

Alkyl- und Arylsulfensäureamide durch Cycloeliminierung von Alkenen aus Sulfiniden, 3: Bildung primärer und sekundärer aliphatischer Sulfenamide des Typs $RSNH_2$ bzw. $RSNHR^1$ [1]

Walter Franek und Peter K. Claus*

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

Alkyl- and Arylsulfenamides by Cycloelimination of Alkenes from Sulfinides, 3: Formation of Primary and Secondary Aliphatic Sulfenamides of Type $RSNH_2$ or $RSNHR^1$ [1]

Summary. N-Methyl- and N-unsubstituted alkansulfenamides **6**, $RSNHCH_3$ and $RSNH_2$, without steric or electronic stabilization have been prepared by amination of 3-alkylthio-propionitriles or methyl 3-alkylthio-propanoates with O-mesitylenesulfonyl hydroxylamine or N-methylhydroxylamine, deprotonation of the arising azasulfonium salts **3** and fast cycloelimination of acrylonitrile or methylacrylate from intermediately formed N-methyl- or N-unsubstituted sulfinides **4**. Sulfenamides **6** could be isolated as at least 90% pure oily compounds and were characterized by spectral data (1H - and ^{13}C -NMR, MS) and formation of sulfenimines **7** by condensation with benzaldehyde.

Keywords. Methyl acrylate; Acrylonitrile; Azasulfonium mesitylene sulfonates; Cycloelimination; Sulfenamides; Sulfinides; Thermolysis.

Einleitung

Seit der ersten Synthese von Sulfensäureamiden [2] sind zahlreiche zu Sulfenamiden führende Bildungsreaktionen bekannt geworden (Übersichten: [3–5]), ohne daß damit ein wirklich allgemeiner Zugang geöffnet werden konnte. Die weitaus überwiegende Zahl der bisher dargestellten Sulfenamide sind N-disubstituierte Derivate ($R^1SNR^2R^3$) sowie S- oder N-Aryl-Derivate (R^1 und/oder R^2 bzw. $R^3 = \text{Aryl}$), hingegen sind N-monosubstituierte Amide aliphatischer Sulfensäuren (R^1SNHR^2 , $R^1 = \text{Alkyl oder Cycloalkyl}$) sowie N-unsubstituierte Sulfenamide ($ArSNH_2$ oder $RSNH_2$) nur wenig beschrieben. Diese Tatsache ist z. T. in den zur Verfügung stehenden synthetischen Verfahren, zum größeren Teil aber in der relativen Instabilität solcher Sulfenamide begründet. Die Kenntnisse N-unsubstituierter Sulfenamide sind auf elektronisch (z. B. 1,1,1-Trifluormethansulfenamid [6]) oder sterisch stabilisierte Derivate (z. B. Triphenylmethansulfenamid, 2,4,4-Trimethyl-2-pentansulfenamid [7, 8] beschränkt. Die Nachteile der Zincke-Methode (Umsetzung von Sulfenylhalogeniden mit Aminen [2]) für die Synthese einfacher Sulfenamide ergeben sich vor allem aus deren Säureempfindlichkeit und aus der Tatsache, daß die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Sulfenylchloride nicht völlig HCl-frei

eingesetzt werden können. Diese Nachteile werden nur zum Teil durch die Disulfid-Methode [9] überwunden: die Umsetzung von Disulfiden mit Ammoniak in Gegenwart von Silbersalzen liefert nur im Falle elektronischer oder sterischer Stabilisierung isolierbare N-unsubstituierte Sulfenamide, ansonsten aber Bissulfenimide, $(RS)_2NH$. Daß aber auch einfache aliphatische Sulfenamide des Typs $RSNH_2$ eine gewisse Stabilität besitzen, beweist die mögliche Kondensation solcher intermediär gebildeter Sulfenamide mit anwesendem Benzaldehyd zu Sulfenimininen, $RSN=CHC_6H_5$ [9]; die Reaktion versagt aber auch hier im Falle von Umsetzungen mit verzweigt-kettigen Disulfiden, was auf zunehmende Instabilität entsprechender reaktiver Zwischenstufen $RSNH_2$ zurückgeführt wurde.

Grundsätzlich neigen Sulfenamide sowohl zu Reaktionen mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen [5]. Die thermische Cycloeliminierung von Alkenen aus Sulfimiden [1, 10] vermeidet weitgehend die Gegenwart von Elektrophilen oder Nucleophilen. Mit hoher thermischer Empfindlichkeit einfacher aliphatischer Sulfenamide und Umwandlungen durch intermolekulare Sulfenamid-Reaktionen muß aber weiterhin gerechnet werden. Da Sulfimid-Thermolysen bei geeigneter Wahl der Ausgangssulfide bereits bei Temperaturen um $0^\circ C$ rasch verlaufen können [1], schien es möglich, auf diesem Weg einfachste, N-unsubstituierte bzw. N-monoalkylsubstituierte Alkansulfenamide weitgehend frei von thermischer Belastung zu bilden und allenfalls sogar zu isolieren.

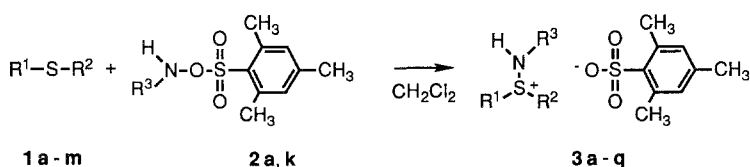
N-Aryl-azasulfoniumsalze, aus welchen durch Deprotonierung N-Arylsulfimide gebildet werden, lassen sich aus Anilinen, Sulfiden und *tert.* Butylhypochlorit in Dichlormethan bei tiefer Temperatur (meist $-70^\circ C$ bis $-50^\circ C$) erhalten [1]. Wahrscheinlich verläuft diese Reaktion über intermediäre N-Chloraniline. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, dieses Verfahren auf Umsetzungen mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen zu übertragen. Die Umsetzung einfacher Sulfide (Dimethyl-, Diethylsulfid) mit Chloramin lieferte schon bei früheren Versuchen [11] nur geringe Ausbeuten (ca. 2%) an Aminosulfonium-Salz; Hydroxylamin-O-sulfonsäure (*HOSA*) reagierte nur in Gegenwart von Alkoholat [11].

Ergebnisse und Diskussion

Um die analytische und präparative Erfassung von N-unsubstituierten bzw. N-Alkyl-Azasulfoniumsalzen und allfälliges Cycloeliminierungsprodukten in den Griff zu bekommen, setzten wir Sulfide **1 a – n** mit O-Mesitylsulfonylhydroxylamin **2 a** (*MSH*) [12] bzw. O-Mesitylsulfonyl-N-methylhydroxylamin **2 b** (N-Methyl-*MSH*) [13] um und erhielten in guten Ausbeuten (50–98%) Azasulfonium-mesitylsulfonate **3 a – q** (Schema 1). Umsetzungen von *MSH* mit einer Reihe von überwiegend aromatischen Sulfiden zu Aminosulfonium-Salzen sind von Tamura et al. beschrieben worden [14].

N-Methyl-*MSH* war ursprünglich für N-Aminierungen eingesetzt worden [13]. N-Alkyl-O-arylsulfonylhydroxylamine zeigten gegenüber Nucleophilen (Aminen, Sulfiden) eine gegenüber *MSH* deutlich verringerte Reaktivität [16]; bei unseren Versuchen reagierte auch N-Methyl-*MSH* gut mit aliphatischen Sulfiden, wenngleich sich bei Aminierungen von Sulfiden mit α -Verzweigungen doch eine deutlich verringerte Reaktivität zeigte.

Die Azasulfoniumsalze **3 a – q** wurden durch 1H -, zum Teil auch durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert (Tabellen 1 und 2). Vielfach waren Diasterotopieeffekte als Folge der aplanaren Anordnung der Li-



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
	(1, 3)	(1, 3)	(2, 3)		(1, 3)	(1, 3)	(2, 3)
a	CH ₃	(CH ₂) ₂ CN	H	l	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃	H
b	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ CN	H	j	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
c	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ CN	H	k	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	CH ₃
d	C(CH ₃) ₃	(CH ₂) ₂ CN	H	l	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
e	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CN	H	m	CH ₃	CH ₃	CH ₃
e'	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	n	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃
f	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	H	o	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
g	CH ₃	(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	H	p	CH ₃	(CH ₂) ₂ CN	CH ₃
h	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	H	q	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CN	CH ₃

Schema 1

ganden am Schwefelatom zu erkennen. Ein Vergleich der ¹³C-NMR-Daten der Ausgangs-Sulfide mit jenen der Azasulfoniumsalze erleichtert die Signalzuordnung.

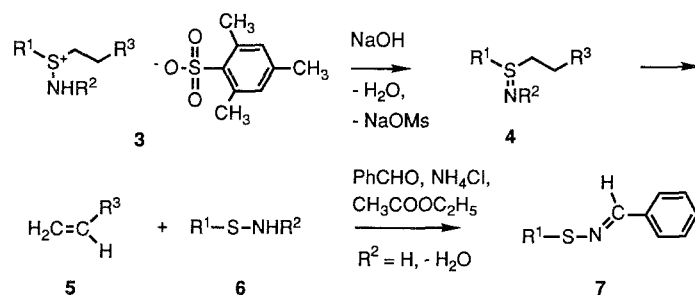
Die Deprotonierung von N-unsubstituierten Aminosulfonium-Salzen führte bei früheren Versuchen nur im Falle von Umsetzungen mit Diarylsulfiden zu isolierbaren Sulfimiden Ar₂S = NH; einige Arylalkyl- bzw. Dialkyl-Derivate waren in alkoholischer Lösung wenigstens so lange stabil, daß sie zu N-Tosylsulfimiden umgesetzt werden konnten [14]. Ansonsten zersetzten sich solche N-unsubstituierte Sulfimide bereits bei Temperaturen weit unterhalb 0 °C (siehe z. B. [15]), wobei S-N-Spaltungen unter Bildung von Sulfid, N₂ und NH₃ berichtet wurden [11, 15]. Wir hofften, daß bei von β-CH-aciden Ausgangssulfiden abgeleiteten, N-unsubstituierten bzw. N-Methyl-substituierten Azasulfonium-Salzen die Alken-Cycloeliminierung aus den durch Deprotonierung gebildeten Sulfimiden **4** (siehe Schema 2) soweit begünstigt sein würde (s. dazu auch [1]), daß sie gegenüber solchen S-N-Spaltungsreaktionen bevorzugt sein würde, und daß infolge der sehr milden Eliminierungsbedingungen und der Abwesenheit von störenden Reagentien bei einer Zweiphasen-Deprotonierung die gebildeten Sulfenamide des Typs RSNH₂ bzw. RSNHCH₃ durch Spektren charakterisierbar und eventuell sogar isolierbar sein könnten.

Eine Lösung oder eine Suspension von Azasulfoniumsalzen **3** in halogenierten Kohlenwasserstoffen (CH₂Cl₂, CHCl₃ oder CDCl₃) wurde mit verdünnter, mit Kochsalz gesättigter (insbesondere die Sulfenamide **6 a, b** erwiesen sich als nennenswert wasserlöslich) wäßriger NaOH in der Kälte rasch geschüttelt oder (im Falle von S-2-Cyanoethyl-Salzen) mit DBU versetzt (organische Basen, wie Triethylamin, DBU oder DABCO, reichen normalerweise zur Deprotonierung von

Tabelle 1. Azasulfoniummesitylsulfonate **3a–q**: Ausbeuten, ¹H-NMR

Nr.	Ausbeute (%) ^a	Schmp. (°C) ^a	¹ H-NMR		
			S-Alkyl-Gruppen	NH	Sonstige
3a	74.3	108–111 ^b	2.98 (t, 2H); 3.12 (s, 3H); 3.47, 3.90 (je 1H, m)	6.29	2.25 (s, 3H); 2.58 (s, 6H); 6.86 (s, 2H) ^c
3b	74.1	114–117 ^b	1.33 (t, 3H); 3.10 (m, 2H); 3.24, 3.92 (je 1H, m); 3.47 (m, 2H)	6.25	2.24; 2.59; 6.85 ^c
3c	77.9	122–125 ^b	1.37, 1.45 (je 3H, d); 3.19 (m, 2H); 3.26, 4.10 (je 1H, m); 3.79 (m, 1H)	6.49	2.25; 2.63; 6.85 ^c
3d	65.6	103–106	1.43 (s, 9H); 3.23 (m, 2H); 3.11, 4.05 (je 1H, m)	6.64	2.24; 2.61; 6.84 ^c
3e	84.7	109.5–113	2.90 (m, 2H); 3.25, 3.88 (je 1H, m); 4.85, 5.01 (je 1H, d)	6.33	2.25; 2.65; 6.86 ^c ; 7.35 (m, 5H)
3e'	60.3	99–102	2.88 (m, 2H); 3.25, 3.86 (je 1H, m); 4.86, 5.00 (je 1H, d)	6.34	2.24; 2.67; 6.86 ^c ; 3.70 (OCH ₃ , s); 7.36 (m, 5H)
3f	91.6	113.5–116.5	2.81–3.18 (m, 4H); 3.25, 3.43 (je 1H, m); 3.93, 4.03 (je 1H)	6.45	2.22; 2.61; 6.82 ^c ; 3.65 (s, 3H); 7.23 (m, 5H)
3g	70.3	139–142 ^b	3.04 (m, 2H); 3.06 (s, 3H); 3.36, 3.93 (je 1H, m)	6.34	2.24; 2.63; 6.83 ^c ; 7.13–7.26 (m, 5H)
3h	70.1	107–110 ^b	1.24, 1.39 (je 3H, d); 3.05 (m, 2H); 3.17, 3.91 (je 1H, m); 3.66 (m, 1H)	6.47	2.23; 2.65; 6.82 ^c ; 7.20 (s, 5H)
3i	70.5	75–79	3.11 (s, 3H); 3.52–3.82 (m, 4H)	6.18	2.23; 2.63; 6.83 ^c ; 3.29 (s, 3H)
3j	74.2	107–112	1.27, 1.39 (je 3H, d); 3.04 (s, 3H); 3.63 (m, 1H)	6.23	2.24; 2.63; 6.82 ^c
3k	98	Öl	1.322, 1.317 (je 3H, d); 2.98, 3.10 (je 1H, m); 3.172, 3.179 (je 3H, s); 3.36, 3.57, 3.78, 3.97 (je 1H, m) ^d	6.94	2.24; 2.64; 6.83 ^c ; 2.71, 2.77 (NCH ₃ , d); 3.67, 3.70 (OCH ₃ , s) ^d
3l	48.5	Öl	1.15, 1.66 (je 3H, d); 4.60 (m, 1H);	7.98	2.25; 2.70; 6.84 ^c ; 2.83 (s, 3H ^e); 7.11, 7.6–7.76 (m, 5H)
3m	61.8	107–110	3.11 (s, 6H)	6.65	2.23; 2.62; 6.81 ^c ; 2.69 (s, 3H ^e)
3n	90	70–85	1.38 (s, 9H); 3.01 (s, 3H)	6.50	2.25; 2.65; 6.85 ^c ; 2.85 (s, 3H ^e)
3o	59.5	77–82	1.305, 1.405 (je 3H, d); 3.05 (s, 3H); 3.92 (m, 1H)	6.96	2.23; 2.66; 6.83 ^c ; 2.79 (s, 3H ^e)
3p	82.9	130–132 ^b	3.13 (t, 2H); 3.27 (s, 3H); 3.82, 4.16 (je 1H, m)	7.17	2.26; 2.65; 6.87 ^c ; 2.83 (s, 3H ^e)
3q	58.5	112–115 ^b	3.02 (t, 2H); 3.81, 4.32 (je 1H, m); 4.84, 4.97 (je 1H, d)	6.97	2.27; 2.71; 6.89 ^c ; 2.49 (s, 3H ^e); 7.27–7.45 (m, 5H)

^a Ausbeuten für Rohprodukte; Schmp. für durch Kristallisation gereinigte Produkte^b Korrekte Elementaranalyse^c Signale des Mesitylsulfonats^d Diastereomere (Verhältnis ca. 52:48)^e NCH₃



R ¹	R ²	R ³	3, 4	5	6	7
CH ₃	H	CN	a	a	a	a
CH ₃ CH ₂	H	CN	b	a	b	b
CH(CH ₃) ₂	H	CN	c	a	c	c
C(CH ₃) ₃	H	CN	d	a	d	d
CH ₂ C ₆ H ₅	H	CN	e	a	e	-
CH ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	e'	b	e	-
(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	f	b	f	-
CH ₃	H	C ₆ H ₄	g	c	a	-
CH(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₄	h	c	c	-
CH ₃	CH ₃	CN	p	a	p	-
CH ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CN	q	a	q	-

Schema 2

Azasulfonium-Salzen nicht aus; bei rascher Eliminierung von Alken, wie dies bei S-2-Cyanoethyl-Derivaten der Fall ist, wird das durch Deprotonierung mit *DBU* im Gleichgewicht gebildete Sulfimid aus dem Gleichgewicht entfernt). Die weitere Spaltung der intermediären Sulfimide **4** zu Alken **5 a** oder **b** und Sulfenamiden **6 a–g** verlief so rasch, daß auch bei sofortiger Kontrolle mittels ¹H-NMR-Spektroskopie keine Sulfimide mehr nachzuweisen waren. Die erhaltene Mischung aus **5** und **6** war weitgehend frei von Nebenprodukten. Lösungsmittel und Alkene wurden anschließend – ausgenommen bei den bereits stark flüchtigen C₁- und C₂-Verbindungen – durch Abdampfen im Vakuum entfernt.

Die Deprotonierung von Azasulfoniumsalzen **3 i, j** und **3 l–o** ohne acide β-H-Atome brachte keine befriedigenden Ergebnisse: Die gebildeten Sulfimide **4** erwiesen sich als für eine Isolierung zu instabil und konnten wegen der raschen Bildung von Zersetzungsprodukten nur unzureichend ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die S-Isopropyl-Derivate **4 i** und **4 o** wandelten sich bei Raumtemperatur in CDCl₃ zwar langsam in die Sulfenamide **6 i** bzw. **6 o** um, doch wurden daneben nicht identifizierte Zersetzungsprodukte gebildet, so daß solche Azasulfonium-Salze für die Bildung einigermaßen einheitlicher Sulfenamide **6** ungeeignet sind. Typisch ist etwa der folgende Versuch: Nach Schütteln einer Lösung von **3 o** mit wäßriger NaOH waren die Signale des Azasulfonium-Salzes (siehe Tabelle 1) verschwunden; die neuen Signale bei 1.25 ppm (Triplet), 2.48 und 2.70 ppm (je ein Singlett) im Verhältnis 2 : 1 : 1 entsprechen offenbar den Signalen des Sulfimids **4 o** (1.25 : C–CH₃; 2.48 : S–CH₃; 2.70 : N–CH₃). Nach 15 min hatte ein neues Signal, das Dublett-Signal der CH₃-Gruppe von gelöstem Propen, bei 1.72 ppm bereits die gleiche Intensität wie das S–CH₃-Signal von **4 o** erreicht. Zusätzlich war ein weiteres Singlett bei 2.33 ppm (CH₃S von **6 o**) und ein als Schulter

Tabelle 2. Azasulfoniummesitylsulfonate **3 a–q**: ^{13}C -NMR^a

	Signale der S-Alkylgruppen ^b					O–CH ₃	N–CH ₃	Signale des Mesitylsulfonats					
	C-1	C-2	C'-1	C'-2	C'-3			C-1	C-2/6	C-3/5	C-4	<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃
3 a	32.9 (17.6)	–	44.1 (14.0)	13.3 (–5.5)	–	–	–	141.9	137.6	131.5	139.5	23.3	20.8
3 b	42.7 (16.4)	8.1 (–6.9)	42.7 (14.9)	13.2 (–6.1)	–	–	–	139.5	137.2	131.5	137.7	23.2	20.8
3 c	51.2 (15.5)	16.1; 17.3 (–6.4, –7.6)	39.6 (12.9)	13.4 (–6.1)	–	–	–	–	137.4	131.2	139.0	23.2	20.7
3 d	58.2 (15.1)	24.1 (–6.8)	36.3 (12.1)	13.4 (–5.7)	117.1 (–1.2)	–	–	140.2	137.1	130.9	138.7	23.1	20.7
3 g^c	32.8 (17.3)	–	50.0 (13.8)	29.7 (–6.6)	–	–	–	–	–	131.4	–	23.3	20.8
3 h^d	49.7 (14.8)	16.6, 17.2 (–6.8, –6.2)	45.1 (13.0)	29.5 (–7.1)	–	–	–	140.4	137.0	130.7	138.4	23.1	20.7
3 i	32.3 (16.3)	–	49.1 (15.4)	65.2 (–6.9)	–	58.9	–	140.3	137.0	130.8	138.7	23.0	20.7
3 p	29.0 (13.7)	–	40.9 (10.8)	13.6 (–5.2)	–	–	30.6	–	–	131.4	–	23.3	20.8
3 q^e	52.4 (16.1)	–	41.5 (14.9)	13.1 (–5.5)	116.5	–	34.7	140.1	136.9	131.0	139.0	23.1	20.8

^a Messungen bei 62.9 MHz; **3 a**, **3 b**, **3 c**, **3 g** und **3 p** in CD₃CN/*TMS*; ansonsten in CDCl₃/*TMS*

^b Mit C-1 (*R*¹ in Schema 1) bzw. C-1' (*R*² in Schema 1) werden jeweils die C-Atome in α -Stellung zu S bezeichnet. In Klammer: Für Zuordnungen nützliche Verschiebungsdifferenzen zu den δ -Werten der entsprechenden Sulfide

^c Weitere Signale: 128.2 (p), 129.8, 129.9

^d Weitere Signale: 127.1 (p), 128.9 (*o* u. *m*), 137.2 (i)

^e Weitere Signale: 127.8 (i), 129.5, 129.8 (p), 131.0

auf tretendes verbreitertes Signal (CH₃N) bei 2.75 ppm sichtbar; diese Signale stimmen mit dem Spektrum eines aus **3 p** gewonnenen weitgehend reinen N-Methylmethansulfenamids **6 p** (= **6 o**) überein. Die Sulfimide **4 g**, **4 h** konnten wie **4 a–f** wegen der raschen Eliminierung von Alken **5** (in diesen beiden Fällen: von Styrol, **5 c**; auch **4 h** eliminiert sehr stark bevorzugt Styrol und nicht Propen, so daß 2-Propansulfenamid **6 c** und nicht 2-Phenylethansulfenamid **6 f** gebildet wird) nicht nachgewiesen werden; der Einsatz von 2-Phenylethylsulfiden ist aber wegen der im Vergleich zu Acrylnitril **5 a** geringeren Flüchtigkeit und daher schlechteren Abtrennbarkeit von Styrol für die Darstellung von Sulfenamiden **6** weniger geeignet. **4 f** eliminiert praktisch ausschließlich Acrylsäureester **5 b** (und nicht Styrol **5 c**) unter Bildung von 2-Phenylethansulfensäureamid **6 f**.

Sulfenamide **6** sind als Rohprodukte (die ^1H -NMR-spektroskopisch in allen Fällen > 90% rein sind) durchwegs ölige Substanzen, deren weitere Reinigung wegen ihrer leichten Zersetzung unzweckmäßig ist. Ihre Identifizierung ruht auf folgenden Daten:

a) ^1H -NMR-Spektren (Tab. 3): α -CH-Signale (α zu S) treten bei 2.3–2.4 ppm (α -CH₃) bzw. 2.6–2.96 ppm (α -CH₂ bzw. α -CH) bzw. 3.8–3.85 ppm (α -CH₂ einer S-Benzylgruppe) auf und stimmen gut mit Literatur-Werten für N,N-Dialkylalkansulfenamide [9, 17] überein, ebenso die Lage der N–CH₃-Signale bei

Tabelle 3. Sulfenamide **6 a – g**: ^{13}C -NMR und ^1H -NMR^a

Nr.	R^1	R^2	S-C	S-C-C	N-C	S-CH _x	S-C-CH _x	Ar-H	N-CH ₃	N-H _x
6 a	<i>Me</i>	H	27.29	–	–	2.40	–	–	–	2.06
6 b	<i>Et</i>	H	35.51	12.47	–	2.60	1.27	–	–	2.30
6 c	<i>i-Pr</i>	H	41.26	20.08	–	2.90	1.22	–	–	2.34
6 d	<i>t-Bu</i>	H	44.73	27.65	–	–	1.22	–	–	2.31
6 e^b	<i>Bz</i>	H	46.59	?	–	3.80	–	7.38	–	2.17
6 f^c	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	H	43.09	34.51	–	2.96	2.96	7.38	–	2.30
6 p	<i>Me</i>	<i>Me</i>	20.52	–	38.27	2.33	–	–	2.73	2.12
6 q^d	<i>Bz</i>	<i>Me</i>	40.13	137.46	38.55	3.83	–	7.35	2.68	2.18

^a Messungen in CDCl_3/TMS bei 62.9 MHz bzw. 60 oder 250 MHz

^b Weitere Aryl-C: 129.24, 128.62, 127.04 (*p*)

^c Weitere Aryl-C: 140.68 (*i*); 128.52; 128.59; 126.27 (*p*)

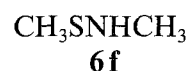
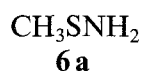
^d Weitere Aryl-C: 129.13; 128.61, 126.82 (*p*)

2.68 – 2.73 ppm. Durch Zumischen wurde in Einzelfällen gesichert, daß nicht das entsprechende Disulfid vorlag. Das NH-Signal liegt bei 2.1 – 2.35 ppm.

b) ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 3): Die Verschiebungen für S – C_α-Signale einfacher Alkansulfenamide **6 a – g** stimmen recht gut mit entsprechenden Verschiebungswerten bei Disulfiden [18] überein; das N-Methyl-C-Signal von **6 f, g** liegt bei ca. 38.5 ppm.

c) Massenspektren: In den Massenspektren der Sulfenamide **6 a – e** und **6 g** zeigten sich Molekülionen mit meist hoher Intensität: (**6 a**: *m/e* = 63; 100%), (**6 b**: 77; 57%), (**6 d**: 105; 15%), (**6 e**: 139; 17%), (**6 g**: 153; 28%). Bei 2-Propansulfenamid **6 c** traten neben dem Molekülion (*m/e* = 91; 6%) auch das Ion mit doppelter Masse (*m/e* = 182; 11%) und Fragmentionen bei *m/e* = 108, 131, 150 und 165 auf.

d) Die N-unsubstituierten Sulfenamide **6 a – d** wurden durch Kondensation mit Benzaldehyd [9] als Sulfenimine **7 a – d** abgefangen, welche massenspektrometrisch (Molekülionen 34 – 100% Intensität; wichtige Fragmentionen: *m/e* = 136 (*M – R*)⁺ bzw. 137; *m/e* = 109, 110), in einem Fall auch durch Isolierung und ^1H -NMR-Spektroskopie, identifiziert wurden.



Sulfenamide wie **6 a** oder **6 f** zählen zu den einfachsten, bisher praktisch unbekannt organischen Verbindungen, die nunmehr durch spektroskopische Daten charakterisiert werden konnten. Entgegen bisherigen Erwartungen sind solche Verbindungen isolierbar und auch in weitgehend reiner Form bei Raumtemperatur eine zeitlang beständig.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren wurden an den folgenden Geräten aufgenommen: Bruker (WP 80 u. WM 250) u. Varian-EM-360 (Spektren mit Lock; interner Standard: *TMS*; Lösungsmittel: CDCl_3 (bei Messungen an Sulfenamiden über Al_2O_3 filtriert)). ^{13}C -NMR-Messungen wurden *J*-moduliert bei 62.9 MHz auf-

genommen. Massenspektren wurden an einem Varian-Massenspektrometer MAT 311 A, bei GC-MS-Kopplung 5990 A GC/MS Hewlett-Packard (Datensystem 9825 Hewlett-Packard), ermittelt. Schmelzpunkte wurden mit einem Reichert-Thermovar-Heiztisch bestimmt und sind unkorrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien (Leitung: Dr. J. Zak) durchgeführt.

O-Mesitylensulfonylhydroxylamin (*MSH*): [12, 18–21].

O-Mesitylensulfonyl-*N*-methylhydroxylamin: [13, 22].

Sulfide: [23, 24] bzw. analog zu Vorschriften in [25].

Azasulfoniummesitylensulfonate 3 a–q (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2 mmol Sulfid **1** in 3 ml abs. CH_2Cl_2 werden unter heftigem magnetischen Rühren innerhalb einer Minute 2 mmol *O*-Mesitylensulfonylhydroxylamin (*MSH*, **2 a**) portionenweise zugegeben. Hierauf wird die Eiskühlung entfernt. Falls nach 5–10 min keine Kristallisation einsetzt, wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur auf das halbe Volumen eingengt und mit abs. Ether versetzt; dabei auftretende Trübungen durch Emulsionsbildung sollten nach Umrühren gerade noch aufgelöst werden. Nun wird angeimpft (unreine Impfkristalle werden auf üblichem Wege durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten). Nach Einsetzen des Kristallwachstums wird mit wenig CH_2Cl_2 verdünnt, dann langsam wieder Ether zugetropft. Die Kristalle werden mit CH_2Cl_2 /Ether gewaschen und im Öldiffusionspumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Bei *N*-methylsubstituierten Azasulfoniumsalzen empfiehlt sich ein Überschuß (5%) an Sulfid. *O*-Mesitylensulfonyl-*N*-methylhydroxylamin (**2 k**) wird ohne Eiskühlung in einem zugegeben. Bei Sulfiden mit α -Verzweigungen wird nach Zugabe des Reagens auf 1 ml oder weniger eingengt.

Sulfenamide 6 a–g (Allgemeine Vorschrift)

0.4 mmol des entsprechenden Azasulfoniummesitylensulfonates **3** werden in einem Spitzkolben in 0.8–8 ml chloriertem Kohlenwasserstoff (CH_2Cl_2 ; CHCl_3 , CDCl_3) gelöst oder suspendiert. Nach Kühlung auf -20°C wird mit 0.5 ml 5% wäßriger, kochsalzgesättigter NaOH geschüttelt. Natriummesitylensulfonat scheidet sich als Feststoff in der wäßriger Phase aus. Die Anwesenheit der Sulfenamide – speziell der niedrigmolekularen – macht sich durch einen schimmelig-erdigen Geruch bemerkbar. Die organische Unterphase wird mit einer Kapillarpipette abgetrennt. Eine zweite Extraktion mit chloriertem Kohlenwasserstoff kann folgen. Die gesammelte organische Phase wird über Watte filtriert, dann über wenig Na_2SO_4 sicc. rasch getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum zumindest größtenteils von Alkenen und Lösungsmitteln befreit. Die Rohprodukte **6** werden in etwa 55–60% Ausbeute erhalten.

Zur NMR-Spektroskopie flüchtiger Sulfenamide (C_1 - oder C_2 -Verbindungen) wurden die entsprechenden Azasulfoniumsalze in 0.8–1.2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Vor oder nach diesen Aufarbeitungsschritten wurden 0.5 ml CDCl_3 zugefügt. Die erhaltenen Lösungen wurden auf 0.5 ml eingengt. Massenspektren solcher Sulfenamide wurden mit Hilfe von GC-MS-Kopplungsverfahren erhalten.

Sulfenimine 7 a–d

Getrocknete Lösungen der Sulfenamide **6** (bei Methansulfenamid **6 a** z. B. ausgehend von 0.158 mmol des entsprechenden Azasulfoniumsalzes) in CH_2Cl_2 wurden auf 1 ml eingengt. Hierauf wurden unter magnetischem Rühren 5 ml Essigester, 53 μl (0.5 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd sowie 50 mg Ammoniumchlorid hinzugefügt. Nach 5 h wurde 1 ml der Reaktionslösung entnommen und am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum eingengt. Es wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, von Ammoniumchlorid filtriert und mit Wasser gewaschen. Die über Na_2SO_4 sicc. getrocknete Lösung wurde massenspektrometrisch (GC/MS-Kopplung) oder auch ^1H -NMR-spektroskopisch [z. B. **7 c**

(nach Säulenchr. über $\text{Al}_2\text{O}_3/n$ -Hexan; 250 MHz, CDCl_3 , TMS): 1.42 (d, 6H, $J = 8$ Hz), 3.56 (m, 1H, $J = 8$ Hz), 7.34–7.61 (5H, *Ar*-H), 8.44 (s, 1H)] untersucht.

Dank

Für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren danken wir herzlich den Herren Dr. W. Silhan, Dr. H. Kalchhauser, Doz. W. Robien, Dr. E. Lorbeer, H. Bieler, J. P. Fellbacher und Doz. A. Nikiforov.

Literatur

- [1] Teil 2: Franek W., Claus P. K. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 385; Teil der Dissertation von Franek W. (1988) *Sulfenamide aus Sulfimiden*. Universität Wien; vorgetragen bei den 7. Österr. Chemietagen, Wien, 3.–6. 11. 1987, und bei dem 13th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Odense, 1988 (Abstr. of Papers, PA 4, S. 90)
- [2] Zincke T., Farr F. (1912) *Justus Liebigs Ann. Chem.* **391**: 57
- [3] Davis F. A. (1979) *Org. Prep. Proced. Intern.* **11**: 13
- [4] Schubart R. in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E 11. Thieme, Stuttgart New York, S. 107–122
- [5] Craine L., Raban M. (1989) *Chem. Rev.* **89**: 689
- [6] Emelús H. J., Nabi S. N. (1960) *J. Chem. Soc. (London)* **1960**: 1103
- [7] Vorländer D., Mittag E. (1919) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52 B**: 413
- [8] Eby L. T. (1949) *US Pat.* 2,474,237; *Chem. Abstr.* **46**: 3254 a (1952)
- [9] Davis F. A., Friedman A. J., Kluger E. W., Skibo E. B., Fretz E. R., Milicia A. P., LeMasters W. C., Bentley M. D., Lacadie J. A., Douglass I. B. (1977) *J. Org. Chem.* **42**: 967
- [10] Oae S., Tsujihara T., Furukawa N. (1970) *Tetrahedron Lett.* **1970**: 2663
- [11] Appel R., Büchner W. (1965) *Chem. Ber.* **95**: 849
- [12] Tamura Y., Minamikawa J., Ikeda M. (1977) *Synthesis* **1977**: 1
- [13] Rokach J., Rooney C. S., Reader G. W., Cragoe E. J., Jr. (1977) *Ger. Offen.* 2,726,793; *Chem. Abstr.* **88**: 121160 (1978)
- [14] Tamura Y., Matsushima H., Minamikawa J., Ikeda M., Sumoto K. (1975) *Tetrahedron* **31**: 3035
- [15] Lambert J. B., Bailey D. S., Mixan C. E. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 208
- [16] Tamura Y., Ikeda H., Morita I., Tsubouchi H., Ikeda M. (1982) *Chem. Pharm. Bull.* **30**: 1221
- [17] Ikehira H., Tanimoto S. (1983) *Synthesis* **1983**: 716
- [18] Tamura Y., Minamikawa J., Sumoto K., Fujii S., Ikeda M. (1973) *J. Org. Chem.* **38**: 1239
- [19] Reynaud P., Moreau R. C. (1964) *Bull. Soc. Chim. France* **1964**: 2997
- [20] Miller M. H., Waters W. A. (1968) *J. Chem. Soc. (London)* **1968 B**: 410
- [21] Demény L. (1931) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **50**: 51
- [22] Carpino L. A. (1960) *J. Chem. Soc.* **1960 B**: 3133
- [23] Hurd C. D., Gershbein L. L. (1947) *J. Am. Chem. Soc.* **69**: 2328
- [24] Doering W. v. E., Schreiber K. C. (1955) *J. Am. Chem. Soc.* **77**: 514
- [25] Truce W. E., Simms J. A. (1956) *J. Am. Chem. Soc.* **78**: 2756

Eingegangen 20. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990