

## 97. Strukturaufklärung ungewöhnlicher Umlagerungsprodukte von *S*-(1-Alkenyl)sulfoximiden mit Hilfe der Stossaktivierungsmassenspektrometrie (CAD-MS)

von Hans-Jürgen Veith\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule, Petersenstrasse 22,  
D-6100 Darmstadt

und Hans-Joachim Gais\* und Irene Erdelmeier

Chemisches Laboratorium der Albert-Ludwigs-Universität, Institut für Organische Chemie und Biochemie,  
Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg

(23. III. 87)

---

### Structure Determination of Unusual Rearrangement Products of *S*-(1-Alkenyl)sulfoximides by Collisionally Activated Dissociation Mass Spectrometry (CAD-MS)

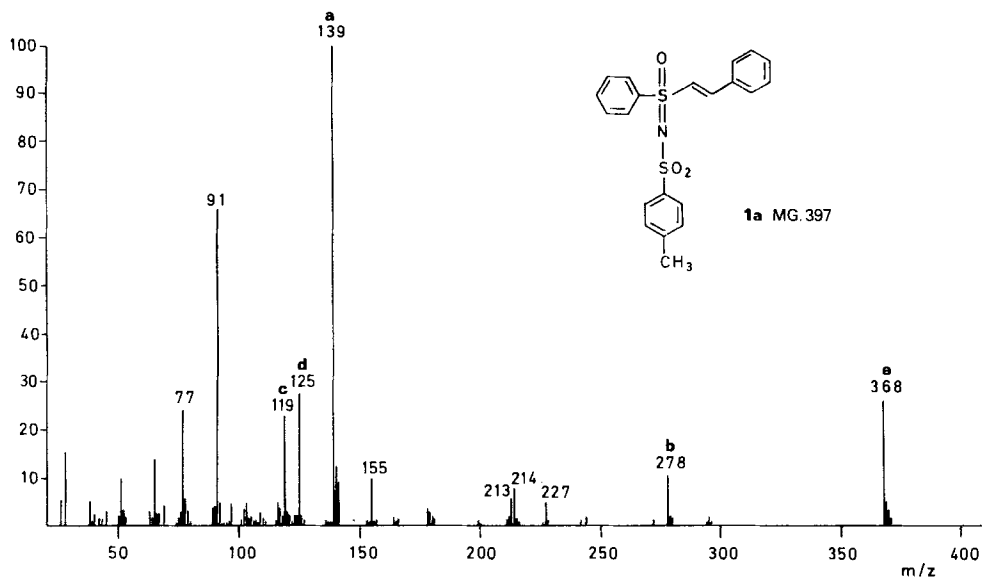
The molecular ions of *S*-(1-alkenyl)-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximides **1** are transformed into the *N*-(phenylsulfonyl)sulfonamides **3<sup>+</sup>** by a 1,2-migration of the alkenyl group to the O-atom of the sulfoximide function followed by a 2,3-sigmatropic rearrangement. The structure of the product ion **e** has been unambiguously determined by the CAD method, showing the identity of the ion **e** ( $m/z$  368) obtained from **1a** and from **4a**.

---

**Einleitung.** – Die durch Elektronenstoss-Ionisation (EI) erhaltenen Massenspektren (MS) von *S*-organischen Verbindungen zeichnen sich durch eine Vielzahl verschiedenartiger Umlagerungsreaktionen aus. So wird bei Sulfoxiden [1] [2], Sulfonen [2–4] und Sulfoximiden [5] [6] in unterschiedlich starkem Ausmass die 1,2-Wanderung der *S*-gebundenen Gruppen zu einem O-Atom beobachtet. Als Beweis für derartige Umlagerungen dienen die in den MS registrierten Signale der entsprechenden Produkt-Ionen, deren elementare Zusammensetzung bekannt ist. Bei der MS-Analyse von *S*-Alkenyl-*N*-tosylsulfoximiden beobachteten wir Umlagerungsprodukte [7] [8], deren Strukturaufklärung mit Hilfe der Stossaktivierungsmassenspektrometrie (CAD-MS)<sup>1)</sup> Inhalt der vorliegenden Mitteilung ist.

**Ergebnisse und Diskussion.** – Im EI-MS des Sulfoximids **1a** (*Fig. 1*) wird kein Molekül-Ionenpik bei  $m/z$  397 registriert. Als massenhöchstes Signal gibt sich bei  $m/z$  368 ein Fragment-Ion zu erkennen, das nach Hochauflösungsdaten durch den Verlust von CHO aus dem Molekül-Ion gebildet wird. Molekül-Ionen von **1a** können nur bei Anwendung 'weicher' Ionisierungsmethoden in den FI- und FD-MS nachgewiesen werden. Die Bildung der Mehrzahl der Fragment-Ionen im EI-MS von **1a** lässt sich nach bekannten Fragmentierungsregeln für diese Substanzklasse zwanglos erklären. Die Signale bei  $m/z$  155 und 91 weisen auf das Vorliegen einer Tosyl-Gruppe hin und können als Fragmente des unveränderten Molekül-Ions angesehen werden. Hingegen sind für die Bildung der

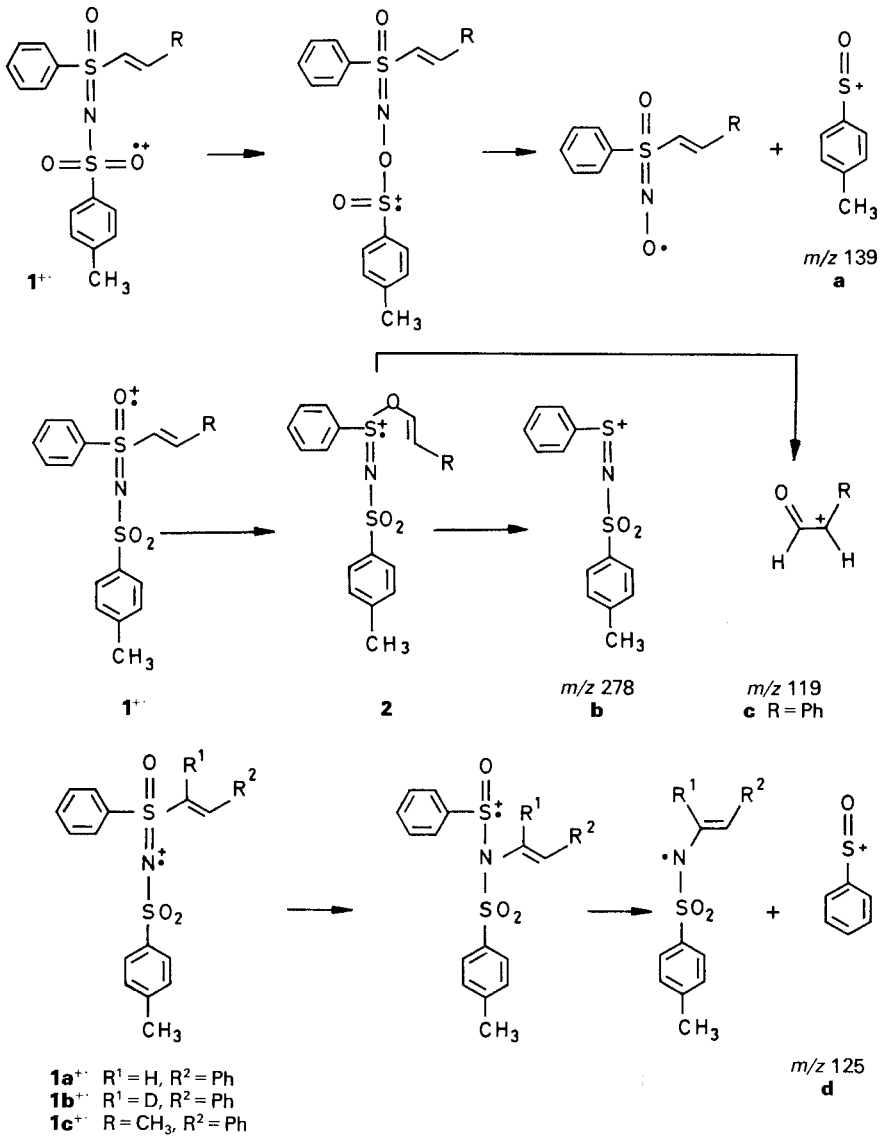
<sup>1)</sup> CAD = collisionally activated dissociation.

Fig. 1. *El-MS* des Sulfoximids **1a**

Ionen  $m/z$  119, 125, 139 und 278 Fragmentierungen aus umgelagerten Molekül-Ionen verantwortlich. In den Radikal-Kationen von Verbindungen mit einer (S=O)-Funktion treten generell 1,2-Wanderungen der S-gebundenen Gruppen zum elektronendefizienten O-Atom auf. Ungesättigte Gruppen neigen stärker zu diesen Umlagerungen als Alkyl-Gruppen [2–4]. Die Wanderung des N-Atoms zum Sulfonyl-O-Atom in **1a**<sup>+</sup> und anschließende Homolyse der (S–O)-Bindung führen zum Ion **a** ( $m/z$  139), während die 1,2-Verschiebung der Styryl-Gruppe zum Sulfoximid-O-Atom (→ Ion **2**) und nachfolgende (S–O)-Bindungsspaltung die Bildung der Ionen **b** ( $m/z$  278) und **c** ( $m/z$  119) erklären (Schema 1). Die Genese des Ions **d** ( $m/z$  125) ist auf die Wanderung des Styryl-Restes zum N-Atom und die sich anschließende (S–N)-Bindungsspaltung zurückzuführen (Schema 1). Die Beobachtung, dass bei nicht tosylierten Sulfoximiden, die an Stelle der Tosyl-Gruppe ein H-Atom bzw. eine CH<sub>3</sub>-Gruppe besitzen, ausschliesslich die Wanderung des sp<sup>2</sup>-C-Atoms zum N-Atom auftritt [9], weist auf eine radikal-induzierte 1,2-Umlagerung hin, da das elektronenreichere N-Atom den Elektronenmangel im Molekül-Ion am besten kompensiert.

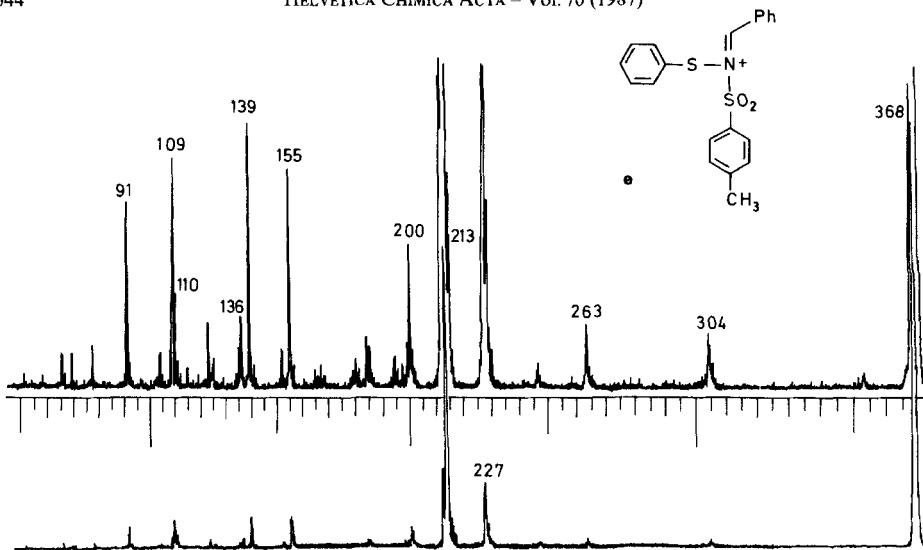
Während die Bildungswege der oben aufgeführten Ionen, deren Zusammensetzung durch Hochauflösung bestimmt wurde, aufgrund der in **1a** vorliegenden Strukturelemente plausibel erscheinen, kann die Struktur des Ions **e** ( $m/z$  368), das durch Verlust von CHO aus dem Molekül-Ion entsteht, nicht direkt abgeleitet werden. Experimente an D-markierten **1b** ergaben, dass ausschliesslich das H-Atom an C(1) der Styryl-Gruppe eliminiert wird. Auch hilft die Angabe des metastabilen Zerfalls von **e** ( $m/z$  368 →  $m/z$  213, Verlust des Tosyl-Restes) bei der Strukturklärung nicht weiter. Hier bietet sich nun die Stossaktivierungsmassenspektrometrie (CAD-MS<sup>1</sup>) als Methode der Wahl an [10]. Mit der CAD-Methode wird das zur Untersuchung anstehende Ion **e** in einem MS/MS-Experiment von den übrigen Ionen selektiert und durch einen hochenergetischen Stoss (3 keV)

Schema 1



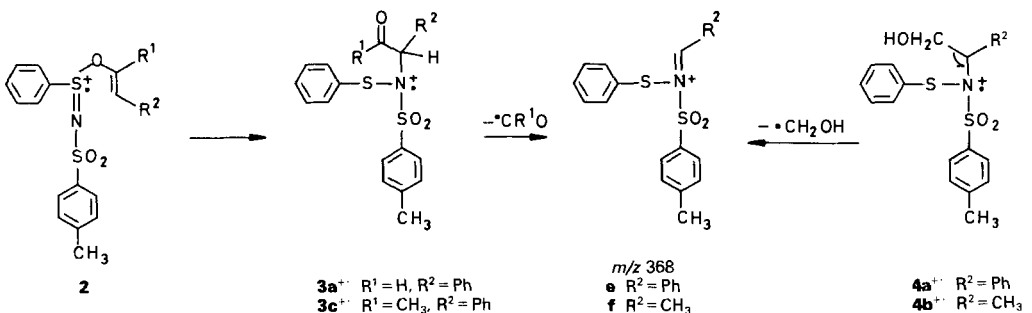
mit Neutralteilchen (He) zum Weiterzerfall angeregt. Nach Registrierung der durch den Stossprozess erzeugten Fragmente erhält man das MS des Ions **e** (Fig. 2), das zur Strukturanalyse von **e** herangezogen werden kann.

Die Mehrzahl der CAD-Fragmente von **e** weisen auf das Vorliegen der Tosyl-Gruppe in **e** hin: Die Ionen  $m/z$  304 und 213 zeigen den Verlust von SO<sub>2</sub> bzw. des Tosyl-Restes an. Signale von Ionen, die vom ladungstragenden Tosyl-Rest stammen, werden bei  $m/z$  155, 139 und 91 registriert. Die Schlüsselbruchstücke des Ions **e** erscheinen bei  $m/z$  110 und 109

Fig. 2. CAD-MS des Fragment-Ions e ( $m/z$  368)

und werden dem  $C_6H_5SH^+$ - bzw. dem  $C_6H_5S^+$ -Ion zugeordnet. Hieraus folgt, dass im Ion e eine Phenylsulfenyl-Gruppe vorliegen muss, die aus der ursprünglichen Sulfoximid-Funktion der Ausgangsverbindung 1a stammt. Eine 2,3-sigmatrope Umlagerung des Ions 2 bewirkt die Reduktion des S-Atoms und die Oxidation des C(1)-Atoms der Styryl-Gruppe unter Ausbildung des Molekül-Ions des *N*-( $\alpha$ -Formylbenzyl)-*N*-(phenylsulfenyl)-*p*-toluolsulfonamids (3a; s. Schema 2). Eine sich anschliessende Homolyse der benzylischen (C–C)-Bindung in 3a<sup>+</sup> führt unter Verlust von CHO zum Ion e ( $m/z$  368). Eine analoge 2,3-sigmatrope Umlagerung wurde auch bei nicht ionisierten *S*-Phenoxy-Schwefelyliden beobachtet [11]. Erwartungsgemäss wird die massenspektrometrische 2,3-sigmatrope Umlagerung nur bei (1-Alkenyl)sulfoximiden beobachtet, wobei sich (2-Aryl-1-alkenyl)sulfoximide im stärkeren Ausmass als (2-Alkyl-1-alkenyl)sulfoximide umlagern. Das ( $\alpha$ -Methylstyryl)sulfoximid 1c eliminiert in Übereinstimmung mit dem angegebenen Zerfallsweg an Stelle von CHO ein  $CH_3CO$ -Radikal (aus 3c<sup>+</sup>).

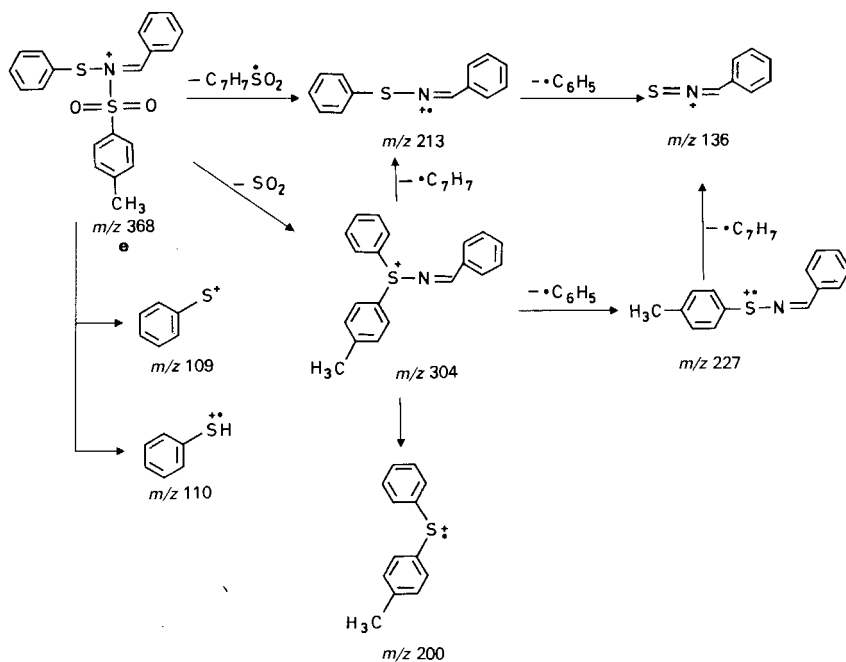
Schema 2



Die Deutung der stossinduzierten Zerfallsprozesse eines Ions unbekannter Struktur führt zur Postulierung einer Ionenstruktur, die aber letztendlich erst durch den Vergleich des CAD-MS mit dem CAD-MS eines Referenz-Ions bewiesen werden kann. Es lag nahe, das Sulfonamid **3a** herzustellen, aus dem das Ion **e** durch einen homolytischen Bindungsbruch leicht zugänglich wäre. Da die Einführung der Formyl-Gruppe präparativ nicht erreicht werden konnte, wurden die Untersuchungen mit dem Sulfonamid **4a** durchgeführt, aus dem in eindeutiger Weise ebenso das Ion **e** generiert wird. Die CAD-Spektren des Ions  $m/z$  368 aus **1a** bzw. **4a** zeigten innerhalb der Messgenauigkeit volle Übereinstimmung sowohl in den Massenzahlen der Fragment-Ionen als auch in deren Intensitäten zueinander, wodurch die Ionenstruktur von **e** bewiesen wird.

Die stossinduzierten Fragmentierungen eines Fragment-Ions unterscheiden sich z. T. beträchtlich von den Sekundärfragmentierungen dieses Ions im EI-MS, besonders dann, wenn es sich wie im Fall des Ions **e** um ein 'closed-shell'-Ion handelt. Nicht nur die grössere Anzahl an CAD-Fragmenten sondern vielmehr die verschiedenartigen Bindungsbrüche, die durch den hochenergetischen Stoss hervorgerufen werden, liefern die notwendige Information zur Ionenstruktur. So treten bevorzugt Homolysen und Heterolysen der Bindungen zum ladungstragenden Zentrum ein, während Umlagerungsreaktionen, die als Sekundärfragmentierungen nach Elektronenstoss-Ionisation bedeutsam sind, nur in geringem Ausmass beobachtet werden. Die Untersuchungen der stossinduzierten Fragmentierungen von Iminium- [12] und Sulfonium-Ionen [13], die unter Anwendung der Felddesorptionsmethode aus präparativ zugänglichen Salzen in die Gasphase überführt werden können, belegen diese Aussage.

Schema 3

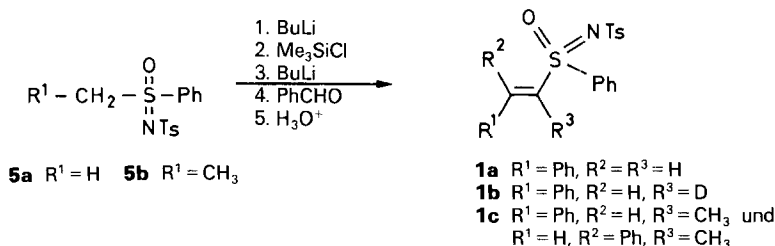


Die CAD-Hauptfragmentierung des Ions **e** wird durch eine Homolyse der Tosyl-(S–N)-Bindung eingeleitet und führt zum Radikal-Kation bei  $m/z$  213, das nach einer weiteren homolytischen Bindungsspaltung in das Ion  $m/z$  136 zerfällt (*Schema 3*). Heterolytische Bindungsbrüche verbunden mit einem Ladungstransfer liefern die der Tosyl-Gruppe zugeordneten Ionen bei  $m/z$  155 und 91 bzw. das Phenylsulfenyl-Ion  $m/z$  109. Bemerkenswert erscheint der Befund, dass der Verlust des Phenylsulfenyl-Radikals aus **e** nicht beobachtet wird. Bei der Eliminierung von  $\text{SO}_2$  wandert der Toly-Rest zum S-Atom unter Bildung eines Sulfonyl-Ions ( $m/z$  304), das den Vorläufer der Radikal-Kationen bei  $m/z$  200 und 227 darstellt (*Schema 3*). Das Signal bei  $m/z$  139 im CAD-MS von **e** (*Fig. 2*) weist auf eine Umlagerung der Sulfonyl-Funktion hin (vgl. *Schema 1*).

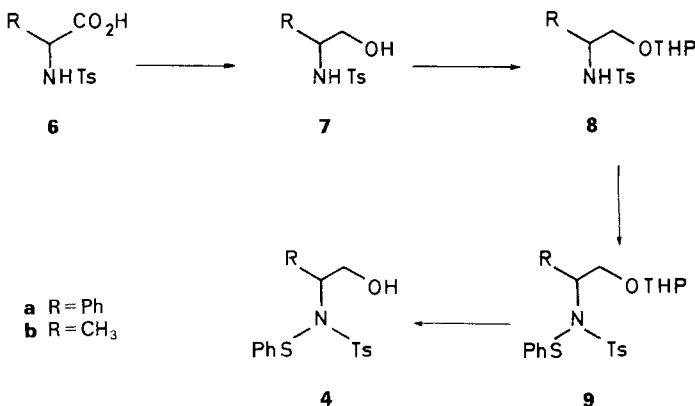
Die im *Schema 3* wiedergegebenen stossinduzierten Fragmentierungen des Ions **e** stehen in Übereinstimmung mit dem CAD-Zerfall des Ions **f**, gebildet aus dem Molekül-Ion des Sulfonylids **4b** (s. *Schema 2*). Der Austausch der Phenyl- gegen eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe hat zur Folge, dass die Ionen  $m/z$  304, 227, 213 und 136 aus **e** im CAD-MS von **f** entsprechend der Massendifferenz um 62 Masseneinheiten niedriger registriert werden.

**Synthesen.** – Die *S*-Alkenyl-*S*-phenyl-*N*-tosylsulfoximide **1a–c** wurden mittels *Peterson-Olefinierung* aus den Sulfoximiden **5a** bzw. **5b** durch sukzessive Lithiierung, Silylierung, erneute Lithiierung und Zugabe von Benzaldehyd in einer ‘Eintopf’-Reaktionsfolge in Ausbeuten von 68, 71 bzw. 79% hergestellt [7] [8] (*Schema 4*).

Schema 4



Schema 5



Zur Herstellung der *N*-(Phenylsulfonyl)sulfonamide **4a, b** ging man von den Aminoalkoholen **7a, b** aus, die durch Reduktion der *N*-Tosyl-aminosäuren **6a, b** mit  $\text{LiAlH}_4$  [14] zugänglich sind. Die Anbindung der (Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)-Schutzgruppe (THP) an **7a, b** ergab die THP-Ether **8a, b**, die durch Umsetzung ihrer Na- bzw. Li-Salze mit Phenylsulfonyl-chlorid in **9a, b** und durch nachfolgende Abspaltung der THP-Gruppe in Ausbeuten von 77 bzw. 70% direkt in **4a, b** überführt wurden (*Schema 5*). Versuche zur Herstellung des Aldehyds **3a** durch Oxidation von **4a** waren erfolglos.

**Zusammenfassung.** – Mit den vorliegenden Ergebnissen wird gezeigt, dass die Molekül-Ionen tosylierter *S*-(1-Alkenyl)sulfoximide im Zuge einer 1,2-Wanderung der Alkenyl-Gruppe und einer sich anschliessenden 2,3-sigmatropen Umlagerung in *N*-(Phenylsulfonyl)sulfonamide überführt werden. Die Struktur des Produkt-Ions konnte unter Anwendung der CAD-Methode eindeutig bewiesen werden.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Lsgm.: THF wurde unter  $\text{N}_2$  von K/Benzophenon und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von  $\text{CaH}_2$  destilliert. Reaktionen mit metallorg. Verbindungen führte man im getrockneten (4 h bei  $120^\circ$ ) Metallierungskolben durch, dessen seitlicher Ansatz ein Septum trug und der über einen Dreiweghahn an eine  $\text{N}_2$ -Anlage angeschlossen war. 'Flash'-Chromatographie (FC) [16]: Kieselgel *Merck* 0,040–0,063 mm. Diastereoisomerenverhältnisse wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Schmp.: in offener Glaskapillare, *Büchi*-Schmelzpunktapparat; nicht korrigiert.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ : *Perkin-Elmer-141*-Polarimeter.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *Bruker-WM-300* und *Bruker WM-250* (Verbindungen **4b**, **7b** und **8b**); chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (ppm) rel. zu internem TMS (= 0 ppm), Kopplungskonstanten in Hz; bei Diastereoisomerenmischungen sind für das Nebenisomer nur die vom Hauptisomeren verschiedenen Signale angegeben. MS: *Varian MAT 311-A* mit kombinierter EI/FD-Ionenquelle und Datensystem *SS 100*;  $m/z$  Werte mit rel. Intensitäten (%) in Klammern; CAD-Messungen, s. [15].

2. *Synthese der S-Alkenyl-S-phenyl-N-[(p-tolyl)sulfonyl]sulfoximide 1a–c.* 2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV).* Zu einer Lsg. von 1,55 g (5 mmol) *S*-Methyl-*S*-phenyl-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid (**5a**) bzw. 1,63 g (5 mmol) *S*-Ethyl-*S*-phenyl-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid (**5b**) in 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF wurden bei  $-78^\circ$  3,2 ml 1,57*M* BuLi (5 mmol) in Hexan so zugetropft, dass die Temp. nicht über  $-70^\circ$  anstieg. Nach Erwärmen auf RT. gab man die gelbe Lsg. tropfenweise zu 0,63 ml (5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF und rührte noch 1 h bei RT. Nach Abkühlung auf  $-78^\circ$  wurden 3,2 ml 1,57*M* BuLi in Hexan zugesetzt und auf  $0^\circ$  aufgewärmt. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ$  gab man 6 mmol Carbonyl-Verbindung in 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF zu und rührte noch 1–2 h bei RT. Die Mischung wurde mit 50 ml 2*N* HCl versetzt und mit AcOEt extrahiert. Die org. Phase wurde dann mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. FC (Hexan/AcOEt 1:1) des so erhaltenen Rückstands an Kieselgel lieferte die analysenreine Alkenylsulfoximide.

2.2. (*S*)-*S*-Phenyl-*S*-[(*E*)-2-phenylethenyl]-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid ((*S*)-**1a**). Umsetzung von 1,55 g (*S*)-**5a** (5 mmol,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +132^\circ$  ( $c = 1$ , Aceton)) mit 0,64 g (6 mmol) Benzaldehyd nach *AAV* lieferte nach FC 1,35 g (68%) **1a** in farblosen Nadeln. Schmp.  $134^\circ$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -56^\circ$  ( $c = 1,5$ , Aceton).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,25–8,09 (*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,66 (*d*,  $J = 15$ , H–C(2)); 6,96 (*d*,  $J = 15$ , H–C(1)); 2,38 (*s*,  $\text{CH}_3$ ). EI-MS: 368 (12), 278 (9), 214 (9), 155 (10), 139 (100), 125 (33), 119 (22), 116 (11), 91 (100), 77 (42), 65 (22), 51 (25), 39 (14). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_2$  (397,5): C 63,45, H 4,82, N 3,52; gef.: C 63,17, H 4,77, N 3,53.

2.3. ( $\pm$ )-*S*-Phenyl-*S*-[(*E*)-2-phenyl[1-*D*]ethenyl]-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid (*rac*-**1b**). Umsetzung von 1,56 g (5 mmol) ( $\pm$ )-*N*-*S*-[ $\text{D}_3$ ]Methyl-*S*-phenyl-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid ( $[\text{D}_3]$ -**5a**) nach *AAV* mit 0,64 g (6 mmol) Benzaldehyd lieferte 1,4 g (71%) *rac*-**1b** als farblose Kristalle. Schmp.  $139^\circ$ . EI-MS: 368 (19), 278 (11), 215 (10), 139 (100), 125 (28), 120 (18), 92 (24), 91 (60), 78 (14), 77 (23), 65 (18), 51 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{DNO}_3\text{S}_2$  (398,51): C 63,29, H 4,81, N 3,51; gef.: C 63,14, H 4,67, N 3,66.

2.4. ( $\pm$ )-*S*-[(*E*/*Z*)-1-Methyl-2-phenylethenyl]-*S*-phenyl-*N*-[(*p*-tolyl)sulfonyl]sulfoximid (*rac*-**1c**). Umsetzung von 1,63 (5 mmol) *rac*-**5b** nach *AAV* mit 0,63 g (6 mmol) Benzaldehyd liefert nach FC 1,63 g (79%) *rac*-**1c** (*E*/*Z*) = 86:14) als farblose Kristalle.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (*E*)-Isomer: 7,86 (*q*,  $J = 15$ , H–C(2)); 7,19–8,05 (*m*,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,38 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,15 (*d*,  $J = 15$ ,  $\text{CH}_3$ ); (*Z*)-Isomer: 2,41 (*s*,  $\text{CH}_3$ ); 2,33 (*d*,  $J = 1,5$ ,  $\text{CH}_3$ ). EI-MS: 411 (0,5,  $\text{M}^+$ ), 368 (23), 171 (21), 155 (26).

3. *Synthese der N-(Phenylsulfenyl)-p-toluolsulfonamide 4a, b*. 3.1. ( $\pm$ )-N-{1-Phenyl-2-[(tetrahydro-2'H-pyran-2'-yl)oxy]ethyl}-p-toluolsulfonamid (*rac-8a*). Zu 9,3 g (32 mmol) ( $\pm$ )-N-(2-Hydroxy-1-phenylethyl)-p-toluolsulfonamid (*rac-7a*) [14] in 200 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man 7,8 g (96 mmol) 2,3-Dihydropyran und 1,6 g (6,4 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat und rührte 18 h bei RT. Dann nahm man das Gemisch in 200 ml AcOEt auf und wusch die org. Phase mit halbges. NaCl-Lsg. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Eindampfen wurde der gelbe Rückstand aus Hexan/AcOEt umkristallisiert. Durch FC (Hexan/AcOEt 2:1) des Rückstandes der Mutterlaugen erhielt man 11,0 g (92%) *rac-8a* als farblose Kristalle vom Schmp. 140°. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Diastereoisomer A: 7,10–7,66 (*m*, 9 arom. H); 5,82 (*d*, *J* = 5, NH); 4,46–4,37 (*m*, H–C(1), H–C(2')); 3,36–3,82 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(6')); 2,36 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,36–1,80 (*m*, 2 H–C(3'), 2 H–C(4'), 2 H–C(5')); Diastereoisomer B: 5,62 (*d*, *J* = 5 NH). EI-MS: 260 (48), 220 (1), 190 (40), 155 (37), 118 (4), 106 (46), 91 (97), 85 (100), 77 (10), 65 (24), 40 (37). FD-MS: 376 (*M*<sup>+</sup> + 1), 375, 260. Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S (375,5): C 63,97, H 6,71, N 3,73; gef.: C 63,97, H 6,69, N 3,66.

3.2. ( $\pm$ )-N-(2-Hydroxy-1-phenylethyl)-N-(phenylsulfenyl)-p-toluolsulfonamid (*rac-4a*). Zu 3,10 g (8,25 mmol) *rac-8a* in 100 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wurden bei –70° 250 mg (8,25 mmol) NaH in Paraffin (80%) gegeben (→ farbloser Niederschlag). Nach 10 min bei –70° wurden 1,43 ml (12,4 mmol) PhSCl zugetropft (Auflösung des Niederschlags). Man rührte noch 90 min bei –70°, versetzte die kalte Mischung vorsichtig mit 100 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und extrahierte mit AcOEt. Die org. Extrakte wurden mit eiskalter 2N HCl und dann mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. Das ölige Rohprodukt *rac-9a* wurde in 150 ml EtOH aufgenommen, mit 450 mg (1,8 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen und FC (Hexan/AcOEt 2:1) erhielt man 2,4 g (77%) *rac-4a* als farbloses Öl, das nach einigen Tagen im Kühlschrank kristallisierte. Schmp. 68°. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,80–7,90 (*m*, 14 arom. H); 5,45 (*dd*, *J* = 9, 5, H–C(1)); 4,11 (*dd*, *J* = 12, 5, H–C(2)); 3,88 (*br. m*, H–C(2)); 2,38 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,66 (*s*, OH). EI-MS: 399 (3, *M*<sup>+</sup>), 368 (2), 279 (68), 260 (4), 244 (3), 227 (3), 214 (26), 155 (11), 124 (100), 109 (4), 91 (56), 77 (28), 65 (27). FD-MS: 400 (*M*<sup>+</sup> + 1), 399. Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (399,5): C 63,13, H 5,30, N 3,50; gef.: C 63,07, H 5,11, N 3,48.

3.3. ( $\pm$ )-N-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-p-toluolsulfonamid<sup>2)</sup> (*rac-7b*). Zu 14 g (0,35 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 250 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wurden bei RT. 24,3 g (0,1 mol) ( $\pm$ )-N-[(*p*-tolyl)sulfonyl]alanin (*rac-6*) [17] portionsweise zugegeben. Dann wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, 14 h bei RT. gerührt, darauf tropfenweise mit 100 ml H<sub>2</sub>O versetzt und bis auf pH 5 angesäuert. Extraktion mit AcOEt, Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Eindampfen führte zu einem öligen Rohprodukt, das durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Hexan/AcOEt 2:1 19,8 g (81%) *rac-7b* in farblosen Nadeln lieferte. Schmp. 54°. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,31–7,84 (*m*, 4 arom. H); 5,42 (*d*, *J* = 7, NH); 3,29–3,63 (*m*, H–C(1), 2 H–C(2)); 2,80 (*br. s*, OH); 2,43 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,01 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>–C(1)). EI-MS: 198 (36), 155 (44), 92 (10), 91 (100), 65 (35). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S (229,3): C 52,38, H 6,59, N 6,11; gef.: C 52,31, H 6,69, N 6,07.

3.4. ( $\pm$ )-N-{1-Methyl-2-[(tetrahydro-2'H-pyran-2'-yl)oxy]ethyl}-p-toluolsulfonamid (*rac-8b*). Analog 3.1 aus 6,88 g (30 mmol) *rac-7b*, 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7,56 g (90 mmol) 2,3-Dihydropyran und 1,5 g (6 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (14 h bei RT.; ohne Kristallisation). FC (Hexan/AcOEt 1:1) des gelben Eindampfrückstandes lieferte 8,45 g (90%) reines *rac-8b* als farbloses, hochviskoses Öl. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Diastereoisomer A: 7,30–7,76 (*m*, 4 arom. H); 5,15 (*d*, *J* = 7, NH); 4,46 (*m*, H–C(2')); 3,27–3,89 (*m*, H–C(1), 2 H–C(2), 2 H–C(6')); 2,43 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,35–1,88 (*m*, 2 H–C(3'), 2 H–C(4'), 2 H–C(5')); 1,15 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>–C(1)); Diastereoisomer B: 5,13 (*d*, *J* = 7, NH); 4,35 (*m*, H–C(2')). EI-MS: 313 (0,1, *M*<sup>+</sup>), 198 (70), 155 (56), 91 (70), 85 (100), 67 (11), 65 (16), 58 (12), 57 (11), 43 (12), 41 (15). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>S (313,4): C 57,48, H 7,40, N 4,47; gef.: C 57,44, H 7,53, N 4,39.

3.5. ( $\pm$ )-N-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-N-(phenylsulfenyl)-p-toluolsulfonamid (*rac-4b*). Zu 980 mg (3,24 mmol) *rac-8b* in 10 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wurden 1,9 ml (3 mmol) 1,57M BuLi in Hexan bei –70° getropft. Nach 10 min Rühren bei –70° setzte man 0,6 ml (4,71 mmol) PhSCl zu, liess auf RT. erwärmen und gab nach 90 min ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. zu. Nach Extraktion mit AcOEt, 2mal Waschen der org. Phase mit ges. NaCl-Lsg., Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Eindampfen erhielt man *rac-9b* als gelbes, hochviskoses Öl. Dieses wurde in 50 ml EtOH aufgenommen, mit 170 mg (0,7 mmol) Pyridinium-*p*-toluolsulfonat versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Eindampfen, FC mit Cyclohexan/AcOEt 2:1 und Umkristallisation aus Petrolether/AcOEt 1:1 lieferten 740 mg (70%) *rac-4b* in farblosen länglichen Rauten. Schmp. 119°. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,21–7,90 (*m*, 9 arom. H); 4,41 (*dd*, *J* = 6, 10, 4,5, H–C(1)); 3,55 (*dd*, *J* = 12, 10, H–C(2)); 3,39 (*dd*, *J* = 12, 4,5, H–C(2)); 2,45 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,46 (*br. s*, OH); 0,94 (*br. d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(1)). EI-MS: 337 (16, *M*<sup>+</sup>), 306 (20), 182 (34), 155 (18), 153 (13), 152 (100), 151 (32), 139 (20), 124 (10), 119 (10), 111 (22), 110 (34), 109 (88), 92 (11), 91 (81), 77 (14), 74 (12), 66 (10), 65 (64), 51 (14), 42 (11), 39 (22). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (337,5): C 56,95, H 5,68, N 4,15; gef.: C 56,95, H 5,57, N 4,13.

<sup>2)</sup> *rac-7b* wurde in unreiner Form als Öl durch Ringöffnung von Propen-oxid mit *p*-Toluolsulfonamid erhalten [18].



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. G. Gillis, J. L. Ocolowitz, J. F. Pisani, *Org. Mass. Spectrom.* **1969**, *2*, 425.
- [2] T. H. Kinstle, W. R. Oliver, *Org. Mass. Spectrom.* **1972**, *6*, 699.
- [3] E. Dynesen, S.-O. Lawesson, G. Schroll, J. H. Bowie, R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 15.
- [4] R. J. Soothill, L. R. Williams, *Org. Mass. Spectrom.* **1972**, *6*, 1145.
- [5] C. P. Whittle, C. G. MacDonald, G. F. Katekar, *Org. Mass. Spectrom.* **1974**, *9*, 422.
- [6] S. Oae, K. Harada, K. Tsujihara, N. Furukawa, *Int. J. Sulfur Chem. (A)* **1972**, *2*, 49.
- [7] I. Erdelmeier, H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4359.
- [8] I. Erdelmeier, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1984.
- [9] U. Dingerdissen, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1986.
- [10] F. W. McLafferty, 'Tandem Mass Spectrometry', John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [11] P. G. Gassman, D. R. Amick, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3463.
- [12] H. J. Veith, *Mass. Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 419.
- [13] H. J. Veith, *Org. Mass. Spectrom.* **1978**, *13*, 280.
- [14] D. F. Ewing, D. G. Nelson, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 392.
- [15] M. Fischer, H. J. Veith, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3038.
- [16] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [17] E. W. McChesney, W. K. Swann, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1116.
- [18] A. E. Kretow, E. A. Abrazhanova, *Zh. Obshch. Khim.* **1958**, *28*, 2779.