

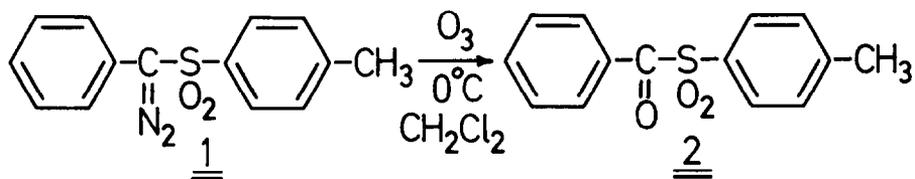
SYNTHESE EINES α -KETOSULFONS
 STRUKTURBEWEIS ÜBER SPEKTROSKOPIE UND FOLGEREAKTIONEN

Kurt Schank* und Frank Werner

FB 14.1 Organische Chemie, Universität des Saarlandes
 D-6600 Saarbrücken

(Received in Germany 27 April 1977; received in UK for publication 9 June 1977)

Versuche zur Darstellung von α -Ketosulfonen sind schon lange bekannt¹⁾. Ernsthaftige Herstellungsversuche scheiterten unseres Erachtens bisher aus zwei Gründen: 1. Irreversible Solvolyse durch protische Reagenzien an der hochreaktiven Carbonylgruppe²⁾; 2. Nucleophil-katalysierte Isomerisierung zu Carbonsäure-Sulfinsäure-Anhydriden mit nachfolgender mehrstufiger Zersetzung³⁾. Unter Vermeidung dieser ungünstigen Voraussetzungen konnten wir nun nach einer literaturbekannten Methode⁴⁾ durch Ozonspaltung von Phenyl-tosyl-diazomethan (1)⁵⁾ das Benzoyl-4-tolyl-sulfon (2) erhalten:



Kontinuierliche IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung im Verlauf der Ozonolyse zeigte ein allmähliches Verschwinden der Diazobande von 1 bei 2140 cm⁻¹ und ein ständiges Ansteigen der scharfen Carbonylbande von 2 bei 1712 cm⁻¹. Die dominierenden Sulfonylbanden wurden dabei nur geringfügig von 1188, 1350 cm⁻¹ nach 1170, 1330 cm⁻¹ verschoben⁶⁾. Der präparative Nachweis für 2 wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische und DC-Untersuchung der Reaktionsprodukte sowohl mit absol. Methanol als auch mit absolut trockenem etherischem Diazomethan geliefert. Dabei entstanden als Hauptprodukte einerseits Benzoesäuremethylester und p-Toluolsulfinsäure, andererseits Benzoyldiazomethan und p-Toluolsulfinsäuremethylester in Ausbeuten >50%. Im Gegensatz zu dem instabilen, isomeren Benzoesäure-4-Toluolsulfinsäure-Anhydrid⁷⁾ war also in 2 erwartungsgemäß der Carbonylkohlenstoff das Zentrum des nucleophilen Angriffs. Bei der Umsetzung mit Diazomethan entstanden noch zahlreiche Nebenprodukte (jeweils in Ausbeuten bis maximal 5%), deren Bildung teils auf eine Nebenreaktion bei der Ozonspaltung⁴⁾, teils auf Nebenreaktionen mit Diazomethan selbst zurückzuführen ist und etwaigen Erwartungen entspricht. Über nähere Einzelheiten sowie über eine unabhängige Synthese weiterer α -Ketosulfone wird noch berichtet.

Literatur

- 1) Zusammenfassende Literatur bei T.Olijnsma, J.B.F.N.Engberts, J.Strating, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 89, 897(1970)
Der ¹H-NMR-spektroskopische Beweis für angebliches Thiacyclopropanon-S,S-dioxid erscheint uns nicht ausreichend: Z.Lysenko, M.M.Jouill , J.Org.Chem. 41, 3925(1976); s.dort frühere Literatur. Von anderer Seite wurde bei einem entsprechenden Keten-Schwefeldioxid-Addukt keine α -Ketosulfonstruktur in Erwägung gezogen: E.Tempesti, L.Giuffr , M.Fornaroli, G.Airol-di, Chem.Ind.(London) 1973, 183
- 2) Sulfonylameisensure-ester und -dialkylamide konnten aufgrund desaktivierter Carbonylgruppe in Substanz hergestellt werden: Zusammenfassende Literatur bei G.Ferdinand, K.Schank, Synthesis 1976, 408
- 3) Vgl. entsprechende Verhältnisse bei Acyl-diarylphosphanoxiden: E.Lindner, H.-D.Ebert, H.Lesiecki, G.Vordermaier, Angew.Chem. 89, 276(1977)
- 4) A.M.Reader, P.S.Bailey, H.M.White, J.Org.Chem. 30, 784(1965)
- 5) A.M.van Leusen, B.A.Reith, D.van Leusen, Tetrahedron 31, 597(1975)
- 6) Die IR-Messungen wurden in absol.Methylenchlorid am Beckman IR 33 bei Raumtemp. durchgeführt
- 7) M.Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Jap. 39, 967(1966)