

**Zum Mechanismus der Umlagerung
von N-Aryl-S,S-dimethylsulfimiden
zu o-Methylthiomethylanilinen**

Methylthiomethylierung von Anilinen und Phenolen,
8. Mitt.^{1, 2}

Von

P. Claus und W. Rieder*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien,
Lehrkanzel für Allgemeine und Organische Chemie

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1971)

*On the Mechanism of the Rearrangement of N-Aryl-S,S-dimethyl
Sulfimides to o-Methylthiomethyl Anilines*

N-Aryl-S,S-dimethyl sulfimides may be rearranged to yield o-methylthiomethyl anilines either in aprotic solvents in presence of bases (triethyl amine) or in protic solvents (alcohols, water) without addition of base. The rate of the rearrangement is determined by the rate of proton abstraction from one of the S-methyl groups as well as by the position of the equilibrium for protonation of the nitrogen atom, as indicated by kinetic isotope effects and the influence of p-substituents, respectively. The rearrangement of the intermediate S-ylide is faster than its reprotonation by protic solvents and represents a sigmatropic [2,3]-migration.

N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide können entweder in aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Basen (Triäthylamin) oder in protischen Lösungsmitteln (Alkohole, Wasser) ohne Zusatz von Basen in o-Methylthiomethylaniline umgelagert werden. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wird bestimmt von der Abspaltung eines Protons aus einer S-Methylgruppe und von der Lage des Gleichgewichts für die Protonierung am Stickstoffatom, was aus einem kinetischen Isotopeneffekt und aus der Richtung des Einflusses von p-Substituenten geschlossen wurde. Die eigentliche Umlagerung des intermediären S-Ylids ist rascher als seine Reprotonierung durch protische Lösungsmittel und entspricht einer sigmatropen [2,3]-Verschiebung.

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurde über die präparative Umwandlung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden³ zu o-Alkylthioalkylanilinen berichtet. Hinsichtlich des Mechanismus dieser Umlagerungen lag zwar eine Reihe von qualitativen Beobachtungen vor, welche auf starke Ähnlichkeiten zur bekannten *Sommelet-Hauser-Umlagerung*⁴ sowie zur Umlagerung der als Zwischenstufen der Umsetzungen von Phenolen mit *DMSO*⁵ hypothetisch postulierten Phenoxydimethylsulfoniumionen hinweisen, doch blieben manche Details unklar bzw. ohne experimentelle Sicherung. Auch wenn für eine mehrstufige Reaktion, wie sie die Umlagerung der Sulfimide (**1**) darstellt, ein eher kompliziertes kinetisches Bild zu erwarten war, hofften wir doch, aus einer quantitativen Verfolgung der Umlagerungsgeschwindigkeiten weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Diskussion der Ergebnisse

Ausgangsmaterialien und Untersuchungsmethoden

Die bisher zumeist nur schwierig und mit großen Verlusten genügend rein erhältlichen Sulfimide (insbesondere solche mit elektronenliefernden Substituenten) konnten über die bisher nicht beschriebenen Pikrate rein dargestellt werden. Empfindliche Sulfimide (**1**, R = 4-CH₃ oder 4-CH₃O) wurden für jede Meßreihe frisch aus ihren Pikraten freigesetzt, da sie sich beim Aufbewahren in freier Form leicht zersetzen. Erstmals dargestellt wurden die Sulfimide **1** (R = 4-COOCH₃ und 4-CN).

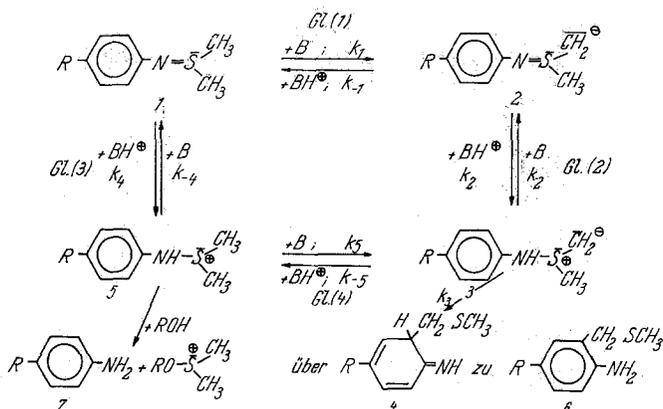
Die Pikrate von Sulfimiden (**1**) sind durchwegs gut kristallisierende, in heißem Alkohol weitgehend stabile Substanzen. Ihre NMR-Spektren zeigen eine starke Verschiebung der Signale der S-Methylprotonen zu niedrigerem Feld [verglichen mit der Signallage bei **1** (um etwa 1 ppm)], offenbar bedingt durch Protonierung am N von **1**.

Spektroskopische Untersuchungsmethoden erwiesen sich als weitgehend ungeeignet. Es wurden daher die Reaktionen nach bestimmten Zeitintervallen durch Zugabe von wäßrig-methanol. HCl unterbrochen [sehr rasche Hydrolyse von nicht umgelagertem **1** zu entsprechendem Anilin (**7**) und *DMSO*]. Dünnschichtchromatographische Analyse des Reaktionsgemisches vor der Hydrolyse zeigte, daß bei den für die Umlagerungen gewählten Reaktionsbedingungen aus **1** nur o-Methylthiomethylaniline **6** (bei Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln auch Aniline **7**), jedoch keine sonstigen Produkte entstehen. Nach der Hydrolyse wurden **6** und **7** gaschromatographisch getrennt und quantitativ bestimmt.

Allgemeine Reaktionsschemata

Auf Grund der nun vorliegenden und früherer Ergebnisse kann angenommen werden, daß die Umlagerung von **1** zu **6** über die Sulfoniumylid-Zwischenstufe **3** verläuft, welche sowohl bei der Umlagerung in aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Base als auch bei der in protischen Lösungsmitteln ohne Zusatz von Base im Zuge reversibler Protonenübertragungsreaktionen entsteht (s. Schema). Die von **5** zu **7**

führende Reaktion, die noch später diskutiert wird, stellt die bereits erwähnte, nur in protischen Lösungsmitteln verlaufende Nebenreaktion (die bei $R = \text{NO}_2$ zur Hauptreaktion wird) dar.



Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln: $B = \text{Triäthylamin (TÄA)}$; $BH^{\oplus} = \text{protoniertes TÄA}$; Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln $ROH: B = RO^{\ominus}$; $BH^{\oplus} = ROH$.

Ergebnisse der reaktionskinetischen Versuche

Die auf Grund der kinetischen Messungen zunächst empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgesetze werden für die Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln (+ Base) durch Gl. (5), für die Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln durch Gl. (6) beschrieben.

$$\frac{d[6]}{dt} = k_1' [1] [TÄA]_0 \quad (5)$$

$$\frac{d[6]}{dt} = k_2' [1] \quad (6)$$

Auf die Bedeutung der aufscheinenden Konstanten k_1' und k_2' sowie auf die Bestimmung von $[1]$ wird noch später eingegangen. Beispiele für die Erfüllung der Geschwindigkeitsgesetze sind in Abb. 1 gegeben, doch waren sie exper. nicht immer so gut erfüllt.

Die Meßmethodik enthält eine Reihe von Fehlerquellen, die sich ohne allzu großen Zeitaufwand nur unvollständig ausschalten ließen. Die Genauigkeit der gaschromatographischen Bestimmungen lag bei $\pm 3\%$. Die Umlagerungsprodukte **6** wurden bei Kontrollversuchen zu mindestens 97% erfaßt, die Hydrolyseprodukte **7** in je nach p-Substitution etwas geringerem Ausmaß (was aber für die Auswertung eine nur geringe Rolle spielt). Aus den Schwankungen in den gemessenen Gesamtausbeuten an **6** und **7** sowie aus

den Abweichungen bei Parallelversuchen kann auf eine Gesamtfehlerbreite von maximal ± 8 —10% geschlossen werden, was bei der Beurteilung der Frage, inwieweit die angenäherten Geschwindigkeitsgesetze experimentell erfüllt werden, berücksichtigt werden muß. Die Reaktionen wurden in den meisten Fällen bis zu 90% Umsatz (Reaktionen in protischen Lösungsmitteln bis zu praktisch vollständigem Umsatz) verfolgt. In jeder Meßreihe wurden 5—6 Bestimmungen durchgeführt. Die Abweichungen der k' -Werte einer solchen Meßreihe vom jeweils höchsten Wert dieser Reihe betrug maximal 40% (bei insgesamt 59 Meßreihen). Eine bestimmte Tendenz dieser

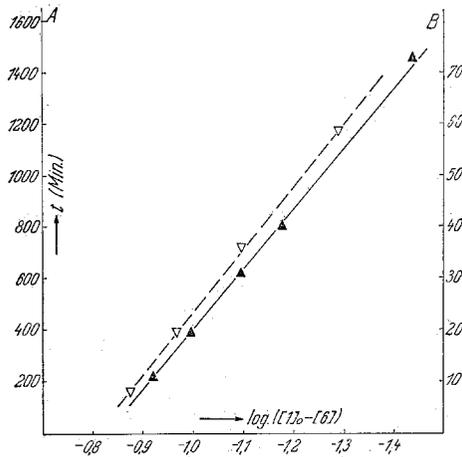


Abb. 1. Umlagerungen von 4-Cl-1 in Toluol/ $T\ddot{A}A$ bzw. in Alkohol (Zeit—Umsatz-Kurven). ▲: Vers. 20 (s. Tab. 1); $T = 81,1^\circ$, $[1]_0 = 0,160$; Zeit (t) — Skala A. ▽: Vers. 39 (s. Tab. 2); $T = 32,2^\circ$, $[1]_0 = 0,156$; Zeit (t) — Skala B

Abweichungen (mit dem Fortschreiten der Umsetzung steigende oder fallende k' -Werte) ließ sich bei einem Vergleich aller Ergebnisse nicht feststellen, so daß die k' -Werte — innerhalb der durch vereinfachende Annahmen und Fehlerquellen bedingten Grenzen — als Konstanten angesehen werden können.

Abhängigkeit von der Basenkonzentration

Die durch Gl. (5) geforderte proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration (die praktisch immer gleich der Anfangskonzentration $[T\ddot{A}A]_0$ sein muß) ist für Verhältnisse $[T\ddot{A}A]_0/[1]_0$ größer als etwa 1,5 recht gut erfüllt (Abb. 2). Einfaches Erhitzen von 1 in aprotischen Lösungsmitteln ohne Base führt zu nur sehr langsamer Umlagerung; es bleibt fraglich, ob direkte intermolekulare Protonenübertragungen auf den relativ stark basischen Sulfimid-Stickstoff die beobachteten Abweichungen zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigeren Verhältnissen $[T\ddot{A}A]_0/[1]_0$ verursachen.

Tabelle 1. Umlagerungen von Sulfimiden **1** in aprotischen Lösungsmitteln + Triäthylamin (*TAA*)

Vers. Nr.	p-R	Lösungsmittel	Reaktionstemp., °C	[<i>TAA</i>] ₀ (Mol/Liter)	[1] ₀	<i>k</i> ₁ ' · 10 ³ (Liter · Mol ⁻¹ · Min ⁻¹)
1	CH ₃ O	Toluol	66,4	0,343	0,142	4,0
2	CH ₃ O	Acetonitril	66,5	0,342	0,145	3,7
3	CH ₃	Toluol	66,6	0,243	0,129	2,9
4	CH ₃	Toluol	65,9	0,243	0,135	2,8
5	CH ₃	Toluol	66,3	0,109	0,139	3,3
6	CH ₃	Toluol	65,9	0,486	0,144	2,9
7	CH ₃	Toluol	66,5	0,866	0,118	3,1
8	CH ₃	Toluol	78,1	0,244	0,122	11,5
9	CH ₃	Toluol	88,7	0,230	0,127	22,0
10	CH ₃	Acetonitril	52,1	0,244	0,141	0,55
11	CH ₃	Acetonitril	58,4	0,394	0,283	0,9
12	CH ₃	Acetonitril	66,3	0,241	0,141	3,1
13	CH ₃	Acetonitril	74,1	0,238	0,156	4,5
14	CH ₃	Acetonitril	79,7	0,273	0,137	6,4
15	Cl	Toluol	64,9	0,286	0,160	0,41
16	Cl	Toluol	73,2	0,286	0,160	0,87
17	Cl	Toluol	81,1	0,143	0,160	2,6
18	Cl	Toluol	81,1	0,215	0,160	2,3
19	Cl	Toluol	81,1	0,286	0,160	2,0
20	Cl	Toluol	81,1	0,578	0,160	2,0
21	Cl	Toluol	87,3	0,286	0,118	4,1
22	Cl	Dioxan	70,0	0,286	0,160	0,97
23	Cl	Dioxan	80,0	0,215	0,160	2,8
24	Cl	Dioxan	80,0	0,286	0,160	2,5
25	Cl	Dioxan	80,0	0,578	0,160	2,3
26	Cl	Dioxan	90,0	0,286	0,160	4,6
27	Cl	Acetonitril	67,1	0,299	0,150	0,6
28	Cl*	Toluol	77,0	0,286	0,174	0,41
29	Cl*	Toluol	81,0	0,286	0,174	0,76
30	Cl*	Toluol	87,4	0,286	0,174	1,58

* S-CD₃-Derivate.

Einflüsse von p-Substituenten

Elektronenabstoßende Substituenten beschleunigen, elektronenziehende verzögern die Umlagerung (siehe Abb. 4 bzw. auch Abb. 3). 4-NO₂-**1** kann in Toluol/*TAA* nur durch tagelanges Rückflußkochen vollständig umgesetzt werden (wobei hier neben **6** auch **7** entsteht).

Die an sich relativ gut erfüllte lineare Korrelation der log *k*₂'-Werte mit σ_p -Werten ($\rho = -2,05$) hat nur sehr eingeschränkte Bedeutung, da die *k*₂'-Werte, wie noch dargelegt wird, komplizierter zusammengesetzte Größen darstellen. Falls die noch später diskutierten Annahmen

zutreffen, entspricht k_2' etwa dem Produkt $k_5 \cdot K_4$ [K_4 = Gleichgewichtskonstante für die Reaktion der Gl. (3)]; k_5 wird vermutlich nur wenig von p-Substituenten beeinflusst, so daß die beobachtete Substituentenabhängigkeit im wesentlichen den Einfluß auf die Protonierung am Sulfimid-Stickstoffatom [Gl. (3)] widerspiegelt.

Kinetische Isotopeneffekte

Der kinetische Isotopeneffekt (k_H/k_D' ; Perdeuterierung der S-Methylgruppen) betrug für die Umlagerung von 4-Cl-1 in Toluol/TAA etwa

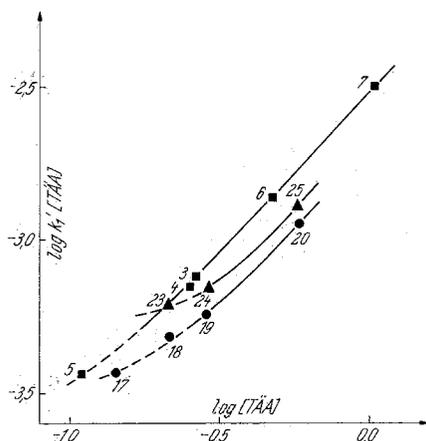


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Umlagerung von 1 von der Basenkonzentration. ■ 4-CH₃-1 (Toluol, $T = 66,0 \pm 0,6^\circ$; Werte korrigiert auf $[1]_0 = 0,14$); ▲ 4-Cl-1 (Dioxan, $T = 80,0^\circ$); ● 4-Cl-1 (Toluol, $T = 81,1^\circ$) (Nebstehende Zahlen: Vers.-Nr., s. Tab. 1)

2,5—2,9, für die Umlagerung in Alkohol etwa 2,55—3,3. Er ist damit zwar relativ niedrig, läßt aber erkennen, daß in beiden Fällen die Deprotonierung [Gl. (1) und Gl. (4)] geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Unterschiede in den Geschwindigkeiten der Umlagerungen in H₂O bzw. D₂O (Tab. 2, Vers. 42 und 43) fallen in den Bereich der Fehlergrenzen.

Isotopenaustausch mit dem Lösungsmittel

Die Umlagerungen von d₆-4-Cl-1 (Tab. 2, Vers. 51—53) in Alkohol ergaben nach vollständiger Reaktion Produkte 6, welche nur 12—16% Protonen in der CD₃SCD₂-Gruppe enthielten (bei etwa 120fach molarem Überschuß an Alkohol; Bestimmung durch NMR und MS). Die Produkte 6 aus den Vers. 41 (14facher Überschuß an D₂O) und Vers. 43 (160facher Überschuß) enthielten maximal 4—5% Deuterium in der CH₃SCH₂-

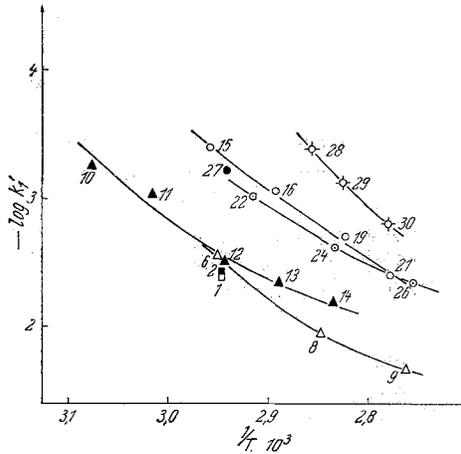


Abb. 3. Geschwindigkeiten der Umlagerungen von **1** in aprotischen Lösungsmitteln + Triäthylamin: Substituenten-, Lösungsmittel- und *T*-Abhängigkeit. ○○● 4-Cl-**1**; ◇ 4-Cl-**1** (*d*₆-S,S-dimethyl-); △▲ 4-CH₃-**1**; □■ 4-CH₃O-**1**; ○□△ Toluol; ○ Dioxan; ●▲■ Acetonitril (Nebstehende Zahlen: Vers.-Nr., s. Tab. 1)

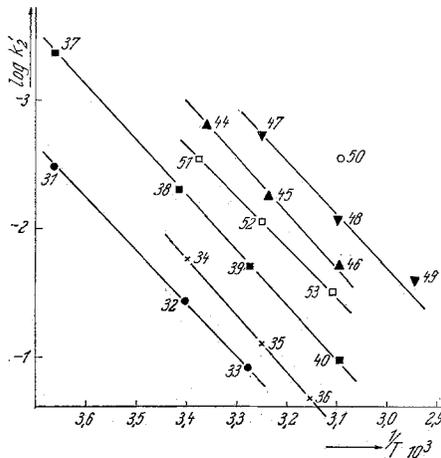


Abb. 4. Geschwindigkeit der Umlagerung von 4-substituierten Sulfimiden **1** in Alkohol. ○ R = NO₂; ▼ R = CN; ▲ R = COOCH₃; □ R = Cl (*d*₆-S,S-dimethyl-); ■ R = Cl; × R = CH₃; ● R = CH₃O (Nebstehende Zahlen: Vers.-Nr., s. Tab. 2)

Gruppe. Die in Gl. (4) gegebene Rückreaktion spielt demnach bei den in polaren Lösungsmitteln verlaufenden Umlagerungen gegenüber der Synchronumlagerung von **3** tatsächlich eine nur geringe Rolle [ebenso

Tabelle 2. Umlagerungen von Sulfimiden **1** in protischen Lösungsmitteln

Vers. Nr.	p-R	Lösungsmittel	Reaktions-temp., °C	Verhältnis $6_{\infty}/7_{\infty}$	$k_2' \cdot 10^3$ (Min ⁻¹)
31	CH ₃	Alkohol	0,1	10,4	3,3
32	CH ₃	Alkohol	20,5	17,2	38,0
33	CH ₃	Alkohol	31,6	16,2	112,0
34	CH ₃	Alkohol	21,0	7,7	17,8
35	CH ₃	Alkohol	34,1	12,3	78
36	CH ₃	Alkohol	44,1	12,3	214
37	Cl	Alkohol	0,1	3,25	0,42
38	Cl	Alkohol	19,2	6,1	4,5
39	Cl	Alkohol	32,2	7,7	20
40	Cl	Alkohol	49,6	9,5	110
41	Cl	Dioxan—D ₂ O—TÄA **	22,0	—	—
42	Cl	Dioxan—H ₂ O (1 : 1)	23,5	3,0	1,55
43	Cl	Dioxan—D ₂ O (1 : 1)	23,3	6,7	1,32
44	COOCH ₃	Alkohol	24,7	2,3	1,61
45	COOCH ₃	Alkohol	35,7	3,3	5,7
46	COOCH ₃	Alkohol	49,9	3,4	20
47	CN	Alkohol	34,5	1,09	1,9
48	CN	Alkohol	49,3	1,13	9,0
49	CN	Alkohol	66,3	1,10	26
50	NO ₂	Alkohol	50,3	0,14	3,0
51	Cl*	Alkohol	23,2	1,75	2,9
52	Cl*	Alkohol	34,5	2,3	9,0
53	Cl*	Alkohol	48,2	2,36	25

* S-CD₃-Derivate.** 8 mMol 4-Cl-1 in 2 ml D₂O + 4 ml TÄA, mit Dioxan auf 10 ml aufgefüllt.

entfällt in diesem Fall natürlich auch der eventuell diskutierbare, über Gl. (2) und Gl. (1) verlaufende Rückweg nach 1]. Analoges läßt sich für die Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln wesentlich schwieriger beweisen; die Synchronumlagerung von **3** sollte aber in unpolaren Lösungsmitteln eher noch begünstigt sein, da dort im Übergangszustand in geringerem Maße Solvatbindungen abgebaut werden müssen.

Beispiele für ähnliche Ergebnisse bei verwandten Umlagerungen von Yliden sind bekannt (z. B.^{7, 8}), andererseits wurde bei der basenkatalysierten Umlagerung von Diallylsulfoniumsalzen⁹ bzw. bei der Sulfimidumlagerung nahe verwandten *Sommelet—Hauser*-Umlagerung von Benzylidimethylsulfoniumsalzen¹⁰ in wäßriger Lösung ein gegenüber der Umlagerung rascher Austausch festgestellt.

Die Aminogruppe des nach Umlagerung von 4-Cl-1 in Dioxan—D₂O (Vers. 43; Tab. 2) erhaltenen Produkts **6** enthielt noch etwa 25% Pro-

tonen (NMR); im Falle einer Umlagerung von d_6 -4-Cl-1 in Dioxan— D_2O — TAA (350facher Überschuß an D_2O) enthielt die Aminogruppe des Produkts **6** nur etwa 50% Deuterium. Im letzteren Fall ist das in **6** durch eine CH_3SCH_2 -Gruppe ersetzte o-H-Atom die einzige verfügbare Protonenquelle im Reaktionssystem; es entkommt nicht in das Lösungsmittel, sondern wandert intramolekular in einer sigmatropen Reaktion an das Stickstoffatom.

Temperaturabhängigkeit

Bei den Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln ergab sich bei der Darstellung von $\log k_1'$ gegen $1/T$ keine geradlinige Korrelation (Abb. 3). Die entsprechende Darstellung für die Umlagerungen in Alkohol (Abb. 4) liefert Aktivierungsenergien E_a zwischen 16,3 und 20,3 kcal/Mol bzw. freie Aktivierungsenthalpien ΔG_{30}^\ddagger zwischen 19,7 und 22,3 kcal/Mol.

Lösungsmittelleffekte

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerungen von **1** in aprotischen Lösungsmitteln erwies sich als erstaunlich gering (vgl. vor allem Umsetzungen in Toluol bzw. in Acetonitril, Tab. 1 und Abb. 3). Eine Erklärung kann darin gesucht werden, daß sich die Einflüsse von Polaritätsänderungen des Lösungsmittels auf die die komplexe Konstante k_1' bestimmenden Größen weitgehend kompensieren.

Zur quantitativen Festlegung der Umlagerungsgeschwindigkeiten

Die durch Gl. (5) und Gl. (6) gegebenen Geschwindigkeitsgesetze wurden zunächst empirisch gefunden; es bleibt die Frage nach der Bedeutung der k' -Werte sowie nach der Verträglichkeit der angenommenen Reaktionsfolgen mit diesen Geschwindigkeitsgesetzen.

Es kann zunächst davon ausgegangen werden, daß die Zwischenstufen **2**, **3** und **5** stets in nur sehr geringen Stationärkonzentrationen vorliegen. Das durch Gl. (1) gegebene Gleichgewicht liegt zweifellos weit auf der linken Seite; aus dem durch Gl. (2) gegebenen Gleichgewicht wird **3** durch dessen offenbar rasch verlaufende irreversible Umlagerung abgezogen. Bei den Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln kann das Protonierungsgleichgewicht der Gl. (3) ebenfalls als weit auf der Seite von **1** liegend angenommen werden, und **5** wird durch zwei Konkurrenzreaktionen laufend verbraucht. Das bedingt, daß bei den Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln die Konzentration von protoniertem TAA ebenfalls sehr gering; die von TAA also immer praktisch gleich der Ausgangsbasenkonzentration $[TAA]_0$ sein muß (ähnliche

Überlegungen gelten sinngemäß bei den Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln für $[\text{ROH}]$ und $[\text{RO}^\ominus]$. Die Rearomatisierung von **4** zu **6** spielt kinetisch keine Rolle. Eine rasche vollständige Einstellung aller Gleichgewichte liegt keinesfalls vor; sie würde bei den Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration, bei den in protischen Lösungsmitteln einen praktisch vollständigen Protonenaustausch mit dem Lösungsmittel bedeuten.

Eine weitere Annahme geht davon aus, daß bei der Umlagerung in protischen Lösungsmitteln zunächst Protonierung von **1** eintreten muß [Gl. (3)]. Das entstehende Ionenpaar dissoziiert nun nicht, sondern reagiert entweder in der Rückreaktion der Gl. (3) oder weiter nach Gl. (4); anders formuliert, läßt sich ein Modell annehmen, bei dem die durch Gl. (3) und (4) gegebenen Reaktionsschritte über einen einzigen Übergangszustand verlaufen, in dem etwa gleichzeitig mit der Übertragung des Protons von ROH auf das N-Atom von **1** eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom von RO . . . H und einem Methyl-H-Atom eintritt. Ist **3** gebildet, so steht in der Nähe kein RO^\ominus für eine Weiterreaktion gemäß Gl. (2) zur Verfügung. Durchaus ähnliche Überlegungen lassen sich auch für die Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln anstellen, bei denen der erste Schritt jedenfalls gemäß Gl. (1) erfolgt. Das Resultat dieser Überlegungen ist, daß bei den Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln Reaktionen gemäß Gl. (1) und (2), in aprotischen Lösungsmitteln solche gemäß Gl. (3) und (4) keine Rolle spielen.

Durch Ansatz der Stationärbedingungen $d[2]/dt = 0$ und $d[3]/dt = 0$ läßt sich für die Geschwindigkeit der Bildung von **6** bei den Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln dann folgender Ausdruck gewinnen:

$$\frac{d[6]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [1] [T\ddot{A}A]_0}{\frac{k_{-1}}{k_2} (k_3 + k_{-2} [T\ddot{A}A]_0) + k_3} \quad (7)$$

Die proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[T\ddot{A}A]_0$ weist darauf hin, daß im Nenner das Glied $k_{-2} \cdot [T\ddot{A}A]_0$ gegenüber k_3 vernachlässigt werden kann; andernfalls müßte die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem $[T\ddot{A}A]_0$ immer weniger ansteigen. Gl. (7) vereinfacht sich damit zur empirisch gefundenen Gl. (5); k_1' stellt darin eine komplizierter zusammengesetzte, aber für eine quantitative Beschreibung eben doch brauchbare Konstante dar, welche (da $k_{-1}/k_2 \gg 1$ angenommen werden kann) angenähert gleich $K_1 \cdot k_2$ ist. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wird demnach im wesentlichen bestimmt von der Lage des Gleichgewichts der Gl. (1) und von der Geschwindigkeit der Protonierung am Stickstoffatom.

Durchaus analoge Überlegungen führen bei den nach Gl. (3) und (4) verlaufenden Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln zu einem Ausdruck, der Gl. (7) analog ist. Ohne weitere Vereinfachung ergibt sich dann daraus die empirisch gefundene Gl. (6), da in diesem Fall die in die Gleichung eingehende Konzentration an BH^{\oplus} (= Konzentration des überschüssigen Lösungsmittels) für alle Umlagerungen praktisch gleich und konstant ist.

Bei den Umlagerungen in aprotischen Lösungsmitteln ist [1] gleich $[1]_0 - [6]$, da die Konzentrationen sämtlicher Zwischenstufen (2, 3, 4) vernachlässigbar gering bleiben. Bei den Umlagerungen in protischen Lösungsmitteln muß die schon erwähnte Nebenreaktion berücksichtigt werden. Im nächsten Abschnitt diskutierte Hinweise deuten darauf hin, daß 6 und das Nebenprodukt 7 aus der gemeinsamen Zwischenstufe 5 entstehen. Es kann angenommen werden, daß das (mittels der gewählten Analysenmethoden nicht bestimmbare) Verhältnis $[7]/[6]$ in jedem Augenblick der Reaktion gleich bleibt und immer dem (bestimmbaren) Verhältnis der Endwerte nach vollständigem Ablauf der Reaktion, $[7]_{\infty}/[6]_{\infty}$, entspricht. [1] ist dann, da [3] und [5] wieder vernachlässigbar sind, aus $[1]_0$, [6] und $[7]_{\infty}/[6]_{\infty}$ bestimmbar; Gl. (5) geht damit über in Gl. (8):

$$\frac{d[6]}{dt} = k_2' ([1]_0 - k'' [6])$$

wobei k'' gleich $1 + [7]_{\infty}/[6]_{\infty}$ ist.

Die Bildung des Nebenprodukts 7

Die Endausbeuten an 7 (Tab. 2) lassen dreierlei erkennen:

- a) Elektronenanziehende Substituenten erhöhen die Ausbeuten an 7,
- b) Erniedrigung der Reaktionstemperatur erhöht sie ebenfalls,
- c) bei Deuterierung der S-Methylgruppen wird ebenfalls mehr 7 gebildet (vgl. Tab. 2, Vers. 38—40 bzw. 51—53).

Das letzterwähnte Ergebnis beweist jedenfalls, daß 7 aus einer Zwischenstufe (nämlich 5) gebildet wird, die vor dem Deprotonierungsschritt [Gl. (4)] entsteht. Daß bei der Reaktion in H_2O (Vers. 42) mehr 7 entsteht als bei der in Alkohol (Vers. 38), kann so erklärt werden, daß die beiden Gleichgewichte [Gl. (3) und (4)] infolge der höheren Acidität von H_2O in Richtung der Bildung von 5 verschoben sind, wodurch die Nebenreaktion gefördert wird.

Alle Ergebnisse stehen mit der Annahme in Einklang, daß die Nebenreaktion eine nukleophile, praktisch irreversible Verdrängung eines Anilinrests aus 5 durch Alkohol (oder Alkoholat) darstellt [Gl. (5)].

Bei elektronenanziehenden Substituenten ist diese Substitution am Sulfonium-Schwefelatom wesentlich erleichtert. Diese Substitution erfordert vermutlich eine geringere Aktivierungsenergie als die Deprotonierung. Da im Übergangszustand gleichzeitig mit der Lockerung der N—S-Bindung eine zweite N—H-Bindung geknüpft werden muß, damit der Rest als RNH₂ (7) austreten kann, ist diese Substitution möglicherweise mit einem relativ hohen negativen Entropieanteil belastet, was den beobachteten Temperatureffekt erklären könnte.

Schlußbetrachtungen

Als wesentlichstes Ergebnis wird die experimentelle Bestätigung betrachtet, daß die Umlagerung des intermediären Ylids 3 ein bei milden Bedingungen rasch ablaufender Prozeß ist. Daß N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide überhaupt in guten Ausbeuten isoliert werden können, ist darauf zurückzuführen, daß die für ihre Umlagerung unbedingt notwendige Protonierung am N unter den Synthesebedingungen (überschüssige Base!) weitgehend behindert ist. Für die Umlagerung der als Zwischenstufen bei Methylthiomethylierungen von Phenolen geforderten Phenoxydimethylsulfoniumionen ist eine solche Protonierung nicht notwendig. Ein Versuch, diese Zwischenstufen darzustellen, erscheint überhaupt nur dann aussichtsreich, wenn es gelingt, sie in Abwesenheit von Basen und stark basischen Anionen zu erzeugen.

Die rasche sigmatrope Umlagerung von 3 wirft die Frage auf, ob es möglich ist, ausgehend von optisch aktiven Sulfoxiden optisch aktive Cyclohexadienone (-dienimine) zu erhalten, was einer Übertragung der Asymmetrie vom S-Atom auf das o-C-Atom entsprechen würde. Entsprechende Versuche sind im Gange.

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

Experimenteller Teil

Neue Sulfimide: N-4-Cyanophenyl- bzw. N-4-Methoxycarbonylphenyl-S,S-dimethylsulfimid (1; R = 4-CN bzw. 4-COOCH₃) wurden nach früher beschriebenen Methoden³ dargestellt¹¹ (Reaktionszeit mehr als 12 Stdn.). Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte über die *Pikrate* (Darstellung s. u.). Ausb. an reinem *Pikrat* (umkrist. aus Aceton): 41% (R = 4-CN) bzw. 55% (R = 4-COOCH₃). Schmp. der reinen Sulfimide 1: R = 4-CN: 108—112°; R = 4-COOCH₃: 76—78°.

NMR-Spektren (CDCl₃): 4-CN-1: 2,72 ppm (6 H), 6,78—7,50 ppm (4 H). 4-COOCH₃-1: 2,60 ppm (6 H), 3,81 ppm (3 H), 6,7—7,85 ppm (4 H).

Neue Umlagerungsprodukte (6): **1** (R = 4-CN bzw. 4-COOCH₃) wurde 30 Min. in siedendem Alkohol erhitzt. Gleichzeitig entstehendes **7** (R = 4-CN bzw. 4-COOCH₃) wurde durch Säulenchromatographie bzw. präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck; Benzol bzw. CHCl₃) abgetrennt.

Schmp.: **6**, R = 4-CN: 88—89,5° (Benzol/Hexan); R = 4-COOCH₃: 86—88° (Benzol/Hexan).

NMR-Spektren (CDCl₃): 4-CN-**6**: 2,05 ppm (3 H), 3,73 ppm (2 H), 4,75 ppm (breit; 2 H), 6,74—7,6 ppm (3 H); 4-COOCH₃-**6**: 2,00 ppm (3 H), 3,75 ppm (2 H), 3,91 ppm (3 H), 4,65 ppm (breit; 2 H), 6,7—8,0 ppm (3 H).

4-CN-**6**: C₉H₁₀N₂S. Ber. C 60,65, H 5,66, S 17,99.
Gef. C 60,78, H 5,60, S 17,92.

4-COOCH₃-**6**: C₁₀H₁₃NO₂S. Ber. C 56,85, H 6,20, S 15,18.
Gef. C 57,13, H 6,16, S 15,21.

Pikrate: Äther. Lösungen der Rohsulfimide wurden zu gesätt. Lösungen von Pikrinsäure in Äther gegossen. Umkrist. aus Aceton oder Aceton—Äther.

Schmp. der Pikrate:

1 : R = H:	128—130°	R = CN:	184—185°
R = CH ₃ O:	117—121° (Zers.)	R = COOCH ₃ :	177—179°
R = CH ₃ :	165—167°	R = NO ₂ :	155—165° (Zers.)
R = Cl:	160—162°		

Freisetzung der Sulfimide aus ihren Pikraten: 10 g Pikrat, 2,1 g KOH und 10 ml H₂O wurden in 150 ml Äther heftig gerührt. Nach 5—10 Min. wurde abgegossen, die äther. Lösung über überschüss. fester KOH bis zur weitgehenden Entfärbung heftig gerührt. Das ursprüngliche Pikrat—KOH-Gemisch wurde mit frischem Äther durchgerührt, und der ganze Vorgang wurde so lange wiederholt, bis alles **1** extrahiert war (Dünnschichtchromatographie; Laufmittel CHCl₃/TAA 100:1). Die Ätherlösungen wurden durch einen mit Na₂SO₄ überschichteten Wattebausch filtriert, schonend (zuletzt im Vak.) eingengt; die meist schon jetzt kristallisierenden Rückstände wurden bei Zimmertemp. in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und bei —20° kristallisiert. Nähere Angaben zur Kristallisation: etwa 3 g 4-CH₃-**1** aus 80 ml Hexan/Benzol (3:1); etwa 3,5 g 4-CH₃O-**1** aus 100 ml Hexan/Benzol (1:1); 4-Cl-**1** aus wenig Äther (nach Beginn der Krist. etwa gleiches Vol. Hexan zufügen); 4-CN-**1** und 4-COOCH₃-**1** aus Äther; 4-NO₂-**1** aus Dioxan (ohne Reinigung über Pikrat). Unsubstituiertes **1** (R = H) schmilzt unterhalb Zimmertemp.

Die hygroskopischen Produkte **1** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem NS-Filterkolben gesammelt; Lösungsmittelreste wurden durch Evakuieren (10⁻¹ Torr) entfernt. 4-CH₃O-**1** und 4-CH₃-**1** wurden gleich im verschlossenen Filterkolben eingewogen, mit mehreren Portionen (2 ml) CH₂Cl₂ in das Reaktionsgefäß für die Umlagerungen gespült und vom Lösungsmittel wieder durch Evakuieren befreit.

Schmp. reiner Sulfimide (**1**): 4-CH₃O-**1**: 44—45°; 4-CH₃-**1**: 40—45°; 4-Cl-**1**: 66—67°. Ausb. (bezogen auf Pikrat als Ausgangsmaterial): 4-CH₃O-**1**: 54—65%; 4-CH₃-**1**: 60—70%; 4-Cl-**1**: 80%; 4-CN-**1**: 82%; 4-COOCH₃-**1**: 51%.

N-4-Chlorphenyl-S,S-d₆-dimethylsulfimid: Darstellung wie üblich³. Ansatz: 4 g frisch destill. 4-Chloranilin, 80 ml absol. CHCl₃, 12 g P₂O₅, 4 ml TÄÄ, 10 ml d₆-DMSO (Uvasol Merck; 99% D). Die NMR-Spektren der erhaltenen Produkte (4-Cl-1 und 4-Cl-6) erwiesen die Erhaltung des Deuterierungsgrades.

Lösungsmittel: Triäthylamin (TÄÄ) der Fa. Merck (Sdp. 98—100°); Toluol (p. A. Merck) wurde 4 Stdn. über Na-Draht gekocht und destilliert; Dioxan wurde einige Tage über KOH getrocknet und dann fraktioniert (Sdp. 101°); CH₃CN wurde mehrmals über P₂O₅ und anschließend über K₂CO₃ gekocht und fraktioniert (Sdp. 81—82°); Äthylalkohol wurde über CaO und schließlich über Molekularsieb 3 A getrocknet.

Kinetische Versuche: Ein 100 ml Zweihalskolben (Rückflußkühler, Innentemperaturmessung, magnet. Rührung) mit dem eingewogenen Sulfimid 1 wurde in ein thermostatisiertes Glycerinbad getaucht, und die vorgesehene Menge vor-thermostatisiertes Lösungsmittel, welches im Falle einer Umlagerung in einem aprotischen Lösungsmittel bereits die entsprechende Menge TÄÄ enthielt, wurde dazugegeben. Meßproben wurden mit einer 2-ml-Pipette entnommen und in einem 25 ml NS-Erlenmeyerkolben mit 8 ml einer Lösung von 10 ml konz. HCl in 90 ml CH₃OH kräftig durchgeschüttelt (im Falle von 4-NO₂-1 unter kurzem Erwärmen), quantit. in einen Scheidetrichter gespült (Nachwaschen mit 2 ml CH₃OH und 3mal 10 ml H₂O), auf pH = 14 gebracht (10 N-NaOH) und mit 3mal 10 ml CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden eingengt und in einen 10-ml-Meßkolben übergeführt.

Gaschromatographische Messungen: Gerät Fraktometer F6 von Perkin-Elmer; Säule: 2 m, innerer Durchmesser 3 mm, Trägermaterial Anakrom ABS 60/70 mesh (Analabs); stationäre Phase: XE 60 (nitrile silicone rubber), 5% bei 4-CH₃O-, 4-CH₃- und 4-Cl-Derivaten, 2% bei 4-CN- und 4-COOCH₃-Derivaten; SE 30 Silikongummi (15% auf Anakrom ABS) bei 4-NO₂-Derivaten. Trägergas N₂, Strömung 40—45 ml/Min., Eingangsdruck 0,8—0,9 Atm.; FID. Säulentemperatur: 130° (4-CH₃-Derivate); 150° (4-CH₃O-); 190° (4-Cl-); 210° (4-COOCH₃-); 230° (4-CN-); 260° (4-NO₂-). Innerer Standard der Meßlösungen: 2,4,6-Tri-tert. butylphenol bei Messungen der 4-CH₃-Derivate, 4-CH₃-6 bei 4-CH₃O-, 4-Cl- und 4-COOCH₃-Derivaten; 4-Cl-6 bei 4-CN- und 4-CN-7 bei 4-NO₂-Derivaten. Eichkurven wurden vor jeder Messung kontrolliert bzw. neu erstellt.

Umlagerungen in Gegenwart von D₂O: Die Reaktionslösungen wurden entweder im Vak. eingedampft oder mit CH₂Cl₂ mehrmals extrahiert. Die Produktgemische wurden im Hochvak. im liegenden Rohr sublimiert (80°, 0,001 Torr) und so getrennt. Vor der massenspektrometrischen Untersuchung wurde ggf. noch in der Aminogruppe vorhandenes Deuterium durch Behandlung mit wäbr. HCl ausgetauscht. Analog wurden auch die Produkte der Versuche Nr. 51—53 getrennt und untersucht.

Massenspektren: Über die Massenspektren von 1 wird an anderer Stelle kurz berichtet werden. Der Deuteriumgehalt des Produktes 6 aus Vers. 41 wurde durch Vergleich des M + 1-Peaks mit dem von undeuteriertem 6 errechnet (M + 2 braucht nicht mehr berücksichtigt zu werden). Die Produkte aus den Vers. 51—53 wurden in ähnlicher Weise analysiert.

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. A. Nikiforov, die NMR-Spektren von Frä. H. Martinek aufgenommen.

Literatur

- ¹ 7. Mitt.: *P. Claus, W. Vycudilik und W. Rieder*, Mh. Chem. **102**, 1571 (1971).
- ² Teile der Ergebnisse über die Umlagerung des N-4-Chlorphenyl-S,S-dimethylsulfimids sind in der Dissertation *W. Rieder*, Univ. Wien (1971), enthalten.
- ³ *P. Claus und W. Vycudilik*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3607; Mh. Chem. **101**, 396, 405 (1970).
- ⁴ *C. R. Häuser, S. W. Kantor und P. H. Weinheimer*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4122 (1951).
- ⁵ *M. G. Burdon und J. G. Moffatt*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4656 (1965); **88**, 5855 (1966); **89**, 4725 (1967).
- ⁷ *V. Rautenstrauch*, Chem. Comm. **1970**, 4.
- ⁸ *R. B. Bates und D. Feld*, Tetrahedron Lett. **1968**, 417.
- ⁹ *W. Kirmse und M. Kapps*, Chem. Ber. **101**, 1004 (1968).
- ¹⁰ *M. Yoshimine und M. J. Hatch*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5831 (1967).
- ¹¹ Die ersten Synthesen von 4-CN-1 und 4-COOCH₃-1 danken wir Herrn Dr. *W. Vycudilik*.