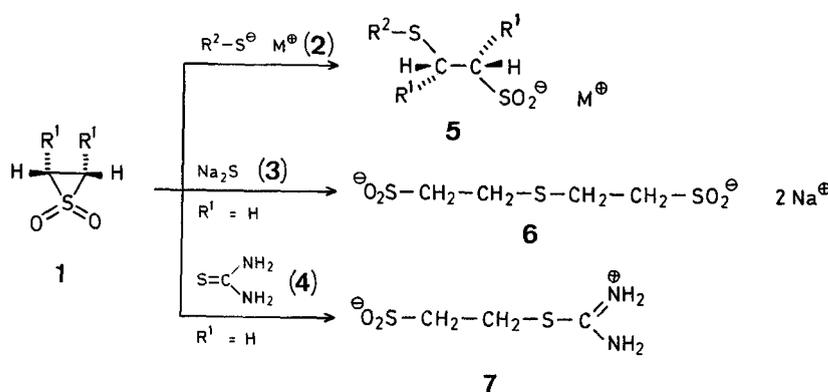


am Kohlenstoffatom von **1** angreifen², erfolgt die Reaktion von **1** mit Carbanionen¹ oder Laugen³ am Schwefelatom.

Es zeigt sich, daß Mercaptide **2**, Natriumsulfid (**3**) oder Thioharnstoff (**4**) als starke Nucleophile sehr leicht mit Thiiran-1,1-dioxiden **1** reagieren. Der Angriff von **2**, **3** oder **4** spezifisch auf das Kohlenstoffatom von **1** führt unter Ringöffnung zu 2-thiosubstituierten Alkansulfonaten **5**, **6** und **7**. Die Verbindungen **5** entstehen aus äquimolaren Mengen **1** und **2** in Äther, Methanol oder Wasser in Ausbeuten von 65% bis 88%; für die Herstellung von **6** wird ein Molverhältnis von 2:1 benötigt. Verbindung **7** kristallisiert als schwerlösliche Verbindung aus einer methanolischen Lösung von **1** und **4** (Molverhältnis 1:1).

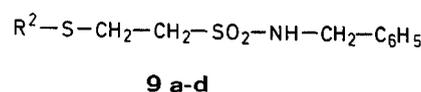
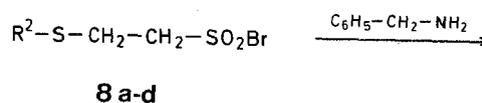
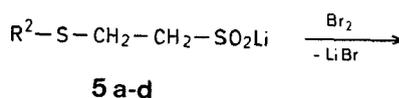
Die erhaltenen 2-thiosubstituierten Alkansulfonate **5**, **6** und **7** wurden durch ¹H-N.M.R.-Spektren, I.R.-Spektren und Elementaranalysen identifiziert. Im Gegensatz zu den 2-Halogenoalkansulfonaten, die durch Wasser sehr rasch in ein Alken, Schwefeldioxid und Metallhalogenid gespalten werden^{2,4},



sind die 2-thiosubstituierten Alkansulfonate **5**, **6** oder **7** gegenüber Wasser stabil. In Tabelle 1 sind die hergestellten 2-thiosubstituierten Alkansulfonate mit ihren spektroskopischen Daten zusammengefaßt.

In dem Reaktionsprodukt **3f** aus *cis*-2,3-Dimethyl-thiirandioxid und Lithiumthiophenolat ist, wie sich aus dem ¹H-N.M.R.-Spektrum durch Spinentkopplung sehen läßt, von den beiden möglichen Diastereomeren nur eines vorhanden. Für die stereospezifische Ringöffnung von **1** nehmen wir einen rückseitigen Angriff des Mercaptids auf das Thiirandioxid **1** an in Analogie zum bewiesenen Reaktionsablauf der Umsetzung von **1** mit Lithiumbromid².

Zum weiteren Strukturbeweis wurden die 2-(Alkylthio)-äthansulfonate **5a-d** mit Brom in die 2-(Alkylthio)-äthansulfonylbromide **8a-d** überführt⁵ und diese als Sulfonamide **9a-d** charakterisiert.



Eine Synthesemöglichkeit für 2-thiosubstituierte Alkansulfonate¹

Elmar VILSMAIER und Günther BECKER

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852 Erlangen, Henkestr. 42

Thiiran-1,1-dioxide **1** besitzen zwei Reaktionszentren gegenüber Nucleophilen bzw. Basen. Während Halogenidionen

Tabelle 1. 2-Thiosubstituierte Alkansulfinate **5**, **6** und **7** aus Thiiran-1,1-dioxiden **1** und Mercaptiden **2**, Natriumsulfid (**3**) und Thioharnstoff (**4**).

R ¹	R ²	M	Reaktions- variante	Ausb. (%)	I.R.-Spektrum ν_{SO_2} (cm ⁻¹ , Nujol)	¹ H-N.M.R. (TMS, D ₂ O) δ (ppm)	Elementaranalysen
5a	H	CH ₃	Li A	85	1005	2.1 (s, 3H), 2.5–2.8 (A ₂ B ₂ , 4H)	C ₃ H ₇ LiO ₂ S ₂ (146.2) ber. C 24.65 H 4.83 gef. 24.44 4.90
5b	H	C ₂ H ₅	Li A	75	1005	1.15 (t, 3H), 2.3–2.9 (qua u. A ₂ B ₂ , 6H)	C ₄ H ₉ LiO ₂ S ₂ (160.2) ber. C 29.99 H 5.66 gef. 29.82 5.65
5c	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Li A	69	1000	1.25 (d, 6H), 2.4–2.9 (A ₂ B ₂ , 4H), 3.0 (sept, 1H)	C ₅ H ₁₁ LiO ₂ S ₂ (174.2) ber. C 34.47 H 6.36 gef. 34.41 6.67
5d	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	Li A	69	1000	1.25 (s, 9H), 2.4–2.9 (A ₂ B ₂ , 4H)	C ₆ H ₁₃ LiO ₂ S ₂ (188.2) ber. C 38.28 H 6.96 gef. 37.90 6.81
5e	H	C ₆ H ₅	Li B	86	1010	2.3–2.7 u. 2.9–3.3 (A ₂ B ₂ , je 2H), 7.3–7.5 (m, 5H)	C ₈ H ₉ LiO ₂ S ₂ (208.2) ber. C 46.14 H 4.36 gef. 46.05 4.43
5f	CH ₃	C ₆ H ₅	Li B	85	1010	1.15 (d) 1.3 (d) (ges. 6F), 2.25 (d, qua, 1H) 3.9 (d, qua, 1H) $J_{\text{CH}_3-\text{CH}}$ 6 Hz, $J_{\text{CH}-\text{CH}}$ 4 Hz, 7.2–7.5 (m, 5H)	C ₁₀ H ₁₃ LiO ₂ S ₂ (236.3) ber. C 50.83 H 5.54 gef. 50.18 5.45
5g	H		Li B	88	1010	2.4–2.8 u. 3.2–3.7 (A ₂ B ₂ , je 2H), 6.1 u. 7.8 (AB, je 1H)	C ₆ H ₇ LiN ₂ O ₃ S ₂ (226.2) ber. C 31.86 H 3.12 gef. 31.62 3.25
5h	H		Li B	83	990	2.4–2.8 u. 3.2–3.6 (A ₂ B ₂ , je 2H)	C ₆ H ₇ LiN ₂ O ₄ S ₂ (242.2) ber. C 29.75 H 2.91 gef. 29.46 3.10
6	H		Na C	76	1000	2.5–3.0 (A ₂ B ₂)	C ₄ H ₈ Na ₂ O ₄ S ₂ (262.3) ber. C 18.32 H 3.07 gef. 18.10 3.27
7	H		-- D	65	1000	2.5–2.7 u. 3.2–3.5 (A ₂ B ₂ , je 2H)	C ₃ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (168.2) ber. C 21.42 H 4.79 gef. 21.85 4.68

Tabelle 2. 2-(Alkylthio)-äthansulfonamide **9a–d** aus 2-(Alkylthio)-äthansulfonaten **5a–d**, Brom und Benzylamin

9	R ²	Ausb. (%)	F	¹ H-N.M.R. (TMS, CDCl ₃) δ (ppm)	Elementaranalysen
a	CH ₃	66	65–67°	1.95 (s, 3H); 2.5–3.3 (A ₂ B ₂ , 4F); 4.25 (d, 2H); 5.4 (t, 1H); 7.3 (s, 5H)	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (242.4) ber. C 49.56 H 6.24 gef. 49.23 6.13
b	C ₂ H ₅	68	65–67°	1.2 (t, 3H); 2.4 (qua, 2H); 2.6–3.2 (A ₂ B ₂ , 4H); 4.2 (s, 2H); 5.5 (1H); 7.3 (s, 5H)	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂ S ₂ (256.4) ber. C 51.53 H 6.68 gef. 51.35 6.33
c	<i>i</i> -C ₃ H ₇	89	71–73°	1.2 (d, 6H); 2.6–3.3 (A ₂ B ₂ , m, 5H); 4.2 (s, 2H); 5.4 (1H); 7.3 (s, 5H)	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂ S ₂ (270.4) ber. C 53.30 H 7.08 gef. 53.06 7.01
d	<i>t</i> -C ₄ H ₉	66	83–85°	1.25 (s, 9H); 2.7–3.3 (A ₂ B ₂ , 4H); 4.25 (s, 2H); 5.4 (1H); 7.3 (s, 5H)	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ S ₂ (284.5) ber. C 54.89 H 7.44 gef. 54.56 7.35

In den 2-(Alkylthio)-äthansulfonaten **5a–d** wird durch das Brom spezifisch das Sulfonat-Schwefelatom oxidiert, wobei das Sulfid-Schwefelatom unverändert bleibt. Somit lassen sich nach dem angegebenen Verfahren aus **1** und **2** auch 2-(Alkylthio)-äthansulfonbromide **8** gewinnen.

2-Thiosubstituierte Alkansulfinate **5**, **6** und **7**:

Methode A: Zu einer Suspension bzw. Lösung von Lithiummercaptid (**2**; 10 mmol) in Äther (30 ml) gibt man Thiirandioxid (**1**; 10 mmol). Man läßt solange mit einem Magnetrührer rühren, bis das Reaktionsgemisch neutral ist (pH 7). Um den Niederschlag grobkristalliner zu erhalten, dampft man den Äther ab, versetzt erneut mit Äther (30 ml) und filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 20 ml Äther wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Methode B: Zu Lithiummethylat (10 mmol) in Methanol (15 ml) gibt man Mercaptan **2** bzw. Thiouracil oder Thiobarbitursäure (10 mmol) und Thiirandioxid (**1**; 10 mmol). Die Reaktion ist beendet, wenn das Reaktionsgemisch neutral reagiert. Man dampft das Methanol ab, verreibt den Rückstand mit Äther (30 ml), filtriert, wäscht mit Äther (30 ml) und trocknet im Ölpumpenvakuum.

Methode C: Zu einer wäßrigen Natriumsulfidlösung (1.2 g, 5 mmol Natriumsulfid mit 9 Kristallwasser in 15 ml Wasser) gibt man Thiirandioxid **1** (0.9 g; 10 mmol). Nach 12 Std. Reaktionsdauer wird das Wasser in Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand mit Methanol (10 ml) und dann mit Äther (20 ml) gewaschen, filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet; Ausbeute: 1 g (76%).

Methode D: Zu einer Lösung von Thioharnstoff (**4**) in Methanol (0.76 g, 10 mmol **4** in 15 ml Methanol) gibt man Thiirandioxid **1** (0.9 g, 10 mmol). Nach 24 Std. Stehen haben sich farblose Kristalle abgeschieden, die abgesaugt, mit Äther (20 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden; Ausbeute: 1.1 g (65%).

Im allgemeinen werden für die Methoden A und B Reaktionszeiten von 1 bis 24 Std. benötigt.

2-(Alkylthio)-äthansulfonamide **9**:

Zu einer Suspension von 2-(Alkylthio)-äthansulfonat **5a–d** (10 mmol) in Äther (40 ml) gibt man unter Eiskühlung Brom (1.6 g, 10 mmol). Es wird solange gerührt, bis die Bromfarbe verschwunden ist (ca. 1 Std.). Dann versetzt man mit Amin (20 mmol; z. B. Benzylamin; 2.1 g), filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab.

dampft den Äther ab und löst aus dem Rückstand das Sulfonamid mit Benzol (50 ml) heraus. Nach dem Eindampfen der Benzollösung verreibt man den Rückstand mit Petroläther (30 ml), filtriert die Kristalle ab und trocknet im Vakuum.

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 29. Oktober 1974

- ¹ Reaktionen am Sulfonschwefel 3. Mitt.; 2. Mitt. E. Vilsmaier, R. Tropitzsch, O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3987.
- ² E. Vilsmaier, R. Tropitzsch, O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3275.
- ³ E. Vilsmaier, G. Becker, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁴ T. Norin, T. Kempe, *Acta Chem. Scand.* im Druck.
- ⁵ Sulfinate geben mit Brom Sulfonylbromide: R. Otto, H. Ostrop, *Liebigs Ann. Chem.* **141**, 365 (1867).