



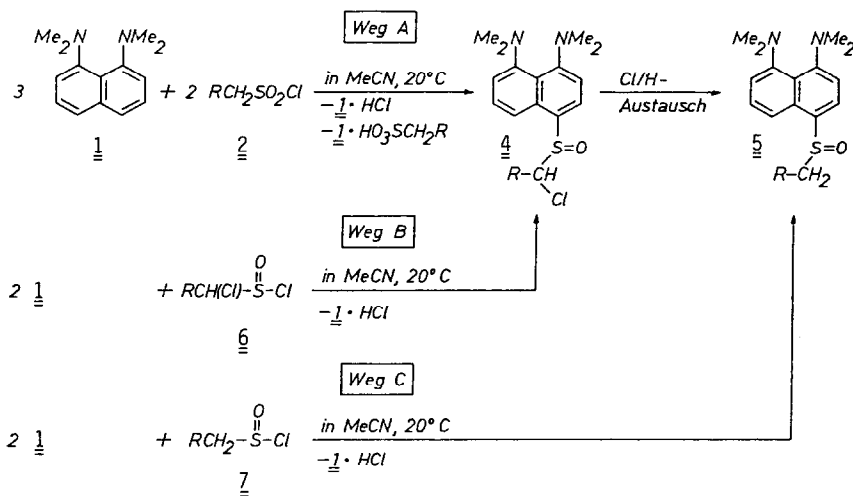
MS (70 eV):  $m/e = 310.0901$  (10%,  $M^+$ ),  $262.1075$  (15%,  $M^+-SO$ ),  $261.1039$  (100%,  $M^+-SOH$ ). -

UV (MeOH):  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 205$  (1800),  $245$  (2400),  $353$  nm (980). - IR (KBr):  $1064$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s, S=O$ ). -

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 2.81$  (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N-8}$ ),  $2.88$  (s, 6H,  $\text{Me}_2\text{N-1}$ ),  $4.35$  und  $4.62$  (dd,  $J_{AB} = 10.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $6.96$  (X von ABX, 1H-7),  $7.39$  (B von ABX, 1H-5),  $7.47$  (A von ABX, 1H-6),  $J_{5,6} = 8.3$  Hz,  $J_{6,7} = 7.9$  Hz,  $J_{5,7} = 0.9$  Hz),  $7.01$  (d,  $J_{2,3} = 8.4$  Hz, 1H-2),  $7.95$  (d,  $J_{2,3} = 8.4$  Hz, 1H-3). -

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 43.6$  ( $\text{CH}_3$ ),  $61.8$  ( $\text{CH}_2$ ),  $110.8$ ,  $112.7$ ,  $113.4$ ,  $125.2$ ,  $127.5$  (CH),  $118.7$ ,  $125.6$ ,  $134.0$ ,  $151.8$ ,  $154.5$  (C). -

Röntgen-Strukturanalyse: Kernabstände ( $\pm 1$  pm):  $138$  C(1)-C(2),  $137$  C(2)-C(3),  $137$  C(3)-C(4),  $142$  C(4)-C(10),  $141$  C(5)-C(10),  $136$  C(5)-C(6),  $139$  C(6)-C(7),  $137$  C(7)-C(8),  $145$  C(8)-C(9),  $145$  C(9)-C(1),  $139$  C(1)-N,  $141$  C(8)-N,  $180$  C(4)-S,  $148$  S-O,  $183$  pm S-C. - Im Gegensatz zur Stammverbindung 1 <sup>8)</sup> ist der obere Naphthalin-Winkel zwischen den peri-ständigen Dimethylamino-Gruppen C(1)-C(9)-C(8) mit  $124^\circ$  fast ebenso groß wie der untere Naphthalin-Winkel C(4)-C(10)-C(5) mit  $123^\circ$ , dessen Verkleinerung hier durch den 4-Substituenten verhindert wird. Ähnlich zu 1 sind der Kernabstand N...N mit  $279$  pm, die Anordnung der N-Atome  $12^\circ$  oberhalb bzw.  $13^\circ$  unterhalb der Ringebene (Diederwinkel  $25 \pm 1^\circ$ ), die durchschnittlichen Bindungslängen N-C(Ring) von  $140$  pm, welche ungefähr 20% Doppelbindungscharakter entsprechen, und die Bindungswinkel Me-N-C(Ring) von durchschnittlich  $115.5^\circ$ .



Produkt R	Weg mit Ausbeute
<u>4a</u> H	A 47%; B 57%
<u>4b</u> $\text{CH}_3$	A 64% #; B 22% #
<u>4c</u> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	A 41% #
# Gemisch von 2 Diastereomeren	

Produkt R	Weg mit Ausbeute
<u>5a</u> H	C 10%
<u>5b</u> $\text{CH}_3$	C 43%, Methode modifiziert s.Text
<u>5c</u> $\text{CF}_3$	A 74%
<u>5d</u> F	A 23%
<u>5e</u> (= <u>4a</u> ) Cl	A 28%

Für die intermediäre Bildung von Sulfen aus Methansulfonylchlorid und 1 spricht der Befund, daß bei Zugabe von 1-N-Methylanilinoisobuten durch [2+2]-Cycloaddition 3-N-Methylanilino-2,2-dimethyl-thietan-1,1-dioxid (22%) neben 34% 4a entsteht. Jetzt konkurriert das Enamin mit dem Methansulfonylchlorid als Sulfen-Abfänger, jedoch nicht mit 1 als Sulfen-Bildner, denn in Abwesenheit von 1 erhält man das Vierringsulfon nicht. Dagegen ist das stärker basische Enamin 1-Pyrrolidinoisobuten sowohl Sulfen-Bildner als auch ein viel reaktiverer Sulfen-Abfänger, der das Säurechlorid als Sulfen-Abfänger aussticht. Es liefert mit Methansulfonylchlorid in guter Ausbeute 3-Pyrrolidino-2,2-dimethyl-thietan-1,1-dioxid <sup>9)</sup>, ebenso in Gegenwart von 1, ohne daß 4a gebildet wird.

Einfacher erhält man 4a aus 1 und Chlormethansulfonylchlorid <sup>10)</sup> (6a) nach Weg B (57 %). Hier wird deutlicher, daß es sich um eine Reaktion zwischen 1 und dem bisher unbekanntem Chlorsulfin (3, R=H) handeln muß, denn die Sulfin-Bildung aus prim. und sek. Sulfonylchloriden durch HCl-Eliminierung mit tert. Aminen ist bekannt <sup>5)</sup> und eine direkte Acylierung von 1 durch das Sulfinensäurechlorid scheidet aus, da 1 weder durch Benzolsulfinensäurechlorid noch durch Benzoylchlorid in siedendem Acetonitril verändert wird.

Man kann die Reaktion auch zweistufig durchführen. Tropft man in Tetrahydrofuran bei -65°C Ethansulfonylchlorid (7b) zu Triethylamin, trennt nach 30 min den quantitativ gebildeten Triethylammoniumchlorid-Niederschlag ab und versetzt das im Filtrat enthaltene Methylsulfin mit 1, so erhält man nach Auftauen 43% 4-Ethansulfinyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalin (5b).

Analog reagiert der Protonenschwamm 1 nach Methode A mit Ethansulfonylchlorid und 2-Phenylethansulfonylchlorid über Methylchlorsulfin bzw. Benzylchlorsulfin zu den Sulfoxiden 4b,c. Trägt das Sulfonsäurechlorid in  $\alpha$ -Stellung ein Halogen-Atom oder eine Trifluormethyl-Gruppe, so wird im Produkt (oder einer Vorstufe) ein Cl-Atom reaktiv entfernt. So erhält man mit Chlormethansulfonylchlorid (2e) das gleiche Produkt 5e=4a wie mit Methansulfonylchlorid, mit Fluormethansulfonylchlorid <sup>11)</sup> (2d) bzw. 2,2,2-Trifluoethansulfonylchlorid <sup>12)</sup> (2c) die Cl-freien Sulfoxide 5d bzw. 5c. Der leichte Cl/H-Austausch bei den Gruppierungen ClCH(Cl)S(O)R und CF<sub>3</sub>CH(Cl)S(O)R überrascht im Hinblick auf die Bedingungen, die bisher zur Enthalo-genierung von  $\alpha$ -Halogensulfoxiden und -sulfoxiden angewandt worden sind <sup>13-16)</sup>.

Nach Methode B und C liefert 1 mit 1-Chloethansulfonylchlorid <sup>17)</sup> (6b) bzw. Methansulfonylchlorid <sup>10)</sup> (7a) über Methylchlorsulfin bzw. Sulfin die Sulfoxide 4b bzw. 5a. Das Hauptproblem bei der Isolierung ist in allen Fällen die Trennung der Sulfoxide 4 bzw. 5 von der Base 1, die im Überschuß eingesetzt werden muß.

Der Protonenschwamm 1 wirkt hier einerseits als Proton-Acceptor, andererseits als Sulfin-Abfänger. In Anbetracht der "extremely strong but sluggish amine base" <sup>18)</sup> 1 überrascht die Leichtigkeit der 1,2-Eliminierung von HCl aus dem Sulfonylchlorid bzw. Sulfinylchlorid und der 1,2-Eliminierung von Sulfonsäure aus dem intermediär gebildeten gemischten Anhydrid aus

$\alpha$ -Chlorsulfinsäure und Sulfonsäure bei Raumtemperatur. Noch mehr überrascht, daß 1 trotz der sterischen Behinderung der Konjugation unter so milden Bedingungen mit einfachen Sulfinen in 4-Stellung zu den Sulfoxiden 4 und 5 reagiert. Zugesezte Amine mit ungehinderter Mesomerie wie N,N-Dimethylanilin und N,N,N', N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin bleiben unangegriffen, können also eigenartigerweise die Rolle des Sulfin-Abfängers nicht übernehmen. Andererseits neigt 1 kaum noch zur Addition an die stabileren Sulfine Phenylchlorsulfin<sup>3)</sup>, "10-D-Chlorsulfoxid-campher"<sup>1,4)</sup> und Dichlorsulfin<sup>19)</sup>.

Für die Förderung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, für die Röntgen-Strukturanalyse von 4a Herrn Prof. Dr. H. ENDRES (Anorg.-Chem. Institut der Universität Heidelberg).

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) E. WEDEKIND, D. SCHENK, R. STÖSSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 633 (1923).
- 2) E. WEDEKIND, R. STÖSSER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1557 (1923); H. BURGESS, T. M. LOWRY, J. Chem. Soc. 127, 279 (1925).
- 3) J. F. KING, T. DURST, Tetrahedron Lett. 1963, 585.
- 4) J. STRATING, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 94 (1964).
- 5) Übersichten bei G. OPITZ, Angew. Chem. 79, 161 (1967), Int. Ed. 6, 107 (1967) und B. ZWANENBURG, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 101, 1 (1982).
- 6) R. W. ALDER, P. S. BOWMAN, W. R. S. STEELE, D. R. WINTERMAN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 723.
- 7) Als Proton Sponge angeboten von Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim.
- 8) H. EINSPAHR, J.-B. ROBERT, R. E. MARSH, J. D. ROBERT, Acta Crystallogr. B 29, 1611 (1973).
- 9) G. OPITZ, H. SCHEMP, H. ADOLPH, Liebigs Ann. Chem. 684, 92 (1965).
- 10) I. B. DOUGLASS, R. V. NORTON, J. Org. Chem. 33, 2104 (1968).
- 11) G. G. I. MOORE, J. Org. Chem. 44, 1708 (1979).
- 12) R. K. CROSSLAND, W. E. WELLS, V. J. SHINER Jr., J. Am. Chem. Soc. 93, 4217 (1971).
- 13) F. G. BORDWELL, B. B. JARVIS, J. Org. Chem. 33, 1182 (1968).
- 14) S. OAE, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 41 (1955).
- 15) B. B. JARVIS, M. M. EVANS, J. Org. Chem. 39, 643 (1974).
- 16) B. B. JARVIS, H. E. FRIED, J. Org. Chem. 40, 1278 (1975).
- 17) C. G. VENIER, H.-H. HSIEH, J. J. BARAGER III, J. Org. Chem. 38, 17 (1973).
- 18) R. W. ALDER, N. C. GOODE, N. MILLER u. F. HIBBERT, K. P. P. HUNTE, J. J. ROBBINS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 89.
- 19) B. ZWANENBURG, L. THIJS, J. STRATING, Tetrahedron Lett. 1969, 4461.

(Received in Germany 4 September 1985)