

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

**Dieter Scholz**

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

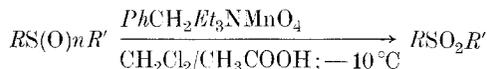
(Eingegangen 24. Juni 1980. Angenommen 7. August 1980)

*New Synthetic Methods 4<sup>1</sup>: 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  $\beta$ -Ketosulfonen<sup>1</sup> wurde ein rasches und mildes Oxidationsverfahren für  $\beta$ -Ketosulfide und -sulfoxide benötigt. Das bereits zur Oxidation von Aldehyden<sup>2</sup> erfolgreich eingesetzte Benzyltriethylammoniumpermanganat<sup>3</sup> (Stabilität siehe<sup>4</sup>) 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.

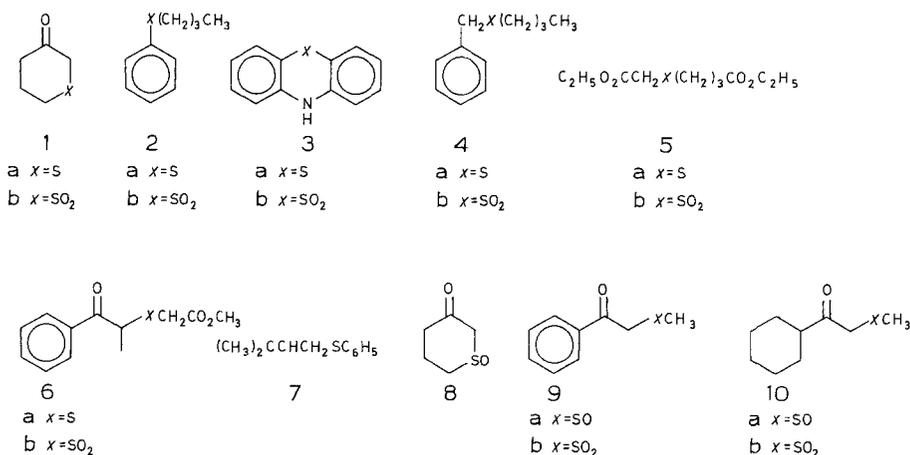
Tabelle 1. Oxidation von Sulfiden zu Sulfonen

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

<sup>a</sup> 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 <sup>5</sup>
9	92%	106—108 °C	107—108 °C <sup>8</sup>
10	93%	79,5—80 °C	80—80,5 °C <sup>8</sup>



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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gelöst, die Lösung auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt und portionenweise mit 11 mmol (5,5 mmol) Benzyltriethylammoniumpermanganat<sup>3</sup> versetzt.

Es wird 1 h bei  $-10^\circ\text{C}$  nachgerührt, mit 100 ml Ether verdünnt, 30 min absitzen gelassen, filtriert, 2 × mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 × mit  $\text{NaHCO}_3$  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.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,21$  (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 ( $\text{CHCl}_3$ ): 2940, 1710, 1300,  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

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

### *$\alpha$ -Methoxycarbonylmethansulfonylpropiophenon (6)*

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

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,79$  (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 ( $\text{CDCl}_3$ ): 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  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 × mit  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, getrocknet, im Vakuum eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert. Fp.:  $139$ — $141^\circ\text{C}$ ; Lit.<sup>5</sup>:  $140$ — $141^\circ\text{C}$ .

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

## Literatur

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