

Kurzmitteilungen

Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 666–669 (1987)

Umsetzung eines Iod-ylids mit Methansulfonsäurechlorid

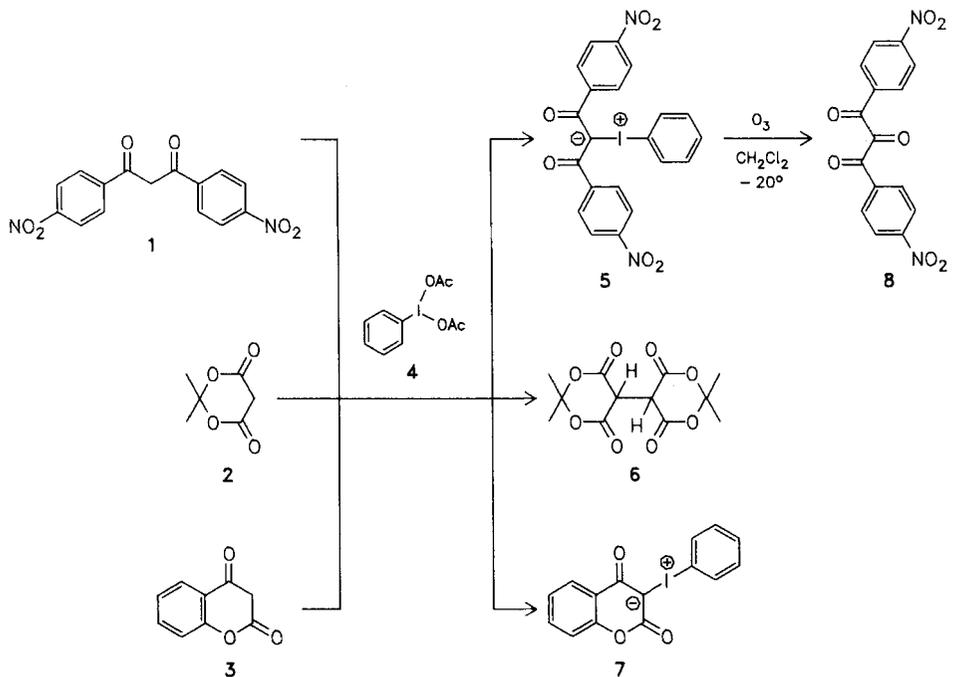
Reaction of an Iodonium Ylide with Methanesulfonyl Chloride

Wolfgang Hanefeld* und Bernd Spangenberg¹⁾

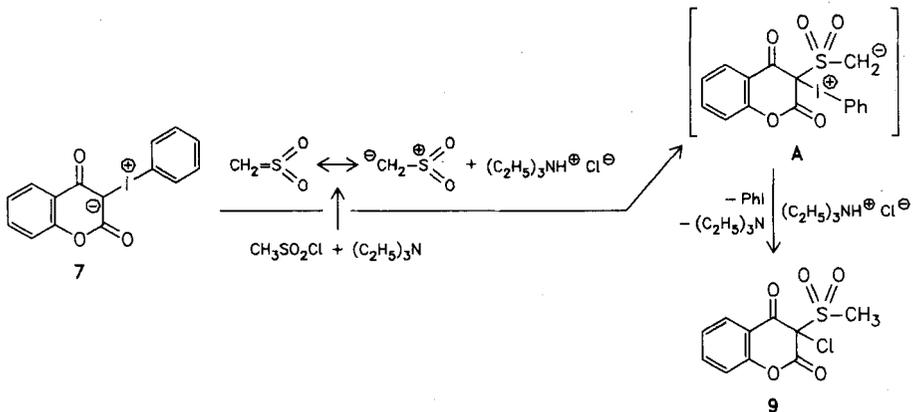
Institut für Pharmazeutische Chemie der Philipps-Universität Marburg, Marbacher Weg 6,
D-3550 Marburg
Eingegangen am 8. April 1987

Triketone reagieren mit in situ erzeugten Sulfenen zu präparativ interessanten Sulfonaten^{2,3)}. – Eine Reihe von Triketonen können durch Ozonolyse aus Iod-yliden hergestellt werden⁴⁾.

Um Triketone im präparativen Maßstab darzustellen, setzten wir die Verbindungen 1–3 mit Iodphenyldiacetat 4⁵⁾ zu den Verbindungen 5–7 um.



Während wir bei dem Versuch, aus Meldrum's Säure 2 ein Iodylid herzustellen, nur das Dimere 6⁶⁾ isolierten, gelang die Darstellung der Ylide 5 und 7 in brauchbarer Ausbeute. 7 ist bekannt^{4, 7)}; das Ylid 5 wurde noch nicht beschrieben.



Bei der Umsetzung mit Ozon reagierte jedoch nur **5** zu dem bekannten Triketon **8**⁸⁾. Wir konnten bei der Verbindung **7**, im Gegensatz zu Schank⁴⁾, keine Reaktion mit Ozon beobachten. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß die schlechte Löslichkeit des Ylids in CH_2Cl_2 bei sehr kleinen Ansätzen⁴⁾ noch ausreichende Umsetzungsraten ermöglicht, bei größeren Ansätzen wie in unserem Falle jedoch zu keinem präparativ nutzbaren Ergebnis führt. Versuche in Ethylacetat scheiterten ebenfalls.

Es gelang jedoch, das Iodylid **7** mit $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ /Triethylamin zu **9** umzusetzen. Da bei diesen Bedingungen die in situ Bildung eines Sulfen erster Reaktionsschritt sein dürfte, wäre ein elektrophiler Angriff des in Sulfenen positiv polarisierten S-Atoms am Ylid **7** zum Zwitterion A denkbar. Nucleophile Verdrängung von Iodbenzol durch Cl^- und Übernahme eines H^+ vervollständigt dann die Bildung des 3-Chlor-3-methylsulfonyl-2,4-dioxo-chomans (**9**), das nur in geringer Ausbeute zu isolieren ist. Nach unserer Kenntnis ist dieses die erste Sulfenreaktion eines Iodylids.

Sulfenreaktionen mit Schwefel⁹⁻¹¹⁾ und Phosphor-yliden^{12, 13)} sind bekannt und führen zu einer Fülle unterschiedlicher Produkte. Dabei wurde jedoch eine dem hier gefundenen Typ entsprechende Reaktion noch nicht beobachtet. Offensichtlich lassen sich jedoch alle Ylidreaktionen von Sulfenen als Angriff des elektrophilen Schwefelatoms am anionischen Zentrum formulieren. Ob dies für alle Sulfenreaktionen gilt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Experimenteller Teil

Geräte¹⁴⁾; ¹H-NMR: Jeol JNM-GX 400.

Phenyliodono-1,3-dioxo-1,3-bis(4-nitrophenyl)-propan-2-id (**5**)

16 g (50 mmol) Di-(p-nitrophenyl)-1,3-propan-dion werden in 100 ml MeOH bei -5° mit 20 ml 30%iger methanol. KOH so versetzt, daß die Temp. -2° nicht übersteigt. 16.5 g (50 mmol) Iodbenzol-diacetat in 100 ml EtOH werden bei -5° vorsichtig zugegeben, dann wird bei 0° 3 h gerührt. Die Mischung wird auf Eis gegeben; gelber Niederschlag, der aus THF umkristallisiert wird. Ausb. 8 g (30%); Schmp. 130° ; $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{IN}_2\text{O}_6$ (516.3) Ber. C 48.9 H 2.5 N 5.4 Gef. C 48.9 H 2.9 N 5.6. – IR (KBr): 3100w, 3070w, 1728w, 1520s, 1350s, 1284m, 860m, 840m, 724m.

2,2,2',2'-Tetramethyl-(5,5')-bis-(1,3)-dioxanyl-4,6,4',6'-tetron (6)

4.3 g (30 mmol) Meldrum's Säure werden in 100 ml 10%iger Na_2CO_3 -Lösung gelöst. Bei 20° wird eine Lösung von 9.7 g (30 mmol) Iodbenzol-diacetat in 50 ml EtOH zugegeben. Das Gemisch wird auf Eis gegossen und mit CH_2Cl_2 (3 mal je 50 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 3 g (70 % d. Th.); Schmp. 197°; $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (286.2) Ber. C 50.4 H 4.9; Gef. 50.6 H 4.9. – IR (KBr) 2890m, 1775s, 1735s, 1392m, 1387s, 1286s, 1205s, 1016s, 925m, 868m. – MS (70 eV): $m/z = 126$ (6), 82 (8), 58 (19), 44 (34), 43 (100).

Di-(p-nitrophenyl)-propantrion (8)

4 g (7.7 mmol) **5** werden in Suspension mit 300 ml CH_2Cl_2 bei –20° mit Ozon behandelt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine klare, gelb-orange Lösung vorliegt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der verbleibende Rest mit wenig SOCl_2 gelöst und mit CCl_4 überschichtet. Es bilden sich große orange Kristalle. Ausb. 1.4 g (55 % d. Th.); Schm. 120°; $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ (328.2) Ber. C 54.9 H 2.5 N 8.5 Gef. C 54.3 H 2.5 N 8.5. – IR (KBr) 3110w, 1730m, 1695s, 1678s, 1608w, 1598m, 1532s, 1352s, 1120m, 835m, 770m. – MS (70 eV): $m/z = 328$ (3, M^+) 150 (100, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CO}$).

1,3-Dioxo-2-chlor-2-(methylsulfonyl)-chroman (9)

Zur Suspension von 17 g (48 mmol) **7** und 21 g (0.25 mol) Triethylamin in 350 ml Acetonitril werden im Laufe von 14 d 28 g (0.25 mol) $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in 200 ml Acetonitril gegeben. Der weiße Niederschlag wird von der braunen Lösung entfernt und das Lösungsmittel abgezogen. Das verbleibende braune Öl wird mit 200 ml CHCl_3 aufgenommen, mit 2 × 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die beim Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Kristalle werden durch Umkristallisation aus CHCl_3 (nicht über 50°) gereinigt. Ausb. 2 g (15 % auf **7** bezogen); Schmp. 124–5°; $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$ (274.7) Ber. C 43.7 H 2.6 S 11.7 Cl 12.9 Gef. C 43.7 H 2.6 S 11.7 Cl 13.0. – IR (KBr) 3038w, 3020w, 2938w, 1728s, 1612s, 1602s, 1370s, 1346s, 1181s, 1072s, 1012s, 894s, 793s, 784s, 765s, 515s. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.84 (d; J = 7.94 Hz, 1H), 7.63 (quint; J = 7.94 u. 8.39 Hz, 2H), 7.38 (d; J = 8.39 Hz, 1H), 3.57 (s; CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 157.49 (s; C=O), 153.62 (s; C=O), [151.01 (s), 133.24 (d; J = 161.74 Hz), 125.36 (d; J = 165.56 Hz), 124.27 (d; J = 166.32 Hz), 116.72 (d; J = 165.56 Hz), 116.54 (d; J = 165.56 Hz) 6 C arom., 114.86 (s; C-3), 41.3 (q; J = 141.5 Hz, CH_3). MS (70 eV): $m/z = 274$ (28 M^+), 196 (100 $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SO}_2$), 120 (41), 92 (27).

Literatur

- 1 B. Spangenberg, Dissertation Marburg 1987.
- 2 W. Hanefeld und D. Kluck, Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 57 (1982).
- 3 W. Hanefeld und B. Spangenberg, Chem. Ber. eingereicht.
- 4 K. Schank und C. Lick, Synthesis 1983, 392.
- 5 D. F. Banks, Chem. Rev. 66, 243 (1966).
- 6 H. R. Snyder und C. W. Kruse, J. Am. Chem. Soc. 80, 1942 (1958).
- 7 T. Kappe, G. Korbuly und W. Stadlbauer, Chem. Ber. 111, 3857 (1978).
- 8 F. Dayer, H. L. Dao, H. Gold, H. Rode-Gowal und H. Dahn, Helv. Chim. Acta 57, 2201 (1974).
- 9 H. Nozaki und M. Tanaku, Tetrahedron Lett. 1967, 2303.
- 10 J. Ide und Y. Yura, Tetrahedron Lett. 1968, 3491.
- 11 H. Nozaki, M. Takaku, Y. Hayasi und K. Kondo, Tetrahedron 24, 6573 (1968).
- 12 Y. Ito, M. Okano und R. Oda, Tetrahedron 23, 2137 (1967).
- 13 A. M. Hamid und S. Tripett, J. Chem. Soc. C 1968, 1612.
- 14 W. Hanefeld und E. Bercin, Liebigs Ann. Chem. 1985, 58.

[KPh 435]