

Leonhard Birkofer und Harald Niedrig

Notiz über eine neue Synthese von Sulfoxylsäure-dialkylestern

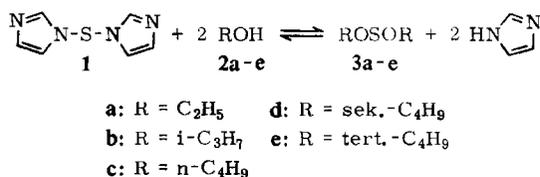
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 21. Dezember 1965)

Der Sulfoxylsäure-diäthylester, $C_2H_5OSOC_2H_5$ (**3a**), wurde erstmals von *A. Meuwesen* und *H. Gebhardt*¹⁾ durch eine Alkoholat-Ionen katalysierte Zersetzung des Diäthylesters der thioschwefligen Säure, $C_2H_5OSSOC_2H_5$, gewonnen.

Einen direkten Zugang zu den Sulfoxylsäureestern fand *Q. E. Thompson*²⁾ in der Umsetzung von Monoschwefeldichlorid mit Alkoholen unter Verwendung von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor. In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen³⁾ ergibt die Reaktion bei 0° im Falle des Diisopropylesters nur eine etwa 40-proz. Ausbeute. Bei Reaktionstemperaturen von -95 bis -75° steigen die Ausbeuten auf 60–70%²⁾.

Das von uns aufgefundene und leicht zugängliche Di-[imidazolyl-(1)]-sulfid (**1**)⁴⁾ erwies sich, ähnlich wie *N,N'*-Carbonyl-di-imidazol^{4,5)}, als eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die z. B. Piperidin spontan in Dipiperidino-sulfid⁴⁾ überführt. Da man **1** als ein substituiertes Diamid der instabilen Sulfoxylsäure, $S(OH)_2$, auffassen kann, war damit zu rechnen, daß Alkohole mit dem Diamid **1** unter Bildung von Sulfoxylsäureestern reagieren. In der Tat erhielten wir aus **1** und Äthyl- (**2a**), Isopropyl- (**2b**), *n*-Butyl- (**2c**), sek.-Butyl- (**2d**) und tert.-Butylalkohol (**2e**), wie erwartet, die gewünschten Sulfoxylsäure-diäthyl- (**3a**), -diisopropyl- (**3b**), -di-*n*-butyl- (**3c**), -di-sek.-butyl (**3d**) und -di-tert.-butylester (**3e**) in Ausbeuten zwischen 71 und 83%.



Die Verbindungen **3b**, **3c**, **3d** und **3e** weisen einen angenehmen, esterartigen Geruch auf, während **3a**, wahrscheinlich infolge rascher verlaufender Hydrolyse, stechend riecht.

Für Unterstützung der Arbeit danken wir herzlich dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie* und den *Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen*, für überlassene Ausgangsmaterialien.

1) *A. Meuwesen* und *H. Gebhardt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 937 (1936).

2) *Q. E. Thompson*, J. org. Chemistry **30**, 2703 (1965).

3) *H. Niedrig*, Diplomarb., Univ. Köln 1964.

4) *L. Birkofer*, *P. Richter* und *A. Ritter*, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).

5) *H. A. Staab*, Liebigs Ann. Chem. **609**, 75 (1957).

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Sulfoxylsäureester primärer und sekundärer Alkohole: 0.2 Mol (33.2 g) **1** werden in einem Rundkolben in 50 ccm Pentan suspendiert und dazu 0.44 Mol Alkohol (entsprechend 18.4 g C_2H_5OH , 26.4 g $i-C_3H_7OH$, 32.6 g n - bzw. $sek.-C_4H_9OH$) gegeben. Die Reaktion ist in wenigen Min. (5–15 Min.), nach erfolgter Auflösung von **1**, beendet. Es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, aus der das Imidazol auskristallisiert. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° scheidet sich die Hauptmenge des gebildeten Imidazols ab. Aus dem Filtrat wird das Pentan bei 50° Badtemperatur abdestilliert. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes können dann bei 30° Badtemperatur und 10^{-2} Torr in eine trockenisegekühlte Vorlage destilliert werden. Das Kondensat wird i. Vak. fraktioniert.

Zur Darstellung des *Sulfoxylsäure-di-tert.-butylesters (3e)* werden 72 g (0.43 Mol) **1** und 96 g (1.3 Mol) *tert.-Butylalkohol* vermischt, wobei sich **1** im *tert.-Butylalkohol* innerhalb von 15 Min. auflöst. Danach versetzt man die Lösung mit 300 ccm Pentan und kühlt auf 0° ab. Hierbei fällt die Hauptmenge des Imidazols aus. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Dargestellte Sulfoxylsäureester (RO)₂S

Verb. Nr.	R	Sdp./Torr	Ausb. %	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
						C	H	S	
3a	C_2H_5	41°/42	76	1.4194	$C_4H_{10}O_2S^{6)}$ (122.2)	Ber.	39.32	8.25	26.24
						Gef.	39.43	8.25	26.04
3b	$(CH_3)_2CH$	45°/21	72	1.4189	$C_6H_{14}O_2S^{7)}$ (150.2)	Ber.	47.97	9.39	21.40
						Gef.	48.06	9.30	21.30
3c	$n-C_4H_9$	28°/0.12	78	1.4354	$C_8H_{18}O_2S^{8)}$ (178.3)	Ber.	53.89	10.18	18.03
						Gef.	53.82	10.27	18.10
3d	$sek.-C_4H_9$	26°/0.3	83	1.4320	$C_8H_{18}O_2S$ (178.3)	Ber.	53.89	10.18	18.03
						Gef.	54.15	9.91	18.13
3e	$tert.-C_4H_9$	37°/3	71	1.4259	$C_8H_{18}O_2S$ (178.3)	Ber.	53.89	10.18	18.03
						Gef.	53.79	9.88	17.79

6) Lit. 1): Sdp.₃₇ 38.9°

7) Lit. 2): Sdp.₃₀ 55°.

8) Lit. 2): Sdp.₂ 57°.

[567/65]