

Ortho*-Formylierung von Anilinen durch Umlagerung von Bis(methylthio)methan-*S*-(*N*-aryl)imiden*

Peter K. Claus*, **Emmerich Jäger¹** und **Alexis Setzer²**

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 21. November 1984. Angenommen 7. Dezember 1984)

Ortho-Formylation of Anilines by Rearrangement of Bis(methylthio)methane-*S*-(*N*-aryl)imides

By reaction of anilines with dithioacetals of formaldehyde [in particular, with bis(methylthio)methane] and *tert.*butylhypochlorite the corresponding intermediate mono-sulfimides are formed which rearrange easily—after addition of triethylamine—to yield dithioacetals **5** of *o*-amino benzaldehydes.

(Keywords: Sulfimides; Dithioacetals; Sigmatropic rearrangement)

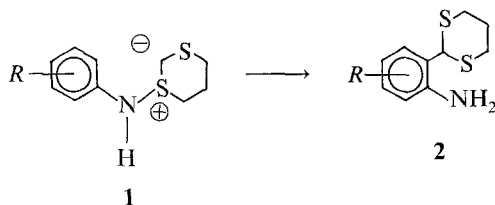
Einleitung

o-Aminobenzaldehyde sind — im Vergleich zu ihrer einfachen Struktur, ihrer langen Bekanntheit und ihrer Bedeutung als difunktionelle Derivate für Heterozyklen-Synthesen — synthetisch nach allgemein anwendbaren Methoden nur beschränkt zugänglich und auch mit einfacher Substitution wenig beschrieben. Die Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyden³ bzw. die Oxidation von *o*-Toluidinen⁴ stellen schon hinsichtlich der Ausgangsmaterialien keine allgemeinen Methoden dar. Eine neuere Methode zur *o*-Formylierung von Anilinen führt zu *o*-Alkylaminobenzaldehyden⁵.

Vor einiger Zeit haben *Gassman*⁶ und wir^{7,8} voneinander unabhängig über die Umlagerung von *N*-Aryl-azasulfonium-Salzen bzw. 1-*N*-Arylimiden berichtet, die sich vom 1,3-Dithian ableiten. Der Schlüsselschritt stellt eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung intermediärer Azasulfonium-Ylide **1** zu 2-(2'-Aminophenyl)-1,3-dithianen **2** dar (Schema 1).

** Herrn emer. o. Univ. Prof. Dr. O. Hromatka zum 80. Geburtstag gewidmet.

Schema 1



Verbindungen **2** stellen als Dithioacetale geschützte *o*-Aminobenzaldehyde dar, die daraus nach *N*-Acetylierung durch Hg-katalysierte Hydrolyse freigesetzt werden können⁶. Die Umlagerung erfolgt — bedingt durch den Reaktionsmechanismus — sehr selektiv ausschließlich zu den *ortho*-Produkten. Der Schutz der Formylgruppe durch Dithioacetalisierung erweist sich als beträchtlicher Vorteil, da freie *o*-Aminobenzaldehyde zu sehr leichter Selbstkondensation neigen^{9,10}.

Wir haben in der Folge die Umlagerung von 1,3-Dithian-1-*N*-arylimiden — u. a. auch hinsichtlich der Stereochemie — näher untersucht¹¹. Folgende qualitative Beobachtungen ergaben sich:

a) Die Umlagerung von 1,3-Dithian-1-*N*-arylimiden erfolgt etwas rascher als die von *S,S*-Dimethyl-*N*-aryl-sulfimiden¹², aber wesentlich leichter als die von Thian-1-*N*-arylimiden¹³.

b) 1,3-Dithian-1-*N*-arylimide mit axial orientierter S=N-Bindung werden bereits in Lösung bei Raumtemperatur rasch umgelagert.

Sulfimide, welche sich von 1,3-Dithia-Systemen ableiten, werden offensichtlich infolge der höheren Acidität von Wasserstoffen der an die S-Atome gebundenen Methylene-Gruppe wesentlich leichter umgelagert (bei Umlagerungen von *S,S*-Dimethylsulfimiden stellt jedenfalls der eigentliche Umlagerungsschritt, die Umlagerung des Azasulfonium-Ylids (analog zu Schema 1) nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar¹²]; cyclische Sulfimide hingegen erfordern im Vergleich zu offenkettigen Derivaten höhere Reaktionstemperaturen bzw. längere Reaktionszeiten¹³ (es kann vermutet werden, daß bei cyclischen Derivaten der eigentliche Umlagerungsschritt infolge der erhöhten Schwierigkeit bei der Bildung des cyclischen Übergangszustandes geschwindigkeitsbestimmend wird).

Wir versuchten in der Folge, die Ergebnisse früherer Arbeiten^{6–8} durch Einsatz von Sulfimiden offenkettiger 1,3-Dithia-Systeme zu verbessern.

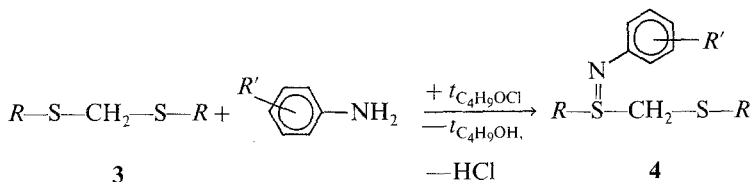
Ergebnisse und Diskussion

Durch Reaktionen von offenkettigen Dithioacetalen **3** des Formaldehyds mit Anilinen und *tert.*Butylhypochlorit stellten wir nach einer bewährten Vorgangsweise⁸ eine Reihe von Sulfimiden **4** dar (Schema 2).

Die Auswahl der Substituenten *R* mußte berücksichtigen, daß die Anwesenheit von β -Wasserstoffen in Produkten **4** zu leichter Cycloelimi-

nierung von Sulfensäureaniliden unter Bildung entsprechender Alkene führt¹⁴; wir beschränkten uns daher auf Umsetzungen von **3** mit $R = \text{CH}_3$, C_6H_5 bzw. C_6H_{11} (Cyclohexyl-; der Einbau eines Cycloalkyl-Restes sollte auch hier zu einer erhöhten Stabilität infolge einer behinderten Cycloelimierung führen).

Schema 2



Die Umsetzung mit Bis(phenylthio)methan (**3**, $R = \text{C}_6\text{H}_5$) führte zu tief dunkelvioletten, sich rasch verändernden Lösungen, deren Aufarbeitung größere Mengen an Diphenyldisulfid ergab. Bei Verwendung von NH_3 als Base (zur Deprotonierung intermediärer Azasulfonium-Salze) zeigte das ^1H -NMR-Spektrum einer nach rascher Aufarbeitung und Spektrenaufnahme erhaltenen Lösung des Rohgemisches ein Singlett bei 4.4 ppm, das der Methylen-Gruppe eines Sulfimids **4** zugeschrieben wird und beim Stehen der Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden verschwand. Chromatographische Aufarbeitung eines aus **3** und *p*-Chloranilin erhaltenen Reaktionsgemisches ergab 78% Diphenyldisulfid sowie 16.6% eines Umlagerungsproduktes **5**. Die Umsetzung führt offensichtlich über S-Radikal-Kationen, und es überwiegt die übliche Umwandlung zu Diphenyldisulfid (siehe dazu¹⁵) gegenüber der Knüpfung einer S—N-Bindung.

Umsetzungen mit Bis(methylthio)methan (**3**, $R = \text{CH}_3$) ergaben in allen Fällen Reaktions-Lösungen, in welchen bei rascher Aufarbeitung die in zumeist hoher Ausbeute gebildeten Sulfimide **4** ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können (Tab. 1). In Lösung besitzen die meisten Sulfimide **4** bei Raumtemperatur nur eine Lebensdauer von einigen Stunden. Analoge Beobachtungen wurden bei Umsetzungen mit Bis(cyclohexylthio)methan (**3**, $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$) gemacht. In reiner Form isolierbar sind jeweils nur Derivate mit starken Elektronenakzeptor-Substituenten am aromatischen Ring des N-Aryl-Rests. Zum Vergleich wurde auch das kristalline Bis(cyclohexylthio)methan-mono-*S*-(*N*-tosyl)-imid (**4**, $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$, *N*-Tosyl anstatt *N*-Aryl) dargestellt.

Die ^1H -NMR-Spektren von Sulfimiden **4** sind durch die zumeist als Singulett (in wenigen Fällen als AB-System mit $J = 14\text{--}15\text{ Hz}$) auftretenden Signale der Methylen-Gruppen bei 3.7—4.09 ppm charakterisiert (bei AB-Systemen: Verschiebung des Signalzentrums). Die Signale der *S*-Methyl-Gruppen von Bis(me-

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten intermediärer Sulfinamide **4** (δ, ppm; CDCl₃; TMS)

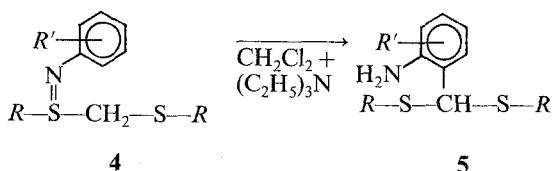
Sulfinamid 4		Protonen-Signale; ppm			
R	R'	RS—	R— $\overset{\text{N}}{\parallel}{\text{S}}$ —	—SCH ₂ S—	Sonstige
CH ₃	H	2.31	2.73	3.70	6.5—7.4
CH ₃	2-CH ₃	2.28	2.72	3.71	2.23; 6.5—7.3
CH ₃	3-CH ₃	2.33	2.82	3.83	2.23; 6.3—7.3
CH ₃	4-CH ₃	2.30	2.73	3.70	2.23; 6.4—7.1
CH ₃	2- ¹³ C ₄ H ₉	2.30	2.73	3.72	1.47; 6.5—7.3
CH ₃	2-F	2.30	2.77	3.75	6.5—7.2
CH ₃	4-F	2.32	2.75	3.70	6.6—7.1
CH ₃	2-Cl	2.33	2.78	3.78	6.4—7.3
CH ₃	3-Cl	2.33	2.77	3.73	6.4—7.3
CH ₃	4-Cl	2.25	2.73	3.73	6.7—7.2
CH ₃	4-Br	2.28	2.73	3.70	6.7—7.3
CH ₃	4-CH ₃ O	2.32	2.75	3.77	3.73; 6.6—7.0
CH ₃	4-CH ₃ OCO	2.33	2.78	3.80	3.82; 6.6—7.7
CH ₃	4-CN	2.33	2.80	3.83	6.6—7.6
CH ₃	4-NO ₂	2.35	2.86	3.92	6.7—8.1
CH ₃	2-Pyridyl ^a	2.13	2.80	3.97; 4.15 ^b	6.3—8.2
CH ₃	2-Naphthyl ^a	2.20	2.68	3.73	6.6—7.8
CH ₃	1-(4-Chlornaphthyl) ^a	2.20	2.68	3.72	6.5—7.7
C ₆ H ₁₁	H			c	
C ₆ H ₁₁	4-Cl			c	
C ₆ H ₁₁	3-CH ₃		d	3.74; 3.94 ^b	d
C ₆ H ₁₁	4-CN		1.0—3.4	3.78; 4.01 ^b	6.8—7.4
C ₆ H ₁₁	4-NO ₂		1.0—3.45	3.93; 4.16 ^b	6.8—8.1
C ₆ H ₁₁	2-Pyridyl ^a		1.0—3.5	4.09	6.3—8.1
C ₆ H ₁₁	Tosyl ^a		1.0—3.4	3.79; 4.07 ^c	2.42; 7.25—8.0

^a N-Substituent (an Stelle der Aryl-Gruppe in **4**).^b AB, *J* = 14 Hz.^c Sulfinamid wurde ohne Aufnahme eines Spektrums zu **5** umgelagert.^d Signale überlagert von Signalen bereits gebildeten Umlagerungsprodukts **5**.^e AB, *J* = 15 Hz.

thylthio)methan-*S*-imiden (**4**, *R* = CH₃) liegen bei 2.13—2.35 ppm (CH₃ am Sulfid-*S*-Atom) bzw. 2.68—2.86 ppm (CH₃ am Sulfinamid-*S*-Atom).

Die thermische Umwandlung von Sulfinamiden **4** ist temperaturabhängig: bei Zusatz von Base (Triethylamin) zur Reaktionslösung und Stehenlassen der Lösung bei etwa 0° verläuft die Umwandlung weitgehend im Sinne der [2.3]-sigmatropen Umlagerung zu Produkten **5** (Schema 3); bei höheren Temperaturen treten zunehmend andere Zersetzungsreaktionen auf, die zu vermehrter Rückbildung von Ausgangsanilin und anderen, unidentifizierten Spaltprodukten führen.

Schema 3



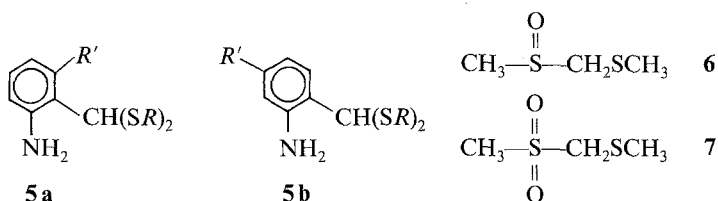
Die zum Teil öligen, zum Teil aber bereits ohne weitere Reinigung kristallisierenden Rohprodukte **5** ($R = \text{CH}_3$) sind nach NMR-spektroskopischer Analyse zu etwa 90% rein. Die weitere Reinigung kann — oft unter beträchtlichen Ausbeuteverlusten — durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie erfolgen. Für viele Zwecke der Weiterverwendung sollte die Reinheit der Rohprodukte ausreichend sein, da die Verunreinigungen im wesentlichen aus dem Ausgangs-Anilin und Zersetzungsprodukten des sulfidischen Restes bestehen. Keines der Produkte **5** ($R = \text{C}_6\text{H}_{11}$) konnte kristallin erhalten werden; da hier die säulenchromatographische Reinigung besonders verlustreich verlief, waren die Ausbeuten an auch nach Chromatographie nur mäßig reinen Produkten **5** unbefriedigend. Zum Zwecke der Darstellung geschützter *o*-Aminobenzaldehyde (**5**) ist demnach der Einsatz von Bis(methylthio)methan (**3**, $R = \text{CH}_3$), vorzuziehen.

Schwierigkeiten bereitet die Umlagerung von Sulfimiden **4** mit starken Elektronenakzeptor-Substituenten im *N*-Aryl-Ring. So ist etwa **4** ($R = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $R' = p\text{-CN}$) nach 6tägigem Stehen einer Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ bei Raumtemperatur völlig unverändert, während die meisten anderen Sulfimide **4** bei diesen Bedingungen bereits nach wenigen Stunden völlig umgesetzt sind: längeres Erhitzen unter Rückfluß bewirkt zwar teilweise Umlagerung, jedoch entstehen bei diesen Bedingungen zunehmend Neben-(Zersetzungs-)produkte, welche die Reinigung des Umlagerungsproduktes stark erschweren (**4**, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CN}$, ist hingegen nach 4tägigem Stehen der Lösung bei Raumtemperatur weitgehend umgelagert). Ähnlich schwierig verläuft die Umlagerung von *N*-2-Pyridyl- sowie vor allem von *N*-*p*-Nitrophenyl-imiden **4**.

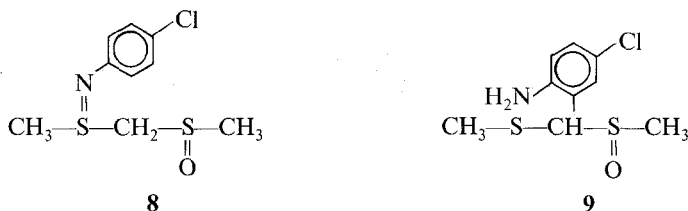
Die Umlagerung von *o*-substituierten Derivaten **4** (R' ortho zur Stickstoff-Funktion) erfolgt deutlich langsamer und mit geringeren Ausbeuten an **5** als die entsprechender *p*-Verbindungen: es wurde jedoch eine zu geringe Anzahl von Beispielen (sie beschränkt sich auf $R' = \text{CH}_3$, Cl und F) untersucht, so daß keine Aussagen über die Ursache dieser Beobachtung gemacht werden können.

Die Umlagerung *m*-substituierter Derivate **4** zeigt praktisch keine Selektivität: die beiden möglichen Isomeren **5a** und **5b** werden (unabhängig davon, ob $R = \text{CH}_3$ oder C_6H_{11} ist) in einem Verhältnis von etwa 1 : 1 erhalten. Diese Isomeren-Gemische sind einfach nicht ohne weiteres trennbar. Partielle Trennungen wurden durch präparative Dünnschicht-

Chromatographie oder durch Säulenchromatographie erreicht. Bei TLC-Trennung der Isomeren **5**, $R = \text{CH}_3$ und $R' = \text{Cl}$, zeigte **5a** den höheren R_F -Wert, während bei säulenchromatographischer Trennung der Isomeren **5**, $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$ und $R' = \text{CH}_3$, **5b** rascher eluiert wurde.



Es wurde versucht, die Umlagerungsgeschwindigkeiten durch Erhöhung der CH-Acidität der Methylengruppe zu steigern, indem die Akzeptorwirkung einer Methylthio-Gruppe durch Oxidation erhöht wurde. Beim Umsatz von *p*-Chloranilin mit Methyl-(methylsulfinyl)-methyl-sulfid **6** konnte die Bildung eines Sulfinids **8** nicht nachgewiesen werden; chromatographische Aufarbeitung des Produktgemisches lieferte 15% eines nichtkristallisierenden Produkts, dem die erwartete Struktur **9** zugeordnet wird. Die Bildung von **9** ist jedoch von mehreren Nebenprodukten begleitet. Analoge Umsetzungen mit **7** blieben erfolglos. **7** wird selbst bei Umsatz mit Chloramin-*T* in CH_3CN bei erhöhten Reaktionstemperaturen nicht nennenswert angegriffen.



Die Produkte **5** können nach bekannten Verfahren (siehe z. B. bei ⁶) in *o*-Aminobenzaldehyde übergeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das hier beschriebene Verfahren zur *o*-Formylierung von Anilinen eine Reihe von Vorzügen (auch gegenüber der bisher beschriebenen Dithian-Methode^{6,7}), aber auch einige Beschränkungen aufweist. Die Vorzüge liegen in dem billigen und leicht zugänglichen Formylierungs-Reagens [Bis(methylthio)methan gegenüber 1,3-Dithian], in einem experimentell sehr einfachen und praktisch einstufigen Verfahren, in gegenüber dem Dithian-Verfahren höheren Ausbeuten, in der einfachen Isolierung von Rohprodukten, welche wahrscheinlich oft Folgereaktionen ohne weitere Reinigung erlauben sollten, sowie in der einfach zu entfernenden Formyl-Schutzgruppe der Produkte **5**. Die Zuversicht, damit eine allgemeine Methode

entwickelt zu haben, welche ebenso auf *ortho*- und *meta*-substituierte Aniline sowie auf heterocyclische Amine anwendbar sein sollte, wie sie noch in⁶ geäußert wurde, muß hingegen eingeschränkt werden.

Dank

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2998) sowie aus Mitteln der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Säulenchromatographie von Produkten **5** auf Kieselgel 60 (Fa. Merck; Korngröße 0.163—0.200 mm) mit trockenem CHCl_3 als Elutionsmittel. Präparative Dünnschicht-Chromatographie auf selbstbereiteten, mit Kieselgel 60 PF 254 (Art. 7747 der Fa. Merck) belegten Platten und CHCl_3 als Laufmittel. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian-EM-360-Spektrometer (60 MHz) aufgenommen (CDCl_3 ; *TMS*). Schmelzpunkte wurden auf einem *Kofler*-Mikroheiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden im Labor für Mikroanalyse, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien (Leitung: Dr. J. Zak), durchgeführt.

Ausgangsmaterialien: Aniline wurden jeweils durch Vakuumdestillation oder Kristallisation gereinigt. Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: *Tert.*Butylhypochlorit¹⁶, Bis(methylthio)methan¹⁷, Bis(phenylthio)methan¹⁸, Bis(cyclohexylthio)methan¹⁹, Methyl-(methylsulfonyl)-methylsulfid²⁰.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Anilinen mit Bis(methylthio)methan 3 ($R = \text{CH}_3$) und tert. Butylhypochlorit mit anschließender Umlagerung zu Produkten 5

Äquimolare Mengen von Anilin und Bis(methylthio)methan wurden in absol. CH_2Cl_2 gelöst (40—150 ml/10 mmol) und bei -70° tropfenweise mit der in wenig absol. CH_2Cl_2 gelösten äquimolaren Menge *tert.*Butylhypochlorit versetzt, wobei die Reaktionsmischung gut gerührt wurde. Nach Beendigung des Zutropfens wird eine weitere Stunde bei -70° gerührt. Anschließend wurden 5—10 ml Triethylamin zugetröpft, und die Reaktionsmischung wurde entweder im Kühlschrank ($+2^\circ$) oder, falls erforderlich, bei Raumtemperatur einige Stunden, bei geringer Reaktivität mehrere Tage (siehe Tab. 2) aufbewahrt. Dann wurde die Lösung einmal mit H_2O extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Rohausbeuten an Produkten **5** wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt, wobei Anisol, *tert.*Butanol oder Oxalsäuredimethylester als innerer Standard zugefügt wurde (Tab. 2). Für die Elementaranalyse wurden die Produkte **5** chromatographisch (präparative Dünnschichtchromatographie oder Säulenchromatographie) gereinigt und anschließend — bei Vorliegen kristalliner Produkte — aus *n*-Hexan kristallisiert. Von allen kristallinen Produkten wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

Kristallin isolierte Sulfimide 4

Nach Extraktion der Reaktionslösung mit H_2O und Einengen der getrockneten Lösung konnten folgende Produkte **4** durch Kristallisation erhalten werden:

Tabelle 2.

<i>R</i>	<i>R'</i>	Reaktionszeit ^a	Reaktions-temperatur
CH ₃	H	4	+ 2
CH ₃	2-CH ₃	4	+ 2
CH ₃	3-CH ₃	12	+ 2
CH ₃	4-CH ₃	4	+ 2
CH ₃	2-C ₄ H ₉	5d	+ 2
CH ₃	2-F	5d	+ 2
CH ₃	4-F	4	+ 2
CH ₃	2-Cl	14d	+ 2
CH ₃	3-Cl	3d	+ 2
CH ₃	4-Cl	4	+ 2
CH ₃	4-Br	4	+ 2
CH ₃	4-CH ₃ O	4	+ 2
CH ₃	4-CH ₃ OCO	10d	+ 2
CH ₃	4-CN	4d	+ 20—25
CH ₃	4-NO ₂		
CH ₃	2-Pyridyl ^g		
CH ₃	2-Naphthyl ^g		
CH ₃	1-(4-Chlornaphthyl) ^g	2 d	+ 20—25
C ₆ H ₁₁	H	14	—20
C ₆ H ₁₁	4-Cl	14	—20
C ₆ H ₁₁	3-CH ₃	14	—20
C ₆ H ₁₁	4-CN		
C ₆ H ₁₁	4-NO ₂		
C ₆ H ₁₁	2-Pyridyl ^g	4	+ 40

^a Stunden, falls nicht anders vermerkt: d = Tage.

^b ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeuten, unter Verwendung eines inneren Standards (Anisol, *tert.*Butanol oder Oxalsäuredimethylester).

^c Gemisch zweier Isomerer, welche nach unvollständiger chromatographischer Trennung als jeweils durch das andere Isomere verunreinigte Öle erhalten wurden.

^d 1,2,3-substituiertes Isomeres **5 a**.

R = CH₃, *R'* = *p*-Cl, Schmp. unscharf bis 45° (aus CH₂Cl₂/Diethylether); *R* = CH₃, *R'* = *p*-NO₂, Schmp. 87—90° (aus CH₂Cl₂/Diethylether), 50%; *R* = C₆H₁₁, *R'* = *p*-CN, Schmp. 113—116° (aus CHCl₃/Diethylether), 73%; *R* = C₆H₁₁, *R'* = *p*-NO₂, Schmp. 123—125° (aus CHCl₃/Diethylether), 34%; *R* = C₆H₁₁, *N*-Tosyl anstatt *N*-Aryl, hergestellt durch einstündige Umsetzung von **3**, *R* = C₆H₁₁, mit trockenem Chloramin-*T* (10% Überschuß) in CH₃CN bei 0°, Schmp. 119—122°, 89%. Korrekte Elementaranalysen für alle Produkte **4** (mit Ausnahme von **4**, *R* = CH₃, *R'* = CH₃, *R'* = *p*-Cl).

Umlagerungsprodukte 5

Ausbeute ^b	Schmp.	R	¹ H-NMR-Signale	
			—CH(SR) ₂	Sonstige
80	51.5—54	2.06	4.90	4.10; 6.6—7.4
40	27—29	2.00	4.92	2.10; 4.07; 6.6—7.4
45 ^c	c	2.10	5.33	2.30; 4.40; 6.3—7.3 ^d
		2.05	4.88	2.23; 4.40; 6.3—7.4 ^e
56	50—51	2.07	4.90	2.18; 3.90; 6.4—7.3
64	60—61.5	2.05	4.99	1.44; 4.34; 6.6—7.4
33	25—27	2.07	4.93	4.20; 6.6—7.3
69	139—140	2.08	4.83	3.90; 6.6—7.3
38	Öl	2.08	4.87	4.57; 6.5—7.4
74 ^c	c	2.15	5.75	4.57; 6.3—7.4 ^d
		2.05	4.88	4.33; 6.3—7.4 ^e
72	38—39	2.06	4.80	4.17; 6.5—7.3
68	70—71	2.08	4.78	4.13; 6.4—7.4
52	46—47.5	2.06	4.90	3.73; 3.80; 6.6—7.0
58	79—81	2.08	4.90	3.87; 4.8; 6.6—7.2
61	101—103	2.07	4.90	5.17; 6.6—7.7
	f			
	f			
35	68—71	2.02	4.95	4.60; 6.5—7.4
36	Öl	1.0—3.2	5.20	4.28; 6.6—7.6
38	Öl	1.0—3.2	5.09	4.29; 6.5—7.5
55	c	1.0—3.0	5.63	2.35; 4.44; 6.4—7.1 ^d
		1.0—3.0	5.15	2.23; 4.20; 6.4—7.4 ^e
	f			
	f			
h	h	1.0—3.0	5.03	5.20; 6.45—8.2

^e 1,2,5-substituiertes Isomeres **5b**.

^f Bildung des Umlagerungsproduktes **5** konnte nicht nachgewiesen bzw. dieses nicht isoliert werden.

^g Aromatisches Ring-System (an Stelle des Aryl-Rings in anderen Produkten **5**).

^h Bildung in nennenswerten Mengen nur spektroskopisch nachgewiesen.

Bis(phenylthio-)(2-amino-5-chlor-)phenyl-methan 5 ($R = C_6H_5$, $R' = p\text{-Cl}$)

Synthese aus *p*-Chloranilin und Bis(phenylthio)methan **3** ($R = C_6H_5$) und Aufarbeitung analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift: 16.6% Rohausbeute nach säulenchromatographischer Isolierung; Schmp. 91—92° (aus *n*-Hexan). ¹H-NMR: 4.09 (breites s, NH₂), 5.47 (s, 1H), 6.5—7.4 (m, 13H). Korrekte Elementaranalyse.

2-Methylthio-methylsulfinyl-methyl-ethyl-4-chlor-anilin 9

Umsetzung von *p*-Chloranilin und Methyl-(methylsulfinyl)-methyl-sulfid **6** mit *tert*-Butylhypochlorit nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift: 15% Rohausbeute nach säulenchromatographischer Isolierung; Öl. ¹H-NMR: 2.37 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 4.34 (breites s, NH₂), 5.26 (s, 1 H), 6.6—7.4 (m, 3 H).

Literatur

- ¹ Teil der Dissertation von *Jäger E.*, „Beiträge zur Chemie hochreaktiver Sulfimide“, Universität Wien, 1980.
- ² Teil der Dissertation von *Setzer A.*, „Über einige Aspekte zur oxidativen Iminierung α -substituierter Sulfide“, Universität Wien, 1982.
- ³ *Smith L. I., Opie J. W.*, Organic Synthesis, Coll. Vol. III, 56 (1955).
- ⁴ *Brown J. J., Newbold G. T.*, J. Chem. Soc. **1952**, 4878.
- ⁵ *Sugasawa T., Hamana H., Toyoda T., Adachi M.*, Synthesis **1979**, 99.
- ⁶ *Gassman P. G., Drewes H. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3002 (1974).
- ⁷ *Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P.*, 6th International Symposium on Organic Sulphur Chemistry, Bangor (Wales), Abstracts Book D 26 (1974).
- ⁸ *Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P., Vilsmaier E.*, Tetrahedron **31**, 505 (1975).
- ⁹ *Seidl F.*, Chem. Ber. **59**, 1894 (1926).
- ¹⁰ *McGeachin S. G.*, Can. J. Chem. **44**, 2323 (1966).
- ¹¹ *Bailer J., Claus P. K., Vierhapper F. W.*, Tetrahedron **36**, 901 (1980).
- ¹² *Claus P., Rieder W.*, Monatsh. Chem. **103**, 1163 (1972).
- ¹³ *Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Bailer J.*, Tetrahedron **35**, 1373 (1979).
- ¹⁴ *Claus P. K., Silbernagel W., Franek W., Rieder W.*, Monatsh. Chem. **116** (1985), im Druck.
- ¹⁵ *Gourcy J., Martigny P., Simonet J., Jeminet G.*, Tetrahedron **37**, 1495 (1981).
- ¹⁶ *Teeter H. M., Bell E. W.*, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, 125 (1963).
- ¹⁷ *Braun M., Seebach D.*, Chem. Ber. **109**, 669 (1976).
- ¹⁸ *Heriott A. W.*, Synthesis **1975**, 447.
- ¹⁹ *Brookes R. F., Cranham J. E., Cummings W. A., Greenwood D., Jackson B. S., Stevenson H. A.*, J. Sci. Food Agr. **8**, 31 (1957); Chem. Abstr. **51**, 9628 h (1957).
- ²⁰ *Ogura K., Suzuki M., Tsuchihashi G.*, Bull. Chem. Soc. Japan **53**, 1414 (1980).