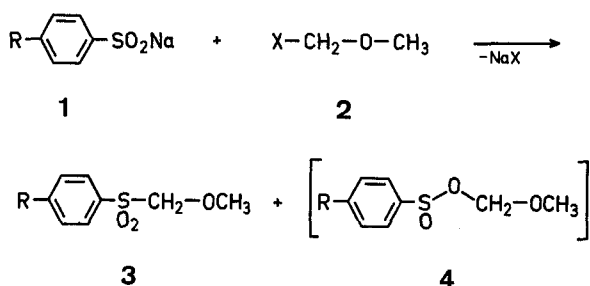


**Methyl-arylsulfonmethyl-äther.
Lösungsmittleinfluß auf die Alkylierung
ambifunktioneller Sulfinat-Anionen mit
Monohalogen-dimethyläther.**

Kurt SCHANK und Armin WEBER
Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-66 Saarbrücken

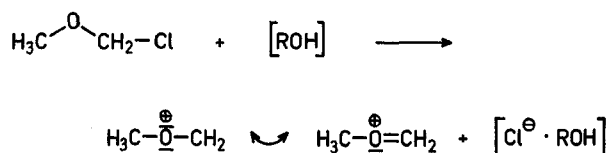
Der Lösungsmittelfrage – insbesondere bei der Substitution ambifunktioneller Anionen – wird in neuerer Zeit zunehmende Aufmerksamkeit gewidmet^{1,2,3}. Im speziellen Fall der Alkylierung von Arensulfinaten wird über O- und S-Alkylierung berichtet, und zwar in Abhängigkeit vom Alkylierungsmittel^{4,5,6}. Wir untersuchten den Einfluß des Lösungsmittels auf die Alkylierung von Natrium-arensulfinaten (1) mit Monohalogen-dimethyläther (2), bei welcher sowohl Methyl-arylsulfonmethyl-äther (3) als auch Arensulfonsäure-methoxymethylester (4) entstehen können:



R = H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂; X = Cl, Br

Sulfinat-Anionen besitzen aus der Sicht des Pearsonschen Konzepts⁷ am Sauerstoff ein basisch hartes, am Schwefel ein basisch weiches Zentrum. Zielt man auf eine optimale Substitution am Schwefel hin (Bildung von 3), so muß man auf eine weitgehende Blockierung des basisch harten Sauerstoffs des Sulfinat-Anions achten. Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten: Ionenassoziat-Bildung mit einer harten Kationsäure (Li, Na) oder Solvatation in einem protischen Lösungsmittel (Wasserstoffbrücken-Effekt). Letztere Methode wird seit langem als klassische Sulfon-Synthese aus Sulfinaten und Alkylhalogeniden praktiziert^{8,9}.

Nimmt man die Alkylierung jedoch mit α -Halogen-äthern (Acetalhalogeniden) vor, so versagt im allgemeinen die Arbeitsweise in protischen Lösungsmitteln. Aufgrund der stark dissozzierenden Wirkung protischer Lösungsmittel auf α -Halogen-äther werden mesomerie-begünstigte Carboxonium-Ionen gebildet, die im Gegensatz zu Alkylhalogeniden und undissoziierten α -Halogen-äthern harte Säuren darstellen:



Diese Carboxonium-Ionen reagieren nur mit dem Sauerstoff des Sulfinat-Anions oder mit dem Lösungsmittel selbst. Da der beschriebene Dissoziationseffekt auch von dipolar aprotischen Lösungsmitteln hoher DK bewirkt wird¹⁰ bei gleichzeitiger Solvatisierung des Sulfinates unter Bildung freier Sulfinat-Anionen, scheidet diese Lösungsmittelklasse ebenfalls aus.

Als günstig sollten sich jedoch dipolar aprotische Lösungsmittel niederer DK oder apolare erweisen, weil sie einerseits das Natrium-arensulfinat nicht solvatisieren, wodurch die Blockierung des Sauerstoffs durch Ionenassoziat-Bildung erhalten bleibt, und weil sie andererseits keinen zusätzlichen dissozzierenden Einfluß auf den α -Halogen-äther ausüben. Die durchgeführten Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Umsetzung von Natrium-benzolsulfinaten mit α -Halogen-äthern in absolutem Aceton und Benzol

1 R:	2 X:	Ausbeuten [%] an 3 ^b		F
		in Aceton	in Benzol	
CH ₃	Cl	10	55	75° ⁵
	Br	a	9	
H	Cl	30	40	75° ⁵
	Br	a	10	
Cl	Cl	37	66	53°*
	Br	a	36	
NO ₂	Cl	15	65	104–105° ¹¹
	Br	a	46	
OCH ₃	Cl	a	59	56° ¹¹
	Br	a	23	

*C₈H₉ClO₃S (220.7) ber. C 43.5 H 4.11
gef. 43.3 4.10

^a nur im Dünnschicht-Chromatogramm nachweisbar.

^b die Ausbeuten beziehen sich auf reines Produkt und sind Minimalwerte.

Die gefundenen Ausbeuten bestätigen die Annahme. Die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel macht die Verbindungen 3 in befriedigender Weise zugänglich. In Petroläther erhält man praktisch die gleichen Ergebnisse wie in Benzol.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das wasserfreie Natrium-arensulfinat (1; 60 mmol) wurde in dem in Tab. 1 angegebenen (absoluten) Lösungsmittel (30 ml) aufgeschlämmt. Hierzu wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 5–10 Min. der Halogendimethyläther (2; 50 mmol) zutropfen gelassen (z.T. schwache Erwärmung). Danach wurde noch 1 Stunde bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren vom Salzkückstand (Auswiegen dieses Rückstandes ergab durchschnittlich 90%igen Umsatz) wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt und der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Die Methyl-sulfon-methyl-äther (3) kristallisierten schon bei Raumtemperatur in derben Kristallen aus.

Eingang: 15. Mai 1970

- ¹ C. REICHARDT, *Lösungsmittelleffekte* (ChT 4), Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- ² W. J. LE NOBLE, *Conditions for the Alkylation of Ambident Anions*, *Synthesis* **1970**, 1.
- ³ K. SCHANK, A. WEBER, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.
- ⁴ M. KOBAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 1296 (1966); *C. A.* **65**, 13590 (1966).
- ⁵ K. SCHANK, *Liebigs Ann. Chem.* **714**, 117 (1968).
- ⁶ J. S. MEEK, J. S. FOWLER, *J. Org. Chem.* **33**, 3422 (1968).
- ⁷ R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- ⁸ A. SCHÖBERL, A. WAGNER in: HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von Eu. MÜLLER, Bd. IX, S. 231, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- ⁹ J. M. KAUFFMAN, *J. Chem. Eng. Data* **14**, 498 (1969).
- ¹⁰ K. HEINONEN, E. TOMMILA, *Suomen Kemistilehti [B]* **38**, 9 (1965); *C. A.* **62**, 16003 (1965): z. B. zerfallen *t*-Alkylhalogenide, die zur Bildung intermediärer Carbenium-Ionen neigen, im dipolar-aprotischen Dimethylsulfoxid sehr leicht in Olefin und Halogenwasserstoff.
- ¹¹ R. J. MULDER, A. M. VAN LEUSEN, J. STRATING, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3061.