

Zur Kenntnis der ungesättigten 1,1-Disulfone*

Von

H. Stetter und B. Riberi

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule, D-51 Aachen

(Eingegangen am 12. Januar 1972)

Contributions to the Unsaturated 1,1-Disulfones

Through condensation of diphenylsulfonylmethane with formaldehyde, aromatic or heterocyclic aldehydes 1,1-bis-(phenylsulfonyl)-1-alkenes were obtained, but condensation of the disulfone with higher aliphatic aldehydes leads to 1,1-bis-(phenylsulfonyl)-2-alkenes. With triethyl orthoformate ethoxymethylene-bis(phenylsulfonyl)-methane could be obtained. The reactivity of the unsaturated disulfones with regard to the double bond is examined in detail in the present paper.

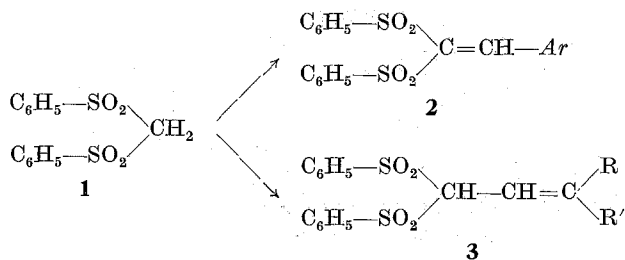
Während bei der Kondensation von Formaldehyd sowie aromatischen oder heterocyclischen Aldehyden mit Diphenylsulfonyl-methan 1,1-Bis-(phenylsulfonyl)-1-alkene erhalten wurden, liefert das Disulfon mit höheren aliphatischen Aldehyden 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-alkene. Mit Orthoameisensäure-triäthylester konnte Äthoxymethylen-bis-(phenylsulfonyl)-methan gewonnen werden. Die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Disulfone im Hinblick auf die Doppelbindung wird in dieser Arbeit eingehend untersucht.

1965 berichteten *Oftedahl, Baker* und *Dietrich*, daß Diäthylsulfonyl-methan mit Aldehyden in Gegenwart von Piperidinacetat in mäßigen Ausbeuten in 2-Stellung substituierte 1,1-Bis(äthylsulfonyl)äthylene liefert¹. Das reaktive Verhalten der Doppelbindung, die durch zwei benachbarte Sulfonylgruppen beeinflusst wird, wurde dabei nicht untersucht und ist Gegenstand dieser Arbeit.

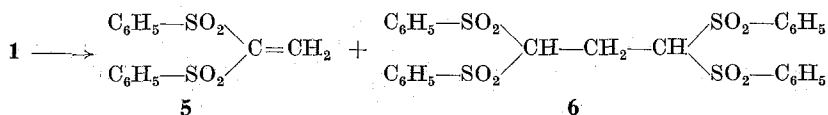
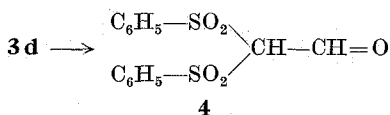
Zur Darstellung der Ausgangssubstanzen wurde das wesentlich besser zugängliche Diphenylsulfonyl-methan (1) mit Aldehyden umgesetzt. Dabei entstehen mit aromatischen Aldehyden die gewünschten β,β -Bis(phenylsulfonyl)-styrole **2 a—e** in sehr guten Ausbeuten. Umsetzung von **1** mit aliphatischen Aldehyden liefert dagegen ausschließlich 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-alkene (**3 a—d**). Offensichtlich be-

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. *Otto Kratky* zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

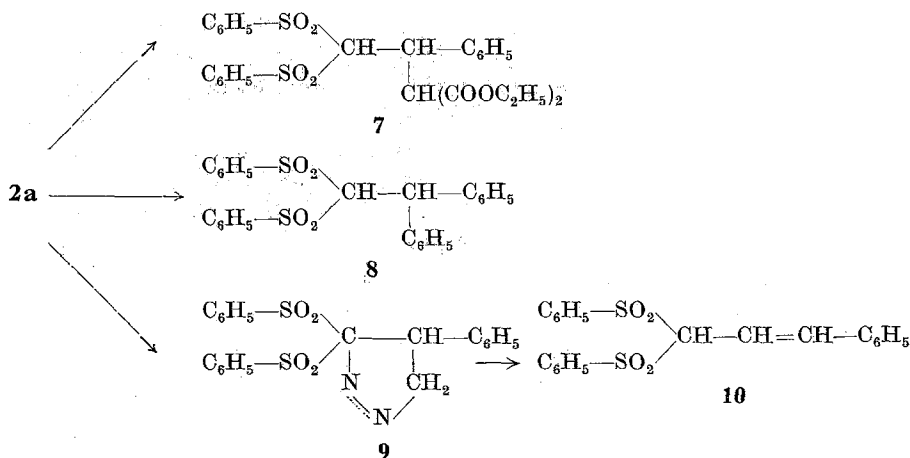
wirken die beiden Sulfonylgruppen unter dem Einfluß des basischen Katalysators eine Verschiebung der Doppelbindung von der 1- in die 2-Stellung. Diese Tatsache überrascht, da Allyl-benzyl-sulfon mit Basen das isomere 1-Propenyl-benzyl-sulfon bildet². Die Lage der Doppelbindung konnte über die NMR-Spektren und durch Ozonolyse von 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-buten (**3 d**) zum Diphenylsulfonyl-acetaldehyd (**4**) nachgewiesen werden. Formaldehyd liefert mit **1** 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-äthylen (**5**) in mäßiger Ausbeute, als Nebenprodukt entsteht dabei 1,1,3,3-Tetra(phenylsulfonyl)propan (**6**).



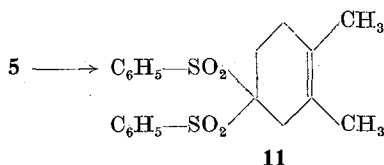
	R	R'
3 a	H	C ₆ H ₁₁
b	CH ₃	CH ₃
c	H	C ₆ H ₅
d	H	CH ₃



Die Doppelbindung von β,β -Bis(phenylsulfonyl)-styrol (**2 a**) addiert sehr leicht Nukleophile. **2 a** liefert mit Natriummalonester 1,1-Bis(äthoxycarbonyl)-2-phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-propan (**7**), während mit Phenylmagnesiumbromid 1,1-Diphenyl-2,2-bis(phenylsulfonyl)äthan (**8**) entsteht. Diese Reaktionen laufen bei den entsprechenden Monosulfonen wesentlich langsamer ab³. Bei der Umsetzung von **2 a** mit Diazomethan entsteht 4-Phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-1-pyrazolin (**9**), das beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in 1-Phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-1-propen (**10**) übergeht.

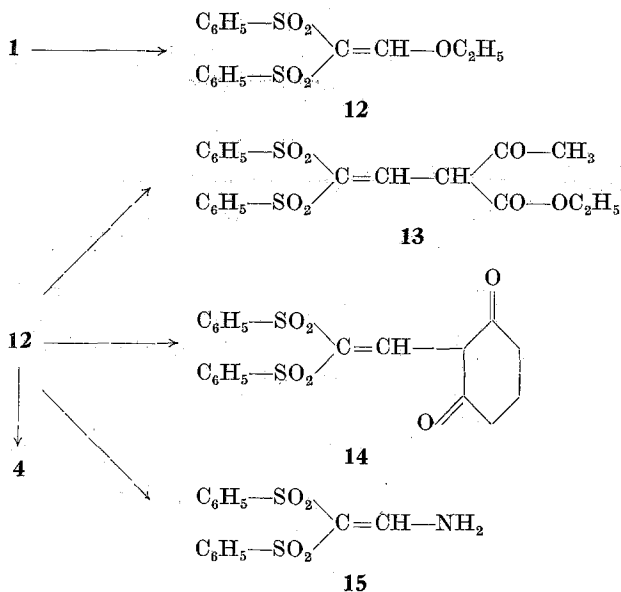


In Gegenwart von Anilin zerfällt **2a** in einer Retroaldolkondensation quantitativ in Diphenylsulfonylmethan (**1**) und Benzalanilin⁴. Eine *Diels—Alder*-Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien findet nicht statt. 1,1-Bis(phenylsulfonyl)äthylen (**5**) liefert mit Nukleophilen und Diazomethan keine definierten Produkte, mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien entsteht aber in glatter Reaktion 1,2-Dimethyl-4,4-bis-(phenylsulfonyl)-cyclohexen (**11**).



Durch Umsetzung von Diphenylsulfonyl-methan (**1**) mit Essigsäureanhydrid und Orthoameisensäuretriäthylester entsteht 1-Äthoxy-2,2-bis(phenylsulfonyl)-äthylen (**12**)⁵. In Gegenwart von Natriumalkoholat liefert **12** mit Acetessigester 2-Acetyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)-3-buten-säureäthylester (**13**), während mit Dihydroresorcin 2-(2,2-Bisphenylsulfonylvinyl)-cyclohexan-1,3-dion (**14**) entsteht. Durch Einwirkung von Ammoniak auf **12** erhält man Aminomethylen-bis(phenylsulfonyl)-methan (**15**). Es ist anzunehmen, daß auch in diesen Reaktionen zunächst eine Addition an die Doppelbindung erfolgt und sich die Produkte durch Abspaltung von Äthanol bilden.

Durch Verseifung von Äthoxy-bis(phenylsulfonyl)-äthylen (**12**) entsteht Diphenylsulfonyl-acetaldehyd (**4**).



Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 mit einem Varian A-60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Diphenylsulfonyl-methan (**1**)

100 cm³ einer Lösung von 58 g (0,25 Mol) Di-phenylthio-methan in 480 cm³ Eisessig und 120 cm³ Essigsäureanhydrid werden unter starkem Rühren mit 30 cm³ 30proz. H_2O_2 aufgekocht. Nachdem die erste heftige Reaktion abgeklungen ist, werden weitere 100 cm³ der H_2O_2 -Lösung zugegeben und mit 30 cm³ H_2O_2 aufgekocht usw., bis die gesamte Lösung oxidiert ist. Man gießt auf Eis und kristallisiert aus Äthanol um; Ausb. 52 g (70%), Schmp. 118–119 °C (119–120 °C⁶).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der β,β -Bis(phenylsulfonyl)-styrole **2a–e**

29,6 g (0,1 Mol) **1** werden mit 0,25 Mol des jeweiligen Aldehyds und 1 g Piperidinacetat in 500 cm³ Toluol am Wasserabscheider gekocht, bis keine Wasserabscheidung mehr festzustellen ist. Lösungsmittel und überschüss. Aldehyd werden abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Die Daten der Verbindungen zeigt die Tabelle.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-alkene **3a–d**

Die Darstellung erfolgt analog wie bei **2a–e**. Der Schlepper wird so gewählt, daß der Siedepunkt des Azeotrops höher liegt als der des Aldehyds.

Tabelle 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der β,β -Bis-(phenylsulfonyl)styrole **2 a—e**

Aryl	Schmp., °C	Ausb., %	Summenformel* (Molgew.)	Molgew. (osmometr. in Aceton)
2 a Phenyl	176 (Toluol)	68	$C_{20}H_{16}O_4S_2$ (384,3)	373
2 b p-Nitrophenyl	227 (Toluol/Petroläther)	70	$C_{20}H_{15}NO_6S_2$ (429,3)	442
2 c p-Chlorphenyl	167—168 (Toluol/Petroläther)	72	$C_{20}H_{15}ClO_4S_2$ (418,9)	410
2 d Styryl	165 (Äthanol/A-Kohle)	24	$C_{22}H_{18}O_4S_2$ (410,4)	391
2 e Furyl	201—202 (Äthanol/A-Kohle)	70	$C_{18}H_{14}O_5S_2$ (374,3)	376

* Die analytischen Werte (C, H) stimmten innerhalb enger Fehlergrenzen mit den ber. überein.

1. 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-octen (**3 a**)

28 g (0,25 Mol) Heptanal werden mit 110 Stdn. in 300 cm³ Toluol kondensiert; Ausb. 53 g (77%), Schmp. 80—81 °C (aus Benzol).

$C_{20}H_{24}O_4S_2$ (392,4). Ber. C 61,21, H 6,17. Gef. C 61,30, H 6,27.

Molgew. 368 (osmometrisch in Aceton).

NMR: δ 0,83 (t, 3H, CH₃), 1,00—1,16 (m, 6H, Methylenprotonen), 1,64—2,14 (m, 2H, allylische Methylenprotonen), 4,78—5,94 (m, 3H, olefinische und tertiäre Protonen =CH—CH=CH—), 7,52—8,12 ppm (m, 10H, aromatische Protonen).

2. 3-Methyl-1,1-bis(phenylsulfonyl)-2-buten (**3 b**)

50 g (0,7 Mol) Isobutyraldehyd werden 72 Stdn. in 500 cm³ Benzol kondensiert; Ausb. 25 g (72%), Schmp. 176 °C (aus Petroläther).

$C_{17}H_{18}O_4S_2$ (350,5). Ber. C 58,26, H 5,18. Gef. C 58,17, H 5,05.

Molgew. 344 (osmometr. in Aceton).

NMR: δ 1,22 (s, 3H, *cis*- oder *trans*-CH₃), 1,62 (s, *trans*- oder *cis*-CH₃), 5,28 (s, 2H, =CH—CH=), 7,46—8,05 ppm (m, 10H, aromatische Protonen).

3. 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-penten (**3 c**)

50 g (0,7 Mol) n-Butyraldehyd werden in 400 cm³ CHCl₃ 24 Stdn. zur Reaktion gebracht; Ausb. 29 g (83%), Schmp. 156 °C (aus Benzol/Petroläther [70—90°]).

$C_{17}H_{20}O_4S_2$ (350,5). Ber. C 58,26, H 5,18. Gef. C 58,21, H 5,09.

Molgew. 345 (osmometr. in Aceton).

NMR: δ 0,80 (t, 3H, CH₃), 1,73—2,18 (m, 2H, —CH₂—), 4,78—5,82 (m, 3H, =CH—CH=CH—); 7,39—8,03 ppm (m, 10H, aromatische Protonen).

4. 1,1-Bis(phenylsulfonyl)-2-buten (3 d)

44 g (1 Mol) Propionaldehyd werden in 400 cm³ CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht; Ausb. 22 g (66%), Schmp. 146—147 °C (aus Toluol).

C₁₆H₁₆O₄S₂ (336,3). Ber. C 57,14, H 4,80. Gef. C 57,03, H 4,81.

Molgew. 329 (osmometr. in Aceton).

NMR: δ 1,63 (d, 3H, CH₃), 4,77—5,72 (m, 3H, olefinische und tertiäre Protonen), 7,45—8,06 ppm (m, 10H, aromatische Protonen).

Diphenylsulfonyl-acetaldehyd (4)

Aus 1-Äthoxy-2,2-bis(phenylsulfonyl)äthylen (12)

Zu 35,2 g (0,1 Mol) **12** in 250 cm³ CHCl₃ werden bei 0 °C unter starkem Rühren 5,6 g (0,1 Mol) KOH in 60 cm³ absol. Äthanol getropft. Der gelbe Niederschlag wird nach 12 Stdn. mit Wasser hydrolysiert; die wäßr. Lösung mit verd. H₂SO₄ angesäuert und das Öl in CHCl₃ aufgenommen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ bleibt ein Öl, das nach einigen Tagen fest wird; Ausb. 22,3 g (69%), Schmp. 80—84 °C (aus Benzol/Petroläther [70—90°]).

C₁₄H₁₂O₅S₂ (324,2). Ber. C 51,86, H 3,73. Gef. C 51,84, H 3,75.

Molgew. 324 (massenspektr.).

Aus **3 d**

16,8 g (0,05 Mol) **3 d** werden in 100 cm³ frisch dest. Essigester bei —80 °C ozonisiert. Nach dem Hydrieren unter Zugabe von 0,5 g Pd/A-Kohle und 20 cm³ absol. Methanol bleibt ein Öl, das nach einigen Tagen erstarrt; Ausb. 16,2 g (100%). IR-Vergleich erweist diese Verbindung aus **3 d** als identisch mit der aus **12**.

1,1-Bis(phenylsulfonyl)äthylen (5)

30 g (0,1 Mol) **1**, 3,0 g (0,1 Mol) Paraformaldehyd und 1 g Piperidin-acetat werden in einem Glasautoklaven mit 300 cm³ Toluol bei 130—140 °C gerührt. Nach 1 Stde. entsteht eine klare Lösung und wenig später fallen Kristalle aus, die warm abfiltriert werden. Aus Toluol 13 g (43%) **5**, Schmp. 228—230°.

C₁₄H₁₂O₄S₂ (308,2). Ber. C 54,55, H 3,92. Gef. C 54,48, H 3,96.

Molgew. 323 (osmometr. in Aceton).

1,1,3,3-Tetra(phenylsulfonyl)-propan (6)

Das Filtrat aus der Darstellung von **5** wird eingengt und der Niederschlag aus Xylol umkristallisiert; Ausb. 12,7 g (21%), Schmp. 180—182 °C.

C₂₇H₂₄O₈S₄ (604,7). Ber. C 53,63, H 4,00. Gef. C 53,83, H 3,98.

Molgew. 578 (osmometr. in Aceton).

1,1-Bis(äthoxycarbonyl)-2-phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)propan (7)

Eine Suspension von Natriummalonester aus 1,60 g (10 mMol) Malonsäurediäthylester und 0,23 g (10 mg-Atom) Na in 100 cm³ absol. Benzol wird vorsichtig mit 3,83 g (10 mMol) **2 a** versetzt. Nach 2 Stdn. am Rückfluß wird auf Eis gegeben und mit verd. HCl angesäuert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Benzols bleibt ein Öl, das mit Äthanol Kristalle liefert; Ausb. 3,2 g (59%), Schmp. 144–145 °C.

C₂₇H₂₈O₈S₂ (544,5). Ber. C 59,55, H 5,18. Gef. C 59,23, H 5,21.

Molgew. 545 (massenspektr.).

1,1-Diphenyl-2,2-bis(phenylsulfonyl)äthan (8)

In einer Grignardlösung aus 3 g (0,125 g-Atom) Mg und 20 g (0,125 Mol) Brombenzol in Äther wird der Äther durch Benzol ersetzt.

9,24 g (0,02 Mol) **2 a** werden vorsichtig hinzugegeben und 4 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Es wird auf Eis gegeben, mit verd. H₂SO₄ angesäuert, über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen; Ausb. 7,4 g (76%), Schmp. 193 °C (aus Äthanol).

C₂₆H₂₂O₄S₂. Ber. C 67,52, H 4,80. Gef. C 67,24, H 4,79.

4-Phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-1-pyrazolin (9)

Zu 10 g (27 mMol) **2 a** in 200 cm³ absol. CHCl₃ werden bei 0 °C 120 cm³ einer 0,432*n*-ätherischen Lösung (50 mMol) von Diazomethan getropft. Über Nacht fallen Kristalle aus; Ausb. 21 g (96%), Schmp. 120 °C (Zers.).

C₂₁H₁₈N₂O₄S₂ (426,4). Ber. C 59,15, H 4,26, N 6,57.
Gef. C 59,14, H 4,28, N 6,67.

Molgew. 427 (osmometr. in Aceton).

NMR: δ 4,44 (t, 1H, *J* = 8 Hz, tert. H), 5,27 (d, 2H, *J* = 8 Hz, sec. H), 7,12–8,05 ppm (m, 15H, aromatische Protonen).

1-Phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-1-propen (10)

4,0 g (9,4 mMol) **9** werden in 20 cm³ Diglyme kurz aufgeköcht. Beim Abkühlen fallen Kristalle aus, die aus *n*-Butanol umkristallisiert werden; Ausb. 3,4 g (90%), Schmp. 187–188 °C.

C₂₁H₁₈O₄S₂ (398,4). Ber. C 63,31, H 4,55. Gef. C 63,05, H 4,68.

Molgew. 395 (osmometr. in Aceton).

NMR: 5,16 (d, 1H, *J* = 10 Hz, tert. Proton), 5,80–6,65 (m, 2H, olefinische Protonen), 6,95–8,11 ppm (m, 15H, aromatische Protonen).

1,2-Dimethyl-4,4-bis(phenylsulfonyl)cyclohexen (11)

10,0 g (32 mMol) **5** werden mit 2,9 g (32 mMol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 70 cm³ absol. Xylol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei löst sich **5** langsam auf. Beim Abkühlen fallen 10,6 g (84%) **11**, Schmp. 162 °C.

C₂₆H₂₂O₄S₂ (390,4). Ber. C 61,53, H 5,68. Gef. C 61,62, H 5,71.

Molgew. 394 (osmometr. in Aceton).

1-Äthoxy-2,2-bis(phenylsulfonyl)äthylen (12)

75 g (0,25 Mol) **1** und 1 g wasserfr. ZnCl_2 werden in 70 g frisch destill. Orthoameisensäuretriäthylester und 65 g über Kaliumacetat dest. Ac_2O unter Rühren in 5 Stdn. von 100 auf 150 °C (Innentemp.) erwärmt. Der sich bildende Essigester wird dabei über eine kurze Kolonne abdestilliert. Es wird abgekühlt, weitere 30 g Orthoester und 30 g Ac_2O zugegeben und analog verfahren. Flüchtige Anteile werden im Vak. abgezogen und der Rückstand zweimal aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 81 g (92%), Schmp. 161 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_2$ (352,3). Ber. C 54,55, H 4,58. Gef. C 54,76, H 4,39.

Molgew. 345 (osmometr. in Aceton).

2-Acetyl-4,4-bisphenylsulfonyl-3-butensäureäthylester (13)

22 g (63 mMol) **12** werden zu einer Lösung von 1,6 g (70 mg-Atom) Na und 9,1 g (70 mMol) Acetessigester in 300 cm³ absol. Äthanol 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Es wird auf Eis gegossen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und in CHCl_3 aufgenommen. Das nach dem Trocknen über MgSO_4 bleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit Äther und wird aus Äther umkristallisiert; Ausb. 21,4 g (78%), Schmp. 132—133 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ (436,4). Ber. C 55,05, H 4,62. Gef. C 54,89, H 4,62.

Molgew. 459 (osmometr. in Aceton).

2-(2,2-Bisphenylsulfonylvinyl)-cyclohexan-1,3-dion (14)

22 g (63 mMol) **12** werden mit einer Lösung von 1,6 g (70 mg-Atom) Na und 6,7 g (65 mMol) Dihydroresorcin in 300 cm³ absol. Äthanol 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Es wird auf Eis gegossen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und der Niederschlag aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 21 g (80%), Schmp. 158—160 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. C 57,42, H 4,34. Gef. C 57,21, H 4,47.

Die Substanz zersetzt sich nach einigen Tagen.

1-Amino-(bis-2,2-phenylsulfonyl)äthylen (15)

35,2 g (0,1 Mol) **12** werden in 500 cm³ mit NH_3 -gesätt. absol. Äthanol über Nacht bei 0 °C gerührt. Man filtriert ab und kristallisiert aus Acetonitril um; Ausb. 30 g (93%), Schmp. 222—223 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}_2$ (323,6). Ber. C 52,02, H 4,05, N 4,33.
Gef. C 51,99, H 4,19, N 4,03.

Molgew. 323 (massenspektr.).

Literatur

¹ M. L. Oftedahl, J. W. Baker und M. W. Dietrich, J. org. Chem. **30**, 296 (1965).

² H. Backer und G. J. de Jong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 885 (1948).

³ E. P. Kohler und H. Potter, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1318 (1935).

⁴ Vgl. dazu das Verhalten der Tetraacetoxy-1,1-bis(äthylsulfonyl)-hexane: *D. L. MacDonald, H. O. L. Fischer*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2087 (1952).

⁵ Vgl. dazu die Darstellung von Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester: Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 8, S. 623. Stuttgart: G. Thieme. 1952.

⁶ *E. P. Kohler und M. Tishler*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 223 (1935).