

$\alpha$ -Sulfonyl-äther, 6\*)

## Esterkondensationen von Arylsulfonylmethyl-äthern mit Estern aromatischer Carbonsäuren und Reaktionen der resultierenden ambifunktionellen Anionen von $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -ketosulfonen

Kurt Schank\*, Hermann Hasenfratz und Armin Weber

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 17. Juli 1972

Als neue Methylenkomponenten bei der Esterkondensation wurden Arylsulfonylmethyl-äther **1** mit aromatischen Carbonsäureestern **2** zu  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfonen **3** kondensiert. Optimale Ergebnisse wurden mit Phenylestern als Esterkomponenten und Kalium-*tert*-butylat in absol. THF erzielt. Als ambifunktionelle Nucleophile liefern die Anionen der  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfone **3** mit „weichen“ Säuren wie den Alkylhalogeniden **6a'–c'** ohne  $\beta$ -ständigen Wasserstoff *C*-Alkylierungsprodukte **7**, die leicht zu den  $\alpha$ -Diketonen **10** hydrolysiert werden. Mit „harten“ Säuren wie den Carbonsäurechloriden **6e'–g'** oder Monochlor-dimethyläther (**6d'**) entstehen unter *O*-Substitution *Z,E*-isomere Sulfonylreduktion-äther **8**. Bei Alkylierungsmitteln **6h'–j'** mit  $\beta$ -ständigem Wasserstoff im Alkylrest erfolgen Eliminierungen unter Olefinbildung.

$\alpha$ -Sulfonyl Ethers, 6\*)

### Ester Condensations of Arylsulfonylmethyl Ethers with Aromatic Carboxylates and Reactions of the Resulting Ambident Anions of $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -oxosulfones

Sulfonylmethyl ethers **1** as new methylene compounds in ester condensations are condensed with aromatic carboxylates **2** to yield  $\alpha$ -alkoxy- $\beta$ -oxosulfones **3**. Optimal results were obtained using phenyl esters and potassium *tert*-butoxide in absolute THF. As ambident nucleophiles the anions of  $\alpha$ -alkoxy- $\beta$ -oxosulfones yield products of *C*-alkylation **7** with „soft“ acids such as alkyl halides **6a'–c'** without hydrogen in  $\beta$ -position. With „hard“ acids such as acyl halides **6e'–g'** or chloromethyl methyl ether (**6d'**) there is found *O*-substitution with formation of *Z,E*-isomeric sulfonylreductone ethers **8**. Eliminations take place with alkylating agents **6h'–j'** bearing hydrogen in  $\beta$ -position to yield olefines.

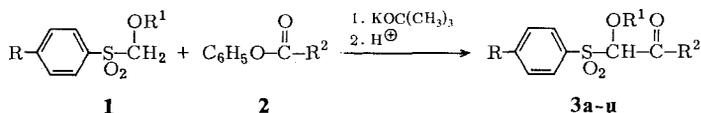
Dimethylsulfon als Methylenkomponente wurde von Becker<sup>1)</sup> mit Erfolg der Esterkondensation mit Benzoesäure-äthylester unterworfen. Entsprechende Umsetzungen von  $\alpha$ -Sulfonyl-äthern **1**<sup>2)</sup> mit aromatischen Carbonsäureestern **2** führten zu  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfonen **3**. Diese waren früher<sup>3)</sup> auf einem wesentlich aufwendigeren Weg erhalten worden.

\*) 5. Mittel.: K. Schank, F. Schroeder und A. Weber, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

1) H. D. Becker, J. Org. Chem. **28**, 1896 (1963).

2) K. Schank und A. Weber, Synthesis **1970**, 367.

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



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>3a</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3l</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>o</i> )
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>o</i> )	<b>m</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>m</i> )
<b>c</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>m</i> )	<b>n</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )
<b>d</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	<b>o</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>o</i> )
<b>e</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>o</i> )	<b>p</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>m</i> )
<b>f</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>m</i> )	<b>q</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>p</i> )
<b>g</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>p</i> )	<b>r</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )
<b>h</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	<b>s</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1-Naphthyl
<b>i</b>	H	CH <sub>3</sub>	1-Naphthyl	<b>t</b>	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>j</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>u</b>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>k</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>v<sup>4)</sup></b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Die Ausbeuten bei der Esterkondensation waren von der Alkoholkomponente im Ester abhängig. Merkwürdigerweise waren Methylester völlig ungeeignet, Äthylester zeigten gute, Phenylester die besten Ergebnisse und wurden deshalb vorgezogen. Als Base erwies sich Kalium-*tert*-butylat als sehr günstig, wobei als Lösungsmittel absol. THF dem zunächst eingesetzten absol. DMSO gleichwertig war und deshalb bevorzugt wurde. Sonderbarerweise konnte mit *p*-Nitrobenzoesäureestern keine Acylierung erreicht werden, jedoch wurde schon früher<sup>3)</sup> auf die Alkaliempfindlichkeit der *p*-nitrobenzoylierten Sulfonyläther **3** hingewiesen.

Aus den auf diese Weise erhaltenen  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfonen **3** bildeten sich mit Natriumhydrid (oder Kalium-*tert*-butylat) in absol. DMF oder Acetonitril die Carbeniate **4** bzw. **5**, die mit den Enolaten (*Z*- bzw. *E*-Form)<sup>5)</sup> in Mesomerie stehen. Einige ausgewählte Anionen von **3** wurden mit verschiedenen Alkylierungs- und Acylierungsmitteln nucleophil substituiert, wobei der ambifunktionelle Charakter<sup>6)</sup> durch Isolierung von *O*- und *C*-Substitutionsprodukten fixiert werden konnte.

Bei der Umsetzung des Anions von **3v** mit den in dipolar aprotischen Lösungsmitteln S<sub>N</sub>2-aktiven Alkylierungsmitteln **6a'–c'**, die nach Pearson<sup>7)</sup> als „weiche“ Säuren anzusehen sind, erfolgte eine Alkylierung am basisch „weichen“ Carbanion unter Bildung der *C*-substituierten  $\beta$ -Ketosulfone **7va'–c'**. Diese am zentralen Kohlenstoffatom persubstituierten  $\alpha$ -Sulfonyläther waren bei Raumtemp. schon instabil und wurden bereits durch Luftfeuchtigkeit zur Sulfinsäure **9** (R = CH<sub>3</sub>)

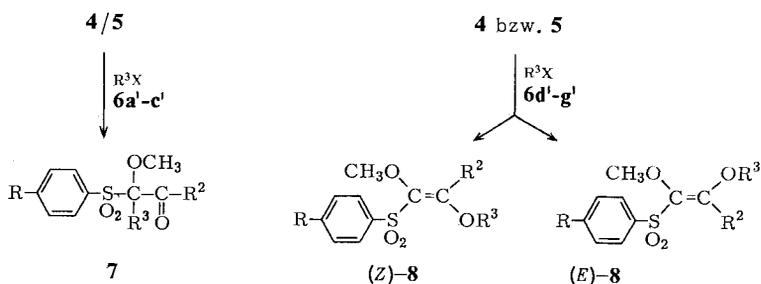
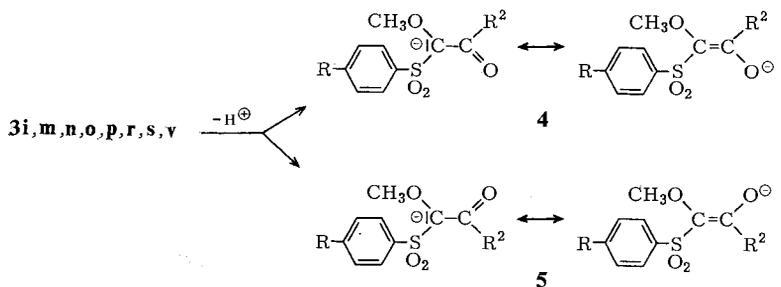
<sup>4)</sup> K. Schank und A. Weber, Chem. Ber. **105**, 2188 (1972).

<sup>5)</sup> *Z/E*-Nomenklatur nach J. Org. Chem. **35**, 2849 (1970).

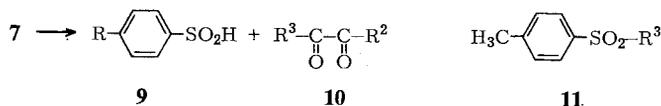
<sup>6)</sup> Über Substitutionen bei ambifunktionellen Anionen: R. Gompper, Angew. Chem. **76**, 412 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 560 (1964); W. J. LeNoble, Synthesis **1970**, 1.

<sup>7)</sup> R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963); Science **151**, 172 (1966); Chem. Brit. **3**, 103 (1967); B. Saville, Angew. Chem. **79**, 966 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 928 (1967).

und den  $\alpha$ -Diketonen **10** hydrolysiert. Aufgrund dieser Zersetzlichkeit trat auch schon im Reaktionsgemisch das Anion von **9** ( $R = \text{CH}_3$ ) auf und wurde zu den Sulfonylen **11a'–c'** alkyliert, die als Nebenprodukte (Ausbeuten  $< 10\%$ ) aus den Mutterlaugen isoliert wurden.



		R	R <sup>2</sup>		
<b>i</b>		H	1-Naphthyl	<b>a'</b>	CH <sub>3</sub>
<b>m</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>m</i> )	<b>b'</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>n</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	<b>c'</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -( <i>p</i> )
<b>o</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>o</i> )	<b>d'</b>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
<b>p</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>m</i> )	<b>e'</b>	COCH <sub>3</sub>
<b>r</b>		CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	<b>f'</b>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>s</b>		CH <sub>3</sub>	1-Naphthyl	<b>g'</b>	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-( <i>p</i> )
<b>v</b>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>h'</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
				<b>i'</b>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
				<b>j'</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
					X
					J
					Cl
					Br
					Cl
					J
					Br
					O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>



Als allgemeine Synthese für symmetrische und unsymmetrische  $\alpha$ -Diketone ließ sich diese Umsetzung jedoch nicht verwenden, denn mit Alkylierungsmitteln wie **6h'–j'**, deren Alkylrest  $\beta$ -ständigen Wasserstoff besitzt, erfolgten keine nucleophilen Substitutionen, sondern Eliminierungen zu Olefinen und Rückbildung des Ausgangs-sulfons **3v**.

Wesentlich größeres Interesse galt der Umsetzung der Anionen von **3** mit dem in dipolar aprotischen Lösungsmitteln  $S_{N1}$ -aktiven Monochlordimethyläther (**6d'**) und den Carbonsäurechloriden **6e'**–**g'**. Diese sind nach *Pearson* als „harte“ Säuren anzusehen und substituieren demzufolge am Enolat-Sauerstoff von **4** und **5** unter Bildung der geometrisch isomeren Endiol-Derivate (*Z*)-**8** und (*E*)-**8**. Da bisher Versuche ergebnislos verliefen, freie Sulfonylreduktone herzustellen<sup>8)</sup>, war diese Bildung von Sulfonylreduktion-Derivaten von besonderem Interesse.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Strukturzuordnung der jeweiligen Isomerenpaare insofern, als zur absoluten Sicherung der Konfiguration nur Röntgenstrukturanalysen geeignet erscheinen, die nicht durchgeführt werden konnten. Jedoch lassen sich aus allgemeinen Erfahrungen sowie für die Verbindungen (*Z*)-**8v** bzw. (*E*)-**8v** (mit  $R^2 = CH_3$ ) aus den NMR-Spektren gewisse Schlußfolgerungen ziehen, die eine verhältnismäßig sichere Zuordnung der jeweiligen Isomerenpaare erlauben. Hierzu wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

a) Handelt es sich bei  $R^2$  um aromatische Reste, so sollte die Bildung desjenigen Stereoisomeren dominieren, bei dem die Arylsulfonylgruppe und  $R^2$  als voluminöse Gruppen in *trans*-Stellung zueinander stehen, d.h. die Ausbeute an *Z*-Form von **8** sollte höher liegen als die an *E*-Form von **8**.

b) Handelt es sich bei  $R^2$  um die räumlich kleine Methylgruppe, so entfällt die Klassifizierungsmöglichkeit nach a). Hier besteht jedoch die Möglichkeit, über die Methylsignale (für  $R^2$ ) im NMR-Spektrum auf die räumliche Nachbarschaft der jeweiligen Methylgruppe zu schließen. Aufgrund der Anisotropie der Sulfonylgruppe sollte bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfonen mit  $\beta$ -ständiger Methylgruppe das Signal der zur Sulfonylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppe infolge eines reinen Feldeffekts gegenüber dem *trans*-ständigen eine Tieffeldverschiebung infolge Schwächung der Abschirmung erfahren. Ein induktiver Effekt über vier Bindungen hinweg ist demgegenüber erfahrungsgemäß zu vernachlässigen, wie bei analogen Untersuchungen an Carbonylverbindungen wie Pulegon<sup>9)</sup> und an anderen Beispielen<sup>10)</sup> gezeigt wurde. Dort bewirkte die Carbonylgruppe  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen bei den Signalen der  $\beta$ -ständigen Methylgruppen in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe Tieffeldverschiebungen um 0.2–0.3 ppm gegenüber den entsprechenden *trans*-ständigen Methylgruppen. In den hier untersuchten Isomeren (*Z*)-**8v** und (*E*)-**8v** wurden durch die Sulfonylgruppe entsprechend  $\Delta\delta$ -Werte von  $\sim 0.3$ – $0.4$  ppm verursacht und zur Zuordnung ausgewertet (s. Tab. 2).

Bei der Umsetzung von Monochlordimethyläther (**6d'**) mit den Anionen von **3**, in denen  $R^2$  ein aromatischer Rest war, wurden die Endioläther (*Z*)-**8** in über 90proz. Ausbeute erhalten, die Anwesenheit der Endioläther (*E*)-**8** war in den untersuchten Fällen nur durch DC nachzuweisen. Lediglich für **3o** konnte neben 71% an (*Z*)-**8od'**

8) K. Schank, Chem. Ber. **99**, 48 (1966); **103**, 3087 (1970).

9) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 87. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

10) 10a) *cis*- und *trans*-3-Chlorcrotonsäure: Spektren Nr. 53, 54 in High Resolution NMR Spectra Catalog, Vol. 1, Varian Associates, Palo Alto, California, 1962. — 10b) 3,3-Dimethylacrylsäure, Spektrum Nr. 114, s. unter 10a).

(*E*)-**8od'** in 24proz. Ausbeute isoliert werden. Für den in diesem Fall sehr hohen *E*-Anteil kann keine ausreichende Erklärung gegeben werden, jedoch sei auf die besonderen Verhältnisse bei *o*-Substitution im aromatischen Kern im Zusammenhang mit den *Hammettschen* Substituentenkonstanten hingewiesen. Eine Umkehrung des *Z/E*-Verhältnisses bei den Sulfonylreduktionäther-Ausbeuten wurde bei der Umsetzung des mesomeren Anions von **3v** mit Monochlordimethyläther (**6d'**) beobachtet, wo nur 22% an (*Z*)-**8vd'** neben 51% an (*E*)-**8vd'** gefunden wurden. Bei der Acylierung des gleichen Anions mit den Carbonsäurechloriden **6e'**–**6g'** dominieren jedoch wieder die Substitutionsprodukte der *Z*-Reihe, wobei mit **6e'** in 50proz. Ausbeute nur (*Z*)-**8ve'**, mit **6f'** in 70proz. Ausbeute ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-**8vf'** im Verhältnis 3 : 1 und mit **6g'** in 70proz. Ausbeute ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-**8vg'** im Verhältnis 4 : 1 erhalten wurde.

Beim Versuch, das mesomere Anion aus **3v** mit dem hochreaktiven Triäthyl-oxoniumsalz **6j'** zu alkylieren, wurde wie zuvor mit **6h'** und **i'** nur  $\beta$ -Eliminierung unter Olefinbildung und Rückbildung von **3v** beobachtet. Die Alkylierung mit Dimethylsulfat lieferte ein *O/C*-Alkylierungsgemisch, das nicht unzersetzt getrennt werden konnte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* und der *Dynamit Nobel AG* für die Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind im Kupferblock bestimmt und nicht korrigiert. Die Analysenwerte wurden nach der Ultramikromethode von *Walisch* bestimmt. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit dem Beckman IR 4 und IR 200 an KBr-Preßlingen, die der NMR-Spektren mit dem Varian A 60 in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als innerer Standard).

*$\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfone 3 durch Esterkondensation:* Zu 9.0 g (80 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 80 ml absol. THF wurde unter trockenem Stickstoff und Rühren bei Raumtemp. ein äquimolares Gemisch aus 40 mmol  $\alpha$ -Sulfonyläther **1** und 40 mmol Arylcarbonsäure-phenylester<sup>11)</sup> **2** in 60 ml absol. THF getropft. Die Reaktionsgemische färbten sich unter schwacher Erwärmung gelb bis orangerot. Nach der Zugabe wurde 4 h unter Rückfluß und Rühren gekocht, dann auf Eiswasser gegossen und mit Eisessig neutralisiert. Dabei schieden sich teils gelbe Öle, teils Festprodukte ab. Die Festsubstanzen wurden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Die Öle wurden mit Methylenchlorid aus der wäßr. Phase extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die zurückbleibenden Öle wurden in wenig Methanol aufgenommen und durch Kühlen und Anreiben zur Kristallisation gebracht. Alle aufgeführten Sulfone **3** (Tab. 1) wurden in farblosen Kristallen erhalten. **3v** wurde auf zuvor beschriebene Weise<sup>4)</sup> aus 1,1-Dimethoxyaceton hergestellt.

*Alkylierung bzw. Acylierung der Anionen aus 3i, m, n, o, p, r, s, v:* Zur Alkylierung bzw. Acylierung wurden die Anionen der obigen Sulfone **3** in den absol. dipolar aprotischen Lösungs-

<sup>11)</sup> *H. Henecka* in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 8, S. 543 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952; Beilstein, Bd. 9, H 115 ff., Springer Verlag, Berlin; *L. Birckenbach* und *K. Meisenheimer*, Ber. Deut. Chem. Ges. **69 B**, 723 (1936).

Tab. 1. Durch Esterkondensation hergestellte  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfone 3

-keton	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
				C	H
[Methoxy(phenylsulfonyl)-methyl]phenyl- (3a)	92°	67 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S (290.3)	Ber. 62.06 Gef. 62.1	4.86 4.77
[Methoxy(phenylsulfonyl)-methyl]- <i>o</i> -tolyl- (3b)	72.5°	32	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (304.3)	Ber. 63.15 Gef. 63.3	5.30 5.28
[Methoxy(phenylsulfonyl)-methyl]- <i>m</i> -tolyl- (3c)	97°	45	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (304.3)	Ber. 63.15 Gef. 62.6	5.30 5.26
[Methoxy(phenylsulfonyl)-methyl]- <i>p</i> -tolyl- (3d)	107°	53	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (304.3)	Ber. 63.15 Gef. 62.7	5.30 5.29
( <i>o</i> -Chlorphenyl)[methoxy(phenylsulfonyl)methyl]- (3e)	79°	30	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> S (324.8)	Ber. 55.47 Gef. 54.9	4.03 4.01
( <i>m</i> -Chlorphenyl)[methoxy(phenylsulfonyl)methyl]- (3f)	113°	69	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> S (324.8)	Ber. 55.47 Gef. 55.2	4.03 3.99
( <i>p</i> -Chlorphenyl)[methoxy(phenylsulfonyl)methyl]- (3g)	136°	65	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> S (324.8)	Ber. 55.47 Gef. 54.9	4.03 3.93
( <i>p</i> -Methoxyphenyl)[methoxy(phenylsulfonyl)methyl]- (3h)	100.5°	48	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S (320.3)	Ber. 60.00 Gef. 59.9	5.04 4.96
[Methoxy(phenylsulfonyl)-methyl]-1-naphthyl- (3i)	84.5°	42	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (340.4)	Ber. 67.05 Gef. 66.5	4.73 4.76
[Methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]phenyl- (3j)	92°	66	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (304.3)	Ber. 63.15 Gef. 62.9	5.30 5.20
[Äthoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]phenyl- (3k)	75°	48	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (318.3)	Ber. 64.14 Gef. 63.9	5.70 5.62
[Methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]- <i>o</i> -tolyl- (3l)	106.5°	45	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (318.3)	Ber. 64.14 Gef. 63.7	5.70 5.69
[Methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]- <i>m</i> -tolyl- (3m)	121.5°	57	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (318.3)	Ber. 64.14 Gef. 63.8	5.70 5.64
[Methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]- <i>p</i> -tolyl- (3n)	118.5°	68	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (318.3)	Ber. 64.14 Gef. 64.0	5.70 5.69
( <i>o</i> -Chlorphenyl)[methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)methyl]- (3o)	95°	39	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub> S (339.5)	Ber. 56.61 Gef. 56.5	4.46 4.48
( <i>m</i> -Chlorphenyl)[methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)methyl]- (3p)	118°	72	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub> S (339.5)	Ber. 56.61 Gef. 56.7	4.46 4.41
( <i>p</i> -Chlorphenyl)[methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)methyl]- (3q)	133.5°	55	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>4</sub> S (339.5)	Ber. 56.61 Gef. 56.5	4.46 4.37
( <i>p</i> -Methoxyphenyl)[methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)methyl]- (3r)	96.5°	44	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S (334.3)	Ber. 61.07 Gef. 61.2	5.42 5.53
[Methoxy( <i>p</i> -tolylsulfonyl)-methyl]-1-naphthyl- (3s)	122°	42	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (354.4)	Ber. 67.79 Gef. 67.5	5.12 5.09
[( <i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)methoxymethyl]phenyl- (3t)	102°	62	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>4</sub> S (324.8)	Ber. 55.47 Gef. 55.2	4.03 3.95
[Methoxy( <i>p</i> -methoxyphenylsulfonyl)-methyl]phenyl- (3u)	142°	70	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S (320.3)	Ber. 60.00 Gef. 59.9	5.04 5.05

<sup>a)</sup> Bei Einsatz von 2, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ausb. 50%.

Tab. 2. Charakteristische spektroskopische Daten der  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -ketosulfone **3a** – **v**

	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{CH}}$ (s) (ppm)		$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{CH}}$ (s) (ppm)
<b>3a</b>	1678	5.64	<b>3l</b>	1682	5.56
<b>b</b>	1690	5.54	<b>m</b>	1682	5.64
<b>c</b>	1693	5.61	<b>n</b>	1680	5.62
<b>d</b>	1672	5.63	<b>o</b>	1704	5.68
<b>e</b>	1703	5.64	<b>p</b>	1693	5.57
<b>f</b>	1692	5.53	<b>q</b>	1693	5.52
<b>g</b>	1683	5.57	<b>r</b>	1673	5.64
<b>h</b>	1673	5.58	<b>s</b>	1682	5.76
<b>i</b>	1683	5.73	<b>t</b>	1695	5.63
<b>j</b>	1710	5.55	<b>u</b>	1687	5.60
<b>k</b>	1695	5.63	<b>v</b> <sup>4)</sup>	1733	4.87

mitteln DMSO, DMF, THF oder Acetonitril mittels Natriumhydrid hergestellt. Dazu wurde die molare Menge Natriumhydrid im betreffenden Lösungsmittel vorgelegt und unter Stickstoff die berechnete Menge Sulfon **3**, im gleichen Lösungsmittel gelöst, unter Rühren zuge tropft. Unter Wasserstoffentwicklung bildeten sich dabei die klaren Lösungen der betreffenden Anionen, die anschließend unmittelbar mit der berechneten Menge Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel **6** unverdünnt oder im betreffenden Lösungsmittel (kein DMSO bei Carbon säurechloriden und Monochlordimethyläther!) gelöst bei Raumtemp. umgesetzt wurden. Nach 3 h Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit absol. Äther behandelt und vom ungelösten anorganischen Salz abfiltriert. Aus der äther. Phase, gegebenenfalls erst nach Einengen, kristallisierten dann die Substitutionsprodukte **7** (Tab. 3) bzw. **8** (Tab. 4 und 5) aus und konnten zur weiteren Reinigung aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Tab. 3. Durch C-Alkylierung hergestellte Sulfone **7v**  
(Lösungsmittel absol. DMSO, 50–65 ml bei 0.02 M Ansätzen)

-keton	Schmp. (umkrist. aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N	Verun- reinigung
[1-Methoxy-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- äthyl]methyl- ( <b>7va</b> ) <sup>a)</sup>	82° (Äther)	61	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S (256.3)	Ber. 56.24 6.29 Gef. 56.3 6.32	<b>11a'</b> : 7.4% <sup>12)</sup>
[1-Methoxy-2-phenyl-1-( <i>p</i> -tolyl- sulfonyl)äthyl]methyl- ( <b>7vb</b> ) <sup>a)</sup>	89° (Methanol)	47	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S (332.2)	Ber. 65.06 6.07 Gef. 65.1 6.05	<b>11b'</b> : 2% <sup>13)</sup>
[1-Methoxy-2-( <i>p</i> -nitrophenyl)- 1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)äthyl]- methyl- ( <b>7vc</b> )	115° (Aceton)	47	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>6</sub> S (377.3)	Ber. 57.29 5.08 3.71 Gef. 57.3 5.00 3.3	---

<sup>a)</sup> Diese Verbindungen waren in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schon instabil und wurden rasch zu den bekannten Glyoxalen **10** und *p*-Toluolsulfonsäure (**9**) hydrolysiert.

<sup>12)</sup> R. Otto, Ber. Deut. Chem. Ges. **18**, 161 (1885).

<sup>13)</sup> R. Otto, Ber. Deut. Chem. Ges. **13**, 1272 (1880).

Tab. 4. Durch *O*-Acylierung hergestellte Vinylsulfone (*Z*)- und (*E*)-**8ve'**—**vg'**  
 (Lösungsmittel: **8ve'**, **8vf'** absol. Acetonitril, 50 ml bei 0.02 M Ansätzen, **8vg'** absol. THF,  
 45 ml bei 0.01 M Ansätzen)

-propen	Schmp. (umkrist. aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		IR-Daten (cm <sup>-1</sup> )	
				C	H	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
2-Acetoxy-1-methoxy-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8ve'</b> ( <i>E</i> )- <b>8ve'</b>	86° (Äther) nur durch DC nachweisbar	50	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S (284.3)	Ber. 54.93 Gef. 54.6	5.67 5.68	1770	1653
2-Benzoyloxy-1-methoxy-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8vf'</b> ( <i>E</i> )- <b>8vf'</b> <sup>a)</sup>	79° (Äther) 89° (Methanol)	51 19	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S (346.3)	Ber. 62.42 Gef. 62.1	5.24 5.07	1732	1659
2-( <i>p</i> -Chlorbenzoyloxy)-1-methoxy-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8vg'</b> ( <i>E</i> )- <b>8vg'</b> <sup>a)</sup>	122° (Methanol/Äther) 110° (Methanol)	57 13	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> S (380.8)	Ber. 56.75 Gef. 56.7	4.50 4.42	1752	1662

<sup>a)</sup> Die Isomeren (*E*)-**8** wurden aus den Mutterlaugen von (*Z*)-**8** erhalten.

Tab. 5. Durch *O*-Alkylierung hergestellte Vinylsulfone (*Z*)- und (*E*)-**8d'**  
 [Lösungsmittel: 1) absol. DMF, 60 ml bei 0.02 M Ansatz; 2–8) absol. Acetonitril, 90 ml bei  
 0.01 M Ansätzen]

-äthylen	Schmp. (umkrist. aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		IR-Daten (cm <sup>-1</sup> ) $\nu_{\text{C=C}}$
				C	H	
1) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-methyl-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8vd'</b> ( <i>E</i> )- <b>8vd'</b>	93–98° (Äther) 104° (Kofler) 44–48° (Ä/PÄ) 50° (Kofler)	22 51	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S (286.3)	Ber. 54.54 Gef. 54.1	6.34 6.34	1639
2) 2-( <i>o</i> -Chlorphenyl)-1-methoxy-2-(methoxymethoxy)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8od'</b> ( <i>E</i> )- <b>8od'</b>	123.5° (Ä/PÄ) 96° (Ä/PÄ)	71 24	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> S (382.7)	Ber. 56.50 Gef. 56.7	5.00 4.94	1630
3) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-(1-naphthyl)-1-(phenylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8id'</b>	113.5° (Ä/PÄ)	91	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> S (384.4)	Ber. 65.61 Gef. 65.5	5.24 5.14	1633
4) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-( <i>m</i> -tolyl)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8md'</b>	80.5–81.5° (Ä/PÄ)	94	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> S (362.4)	Ber. 62.97 Gef. 63.2	6.12 6.08	1623
5) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-( <i>p</i> -tolyl)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8nd'</b>	97° (Ä/PÄ)	95	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> S (362.4)	Ber. 62.97 Gef. 62.9	6.12 6.11	1627
6) 2-( <i>m</i> -Chlorphenyl)-1-methoxy-2-(methoxymethoxy)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8pd'</b>	92° (Ä/PÄ)	95	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> S (382.7)	Ber. 56.50 Gef. 56.5	5.00 5.09	1622
7) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-( <i>p</i> -methoxyphenyl)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8rd'</b>	63–65° (Ä/PÄ)	96	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> S (378.4)	Ber. 60.31 Gef. 60.4	5.86 5.88	1626
8) 1-Methoxy-2-(methoxymethoxy)-2-(1-naphthyl)-1-( <i>p</i> -tolylsulfonyl)- ( <i>Z</i> )- <b>8sd'</b>	150° (Ä/PÄ)	93	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> S (398.4)	Ber. 66.32 Gef. 66.4	5.57 5.60	1640

Bei 3–8) konnten die *E*-Isomeren nur noch durch DC nachgewiesen werden.

Tab. 6. Charakteristische NMR-Daten von **3v** und den Substitutionsprodukten **7v** und (*Z*)-, (*E*)-**8v**

	$\delta$ (R <sup>3</sup> ) (ppm)	$\delta$ (OCH <sub>3</sub> ) (s) (ppm)	$\delta$ (R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> ) (s) (ppm) <sup>a)</sup>	$\Delta\delta$ (ppm)
<b>3v</b>	4.87 (s) (Tab. 2)	3.78	2.27	—
<b>7va'</b>	1.73 (s)	3.67	2.10	—
<b>7vb'</b>	3.65, 3.81 (q, $J = 15.5$ Hz)	3.90	1.90	—
<b>7vc'</b>	3.73, 3.89 (q, $J = 15.5$ Hz)	3.91	1.93	—
( <i>Z</i> )- <b>8vd'</b>		3.82	2.04	0.41
( <i>E</i> )- <b>8vd'</b>		3.71	2.45	
( <i>Z</i> )- <b>8ve'</b>		3.77	1.92	
( <i>E</i> )- <b>8ve'</b>		nicht isoliert!		
( <i>Z</i> )- <b>8vf'</b>		3.89	2.11	0.40
( <i>E</i> )- <b>8vf'</b>		3.72	2.51	
( <i>Z</i> )- <b>8vg'</b>		3.96	2.18	0.30
( <i>E</i> )- <b>8vg'</b>		3.69	2.48	

<sup>a)</sup> Für R<sup>2</sup> = Aryl fallen die Enoläther-methylprotonen und die Methylprotonen der Methoxymethylgruppe in den gleichen Bereich von  $\delta$  3.43–3.61 ppm und sind deshalb aus den Spektren allein nicht zu unterscheiden. Auffallend ist jedoch die tiefe Lage von  $\delta$  3.91 ppm des Enoläther-methylprotonensignals beim *E*-Sulfonyl-endioläther (*E*)-**8od'**.