

ZUR REAKTION VON α -CARBONYLDIAZOVERBINDUNGEN MIT DIMETHYL-SULFOXID

F. Dost und J. Gosselck

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 16 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

Die Photolyse aliphatischer α -Carbonyldiazoverbindungen in Alkylsulfiden führt zu stabilen Sulfoniumylidenen¹⁾. Dagegen sind Umsetzungen von α -Carbonyldiazoverbindungen mit Dimethylsulfoxid bisher nicht bekannt. Die Reaktion von DMSO mit Carbenen, die durch Baseneinwirkung auf Tosylhydrazone oder Trichloressigsäure entstehen, führt über ein instabiles Betain (entsprechend IV) zu Carbonylverbindung und Dimethylsulfid²⁾. Ebenfalls über ein DMSO-Addukt (wie IV) wird die Umsetzung von Benzhydryl-derivaten mit Natriumborhydrid in DMSO formuliert, die über Benzophenon- zu Benzhydrol-derivaten führt³⁾.

Im Gegensatz dazu wurde bei der thermischen Zersetzung von Bis-(phenyl-sulfonyl)-diazomethan in DMSO eine als Sulfoxoniumylid beschriebene Verbindung erhalten⁴⁾.

Wir haben festgestellt, daß bei der Reaktion von α -Carbonyl- und α, α' -Dicarbonyldiazoverbindungen mit DMSO stabile Sulfoxoniumylide entstehen (Reaktionsweg A):

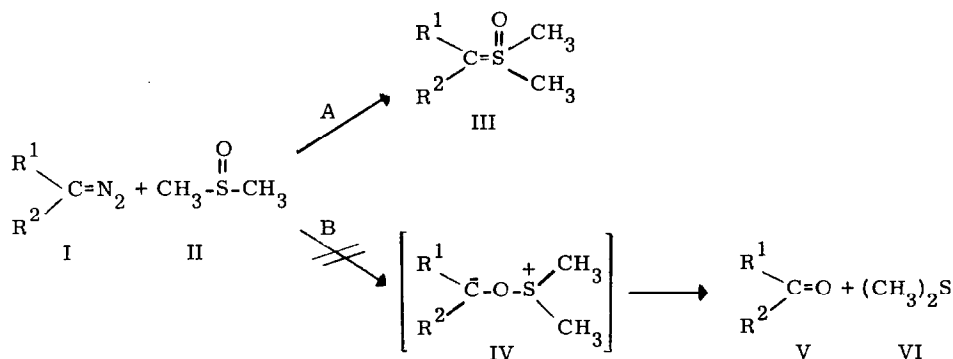


Tabelle 1:

Diazoverbindung	Reaktions- bedingung	Reaktionsprodukt	Ausbeuten und Schmelz- punkte
$N_2=CHCOOR$ a) $R=CH_3$; b) $R=C_2H_5$	$Ag_2O, 90^\circ$ $CuCN, 30^\circ$ h.v., 30°	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ S=CH-COOR \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$ (1)	50-60%, zähe Öle a) Pikrylsulfonat F: 168° b) Pikrylsulfonat F: 200°
$\begin{array}{c} COOR \\ \\ C=N_2 \\ \\ COOR \end{array}$ a) $R=CH_3$; b) $R=C_2H_5$	$Ag_2O, 90^\circ$	$\begin{array}{c} COOR \\ \\ C=S \\ \quad \diagup \\ COOR \quad CH_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad CH_3 \end{array}$ (2)	a) 85%, farbl. Rhomben (aus Methanol) F: 157° Pikrylsulfonat F: 163° b) 82%, farbl. Rhomben (aus Äthanol) F: $106-108^\circ$
$O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=N_2)-COOC_2H_5$	$Ag_2O, 120^\circ$ $CuCN, 80^\circ$	$\begin{array}{c} O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-COOC_2H_5 \\ \\ S=O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ (3)	93%, gelbe Nadeln (aus Äthanol/Acetonitril) F: 172° Pikrylsulfonat F: 203°
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}(=N_2)-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$CuCN, 60^\circ$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ S=O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ (4)	52%, farbl. Nadeln (aus Essigester/Cyclo- hexan) F: $175-176$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=N_2)-\text{CO}-R$ a) CH_3 ; b) C_6H_5	$CuCN, 30^\circ$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CO}-R \\ \\ S=O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$ (5)	a) 38%, farbl. derbe Säulen (aus Essig- ester) F: 125° Pikrylsulfonat F: 160° b) 34% farbl. Rhomben u. Nadeln (aus Benzol/ Ligroin) F: 182° Pikrylsulfonat F: 168°
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ C=N_2 \\ \\ O \end{array}$	$CuCN, 70^\circ$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ C=S \\ \\ O \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ S \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$ (6)	66%, farbl. Blättchen (aus Benzol/Ligroin) F: $152-153^\circ$

Die Umsetzungen wurden mit Katalysatoren durchgeführt (Ag_2O , Cu-Pulver und $CuCN$).

Im Falle des Diazoessigesters wurden auch photolytisch gute Ergebnisse erzielt, selbst beim Stehenlassen eines DMSO/Diazoessigester-Gemisches bildet sich in langsamer Reaktion das Sulfoxoniumylid.

Tabelle 2: NMR-Signale (δ -Werte, in CD_3CN)

-
1. a) Pikrylsulfonat: 8,6 (2H); 5,05 (2H); 3,88 (3H); 3,83 (6H)
 b) Pikrylsulfonat: 8,6 (2H); 5,0 (2H); 4,15-4,48 (2H); 3,8 (6H); 1,18-1,43 (3H)
 2. a) Singulett bei 3,64; Pikrylsulfonat: 8,55 (2H); 6,25 (1H); 3,95 (6 + 6H)
 b) 3,95 - 4,3 (4); 3,66 (6H); 1,12-1,35 (6H)
 3. 7,45 - 8,2 (4H); 3,88 - 4,24 (2H); 3,62 (6H); 1,04 - 1,27 (3H) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
 4. 7,02 - 7,42 (10 H); 3,75 (6H)
 5. a) 7,33 (5H); 3,37 (6H); 1,72 (3H)
 b) 7,1 (10 H); 3,4 (6H)
 6. 3,74 (6H); 2,33 (4H); 1,06 (6H)
-

Die Struktur der von uns dargestellten Verbindungen geht aus den NMR-Daten sowie aus der Übereinstimmung mit den für Sulfoxoniumylide beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften eindeutig hervor. Zudem konnte das von KÖNIG⁵⁾ auf anderem Wege erhaltene Dimethyl-oxo-sulfonium-(dibenzoyl-methylid) auch aus Dibenzoyldiazomethan und DMSO erhalten werden.

Mit Pikrylsulfonsäure ließen sich die Ylide 1 a, 1 b, 2 a, 3, 5 a und 5 b in die Sulfoxoniumsalze überführen.

Literatur:

- 1) W. Ando, T. Yagahara u.a., J.Amer.chem.Soc. 91, 2786 (1969)
- 2) R. Oda, M. Mieno u. Y. Hayashi, Tetrahedron Letters (London) 1967, 2363
- 3) R.O. Hutchins, D. Hoke u.a., Tetrahedron Letters (London) 1969, 3495
- 4) J. Diekmann, J.org.Chemistry 30, 2272 (1965)
- 5) H. König, Fortschr.chem.Forsch. 9/4, 487 (1967)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Cassella danken wir auch dieses Mal für Sachbeihilfen.