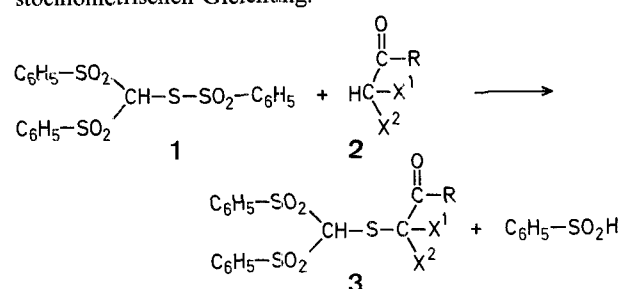


Eine milde Sulfenylierungsmethode für aktive Methylen-Verbindungen¹

A. SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Århus C, Dänemark

Die Sulfenylierung aktiver Methylen-Verbindungen spielt in der synthetischen organischen Chemie eine wichtige Rolle bei der Funktionalisierung einfacher Ausgangsverbindungen^{2,3}. Als Sulfenylierungsreagenzien werden u. a. Thiolsulfonate verwendet, wobei in allen bekannten Fällen in Anwesenheit starker Basen gearbeitet werden muß. Wir fanden, daß das aus Thiophosgen und Natrium-benzolsulfonat erhältliche *S*-(Bis[phenylsulfonyl]-methyl)-benzothiosulfonat^{4,5} (**1**) eine Reihe von aktiven Methylen-Verbindungen (**2**) bereits in Abwesenheit von Base in durchwegs befriedigenden Ausbeuten α -sulfenyliert nach der stöchiometrischen Gleichung:



Die so erhaltenen Sulfide (**3a-g**) sind in der Tabelle zusammengefaßt. Eine entsprechende Umsetzung von **1** mit Campher (in Benzol) gelang nicht.

Die I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren der Verbindungen **3a-g** entsprechen den Erwartungen. Die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

0039-7881/80/0532-0412 \$ 03.00

© 1980 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York

Tabelle. Sulfide 3a-g

3	R	X ¹	X ²	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS) δ _{CH} ^b [ppm]
a	CH ₃	H	H	67	150.2–151.0 ^c	C ₁₆ H ₁₆ O ₅ S ₃ (384.5)	5.40
b	—(CH ₂) ₃ —		H	33	113.1–118.5 ^c	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ S ₃ (410.5)	5.94
c	—(CH ₂) ₅ —		H	31	165.5–171.7 ^c	C ₂₀ H ₂₂ O ₅ S ₃ (438.6)	5.41
d	CH ₃	CH ₃	H	60	165.5–171.0 ^c	C ₁₈ H ₁₈ O ₆ S ₃ (426.5)	5.00
e	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	62	120.7–125.4 ^c	C ₂₀ H ₂₄ O ₅ S ₃ (440.6)	5.53
f	C ₆ H ₅	H	H	68	163.8–166.6 ^c	C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S ₃ (446.6)	5.47
g	—OC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	H	66	167.4–169.2 ^d	C ₂₀ H ₂₂ O ₈ S ₃ (486.6)	5.72

^a Die Mikroanalysen stimmten zufriedenstellend mit den berechneten Werten überein: C, ±0.35; H, ±0.25; S, ±0.26.

^b (C₆H₅—SO₂)₂CH—S—C(X¹)(X²)—CO—R.

^c Aus Ethanol.

^d Aus Acetonitril.

1-(Bis[phenylsulfonyl]-methylthio)-alkyl-ketone (3a, b, c, e, f), 3-(Bis[phenylsulfonyl]-methylthio)-2,4-pentandion (3d), Diethyl-(bis[phenylsulfonyl]-methylthio)-malonat (3g); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch von *S*-(Bis[phenylsulfonyl]-methyl)-benzothiosulfonat^{4,5} (1; 4.68 g, 0.01 mol) und der aktiven Methylen-Verbindung (2; 50 ml) wird bei 50 °C so lange gerührt (~2 h), bis sich dünn-schicht-chromatographisch (Silicagel, Laufmittel: Ether/Petrol-ether, 1:1) Verbindung 1 nicht mehr nachweisen läßt. Das Solvens wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Ether angerieben, wobei Kristallisation eintritt. Das Produkt wird abgesaugt und aus Ethanol (3a–f) oder Acetonitril (3g) umkristallisiert.

Eingang: 15. Oktober 1979

¹ Vorläufige Mitteilung: A. Senning, *Phosphorus and Sulfur* **6**, 275 (1979).

² B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **11**, 453 (1978).

³ B. M. Trost, *Chem. Rev.* **78**, 363 (1978).

⁴ N. H. Nilsson, A. Senning, *Chem. Commun.* **1970**, 658.

⁵ N. H. Nilsson, A. Senning, *Org. Prep. Proced. Int.* im Druck (1980).