

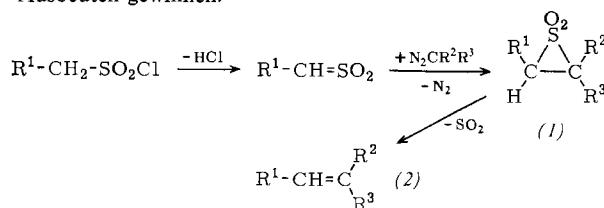
Synthese von Olefinen aus Sulfenen und Diazoalkanen über Episulfone

Von Priv.-Doz. Dr. G. Opitz und Dipl.-Chem. Klaus Fischer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Aus Diazomethan und SO_2 erhält man Äthylensulfon [1] und nach SO_2 -Abspaltung Äthylen. Aus höheren Diazoalkanen und SO_2 entstehen über die entsprechenden Episulfone symmetrisch substituierte Olefine [2].

Wir fanden, daß aus prim. Sulfochloriden durch HCl-Entzug mit Triäthylamin *in situ* erzeugte Sulfene [3] $R^1-CH=SO_2$ mit Diazoalkanen bei 0°C glatt die isolierbaren Episulfone (1) liefern. Durch thermische Abspaltung von SO_2 lassen sich daraus die unsymmetrisch substituierten Olefine (2) in guten Ausbeuten gewinnen.



	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]
					Kp [°C/Torr]
(1a)	H	H	H	64	19
(1b)	C ₂ H ₅	H	H	95	(80/0,2; Zers.)
(1c)	C ₆ H ₅	H	H	35	39 (Zers.)
(2c)	C ₆ H ₅	H	H	67	
(1d)	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	99	49–51
(2d)	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	97	(44/10)
(2e)	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	91	(62/10)
(1f)	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	76	77–78
(1g)	7,7-Dimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]hept-1-yl	H	H	94	83–85
(2g)		H	H	74	63–64
(1h)	7,7-Dimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]hept-1-yl	H	CH ₃	36	77–79
(2h)		H	CH ₃	64	(62/0,02)
(2i)		CH ₃	C ₂ H ₅	71	(67/0,02)

Versetzt man eine ätherische Lösung von Diazomethan und Triäthylamin unter Eiskühlung langsam mit β -Phenyläthan-sulfochlorid, so bildet sich unter Abscheidung von Triäthylaminhydrochlorid und gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff das Allylbenzolepisulfon (1d). Das bei Raumtemperatur vom Äther befreite Filtrat liefert 99 % (1d) als farblose Kristalle (Fp = 49–51 °C, aus Petroläther), die bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen auf 80 °C rasch SO_2 abspalten und so in Allylbenzol (2d), Ausbeute 97 %, bezogen auf Sulfochlorid, übergehen. Die Episulfone (1a), (1b), (1c), (1d), (1f), (1g) und (1h) zeigen im IR-Spektrum Dreiring-CH-Banden bei 3080 cm^{-1} und intensive Sulfonbanden bei 1160 und 1305 cm^{-1} .

Die Olefinbildung verläuft auch dann ohne Isomerisierung, wenn die Isomerisierung wie in den Beispielen (2d)–(2f) mit einem Gewinn an Konjugationsenergie verknüpft wäre. Die Darstellung von Olefinen auf diesem Wege kann von präparativem Nutzen sein, wie die Umsetzung des leicht zugänglichen α -Campher-10-sulfochlorids zu den 10-Alkylen-Derivaten (2g)–(2i) des Camphers zeigt, deren Synthese auf andere Weise ziemlich schwierig sein dürfte.

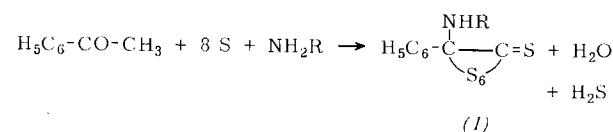
Eingegangen am 4. November 1964 [Z 855]

Synthese und Strukturaufklärung von 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo- 1,2,3,4,5,6-hexathiocanen

Von Prof. Dr.-Ing. F. Asinger, Dr. W. Schäfer und
Dipl.-Chem. H.-W. Becker

Institut für Technische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

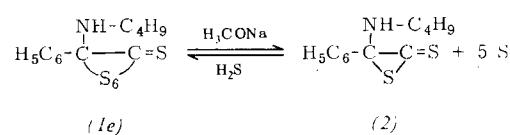
Aus elementarem Schwefel und primären Aminen bilden sich mit Acetophenon in methanolischer Lösung [1] bei Raumtemperatur 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocane (1) (siehe Tabelle 1). Alle Hexathiocane sind stabile, intensiv gelbe kristalline Verbindungen, die auch aus



Verbindung	R	Fp [°C]	Ausb. [%]
(1a)	CH ₃	145–146	22
(1b)	C ₂ H ₅	139	18
(1c)	n-C ₃ H ₇	139	11
(1d)	i-C ₃ H ₇	140	10
(1e)	n-C ₄ H ₉	109–110	20

Acetophenon-iminen mit Schwefel und Aminen entstehen. Durch Abbaubersuche an (1e) und durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an (1a) konnte die Struktur der Hexathiocane eindeutig geklärt werden [2]. So weist das KMR-Spektrum von (1a) [3] nur drei Protonensignale auf; bei $\delta = -0,1$ ppm das Signal des monosubstituierten Phenylkerns, bei $\delta = 1,1$ ppm die Bande der sekundären Aminogruppe und bei $\delta = 4,5$ ppm das zum Dublett aufgespaltene Signal der Methyl-Protonen, woraus deren direkte Nachbarschaft zum Wasserstoffatom der sekundären Aminogruppe hervorgeht.

Da bei der desulfierenden Hydrierung von (1e) mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur n-Butyl-1-phenyläthylamin [4] erhalten wird, ist die Position des Stickstoffatoms im Molekül eindeutig. Die Reduktion von (1e) mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aminen [5] ergibt Bis-(1-phenyläthyl)-polysulfid, während Natriummethylat/Methanol unter Abspaltung von elementarem Schwefel 2-n-Butylamino-2-phenyl-3-thioxothiiran (2) liefert, das mit Schwefelwasserstoff und Schwefel wieder zu (1e) „aufgeschwefelt“ werden kann.¹⁰



Eingegangen am 5. November 1964 [Z 857]

[1] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, H. Saus u. H. Triem, Angew. Chem. 75, 1050 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 19 (1964).

[2] Die auf Grund der Basenlöslichkeit von (Ie) und der Absorption im IR bei 1530 cm^{-1} zunächst vermutete Struktur des 1-Phenyl-2,3,4,5,6,7-hexathiacycloheptan-1-thioncarbonsäure-n-butylamids (vgl. [11, S. 1056]) muß daher berichtigt werden.

[3] Für Aufnahme und Auswertung von Kernresonanzspektren danken wir den Herren Dr. Frenzel und Ing. Peitscher, Chemische Werke Hüls AG., Marl/Westf., und Herrn Dr. Kosfeld, Institut für Physikalische Chemie des THA Aachen.

Institut für Physikalische Chemie der TH Aachen.
 [41] F. A. J. M. K. Hahn, *Mh. Chem.* 94, 1929 (1963).

[4] F. Asinger u. K.