

## **Alkyl- und Arylsulfensäureanilide durch Cycloelimierung von Propen aus N-Aryl-S-isopropyl-sulfimiden**

**Peter K. Claus\*, Waltraud Silbernagel<sup>1</sup>, Walter Franek und Werner Rieder**

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

*(Eingegangen 30. Oktober 1984. Angenommen 16. November 1984)*

*Alkyl- and Arylsulfenilides by Cycloelimination of Propene from N-Aryl-S-isopropyl-sulfimides*

A series of N-aryl-S-isopropyl-S-alkyl- or aryl-sulfimides has been prepared and transformed into alkyl- or arylsulfenilides, respectively, by thermal cycloelimination of propene.

*(Keywords: Sulfimides; Sulfenilides; Thermolysis; Cycloelimination)*

### **Einleitung**

Die Thermolyse von Sulfoxiden führt — zumeist in einer konzertierten oder nahe konzertierten, über einen zyklischen Übergangszustand und stereospezifisch verlaufenden Reaktion — unter Eliminierung von Alkenen zu Sulfensäuren<sup>2–8</sup>. Die oft experimentell einfache Einführung von Sulfoxidfunktionen in komplexe organische Moleküle durch Sulfonylierung und Oxidation ist eine präparativ wertvolle Methode zur Umwandlung von CH-aktivierten Kohlenwasserstoffen (insbesondere von Carbonyl-Verbindungen) in substituierte Alkene geworden<sup>9</sup>. Mit anderer Zielsetzung kann die Reaktion auch zur intermediären Erzeugung instabiler Sulfensäuren eingesetzt werden<sup>4,8–12</sup>, welche nur im Falle starker sterischer Hinderung in Lösung nachweisbar oder sogar isolierbar sind<sup>4,12</sup>. Die bei mildereren Bedingungen verlaufenden Selenoxid-Thermolysen bieten eine präparative Alternative zur Darstellung substituierter Alkene<sup>13</sup>.

Bei unseren Arbeiten über N-Arylsulfimide<sup>14</sup> fiel auf, daß die relative Instabilität einiger Sulfimide offensichtlich auf analoge intramolekulare Cycloeliminierungen unter Ausbildung instabiler Sulfensäureanilide zurückzuführen war<sup>14c,d</sup>, und daß die Eliminierung von Alkenen aus

Sulfimiden allgemein ebenfalls bei milderem Bedingungen verläuft als die aus analogen Sulfoxiden. Wir prüften in der Folge, inwieweit Sulfensäureanilide auf dem Wege einer oxidativen N-Aryliminierung von Sulfiden mit anschließender Cycloelimierung von Alken präparativ zugänglich sind.

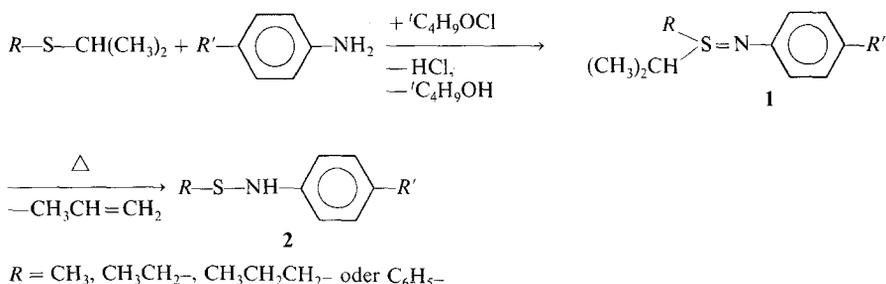
Obwohl in der Literatur zahlreiche Sulfenamide beschrieben wurden<sup>15–20</sup>, unterliegen die bekannten Darstellungsmethoden wegen der oft eingeschränkten Zugänglichkeit und Stabilität von Ausgangsmaterialien (z. B. von entsprechenden Sulfensäurechloriden) und wegen der relativen Instabilität und Reaktivität vieler Sulfenamide (z. B. vieler Amide nichtaromatischer Sulfensäuren) zahlreichen Beschränkungen. Gut zugänglich sind Amide aromatischer Sulfensäuren sowie von sekundären Aminen abgeleitete Sulfenamide, nicht aber Amide aus aliphatischen Sulfensäuren und primären Aminen. Typisch für diese Situation ist etwa, daß die Silbersalz-katalysierte Spaltung von Disulfiden mit Aminen bei Einsatz aromatischer Disulfide und insbesondere bei Einsatz sekundärer Amine sehr gute Erfolge zeigt<sup>21</sup>, bei Umsatz von Dimethyldisulfid mit Piperidin immerhin noch 43% Sulfenamid, mit Anilin jedoch nur noch Spuren des gewünschten Sulfensäureanilids liefert<sup>22</sup>.

Alken-Eliminierungen durch Thermolyse von Sulfimiden wurden gelegentlich berichtet<sup>23–25</sup> und hinsichtlich des Mechanismus untersucht<sup>24</sup>, doch blieb das Ziel der Darstellung von Sulfenamiden durch eine solche Eliminierung bisher auf die stabilen und auch mit anderen Methoden leicht zugänglichen N-Tosylsulfenamide beschränkt.

### Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung von Sulfensäureaniliden wählten wir die Umsetzung von leicht zugänglichen Alkyl- bzw. Aryl-isopropyl-sulfiden mit Anilinen und *tert.* Butylhypochlorit nach<sup>14b</sup> mit anschließender thermisch induzierter Eliminierung von Propen aus den zumeist isolierbaren, in einigen Fällen aber auch nur intermediär auftretenden N-Aryl-S-alkyl- bzw. -aryl-S-isopropyl-sulfimiden entsprechend dem Schema 1.

Schema 1



Die Bildung von intermediären Sulfimiden **1** in hohen Ausbeuten kann in allen Fällen nachgewiesen werden; in vielen Fällen (insbesondere bei Anwesenheit von Elektronendonator-Substituenten  $R'$ ) erfolgt die Propen-Eliminierung bereits bei Raumtemperatur so leicht, daß schon wenige Minuten nach dem Freisetzen des Sulfimids aus dem zunächst gebildeten Azasulfoniumsalz nennenswerte Mengen an Sulfenamid **2** vorliegen, neben welchen Sulfimid **1** in allen Fällen zumindest chromatographisch und kernresonanzspektroskopisch identifiziert werden kann. In den meisten Fällen können die Sulfimide **1** durch Fällung als Pikrate oder Styphnate auch isoliert und aufbewahrt werden (Tab. 1). Die Umsetzung zu Sulfensäureaniliden ohne Isolierung der Zwischenprodukte **1** als Pikrate führt zumeist zu schwieriger zu reinigenden Produkten **2**, sodaß eine solche Isolierung trotz Ausbeutenverluste zumeist zu besseren Ergebnissen führt. Auf eine Reinigung des isolierten Rohpikrates durch Umkristallisieren kann hingegen unter Umständen verzichtet werden.

Die Geschwindigkeit der Cycloeliminierung und damit die thermische Stabilität der intermediären Produkte **1** hängt von drei Faktoren ab:

a) Von der Natur des Lösungsmittels: Die Propen-Eliminierung verläuft in Diethylether rascher und eindeutiger als in Chloroform. Diese Beobachtung ist qualitativ mit einer besseren Stabilisierung der stark polaren Sulfimide durch Solvataion im polaren Lösungsmittel erklärbar. Sulfensäureanilide sind in unpolaren Lösungsmitteln (selbst in *n*-Hexan) relativ gut löslich und zeigen hinsichtlich ihrer Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln ein ähnliches Verhalten wie Sulfensäurechloride, welche etwa in *n*-Pentan stabiler sind als in Methylenchlorid<sup>26</sup>.

b) Von der Natur von Substituenten  $R'$  am N-Arylring: Elektronenakzeptor-Substituenten  $R'$  stabilisieren Sulfimide **1** infolge der Verringerung der Elektronendichte am Stickstoffatom; die Propen-Eliminierung aus so stabilisierten Sulfimiden erfordert deutlich höhere Reaktionstemperaturen.

c) Von der Natur des Substituenten  $R$  am Schwefelatom: S-Phenylsulfimide (**1**,  $R = C_6H_5$ ) eliminieren Alken deutlich rascher als analoge S-Alkylderivate. Im allgemeinen bewirkt der Ersatz einer S-Alkylgruppe durch eine S-Arylgruppe bei Sulfoxiden, Sulfimiden oder Sulfoniumyliden eine Stabilisierung, indem durch Wechselwirkung des aromatischen  $\pi$ -Elektronensystems mit S-Orbitalen eine bessere Stabilisierung der positiven Ladung am S-Atom erreicht wird. Die raschere Umsetzung von S-Phenylsulfimiden **1** ist aber nicht überraschend, wenn man die deutlich höhere Stabilität von Aniliden aromatischer gegenüber der von aliphatischen Sulfensäureaniliden berücksichtigt. Bei Vorliegen eines konzertierten Mechanismus und schon weitgehender Dehnung der  $\beta-C-H$ -Bindung im Übergangszustand sollten alle Faktoren, welche eine Stabilisierung der entstehenden Produkte **2** bewirken, auch zur Stabilisierung des

Tabelle 1. *N-Arylsulfimide*

Produkt	Isolierung als Pikrat Ausbeute <sup>a</sup>	Schmp. <sup>b</sup>	Freigesetztes Sulfimid
<i>a) S-Phenyl-sulfimide 1</i> ( $R = C_6H_5$ )			
$R' = H$	76.1 (61.9)	137—138	c
$R' = 2-CH_3$	84.0 (75.1)	145—146	c
$R' = 3-CH_3$	71.4 (50.6)	126—127	c
$R' = 4-CH_3$	66.4 (57.3)	145—147	c
$R' = 2-Cl$	78.4 (60.7)	134—136	c
$R' = 3-Cl$	84.7 (75.7)	149—151	c
$R' = 4-Cl$	82.5 (66.5)	142—144	c
$R' = 4-Br$	70.6 (66.0)	141—142	c
$R' = 4-F$	86.4 (63.0)	139—140	c
$R' = 4-CH_3CO$	89.2 (75.9)	130—132	c
$R' = 4-CH_3OCO$	70.5 (60.5)	123—125	c
$R' = 4-CN$	88.7 (68.5)	139—141	c
$R' = 4-NO_2$	63.0 (50.6)	135—136	c
N-2-Pyridyl	80.0 (54.4)	94—96	33.0 <sup>d</sup> ; 87—91 <sup>e</sup>
<i>b) S-Methyl-sulfimide 1</i> ( $R = CH_3$ )			
$R' = H$	82.1 (64.1)	108—111	c
$R' = 4-Cl$	79.5 (69.8)	139—141	c
$R' = 4-F$	82.7 (54.3)	135—138	c
$R' = 4-CH_3CO$	62.1 (51.5)	145—147	72.0 <sup>f</sup> ; 52—78 <sup>g</sup>
$R' = 4-CH_3OCO$	82.7 (72.7)	172—175	c
$R' = 4-CN$	81.6 (59.6)	174—176	90.0 (76.4) <sup>a,f</sup> ; 56—58 <sup>e,h</sup>
$R' = 4-NO_2$	62.5 (57.9)	167—170	(74.3) <sup>a,f</sup> ; 86—88 <sup>e,i</sup>
N-2-Pyridyl	84.9 (44.0) <sup>k</sup>	112—116 <sup>k</sup>	56.5 <sup>d,j</sup>
<i>c) S-Ethyl-sulfimide 1</i> ( $R = C_2H_5$ )			
$R' = 4-Cl$	78.3 (73.0)	142—144	c
$R' = 4-CN$	77.4 (69.8)	150—153	c
$R' = 4-NO_2$	64.5 <sup>l</sup>	166—168	c
<i>d) S-n-Propyl-sulfimide 1</i> ( $R = n-C_3H_7$ )			
$R' = 4-Cl$	77.2 (70.7)	136—138	c
$R' = 4-CN$	79.3 (68.6)	156—158	c
$R' = 4-NO_2$	57.4 (46.9)	141—143	70.0 <sup>f,j</sup>
<i>e) N-4-Chlorphenyl-S,S-diethylsulfimid 3</i>			
	78.9 (70.3)	126—127	80.0 <sup>f,j</sup> ; 41—43 <sup>e,h</sup>

Übergangszustandes und damit zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit beitragen.

S-Phenylsulfimide **1** ( $R = C_6H_5$ ) können durch mehrstündiges Stehen ihrer Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur praktisch quantitativ in die entsprechenden Sulfensäureanilide **2** umgewandelt werden (Tab. 2). Nur die Umwandlung des 4-Nitroderivats ( $R' = NO_2$ ) erfordert Siedehitze bzw. Verwendung höhersiedender Lösungsmittel (z. B. von Dioxan). S-Alkylsulfimide **1** ( $R = CH_3, CH_3CH_2$  oder  $CH_3CH_2CH_2$ ) müssen durchwegs bei höheren Temperaturen umgesetzt werden, wobei kürzeres Erhitzen in einem höhersiedenden Lösungsmittel (z. B. bei  $80^\circ$  in Dioxan) bessere Ergebnisse zeigt als längeres Erhitzen in Diethylether.

In den meisten Fällen erhält man ein Rohprodukt, das nicht mehr als maximal 10% Verunreinigungen enthält. Die weitere Reinigung hängt in erster Linie von der Stabilität des betreffenden Sulfensäureanilids ab. Die Entfernung gefärbter Nebenprodukte durch Chromatographie auf Aluminiumoxid verläuft bei Phenylsulfensäureaniliden weitgehend verlustlos, bei den weniger stabilen S-Alkylderivaten treten Verluste durch thermische Zersetzung auf. Versuche zur Reinigung der Sulfensäureanilide **2** durch Mitteldruckchromatographie verliefen erfolgversprechend. Die in dieser Arbeit angegebenen Ausbeuten gelten für konventionelle Reinigung durch normale Säulenchromatographie bzw. Kristallisation. Stabilere Alkylsulfensäureanilide (z. B. Ethyl- bzw. Propylsulfensäure-*p*-cyanoanilid) können auch durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von Sulfimiden **1** sind durch ein Dublett (bei den S-Phenyl-Verbindungen als Dublett von Dubletts) bei 1.1—1.4 ppm und ein Multiplett bei 2.8—3.45 ppm charakterisiert. In den Spektren der Sulfensäureanilide **2** tritt das breite NH-Signal von S-Phenylderivaten bei 5—6 ppm, das von S-Alkylderivaten bei 4.6—5.5 ppm auf.  $\alpha$ -Wasserstoff-Signale sind bei 2.2—2.4 ppm (Singlett der Methylgruppe von Methylsulfensäureaniliden) bzw. 2.65—2.8 ppm ( $\alpha$ -Methylengruppe von Ethyl-

<sup>a</sup> Rohausbeute (% d. Theorie); in Klammer: Ausbeute nach Umkristallisation.

<sup>b</sup> Schmp. des Reinproduktes (häufig Zersetzungspunkt).

<sup>c</sup> Als öliges Rohprodukt isoliert; Ausbeutenbestimmung erst nach Thermolyse und Isolierung als Sulfensäureanilid.

<sup>d</sup> % Ausbeute bezogen auf eingesetztes 2-Aminopyridin.

<sup>e</sup> Korrekte Elementaranalyse (nur bei kristallinen Produkten).

<sup>f</sup> % Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Sulfimid-Pikrat.

<sup>g</sup> Schmp. (aus Diethylether) eines Rohprodukts; als Rohprodukt zu Sulfensäureanilid umgesetzt.

<sup>h</sup> Schmp. (aus Diethylether).

<sup>i</sup> Schmp. (aus  $CHCl_3$ /Diethylether).

<sup>j</sup> Ausbeute an öligem Rohprodukt.

<sup>k</sup> Styphnat.

<sup>l</sup> Reinprodukt ohne Umkristallisation.

Tabelle 2. Sulfensäureamillide

Produkt	Reaktionszeit <sup>a</sup>	Ausbeute <sup>b</sup>	Schmp. oder Sdp. <sup>c</sup>
<b>a) Phenylsulfensäureamillide 2</b> (R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )			
R' = H	3	quant., (93.4), [79.6]	56—58 ( <i>n</i> -Hexan); 53—55 <sup>2b</sup>
R' = 2-CH <sub>3</sub>	3.5	quant., (92.8), [74.7]	78—79.5 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 3-CH <sub>3</sub>	1.5	quant., (98.4), [94.9]	45—46 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-CH <sub>3</sub>	2	quant., (97.8), [74.3]	51—52.5 ( <i>n</i> -Hexan); 52 <sup>30</sup>
R' = 2-Cl	5	quant., (99.4), [57.2]	63—65 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 3-Cl	5	quant., (99.2), [67.9]	30.5—32.5 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-Cl	5	quant., (98.4), [69.6]	83—84 ( <i>n</i> -Hexan); 82—83 <sup>31</sup>
R' = 4-Br	5	94, (89.7), [61.8]	104—106 ( <i>n</i> -Hexan); 94—95 <sup>31</sup>
R' = 4-F	5	quant., (94.0), [81.6]	68—69 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-CH <sub>3</sub> CO	e	quant., (94.3), [86.4]	100—101 ( <i>n</i> -Hexan); 98—99 <sup>31</sup>
R' = 4-CH <sub>3</sub> OCO	8	quant., (95.4), [81.4]	124—125 (Benzol/ <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-CN	8	94, [76.6]	105—106 (Benzol/ <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-NO <sub>2</sub>	1 <sup>f</sup> ; 15 <sup>g</sup>	[77.8]	101—103 (CHCl <sub>3</sub> / <i>n</i> -Hexan); 108 <sup>30</sup> , 105—106 <sup>31</sup>
N-2-Pyridyl	100 <sup>g</sup>	90, [81.3]	96—97 (Ether/ <i>n</i> -Hexan); 96 <sup>30</sup>
<b>b) Methylsulfensäureamillide 2</b> (R = CH <sub>3</sub> )			
R' = H	24	(67.8)	h
R' = 4-Cl	150	76 (54.8)	h
R' = 4-F	80 <sup>i</sup>	(31.6)	h
R' = 4-CH <sub>3</sub> CO	1 <sup>f</sup>	94 (82)	h
R' = 4-CH <sub>3</sub> OCO	1 <sup>f</sup>	94 [78.7]	76—77 (Benzol/ <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-CN	20 <sup>h</sup>	[68.6]	69—70 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
R' = 4-NO <sub>2</sub>	4 <sup>f</sup>	95 [75.8]	101—103 (CHCl <sub>3</sub> / <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>
N-2-Pyridyl	19 <sup>i</sup> ; 2 <sup>j</sup>	79.2 [37.3] <sup>j</sup>	59—61 ( <i>n</i> -Hexan) <sup>d</sup>

c) *Ethylsulfensäureanilide 2* $(R = C_2H_5)$  $R' = 4\text{-Cl}$  (4) $R' = 4\text{-CN}$  $R' = 4\text{-NO}_2$ 

48 88, (77.5)  
 1<sup>f</sup> quant., [94.5]  
 1.5<sup>f</sup> quant., (94.7), [54.6]

<sup>h</sup> 120—130 (0.001)<sup>d,k</sup>  
 80—81 ( $CHCl_3/n\text{-Hexan}$ )<sup>d</sup>

d) *n-Propylsulfensäureanilide 2* $(R = n\text{-C}_3\text{H}_7)$  $R' = 4\text{-Cl}$  $R' = 4\text{-CN}$  $R' = 4\text{-NO}_2$ 

8<sup>g</sup> quant., (91.2)  
 1<sup>f</sup> quant., [85.2]  
 1.5<sup>f</sup> (90.1), [65.7]

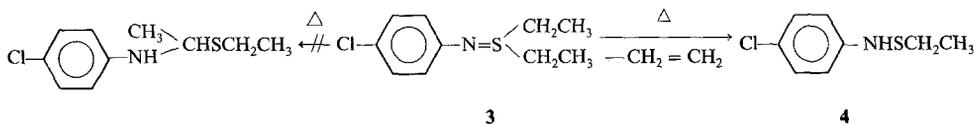
<sup>b</sup> 130—140 (0.001)<sup>k</sup>, 35—37  
 ( $CHCl_3/n\text{-Hexan}$ )<sup>d</sup>  
 61—63 ( $CHCl_3/n\text{-Hexan}$ )<sup>d</sup>

<sup>a</sup> In h; wenn keine andere Angabe: bei Raumtemperatur in Diethylether.<sup>b</sup> % d. Th.; Rohausbeuten oft praktisch quantitativ, bezogen auf eingesetztes Sulfimid-Pikrat bzw. auf Sulfimid, falls dieses als solches isoliert wurde (siehe Tab. I); in runder Klammer: Ausbeute nach Säulenchromatographie; in eckiger Klammer: Ausbeute nach Kristallisation bzw. Vakuumdestillation.<sup>c</sup> °C; in Klammer: zur Kristallisation verwendetes Lösungsmittel.<sup>d</sup> Korrekte Elementaranalyse.<sup>e</sup> Umsetzung über Nacht in Diethylether/*n*-Hexan bei + 2 °C.<sup>f</sup> In Dioxan bei 80 °C.<sup>g</sup> In Diethylether bei Siedehitze.<sup>h</sup> Öl.<sup>i</sup> Langsame Umwandlung, dabei bereits teilweise Zersetzung des gebildeten Sulfensäureanilids.<sup>j</sup> In Dioxan bei Siedehitze.<sup>k</sup> Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation (Torr).

bzw. Propylsulfensäureaniliden) zu finden. Die S-Phenyl-Protonen von Derivaten **2** mit  $R = \text{Phenyl}$  erscheinen als scharfes Singlett bei 7.2—7.3 ppm. Stabile kristalline Derivate konnten auch durch Elementaranalysen charakterisiert werden.

Die Überprüfung eines früheren Ergebnisses<sup>14a, 27</sup> ergab, daß ein über das Pikrat und durch anschließende verlustreiche Kristallisation gereinigtes N-4-Chlorphenyl-S,S-diethylsulfimid **3** durch 1-stündiges Erhitzen in Cyclohexan/Triethylamin oder auch in Diethylether-Lösung bei  $-20^\circ$  innerhalb von 14 Tagen nicht durch eine 1,2-Verschiebung der Imidgruppe umgelagert wird, sondern durch Ethen-Eliminierung in Ethylsulfensäure-N-p-chlorphenylamid **4** umgewandelt wird (Schema 2).

Schema 2



### Experimenteller Teil

Die Synthese der eingesetzten Sulfide erfolgte nach<sup>28</sup> durch Umsetzung von Natriummerkaptid (Isopropylmerkaptid bzw. Thiophenolat) mit dem entsprechenden Alkylhalogenid (Methyl- oder Ethyljodid, *n*-Propyl- oder Isopropylbromid). Säulenchromatographie auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fa. Merck, Aktivitätsstufe II—III.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (für die Sulfimid-Synthese) und  $\text{CHCl}_3$  (für die Säulenchromatographie) wurden über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  erhitzt und davon abdestilliert. 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem Varian-360-Spektrometer aufgenommen (Lösungsmittel jeweils  $\text{CDCl}_3$ ; *TMS* als Referenzsubstanz). Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch gemessen und sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien (Leitung: Dr. J. Zak) durchgeführt.

#### Synthese der Sulfimid-Pikrate

25 mmol des betreffenden Anilins wurden in 100—150 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Unter intensivem Rühren der auf  $-70^\circ$  gekühlten Lösung wurden 25 mmol *tert.*-Butylhypochlorit, gelöst in 10—20 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , während einer halben bis einer Stunde zugetropft. Anschließend wurden 25 mmol Sulfid in 10—20 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugefügt. Die Mischung wurde weitere 1—2 h bei  $-70^\circ$  gerührt (bei Einsatz von Anilinen mit Elektronenakzeptor-Substituenten länger, oder die Mischungen wurden dann über Nacht bei  $-25^\circ$  aufbewahrt; Umsetzungen mit Nitroanilin werden besser in verdünnterer Lösung und bei etwa  $-30^\circ$  durchgeführt). Die Mischung wurde auf  $-20^\circ$  erwärmt, rasch mit kalter 5%iger wäbr. NaOH ausgeschüttelt und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Lösung wurde sodann im Vakuum bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur stark eingengt und unter Rühren in eine gesättigte Pikrinsäure-Lösung in

Diethylether eingetropfelt (alternativ: Lösung von Styphninsäure in Ether). Sulfimid-Pikrate können aus Aceton, Aceton/Diethylether oder Aceton/*n*-Hexan (je nach Löslichkeit des Pikrats) umkristallisiert werden. Das Styphnat des *N*-(2-Pyridyl)-*S*-methyl-*S*-isopropyl-sulfimids wurde in heißem  $\text{CHCl}_3$  gelöst und nach beginnender Kristallisation langsam portionenweise mit *n*-Hexan versetzt.

#### *Freisetzung der Sulfimide aus den Pikraten und Umwandlung in Sulfenamide 2*

6.0 g Pikrat und 6.5 g fein gepulvertes KOH wurden in 100 ml Diethylether suspendiert und unter heftigem Rühren mit 10–15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach einigen Minuten Rühren wurde die Ether-Phase dekantiert, und der Rückstand mit 50–100 ml-Portionen Ether so lange extrahiert, bis im Extrakt keine nennenswerten Mengen an Sulfimid dünnstschichtchromatographisch nachweisbar waren. Die vereinigten, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Ether-Lösungen wurden in den meisten Fällen bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung des Sulfimids zum Sulfensäureanilid stehengelassen. In anderen Fällen (siehe Tab. 2) wurde in Ether erhitzt oder das Lösungsmittel im Vakuum schonend abgedampft, der Rückstand in abs. Dioxan aufgenommen und 1 h auf  $80^\circ$  erhitzt.

Nach beendeter Umsetzung (dünnstschichtchromatographische Kontrolle) wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei Temperaturen von maximal Raumtemperatur abgedampft. Bei Kristallisation des Rückstandes wurde aus dem in Tabelle 2 angegebenen Lösungsmittel kristallisiert (allenfalls bei starker Färbung des Produkts vorher durch Behandlung mit Aktivkohle entfärbt). Falls notwendig, wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt, und das gereinigte Sulfenamid durch Kristallisation oder Hochvakuumdestillation gereinigt.

#### *Synthese und Umwandlung von N-4-Chlorphenyl-S,S-diethylsulfimid 3*

Das als Öl beschriebene<sup>14a,27</sup> Produkt wurde wie oben beschrieben hergestellt, über das Pikrat gereinigt und nach Zerlegung des gereinigten Pikrates durch Umlösen aus Diethylether zur Kristallisation gebracht. Durch Thermolyse von **3** bzw. von *N*-4-Chlorphenyl-*S*-ethyl-*S*-isopropyl-sulfimid erhaltene Produkte **4** erwiesen sich als identisch [ $^1\text{H-NMR}$ ; MS ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNS}$ ): 187 ( $M^+$ , 100%), 158, 127, 126, 99].

### Dank

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danken die Autoren für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> Silbernagel W., Diplomarbeit, Universität Wien, November 1982.
- <sup>2</sup> Kingsbury C. A., Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1810 (1960).
- <sup>3</sup> a) Emerson D. W., Craig A. P., Potts I. W., jr., J. Org. Chem. **32**, 102 (1967). b) Emerson D. W., Korniski T. J., J. Org. Chem. **34**, 4115 (1969).
- <sup>4</sup> Shelton J. R., Davis K. E., J. Amer. Chem. Soc. **89**, 718 (1967); Intern. J. Sulfur Chem. **8**, 197, 205 (1973).
- <sup>5</sup> Jones D. N., Edmonds A. C. F., Knox S. D., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1976**, 459.
- <sup>6</sup> a) Trost B. M., Salzmann T. N., J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6840 (1973). b) Trost B. M., Salzmann T. N., Hiroi K., J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4887 (1976). c) Trost B. M., Chem. Rev. **78**, 363 (1978).

- <sup>7</sup> Kwart H., George T. J., Louw R., Ultee W., J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3927 (1978).
- <sup>8</sup> Davis F. A., Jenkins R. H., jr., Rizvi S. Q. A., Yocklovich S. G., J. Org. Chem. **46**, 3467 (1981).
- <sup>9</sup> Jones D. N., Hill D. R., Lewton D. A., Sheppard C., J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1**, 1574 (1977).
- <sup>10</sup> Cooper R. D. G., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5010 (1970).
- <sup>11</sup> Barton D. H. R., Comer F., Creig D. G. T., Sammes P. G., Cooper C. M., Hewitt G., Underwood W. G. E., J. Chem. Soc. (C) **1971**, 3540, und folgende Arbeiten dieser Gruppe.
- <sup>12</sup> Chou T. S., Burgtorf J. R., Ellis A. L., Lammert S. R., Kukolja S. P., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1609 (1974).
- <sup>13</sup> Reich H. J., Reich I. L., Renga J. M., J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5813 (1973).
- <sup>14</sup> a) Claus P. K., Vycudilik W., Monatsh. Chem. **101**, 396 (1970). b) Claus P. K., Rieder W., Hofbauer P., Vilmaier E., Tetrahedron **31**, 505 (1975). c) Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Bailer J., Tetrahedron **35**, 1373 (1979). d) Bailer J., Claus P. K., Vierhapper F. W., Tetrahedron **36**, 901 (1980).
- <sup>15</sup> Kharasch N., Potempa S. J., Wehrmeister L., Chem. Rev. **39**, 269 (1946).
- <sup>16</sup> Schöberl A., Wagner A., in: *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 9, S. 277. Stuttgart. 1955.
- <sup>17</sup> Riez E., Bull. Soc. Chim. France **1966**, 1449.
- <sup>18</sup> Hogg D. R., in: *Comprehensive Organic Chemistry* (Jones D. N., Hrsg.), Bd. 3, S. 277–282. Oxford: Pergamon Press. 1979.
- <sup>19</sup> Davis F. A., Intern. J. Sulfur Chem. **8**, 71 (1973).
- <sup>20</sup> Davis F. A., Nadir U. K., Org. Prep. Proced. Intern. **11**, 33 (1979).
- <sup>21</sup> Bentley M. D., Douglass I. B., Lacadie J. A., Weaver D. C., Davis F. A., Eitelman S. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1971**, 1625.
- <sup>22</sup> Davis F. A., Friedman A. J., Kluger E. W., Skibo E. B., Fretz E. R., Milicia A. P., LeMasters W. C., J. Org. Chem. **42**, 967 (1977).
- <sup>23</sup> Ross B., Gronebaum J., Appel R., Chem. Ber. **104**, 2241 (1971).
- <sup>24</sup> Oae S., Furukawa N., Tetrahedron **33**, 2359 (1977), und vorhergehende Arbeiten dieser Gruppe.
- <sup>25</sup> Yamamoto T., Kakimoto M., Maejima T., Okawara M., Bull. Chem. Soc. Japan **56**, 1249 (1983).
- <sup>26</sup> Behforouz M., Kerwood J. E., J. Org. Chem. **34**, 51 (1969).
- <sup>27</sup> Claus P., Vycudilik W., Rieder W., Monatsh. Chem. **102**, 1571 (1971).
- <sup>28</sup> McAllen D. T., Cullum T. V., Dean R. A., Fidler F. A., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3627 (1951).
- <sup>29</sup> Lecher H., Holschneider F., Köberle K., Speer W., Stöcklein P., Chem. Ber. **58**, 409 (1925).
- <sup>30</sup> Gördeler J., Redies B., Chem. Ber. **92**, 1 (1959).
- <sup>31</sup> Miura Y., Kinoshita M., Bull. Chem. Soc. Japan **50**, 1142 (1977).