

Kurt Schank

Basenkatalysierte Umlagerung von α -Acetoxy- β -keto-sulfonen. Hinweise für intermediäres Auftreten valenztaomerer α -Acetoxy-ketene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 4. Februar 1970)

α -Acetoxy- β -keto-sulfone **1** werden durch tert. Basen zu kurzlebigen Anionen **2** deprotoniert, die in inerten Lösungsmitteln rasche Acylwanderung erleiden, der sich eine Eliminierung des Sulfonylrestes als Sulfinat anschließt. Dabei wird die Bildung reaktionsfreudiger Acetoxy-aryl-ketene **17** angenommen, die mit den entstandenen Sulfinat-Anionen a) in bekannter Weise am Sauerstoff reagieren können; in Abhängigkeit vom Substituenten in *p*-Stellung von **17** werden jedoch auch b) die Sulfone **7c, d** gebildet, deren Entstehung die Annahme einer *valenztaomeren Acetoxy-keten-Form 17'* nahelegt. Durch unabhängige Synthesen wird der angenommene Reaktionsablauf gestützt. Dabei wird eine neue Methode zur Herstellung von Acetoxy-[4-nitro-phenyl]-essigsäure (**4c**) beschrieben.

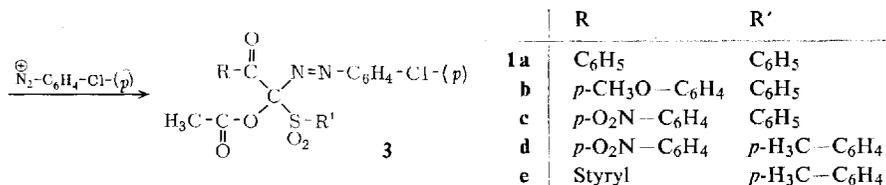
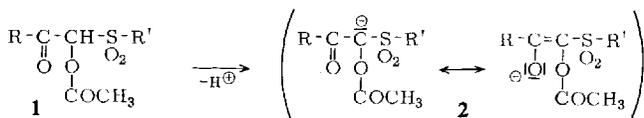
Base Catalyzed Rearrangement of α -Acetoxy- β -oxosulfones. Signs for the Intermediate Existence of Valence Tautomeric α -Acetoxyketenes

α -Acetoxy- β -oxosulfones **1** are deprotonated by tertiary bases to give unstable anions **2** which could be fixed by azo coupling. In inert solvents the anions **2** undergo a fast acyl migration followed by an elimination of the sulfonyl group as sulfinate. The formation of very reactive α -acetoxyketenes **17** is suggested which can react with the sulfinate anions a) in a known manner on the oxygen atom; b) depending on the substituents in *p*-position of **17**, the sulfones **7c, d** are formed, the formation of which is supposed to proceed by a valence tautomeric structure **17'**. This reaction path is supported by independent syntheses. A new method for preparing acetoxy-(4-nitrophenyl)acetic acid (**4c**) is described.

α -Acetoxy- β -keto-sulfone **1** lassen sich aus den entsprechenden Hydroxysulfonen leicht herstellen. Mit tert. Basen entstehen die instabilen, kurzlebigen Anionen **2**, die durch Azokupplung abgefangen und nachgewiesen werden können¹⁾.

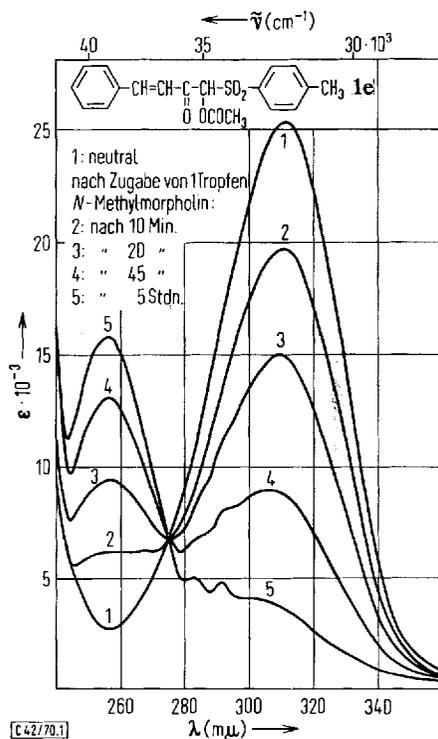
Die Struktur der Sulfone **1** ist durch die Art der Entstehung, durch die Azokupplung und durch die langwellige Lage der Acylcarbonylbanden im IR eindeutig festgelegt. Im Falle von **1e** dient als zusätzlicher Beweis das scharfe Singulett für das zentrale Methinproton bei δ 6.33 (CDCl₃) im NMR-Spektrum.

1) 1a) K. Schank, Chem. Ber. 99, 48 (1966); 1b) K. Schank, Chem. Ber. 103, 3087 (1970), vorstehend.



Basenkatalysierte Umlagerungen von 1 und Isolierung der Reaktionsprodukte

Die Anionenkonzentration war unter UV-Meßbedingungen so gering, daß eine Absorption von 2 nicht wahrgenommen werden konnte. Jedoch erfolgte eine Umlagerung der Sulfone 1 über ihre Anionen 2; im Falle von 1e war dies besonders eindrucksvoll im UV zu beobachten (Abbild.).

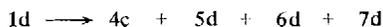
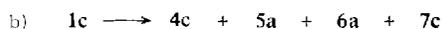
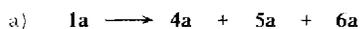
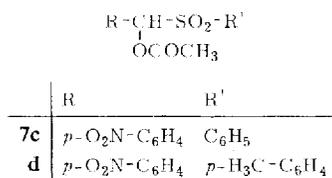
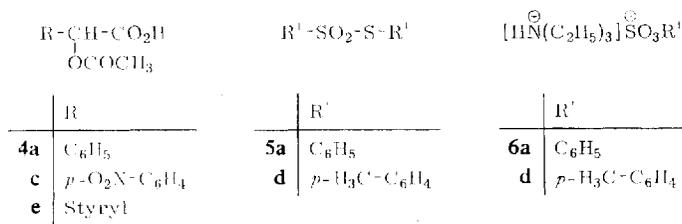


Zeitliche Messung der Umlagerung von 1e im UV, Konzentration 0.03465 mMol/l in absol. Methylenchlorid

Nach Basenzusatz verschwand im Verlauf von 5 Stdn. der Cinnamoyl-Chromophor ($\pi\pi^*$ -Übergang bei 312 m μ , lg ϵ 4.4) und der neuauftretende Chromophor mit Maxima bei 256 m μ (lg ϵ 4.2), 282 (3.7) und 291 (3.65) wird als nichtkonjugierte Styrylgruppe gedeutet.

Zum Vergleich²⁾: Die ungewöhnlich langwellige Absorption des Cinnamoyl-Chromophors, verglichen mit Benzylidenaceton (280 m μ , lg ϵ 4.4) und Styrylglyoxal-diäthylacetal^{1b)} (296 m μ , lg ϵ 4.3), wird auf die zunehmende Substituentengröße zurückgeführt. Der neuauftretende Styryl-Chromophor zeigt befriedigende Übereinstimmung mit den bei Cinnamylacetat gefundenen Werten 253 m μ (lg ϵ 4.2), 282 (3.6) und 290 (3.5).

Bei der Aufarbeitung der Umsetzungen der Acetoxysulfone **1a**, **1c**, **1d** und **1e** wurden neben mehr oder weniger hochviskosen Polymerprodukten folgende Substanzen isoliert und identifiziert:



8

Beim Ansäuern der Reaktionsgemische mit verd. Mineralsäure wurde darüber hinaus in allen Fällen die dem jeweiligen Sulfon entsprechende Sulfinsäure $\text{R}'-\text{SO}_2\text{H}$ nachgewiesen (durch Entwicklung des Dünnschichtchromatogramms in der Jodkammer in Form eines weißen Flecks oder durch Isolierung und Bestimmung des Schmelzpunkts sowie Löslichkeit in Natriumhydrogencarbonat unter CO_2 -Entwick-

²⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 29, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.

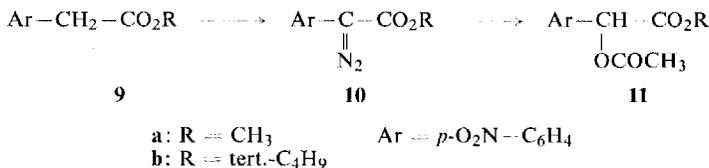
lung). Die Struktur dieser Produkte wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektren sowie in allen Fällen durch unabhängige Synthese auf anderen Wegen eindeutig bestimmt.

Unabhängige Synthesen der isolierten Reaktionsprodukte

Die Thioisulfonate **5a**³⁾ und **5d**³⁾ wurden aus den entsprechenden Sulfinsäuren hergestellt. Die Triäthylammoniumarylsulfonate **6a**⁴⁾ und **6d**⁵⁾ erwiesen sich als sehr hygroskopische Substanzen; **6d** kristallisierte schwer. Behandlung von **6d** in absol. Äther mit Anilin lieferte das bekannte, nicht hygroskopische Anilinium-*p*-toluolsulfonat (**8**)⁶⁾.

α -Acetoxy-styrylessigsäure (**4c**)⁷⁾ und α -Acetoxy-phenylelessigsäure (**4a**)⁸⁾ wurden auf bekannte Weise hergestellt.

Die in l. c.^{9,10)} beschriebene Methode zur Herstellung von *p*-Nitro- α -acetoxy-phenylelessigsäure (**4c**) erwies sich als unzuverlässig, deshalb wurde nach einem neuen Verfahren gesucht. Zunächst wurde *p*-Nitro-phenylelessigsäure-methylester (**9a**) analog l. c.¹¹⁾ mit Tosylazid zur Diazoverbindung **10a** umgesetzt, die durch kupfer-katalysierte Verkochung in Eisessig den Methylester **11a** von **4c** lieferte. Alkalische Hydrolyse zerstörte jedoch **11a** erwartungsgemäß, Kochen in Eisessig/Schwefelsäure ließ es unverändert. Deshalb wurde der in Anlehnung an



l. c.¹²⁾ hergestellte *tert*-Butylester **9b** sukzessiv mit Tosylazid zu **10b** und durch kupfer-katalysierte Verkochung in Eisessig zu **11b** umgesetzt. Längeres Erhitzen von **11b** in Eisessig unter Katalyse von *p*-Toluolsulfonsäure lieferte unter Isobutylen-Abspaltung **4c** in guter Gesamtausbeute. Daß die saure Spaltung von **11a** nicht gelang, dürfte am nucleophilen Solvolysemechanismus bei primären Estern liegen, der das Vorliegen einer Elektronenlücke an der Estercarbonylgruppe verlangt. Die saure Spaltung der Ester von *tert*. Alkoholen vollzieht sich nach anderem Mechanismus¹³⁾.

Die Sulfone **7c** und **d**, die sich von ihren Ausgangsprodukten **1c** bzw. **1d** nur durch das Fehlen von CO unterscheiden, wurden in entsprechender Weise aus *p*-Nitro-benzaldehyd (**12**) hergestellt:

³⁾ C. Pauly und R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2181 (1877); Beilstein, 4. Aufl., Bd. XI, S. 37 (Fußnote), 1950.

⁴⁾ T. H. Norton und J. H. Westenhoff, Amer. chem. J. **10**, 133 (1888).

⁵⁾ T. H. Norton und A. H. Otten, Amer. chem. J. **10**, 140 (1888).

⁶⁾ E. Bamberger und A. Rising, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 241 (1901), auf S. 251.

⁷⁾ J. Thiele und N. Sultzberger, Liebigs Ann. Chem. **319**, 196 (1901).

⁸⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. **1**, 13, Anmerkung 2 (1961).

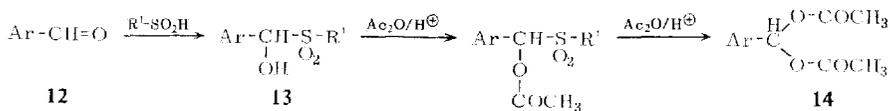
⁹⁾ G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 280 (1913).

¹⁰⁾ G. Carrara, F. Fava, C. Martinuzzi und A. Vecchi, Gazz. chim. ital. **82**, 674 (1952).

¹¹⁾ M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

¹²⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. **4**, 261 (1963).

¹³⁾ H. Henecka in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 4/2, S. 9, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

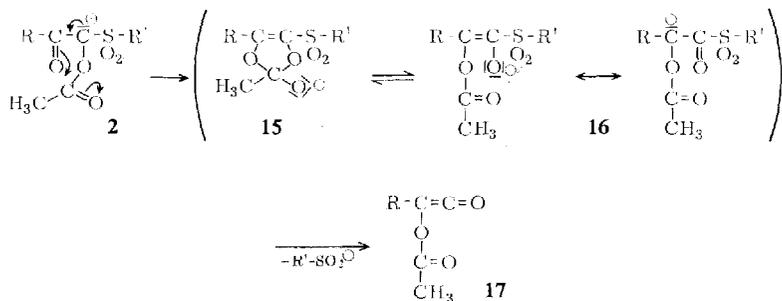


	Ar	R ¹
7c	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄

Nach Kohler und Reimer¹⁴⁾ ist auf diese Weise nicht zu **7c** bzw. **7d** zu gelangen, weil bei der Umsetzung von **13** mit Acetanhydrid angeblich nur **14** entsteht. Bei geeigneter Arbeitsweise konnte man jedoch **7c** bzw. **d** leicht fassen, bevor Weiterumsetzung zu **14** erfolgt war (s. Versuchsteil). Die so hergestellten Acetoxysulfone **7c** und **d** erwiesen sich mit den bei der Umlagerung von **1c** bzw. **1d** isolierten als identisch.

Mechanistische Deutung der Umlagerungen

Das Verschwinden des Cinnamoyl-Chromophors im UV-Spektrum (s. Abbild.) von **1e** unter der Einwirkung tert. Basen, verbunden mit dem Neuauftreten des Styryl-Chromophors, läßt auf eine Isomerisierung von **2** in Lösung unter Wanderung der Acetylgruppe vom α - zum β -Sauerstoff schließen. Bewiesen wird diese Annahme durch die Isolierung der Carbonsäure **4e**. Entsprechende Umlagerungen bei den Sulfonen **1a** und **1c** lassen sich zwar nicht mehr in gleicher Weise spektral verfolgen, jedoch isoliert man auch in diesen Fällen die entsprechenden Carbonsäuren **4a** und **4c** als Folgeprodukte einer Acetylgruppenwanderung. Die in der Endphase der Umacylierung auftretenden Anionen **16** hypothetischer α -Ketosulfone eliminieren nun die Sulfongruppe als Sulfinat unter Bildung der Acetoxylketene **17**:



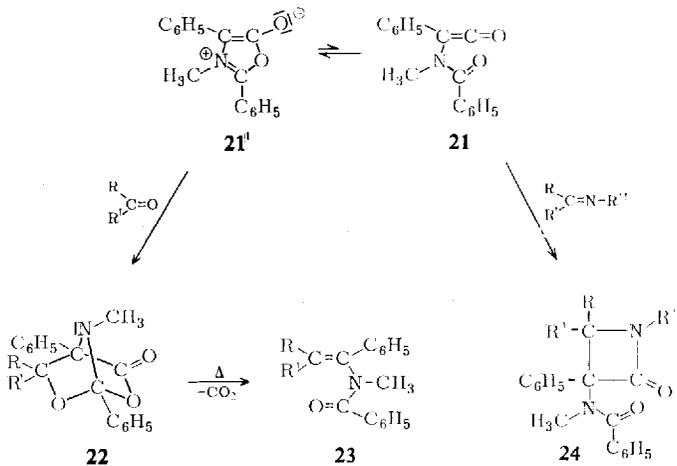
Daß die Umlagerung über eine direkte Acylwanderung und nicht über eine α -Eliminierung von Sulfinat aus **2** mit anschließender Wolff-Umlagerung des Restes R erfolgen muß, ergibt sich aus der Stabilität der Anionen der entsprechenden α -Alkoxy- β -keto-sulfone¹⁵⁾, bei denen eine solche Reaktion viel leichter hätte auftreten sollen.

Eine weitere Stütze für den Primärschritt der Umacylierung über diese Dioxolstufe **15** bilden die Untersuchungen von Rüchardt und Hamprecht¹⁶⁾ sowie von Schulz und

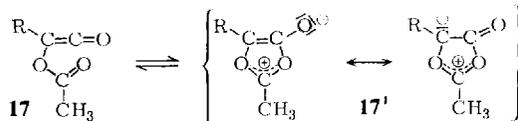
¹⁴⁾ E. P. Kohler und M. Reimer, Amer. chem. J. **31**, 163 (1904).

¹⁵⁾ K. Schank, Liebigs Ann. Chem. **716**, 87 (1968).

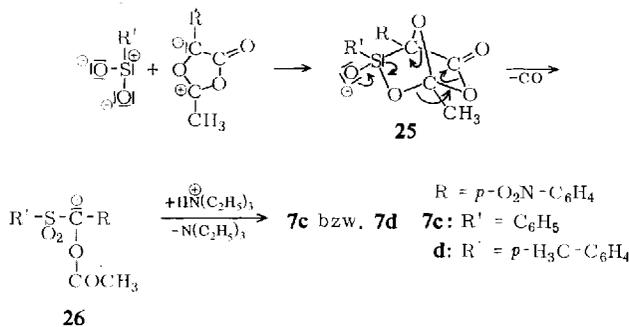
¹⁶⁾ Ch. Rüchardt und G. Hamprecht, Angew. Chem. **79**, 939 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 949 (1967).



Aufgrund dieser Valenztautomerie und entsprechender Untersuchungen von *Gotthardt* und *Christl*²⁶⁾ an mesoionischen 1,3-Dithiolonen-(5) wird bei den verwandten α -Acetoxy-ketenen **17** ein Gleichgewicht mit der Cycloform **17'** angenommen:



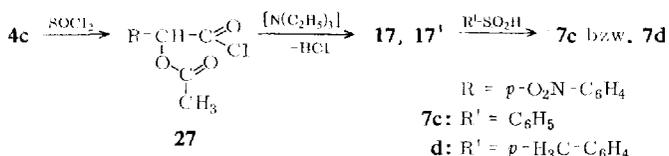
Das mesoionische 1,3-Dioxolon-(5) **17'** sollte als Carbonyl-ylid ein reaktiver Dipol sein. Postuliert man eine dipolare Addition von **17'** an Sulfinat, so lässt sich sowohl die Eliminierung von CO als auch die Sulfonbildung erklären:



In Analogie zu dem nachgewiesenen Bicyclus **22** wird hier der intermediäre Bicyclus **25** angenommen, der jedoch aufgrund der besonderen Bildungstendenz der Sulfonylgruppe kein CO_2 , sondern nur noch CO abspalten kann. Daß die Sulfone **7c** bzw. **7d** nur bei *p*-Nitro-Substitution in R gefunden werden konnten, läßt einerseits die Begünsti-

²⁶⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4743, 4747, 4751.

gung der 1,3-Dioxolon-(5)-Struktur und damit die Ermöglichung der Cycloaddition, andererseits die Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung im Anion **26** durch die Nitrogruppe erkennen. Beim Versuch, das postulierte Carbonyl-ylid mit Acetylen-dicarbon säureester²⁷⁾ unter Bildung von CO₂ und eines Furanderivates abzufangen, wurde zwar CO₂ nachgewiesen, nicht jedoch das erwartete Furanderivat, sondern nur Polymerprodukt. Die Addition von Sulfinat-Anionen an das valenztautomere Acetoxyketen **17'** wurde in einem gesonderten Versuch durchgeführt. Dazu wurde die Carbonsäure **4c** mit Thionylchlorid zum Säurechlorid **27** umgesetzt¹⁰⁾, das mit Triäthylamin in absol. Tetrahydrofuran das valenztautomere Acetoxyketen **17'** in Lösung lieferte:



Umsetzung mit den freien Sulfinsäuren bei Gegenwart von Triäthylamin lieferte schließlich die erwarteten α -Acetoxy-sulfone **7c** bzw. **7d** zu 13 bzw. 19%. Damit ist **17'** als Zwischenstufe sehr wahrscheinlich.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danke ich für sein förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für wertvolle Sachbeihilfe, Frau M. Bergmann-Weiß für fleißige Mitarbeit sowie der analytischen Abteilung für die Anfertigung der Elementaranalysen und Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind im Kupferblock bestimmt und unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Beckman IR 4, die der UV-Spektren mit dem Beckman DK 1.

*Umsetzung der α -Acetoxy- β -keto-sulfone **1** mit tertiären Basen:* Zu 10 mMol **1**¹⁾ in 20 cm absol. Tetrahydrofuran²⁸⁾ wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1 g (10 mMol) absol. Triäthylamin (oder *N*-Methyl-morpholin) getropft. Dabei stieg die Innentemperatur unter mehrfachem Farbwechsel von ca. 20 auf 40°; man ließ über Nacht rühren. Wurden Derivate der Benzolsulfinsäure eingesetzt (R' = C₆H₅), so kristallisierte beim Abkühlen farbloses Triäthylammoniumbenzolsulfonat (**6a**) vom Schmp. 119–121° (Lit.⁴⁾: 119–121°) aus; Ausb. 1.0–1.1 g bei H, OCH₃ (**1a**, **b**) und nur etwa 0.4 g bei NO₂ in *p*-Stellung der Reste R (**1c**). Wurden Derivate der *p*-Toluolsulfinsäure (R' = *p*-CH₃-C₆H₄) eingesetzt (**1d**, **e**), so kristallisierte das erwartete Triäthylammonium-*p*-toluolsulfonat (**6d**) vom Schmp.⁵⁾ 65° nicht aus. Es wurde durch etwas absol. Äther als zähes Öl gefällt, das mit Anilin das bekannte Anilinium-*p*-toluolsulfonat (**8**) vom Schmp. und Lit.-Schmp. 235°⁶⁾ lieferte.

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Phase wurden geringe Mengen Benzol- bzw. *p*-Toluolsulfinsäure neben wechselnden Mengen der entsprechenden α -Acetoxy-carbonsäuren **4** erhalten. *α -Acetoxy-phenyllessigsäure* (**4a**) (Schmp. und Lit.-Schmp. 80°) kristallisierte dabei erst nach monatelangem Stehenlassen an der Luft (vgl. l. c.³⁾), *α -Acetoxy-styrylessigsäure* (**4e**), Schmp. und Lit.-Schmp.⁷⁾ 79°,

²⁷⁾ Herrn Prof. Dr. R. Huisgen sei an dieser Stelle für freundliche Anregungen gedankt.

²⁸⁾ Org. Syntheses **46**, 105 (1966).

konnte aus Wasser nur mit großem Verlust umkristallisiert werden (Polymerisation), *p*-Nitro- α -acetoxy-phenylessigsäure (**4c**)^{9,10} wurde nur in geringer Ausbeute erhalten. Aus der organischen Phase wurden nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels durch Extraktion mit siedendem Petroläther die *Thiolsulfonate* **5a**³) und **5d**³) erhalten, wobei jedoch nur *p*-Toluolthiosulfonsäure-*S*-*p*-tolylester (**5d**) (Schmp. u. Lit.-Schmp.³⁾ 78°) spontan kristallisierte. Daneben blieb in allen Fällen ein mehr oder weniger großer Rückstand eines zähen Öls von merkwürdigem Geruch.

Bei Einsatz der *p*-nitrosubstituierten Sulfone **1c** und **d** wurden aus dem öligen Rückstand durch Verdünnen mit wenig Aceton oder reichlich Methanol nahezu farblose bis blaßgelbe Kristalle erhalten (0.5 g **7c** bzw. 1 g **7d**, aus Aceton Schmp. 188° bzw. 203°).

7c: C₁₅H₁₃NO₆S (335.3) Ber. C 53.73 H 3.91 N 4.18 Gef. C 53.5 H 3.87 N 4.2
IR (KBr): C=O 1775; NO₂ 1520, 1352; SO₂ 1325, 1150/cm.

7d: C₁₆H₁₅NO₆S (349.3) Ber. C 55.01 H 4.33 N 4.01 Gef. C 55.0 H 4.32 N 4.0
IR (KBr): C=O 1775; NO₂ 1530, 1355; SO₂ 1320, 1155/cm.

Acetoxy-benzolsulfonyl-[*p*-nitro-phenyl]-methan (**7c**) bzw. *Acetoxy-p-toluolsulfonyl*-[*p*-nitro-phenyl]-methan (**7d**) aus *p*-Nitro-benzaldehyd: 3.02 g (20 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 20 ccm warmem Essigester und 20 mMol *Sulfinsäure* in 10 ccm Essigester wurden 5 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wurde heiß filtriert und über Nacht auf -20° gekühlt. Blaßgelbe Kristalle, Ausb. ca. 60% (ohne Aufarbeitung der Mutterlauge) folgender Carbinole:

p-Toluolsulfonyl-[*p*-nitro-phenyl]-methanol: Schmp. 116° (Aceton oder Essigester, l. c.¹⁴).

Benzolsulfonyl-[*p*-nitro-phenyl]-methanol: Schmp. 95 - 97° (Essigester).

C₁₃H₁₁NO₅S (239.2) Ber. C 53.24 H 3.78 N 4.78 Gef. C 53.3 H 3.76 N 4.6
IR (KBr): OH 3230; NO₂ 1520, 1345; SO₂ 1287, 1136/cm.

Acetylierung: 10 ccm *Acetanhydrid*, versetzt mit 3 Tropfen konz. *Schwefelsäure*, wurden auf 0° gekühlt. Man rührte mit 1 g (3.3 mMol) *Hydroxysulfon*, bis eine klare Lösung entstanden war (ca. 10 Min.). Danach wurde sofort auf ein Eis/Wasser/Kaliumacetat-Gemisch gegeben und kräftig turbinert. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Methanol gewaschen und getrocknet (Ausb. beim *Benzolsulfonylderivat* 90%, beim *Tosylderivat* 70%). Die so erhaltenen Acetylierungsprodukte enthielten *p*-Nitro-benzylidendiacetat (**14**), das nur durch Umkristallisieren aus Aceton restlos entfernt werden konnte. Aus Methanol kristallisierte wieder das Ausgangsgemisch aus. Die Acetylderivate waren mit den zuvor hergestellten Verbindungen **7c** bzw. **d** identisch.

p-Nitro- α -acetoxy-phenylessigsäure (**4c**)

a) *p*-Nitro-phenylessigsäure-*tert*-butylester (**9b**): In einem 0.5-l-Glasautoklaven wurden zunächst 5 ccm konz. *Schwefelsäure*, danach 90.5 g (0.5 Mol) *p*-Nitro-phenylessigsäure zu 150 ccm absol. Äther gegeben. Gleichzeitig wurden in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle 80 ccm (~1 Mol) *Isobutylene* kondensiert. Das flüssige Kondensat wurde in den Autoklaven gegeben, dieser gut verschlossen und 3 Tage bei Raumtemp. geschüttelt. Danach wurde wieder auf -10° gekühlt, nach Öffnen des Autoklaven nicht umgesetzte *p*-Nitro-phenylessigsäure abgenutscht (auch ein größerer Überschuß an *Isobutylene* bewirkte keine quantitative Umsetzung) und die ätherische Phase mit gesättigter Natriumcarbonatlösung erschöpfend extrahiert. Durch Ansäuern wurde so ein zweiter Anteil *p*-Nitro-phenylessigsäure zurückgewonnen, insgesamt 43.2 g.

Die Ätherphase wurde über Calciumchlorid getrocknet und der Äther i. Vak. bei einer max. Badtemp. von 50° entfernt. Als Rückstand blieben 50 g (ca. 81%, auf umgesetzte

Carbonsäure bezogen) viskoses Öl, das rasch erstarrte; Roh-Schmp. 53–56°. Aus Essigester/Petroläther grobe, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 56°²⁹⁾.

$C_{12}H_{15}NO_4$ (237.3) Ber. C 60.75 H 6.37 N 5.90 Gef. C 60.4 H 6.37 N 6.1

IR (KBr): C=O 1735/cm.

b) *Diazo-(p-nitro-phenyl)-essigsäure-tert.-butylester (10b)*: Zu 47.4 g (0.2 Mol) **9b** in 100 ccm trockenem *Pyridin* und 30 ccm trockenem *Piperidin* wurden bei –10° unter kräftigem Rühren 40 g (0.2 Mol) *p-Toluolsulfonylazid* so getropft, daß die Temperatur nicht über –10° stieg. Danach wurde noch 15 Min. gerührt, anschließend mit Eiswasser versetzt, das ausgefallte Rohprodukt wurde mit wenig kaltem Äthanol digeriert und abgesaugt; 36 g (69%) gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 118–119°.

$C_{12}H_{13}N_3O_4$ (263.3) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96 Gef. C 54.9 H 4.93 N 15.8

IR (KBr): C=N₂ 2100; C=O 1700/cm.

c) *p-Nitro- α -acetoxy-phenylessigsäure-tert.-butylester (11b)*: 5.26 g (20 mMol) **10b** wurden in 20 ccm *Eisessig* mit einer katalytischen Menge *Kupferbronze* auf 70–80° erhitzt, wobei die Stickstoffentwicklung in Minutenschnelle beendet war. **11b** wurde mit Eiswasser ausgefällt, abgenutscht und über Kaliumhydroxid i. Vak. getrocknet: 5.6 g (95%); aus Petroläther blaßgelbe Nadeln, Schmp. 82°.

$C_{14}H_{17}NO_6$ (295.3) Ber. C 56.94 H 5.80 N 4.74 Gef. C 56.6 H 5.63 N 5.0

IR (KBr): C=O 1745/cm (eine Bande).

d) *p-Nitro- α -acetoxy-phenylessigsäure (4c)*: 26.3 g (0.1 Mol) **10b** wurden unter Rühren bei 60–70° nach und nach zu einer Suspension von *Kupferbronze* in 100 ccm *Eisessig* und einer Spatelspitze *p-Toluolsulfonsäure* gegeben. Nach der anfänglich heftigen Stickstoffentwicklung wurde noch 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis kein *Isobutylen* mehr entwich. Danach wurde das Lösungsmittel größtenteils i. Vak. entfernt und mit Eiswasser versetzt. Braune, körnige Kristalle fielen aus: 17.8 g (74%) nach Trocknen über Diphosphorpentoxid; aus Wasser mit A-Kohle Schmp. 158–159° (l. c.¹⁰⁾ 157–159° nach Trocknen wie oben, Kaliumhydroxid als Trockenmittel genügt nicht!).

Umwandlung von 27 in 17, 17', isoliert als 7c bzw. 7d: 10 g (41.8 mMol) **4c** wurden bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 3 Stdn.) mit 20 ccm reinem *Thionylchlorid* unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß *Thionylchlorid* wurde abdestilliert, der Rückstand in 100 ccm absol. Benzol aufgenommen, nochmals abdestilliert und Lösungsmittelreste i. Vak. (Feuchtigkeitsausschluß!) entfernt. Das klare, gelbbraune, viskose *Säurechlorid 27* erstarrte nach einem Tag zu großen, gelben Kristallen. Nun wurde unter Eiskühlung in absol. Tetrahydrofuran gelöst und in einem trockenen, graduierten Tropftrichter auf 40 ccm aufgefüllt. Die eine Hälfte wurde in eine Lösung von 4.3 g (42 mMol) trockenem *Triäthylamin* und 3.1 g (21 mMol) *Benzolsulfinsäure* in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran, die andere Hälfte in eine entsprechende Lösung mit 3.3 g (21 mMol) *p-Toluolsulfinsäure* unter Eiskühlung und Rühren eingetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 Min. bei Raumtemp. gerührt und dann Eiswasser zugeben. Neben dunkelbraunem Öl fielen dabei helle Kristalle aus; durch Waschen mit reichlich Methanol wurden die fast reinen *α -Acetoxy-sulfone 7c bzw. d* erhalten. **7c**: 0.90 g (13%, ber. auf eingesetzte Carbonsäure **4c**, Roh-Schmp. 185°). **7d**: 1.4 g (19%, ber. auf eingesetztes **4c**, Roh-Schmp. 197°). Die auf dreifache Weise hergestellten *α -Acetoxy-sulfone 7c bzw. 7d* erwiesen sich als jeweils identisch.

²⁹⁾ M. S. Newman und P. F. Beal, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5163 (1950). Der angegebene Sdp. 164–168°/Torr kann nicht zutreffen, weil sich der auf eindeutigen Weg hergestellte Ester **9b** schon >100° unter *Isobutylen*-Abspaltung zersetzt. Zudem ist **9b** fest, Schmp. 56°.

Diazo-[p-nitro-phenyl]-essigsäure-methylester (10a): Aus *p-Nitro-phenylessigsäure-methylester (9a)* wurde entsprechend der Umsetzung mit dem Äthylester¹¹⁾ **10a** erhalten; gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 149°³⁰⁾.

p-Nitro- α -acetoxy-phenylessigsäure-methylester (11a): Aus 2.21 g (10 mMol) *Diazoester 10a* wurde mit 12 ccm *Eisessig* und *Kupferbronze* wie bei **11b** das rohe **11a** quantitativ erhalten. Aus Methanol/A-Kohle nahezu farblose Kristalle, Schmp. 93°.

$C_{11}H_{11}NO_6$ (253.2) Ber. C 52.17 H 4.38 N 5.53 Gef. C 51.9 H 4.28 N 5.7

IR (KBr): C=O (Methylester) 1770; C=O (Acetat) 1750/cm.

Durch 10stdg. Kochen in *Eisessig/Schwefelsäure* konnte **11a** nicht zur Carbonsäure verseift werden.

³⁰⁾ K. Schank, Liebigs Ann. Chem. **723**, 205 (1969).

[42/70]