

**Neue Synthesemethoden, 4. Mitt.¹:
Milde Einphasenoxidation von Sulfiden und Sulfoxiden
zu Sulfonen**

Dieter Scholz

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria

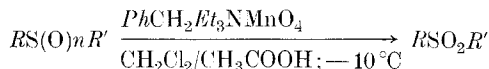
(Eingegangen 24. Juni 1980. Angenommen 7. August 1980)

New Synthetic Methods 4¹: Mild One-phase Oxidation of Sulfides and Sulfoxides to Sulfones

The mild oxidation of sulfides and sulfoxides to sulfones with benzyltriethylammoniumpermanganate in organic solvents is described.

(Keywords: Benzyltriethylammoniumpermanganate; Sulfides; Sulfones; Sulfoxides)

Für Arbeiten zur *Ramberg-Bäcklund*-Umlagerung von β -Ketosulfonen¹ wurde ein rasches und mildes Oxidationsverfahren für β -Ketosulfide und -sulfoxide benötigt. Das bereits zur Oxidation von Aldehyden² erfolgreich eingesetzte Benzyltriethylammoniumpermanganat³ (Stabilität siehe⁴) eignet sich auch sehr gut zur Oxidation von Sulfiden und Sulfoxiden zu Sulfonen.



$n: 0,1$

Die Darstellung von Sulfoxiden hingegen gelingt nicht, die Oxidation mit einem Äquivalent lieferte stets eine Mischung aus Sulfid, Sulfoxid und Sulfon.

Die Oxidation von Allylsulfiden ergibt infolge nicht kontrollierbarer Nebenreaktionen keinen eindeutig definierten Reaktionsverlauf.

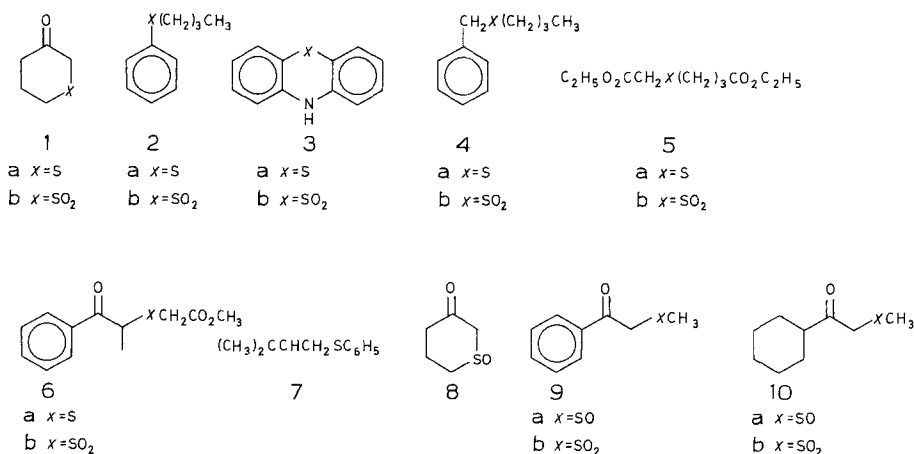
Tabelle 1. Oxidation von Sulfiden zu Sulfonen

Nr.	Ausbeute	Fp./Kp.	Fp./Kp. (Lit.)
1	65%	139—141 °C	140—141 °C ⁵
2	85%	155 °C/0,1 Torr	165 °C/1 Torr ⁶
3	72%	256—257 °C	257—259 °C ⁷
4	98%	93,59—96 °C	96—98 °C ⁹
5	87%	a	
6	74%	a	
7	0%		

^a Siehe experimenteller Teil.

Tabelle 2. Oxidation von Sulfoxiden zu Sulfonen

Nr.	Ausbeute	Fp./Kp.	Fp./Kp. (Lit.)
8	63%	139—141 °C	140—141 °C ⁵
9	92%	106—108 °C	107—108 °C ⁸
10	93%	79,5—80 °C	80—80,5 °C ⁸



Die Aufarbeitung ist im allgemeinen sehr einfach, die Abtrennung der anorganischen Bestandteile erfolgt durch Verdünnen der Reaktionslösung mit Ether, filtrieren und waschen, wobei die Sulfone meist schon recht sauber anfallen.

Experimenteller Teil

Allgemeines Verfahren zur Oxidation von Sulfiden und Sulfoxiden

5 mmol Sulfid (Sulfoxid) werden in 50 ml CH_2Cl_2 /5 ml CH_3COOH gelöst, die Lösung auf -10°C abgekühlt und portionenweise mit 11 mmol (5,5 mmol) Benzyltriethylammoniumpermanganat³ versetzt.

Es wird 1 h bei -10°C nachgerührt, mit 100 ml Ether verdünnt, 30 min absitzen gelassen, filtriert, 2 × mit H_2O , 1 × mit NaHCO_3 gewaschen, getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand gegebenenfalls destilliert oder umkristallisiert.

4-Ethoxycarbonylmethansulfonyl-buttersäureethylester (5)

Kp.: $145^\circ\text{C}/0,01$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,21$ (t, 3 H); 1,30 (t, 3 H); 2,00—2,70 (m, 4 H); 3,31 (t, 2 H); 3,99 (s, 2 H); 4,23 (q, 4 H).

IR (CHCl_3): 2940, 1710, 1300, 1000 cm^{-1} .

Analyse: Ber. C 45,11, H 6,80. Gef. C 45,13, H 6,65.

α -Methoxycarbonylmethansulfonylpropiophenon (6)

Fp.: $64\text{—}66^\circ\text{C}$ (Essigester/Petrolether).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,79$ (d, 3 H); 3,82 (s, 3 H); 4,13 (s, 2 H); 5,30 (q, 4 H); 7,10—8,10 (m, 5 H).

IR (CDCl_3): 2980, 2940, 1730, 1670, 1580, 1430, 1320, 1190.

Analyse: Ber. C 53,32, H 5,22. Gef. C 53,49, H 5,17.

Tetrahydrothiapyran-3-on-1,1-dioxid (1)

Nach Beendigung der Oxidation wird mit 500 ml Essigester versetzt, 5 h unter Rückfluß gekocht, filtriert, 3 × mit H_2O , 1 × mit NaHCO_3 gewaschen, getrocknet, im Vakuum eingengt und aus Ethanol umkristallisiert. Fp.: $139\text{—}141^\circ\text{C}$; Lit.⁵: $140\text{—}141^\circ\text{C}$.

Ich danke Herrn *H. Lindner* und Herrn *P. Hebeisen* herzlichst für die Ausführung der Analysen.

Literatur

- ¹ Scholz, D., in Vorbereitung.
- ² Scholz, D., Mh. Chem. **110**, 1470 (1979).
- ³ Schmidt, H. J., Schäfer, H. J., Ang. Chem. **91**, 77 (1979).
- ⁴ Jäger, H., Lütolf, J., Meyer, M. W., Ang. Chem. **91**, 852 (1979); Schmidt, H. J., Schäfer, H. J., Ang. Chem. **91**, 852 (1979).
- ⁵ Fehnel, E. A., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1569 (1952).
- ⁶ Baldwin, J., Robinson, R., J. Chem. Soc. **1932**, 1445, 1448.
- ⁷ Beilstein 27, 65.
- ⁸ Corey, E. J., Chaykovsky, M., J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1345 (1965).
- ⁹ Parham, W. H., Kneller, M. T., J. Org. Chem. **23**, 1702 (1958).