

Synthesen und Umsetzungen der Thiacyclanon-1,1-dioxide mit Diazoalkanen

Bernd Eistert, Peter Küffner¹⁾ und Thommen J. Arackal*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 8. Juni 1976

In Abhängigkeit von der Ringgliederzahl und der Lage von Carbonyl- und Sulfonylgruppe zueinander reagieren Thiacyclanon-1,1-dioxide **1a–e**, **9**, **13** und **15a** mit Diazomethan bzw. -ethan zu Enolethern **2a–j**, Epoxiden **4c, h**, **10a**, **14a**, **17a**, α -Alkyl- β -ketosulfonen **3d, e, j** oder zu ring-erweiterten Ketosulfonen **5h, i**, **7h**, **11b**, **12b**, **15b**, **16b** und **18a**. Die Enolether spalten leicht mit Mineralsäure zurück zu den β -Ketosulfonen **1a–e**. Mit Diazoessigester in Gegenwart von Lewis-Säuren entstehen die Ethoxycarbonylmethoxy-Verbindungen **2k, l** bzw. die ring-erweiterten β -Ketoester **5k–o**, **7m, n**, **15c**, **16c** und **18c**; lediglich das γ -Ketosulfon **9** gibt mit Diazoessigester neben dem Ringerweiterungsprodukt **11c** den Glycidester **10c**. Die β -Ketoester lassen sich in guten Ausbeuten zu den Ketosulfonen verseifend decarboxylieren. Bei den Ringerweiterungen der Ketosulfone mit Diazoethan und Diazoessigester ist eine bevorzugte Insertion des Diazoalkanrestes zwischen C-3 und C-4 festzustellen.

Syntheses and Reactions of Thiacyclanone-1,1-dioxides with Diazoalkanes

Thiacyclanone-1,1-dioxides **1a–e**, **9**, **13**, **15a** react with diazomethane and diazoethane to give the enol ethers **2a–j**, epoxides **4c, h**, **10a**, **14a**, **17a**, α -alkyl- β -ketosulfones **3d, e, j**, and ring-enlarged ketosulfones **5h, i**, **7h**, **11b**, **12b**, **15b**, **16b** and **18a**, depending on the size of the ring and the position of the carbonyl and sulfonyl group to each other. The enol ethers are easily hydrolysed with mineral acids forming the β -ketosulfones **1a–e**. In the presence of lewis acids ethyl diazoacetate yields ethoxycarbonylmethoxy compounds **2k, l**, and ring-enlarged β -ketoesters **5k–o**, **7m, n**, **15c**, **16c**, and **18c**. Only the γ -ketosulfone **9** with ethyl diazoacetate gives, in addition to the ring-enlarged product **11c**, the glycidic ester **10c**. The β -ketoesters undergo hydrolysis and decarboxylation to the ketosulfones in very good yield. In the ring-expansion of ketosulfones with diazoethane and ethyl diazoacetate the preferred insertion of the diazo compound occurs between the C-3 and C-4 atoms.

Monoketone, Di- und Polycarbonylverbindungen sind bereits in großer Zahl mit Diazoalkanen umgesetzt worden²⁾; über das Verhalten der formal analog gebauten cyclischen Ketosulfone ist noch wenig bekannt. Wir berichten hier über die Reaktionen von Thiacyclanon-1,1-dioxiden mit Diazoalkanen. Die Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte sollen klären, welche präparativen Möglichkeiten diese Reaktionen zur Synthese von höhergliedrigen cyclischen Ketosulfonen bieten und wie sich das Verhalten der cyclischen Ketosulfone gegenüber Diazoalkanen mit der Ringgröße und der Lage von Carbonyl- und Sulfonylgruppe zueinander verändert.

¹⁾ P. Küffner, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1976.

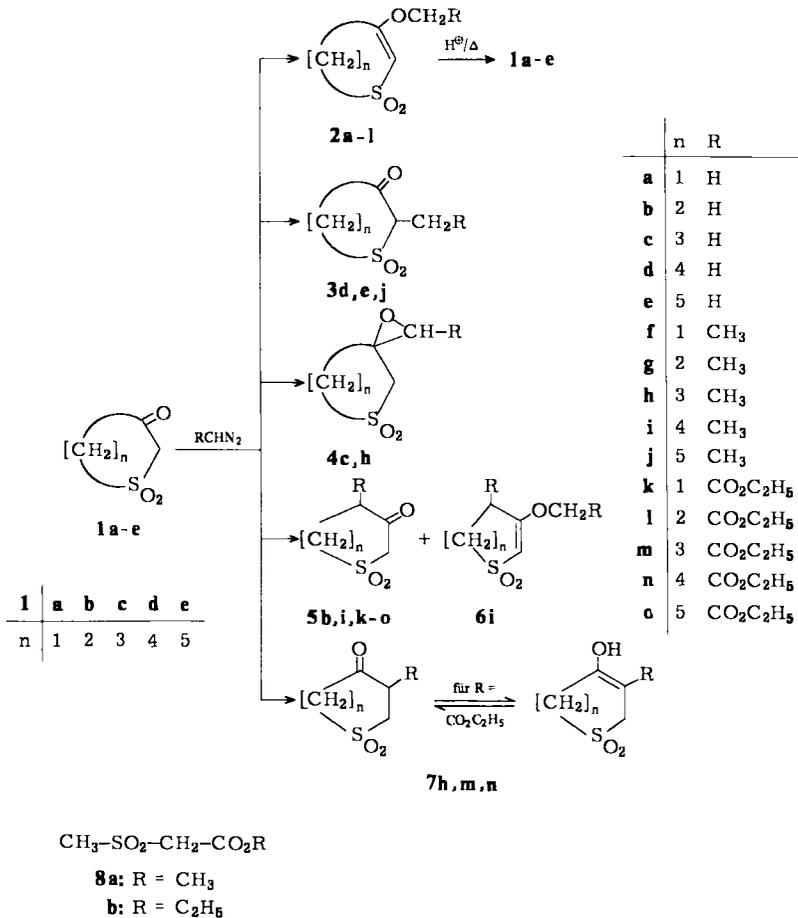
²⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 712, Thieme, Stuttgart 1968.

Die cyclischen Ketosulfone sind bei Abwesenheit von Katalysatoren praktisch indifferent gegen aliphatische Diazoverbindungen. Im Falle der Diazomethan- und -ethanumsetzungen genügt der Zusatz von Methanol, um den Reaktionsablauf zu katalysieren. Diazoessigester reagiert dagegen erst bei Verwendung von Lewis-Säuren wie Zinkchlorid bzw. Bortrifluorid-etherat als Katalysatoren.

A. Umsetzungen mit Diazomethan

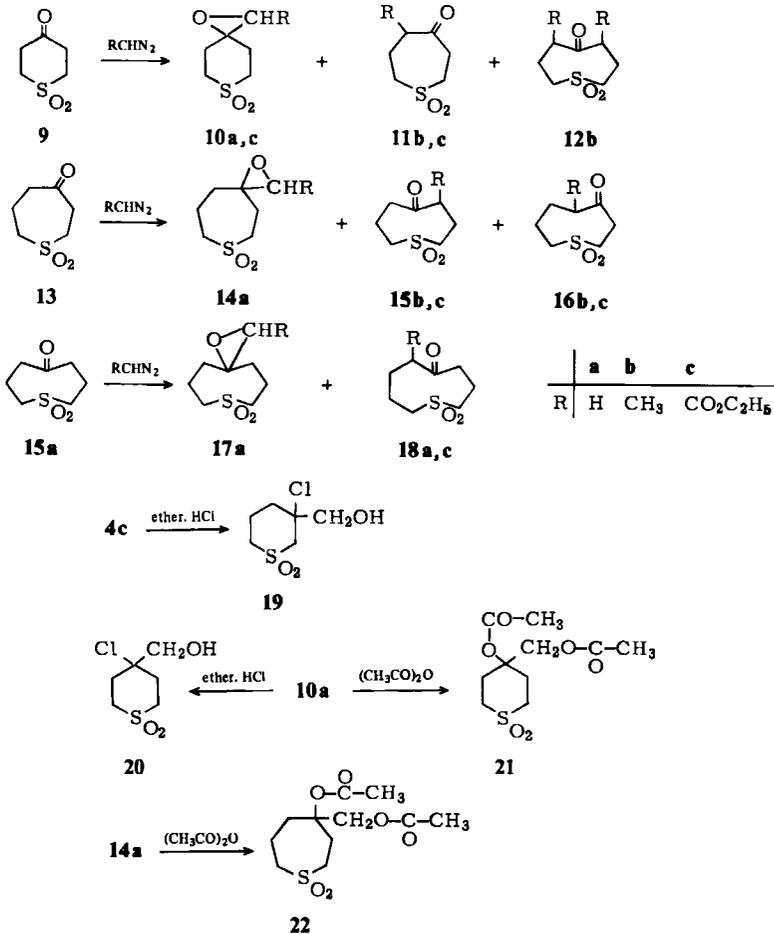
Die Reaktion von 3-Oxothietan-1,1-dioxid (**1a**) mit Diazomethan liefert in Gegenwart von wenig Alkohol den Enol-methylether **2a**³⁾, dessen Konstitution sich durch saure Hydrolyse beweisen läßt. Dabei bildet sich das β -Ketosulfon **1a** zurück.

In Gegenwart von viel Alkohol wird **1a** durch die katalytische Wirkung des Diazomethans zum Methylsulfonylessigsäureester **8**³⁾ gespalten, wobei der Alkylrest des Esters mit dem des Alkohols identisch ist.



³⁾ O. Ganster, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1970.

*Prochazka*⁴⁾ erhält bei der Umsetzung des 5-Ring- β -Ketosulfons **1b** mit Diazomethan den Methylether **2b**. Das 6-Ring- β -Ketosulfon **1c** ergibt mit Diazomethan den Enolether **2c**⁵⁾ und das Epoxid **4c**⁵⁾, während das 6-Ring- γ -Ketosulfon **9** zum Epoxid **10a**⁶⁾ reagiert. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird **2c** zum β -Ketosulfon **1c** verseift. Mit etherischer Salzsäure ergeben die Epoxide **4c** und **10a** das Chlorhydrin **19** bzw. **20** und **10a** liefert mit Acetanhydrid die Diacetoxyverbindung **21**.



Langsamer als seine niedrigeren Homologen reagiert das 7-Ring- β -Ketosulfon **1d** mit Diazomethan; nach 24 h Reaktionszeit isoliert man neben nicht umgesetztem **1d** den Enol-methylether **2d** und das C-Methylderivat **3d** im Verhältnis 1:1. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **3d** erscheinen ein Multiplett bei $\delta = 2.68 - 2.90$ für die C-4

⁴⁾ M. Prochazka, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 465 (1960) [C. A. **54**, 12095 (1960)].

⁵⁾ M. Regitz, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1960.

⁶⁾ C. G. Overberger und A. Katchman, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1965 (1956).

Methylenprotonen und ein Quartett bei $\delta = 4.20$ ppm für das Methinproton. **2d** läßt sich mit verd. Schwefelsäure zu **1d** verseifen. **3d** kuppelt mit diazotiertem *p*-Chloranilin zum Azoderivat **27a**. Aus dem 7-Ring- γ -Ketosulfon **13** entsteht bei der Reaktion mit Diazomethan in Ether/Methanol das Epoxid **14a** in verhältnismäßig geringer Ausbeute (26%), trotz eines 7fachen Diazomethanüberschusses und längerer Reaktionszeit (24 h). **14a** liefert mit Acetanhydrid das Diacetoxyderivat **22**.

Das 8-Ring- β -Ketosulfon **1e** reagiert mit Diazomethan schneller als sein 7-Ring-Homologes, wobei der Enolether **2e** und das *C*-Methylderivat **3e** entstehen. **2e** läßt sich mit verd. Schwefelsäure zu **1e** spalten und **3e** liefert mit diazotiertem *p*-Chloranilin die entsprechende Azoverbindung **27b**. Die Umsetzung des 8-Ring- δ -Ketosulfons **15a** mit Diazomethan ergibt nach chromatographischer Trennung neben unverändertem **15a** das Ringerweiterungsprodukt **18a** (37%) und das Epoxid **17a** (21%), das durch sein Diacetoxyderivat charakterisiert wird.

B. Umsetzungen mit Diazoethan

Das β -Ketosulfon **1a** reagiert mit Diazoethan in Ether/Methanol viel lebhafter als mit Diazomethan; dabei entstehen der Enol-ethylether **2f** (51%) und der Methylsulfonylessigsäure-methylester **8a** (13%), die säulenchromatographisch getrennt werden. **2f** bildet mit verd. Mineralsäure **1a** zurück.

Auch die Umsetzung des 5-Ring- β -Ketosulfons **1b** mit Diazoethan verläuft rasch zum Enolether **2g**.

Unter ähnlichen Bedingungen liefert das 6-Ring- β -Ketosulfon **1c** mit Diazoethan nach einer Reaktionszeit von 4 h ein Gemisch aus den isomeren Ringerweiterungsprodukten **5h** und **7h**, dem Enolether **2h**⁷⁾ und dem Epoxid **4h**⁷⁾; die Auftrennung erfolgt chromatographisch. Die Konstitution der isomeren Verbindungen folgt aus den spektroskopischen Daten und der Azokupplung. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **5h** zeigt eine Verschiebung der Resonanz der C-2-Methylenprotonen ($\delta = 4.22$ ppm, s) nach tieferem Feld. **5h** gibt mit diazotiertem *p*-Chloranilin das Kupplungsprodukt **28a**.

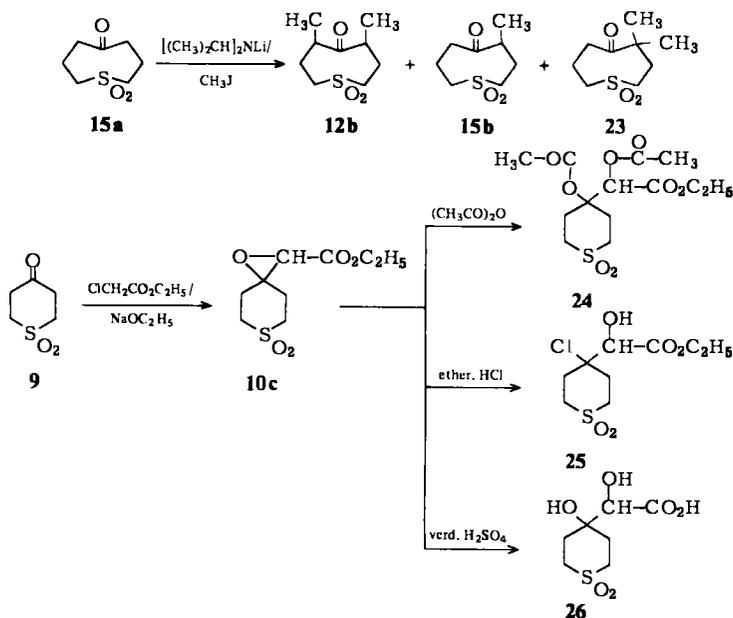
Die Umsetzung des 6-Ring- γ -Ketosulfons **9** mit Diazoethan erfolgt ausschließlich unter Ringerweiterung. Nach 6 h Reaktion und chromatographischer Trennung wird zu 80% das primäre Ringerweiterungsprodukt **11b** neben 7% Folgereaktionsprodukt **12b** isoliert. Dessen Konstitution wird durch unabhängige Synthese aus dem δ -Ketosulfon **15a** sowie durch spektroskopische Daten bestätigt.

Wesentlich langsamer als seine niedrigeren Homologen reagiert das 7-Ring- β -Ketosulfon **1d**. Nach 5 h Reaktionszeit erhält man nach chromatographischer Trennung neben unverändertem **1d** den Enolether **2i** (13%), das Ringerweiterungsprodukt **5i** (20%) und dessen Enolether **6i** (8%). Als β -Ketosulfon bildet **5i** mit diazotiertem *p*-Chloranilin das Hydrazon **28b**. **2i** und **6i** lassen sich mit verd. Schwefelsäure zum Ketosulfon **1d** bzw. **5i** verseifen.

Die Umsetzung des 7-Ring- γ -Ketosulfons **13** mit Diazoethan führt zu beiden möglichen isomeren Ringerweiterungsprodukten **15b** und **16b**, die chromatographisch getrennt werden. Da eine spektroskopische Unterscheidung zwischen den Isomeren nicht möglich ist, wird **15b** unabhängig durch Methylierung des 8-Ring- δ -Ketosulfons **15a** mit Methyl-

⁷⁾ P. Küffner, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1971.

iodid in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid⁸⁾ dargestellt. Dadurch wird die Konstitution **15b** gesichert. Bei dieser Methylierung entstehen neben **15b** die beiden isomeren dimethylierten Verbindungen **12b** und **23**.



Analog der Diazomethan-Umsetzung entstehen bei Einwirkung von Diazoethan auf das 8-Ring- β -Ketosulfon **1e** der Enolether **2j** (42%) und das C-Ethylderivat **3j** (25%). Hier wird keine Homologisierung beobachtet. **2j** wird mit verd. Schwefelsäure wieder zum Ausgangsprodukt **1e** hydrolysiert und **3j** mit diazotiertem *p*-Chloranilin zum Azoderivat **27c** gekuppelt. **3j** weist im 1H -NMR-Spektrum die für eine $CH-C_2H_5$ -Gruppe charakteristischen Signale auf.

C. Umsetzungen mit Diazoessigester

Setzt man 3-Oxothietan-1,1-dioxid (**1a**) mit Diazoessigester in Gegenwart von Zinkchlorid um, so erhält man in mäßiger Ausbeute von 20% den β -Ketoester **5k**. Führt man dagegen diese Reaktion unter Zusatz von Bortrifluorid-etherat durch, so isoliert man als Hauptprodukt die Ethoxycarbonylmethoxy-Verbindung **2k** neben geringen Mengen von **5k**. **5k** läßt sich mit Mineralsäure verseifen und decarboxylieren, wobei das 5-Ring- β -Ketosulfon **1b** entsteht.

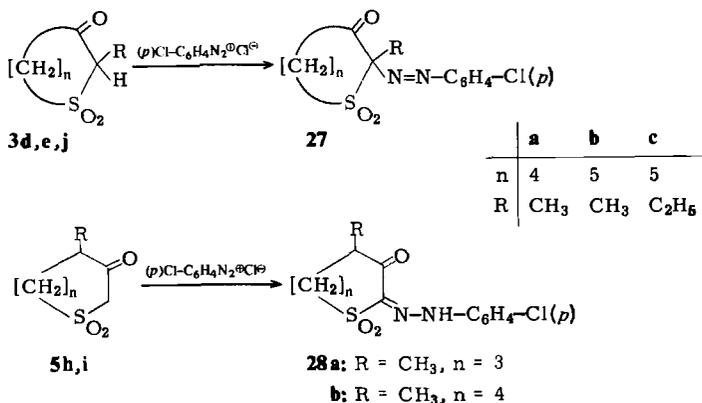
Bei einer analogen Umsetzung von **1b** mit Diazoessigester unter Bortrifluorid-Katalyse erhält man nach chromatographischer Trennung den Enolether **2l** (30%) und den β -Ketoester **5l** (5%), der beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure das β -Ketosulfon **1c** liefert. Bei Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator tritt weder Enoletherbildung noch Ringerweiterung ein. In diesem Fall entsteht das Selbstkondensationsprodukt, dessen

⁸⁾ H. O. House, M. Gall und H. D. Olmstead, J. Org. Chem. **36**, 2361 (1971).

Bildung bereits Mason⁹⁾ beim Aufkochen von **1b** in alkoholischer KOH-Lösung festgestellt hat.

Das 6-Ring- β -Ketosulfon **1c** reagiert mit Diazoessigester in Gegenwart von Bortrifluorid-etherat unter Ringerweiterung zu den isomeren β -Ketoestern **5m** und **7m**, die mit Mineralsäure in die Ketosulfone **1d** bzw. **13** übergehen.

Bei Einwirkung von Diazoessigester auf das 6-Ring- γ -Ketosulfon **9** unter Zinkchlorid-Katalyse wird ein Gemisch von gleichen Teilen des ringerweiterten β -Ketoesters **11c** und des Glycidesters **10c** erhalten. Unter den gleichen Bedingungen liefert **9** mit Bortrifluorid als Katalysator ebenfalls die Verbindungen **11c** und **10c**, jedoch im Verhältnis 5:1. **10c** wird durch unabhängige Synthese unter den Bedingungen der Darzens-Claisen-Reaktion aus **9** und Chloressigester sowie durch sein Diacetoxyderivat **24** identifiziert. **10c** ergibt mit ether. Salzsäure das Chlorhydrin **25** und beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure die α,β -Dihydroxycarbonsäure **26**. **11c** geht beim Aufkochen mit Mineralsäure in das γ -Ketosulfon **13** über.



Das 7-Ring- β -Ketosulfon **1d** reagiert mit Diazoessigester wie **1c** unter Bortrifluorid-Katalyse zu den isomeren Ringerweiterungsprodukten **5n** (50%) und **7n** (6%), jedoch ist die bevorzugte Insertion der CH-CO₂C₂H₅-Gruppe zwischen der Carbonylfunktion und C-4 noch deutlicher ausgeprägt. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen aus **5n** und **7n** die entsprechenden Ketosulfone **1e** bzw. **16a**, womit die Konstitution der gebildeten β -Ketoester gesichert ist.

Die Umsetzung des 7-Ring- γ -Ketosulfons **13** mit Diazoessigester und Bortrifluorid als Katalysator führt zu einem Isomergemisch (**15c** und **16c**), entsprechend der Ringerweiterung. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts zeigt nur einen Fleck; einen Beweis für Vorliegen eines Gemisches erbringt die anschließende Verseifung und Decarboxylierung, die nach säulenchromatographischer Trennung das 8-Ring- δ -Ketosulfon **15a** und das 8-Ring- γ -Ketosulfon **16a** liefert. Da das gefundene Verhältnis beider Ketosulfone (4:1) dem Verhältnis der primär gebildeten β -Ketoester **15c** und **16c** entsprechen dürfte, findet die Insertion bevorzugt zwischen der Carbonylgruppe und C-3 statt.

⁹⁾ K. G. Mason, M. A. Smith und E. S. Stern, J. Chem. Soc. C 1967, 2171.

Das 8-Ring- β -Ketosulfon **1e** liefert mit Diazoessigester unter Bortrifluorid-Katalyse lediglich den β -Ketoester **5o**; der zu **5o** isomere β -Ketoester **7o** läßt sich nicht nachweisen. Bei verseifender Decarboxylierung erhält man das 9-Ring- β -Ketosulfon **5e**. Bei der Umsetzung des 8-Ring- δ -Ketosulfons **15a** mit Diazoessigester entsteht unter gleichen Bedingungen der β -Ketoester **18c**, welcher beim Erhitzen mit Mineralsäure das 9-Ring- δ -Ketosulfon **18a** liefert.

D. Spektren und Diskussion

Die Epoxidstruktur der Verbindungen **4c, h, 10a, 14a** und **17a** gibt sich im IR-Spektrum durch das Fehlen einer Carbonyl- bzw. Doppelbindungsabsorption zu erkennen. Die Enolether **2a–l** und **6i** weisen im IR-Spektrum eine intensive C=C-Bande zwischen 1590 und 1630 cm^{-1} auf, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) findet man bei $\delta = 5.60$ ppm das Singulett für das olefinische Methinproton. Die C-Alkylderivate **3d, e, j** sowie das Ringerweiterungsprodukt **18a** weisen im IR-Spektrum eine starke CO-Bande bei 1710 cm^{-1} auf.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Ketosulfone **1e, 5e, 16a** und **18a**

Verb.	IR (KBr) [cm^{-1}]			$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [δ -Werte in ppm]			
	CO	SO ₂	CH ₂ -2	SO ₂ -CH ₂	CO-CH ₂	CH ₂	
1e	1720	1320	1115	4.19 (s)	3.10–3.40 (m)	2.45–2.80 (m)	1.50–2.35 (m)
5e	1710	1325	1130	4.23 (s)	3.10–3.50 (m)	2.47–2.82 (m)	1.35–2.25 (m)
16a	1700	1290	1118	–	2.40–3.60 (m)	–	1.92–2.40 (m)
18a	1705	1300	1120	–	2.90–3.20 (m)	2.45–2.75 (m)	1.85–2.30 (m)

Bei der Umsetzung der β -Ketosulfone mit 4 und 5 Ringgliedern (**1a, b**) mit Diazoessigester unter Bortrifluorid-Katalyse erhält man die Enolether als Hauptprodukt neben geringen Mengen des ringerweiterten β -Ketoesters. Die Tatsache, daß die Ethoxycarbonyl-methoxy-Verbindungen bei den Reaktionen der β -Ketosulfone mit 6, 7 und 8 Ringgliedern nicht gebildet werden, läßt sich mit der geringeren Acidität dieser Verbindungen im Vergleich zum 4- und 5-Ring- β -Ketosulfon erklären. Die cyclischen β -Ketosulfone mit 6, 7 und 8 Ringgliedern liefern ausschließlich Ringerweiterungsprodukte.

Die bortrifluorid-katalysierten Ringerweiterungen mit Diazoessigester können zur Darstellung von Ketosulfonen dienen; über den β -Ketoester sind sie in wesentlich höheren Ausbeuten erhältlich als über die entsprechenden Ketosulfide¹⁰⁾. Man kann das bei der Ringerweiterung entstehende Reaktionsgemisch vorteilhaft ohne vorherige Auftrennung zu den Ketosulfonen verseifen und decarboxylieren. Die gebildeten Ketosulfone lassen sich aufgrund des größeren Unterschieds ihrer R_f -Werte säulenchromatographisch leichter trennen als die β -Ketoester.

Die bevorzugte Richtung der Insertion des Diazoalkanrestes, die bei den Diazoethan- und Diazoessigester-Homologisierungen der unsymmetrischen Ketosulfone beobachtet wird, läßt eine unterschiedliche Wanderungstendenz der beteiligten Bindungen erkennen. Man stellt bei den Ringerweiterungen der Ketosulfone fest, daß die C-3–C-4-Bindung bevorzugt wandert.

¹⁰⁾ N. J. Leonhard, T. W. Milligan und T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4075 (1960).

Die β -Ketoester **5k**–**o**, **7m**, **n**, **11c**, **15c**, **16c** und **18c** ergeben mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine intensiv violette Farbreaktion. Ihren spektroskopischen Daten ist zu entnehmen, daß sie weitgehend enolisiert sind. In ihren IR-Spektren (KBr) erscheint wegen der Chelatisierung keine ausgesprochene OH-Bande, jedoch erkennt man deutlich die C=C-Absorption der Enoldoppelbindung bei 1610 – 1630 cm^{-1} und die stark chelatisierte Estercarbonylbande bei 1640 – 1665 cm^{-1} . Lediglich **5l** und **18c** weisen die Ringcarbonylgruppe bei 1720 bzw. 1710 cm^{-1} auf; außerdem lassen diese beiden β -Ketoester im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) die Signale beider tautomeren Formen in etwa gleicher Intensität erkennen, während die übrigen β -Ketoester ebenfalls weitgehend in der Enolform vorliegen (gemessen in CDCl_3). Das enolische Hydroxyproton, das in der wasserstoffbrückengebundenen Form vorliegt, tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) als scharfes Singulett bei $\delta = 12.57$ – 12.83 ppm auf; erwartungsgemäß ist es nach tiefem Feld verschoben.

Wir danken Herrn Professor Dr. K. Schank für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung sowie der Zentralen Kommission für die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses an der Universität des Saarlandes für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR 4. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Varian A 60 (TMS als innerer Standard, 40°C). – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.05–0.2 mm) der Fa. Woelm. – Die Elementaranalysen wurden nach Walisch¹¹⁾ ausgeführt.

Ausgangsverbindungen: Diazomethan und Diazoethan wurden nach dem Standardverfahren¹²⁾ aus dem entsprechenden *N*-Nitroso-*N*-alkylharnstoff hergestellt. Diazoessigester wurde nach Searle¹³⁾ bereitet. Die Darstellung der cyclischen β -Ketosulfone **1a**–**d**^{9, 14–16)} und der γ -Ketosulfone **9**, **13**^{6, 17)} sowie des 8-Ring- δ -Ketosulfons **15a**¹⁰⁾ ist bereits beschrieben. Die Thiacycloheptanon-1,1-dioide **1d**, **13** und die Thiacyclooctanon-1,1-dioide **1e**, **15a**¹⁸⁾ wurden mit besseren Ausbeuten durch Ringerweiterung aus Ketosulfonen kleinerer Ringgliederzahl erhalten.

Versuche mit Thiacyclanon-1,1-dioiden und Diazomethan

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2a–e, 3d, e, 4c, 10a, 14a, 17a, 18a: Zur Suspension von 0.01 mol des cyclischen Ketosulfons in 20 ml Methanol gab man unter Rühren und Eiskühlung 80–100 ml ether. Diazomethanlösung und setzte das Rühren bei 0°C oder bei Raumtemp. 16–28 h fort. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte man den öligen Rückstand aus Ethanol um oder zerlegte ihn mit Chloroform/Essigester (4 : 1) auf einer Kieselgelsäule in seine Komponenten.

¹¹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹²⁾ F. Arndt, Org. Synth., Coll. Vol. II, 165, 461 (1950).

¹³⁾ N. E. Searle, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 424 (1963).

¹⁴⁾ W. E. Truce und J. R. Norell, Tetrahedron Lett. **1963**, 1297.

¹⁵⁾ E. A. Fehnel, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1569 (1952).

¹⁶⁾ H. Remane, R. Herzsuh, Le Canh Hoa und R. Borsdorf, J. Electroanal. Chem. **35**, 363 (1972) [C. A. **76**, 126137 (1972)].

¹⁷⁾ E. A. Fehnel und M. Carmack, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1813 (1948).

¹⁸⁾ Herrn Prof. N. J. Leonhard sind wir für die Überlassung einer authentischen Probe sehr zu Dank verpflichtet.

3-Methoxy-1-thia-2-cyclobuten-1,1-dioxid (2a): Aus 1.2 g (0.01 mol) **1a** in 10 ml Methanol und 50 ml ether. Diazomethanlösung wurden 1.3 g (97%) **2a**³⁾ erhalten. Farblose Nadeln, Schmp. 105°C (aus Tetrahydrofuran/Cyclohexan), Reaktionszeit 24 h.

$C_4H_6O_3S$ (134.2) Ber. C 35.82 H 4.51 Gef. C 35.6 H 4.35

3-Methoxy-1-thia-2-cyclohexen-1,1-dioxid (2c) und 1-Thiacyclohexan-3-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid (4c): 8.0 g (0.054 mol) β -Ketosulfon **1c** in 100 ml Methanol wurden mit 400 ml ether. Diazomethanlösung über Nacht stehengelassen. Beim Einengen i. Vak. fielen 2.7 g (31%) des Epoxids **4c**⁵⁾ aus, farblose Kristalle vom Schmp. 125°C (aus Ethanol).

Aus dem Filtrat erhielt man 2.3 g (26%) **2c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 118°C (aus Ethanol).

$C_6H_{10}O_3S$ (162.2) Ber. C 44.42 H 6.22 S 19.77

2c: Gef. C 44.75 H 6.41 S 19.54

4c: Gef. C 44.59 H 6.07 S 19.16

3-Methoxy-1-thia-2-cyclohepten-1,1-dioxid (2d) und 2-Methyl-3-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (3d): 1.62 g (0.01 mol) β -Ketosulfon **1d** in 20 ml Methanol wurden mit 80 ml (ca. 0.05 mol) ether. Diazomethanlösung versetzt und die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch getrennt. Reaktionszeit 24 h.

2d: 1. Fraktion, Ausb. 0.4 g (23%). Farblose Kristalle vom Schmp. 77°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1610 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.70-2.25, 2.95-3.30$ ppm (2m, CH_2), 3.65 (s, OCH_3), 5.60 (s, CH).

3d: 2. Fraktion, Ausb. 0.4 g (23%). Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 110°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1305, 1135 (SO_2). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.52$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.80–2.30 (m, CH_2), 2.68–2.90 (m, CH_2-4), 3.12–3.40 (m, CH_2-7), 4.20 (q, $J = 7.0$ Hz, CH).

$C_7H_{12}O_3S$ (176.2) Ber. C 47.71 H 6.86

2d: Gef. C 47.5 H 6.92

3d: Gef. C 47.4 H 6.79

3-Methoxy-1-thia-2-cycloocten-1,1-dioxid (2e) und 2-Methyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (3e): Das Reaktionsprodukt aus 1.76 g (0.01 mol) β -Ketosulfon **1e** in 20 ml Methanol und 80 ml ether. Diazomethanlösung wurde säulenchromatographisch in die Komponenten aufgetrennt. Reaktionszeit 10 h.

2e: 1. Fraktion, Ausb. 0.5 g (26%). Farblose Nadeln vom Schmp. 42°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1605 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.50-2.15, 2.75-3.30$ ppm (2m, CH_2), 3.68 (s, OCH_3), 5.60 (s, CH).

3e: 2. Fraktion, Ausb. 0.6 g (32%). Farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1310, 1115 cm^{-1} (SO_2). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.58$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.65–2.30 (m, CH_2), 2.60–2.85 (m, $COCH_2$), 3.13–3.40 (m, SO_2CH_2), 4.35 (q, CH).

$C_8H_{14}O_3S$ (190.3) Ber. C 50.49 H 7.42

2e: Gef. C 50.5 H 7.46

3e: Gef. C 50.4 H 7.55

1-Thiacyclohexan-4-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid (10a): Aus 1.48 g (0.01 mol) γ -Ketosulfon **9** in 15 ml Methanol und 60 ml (ca. 0.04 mol) ether. Diazomethanlösung wurden 1.2 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 169°C (aus Ethanol) (Lit.⁶⁾ 169–171°C) erhalten. Reaktionszeit 16 h.

1-Thiacycloheptan-4-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid (14a): Aus 1.62 g (0.01 mol) γ -Ketosulfon **13** in 25 ml Methanol und 100 ml (ca. 0.067 mol) ether. Diazomethanlösung wurden 0.45 g (26%)

14a als farblose Kristalle vom Schmp. 50°C (aus Ethanol) erhalten. **14a** wurde säulenchromatographisch von nicht umgesetztem **13** getrennt.

IR (KBr): 1320, 1115 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.80\text{--}2.40$ ppm (m, CH_2), 2.73 (s, $\text{CH}_2\text{-3'}$), 3.05–3.45 (m, SO_2CH_2).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.71 H 6.86 Gef. C 47.3 H 6.84

1-Thiacyclooctan-5-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid (17a) und 5-Oxo-1-thiacyclononan-1,1-dioxid (18a): Das Reaktionsprodukt aus 1.76 g (0.01 mol) δ -Ketosulfon **15a** in 25 ml Methanol und 100 ml ether. Diazomethanlösung wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Reaktionszeit 24 h.

17a: 1. Fraktion, Ausb. 0.4 g (21%). Farblose Kristalle vom Schmp. 68°C (aus Ether). — IR (KBr): 1320, 1115 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.80\text{--}2.30$ ppm (m, CH_2), 2.60 (s, $\text{CH}_2\text{-3'}$), 3.10–3.55 (m, SO_2CH_2).

18a: 2. Fraktion, Ausb. 0.70 g (37%). Farblose Kristalle vom Schmp. 103°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1705 (C=O), 1300, 1120 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.85\text{--}2.35$ ppm (m, CH_2), 2.75 (m, COCH_2), 2.90–3.20 (m, SO_2CH_2).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (190.3) Ber. C 50.49 H 7.42

17a: Gef. C 50.4 H 7.52

18a: Gef. C 50.3 H 7.44

Methylsulfonylessigsäure-methylester (8a): Zur Lösung von 1.8 g β -Ketosulfon **1a** in 50 ml Methanol gab man einen großen Überschuß an ether. Diazomethanlösung (150 ml) und ließ 12 h bei 0°C oder im Eisschrank stehen. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Ether. Ausb. 2.0 g (88%), farblose Kristalle vom Schmp. 57–58°C.

Verwendete man anstelle von Diazomethan eine ether. Diazoethanlösung, so erhielt man ebenfalls **8a**.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ (152.2) Ber. C 31.57 H 5.30 Gef. C 31.5 H 5.34

Versuche mit Thiacyclanon-1,1-dioxiden und Diazoethan

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2f–j, 3j, 4h, 5h, i, 6i, 7h, 11b, 12b, 15b und 16b: Zu einer Suspension des cyclischen Ketosulfons (0.01 mol) in 10–20 ml Methanol tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 100 ml (ca. 0.05 mol) ether. Diazoethanlösung. Das Rühren wurde bei 0°C bis zur Beendigung der Reaktion fortgesetzt. Danach entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den meist öligen Rückstand aus Ethanol um oder ließ ihn auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform/Essigester (4:1) auftrennen.

3-Ethoxy-1-thia-2-cyclobuten-1,1-dioxid (2f): 1.2 g (0.01 mol) **1a** in 10 ml Methanol wurden mit 100 ml ether. Diazoethanlösung versetzt und das Rohprodukt an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Zuerst wurden 0.75 g (51%) **2f** isoliert. Farblose Nadeln vom Schmp. 60°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1615 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ ppm (t, CH_3), 4.15 (q, OCH_2), 4.47 (s, $\text{CH}_2\text{-4}$), 5.75 (s, CH).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ (148.2) Ber. C 40.52 H 5.44 Gef. C 40.7 H 5.49

Die zweite Fraktion lieferte 0.20 g (13%) *Methylsulfonylessigsäure-methylester (8a)*.

3-Ethoxy-1-thia-2-cyclopenten-1,1-dioxid (2g): Aus 1.34 g (0.01 mol) β -Ketosulfon **1b** in 20 ml Methanol und 80 ml (ca. 0.04 mol) ether. Diazoethanlösung wurden 1.0 g (62%) **2g** als farblose Kristalle vom Schmp. 65°C (aus Ethanol) erhalten. Reaktionszeit 2 h.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ ppm (t, CH_3), 2.72–3.05, 3.26–3.58 (2m, CH_2), 3.98 (q, OCH_2), 5.72 (s, CH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (162.2) Ber. C 44.42 H 6.21 Gef. C 44.4 H 6.18

Umsetzung von **1c** mit Diazoethan: 2.96 g (0.02 mol) **1c** in 40 ml Methanol wurden mit 160 ml ether. Diazoethanlösung versetzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Reaktionszeit 4 h. Man erhielt als

1. Fraktion: *3-Ethoxy-1-thia-2-cyclohexan-1,1-dioxid* (**2h**). Farblose Nadeln vom Schmp. 105°C (aus Ethanol). Ausb. 0.35 g (10%).

2. Fraktion: *4-Methyl-3-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid* (**5h**). Farblose Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Ethanol). Ausb. 0.65 g (19%). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1305, 1120 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.70–2.40 (m, CH_2), 2.80–3.20 (m, CH), 3.15–3.45 (m, CH_2 -7), 4.22 (s, CH_2 -2).

3. Fraktion: *3'-Methyl-1-thiacyclohexan-3-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid* (**4h**). Farblose Kristalle vom Schmp. 127°C (aus Ethanol). Ausb. 0.30 g (9%).

4. Fraktion: *3-Methyl-4-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid* (**7h**). Farblose Nadeln vom Schmp. 120°C (aus Ethanol). Ausb. 0.50 g (14%). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1295, 1140 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.00–2.50 (m, CH_2), 2.60–2.90 (m, COCH_2), 3.00–3.33 (m, SO_2CH_2).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.71 H 6.86

2h: Gef. C 47.4 H 6.87

4h: Gef. C 47.7 H 6.73

5h: Gef. C 47.3 H 6.76

7h: Gef. C 47.7 H 6.89

Umsetzung von **1d** mit Diazoethan: 3.24 g (0.02 mol) **1d** in 40 ml Methanol wurden mit 160 ml ether. Diazoethanlösung versetzt. Die Reaktionsprodukte wurden auf einer Kieselgelsäule aufgetrennt. Reaktionszeit 5 h. Man erhielt als

1. Fraktion: *3-Ethoxy-4-methyl-1-thia-2-cycloocten-1,1-dioxid* (**6i**). Farblose Kristalle vom Schmp. 98°C (aus Ethanol). Ausb. 0.35 g (8%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ ppm (t, CH_3), 1.40–2.15, 2.96–3.30 (2m, CH_2), 3.86 (q, OCH_2), 5.54 (s, CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (218.3) Ber. C 55.01 H 8.31 Gef. C 54.9 H 8.29

2. Fraktion: *3-Ethoxy-1-thia-2-cyclohepten-1,1-dioxid* (**2i**). Farblose Nadeln vom Schmp. 84°C (aus Ether). Ausb. 0.5 g (13%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ ppm (t, CH_3), 1.50–2.15, 2.77–3.30 (2m, CH_2), 3.84 (q, OCH_2), 5.55 (s, CH).

3. Fraktion: *4-Methyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid* (**5i**). Farblose Kristalle vom Schmp. 116°C (aus Ethanol). Ausb. 0.75 g (20%). – IR (KBr): 1710 (C=O), 1305, 1115 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.55–2.30 (m, CH_2), 2.55–3.0 (m, CH), 3.10–3.40 (m, SO_2CH_2), 4.15 (s, CH_2 -2).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (190.3) Ber. C 50.49 H 7.42

2i: Gef. C 50.1 H 7.57

5i: Gef. C 50.1 H 7.39

3-Ethoxy-1-thia-2-cycloocten-1,1-dioxid (**2j**) und *2-Ethyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid* (**3j**): Das Reaktionsprodukt aus 1.76 g (0.01 mol) **1e** in 20 ml Methanol und 80 ml ether. Diazoethanlösung wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Reaktionszeit 5 h.

2j: 1. Fraktion, Ausb. 0.85 g (42%). Farblose Nadeln vom Schmp. 59°C (aus Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ ppm (t, CH_3), 1.60–2.22, 2.80–3.30 (2m, CH_2), 3.88 (q, OCH_2), 5.58 (s, CH).

3j: 2. Fraktion, Ausb. 0.5 g (25%). Farblose Kristalle vom Schmp. 115°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1695 (C=O), 1300, 1115 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ ppm (t, CH_3), 1.55–2.40 (m, CH_2), 2.50–2.85 (m, CH_2 -4), 3.07–3.38 (m, SO_2CH_2), 4.22 (t, CH).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (204.3) Ber. C 52.91 H 7.89

2j: Gef. C 53.3 H 8.12

3j: Gef. C 53.2 H 7.94

5-Methyl-4-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (11b) und 4,6-Dimethyl-5-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (12b): 2.96 g (0.02 mol) **9** in 40 ml Methanol wurden mit 160 ml ether. Diazoethanlösung versetzt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Reaktionszeit 6 h.

11b: 2. Fraktion, Ausb. 2.8 g (80%). Farblose Kristalle vom Schmp. 101°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1705 (C=O), 1285, 1110 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.87–2.33, 2.57–3.40 (2m, CH_2).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.71 H 6.86 Gef. C 47.6 H 6.91

12b: 1. Fraktion, Ausb. 0.3 g (7%). Farblose Kristalle vom Schmp. 126°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1705 (C=O), 1285, 1120 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ ppm (d, CH_3), 1.83–2.40, 2.80–3.25 (2m, CH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (204.3) Ber. C 52.91 H 7.89 Gef. C 52.7 H 7.94

4-Methyl-5-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (15b) und 5-Methyl-4-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (16b): 3.24 g (0.02 mol) **13** in 70 ml Methanol wurden mit 280 ml (0.14 mol) ether. Diazoethanlösung versetzt und das Rohprodukt an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Reaktionszeit 10 h.

15b: 2. Fraktion, Ausb. 1.9 g (50%). Farblose Kristalle vom Schmp. 80°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1300, 1130 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ ppm (d, CH_3), 1.85–2.50 (m, CH_2), 2.50–2.95 (m, COCH_2), 2.97–3.30 (m, SO_2CH_2).

16b: 1. Fraktion, Ausb. 0.55 g (14%). Farblose Blättchen vom Schmp. 123°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1700 (C=O), 1285, 1120 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ ppm (d, CH_3), 1.80–2.25 (m, CH_2), 2.60–3.10 (m, COCH_2), 3.20–3.55 (m, SO_2CH_2).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (190.3) Ber. C 50.49 H 7.42

15b: Gef. C 50.1 H 7.35

16b: Gef. C 50.3 H 7.36

Versuche mit Thiacyclanon-1,1-dioxid und Diazoessigester

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2k, l, 5k-o, 7m, n, 10c, 11c, 15c, 16c und 18c: Zu einer Suspension des cyclischen Ketosulfons (0.02 mol) in 50 ml absol. Ether gab man eine äquimolare Menge Bortrifluorid-etherat. Innerhalb von 5 h wurde unter Eiskühlung und Rühren eine ether. Diazoessigesterlösung (0.03 mol) zugetropft; danach rührte man bei Raumtemp. 24–30 h weiter. Die Reaktionsmischung wurde mit Eiswasser zersetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte man den öligen Rückstand aus Ethanol um oder ließ ihn über eine Kieselgelsäule laufen; als Fließmittel diente Chloroform/Essigester (4:1).

3-Ethoxycarbonylmethoxy-1-thia-2-cyclobuten-1,1-dioxid (2k) und 4-Ethoxycarbonyl-3-oxo-1-thiacyclopentan-1,1-dioxid (5k, bzw. Enolform): 2.40 g (0.02 mol) **1a** und 2.84 g BF_3 -Etherat in 50 ml Ether wurden mit 3.4 g (0.03 mol) Diazoessigester versetzt und chromatographisch aufgearbeitet. Reaktionszeit 5 h.

2k: 2. Fraktion, Ausb. 1.6 g (39%). Farblose Kristalle vom Schmp. 63°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1750 (C=O), 1605 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ ppm (t, CH_3), 4.35 (q, OCH_2), 4.55 (s, SO_2CH_2), 4.62 (s, OCH_2CO), 5.79 (s, CH).

5k: a) 1. Fraktion, Ausb. 0.2 g (5%). Farblose Kristalle vom Schmp. 82°C (aus Ethanol).

b) Ein Gemisch aus 7.2 g (0.067 mol) **1a**, 12.0 g (0.105 mol) Diazoessigester und 9.0 g (0.067 mol) Zinkchlorid (wasserfrei) wurde in 50 ml absol. Ether 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Niederschlag mit 30 ml eiskalter 10proz. Schwefelsäure zersetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloses Öl zurück, das beim Anreiben mit Ether kristallisierte. Ausb. 2.3 g (20%); IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

$C_7H_{10}O_3S$ (206.2) Ber. C 40.80 H 4.88

2k: Gef. C 40.7 H 4.92

5k: Gef. C 40.6 H 4.74

3-Ethoxycarbonylmethoxy-1-thia-2-cyclopenten-1,1-dioxid (2l) und 4-Ethoxycarbonyl-3-oxo-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (5l, bzw. Enolform): 2.68 g (0.02 mol) **1b** und 2.84 g BF_3 -Etherat wurden mit 3.4 g (0.03 mol) Diazoessigester versetzt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Reaktionszeit 30 h.

2l: 2. Fraktion, Ausb. 1.3 g (30%). Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 70°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1755 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.32$ ppm (t, CH_3), 2.83–3.15, 3.33–3.60 (2m, CH_2), 4.30 (q, OCH_2), 4.53 (s, OCH_2CO), 5.77 (s, CH).

5l: 1. Fraktion, Ausb. 0.2 g (5%). Farblose Kristalle vom Schmp. 95°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1745, 1720, 1665 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).

$C_8H_{12}O_3S$ (220.2) Ber. C 43.63 H 5.50

2l: Gef. C 43.5 H 5.46

5l: Gef. C 43.6 H 5.50

4-Ethoxycarbonyl-3-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (5m, bzw. Enolform) und 3-Ethoxycarbonyl-4-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (7m, bzw. Enolform): 14.8 g (0.1 mol) **1c** und 14.2 g BF_3 -Etherat in 250 ml Ether wurden mit 17.1 g (0.15 mol) Diazoessigester versetzt. Durch zweimaliges Chromatographieren des Reaktionsgemisches wurden **5m** und **7m** in reiner Form erhalten. Reaktionszeit 48 h.

5m: 1. Fraktion, Ausb. 8.1 g (35%). Farblose Kristalle vom Schmp. 116°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C).

7m: 2. Fraktion, Ausb. 4.0 g (17%). Farblose Kristalle vom Schmp. 124°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).

$C_9H_{14}O_3S$ (234.3) Ber. C 46.10 H 6.02

5m: Gef. C 46.1 H 6.09

7m: Gef. C 45.8 H 6.07

4-Ethoxycarbonyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (5n, bzw. Enolform) und 3-Ethoxycarbonyl-4-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (7n, bzw. Enolform): 3.24 g (0.02 mol) **1d** und 2.84 g BF_3 -Etherat wurden mit 3.42 g (0.03 mol) Diazoessigester versetzt und säulenchromatographisch aufgetrennt. Reaktionszeit 40 h.

5n: 1. Fraktion, Ausb. 2.5 g (50%). Farblose Kristalle vom Schmp. 147°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.32$ ppm (t, CH_3), 1.50–2.90 (m, CH_2), 3.00–3.50 (m, SO_2CH_2), 4.11 (s, CH_2-2), 4.30 (q, OCH_2), 12.60 (s, OH).

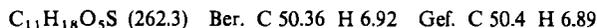
7n: 2. Fraktion, Ausb. 0.30 g (6%). Farblose Kristalle vom Schmp. 145°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1640 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C).

$C_{10}H_{16}O_3S$ (248.3) Ber. C 48.36 H 6.50

5n: Gef. C 48.2 H 6.36

7n: Gef. C 48.8 H 6.50

4-Ethoxycarbonyl-3-oxo-1-thiacyclononan-1,1-dioxid (**5o**, bzw. Enolform): 3.52 g (0.02 mol) **1e** und 2.84 g BF_3 -Etherat wurden mit 3.42 g (0.03 mol) Diazoessigester versetzt. Nach Aufarbeiten erhielt man 1.22 g (23%) **5o** als farblose Kristalle vom Schmp. 122°C (aus Ethanol). Reaktionszeit 28 h. — IR (KBr): 1650 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C).



3'-Ethoxycarbonyl-1-thiacyclohexan-4-spiro-2'-oxiran-1,1-dioxid (**10c**) und *5-Ethoxycarbonyl-4-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid* (**11c**, bzw. Enolform)

a) 1.48 g (0.01 mol) **9** und 1.42 g BF_3 -Etherat wurden mit 1.71 g (0.015 mol) Diazoessigester versetzt und anschließend chromatographisch aufgearbeitet.

11c: 1. Fraktion, Ausb. 0.70 g (30%). Farblose Kristalle vom Schmp. 115°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C).

10c: α) 2. Fraktion, Ausb. 0.15 g (6%). Farblose Kristalle vom Schmp. 100°C (aus Ethanol).

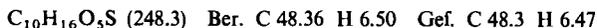
β) Zur Suspension von 1.48 g (0.01 mol) **9** in 20 ml absol. Ether gab man 1.96 g (0.016 mol) Chloressigsäure-ethylester. Unter Eiskühlung und Rühren tropfte man innerhalb von 45 min eine NaOC_2H_5 -Lösung (0.37 g Na in 13 ml Ethanol) zu und rührte noch 12 h bei Raumtemp. weiter. Danach wurde mit Eisessig neutralisiert, mit 5 ml Wasser verdünnt und mit Chloroform extrahiert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Öl kristallisierte beim Anreiben mit Ethanol, im IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit dem Produkt nach α). Ausb. 0.45 g (19%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 ppm (t, CH_3), 1.70–2.80, 3.00–3.45 (2m, CH_2), 3.54 (s, CH), 4.30 (q, OCH_2).

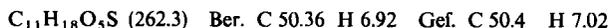


b) Zur Suspension von 2.96 g **9** und 3.42 g Diazoessigester in 35 ml absol. Ether gab man unter Rühren bei 30–35°C innerhalb von 2 h 3.0 g wasserfreies Zinkchlorid und erhitzte noch 12 h weiter. Nach dem Abkühlen zersetzte man den zähen Bodensatz mit 10 ml eiskalter 10proz. Schwefelsäure. Das nach Eindampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wurde analog a) chromatographisch aufgetrennt. Man erhielt 1.5 g (33%) **10c** und 1.4 g (30%) **11c**, im IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit den Produkten nach a).

4-Ethoxycarbonyl-5-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (**15c**): 3.24 g (0.02 mol) **13** und 2.84 g BF_3 -Etherat in 50 ml absol. Ether wurden mit 3.42 g (0.03 mol) Diazoessigester versetzt. Das Rohprodukt (2.25 g) enthielt neben **15c** in geringer Ausbeute das isomere *5-Ethoxycarbonyl-4-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid* (**16c**). Dieses Gemisch ließ sich säulenchromatographisch nicht trennen. Durch Umkristallisieren aus Ethanol war aus dem Gemisch **15c** rein abzutrennen. Reaktionszeit 40 h. Ausb. 1.65 g (33%). Farblose Kristalle vom Schmp. 111°C. — IR (KBr): 1645 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).



6-Ethoxycarbonyl-5-oxo-1-thiacyclononan-1,1-dioxid (**18c**): 1.76 g (0.01 mol) **15a** und 1.42 g BF_3 -Etherat in 25 ml absol. Ether wurden mit 1.71 g (0.015 mol) Diazoessigester versetzt. Beim Aufarbeiten erhielt man 1.57 g (60%) **18c** als farblose Kristalle vom Schmp. 61°C (aus Ethanol). Reaktionszeit 28 h. — IR (KBr): 1725, 1710, 1645 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C).



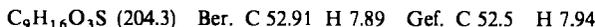
Umsetzung des Lithiumenolats von **15a** mit Methyljodid zu **12b**, **15b** und *4,4-Dimethyl-5-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid* (**23**): 10.3 mmol n-Butyllithium-Lösung in 8 ml Hexan wurden mit

dem gleichen Vol. Toluol verdünnt und unter Eiskühlung langsam mit 1.04 g (10.3 mmol) Diisopropylamin versetzt¹⁹⁾. Zu dieser Lösung gab man bei 0°C unter Stickstoff 1.76 g (0.01 mol) **15a** in 10 ml absol. THF, ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen und fügte dann 10.5 g Methyljodid zu. Man rührte noch 20 min bei Raumtemp. weiter, goß dann auf Eiswasser und extrahierte mit Chloroform. Nach dem Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Chloroform/Essigester (4:1) chromatographiert.

1. Fraktion: Durch fraktionierte Kristallisation aus Ethanol erhielt man **12b** und **23**, wobei die Hauptmenge von **12b** beim Einengen der Mutterlauge von **23** auskristallisierte.

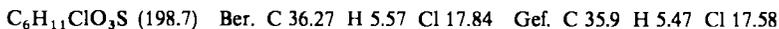
12b: Ausb. 0.1 g (5%). Im IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit dem Produkt, das durch Ringerweiterung von **9** mit Diazoethan entstanden war.

23: Ausb. 0.25 g (12%). Farblose Kristalle vom Schmp. 129°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1700 (C=O), 1285, 1115 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 ppm (s, CH₃), 2.00–2.40, 2.60–3.30 (2m, CH₂).



Aus der zweiten Fraktion erhielt man 0.6 g (32%) **15b**, im IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit dem bei der Umsetzung von **13** mit Diazoethan aus der zweiten Fraktion isolierten Produkt.

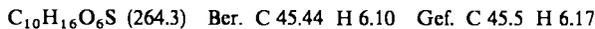
3-Chlor-3-hydroxymethyl-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**19**): 1.0 g (6 mmol) **4c** wurde mit 30 ml ether. Salzsäure über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend dampfte man i. Vak. zur Trockene ein und kristallisierte das in quantitativer Ausb. erhaltene Chlorhydrin **19** aus Ethanol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 88–89°C.



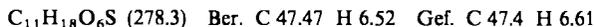
4-Chlor-4-hydroxymethyl-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**20**): Wie vorstehend erhielt man aus 0.8 g **10a** in quantitativer Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 166°C (aus Ethanol).



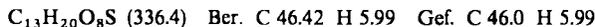
4-Acetoxy-4-acetoxymethyl-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**21**): 0.8 g **10a** wurden mit 1.5 g Acetanhydrid und 0.1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man 5 ml Wasser zu und extrahierte mit Chloroform. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 90°C, Ausb. 0.78 g (60%).



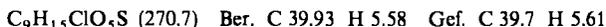
4-Acetoxy-4-acetoxymethyl-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (**22**): Wie vorstehend erhielt man aus 1.0 g **14a** 1.0 g (64%) **22**. Farblose Kristalle vom Schmp. 81°C (aus Ethanol).



4-Acetoxy-4-(acetoxymethyl)ethyl-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**24**): Analog **21** erhielt man aus 1.0 g **10c** 0.9 g **24**. Farblose Kristalle vom Schmp. 98°C (aus Ethanol).



4-Chlor-4-[(ethoxycarbonyl)(hydroxy)methyl]-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**25**): Analog **19** erhielt man aus 1.0 g **10c** in quantitativer Ausb. **25**. Farblose Kristalle vom Schmp. 130°C (aus Ethanol).



¹⁹⁾ M. Schlosser und G. Heinz, Chem. Ber. **102**, 1951 (1969).

4-Hydroxy-4-[carboxy(hydroxy)methyl]-1-thiacyclohexan-1,1-dioxid (**26**): 2.34 g **10c** wurden mit 15 ml 10proz. Schwefelsäure 4 h unter Rückfluß gekocht; danach entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 1.35 g (60%). Farblose Kristalle vom Schmp. 205°C (aus Ethanol).

$C_7H_{12}O_6S$ (224.2) Ber. C 37.50 H 5.40 Gef. C 37.3 H 5.62

Kupplung der 3-Oxothiacyclan-1,1-dioxide mit p-Chlorbenzoldiazonium-chlorid

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **27a–c** und **28a, b**: 0.01 mol des cyclischen β -Ketosulfons (**3d, e, j** und **5h, i**) und 8 g Natriumacetat wurden in einem Gemisch aus 30 ml Wasser und 5 ml Ethanol gelöst. Innerhalb von 20 min tropfte man bei 5°C unter Rühren eine aus 1.91 g (0.015 mol) *p*-Chloranilin in üblicher Weise bereitete Diazoniumchlorid-Lösung zu und rührte noch 2 h. Das ausgefallene Kupplungsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeuten lagen zwischen 70 und 80%.

2-(*p*-Chlorbenzolato)-2-methyl-3-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (**27a**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 115°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.80$ ppm (s, CH_3), 1.75–2.45, 2.50–2.90, 3.15–3.75 (3m, CH_2), 7.47, 7.73 (2d, H-Ar).

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3S$ (314.8) Ber. C 49.59 H 4.80 N 8.90 Gef. C 49.8 H 5.04 N 8.5

2-(*p*-Chlorbenzolato)-2-methyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (**27b**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 145°C.

$C_{14}H_{17}ClN_2O_3S$ (328.8) Ber. C 51.13 H 5.21 N 8.52 Gef. C 50.7 H 5.20 N 8.4

2-(*p*-Chlorbenzolato)-2-ethyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (**27c**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 80°C.

$C_{15}H_{19}ClN_2O_3S$ (342.8) Ber. C 52.58 H 5.59 N 8.17 Gef. C 52.6 H 5.61 N 7.6

2-(*p*-Chlorphenylhydrazono)-4-methyl-3-oxo-1-thiacycloheptan-1,1-dioxid (**28a**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 174°C (Zers.). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.17$ ppm (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.60–2.50, 3.10–3.80 (2m, CH_2), 7.40 (s, H-Ar), 14.24 (s, NH).

$C_{13}H_{15}ClN_2O_3S$ (314.8) Ber. C 49.59 H 4.80 N 8.90 Gef. C 49.2 H 4.73 N 8.5

2-(*p*-Chlorphenylhydrazono)-4-methyl-3-oxo-1-thiacyclooctan-1,1-dioxid (**28b**): Gelbe Kristalle vom Schmp. 158°C.

$C_{14}H_{17}ClN_2O_3S$ (328.8) Ber. C 51.13 H 5.21 N 8.52 Gef. C 51.2 H 5.30 N 7.8

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der β -Ketosulfone **1a–d** und **5i** aus den 3-Alkoxy- und 3-Ethoxycarbonylmethoxy-1-thia-2-alken-1,1-dioxiden (**2a–l**) und **6i**: 1.0 g Enolether **2a–l**, **6i**

Tab. 2. Neu hergestellte Ketosulfone **1e**, **5e**, **16a** und **18a**

1-Thiacyclo-	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
-octan-3-on-1,1-dioxid (1e)	134	$C_7H_{12}O_3S$ (176.2)	Ber. 47.71 6.86 Gef. 47.4 6.76
-nonan-3-on-1,1-dioxid (5e)	120	$C_8H_{14}O_3S$ (190.3)	Ber. 50.49 7.42 Gef. 50.7 7.39
-octan-4-on-1,1-dioxid (16a)	133	$C_7H_{12}O_3S$ (176.2)	Ber. 47.71 6.86 Gef. 47.6 6.95
-nonan-5-on-1,1-dioxid (18a)	103	$C_8H_{14}O_3S$ (190.3)	Ber. 50.49 7.42 Gef. 50.3 7.44

wurde mit 5 N H_2SO_4 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit Chloroform extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und das Chloroform i. Vak. entfernt. Man erhielt das entsprechende β -Ketosulfon in nahezu quantitativer Ausbeute.

Verseifung und Decarboxylierung der β -Ketoester 5k-o, 7m, n, 11c, 15c, 16c und 18c zu den Ketosulfonen 1b-e, 5e, 13, 15a, 16a und 18a (Allgemeine Vorschrift): 0.01 mol des entsprechenden β -Ketoesters wurden mit 20 ml 10proz. Schwefelsäure 3-4 h unter Rückfluß gekocht; nur im Falle von 5n war die Reaktion erst nach ca. 7 h vollständig. Anschließend wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Das in fast quantitativer Ausb. erhaltene Ketosulfon wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Das bei der Umsetzung des Ketosulfons 1c bzw. 13 mit Diazoessigester gebildete β -Ketoestergemisch wurde verseift, decarboxyliert und das erhaltene Ketosulfongemisch mit Chloroform/Essigester (3:2) säulenchromatographisch aufgetrennt. Die erhaltenen Ketosulfone waren laut Spektren und DC-Vergleich identisch mit Vergleichsproben, die nach Literaturangaben auf unabhängigem Weg hergestellt wurden.

[264/76]
