

Chemoselektive Methode zur Herstellung von Phenyl-sulfoxiden durch Oxidation von Phenyl-sulfiden mit 2-Hydroperoxy-2-methoxypropan

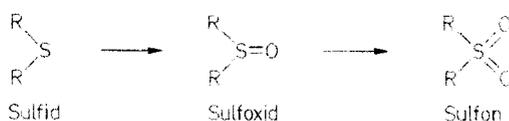
Pierre Lriverend, Marie-Louise Lriverend*

Laboratoire de Synthèse Organique, Département de Chimie de l'Université de Caen, 5 Avenue d'Edimbourg, F-14032 Caen Cédex, France

Chemoselective Method for the Preparation of Phenyl Sulfoxides by the Oxidation of Phenyl Sulfides with 2-Hydroperoxy-2-methoxypropane

Phenyl sulfoxides are easily prepared by the chemoselective oxidation of the corresponding sulfides with molecular equivalents of 2-hydroperoxy-2-methoxypropane. This reagent is generated from 2,3-dimethyl-2-butene by ozonization in methanol.

Sulfoxide – unter anderem α -Sulfinylketone – stellen wichtige Synthese-Zwischenprodukte dar.¹ Ihre allgemeinste Synthese ist die Oxidation der entsprechenden Sulfide, wobei die Weiteroxidation zu den Sulfonen vermieden werden muß.



Im Prinzip eignen sich hierfür eine Reihe von Oxidationsmitteln: die besten bisher bekannten sind Wasserstoff-peroxid, Persäuren und Natrium-metaperiodat.²

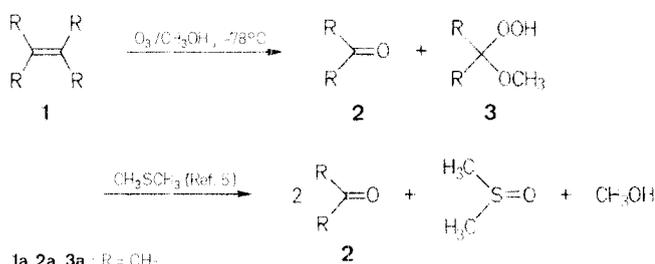
Auch Ozon selbst ist bei dieser Reaktion als Oxidationsmittel verwendet worden, doch gelingt es nicht, die Bildung der Sulfone vollständig zu unterdrücken.³ Außerdem ist die Stöchiometrie der Reaktion mit einem gewöhnlichen Ozonisierungsapparat schwer zu kontrollieren. Da Ozon ein billiges und leicht erhältliches Oxidationsmittel ist,⁴ erschien es lohnenswert, eine „chemoselektive“ Methode zu suchen, welche die Umwandlung von Sulfiden in Sulfoxide mittels Ozon ermöglicht.

Es ist bekannt,⁵ daß die Verwendung von Dimethyl-sulfid in der zweiten Reaktionsstufe der Ozonisierung von Olefinen (**1**) zu Ketonen (**2**), d. h. der Reduktion der Hydroperoxid-Zwischenprodukte (**3**), Vorteile bietet. Das Dimethyl-sulfid wird hierbei zu Dimethyl-sulfoxid oxidiert.

Tabelle. Sulfoxide (5) durch Oxidation von Phenylthioethern (4) mit 2-Methoxy-2-hydroperoxypropan (3a)

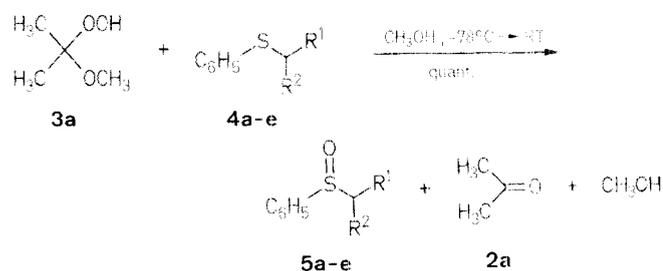
Produkt	R _f	(R _f von 4) ^a	F (°C) bzw. Kp (°C)/torr		IR (CCl ₄) ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CCl ₄ /TMS) δ (ppm)	Lit. ^b
			gefunden	berichtet			
5a	0.17	(0.78)	Kp: 76–78/0.1 F: 29–32 (Hexan/ Ether 2:1)	Kp: 78–79/0.1 ⁷ F: 28–30 ⁸ (Rohprodukt)	1055	2.67 (s, 3H); 7.3–7.85 (m, 5H)	7
5b	0.24	(0.73)			1638, 1050	3.41 (d, 2H, J = 6.5 Hz); 4.9–6.2 (m, 3H); 7.1–7.8 (m, 5H)	9
5c ^c	0.32	(0.62)			1740, 1052	1.2–2.6 (m, 6H); 3.3–3.9 (m, 4H); 7.0–7.7 (m, 5H)	10
5d ^c	0.24	(0.54)	F: 104–105 (Hexan/Ethyl- acetat)	F: 104–105 ¹¹ (Ether)	1708, 1050	1.3–2.6 (m, 8H); 3.2–3.8 (m, 1H); 7.1–7.8 (m, 5H)	11
5e ^c	0.22	(0.61)			1700, 1052	1.2–2.5 (m, 12H); 3.4–4.0 (m, 1H); 7.0–7.7 (m, 5H)	11

^a Dünnschicht; Kieselgel 60 F-254 (Merck; Petrolether/Ethylacetat 1:1). ^c Die ¹H-NMR-Spektren deuten auf ein Diastereoisomeren-Gemisch.
^b Herstellung der authentischen Probe.



Unser Ziel war, Sulfoxide aus Sulfiden mit Hilfe des Ozonisierungsproduktes eines geeigneten Olefins herzustellen. Als Olefin wählten wir 2,3-Dimethyl-2-buten (**1a**; R = CH₃) aus folgenden Gründen:

- Das Olefin **1a** ist leicht zugänglich bzw. käuflich.⁹
- Als Oxidationsprodukt entsteht Aceton, das leicht im Vakuum entfernt werden kann.
- Das Verfahren ist experimentell sehr einfach: Nach der Ozonisierung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**1a**) zu Aceton und 2-Hydroperoxy-2-methoxypropan (**3a**) gibt man eine äquivalente Menge des betreffenden Phenylthioethers (**4**) zu. Nach Entfernung von Aceton und Methanol im Vakuum bei Raumtemperatur erhält man das Phenylsulfoxid (**5**) als Rückstand in quantitativer Ausbeute.



4,5	R ¹	R ²
a	H	H
b	H	CH=CH ₂
c	–CO–(CH ₂) ₃ –	
d	–CO–(CH ₂) ₄ –	
e	–CO–(CH ₂) ₆ –	

Wegen der thermischen Instabilität der Produkte **5** (ausgenommen **5a**, siehe Tabelle) werden diese nicht zur Reinigung destilliert, sondern normalerweise als Rohprodukte weiter verwendet.¹ Ihre hohe Polarität ermöglicht einfache Säulen-Chromato-

graphie an Kieselgel. Die Destillation im Fall von **5a** oder die Säulen-Chromatographie in den anderen Fällen vermindert die Ausbeuten auf ~ 90%.

Alle hergestellten Verbindungen sind bekannt; sie wurden durch Vergleich mit nach bekannten Verfahren hergestellten authentischen Proben identifiziert (IR, ¹H-NMR, Dünnschicht-Chromatographie).

Bei der Oxidation von Allyl-phenyl-sulfid (**4b**) ist bemerkenswert, daß nur das S-Atom oxidiert wird, die C=C-Doppelbindung jedoch nicht angegriffen wird.

Geräte: Ozonisator Trailgaz Welsbach T23 mit Sauerstoff als Ozonquelle (70 Watt, Stromgeschwindigkeit 251/h); IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 684; ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz).

2-Phenylsulfinylcyclopentanon (**5c**); Typische Arbeitsvorschrift:

In eine auf –78°C gekühlte Lösung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**1a**; 0.84 g, 0.01 mol) in Methanol (25 ml) wird ein Ozon-Strom (~ 5% Ozon) bis zur auftretenden Blaufärbung eingeleitet. Zu dieser Lösung gibt man bei –78°C eine Lösung von 2-Phenylthioethylcyclopentanon (**4c**; 1.92 g, 0.01 mol) in Methanol (10 ml) und läßt das Gemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen. Entfernen von Methanol und Aceton bei 25°C Badtemperatur/0.1 torr ergibt 2-Phenylsulfinylcyclopentanon (**5c**); Ausbeute: 2.07 g (~ 100%). Ausbeute nach Reinigung durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck; Säule 30 × 2 cm; Petrolether/Ethylacetat 1:1): 1.85 g (89%) Produkt, das mit einer authentischen Probe¹⁰ identisch (IR, ¹H-NMR) war (Tabelle).

Eingang: 11. Juli 1986
(überarbeitete Fassung: 7. Januar 1987)

- (1) Trost, B.M. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 363.
- (2) Posner, G.H. *Org. Synth.* **1986**, 64, 196.
- (3) Seebach, D., Teschner, M. *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1601.
- (4) Bailey, P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1982, p. 207.
- (5) Smith, L.I., Greenwood, F.L., Huclik, O. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, **1955**, 673.
- (6) Pappas, J.J., Keaveney, W.P. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4273.
- (7) Fieser, L., Fieser, M. *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1969, p. 143.
- (8) Johnson, C.R., Keiser, J.E. *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973**, 791.
- (9) Drabowicz, J., Midura, W., Mikołajczyk, M. *Synthesis* **1979**, 39.
- (10) Trost, B.M., Salzmann, T.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4887.
- (11) Baechler, R.D., Daley, S.K., Daley, E., McGlynn, K. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 105.
- (12) Grieco, P.A., Pogonowski, C.S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 72.
- (13) Meanwell, N.A., Johnson, C.R. *Synthesis* **1982**, 283.
- (14) Monteiro, H.J., De Souza, J.P. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 921.