

ISOLIERUNG EINES SULFENS
ALS TRIMETHYLAMIN-ADDUKT

G. Opitz und D. Bücher

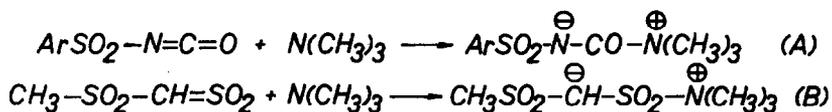
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 15 August 1966)

Sulfene werden als reaktive Zwischenstufen bei der Umsetzung von aliphatischen Sulfonsäurechloriden mit Trialkylaminen und von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid diskutiert. Sie können durch Abfangen mit Cycloadditionspartnern und deuterierten Alkoholen erkannt werden¹⁾. In Substanz sind sie bisher unbekannt. Es ist uns gelungen, das hochreaktive Mesylsulfen (Methansulfonyl-thioformaldehyd-S,S-dioxid) als Trimethylamin-1:1-Additionsprodukt (II) zu isolieren.

Wie wir kürzlich mitteilten²⁾, bildet sich Mesylsulfen in mindestens 63% Ausbeute, wenn man Mesylchlorid in Acetonitril bei -40° mit Triäthylamin versetzt. Das Triäthylaminhydrochlorid läßt sich durch Filtration bei -40° abtrennen. Das Filtrat hinterläßt bei der Gefriertrocknung das Triäthylamin-Addukt I. Es konnte wegen seiner Empfindlichkeit nicht befriedigend untersucht werden.

Wiederholt man den Versuch mit Trimethylamin anstelle von Triäthylamin, so fällt mit dem Trimethylaminhydrochlorid das Mesylsulfen-Trimethylamin-Addukt II aus. II kann frei von Trialkylaminhydrochlorid in 60% Ausbeute gewonnen werden, wenn man die Lösung von I nach dem Abfiltrieren des Triäthylaminhydrochlorids bei -40° mit Trimethylamin versetzt. Dabei fällt II aus, während Triäthylamin frei wird. Als Sulfonylsulfen ähnelt Mesylsulfen den Sulfonylisocyanaten, die mit tert. Aminen die Addukte A liefern³⁾. Es ist daher plausibel, für II Struktur B anzunehmen.



Das Trimethylamin-Addukt II fällt als gelbliches, feinkristallines Pulver vom Schmp. $126-130^{\circ}$ (Zers.) an. Es ist erheblich stabiler als das Triäthylamin-Addukt I, kann an der Luft isoliert und bei Raumtemperatur untersucht werden. Das IR-Spektrum (in KBr) ist frei von $\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}$ -Banden. Die symmetrischen SO_2 -Schwingungen erscheinen als sehr intensive, breite Bande auffällig langwellig bei 1100 cm^{-1} , die asymmetrischen SO_2 -Schwingungen bei 1280 und 1345 cm^{-1} . Banden bei 975 und 1490 cm^{-1} deuten auf das Vorliegen einer $\overset{\oplus}{\text{R}}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe (Tetramethylammoniumjodid absorbiert bei 950 und 1485 cm^{-1} 4).

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) zeigt Singulets bei 5.6 (CH), 6.9 (CH_3SO_2) und 7.0τ [$\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$] im Verhältnis 1:3:9. Das Signal bei 7.0τ liegt zwischen den Werten für Trimethylamin (7.9) und für das Tetramethylammonium-Ion (6.7). Bemerkenswert ist der gerin-

ge Einfluß der negativen Ladung auf die chemische Verschiebung des Methin-Protons; dies geht aus dem Vergleich mit $(C_2H_5SO_2)_2CH_2$, $(C_2H_5)_3NH^{\oplus} CH_3SO_2CH_2SO_3^{\ominus}$ und $CH_3SO_2CH_2SO_2N(CH_3)_2$ hervor, die das Signal der aciden CH_2 -Gruppe in $CDCl_3$ ebenfalls bei 5.6 τ aufweisen.

Während der Triäthylamin-Komplex I an der Luft zerfließt, ist das Trimethylamin-Addukt II fast unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Nach 15stündigem Stehen an der Luft und sogar nach schnellem Waschen mit kaltem Wasser war IR-spektroskopisch keine wesentliche Veränderung festzustellen. Zur vollständigen Hydrolyse zu Trimethylammonium-mesylnmethansulfonat⁵⁾ (III) vom Schmp. 175-176° (Zers.) (Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich) mußte II mit wäßrigem Aceton 10 Minuten erhitzt werden. Bei 36° verläuft die Hydrolyse mit Wasser so langsam, daß sie NMR-spektroskopisch bequem verfolgt werden kann. In Chloroform läßt sich nur die Abnahme der Signale von II erfassen, da das in Chloroform sehr schwer lösliche Hydrolyseprodukt III in Form feiner Nadelchen ausfällt. Eine im NMR-Röhrchen hergestellte wäßrige Suspension von II zeigte zunächst nur die Signale von B bei 6.9 und 7.0 τ (das breite Wassersignal bei 5.5 τ überdeckt das CH -Signal; die chemische Verschiebung des inneren Standards Acetonitril wurde gleich 8.0 τ gesetzt). Wenige Minuten später traten daneben die schwachen Signale des Hydrolyseproduktes III bei 6.75 (CH_3SO_2) und 7.1 τ [$N(CH_3)_3$] auf. Die Suspension war nach 27 Min. in eine klare Lösung mit 65% II und 35% III übergegangen. Nach 40 Min. betrug der Anteil an Sulfen-Addukt II 50%, nach 75 Min. 25%, nach 200 Min. 5%. Nach 320 Min. waren die Signale von II eben noch zu erkennen.

Aus frisch vorbereitetem II erhält man mit 1-Pyrrolidino-2-methyl-

propen-(1) nach 48stündigem Rühren in kaltem Acetonitril 75% 2-Mesyl-3-pyrrolidino-4.4-dimethyl-thietan-1.1-dioxid ²⁾ (IV) vom Schmp. und Misch-Schmp. 138-139°. 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrtes II liefert mit Dihydropyran in siedendem Benzol 70% des Cycloadditionsproduktes V ⁶⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 166-167°, 10 Tage bei 20° gelagertes II mit Anilin und Pyrrolidin die bekannten ²⁾ Amide VI der Mesylmethansulfonsäure.

Die Amin-Addukte I und II ermöglichen das Studium der Reaktionen eines Sulfens ohne die Störungen, die bei der üblichen in-situ-Erzeugung aus Sulfonsäurechlorid und Trialkylamin durch Umsetzung des Sulfens mit dem Sulfochlorid eintreten können. Infolge derartiger Komplikationen konnten wir aus Mesylmethansulfonsäurechlorid und Trimethylamin das Addukt II bisher nicht in reiner Form gewinnen, seine Bildung aber durch Umsetzung des Rohproduktes mit Dihydropyran zu V nachweisen ⁵⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1) vgl. T.J. Wallace, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 20, 67 (1966).
- 2) G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz und K. Rieth, Angew. Chem. 78, 604 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 594 (1966).
- 3) M. Seefelder, Chem. Ber. 96, 3243 (1963).
- 4) R. Kuhn und H. Schretzmann, Chem. Ber. 90, 557 (1957).
- 5) G. Opitz und G. Walz, unveröffentlicht.
- 6) G. Opitz, K. Rieth und G. Walz, nachstehend.