

CYCLOADDITION VON VINYLÄTHERN AN MESYLSULFEN

G. Opitz, K. Rieth und G. Walz

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 15 August 1966)

Die Anlagerung von Sulfen an Vinyläther ist mehrfach vergeblich versucht worden ^{1,2)}. Wir fanden, daß Mesylsulfen ^{3,4)} (1) mit Vinyläthern durch 2+2-Cycloaddition 2-Mesyl-3-alkoxy-thietan-1.1-dioxide (2, 4, 6) und daneben in geringer Menge durch Acylierung β -Mesylmethansulfonyl-vinyläther (3, 5) liefert.

Das Mesylsulfen kann man als Trimethylamin-Addukt ⁴⁾ oder als Triäthylamin-Addukt ³⁾ (Weg A) einsetzen, aber auch in situ aus Triäthylamin und Mesylmethansulfochlorid ⁵⁾ (Weg B) oder Mesylchlorid (Weg C) erzeugen. Nach 4stündiger Umsetzung mit dem Vinyläther in Acetonitril bei -40° (A und C) bzw. in Tetrahydrofuran bei -70° (B) wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das Cycloadditionsprodukt durch Umkristallisation aus Methanol vom Acylierungsprodukt getrennt. Die besten Ausbeuten ergibt der einfache Weg C, der durch die Resistenz der Vinyläther gegen Sulfen ermöglicht wird. In TABELLE I sind die Produkte aufgeführt.

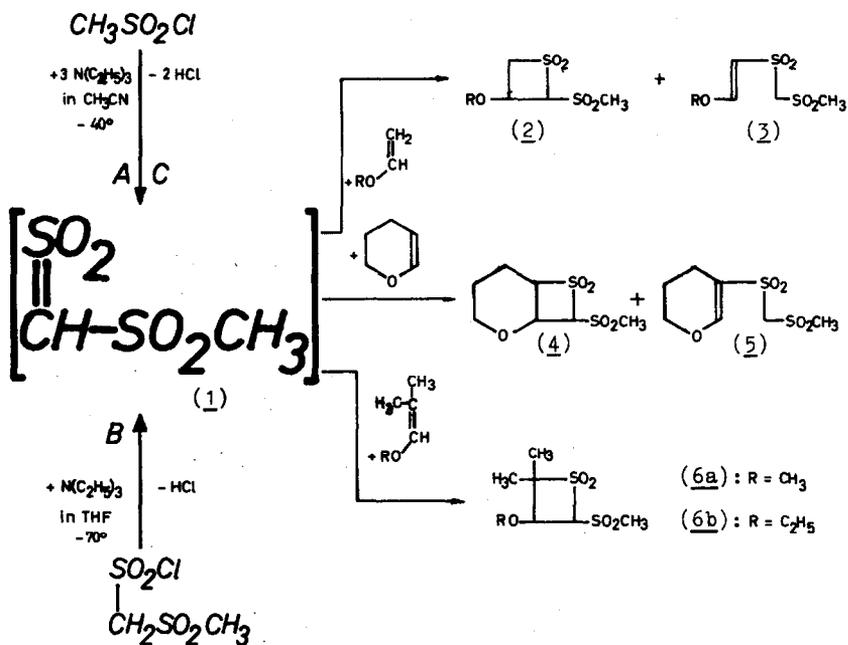
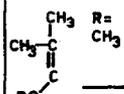


TABELLE I

Enäther	Weg	Produkte mit Ausb. in % d.Th.	Schmp. [°C]	IR-Spektren*)
	C	(2) 60%	118-119	1322, 1348
		(3) 22%	85-87	1302, 1319 ν _{C=C} 1605 ν _{=CH} 3040
	C	(4) 70% [daneben (5), nicht isoliert]	166-167	1323
	A B**)	(6a) 65%	141-142	1316
	C	(6a) 75%		
R = C ₂ H ₅	C	(6a) 85%	116-117	1311
		(6b) 90%		

*) in KBr, ν_{SO₂} asymmetrisch in cm⁻¹

**) 23% bei +20°, 40% bei -40° in THF; 53% bei -40° in Acetonitril

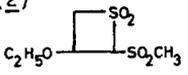
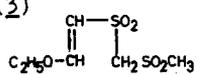
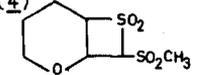
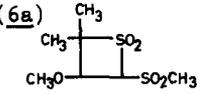
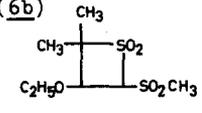
Die Vierringsulfone (2, 4, 6) sind farblose, prächtig kristallisierende Verbindungen, die sich durch Umkristallisation aus Methanol bequem von den wesentlich leichter löslichen Acylierungsprodukten trennen lassen.

Auffällig ist ihre Labilität gegen Laugen, die der β -Alkoxy-1,3-disulfon-Gruppierung zugeschrieben werden muß. Während (6b) nach Lösen in kalter 2 n NaOH bei raschem Ansäuern wieder ausfällt, läßt sich (2) unter diesen Bedingungen nicht wiedergewinnen. (2), das durch siedendes Wasser unter Rotbraunfärbung zersetzt wird, erleidet durch Natronlauge einen tiefgreifenden Abbau, der - wahrscheinlich durch Alkohol-Eliminierung, Wasseraddition, Retro-Aldolreaktion und Entformylierung - zu Dimesylmethan $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ vom Schmp. und Misch-Schmp. $147-148^\circ$ führt (Ausbeute 27%) und damit die C,S-Verknüpfung beweist. Entsprechend liefert (6b) nach 10min. Erhitzen mit 2 n NaOH Isopropyl-mesyilmethyl-sulfon $(\text{CH}_3)_2\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ vom Schmp. und Misch-Schmp. $100-101^\circ$.

Die größere Empfindlichkeit von (2) zeigt sich auch beim Austausch des aciden Methin-H gegen Br. Mit Bromwasser liefert (2) bei 50° nur 11% 2-Brom-2-mesyl-3-äthoxy-thietan-1,1-dioxid vom Schmp. $81-94^\circ$, (6b) dagegen 82% des 4,4-Dimethyl-Derivates vom Schmp. $80-81^\circ$.

Die NMR-Spektren zeigen deutlich die bekannte, durch die Vierring-Struktur bedingte Verschiebung der Ringprotonen-Signale nach tiefem Feld. Signal-Verdopplungen, die in TABELLE II nicht erwähnt sind, weisen auf die sterische Uneinheitlichkeit der Cycloadditionsprodukte hin.

TABELLE II

Verbindung	NMR-Spektren in CD_3CN^*
(2) 	4.43 (m, SO_2CHSO_2), 5.1-6.2 (m, CH_2SO_2+CHOR), 6.45 (qua, $J=7Hz, CH_2O$), 6.85 (s, CH_3SO_2), 8.8 (t, $J=7Hz, CH_2CH_2O$).
(3) 	2.45 (d, $J=12Hz, OCH=$), 4.08 (d, $J=12Hz, =CHSO_2$), 5.35 (s, $SO_2CH_2SO_2$), 5.95 (qua, $J=7Hz, OCH_2$), 6.80 (s, CH_3SO_2), 8.6 (t, $J=7Hz, CH_2CH_2O$), in $GDCl_3$
(4) 	4.0 (s, SO_2CHSO_2), 5.1-5.6 (m, $CHSO_2+ROCH$), 5.8-6.6 (m, OCH_2), 6.8 (s, SO_2CH_3), 7.6-8.7 (m, CH_2CH_2), in $D_3CS(O)OD_3$.
(6a) 	4.46 (d, $J=5Hz, SO_2CHSO_2$), 5.83 (d, $J=5Hz,$ $ROCH$), 6.56 (s, CH_3O), 6.85 (s, SO_2CH_3), 8.37 und 8.48 [s, $C(CH_3)_2$].
(6b) 	4.48 (d, $J=5.5Hz, SO_2CHSO_2$), 5.75 (d, $J=5.5Hz,$ $ROCH$), 6.38 (qua, $J=7Hz, OCH_2$), 6.86 (s, SO_2CH_3), 8.38 und 8.48 [s, $C(CH_3)_2$], 8.80 (t, $J=7Hz,$ CH_2CH_2O).

*) Tetramethylsilan als innerer Standard mit $\tau=10$; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qua = Quartett.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1) W. E. Truce, J. J. Breiter, D. J. Abraham und J. R. Norell, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3030 (1962).
- 2) G. Opitz und N. Fischer, unveröffentlichte Versuche 1962.
- 3) G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz und K. Rieth, Angew. Chem. **78**, 604 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 594 (1966).
- 4) G. Opitz und D. Bücher, voranstehend.
- 5) G. Opitz und G. Walz, unveröffentlicht.