

**Die basenkatalysierte Umlagerung
von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden
zu o-Alkylthioalkylanilinen***

Methylthiomethylierung von Anilinen und Phenolen,
7. Mitt.¹

Von

P. Claus, W. Vyeudilik und W. Rieder

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 23. März 1971)

Methylthiomethylation of Anilines and Phenols, VII: Base-catalysed Rearrangement of N-aryl-S,S-dialkyl Sulfimides to o-Methylthiomethyl Anilines

Rearrangement of N-aryl-S,S-dimethyl sulfimides in toluene/triethyl amine yields high amounts of o-methylthiomethylated anilines. Rearrangement in ethanol without addition of base proceeds faster, but yields also the original aniline as by-product. 2,6-Di-substituted N-aryl sulfimides yielded on analogous rearrangement cyclohexadiene imines. The rearrangement of N-aryl-S,S-dialkyl sulfimides is slower than that of the S-methyl derivatives, and yielded in one case high amounts of N-alkylthioalkyl product formed via 1,2-migration. The results offer some informations on the mechanism of methylthiomethylations of anilines and phenols.

Die Umlagerung von N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden in Toluol/Triäthylamin liefert in hohen Ausbeuten o-Methylthiomethylaniline. In Alkohol verläuft die Umlagerung ohne Zusatz von Basen rascher, als Nebenreaktion läuft aber die Spaltung zu dem zugrunde liegenden aromatischen Amin ab. 2,6-Disubstituierte N-Arylsulfimide ergeben durch analoge Umlagerung Cyclohexadienimine. Die Umlagerung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden erfolgt langsamer als die der S-Methyl-derivate; sie führte in einem Fall in hohen Ausbeuten zu einem durch 1,2-Wanderung entstandenen N-Alkylthioalkylprodukt. Die Ergebnisse liefern Aufschlüsse über den Mechanismus von Methylthiomethylierungen von Anilinen und Phenolen.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

¹ 6. Mitt.: P. Claus, N. Vavra und P. Schilling, Mh. Chem. **102**, 1072 (1971).

In früheren Arbeiten^{2, 3} berichteten wir über die Synthese von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden aus Anilinen und Dialkylsulfoxiden. Ein Hauptinteresse an diesen neuen Verbindungen konzentrierte sich auf die beobachtete basenkatalysierte Umlagerung zu o-Alkylthioalkylanilinen, deren Verwandtschaft zu der schon vorher bekannten Bildung von o-Alkylthioalkylphenolen bei ähnlichen Umsetzungen von Phenolen mit Dialkylsulfoxiden^{4, 5} augenscheinlich war.

Bereits *Burdon* und *Moffatt*⁴ hatten für die Bildung von o-Methylthiomethylphenolen aus Phenol und *DMSO* unter Zusatz von aktivierenden Agentien einen Bildungsmechanismus angenommen, welcher dem allgemein angenommenen Mechanismus der bekannten *Sommelet—Hauser*-Umlagerung von quartären Benzylammonium- bzw. Benzyltrimethylsulfoniumionen⁶ analog ist. Trotz einer Anzahl von Argumenten, welche für einen solchen Mechanismus sprechen⁴ (siehe auch^{1, 7}), ist es schwierig, diese Annahme schlüssig zu beweisen, zumal die als Zwischenstufen geforderten Phenoxydimethylsulfoniumsalze (**1**) bisher nicht dargestellt werden konnten.

Umlagerungen dieser Art haben in den letzten Jahren erhöhtes Interesse erfahren. Die von *Burdon* und *Moffatt*⁴ als eine Art intramolekulare Alkylierung durch Angriff des Ylid-C-Atoms eines als Zwischenstufe postulierten Phenoxydimethylsulfoniumylids formulierte Umlagerung läßt sich nach *Baldwin*⁸ in ein sehr allgemeines Schema von Umlagerungen einordnen, welche alle einer cyclischen Synchronumlagerung entsprechen. N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide (**2**) sind isoelektronisch zu den Phenoxydimethylsulfoniumionen (**1**). Für ihre Umlagerung ist — im Vergleich zur Umlagerung von **1** — nur zusätzlich erforderlich, daß vor der Umlagerung oder zumindest synchron mit ihr das Stickstoffatom protoniert wird. Mit den Sulfimiden **2** stand somit ein System zur Verfügung, an dem solche Umlagerungen unter Einführung einer CH₃SCH₂-Gruppe in den aromatischen Ring näher studiert werden konnten. In einer späteren Arbeit wird näher auf die Kinetik und den Mechanismus der Umlagerung von **2** eingegangen werden.

Diskussion der Ergebnisse

Umlagerung von N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden in Toluol/Triäthylamin

N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide (**2**) lagern sich unter den verschiedensten Bedingungen zu o-Methylthiomethylanilinen (**3**) um; am eindeutigsten und oft ohne jegliche Nebenprodukte erfolgt die Umlagerung

² P. Claus und W. Vycudilik, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3607.

³ P. Claus und W. Vycudilik, *Mh. Chem.* **101**, 396 (1970).

⁴ M. G. Burdon und J. G. Moffatt, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4656 (1965); **88**, 5855 (1966); **89**, 4725 (1967).

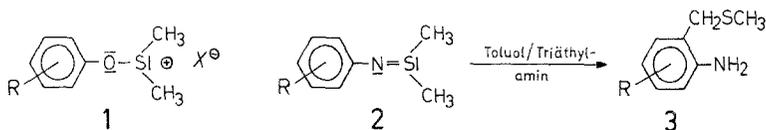
⁵ P. Claus, *Mh. Chem.* **99**, 1034 (1968).

⁶ C. R. Hauser, S. W. Kantor und P. H. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4122 (1951); C. R. Hauser, S. W. Kantor und W. R. Brasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2661 (1953).

⁷ P. Claus, *Mh. Chem.* **102**, 913 (1971).

⁸ J. E. Baldwin, R. E. Hackler und D. P. Kelly, *Chem. Comm.* **1968**, 538.

in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol) in Anwesenheit von Triäthylamin als Base bei Siedetemperatur.



Eine Übersicht über die auf diese Weise dargestellten o-Methylthiomethylaniline (**3**), die dabei erzielten Ausbeuten und die physikalischen Daten der Produkte wird in Tab. 1 gegeben.

Tabelle 1. o-Methylthiomethylaniline (**3**) durch Umlagerung von N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden (**2**) in Toluol/Triäthylamin

R	Ausb., % d. Th.	Physikal. Daten		
		Sdp. °C/Torr*	Schmp., °C	n_D
— (3a)	75	90/0,2	—	1,6042
2,3-Benzo (3b)	71	160/0,5	—	—
2-CH ₃ (3c)	93	140/12	—	1,5998
4-CH ₃ (3d)	82	110/0,4	42—45	—
2-Cl (3e)	95	130/0,3	—	1,6730
3-Cl (3f)	99**	130/0,3	—	1,6205
4-Cl (3g)	95	—	78—79	—
4-Br (3h)	85	130/0,3	90—92	—
3-NO ₂ (3i)	69**	140/0,4	68—69; 47—50	—
4-NO ₂ (3j)	52	180/0,1	75—77	—
2-CH ₃ -4-Cl (3k)	59	170/12	34—36	—
2-CH ₃ -4-Br (3l)	86	130/0,4	37—39	—
4-CH ₃ O (3m)	90	120/0,2	—	—
4-Cl-6-CH ₃ SCH ₂ (3n)	86	120/0,3	—	—

* Luftbadtemperaturen (Destillation im Kugelrohr).

** Isomerengemische (Einführung der CH₃SCH₂-Gruppe in 2- oder 6-Stellung).

Die Ausbeuten sind im wesentlichen von der Reinheit des Ausgangsulfimids abhängig; Sulfimide mit elektronenliefernden Substituenten lassen sich häufig schwierig reinigen. Stark elektronenanziehende Substituenten, wie Nitrogruppen, setzen die Umlagerungsgeschwindigkeiten stark herab, und die erzielten Ausbeuten an **3** sind geringer; statt 7—8stdg. Kochen ist hier eine Reaktionszeit von 24—72 Stdn. erforderlich.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch ihre NMR- und IR-Spektren. Die NMR-Spektren zeigen die für die CH₃SCH₂-Gruppe charakteristischen Signale bei 1,85—2,0 ppm bzw. bei 3,6—3,7 ppm (s. auch Tab. 2). Durch Entschwefelung mit Raney-Nickel in Alkohol können o-Methylthiomethylaniline, ähnlich wie dies analog mit o-Methylthiomethylphenolen beschrieben wurde⁴, in die entsprechenden o-Methylaniline übergeführt

werden. Oxydation von **3** mit H_2O_2 /Eisessig liefert die entsprechenden Sulfoxide.

Tabelle 2. NMR-Daten neuer Produkte
(δ , ppm; TMS; CDCl_3)

Pro- dukt	Protonensignallagen				
	CH_3S —	— CH_2S —	NH	Ringprotonen	andere Protonen
3 a	1,98	3,7	4,0	6,65—7,15	—
3 b	2,0	3,85	4,45	7,2 —7,9	—
3 c	1,95	3,64	4,0	6,5 —7,05	2,15 (Aryl- CH_3)
3 d	2,0	3,66	3,85	6,5 —7,0	2,25 (Aryl- CH_3)
3 e	1,95	3,65	4,5	6,5 —7,25	—
3 f, 3 f'*	1,95	3,62	4,2	6,55—7,1	—
	2,05	3,95			
3 g	1,97	3,62	4,05	6,5 —7,15	—
3 h	1,98	3,62	3,85	6,5 —7,3	—
3 i	2,1	3,9	4,45	6,85—7,35	—
3 i'	2,02	3,75	4,4	7,1 —7,65	—
3 j	2,03	3,75	4,9	6,7 —8,2	—
3 k	2,0	3,65	4,05	6,9 —7,1	2,17 (Aryl- CH_3)
3 l	2,0	3,65	3,9	7,05—7,2	2,18 (Aryl- CH_3)
3 m	2,05	3,69	4,2	6,87	3,69 (CH_3O)
3 n	2,02	3,69	4,45	7,1	—
10	—	—	4,3	6,8 —7,5	1,3—3,2, 4,5 (Protonen des Tetrahydrothienyl- rests)
5 o**	1,96	2,5*** 2,77	8,8	5,6, 6,1	1,13, 1,80, 1,88 (CH_3)
5 p†	2,05	2,7	9,7	6,0, 6,25	1,27, 2,05 (CH_3)
5 q†	2,03	2,7	9,6	6,2, 6,3	1,28, 2,11 (CH_3)

* Isomerengemisch.

** In CS_2 .

*** Quadruplett (2 Dubletts); bei **5 p** und **5 q** schlecht aufgelöst.

† In CCl_4 .

Die NMR-Aufnahmen wurden von Frl. H. Martinek durchgeführt.

Umlagerung in protischen Lösungsmitteln

In Alkohol erfolgt die Umlagerung von **2** zu **3** ohne Zusatz von Base schon bei niedrigeren Temperaturen wesentlich rascher als beim Kochen in Toluol/Triäthylamin, allerdings nicht mehr so eindeutig: Auch bei Verwendung von absol. Alkohol entsteht neben Umlagerungsprodukt **3** durch Spaltung das zugrunde liegende Anilin, dessen Menge mit fallender Reaktionstemperatur steigt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Umlagerungen in Wasser bzw. in CHCl_3 in Anwesenheit von Phenol beobachtet. Aus einem bei -15° gehaltenen Ansatz mit N-(4-Chlorphenyl)-

S,S-dimethylsulfimid (2 g) und zehnfachem Überschuß an Phenol in CHCl_3 wurde hauptsächlich 4-Chloranilin, aus einem gleichen, jedoch bei der Siedetemp. des CHCl_3 gehaltenen Ansatz hingegen reines 2-Methylthiomethyl-4-chloranilin (3 g) erhalten. Nach der bei tiefen Temperaturen durchgeführten Umsetzung konnten neben 4-Chloranilin etwa 2% d. Th. an 2-Methylthiomethylphenol (4) isoliert werden.

Umlagerung von 2,6-disubstituierten Sulfimiden (2)

Ein wesentliches Argument für die Annahme einer intramolekularen, zyklischen Umlagerung eines intermediären Ylids bei der *Sommelet-Hauser*-Umlagerung⁶ bildete die Isolierung von *exo*-Methylcyclohexadienderivaten bei der Umlagerung von Benzyltrimethylammoniumsalzen mit besetzten o-Stellungen⁹. Analog konnten bei Umsetzungen von o,o'-disubstituierten Phenolen mit *DMSO* in Gegenwart aktivierender Agentien Cyclohexadienone isoliert werden^{4, 7}.

Die Umlagerung von N-(2,4,6-Trimethylphenyl-)S,S-dimethylsulfimid **2 o**, welche sehr leicht und unter den verschiedensten Bedingungen erfolgt, führte analog zu dem erwarteten, sehr hydrolyseempfindlichen Cyclohexadienderivat **5 o** (2,4,6-Trimethyl-2-methylthiomethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-imin). Die Umlagerung von **2 o** in **5 o** erfolgte beim Aufbewahren von **2 o** bei 0°, beim Lösen von **2 o** in CCl_4 (ohne Zusatz von Triäthylamin) innerhalb von wenigen Stunden (langsamer in CHCl_3) sowie rasch beim Erhitzen in Benzol/Triäthylamin. Die Lösungsmiteleinflüsse auf die Umlagerungsgeschwindigkeit bedürfen noch weiterer Aufklärung.

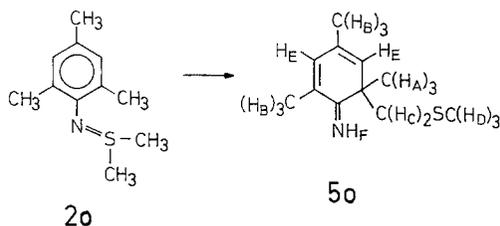
Die Umlagerung in CCl_4 läßt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Die charakteristischen Signale von **2 o** bei 2,40 ppm (S-Methylprotonen) bzw. bei 2,10 ppm (Aryl- CH_3 -Protonen) verschwinden; das allmählich entstehende Cyclohexadienin zeigt ein Methylprotonensignal bei 1,19 ppm (Singlett; A), zwei durch Allylkopplung aufgespaltene Methylprotonensignale bei 1,82 bzw. 1,91 ppm (Dubletts; *J* etwa 1,5—2,0 Hz; B), das S-Methylprotonensignal bei 2,0 ppm (Singlett; D), das in zwei geminal gekoppelte Dubletts aufgespaltene Signal der nichtäquivalenten Protonen der CH_2S -Gruppe zentriert um etwa 2,5 bzw. 2,8 ppm (*J* = 12,5 Hz; C), die Signale der beiden allylischen Ringprotonen als nicht aufgelöste Multipletts bei 5,6 bzw. 6,1 ppm (E) sowie im Offset ein breites Signal des Iminprotons (F).

Ähnlich wurden auch die gegenüber **5 o** stabileren Cyclohexadienimine **5 p** bzw. **5 q** hergestellt¹⁰ (NMR-Daten siehe Tab. 2). Durch Behandlung

⁹ C. R. Hauser und D. N. VanEenam, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5512 (1957).

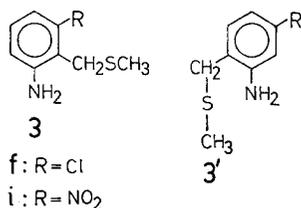
¹⁰ Dargestellt durch H. Schwarz, Dissertation Univ. Wien 1970—1972. **5 p**: Formel wie **5 o**, jedoch 4-R = Cl; **5 q**: 4-R = Br.

mit wäßr. Säuren entstehen aus **5 o—q** in sehr rascher Reaktion die entsprechenden Aniline sowie CH_3SH und CH_2O .



Substituenteneinflüsse

Wie schon erwähnt, wird die Umlagerung von **2** zu **3** durch elektronenliefernde Substituenten am Ring beschleunigt, durch elektronenanziehende Substituenten verzögert. Die Umlagerung von geeigneten 3-substituierten Sulfiniden **2** bietet auch die Möglichkeit, den oft diskutierten nukleophilen Charakter^{4, 7} der Methylthiomethylierung zu demonstrieren. Die Umlagerung von N-(3-Chlorphenyl)-S,S-dimethylsulfinid (**2 f**) führt zu einem Gemisch isomerer mono-methylthiomethyl-substituierter 3-Chloraniline **3 f** und **3 f'**; das Gemisch wurde nicht aufgetrennt, sondern das Isomerenverhältnis aus dem NMR-Spektrum abgeschätzt. Das NMR-Spektrum des Gemisches zeigt zwei getrennte CH_3S -Signale (1,95 bzw. 2,05 ppm) sowie zwei getrennte $-\text{CH}_2\text{S}$ -Signale (3,62 bzw. 3,95 ppm); das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1 : 1,8 zugunsten der jeweils zu tieferem Feld verschobenen Signale. Bei **3 f** sollte die Abschirmung vor allem der Methylenprotonen der CH_3SCH_2 -Gruppe infolge des o-ständigen Chloratoms geringer sein, so daß dem in größerer Menge gebildeten Isomeren die Struktur **3 f** zugeschrieben werden kann.

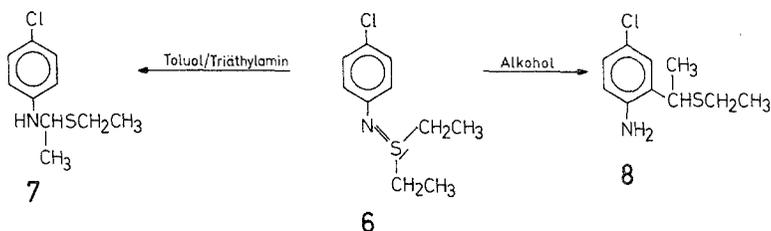


Ein etwa ähnliches Isomerenverhältnis wurde auch bei den nach Umlagerung von N-(3-Nitrophenyl)-S,S-dimethylsulfinid **2 i** erhaltenen Produkten **3 i** und **3 i'** beobachtet; in diesem Fall wurden die beiden Produkte auch säulenchromatographisch getrennt.

Umlagerung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden (Alkyl \neq CH₃)

Versuche mit einigen wenigen Sulfimiden, welche andere Alkylgruppen als Methylgruppen am Schwefel tragen, zeigten, daß dort die Umlagerungen schwieriger erfolgen; dies dürfte auf die geringere Acidität der α -Wasserstoffe von Dialkylsulfimiden gegenüber der Acidität der S-Methyl-Wasserstoffe in Dimethylsulfimiden **2** zurückzuführen sein.

Die Umlagerung von N-(4-Chlorphenyl)-S,S-diäthylsulfimid (**6**) in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol, Benzol, Cyclohexan) in Gegenwart von Triäthylamin führte nicht zum normalen o-Umlagerungsprodukt **8**, sondern in hohen Ausbeuten zu einem bei der Dünnschichtchromatographie mit der Lösungsmittelfront wandernden Produkt, welchem wir die Struktur des N-(α -Äthylthio)-äthylanilins (**7**) zuordnen.



Die Zuordnung der Struktur **7** erfolgte auf Grund des chemischen Verhaltens sowie des IR- bzw. NMR-Spektrums. **7** ist im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar und zersetzt sich auch bei versuchter Säulenchromatographie. Hydrolyse mit wäßr. Säure führt zu 4-Chloranilin, Acetaldehyd und Äthylthiol. Das NMR-Spektrum von **7** zeigt die sich überlappenden Signale der beiden Methylgruppen zwischen 1,05 und 1,4 ppm (6 Protonen), ebenso überlagert sind die Signale der —CHS- bzw. —CH₂S-Protonen zwischen 2,45 und 2,85 ppm (3 Protonen); die jeweils zu erwartende Aufspaltung zu einem Dublett und einem Triplet bzw. zu zwei Quadrupletts ist nicht klar ersichtlich. Weiters scheint nur ein NH-Proton auf; eine einzige, bei 3400 cm⁻¹ aufscheinende Valenzschwingungsbande kennzeichnet **7** als sekundäres Amin. Die Aromatenprotonensignale im NMR-Spektrum entsprechen der charakteristischen Aufspaltung 1,4-disubstituierter Aromaten.

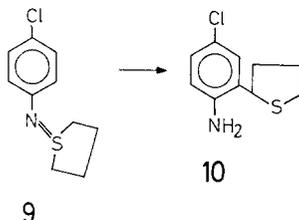
Die Umlagerung erfolgt also nicht als zyklische Synchronumlagerung, wie sie für die Bildung der o-alkylthioalkylierten Produkte angenommen wird¹¹, sondern als 1,2-Wanderung vom Schwefelatom an das α -C-Atom, eine Reaktion, welche eine formale Verwandtschaft zur bekannten

¹¹ P. Claus u. a., in Vorbereitung.

*Stevens-Umlagerung*¹² aufweist und vermutlich eine Analogie in der oft beobachteten Bildung von Phenyl-methylthiomethyl-äthern bei der Umsetzung von Phenolen mit *DMSO* findet¹. Der nähere Mechanismus der hier beschriebenen Umlagerung muß aber noch offengelassen werden.

Bei der Umlagerung in Alkohol wird ein völlig anderes Ergebnis erhalten: Neben **7** in geringen Mengen und 34% 4-Chloranilin wurde 2-(α -Äthylthio)-äthyl-4-chloranilin (**8**) in 56% Ausbeute isoliert. Im NMR-Spektrum von **8** erscheinen die beiden Methylgruppen als Triplett bei 1,2 ppm ($J = 7,5$ Hz) bzw. als Dublett bei 1,65 ppm ($J = 7$ Hz), die CH_2 -Protonen bzw. das CH -Proton als Quadrupletts bei 2,42 bzw. 4,07 ppm, die NH_2 -Protonen bei 4,25 ppm (IR: zwei Valenzschwingungsbanden bei 3310 bzw. 3400 cm^{-1}) sowie die Aromatenprotonen mit der für 1,2,4-Substitution charakteristischen Aufspaltung zwischen 6,6 und 7,45 ppm.

N-(4-Chlorphenyl)-S,S-tetramethylensulfimid (**9**) reagierte in Toluol/Triäthylamin nur sehr langsam; Zusatz von etwas Alkohol bewirkte jedoch rasche Umlagerung zu 2-(α -Tetrahydrothienyl)-4-chloranilin (**10**), dessen Konstitution durch sein NMR-Spektrum eindeutig erwiesen ist.



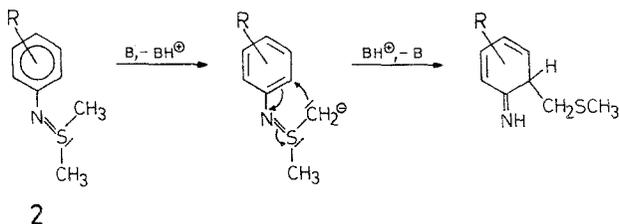
Zum Mechanismus der Umlagerungen

Auf den Mechanismus der als zyklische Synchronumlagerung eines intermediären Ylids formulierten Bildung der o-Alkylthioalkylaniline wird in einer späteren Arbeit¹⁰ näher eingegangen. Hier wird nur auf einige spezielle Beobachtungen innerhalb der vorliegenden Arbeit Bezug genommen.

Die Isomerenzusammensetzung der aus 3-substituierten Sulfimiden erhaltenen Umlagerungsprodukte entspricht der Annahme eines intramolekularen Angriffs durch ein nukleophiles Ylid-C-Atom; dieser erfolgt bei den 3-Chlor- bzw. 3-Nitroderivaten trotz der dann vermutlich größeren sterischen Behinderung bevorzugt in 2-Stellung, weil durch den in dieser Stellung noch wirksamen, zusätzlichen induktiven Effekt des

¹² T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon und M. MacNicol, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 3193.

3-Substituenten die Elektronendichte am C-Atom 2 geringer ist als am C-Atom 6.



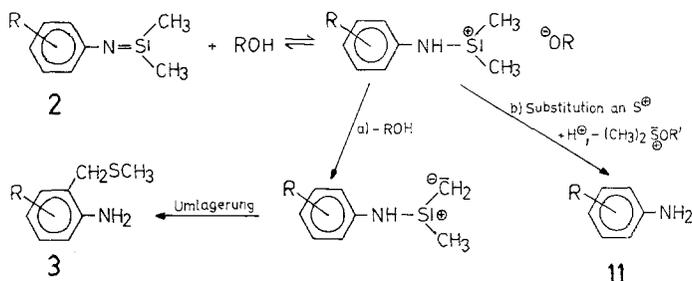
Es wurde häufig beobachtet, daß bei der *Sommelet*—*Hauser*-Umlagerung das Verhältnis von *Sommelet*-Produkt zu *Stevens*-Produkt (1,5-Umlagerung zu 1,2-Wanderung) von der Art und von der Menge der zur Ylidbildung verwendeten Base abhängig ist (siehe z. B. ^{13, 14}); Grad der Carbanionbildung im Übergangszustand, Solvatisierungseffekte und Reaktionstemperatur spielen eine große Rolle. Die geringere Tendenz zur Ausbildung eines sekundären Ylid-C-Atoms bei **6** erklärt die Benachteiligung des *Sommelet*-Produkts **8** gegenüber dem *Stevens*-Produkt **7** bei der Umlagerung in unpolaren Lösungsmitteln. In Alkohol tritt, wie in einer folgenden Arbeit¹¹ ausführlicher diskutiert wird, ein geringfügig, aber doch entscheidend geänderter Mechanismus zutage: In alkohol. Lösung wird das Sulfimid-Stickstoffatom leicht protoniert; die Ausbildung eines echten Sulfoniumionen-Charakters bewirkt eine Erhöhung der Acidität der α -Wasserstoffe, und einige Beobachtungen lassen es möglich erscheinen, daß ein Molekül Alkohol in einem zyklischen Übergangszustand die Rolle eines Protonenüberträgers spielt, wobei synchron das Sulfimid-Stickstoffatom protoniert und ein Proton aus einer α -Stelle einer S-Alkylgruppe abgespalten wird.

Auffällig ist bei den einerseits begünstigten Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln, daß andererseits größere Mengen an Ausgangsanilin **11** entstehen. Eine mögliche Erklärung ist, daß infolge Protonierung am Sulfimid-Stickstoff eine Substitution der Anilingruppe durch nukleophilen Angriff von Alkohol am Sulfonium-Schwefelatom begünstigt sein könnte. Qualitativ ergibt sich die Beobachtung, daß die Bildung von **11** bei tiefen Temperaturen begünstigt ist, und daß sie bei der Umsetzung von Sulfimiden mit elektronenanziehenden Substituenten (z. B. Nitrogruppen) in Alkohol ebenfalls stärker in den Vordergrund tritt. Die Isolierung von geringen Mengen an 2-Methylthiomethylphenol **4** bei der Umsetzung von **2 g** mit Phenol in CHCl_3 bei tiefen

¹³ K. P. Klein und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **31**, 4276 (1966).

¹⁴ Y. Hayashi und R. Oda, Tetrahedron Letters **1968**, 5381.

Temperaturen ist vermutlich ebenfalls eine Folge einer nukleophilen Substitution am Sulfonium-Schwefelatom mit nachfolgender Phenoxy-sulfoniumylid-Bildung und Synchronumlagerung zu **4** (die angegebene Ausbeute an **4** ist eine untere Grenze, da die Abtrennung von 4-Chloranilin **11 g** und die weitere Reinigung unter großen Verlusten erfolgte).



Herrn Prof. Dr. K. Kratzl danken die Autoren für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit. Weiters danken wir für die Unterstützung aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide erfolgte nach den in ³ angeführten Angaben.

Umlagerungen in Toluol/Triäthylamin

10 mMol Sulfimid wurden in 20—50 ml Toluol (oder auch Benzol, Xylol) + 1 ml Triäthylamin 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht (bei NO_2 -substituierten Sulfimiden: 24—72 Stdn.). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurden das dunkel gefärbte, ölige Reaktionsprodukt im Kugelrohr im Vak. destilliert. Der Fortschritt der Umlagerung sowie die Reinheit des Produkts wurden dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Eine Abtrennung von nicht-methylthiomethyliertem Anilin war meist nicht erforderlich; im Falle niedrigerer Ausb. (s. Tab. 1) verbleibt der Rest der Substanz als verharzter Destillationsrückstand.

Bei Umlagerungen vor allem in Xylol wurde mitunter auch die Bildung eines mit der Lösungsmittelfront (Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ Merck, Lösungsmittel CHCl_3 : Triäthylamin = 100:1) wandernden Produkts beobachtet (vermutlich N-Methylthiomethylderivat).

Die aus N-(3-Nitrophenyl)-S,S-dimethylsulfimid (**2 i**) erhaltenen Produkte **3 i** und **3 i'** wurden säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel Merck; CHCl_3).

Die Charakterisierung der Umlagerungsprodukte **3** erfolgte durch IR- und NMR-Spektren (s. Tab. 2).

Umlagerungen in Alkohol

Die Sulfimide **2** wurden in Alkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Bei dieser Umsetzung entstehendes Anilin mußte vom Umlagerungsprodukt chromatographisch oder in manchen Fällen durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden. Tropft man das in Alkohol gelöste Sulfimid **2** in siedenden Alkohol, so bildet sich **3** praktisch sofort.

Aus 4-Nitrosulfimid **2 j** entstand bei Umlagerung in Alkohol bei Zimmertemp. hauptsächlich 4-Nitroanilin, und nur geringe Mengen von **3 j** wurden gebildet.

Ähnlich konnte die Umlagerung von z. B. **2 g** in Wasser durchgeführt werden; Zusatz von NaOH verschob bei der bei Zimmertemp. durchgeführten Umsetzung die Reaktion in Richtung erhöhter Bildung von Umlagerungsprodukt, doch entstanden auch dann etwa 25% 4-Chloranilin.

Umlagerung von 2 g in CHCl₃ in Gegenwart von Phenol

Äquimolare Mengen an **2 g** und Phenol wurden in 100 ml CHCl₃ 3 Wochen bei — 15° stehengelassen. Danach wurde mit verd. HCl extrahiert; aus der so erhaltenen Phenolfraction wurde durch zweimalige Säulenchromatographie reines **4** (2%) abgetrennt.

Entschwefelung von 3

Aus 50 g Nickel-Aluminium-Legierung frisch bereitetes, alkalisches Raney-Nickel (einmal mit Wasser und zweimal mit Alkohol gewaschen) wurde in Alkohol suspendiert, etwa 70 mMol **3** zugegeben und 3 Stdn. gerührt. Abfiltrieren, Waschen des Nickels mit Alkohol, Abdampfen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation lieferte entsprechendes o-Methylanilin.

Aus 11 g 2-Methyl-6-methylthiomethylanilin (**3 c**) wurden so 6,2 g (78% d. Th.) reines 2,6-Dimethylanilin gewonnen. 9 g 2-Methyl-4-chlor-6-methylthiomethylanilin (**3 n**) ergaben 6,3 g (90%) 2,6-Dimethyl-4-chloranilin.

Oxydation von 3 mit H₂O₂/CH₃COOH

60 mMol o-Methylthiomethylanilin (**3 a**) wurden in 50 ml Eisessig gelöst und bei Raumtemp. mit 7,6 ml 30proz. H₂O₂ versetzt. Nach 5 Stdn. Stehen wurde die Essigsäure im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit verd. wäbr. NaOH versetzt und mit zehnmal 20 ml CHCl₃ extrahiert. Trocknen der CHCl₃-Lösung mit Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 7 g (70%) o-Methylsulfinylmethylanilin (**12**) (aus Benzol: Schmp. 97—99°).

Analog wurde dargestellt: 2-Methylsulfinylmethyl-4-chloranilin (Schmp. 193—195°), 2-Methylsulfinylmethyl-4-chlor-6-methylanilin (Schmp. 155 bis 156°).

NMR-Spektrum von **12** (CDCl₃): 2,50 ppm (Singlett, 3H), 4,02 ppm (Quadruplett, 2H), 4,6 ppm (Singlett, 2H), 6,6—7,4 ppm (Multipllett, 4H).

Umlagerung 2,6-disubstituierter Sulfimide

Die Umlagerung von 2,4,6-Trimethylphenylsulfimid (**2 o**) wurde in Toluol oder Benzol und Triäthylamin, wie bei der Umlagerung der anderen Sulfimide beschrieben, durchgeführt, der Fortschritt der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel CHCl₃—Triäthylamin,

100 : 1; vor dem Auftragen des Substanzgemisches wurde zur Desaktivierung das Lösungsmittel einmal durchlaufen gelassen). Nach beendeter Umlagerung wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, und der Rückstand bei 0,4 Torr fraktioniert: Mesidin ging bis 60° Luftbadtemp. über, das Cyclohexadienimin **5 o** bei etwa 100°. Beim Öffnen der Destillationsapparatur wurde mit Triäthylamin-angereicherter Luft belüftet. In Lösung (HCl- und alkoholfreies CHCl₃, CCl₄, Hexan, CS₂) ist **5 o** bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Säurespuren stabil. NMR-Daten s. Tab. 2.

Ähnlich wurden auch die Cyclohexadienimine **5 p** und **5 q** hergestellt.

Umlagerung von N-4-Chlorphenyl-S,S-diäthylsulfimid (6)

6,5 g **6** wurden in 50 ml Cyclohexan und 5 ml Triäthylamin unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in Hexan aufgenommen und durch starkes Kühlen wieder ein Öl ausgefällt. Nach mehrmaligem Umfällen war das Produkt dünnschichtchromatographisch rein. Ausb. an **7**: 6,4 g (98%).

1 g **6** wurde in 50 ml Alkohol gelöst 2 Wochen bei Raumtemp. stehen gelassen. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Benzol) wurden neben geringen Mengen an **7** 560 mg (56%) **8** sowie 200 mg (34%) 4-Chloranilin isoliert.

Umlagerung von N-4-Chlorphenyl-S,S-tetramethylsulfimid (9)

9 wurde, wie oben, in Toluol/Triäthylamin, jedoch unter Zusatz von etwas Alkohol, erhitzt. Aufarbeitung wie oben ergab neben 4-Chloranilin 60% **10**, Sdp._{0,4} 120° (Luftbadtemp.), Schmp. 51—54°.