse 0.79 g (76%) **5e** [(E)/(Z) = 75:25]. Analog wurden bei Raumtemp. bzw. 80°C 0.32 g (31%) bzw. 0.07 g (7%) **5e** erhalten.

4. Mit $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$: Nach dem Zutropfen von 2.05 g (10 mmol) **1e** zu 3.88 g (30 mmol) $\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{N}$ in 50 ml Acetonitril (bei -40°C unvollständig gelöst) war bei -40°C noch **1e** nachweisbar. Aus dem mit CH_2Cl_2 anstelle von Ether hergestellten Extrakt E2 erhielt man nach Thermolyse 0.24 g (23%) **5e** [(E)/(Z) = 54:46].

5. Mit 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP): Nach Zutropfen von 2.05 g (10 mmol) **1e** zu 4.66 g (30 mmol) PMP in 50 ml Acetonitril (bei -40°C nur teilweise gelöst) war bei -40°C viel **1e**, nach Auftauen bei Raumtemp. nur noch wenig **1e** nachweisbar. Aus Ether-Extrakt E2 wurden nach Thermolyse 0.12 g (12%) **5e** [(E)/(Z) = 38:62] isoliert.

2,3-Dibenzylthiiran-1,1-dioxid (**4e**) (trans/cis = 76:24): Kristalle, die bei Raumtemp. langsam SO_2 abspalten. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1305\text{ cm}^{-1}$, 1148 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 2.9\text{--}3.4$ (m, CH_2 , CHSO_2), 7.0–7.45 (m, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 29.99$ (cis- CH_2), 34.29 (trans- CH_2), 49.74 (cis- CHSO_2), 52.10 (trans- CHSO_2), 126.45–130.84 (CH-Ar), 136.54 (trans- C_q -Ar), 137.17 (cis- C_q -Ar); Intensitätsverhältnis trans- CH_2 /cis- $\text{CH}_2 = 77:23$, trans- CHSO_2 /cis- $\text{CHSO}_2 = 76:24$.

Deuterierungsversuche: a) 0.54 g (2 mmol) trans/cis-**4e** wurden mit 5 ml ca. 2 N NaOD in $\text{D}_2\text{O}/\text{THF}$ (ca. 1:1) bei $0\text{--}10^{\circ}\text{C}$ ca. 12 h gerührt, dann 30 min bei 80°C thermolysiert und mit Wasser verdünnt. Ether-Extraktion ergab 86% nichtdeutertes **5e**. — b) 0.27 g (1 mmol) trans/cis-**4e** wurden mit der ca. 1 N Lösung von 0.28 g $t\text{BuOK}$ in 2.5 ml $t\text{BuOD}$ und 1 ml THF bei Raumtemp. ca. 12 h gerührt, dann 1 h unter Rückfluß erhitzt und mit 50 ml Wasser versetzt. Ether-Extraktion lieferte 0.25 g verunreinigtes **5e**. Nach Filtrieren durch Kieselgel ergaben $^1\text{H-NMR}$ und GC-MS ($m/z = 208$ [M^+], 209 [M^+ mit D_1] und 210 [M^+ mit D_2] mit etwa gleicher Intensität), daß zu etwa gleichen Teilen an der Doppelbindung nicht-, einfach- und doppeldeutertes (E)-**5e** vorlag.

1,4-Diphenyl-2-buten³⁴ (**5e**) [(E)/(Z) = 75:25]: Flüssigkeit, die bei ca. 4°C erstarrte [(E)-**5e**, Schmp. $45.5\text{--}46^{\circ}\text{C}$ ³⁴]. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 972\text{ cm}^{-1}$ [HC=, (E)-Isomer], 736 [HC=, (Z)-Isomer]. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3), vgl. Lit.³⁴: $\delta = 3.11\text{--}3.49$ [m, 4H, (E)- und (Z)- CH_2], 5.48–5.73 [m, 2H, (E)- und (Z)-CH=], 6.86–7.33 [m, (E)- und (Z)-Ar-H]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.12$ [(Z)- CH_2], 39.59 [(E)- CH_2], 126.59, 129.01, 129.13, 129.69, 131.04 (CH, CH-Ar), 141.30 [(E)- C_q], 141.38 [(Z)- C_q]; Intensitätsverhältnis (E)- CH_2 /(Z)- $\text{CH}_2 = 77:23$. — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 100°C (0.3 min), $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 250°C (10 min), t_R [(E)-**5e**] = 7.5 min;

70 eV]: m/z (%) = 208 (15) [M^+], 130 (4), 117 (100), 91 (36); (t_R [(Z)-**5e**] = 7.6 min): m/z (%) = 208 (10) [M^+], 130 (45), 117 (100), 91 (37).

N,N-Dimethyl-2-phenyl-1-(2-phenylethyl-1-sulfonyl)ethansulfonamid (**8e**): Schmp. 97°C (Benzol/Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1329\text{ cm}^{-1}$, 1309, 1286, 1148, 1129 (SO_2 , NSO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.68$ (s, 6H, CH_3), 3.01–3.70 (m, 6H, CH_2), 4.71 [m_c (Pseudotriplett), 1H, CH], 7.18–7.43 (m, 10H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_3CN): $\delta = 28.22$, 31.40 (PhCH_2CH , PhCH_2CH_2), 37.76 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 55.74 (PhCH_2CH_2), 79.71 (PhCH_2CH), 127.80, 128.06, 129.24, 129.58, 129.69, 129.94, 131.34 (CH-Ar), 137.43, 138.94 (C_q -Ar). — MS (70 eV): m/z (%) = 273 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2\text{S}$], 105 (79), 104 (100) [C_8H_8^+].

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{O}_4$ (381.5)

Ber. C 56.67 H 6.08 N 3.67 S 16.81

Gef. C 56.86 N 6.20 S 16.70

Umsetzung von Cyclohexylmethansulfonylchlorid (**1f**) mit Et_3N : a) 9.84 g (50 mmol) **1f** und 15.18 g (150 mmol) Et_3N in 75 ml Acetonitril lieferten aus dem Ether-Extrakt E2 5.80 g (91%) **4f**, trans/cis ca. 95:5 nach $^1\text{H-NMR}$ sowie GC von **5f**. Durch Umkristallisieren aus Ether bei -30 bis -70°C wurde 2,3-Dicyclohexylthiiran-1,1-dioxid (**4f**), trans/cis ca. 65:35 ($^1\text{H-NMR}$) erhalten; farblose Kristalle, die bei Raumtemp. langsam SO_2 abspalten. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1305\text{ cm}^{-1}$, 1162, 1148 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 0.8\text{--}2.3$ (m, Cyclohexyl- CH_2 und -CH), 2.62 (m_c, trans- CHSO_2), 3.08 (m_c, cis- CHSO_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 25.29$, 25.45, 25.55, 25.60, 29.28, 31.87, 33.27, 33.45 (CH_2), 33.64 (cis-Cyclohexyl-CH), 37.39 (trans-Cyclohexyl-CH), 53.82 (cis- CHSO_2), 56.29 (trans- CHSO_2).

b) 9.84 g (50 mmol) **1f** und 15.18 g (150 mmol) Et_3N lieferten aus dem Ether-Extrakt E2 nach Thermolyse eine braune Flüssigkeit, die bei der Destillation über eine kleine Vigreux-Kolonne 2.73 g (57%) 1,2-Dicyclohexylethen (**5f**) [(E)/(Z) = 94:6] ergab; farblose Flüssigkeit, Sdp. $54\text{--}64^{\circ}\text{C}$ (0.01–0.03 Torr). Für die Analyse wurde ein Teil durch SC (Petrolether) und nachfolgende Kugelrohrdestillation gereinigt. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 969\text{ cm}^{-1}$ [HC=, (E)-Isomer]. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.65\text{--}0.79$, 0.80–2.48 (m, Cyclohexyl), 5.08 [m_c, (Z)-CH=], 5.27 [m_c, (E)-CH=] <Lit.³⁵ 5.25 [m, (E)-CH=]>. — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): (E)-Isomer: $\delta = 26.87$, 26.99, 34.06 (CH_2), 41.42 (CHCH=), 134.45 (CH=); daneben schwächere Signale des (Z)-Isomers: $\delta = 26.72$, 26.79, 34.48 (CH_2), 37.32 (CHCH=), 134.89 (CH=); Intensitätsverhältnis (E)-CH=/(Z)-CH= $\approx 90:10$. — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 70°C (0.3 min), $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 250°C (10 min), t_R [(E)-**5f**] = 5.7 min; 70 eV]: m/z (%) = 192 (22) [M^+], 109 (42), 97 (42), 96 (76), 67 (100); (t_R [(Z)-**5f**] = 5.4 min): m/z (%) = 192 (36) [M^+], 109 (48), 97 (48), 96 (87), 67 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ (192.35) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.30 H 12.68

Umsetzung von 2,2-Dimethylpropane-sulfonylchlorid (**1g**) mit Et_3N : 1.26 g (7.4 mmol) **1g** wurden in 25 ml Acetonitril bei Raumtemp. mit 1.56 g (15 mmol) Et_3N versetzt. Nach 2stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml 2 N HCl aufgenommen und mit Ether extrahiert. Der mit MgSO_4 getrocknete Extrakt hinterließ nach dem Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer bei $20^{\circ}\text{C}/30$ Torr 0.42 g braungelbes Öl. Filtrieren durch Kieselgel [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] ergab 0.41 g (73%) Chlor(1,1-dimethylethyl)sulfin (**10g**), wahrscheinlich (Z)-Isomer; farblose, leicht verdampfbare, intensiv nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, die durch Kugelrohrdestillation bei $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ Luftbadtemp./0.05 Torr gereinigt werden kann. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (3.822). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1149\text{ cm}^{-1}$, 1066, 1018, 968. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta =$

1.36 (s, 9H, CH₃). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 29.02 (CH₃), 41.80 (C_q), 197.12 (CSO). — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 70°C (0.3 min), 10°C/min, 250°C (10 min), t_R = 5.8 min; 70 eV]: m/z (%) = 154 (1) [Isotopenpeak] 152 (3) [M⁺], 116 (8) [M - HCl], 104 (24) [M⁺ - SO], 89 (13) [M⁺ - CH₃SO], 69 (100) [M⁺ - SOCl].

C₅H₉ClOS (152.6)

Ber. C 39.34 H 5.94 Cl 23.23 S 21.01

Gef. C 39.52 H 6.00 Cl 23.28 S 21.00

Umsetzung von 2-Methyl-2-phenylpropansulfonylchlorid (1h) mit Et₃N: a) 2.33 g (10 mmol) **1h** und 3.05 g (30 mmol) Et₃N in 50 ml Acetonitril lieferten aus dem Ether-Extrakt E2 bei 0°C 1.60 g (ca. 85–90%) rohes *trans*-**4h**, das nach ¹H-NMR wenig (*E*)-**5h** und etwas Chlorsulfon **10h** enthielt. Das Gemisch wurde bei Raumtemp. in Ether gelöst und auf –70°C abgekühlt. Bei Zugabe von Pentan kristallisierten 0.95 g (58%) *trans*-**4h** aus. In der Mutterlauge waren ¹H-NMR-spektroskopisch weiteres *trans*-**4h**, **5h** und **10h** nachweisbar.

b) Ein weiterer Ansatz in 50 ml Acetonitril bei –40°C erbrachte aus dem Ether-Extrakt E2 1.59 g farblose Kristalle, die bei der Thermolyse in ein bräunliches Öl übergingen. Es lieferte durch SC (Petrolether) 0.76 g (57%) (*E*)-**5h** als farbloses Öl, das bei ca. 4°C kristallisierte.

c) Bei Raumtemp. wurden in 70 ml Acetonitril 4.65 g (20 mmol) **1h** tropfenweise mit 4.05 g (40 mmol) Et₃N versetzt. Nach 14 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 ml 2 N HCl aufgenommen und mit Ether ausgeschüttelt. Der mit MgSO₄ getrocknete Ether-Extrakt hinterließ 2.04 g (*E*)/(Z)-**10h** als bräunliches Öl. Durch Filtrieren durch Kieselgel [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] erhielt man 2.01 g (93%) (Z)-**10h** als farblose Flüssigkeit. Mittels DC [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] ließ sich verfolgen, wie sich das im Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch erkennbare (*E*)-Isomer (R_f = 0.56) während der Aufarbeitung ins stabileren (Z)-Isomer (R_f = 0.33) umwandelte.

trans-2,3-Bis(1-methyl-1-phenylethyl)thiiran-1,1-dioxid (trans-4h): Farblose Kristalle, die bei Raumtemp. langsam SO₂ abspalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1296 cm⁻¹, 1263, 1152 (SO₂). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 0°C): δ = 1.31, 1.46 (s, 12H, CH₃), 3.37 (s, 2H, CHSO₂), 7.30 (s, 10H, Ar-H). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 25.08, 27.50 (q, CH₃), 38.50 (s, C_q), 59.13 (d, CHSO₂), 125.76, 127.06, 128.78 (d, CH-Ar), 145.68 (s, C_q-Ar).

(*E*)-2,5-Dimethyl-2,5-diphenyl-3-hexen³⁶ [(*E*)-**5h**]: Nach Kugelrohrdestillation bei Luftbadtemp. 90–100°C/0.03 Torr farbloses Öl, das bei ca. 4°C erstarrt, Schmp. 31°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1590, 1483, 1436, 1352, 1026, 976, 760, 694. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 12H, CH₃), 5.65 (s, 2H, CH), 6.96–7.46 (m, 10H, Ar-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 29.06 (CH₃), 40.14 (C_q), 125.65, 126.15, 128.06, 136.11 (CH, CH-Ar), 149.50 (C_q-Ar). — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 100°C (0.3 min), 20°C/min, 250°C (10 min), t_R = 8.2 min; 70 eV]: m/z (%) = 264 (4) [M⁺], 145 (100), 132 (54), 105 (64), 91 (59).

C₂₀H₂₄ (264.4) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.60 H 9.36

Chlor(1-methyl-1-phenylethyl)sulfin (10h): Wahrscheinlich (Z)-Isomer; farbloses Öl, das sich nach einiger Zeit dunkel färbt. — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 279 nm (3.988). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2995 cm⁻¹, 1610, 1505, 1454, 1378, 1183, 1160, 1144, 1114, 1089, 1070, 1056, 1039, 1024, 994, 775, 708. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.66 (s, 6H, CH₃), 7.29 (s, 5H, Ar-H). — ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 28.16 (CH₃), 48.34 (C_q), 126.48, 128.07, 129.19 (CH-Ar), 142.81 (C_q-Ar), 196.06 (CSO). — GC-MS [GC-Temp.-Programm: 100°C (0.3 min), 20°C/min, 250°C (10 min), t_R = 7.1 min; 70 eV]: m/z (%):

168 (23), 167 (10) [Isotopenpeaks], 166 (73) [M⁺ - SO], 131 (100) [M⁺ - SOCl].

C₁₀H₁₁ClOS (214.7)

Ber. C 55.94 H 5.16 Cl 16.51 S 14.93

Gef. C 56.21 H 5.25 Cl 16.29 S 14.79

Umsetzungen von Phenylmethansulfonylchlorid (1i). — 1. Mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU): Nach der Umsetzung von 1.91 g (10 mmol) **1i** mit 4.57 g (30 mmol) DBU in 50 ml Acetonitril und anschließend mit 15 mmol Me₂NH fielen bei der Herstellung des Ether-Extrakts E1 an der Phasengrenze 1.16 g (ca. 65%) unreines Sulfonamid **8i** aus. Umkristallisieren aus Acetonitril ergab 0.52 g (29%) **8i**. Das Filtrat lieferte durch weitere Ether-Extraktion 0.55 g (28%) *N,N*-Dimethyl(phenyl)methansulfonamid. **5i** war nicht nachweisbar.

2. Mit Chinuclidin: a) Analog lieferten 2.86 g (15 mmol) **1i** und 5.00 g (45 mmol) Chinuclidin in 60 ml Acetonitril an der Phasengrenze 2 N HCl/Ether-Extrakt E1 0.54 g (ca. 20%) schwach verunreinigtes **8i**, nach Umkristallisieren aus Acetonitril 0.32 g (12%) **8i**. Weitere Ether-Extraktion des Filtrats ergab 0.98 g bräunliche Kristalle, nach ¹H-NMR ca. 30% **5i** und ca. 19% *N,N*-Dimethyl(phenyl)methansulfonamid. — b) 1.91 g (10 mmol) **1i** und 3.34 g (30 mmol) Chinuclidin in 50 ml Acetonitril (bei –40°C unvollständig gelöst) lieferten aus dem mit CH₂Cl₂ statt Ether hergestellten Extrakt E2 0.89 g farblose Kristalle, aus denen nach 12 h bei Raumtemp. durch SC (Petrolether) 0.34 g (38%) (**5i**) (*E*)/(Z) = 90:10, gewonnen wurden.

3. Mit Me₃N: a) Nach der Umsetzung von 14.30 g (75 mmol) **1i** mit 13.30 g (225 mmol) Me₃N in 100 ml Acetonitril und anschließend mit 110 mmol Me₂NH fielen an der Phasengrenze 2 N HCl/Ether-Extrakt E1 0.22 g (ca. 2%) verunreinigtes **8i** aus, nach Umkristallisieren aus Acetonitril 0.11 g (1%) **8i**. Weitere Ether-Extraktion des Filtrats ergab 6.07 g bräunliche Kristalle, nach ¹H-NMR überwiegend **5i**. — b) 1.91 g (10 mmol) **1i** und 1.77 g (30 mmol) Me₃N in 50 ml Acetonitril lieferten aus dem CH₂Cl₂-Extrakt E2 0.74 g farblose Kristalle. Nach 12 h ergab SC (Petrolether) 0.54 g (60%) **5i** (*E*)/(Z) = 65:35.

4. Mit Et₃N: a) 1.91 g (10 mmol) **1i**, bei –40°C zugetropt zu 3.04 g (30 mmol) Et₃N in 50 ml Acetonitril, ergaben aus dem CH₂Cl₂-Extrakt E2 0.92 g gelbliche, nach SO₂ riechende Kristalle. Nach 12 h bei Raumtemp. lieferte SC [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] 0.86 g (95%) **5i** (*E*)/(Z) = 55:45. — b) Zutropfen von 2.02 g (20 mmol) Et₃N in 50 ml Acetonitril bei –40°C zu 1.91 g (10 mmol) **1i** ergab aus dem Ether-Extrakt E2 0.77 g (85%) (*E*)/(Z)-**5i**; **10i** war weder durch DC noch GC nachweisbar. — c) Zutropfen von 1.91 g (10 mmol) **1i** bei Raumtemp. zu 3.04 g (30 mmol) Et₃N in 50 ml Acetonitril lieferte aus dem Ether-Extrakt E2 0.82 g (91%) (*E*)/(Z)-**5i**; DC und GC ergaben keinen Hinweis auf **10i**. — d) Beim Eintropfen von 1.91 g (10 mmol) **1i** bei 50°C zu 3.04 g (30 mmol) Et₃N in 50 ml Acetonitril färbte sich das Gemisch braun. Der Ether-Extrakt E2 lieferte 0.62 g (69%) (*E*)/(Z)-**5i**; DC und GC ergaben keinen Hinweis auf **10i**.

5. Mit Et₃Pr₂N: Beim Zutropfen von 1.91 g (10 mmol) **1i** bei –40°C zu 3.88 g (30 mmol) Et₃Pr₂N in 50 ml Acetonitril (unvollständig gelöst) färbte sich das Gemisch sofort gelb. Der CH₂Cl₂-Extrakt E2 hinterließ ein gelbliches, teilweise kristallisierendes Öl. SC [Petrolether/Ethylacetat (9:1)] lieferte als 1. Fraktion 0.36 g (40%) **5i** (*E*)/(Z) = 38:62.

6. Mit 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP): Bei der Zugabe von 1.91 g (10 mmol) **1i** bei –40°C zu 4.66 g (30 mmol) PMP in 50 ml Acetonitril (unvollständig gelöst) trat Gelbfärbung ein. Der CH₂Cl₂-

Extrakt E2 hinterließ 1.91 g gelbes Öl. SC (Petrolether) lieferte 0.14 g (16%) **5i**, (E)/(Z) = 11:89.

7. Mit anderen Aminen: 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en und DBU reagieren relativ schnell mit **1i**, bilden aber höchstens Spuren an **5i**. 2,6-Di-*tert*-butylpyridin reagiert ohne Bildung von **5i** so langsam, daß **1i** noch nach 24 h nachweisbar ist.

N,N-Dimethyl(benzylsulfonyl)(phenyl)methansulfonamid (**8i**): Kristalle, Schmp. 247 °C (Acetonitril). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1338 cm^{-1} , 1311, 1148, 1135 (SO_2 , NSO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 2.60 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.58 und 4.80 (d und d, AB-System, J = 13.3 Hz, 2H, CH_2), 6.43 (s, 1H, CH), 7.30–7.78 (m, 10H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 37.32 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.40 (CH_2), 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), 134 (94), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2$ (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

Umsetzung von 2-Nitrophenylmethansulfonylchlorid (**1l**) mit Et_3N : 2.35 g (10 mmol) **1l** in 10 ml Acetonitril wurden bei -40°C zu 3.04 g (30 mmol) Et_3N in 40 ml Acetonitril getropft, 1 h bei -40°C , dann 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von 50 ml Wasser wurden 1.56 g hellgelbe Substanz vom Schmp. 179–189 °C abfiltriert. Filtrieren durch Kieselgel [CH_2Cl_2 /Aceton (9:1)] und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 lieferten 0.77 g (57%) (*E*)-2,2'-Dinitrostilben (**5l**), gelbe Kristalle, Schmp. 192–194 °C (Lit.³⁷) 194–195 °C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1517 cm^{-1} , 1353 (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.17–8.08 (m, 8H, Ar-H), dazwischen 7.58 (s, 2H, CH=). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 125.55, 129.56, 129.64, 129.75, 134.26 (CH-Ar, CH=), 133.26 (C_q -Ar), 148.61 (CNO_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.2) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37

Gef. C 62.30 H 3.84 N 10.35

Umsetzung von 4-Nitrophenylmethansulfonylchlorid (**1m**) mit Et_3N : Analog ergaben 2.35 g (10 mmol) **1m** und 3.04 g (30 mmol) Et_3N in 50 ml Acetonitril ein gelbes Rohprodukt vom Schmp. 284–296 °C. Filtrieren durch Kieselgel (CH_2Cl_2) und Umkristallisieren aus Aceton lieferten 0.86 g (64%) (*E*)-4,4'-Dinitrostilben (**5m**), gelbe Kristalle, schwerlöslich in fast allen Lösungsmitteln, Schmp. 300–301 °C (Lit.³⁸) 286–288 °C). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1502 cm^{-1} , 1336 (NO_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.2) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37

Gef. C 62.05 H 3.67 N 10.35

Epimerisierung von *cis*-Episulfonen (*cis*-**4**) durch tertiäre Amin-Basen **B**: In die Lösung von 30 mmol **B** in 40 ml Acetonitril wird bei -40°C die Lösung von 10 mmol Arylmethansulfonylchlorid **1** getropft. Nach 1 h bei -40°C wird das Kältebad entfernt und ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Eintropfen des Sulfonylchlorids (**A**), nach dem Auftauen auf Raumtemp. (**B**) und nach ca. 24 h (**C**) werden jeweils 1-ml-Proben mit einer (bei **A** gekühlten) Spritze entnommen, möglichst rasch in 10 ml 2 N HCl eingespritzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Der CH_2Cl_2 -Extrakt wird mit 5 ml 5proz. NaHCO_3 entsäuert, mit 10 ml Wasser gewaschen und 15 min mit MgSO_4 getrocknet. Im Filtrat wird das (E)/(Z)-Verhältnis des Stilbens durch GC bestimmt. Identifizierung der Alkene **5** durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben oder durch MS der eluierten Komponenten. Das aus dem Verhältnis der Peakflächen im GC ermittelte (E)/(Z)-Verhältnis der Stilbene (Tab. 2) entspricht wegen der Stereospezifität der Thermolyse dem *trans/cis*-Verhältnis der Episulfone **4**.

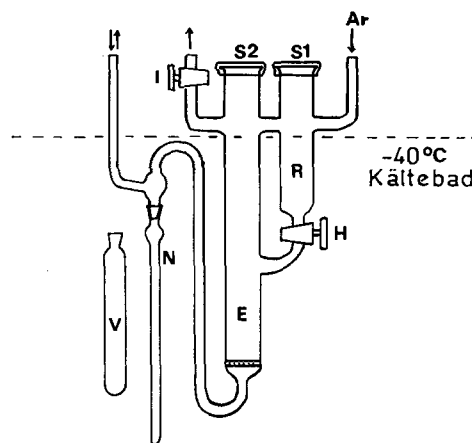


Abb. 1. Reaktionsapparatur zur Entnahme von NMR-Proben

Tiefemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von *cis/trans*-2,3-Diphenylthiiran-1,1-dioxid (*cis/trans*-**4i**): Verwendet werden CD_3CN -Lösungen von Phenylmethansulfonylchlorid (**1i**) und Et_3N sowie eine ausgeheizte, im Kältebad befindliche Apparatur (Abb. 1). Unter Argon werden in Teil R 3 ml Lösung von Et_3N (0.287 g, 2.84 mmol) bei -40°C unter Schütteln mittels Spritze durch das Septum **S1** tropfenweise mit 1 ml Lösung von **1i** (0.181 g, 0.951 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Gemisch durch Öffnen von Hahn **H** in Teil **E** übergeführt und nach Erzeugung eines Ar-Überdrucks durch Schließen von Hahn **I** ins NMR-Röhrchen **N** bzw. in die Vorlage **V** hineinfließt. Der Niederschlag von Triethylammoniumchlorid bleibt auf der Glasfritte von **E** zurück. Röhrchen **N** wird möglichst schnell in die auf -40°C gekühlte Meßeinheit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometers gebracht. Vor der Messung wird mit etwas CD_2Cl_2 verdünnt, dessen CH_2Cl_2 -Anteil (ca. 3%) als interner Standard dient, so daß die Thermolyse des thermolabilen *trans*-**4i** [δ = 5.04 (CHSO_2); in CDCl_3 : δ = 4.89⁴⁰] zu (*E*)-**5i** und des stabileren *cis*-**4i** [δ = 5.14 (CHSO_2); in CDCl_3 : δ = 4.82³⁹, 4.89⁴⁰] zu (*Z*)-**5i** quantitativ verfolgt werden kann. Bei -37°C sind die Signalhöhen bei δ = 5.04 und 5.14 im Verhältnis 55:45. Beim Erwärmen sinkt das *trans*-**4i**-Signal bei δ = 5.04 rasch ab, während das *cis*-**4i**-Signal bei δ = 5.14 zunächst unverändert bleibt. Bei ca. 0°C ist nur noch *cis*-**4i** (δ = 5.14) zu erkennen, bei 34°C *cis*-**4i** neben (*Z*)-Stilben (δ = 6.65). Aus dem Vergleich des bei -40°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Verhältnisses *trans*-**4i**/*cis*-**4i** = 55:45 mit dem durch GC und $^1\text{H-NMR}$ ermittelten Verhältnis (*E*)-**5i**/*Z*-**5i** = 55:45 geht hervor, daß die Thermolyse der Stilbenepisulfone in Gegenwart von Et_3N ohne vorhergehende Epimerisierung erfolgt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 124-63-0 / **1b**: 594-44-5 / **1c**: 7795-95-7 / **1d**: 10147-41-8 / **1e**: 4025-71-2 / **1f**: 4352-30-1 / **1g**: 53333-76-9 / **1h**: 126788-63-4 / **1i**: 1939-99-7 / **1k**: 51419-59-1 / **1l**: 24974-75-2 / **1m**: 4025-75-6 / **1** (R = *o*-Cl-C₆H₄): 77421-13-7 / **1** (R = 2,4-Cl₂-C₆H₃): 88691-50-3 / **4a**: 1782-89-4 / **4b** (*trans*): 125125-34-0 / **4b** (*cis*): 54697-52-8 / **4c** (*trans*): 125125-35-1 / **4c** (*cis*): 125125-36-2 / **4e** (*trans*): 125125-37-3 / **4e** (*cis*): 125137-49-7 / **4f** (*trans*): 125125-38-4 / **4f** (*cis*): 125125-40-8 / **4h** (*trans*): 125125-39-5 / **5c** (*e*): 74533-91-8 / **5c** (*Z*): 35507-10-9 / **5c** (NS): 18899-20-2 / **5d** (*E*): 126788-64-5 / **5d** (*Z*): 126788-65-6 / **5e** (*E*): 1142-22-9 / **5e** (*Z*): 1142-21-8 / **5e** (NS): 13657-49-3 / **5e** (*E*) (doppelt deuteriert): 126788-66-7 / **5e** (*E*) (einfach deuteriert): 126788-67-8 / **5f** (*E*): 5070-90-6 / **5f** (*Z*): 57013-02-2 / **5h** (*E*): 68260-79-7 / **5i** (*E*): 103-30-0 / **5i** (*Z*): 645-49-8 / **5i** (NS): 588-59-0 / **5l** (*E*): 42467-40-3 / **5m** (*E*): 736-31-2 / **5** (R = *o*-Cl-C₆H₄) (*E*): 25144-38-1 / **5** (R = *o*-Cl-C₆H₄) (*Z*): 20657-43-6 / **5** (R = 2,4-Cl₂-C₆H₃) (*E*): 51042-15-0 / **5** (R = 2,4-Cl₂-C₆H₃) (*Z*): 126788-68-9 / **8a**: 13165-86-1 / **8b**: 126788-69-0 / **8e**: 126788-70-3 / **8i**: 126504-

96-9 / **10g** (Z): 126788-71-4 / **10h** (Z): 126788-72-5 / **10k** (E): 126505-04-2 / **10k** (Z): 126505-05-3 / Me₃N: 75-50-3 / Et₃N: 121-44-8 / Et₂Pr₂N: 7087-68-5 / Bu₃N: 102-82-9 / Chinuclidin: 100-76-5 / PMP: 79-55-0 / DBU: 6674-22-2 / *N,N*-Dimethyl(phenylmethan)sulfonamid: 14417-01-7

- ¹⁾ 1. Mitteilung: G. Opitz, K. Rieth, T. Ehlis, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1563.
- ²⁾ Kurzzmitteilung: G. Opitz, T. Ehlis, K. Rieth, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3131.
- ³⁾ J. F. King, D. R. K. Harding, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 2652.
- ⁴⁾ J. Nakayama, M. Tanuma, Y. Honda, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4553.
- ⁵⁾ M. Zoller in *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides* (S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling, Hrsg.), S. 379, Wiley, Chichester 1988.
- ⁶⁾ N. H. Fischer, *Synthesis* **1970**, 393.
- ⁷⁾ J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 147.
- ⁸⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁹⁾ G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz, K. Rieth, *Angew. Chem.* **78** (1966) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 594.
- ¹⁰⁾ A. Nickon, N. H. Werstiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3914.
- ¹¹⁾ F. G. Bordwell, B. B. Jarvis, P. W. R. Corfield, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5298; L. A. Paquette, L. S. Wittenbrook, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6783.
- ¹²⁾ Vgl.: S. Matsumura, T. Nagai, N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 2672.
- ¹³⁾ G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.
- ¹⁴⁾ B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 911, Thieme, Stuttgart 1985.
- ¹⁵⁾ B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101** (1982) 1.
- ¹⁶⁾ G. Opitz, P. Bund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁷⁾ G. Opitz, K. Rieth, G. Rimmler, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 167.
- ¹⁸⁾ H. Z. Sommer, H. I. Lipp, L. L. Jackson, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 824.
- ¹⁹⁾ C. Ziegler, J. M. Sprague, *J. Org. Chem.* **16** (1951) 621.
- ²⁰⁾ A. Rieche, E. Naumann, *J. Prakt. Chem.* **9** (1959) 108.
- ²¹⁾ B. Johnson, J. M. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1348.
- ²²⁾ J. M. Sprague, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1837.
- ²³⁾ H. Quast, F. Kees, *Synthesis* **1974**, 489.
- ²⁴⁾ A. P. Terentev, A. I. Gershenovich, *Sbornik Statei Obshchei Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **1953**, 555 [*Chem. Abstr.* **49** (1955) 916].
- ²⁵⁾ W. E. Truce, J. R. Norell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3231.
- ²⁶⁾ S. Pawlenko in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 1068, Thieme, Stuttgart 1985.
- ²⁷⁾ H. Böhme, G. Pindur, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3294.
- ²⁸⁾ F. G. Bordwell, G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5187.
- ²⁹⁾ H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, *Liebigs Ann. Chem.* **563** (1949) 54.
- ³⁰⁾ G. Hesse, E. Reichold, S. Majmudar, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2106; G. Hesse, S. Majmudar, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1129.
- ³¹⁾ N. P. Neureiter, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 558.
- ³²⁾ L. Sojak, J. Hrivnak, I. Ostrovsky, J. Janak, *J. Chromatogr.* **91** (1974) 613.
- ³³⁾ G. W. Francis, K. Veland, *J. Chromatogr.* **219** (1981) 379.
- ³⁴⁾ J. Blum, Y. Becker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 982.
- ³⁵⁾ H. Dannenberg, K. F. Hebenbrock, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **342** (1965) 199.
- ³⁶⁾ B. Akermark, A. Ljungqvist, *J. Organomet. Chem.* **149** (1978) 97.
- ³⁷⁾ F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2322.
- ³⁸⁾ H. H. Szmant, J. F. Deffner, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 958.
- ³⁹⁾ H. Quast, F. Kees, *Chem. Ber.* **114** (1981) 787.
- ⁴⁰⁾ J. F. King, T. Durst, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 819.

[89/90]