

REAKTIONEN MIT EINEM IMIDODIALKYL-SULFONIUMSALZ

E. Vilsmaier und W. Sprügel

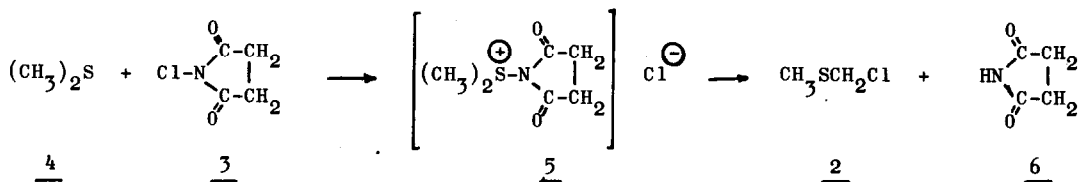
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

(Received in Germany 23 December 1971; received in UK for publication 13 January 1972)

H. Kise, G. Whitfield und D. Swern <sup>1)</sup> erhielten bei der Umsetzung von N-Acetylimino-dimethyl-sulfuran mit Säurechloriden an Stelle des nicht isolierbaren Diacetylimino-dimethyl-sulfonium-chlorids (1) dessen Zersetzungsprodukte Chlormethyl-methyl-thioäther (2) und ein Säureimid. Ob 2 aus 1 oder aus dem zu 1 isomeren Chlorosulfoniumsalz mit einem Imid als Anion entsteht, konnte nicht entschieden werden.

Wir konnten zeigen, wie bereits beschrieben, daß die Reaktion von Thioäthern mit N-Chlor-succinimid (3) über S-(N-Succinimido)-dialkyl-sulfonium-chloride verläuft <sup>2)</sup>. Dabei war es möglich, das Additionsprodukt 5 aus Dimethyl-thioäther und 3 in Substanz zu isolieren und zu charakterisieren. Beim Erwärmen gibt 5 Chlormethyl-methyl-thioäther (2) und 6.



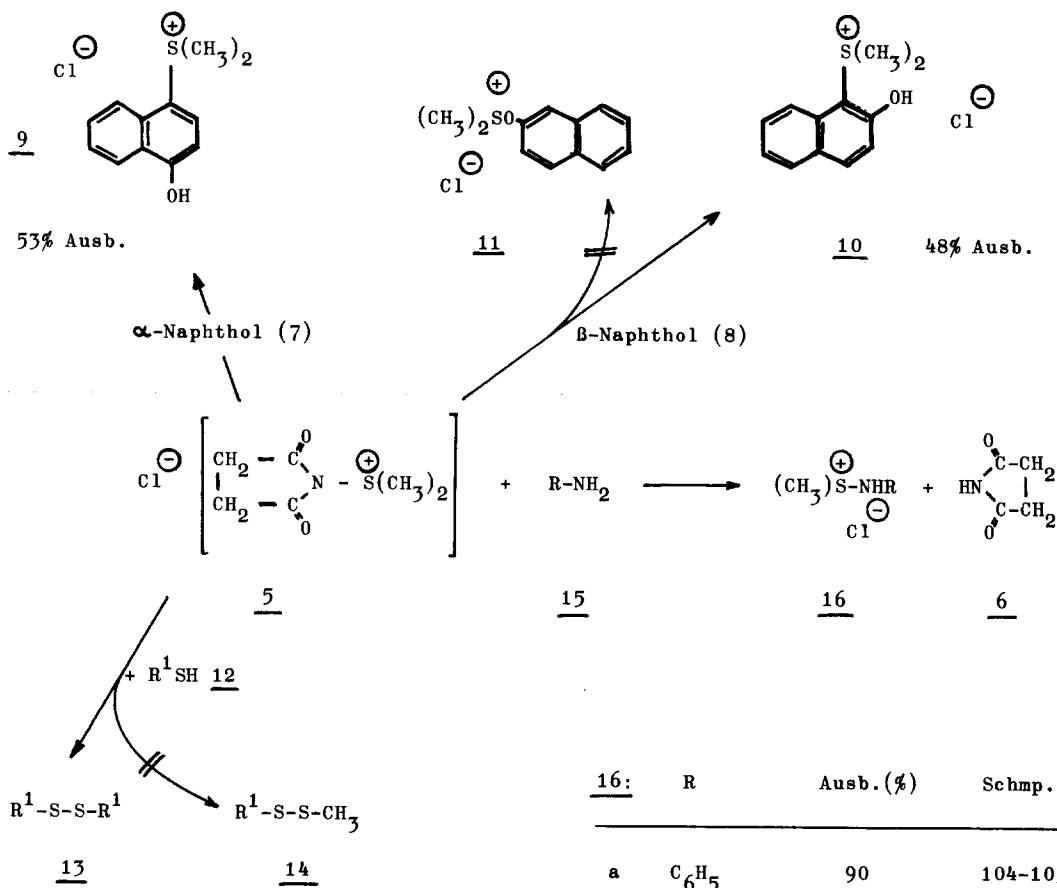
5 reagiert leicht mit nucleophilen Reagenzien, wie die Umsetzung von 5 mit Triphenyl-alkyliden-phosphoranen ergab <sup>3)</sup>. Das Verhalten von 5 gegenüber Phenolen, Mercaptanen und Aminen war der Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Die Reaktion von 5 mit Phenolen soll am Beispiel der Umsetzung von 5 mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naph-

thol (7 bzw. 8) aufgezeigt werden. Aus äquimolaren Mengen 5 und 7 erhält man Dimethyl-1-(4-hydroxy-naphthyl)-sulfonium-chlorid (9); mit 8 entsteht Dimethyl-1-(2-hydroxy-naphthyl)-sulfonium-chlorid (10). Beide Produkte sind in IR-, NMR- und Massenspektren identisch mit authentischen Verbindungen <sup>4</sup>). Die zu 9 bzw. 10 isomere Struktur 11 läßt sich durch IR-spektroskopische Daten und die Möglichkeit des Austausches von Wasserstoff gegen Deuterium an der OH-Gruppe ausschließen.

Anders verhält sich 5 gegenüber Mercaptanen. Aus 5 und Mercaptanen 12 im molaren Verhältnis 1:2 entstehen Disulfide 13. Ein Angriff des Thiolatanions aus 12 auf den Schwefel in 5 läßt sich nicht nachweisen. Dies würde auch zu unsymmetrischen Disulfiden 14 führen, die jedoch nicht gefunden wurden. Ob 5 direkt oder durch teilweise Rückdissoziation von 5 entstandenes 3 die Oxidation der Mercaptane bewirkt, kann nicht entschieden werden.

Eine Substitutionsreaktion läuft dagegen wieder bei der Umsetzung von 5 mit Aminen und Amiden 15 ab. In diesem Falle wird die Succinimid-gruppe in 5 durch einen Amin- oder Amid-rest unter Entstehen von Amino- bzw. Amido-sulfonium-chloriden der Struktur 16 substituiert. Diese Reaktion erinnert an die Umylidierung in der Phosphororganischen Chemie <sup>5</sup>). Da 5 kein acides H-Atom besitzt, muß das Säure-Basen-Gleichgewicht 5/15 und 16/6 nach dem Konzept von Lewis betrachtet werden. Das Sulfoniumsalz 5 bzw. 16 stellt die Lewis-Säure dar; durch zunehmende mesomere Abgabe des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an den benachbarten Schwefel wird die Acidität von 5 bzw. 16 zunehmend abgeschwächt. Das Amin, Amid oder Imid 15 bzw. 6 ist die Lewis-Base. Die Reaktion läuft dann so ab, daß jeweils das schwächste Lewis-Säure-Basen-Paar gebildet wird. Deshalb reagieren Amine und Amide 15, deren Basizität größer ist, als die von Succinimid (6) mit 5. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark von dem eben erwähnten Basizitätsunterschied zwischen 6 und 15 ab, je größer der Basizitätsunterschied ist, um so schneller verläuft die Bildung von 16. Die Strukturaufklärungen der Verbindungen 16 erfolgten durch NMR-IR-, Massen- und UV-Spektren und durch Analysen. 16 a-f läßt sich durch Wasser zu Dimethylsulfoxid und Amin 15 hydrolysieren. Dies beweist eindeutig, daß nicht eine zum Naphthol analoge Umsetzung mit einer Substitution am aromatischen Kern zu einer C-S-Bindung, sondern ein Angriff von 15 mit der Aminogruppe stattgefunden hat. 16 i ist dagegen hydrolyseunempfindlich. Durch D<sub>2</sub>O läßt sich das H-Atom am Stickstoff durch Deu-



<u>13</u> : R <sup>1</sup>	Ausb. (%)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	65
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80

<u>16</u> :	R	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	104-105
b	-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	75	123-127
c	(p)Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	103-104
d	(p)-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91	115-116
e	(p)-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	116-117
f	-Pyridyl	71	53-54
g	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59	116
h	-COCH <sub>3</sub>	42	131
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	59	71-72

terium austauschen, eine Hydrolyse tritt dabei nicht auf.

In der Umsetzung von 5 mit 15 eröffnet sich eine präparative Möglichkeit Amino- bzw. Amidosulfoniumsalze 16 aus Dimethyl-thioäther (4), N-Chlorsuccinimid (3) und Aminen oder Amiden 15 herzustellen, ohne daß dabei zum Teil instabile Chlorstickstoffverbindungen eingesetzt werden müssen. Für die meisten bisher dargestellten Verbindungen 16 wurden N-Chlorverbindungen als Ausgangsprodukte benötigt <sup>6-8</sup>). Aliphatische (Alkyl-amino)-dialkylsulfoniumsalze sind auch aus aliphatischen Aminen und Chlordialkyl-sulfonium-hexachloroantimonat zugänglich <sup>9</sup>).

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### Literatur:

- 1) H. Kise, G. F. Whitfield und D. Swern, Tetrahedron Letters, 4839, (1971)
- 2) E. Vilsmaier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem., 747, 151 (1971)
- 3) E. Vilsmaier, W. Sprügel und W. Böhm, Synthesis, 431, 1971
- 4) E. Goethals und P. de Radzitzky, Bull. Soc. Chim. Belg., 73, 546 (1964)  
R. Leysen und J. van Rysselberge, Spectrochimica Acta, 22, 777 (1966)
- 5) H. J. Bestmann, Chem. Ber., 95, 849 (1962)
- 6) R. Appel und W. Büchner, Chem. Ber., 95, 849 (1962)
- 7) G. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika und D. Swern, Tetrahedron Letters, 3543, 1970
- 8) H. Kise, G. F. Whitfield und D. Swern, Tetrahedron Letters, 1761, 1971
- 9) F. Knoll, M. F. Müller-Kalben und R. Appel, Chem. Ber., 104, 3716 (1971)