

## Redox-Disproportionierung von Sulfinsäure-desylestern

Wolfgang Müller und Kurt Schank\*

Fachbereich 14.1 Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

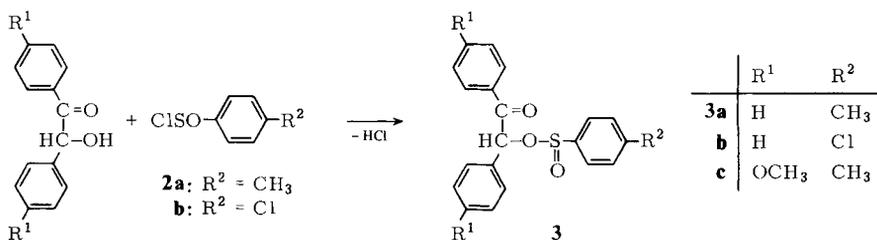
Eingegangen am 29. November 1977

Sulfinsäure-desylester **3** als CH-acide Verbindungen zersetzen sich sehr leicht sowohl thermisch als auch unter Basenkatalyse, wobei in erster Linie  $\alpha$ -Diketone **4**, Disulfide **8**, Sulfonate **11** und Thioisulfonate **7** entstehen. Die Schwefelverbindungen sind dabei Abbauprodukte intermediärer Sulfensäurestufen, die durch Alkylierung zum Sulfoxid abgefangen werden konnten.

### Redox-Disproportionation of Desyl Sulfonates

Desyl sulfonates **3** as CH-activated compounds decompose thermally as well as base-catalyzed to yield above all  $\alpha$ -diketones **4**, disulfides **8**, sulfonates **11**, and thioisulfonates **7**. The sulfur compounds are products of the degradation of intermediate sulfenic acids which could be trapped by alkylation to sulfoxide.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an aktivierten Sulfinsäureestern<sup>1)</sup> wurden auch Arylsulfinsäureester **3** von Benzoin (**1a**) und Anisoin (**1b**) auf ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur und gegenüber starken Basen untersucht. Die Herstellung der Sulfinsäureester erfolgte durch Umsetzung der Acyloine **1** mit den Sulfinsäurechloriden **2**<sup>2)</sup> in Gegenwart von Pyridin.



**1a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$   
**b:**  $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$

Die in annähernd quantitativer Rohausbeute anfallenden Ester **3** treten aufgrund zweier Asymmetriezentren als Diastereomergemische auf (im Verhältnis von etwa 1:1), wovon die stabilere Form durch mehrfache Umkristallisation rein gewonnen und zu den weiteren Umsetzungen eingesetzt wurde. Die instabileren Diastereomeren, die sich auch durch eine wesentliche höhere Löslichkeit auszeichneten, konnten nicht rein erhalten

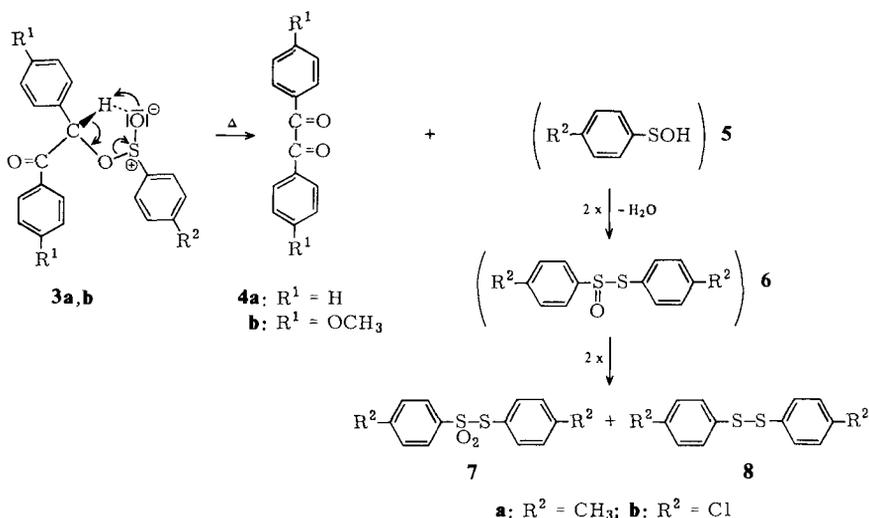
<sup>1)</sup> K. Schank und H.-G. Schmitt, Chem. Ber. 107, 3026 (1974).

<sup>2)</sup> H. Phillips, J. Chem. Soc. 127, 2553 (1925); Herstellung der Sulfinsäurechloride nach I. B. Douglass und R. V. Norton, J. Org. Chem. 33, 2106 (1968).

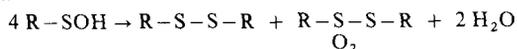
werden. Eine Zuordnung zur *R,S*- bzw. *S,R*- oder *R,R*- bzw. *S,S*-Reihe konnte noch nicht getroffen werden. Für die Folgereaktion ist das ohne Belang, denn aus beiden Diastereomerenpaaren werden die gleichen Endprodukte gebildet.

### Thermolyse von 3

Bei der Thermolyse von **3a,b** in Substanz resultierte im Rahmen des Fehlerbereichs die gleiche Produktzusammensetzung wie in siedendem Xylol. Als erster Reaktionsschritt ist eine thermische *cis*-Eliminierung in Analogie zu den literaturbekannten Eliminierungen nach Tschugaew und Cope unter Eliminierung von Sulfensäure anzunehmen, wobei aufgrund des aciden Methinprotons ein E1cb-Mechanismus naheliegend ist.



Eine spontane Umwandlung freier Sulfensäure unter Wasserabspaltung in Thiol-sulfinate ist ebenso bekannt<sup>3)</sup> wie die Disproportionierung der Thiolsulfinate zu Thiolsulfonaten und Disulfiden<sup>4)</sup>. Die gebildete Sulfensäure reagiert hier also nach dem bekannten Schema:



Geringe Mengen an Benzoin, die ebenfalls bei den Thermolysen von **3a,b** gefunden wurden, gehen auf die hydrolytische Spaltung der Ester durch die bei der Thiolsulfinatbildung freiwerdenden Wasserspuren zurück.

Die abweichende Produktzusammensetzung bei der Thermolyse von **3c** – hier wurde keine Disulfidbildung beobachtet – läßt auf einen anderen Reaktionsablauf schließen. Nach orientierenden Versuchen entstehen hier Benzil und Benzoin in vergleichbarer Menge nebeneinander sowie das Thiolsulfonat **7a** (Abschätzungen nach DC-Untersuchungen). Disulfid **8a** wurde überraschenderweise nicht gebildet.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> E. Vinkler, F. Klivényi und E. Klivényi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16**, 247 (1958). –

<sup>3b)</sup> E. Vinkler und F. Klivényi, ebenda **22**, 345 (1960). – <sup>3c)</sup> E. Vinkler und F. Klivényi, Mag. Kém. Foly. **65**, 451 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 17 304 e (1960)].

<sup>4)</sup> D. Barnard, J. Chem. Soc. **1957**, 4675; H. J. Backer und H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 129 (1954).

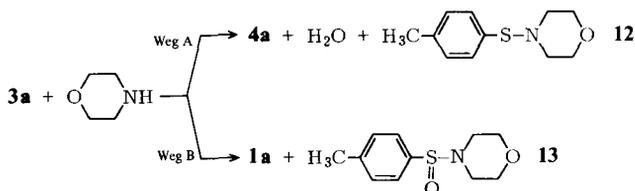


Bei der Durchführung der gleichen Reaktion bei Raumtemp. wurden nur noch 17% Sulfoxid **9** neben 51% Sulfon **10** bei nahezu unveränderten Mengen von **11** und **8a** gefunden. Über die Disproportionierungsmöglichkeiten von Sulfenaten ist schon umfangreiche Literatur bekannt<sup>10)</sup>. Die Bildung von **11** wird indes nur zufriedenstellend von *Vinkler* und *Klivényi*<sup>3b)</sup> erklärt.

Durch Vergleich mit authentischen Verbindungen **8a**, **9**, **10** und **11** wurde die Konstitution der Reaktionsprodukte abgesichert. Wurden Sulfenat und Sulfinat nicht durch unmittelbare nucleophile Substitution abgefangen, so waren nach einiger Zeit nur noch Disulfid **8** und Sulfonat **11** isolierbar. Unter basischen Bedingungen reagierte die gebildete Sulfensäurestufe also nach (3) zu stabilen Endprodukten.



Von Interesse schien noch, wie sich das sek. Amin Morpholin gegenüber dem Sulfin säureester **3a** verhalten würde. Einerseits könnte es als Base wie zuvor reagieren (Weg A) und mit der gebildeten Sulfensäure unter Wasserabspaltung das Sulfensäuremorpholid **12** bilden, andererseits könnte es auch als starkes Nucleophil eine Esterspaltung von **3a** unter Rückbildung von Benzoin sowie der Bildung von Sulfin säuremorpholid **13** bewirken (Weg B).



Wie aus dem Ausbeuteverhältnis von **4a** (77%) zu **1a** (13%) zu entnehmen war, dominierte Weg A eindeutig. Beide Morpholide **12** und **13** konnten durch chromatographische Abtrennung und Vergleich mit unabhängig hergestellten Substanzproben nachgewiesen werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung sowie der *Bayer AG* für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> (wenn nicht anders angegeben) mit TMS als internem Standard mit einem Varian EM 360, die IR-Spektren mit einem Beckman IR 4 und IR-33 an KBr-Preßlingen aufgenommen. Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>11)</sup> bestimmt.

*Arylsulfin säurechloride 2:* Die Herstellung erfolgte analog einer Vorschrift von *Douglass* und *Norton*<sup>2)</sup>, jedoch wurde statt Chlor das bequemer zu dosierende Sulfurylchlorid zur Chlorierung eingesetzt: 87 ml (1.0 mol) frisch destilliertes Sulfurylchlorid in 50 ml absol. Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit 1.0 mol Disulfid in 200 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Zur tiefroten Lösung wurden zunächst 102 g (1.0 mol) frisch destilliertes Acetan-

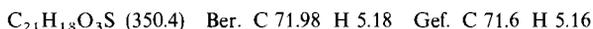
<sup>10)</sup> *W. E. Savige* und *J. A. MacLaren* in *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds* (Herausgeber *N. Kharasch* und *C. Y. Meyers*), Bd. 2, S. 367ff., Pergamon Press Inc., Oxford 1966.

<sup>11)</sup> *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

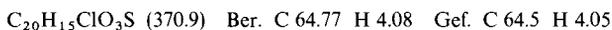
hydrid und anschließend weitere 174 ml (2.0 mol) Sulfurylchlorid getropft. Auf dem Wasserbad wurde noch solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) aufgehört und die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hatte. Dann wurden Methylenchlorid und gebildetes Acetylchlorid abdestilliert und der Rückstand bei  $50^\circ\text{C}$  mit zwischengeschaltetem Trockenrohr ( $\text{CaCl}_2$ ) einige Stunden i. Wasserstrahlvak. bei  $50^\circ\text{C}$  entgast. Die abschließende Reinigung erfolgte über eine Kurzwegdestillation (KDL 1 der Firma Leybold-Heraeus), *p*-Toluolsulfinsäurechlorid (**2a**) destillierte bei  $40^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr (156.0 g, 90%), 4-Chlorbenzolsulfinsäurechlorid (**2b**) bei  $44^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr (154.0 g, 77%). **2b** erstarrt bei Raumtemp. zu gelben Kristallen, die bei  $35^\circ\text{C}$  wieder schmelzen.

Acyloinsulfinsäureester **3**: Zur Lösung von 0.2 mol Acyloin **1** in 180 ml absol. DMF wurden bei  $0^\circ\text{C}$  (Eisbad) 0.2 mol Arylsulfinsäurechlorid **2** in 40 ml absol. DMF und danach 24 ml absol. Pyridin getropft. Nach Entfernen des Eisbades wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann auf 1 l Eiswasser gegeben. Es wurde dreimal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit eiskalter verd. Ameisensäure und danach mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels – zuletzt i. Vak. – wurde der ölige Rückstand in 50 ml absol. Ethanol aufgenommen. Man ließ das Produkt bei  $-10^\circ\text{C}$  auskristallisieren. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absol. Ether<sup>12)</sup> konnte das stabilere und etwas schwerer lösliche Diastereomerenpaar schmelzpunktconstant erhalten werden. Es fanden sich:

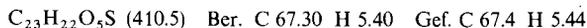
*p*-Toluolsulfinsäure-desylester (**3a**): 59.1 g (83%) rohes Diastereomerenmischung; Schmp. des stabileren Diastereomeren  $108^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ );  $1125\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.55$  (1 H, CH); 2.40 (3 H,  $\text{CH}_3$ ). In dem nach einmaliger Kristallisation erhaltenen Diastereomerenmischung (Verhältnis ca. 2:1) erscheint das Methylsignal des instabileren Diastereomeren bei  $\delta = 2.30$ , während das Methinsignal nur als Schulter an der Tieffeldseite des Methinsignals vom Hauptanteil erscheint. Bei einer Messung des Gemisches in Methylenchlorid spalten jedoch auch die Methinsignale zwischen 6.6 und 6.5 ppm auf, wobei das Signal des instabileren Diastereomeren im Gegensatz zu den Methylsignalen bei tieferem Feld erscheint.



4-Chlorbenzolsulfinsäure-desylester (**3b**): 65.3 g (88%) rohes Diastereomerenmischung; Schmp. des stabileren Diastereomeren  $135^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 1685 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1130\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.60$  (1 H, CH).



*p*-Toluolsulfinsäure-4,4'-dimethoxydesylester (**3c**): 75.2 g (79%) rohes Diastereomerenmischung; Schmp. des stabileren Diastereomeren  $91^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 1680 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1130\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.54 (1 H, CH); 3.80 (3 H,  $\text{OCH}_3$ -Benzoyl); 3.70 (3 H,  $\text{OCH}_3$ -Benzyl); 2.40 (3 H,  $\text{CH}_3$ ).



#### Thermolysen

a) *Ohne Lösungsmittel*: 1.0 g Sulfinsäureester **3** wurde in einem kleinen Rundkolben in einem auf die jeweilige Schmelztemperatur der Substanz aufgeheizten Ölbad 30 min erhitzt.

b) *In absol. Xylol*: 3.0 g Sulfinsäureester **3** wurden in 100 ml absol. Xylol (Sdp.  $138-140^\circ\text{C}$ ) 5 h unter Rückfluß erhitzt und danach das Xylol i. Vak. bei  $40^\circ\text{C}$  entfernt.

<sup>12)</sup> Aus absol. Methanol oder Ethanol kristallisieren die Sulfinester **3** am schnellsten, jedoch tritt dabei – insbesondere bei den instabileren Diastereomeren – eine mehr oder minder rasche Solvolyse unter Bildung des relativ schwerlöslichen Benzoin auf; ebenso empfindlich sind die Verbindungen **3** gegen Feuchtigkeit.

*SC-Trennungen:* Die öligen Rückstände nach a) bzw. b) wurden in möglichst wenig Toluol gelöst. Mit Hilfe vergleichender DC (Fertigplatten Merck mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Fließmittel Toluol) wurde eine orientierende Charakterisierung vorgenommen. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgte über SC (Länge 1.5 m, Querschnitt 2.5 cm, Kieselgel 0.05–0.2 mm/70–270 mesh ASTM von Macherey und Nagel, Toluol als Fließmittel), die einzelnen Fraktionen wurden mit Hilfe der DC abgegrenzt. Einheitliche Fraktionen wurden vereinigt, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände aus Ethanol umkristallisiert. Die erhaltenen Substanzen wurden anhand bekannter Daten sowie durch Vergleich mit unabhängig hergestellten Referenzproben identifiziert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. Reaktionsprodukte der thermischen Eliminierungen

Ausb. <sup>a)</sup>	<b>3a</b>		<b>3b</b>	
	in Lösung	in Substanz	in Lösung	in Substanz
Rohprod. <b>8</b>	quant.	quant.	quant.	quant.
Rohprod. <b>4a</b>	96%	93%	96%	93%
Rohprod. <b>7</b>	quant.	quant.	quant.	quant.
Rohprod. <b>1a</b>	2.8%	Spuren	2.3%	Spuren

<sup>a)</sup> Reihenfolge der Elution.

Tab. 2. Reaktionsprodukte der basischen <sup>a)</sup> Eliminierungen

Substanz	<b>3a</b>	<b>3b</b>
Ausb. an Rohprodukt <sup>b)</sup>		
<b>8</b>	89%	88%
<b>4a</b>	93%	91%
<b>7</b>	Spuren	Spuren
<b>1</b>	6.2%	6.4%
<b>II</b>	81%	86%

<sup>a)</sup> 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen. — <sup>b)</sup> Reihenfolge der Elution.

Die Thermolyse von **3c** zeigte überraschenderweise einen partiell abweichenden Verlauf. Wie die tiefrote Färbung und die Bildung ebenfalls rotbrauner Polymerprodukte, die bei der DC-Analyse am Startfleck zurückblieben, bei der Thermolyse andeuteten, war hier mit einem radikalischen Abbauprozess zu rechnen. Darauf wies auch die durch qualitative vergleichende DC ermittelte Produktzusammensetzung hin, die die Bildung von **1b** und **4b** in vergleichbarer Menge nebeneinander sowie die ausschließliche Bildung von **7a** (kein **8a**!) erkennen ließ. Aufgrund der beträchtlichen Harzproduktbildung wurde hier keine quantitative Analyse durchgeführt.

*Basenkatalysierte Eliminierungen:* 10 mmol Sulfin säureester **3** in 40 ml absol. DMF wurden bei Raumtemp. tropfenweise mit 11 mmol Base in 10 ml absol. DMF versetzt. Je nach Basenstärke wurde noch einige min bis zu mehreren h (DC-Kontrolle) bei 50°C gerührt. Sobald kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden war, wurde auf Eiswasser gegeben und dreimal mit je 70 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., entfernt, der ölige Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und wie zuvor über SC getrennt.

Die entsprechende Eliminierung wurde an **3c** nur qualitativ mit Hilfe der DC untersucht. In völliger Analogie konnten hier **8a** und Anisil (**4b**) als Hauptprodukte neben **7a** aufgrund ihrer R<sub>F</sub>-Werte identifiziert werden.

*Abfangversuche von Sulfenat mit Benzylbromid bei der basenkatalysierten Eliminierung:* 1.79 g (10.5 mmol) Benzylbromid und 3.5 g (10 mmol) Sulfinsäureester **3a** in 50 ml absol. THF wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.19 g (10.5 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 50 ml absol. THF versetzt. Die hellgelbe Lösung ließ man noch 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  rühren und dann auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wurde nach Abfiltrieren der Kaliumsalze i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand mit wenig Toluol aufgenommen und wie zuvor über SC getrennt. Neben 0.24 g **8a** und 0.19 g Kalium-*p*-toluolsulfonat wurden erhalten: 2.07 g (98%) Benzil (**4a**); 0.77 g (33%) Benzyl-*p*-tolylsulfoxid (**9**); 0.90 g (37%) Benzyl-*p*-tolylsulfon (**10**).

Wurde der gleiche Reaktionsansatz von Beginn an bei Raumtemp. durchgeführt, so wurde neben 0.23 g **8a** und 0.21 g Kalium-*p*-toluolsulfonat folgendes Produktverhältnis gefunden: 2.03 g (97%) Benzil (**4a**); 0.4 g (17%) **9**; 1.26 g (51%) **10**.

*Unabhängige Herstellung von 9 und 10:* Benzyl-*p*-tolylsulfid wurde auf bekannte Weise<sup>13)</sup> in 73 proz. Ausb. erhalten; Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$ .

*Benzyl-*p*-tolylsulfoxid (9):* Die Lösung von 2.14 g (10 mmol) Benzyl-*p*-tolylsulfid in 250 ml Methanol wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 2.2 g (10 mmol)  $\text{NaIO}_4$  in 40 ml Wasser versetzt. Nach 1.5 h Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das gebildete Sulfoxid **9** mit Chloroform extrahiert und nach Entfernen des Chloroforms aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 1.84 g (80%), Schmp.  $136^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>14)</sup>  $136 - 137^{\circ}\text{C}$ ).

*Benzyl-*p*-tolylsulfon (10):* In eine etherische Lösung von 26 mmol Monoperphthalsäure<sup>15)</sup> wurden 2.14 g (10 mmol) Benzyl-*p*-tolylsulfid in 70 ml absol. Ether getropft. Nach 2 h Rückflußkochen wurde die ausgefallene Phthalsäure abgenutscht, die Etherphase mit Kaliumcarbonatlösung säurefrei gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wurden 1.94 g (79%) **10** erhalten; Schmp.  $144^{\circ}\text{C}$  aus Ethanol (Lit.<sup>16)</sup>  $144 - 145^{\circ}\text{C}$ ).

*Umsetzung von 3a mit Morpholin:* In völliger Analogie zur Umsetzung mit 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]nonen wurde **3a** auch mit Morpholin als sekundärem Amin umgesetzt. Durch SC konnten 13% Benzoin (**4a**) neben 77% Benzil (**1a**) isoliert werden. Die Morpholide **12** und **13** wurden nur qualitativ durch vergleichende DC anhand unabhängig hergestellter Substanzproben nachgewiesen.

**p*-Toluolsulfensäuremorpholid (12):* Zu 13.5 g (0.10 mmol) Sulfurylchlorid wurden 12.42 g (0.10 mol) *p*-Toluolthiol in 40 ml absol. Methylenchlorid getropft. Die tiefrote Lösung wurde i. Vak. (zwischen-geschaltetes  $\text{CaCl}_2$ -Rohr!) von Gasen und Lösungsmittel befreit. Zum Rückstand wurden 21.78 g (0.25 mol) Morpholin in 50 ml absol. Methylenchlorid bei  $0^{\circ}\text{C}$  getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde vom ausgefallenen Morpholinhydrochlorid abgesaugt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde mit wenig Methanol zur Kristallisation angerieben. Ausb. 9.5 g (45%), Schmp.  $43^{\circ}\text{C}$ <sup>17)</sup> aus 50 proz. Methanol.

**p*-Toluolsulfinsäuremorpholid (13):* Aus 3.49 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfinsäurechlorid und 4.36 g (50 mmol) Morpholin wurden in völliger Analogie 2.47 g (55%) **13** vom Schmp.  $119^{\circ}\text{C}$  (50 proz. Ethanol) erhalten (Lit.<sup>18)</sup> Schmp.  $114 - 115^{\circ}\text{C}$ ).

<sup>13)</sup> M. Iovu und A. Angelescu, Rev. Roum. Chem. **18**, 263 (1973) [Chem. Abstr. **78**, 147485f (1973)].

<sup>14)</sup> E. Fromm, Liebigs Ann. Chem. **396**, 75, und zwar S. 97 (1913).

<sup>15)</sup> H. Böhme, Org. Synth., Coll. Vol. **3**, 614 (1955).

<sup>16)</sup> R. Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1272, und zwar S. 1278 (1880).

<sup>17)</sup> T. Numata und S. Oae, Int. J. Sulfur Chem., Part A **1**, 215 (1971); dort werden jedoch keine näheren Angaben zu den physikalischen Daten gemacht.

<sup>18)</sup> M. Furukawa und T. Okawara, Synthesis **1976**, 339.