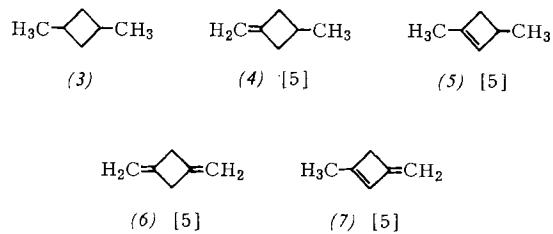


Die Gaschromatographie des rohen Reaktionsgemisches zeigte die Anwesenheit von drei flüchtigen Nebenprodukten mit ähnlichen Retentionszeiten wie (2). Eine kombinierte Analyse durch Gaschromatographie und Flugzeit-Massen-Spektrometrie deutete zusammen mit der NMR-Analyse von Proben, in denen die Nebenprodukte angereichert waren, auf die Strukturen (3) bis (7).



Eingegangen am 14. April 1967 [Z 491]

[*] Dr. K. Griesbaum und Dr. P. E. Butler
Enjay Polymer Laboratories
P.O. Box 45
Linden, New Jersey 07036 (USA)

[1] Bezug auf wiedergewonnenes Ausgangsmaterial ist die Ausbeute höher, nämlich 13 % bei der Umsetzung von Diazomethan mit 1,2-Dimethylcyclopropan.

[2] W. v. E. Doering u. J. F. Coburn jr., Tetrahedron Letters 1965, 991; J. F. Coburn jr., Dissertation, Yale University, 1963; Diss. Abstr. 44–7137.

[3] K. Griesbaum, J. Amer. chem. Soc. 86, 2301 (1964); Angew. Chem. 76, 782 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 697 (1964); K. Griesbaum, W. Naegle u. G. G. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965).

[4] Durch NMR-Analyse des Gemisches vor und nach der Reaktion ermittelt. Das Signal des Lösungsmittels (Dioxan) diente als innerer Standard. Das Ergebnis der NMR-Analyse [87 % (2)] stimmt mit dem der gaschromatographischen Analyse (87,5 %, siehe Tabelle 1) überein.

[5] Das NMR-Spektrum von (4) in Dioxan zeigt als Signal für die $=\text{CH}_2$ -Gruppe ein Quintett bei $\delta = 4,68$, bezogen auf TMS als innerer Standard. – Das NMR-Signal des olefinischen Protons von (5) liegt bei $\delta = 5,70$. – Das Gemisch der Verbindungen (6) und (7) wurde durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Gemisch identifiziert.

Metallierte Ortho-trithioameisensäureester

Von D. Seebach[*]

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Rudolf Criegee, zum 65. Geburtstag gewidmet

Über metallierte Ortho-trithioameisensäureester ist wenig bekannt^[1]. Wir erhielten Lösungen der Lithiumverbindungen (2a) bis (2f) bei -78°C in Tetrahydrofuran durch Zugabe äquivalenter Mengen n-Butyllithium^[2] zu den Orthotri-thioestern (1a) bis (1f)^[3, 4].

Die Hydrolyse der metallierten Verbindungen (2) mit D_2O führt zu den deuterierten Orthoestern (1a') bis (1f'). Die Verbindungen (2) bilden sich überraschend glatt auch aus n-Butyllithium und Ortho-tetrathiokohlensäureester (3). [Eine derartige C–S-Spaltung wurde bisher nur am sp-hybridisierten C-Atom beobachtet^[5].] Bei der Spaltung von (3d) ($\text{Fp} = 32,3\text{--}32,7^\circ\text{C}$) beispielsweise, isoliert man nach Hydrolyse den Ortho-trithioameisensäureester (1d) ($\text{Kp} = 74^\circ\text{C}/0,35 \text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,6180$) in 70 % Ausbeute. Die thermische Stabilität^[1, 7] nimmt in folgender Reihe ab: (2a) > (2e) ≫ (2d) ≈ (2f) > (2c) (vgl. Tab. 1).

Bei Reaktionen von (2) mit Elektrophilen erhält man nur dann hohe Ausbeuten, wenn sie unterhalb der Zerfalls-temperaturen schnell ablaufen. In Tabelle 2 sind Produkte aufgeführt, die bei der Alkylierung, Hydroxyalkylierung, Acylierung, Thiolierung, Silylierung und oxidativen Dimerisierung entstehen. (2e) gibt allgemein die höchsten Ausbeuten,

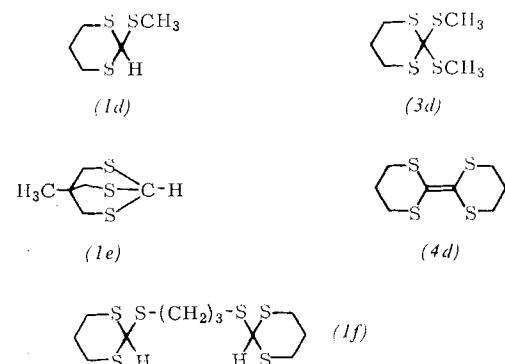
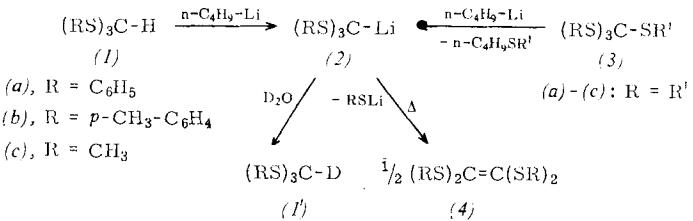


Tabelle 1. Thermischer Zerfall von (2) in Tetrahydrofuran zu den Äthylen-Derivaten (4).

	(2), Konz. (mol/l)	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Fp (°C)	(4)	Ausb. (%)
(a)	0,2	20	24	154,5–155,0	15	
	0,2	65	12	(11): 153–154,5		70
(c)	0,3	–20	2	60,5–61,5		80
				(11): 59–60		
(d)	0,1	–30	20	140,8–141,6		80
(e)	0,1	0	24	—		stabil [a]
(f)	0,1	0	14	(4d): 140,0–141,0		60

[a] (2e) zerfällt bei Zimmertemp. in 24 Std. zu etwa 60 %; das Zerfallsprodukt wurde nicht isoliert.

was von der großen Stabilität und dem sterisch günstigen Bau herrührt. Unter den Produkten (RS)₃C–R¹ sind vor allem die sechsfach schwefel-substituierten Äthane mit R¹ = C(SC₆H₅)₃ und mit R¹ = C(SCH₃)₃ hervorzuheben. Die erste Verbindung geht im festen Zustand oberhalb 150 °C (1 Torr) quantitativ in (4a) und Diphenyldisulfid über.

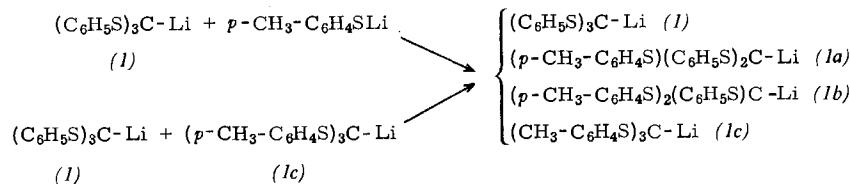
Tabelle 2. Reaktionsprodukte [a] (RS)₃C–R¹ des metallierten Ortho-trithioameisensäureesters (2a).

Reagens	Produkt mit R ¹	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃ J	CH ₃	80–88	145,5–146,5 (18): 145–146
CH ₃ CHJCH ₃	CH(CH ₃) ₂	22 (64)	119,8–120,2 (64–66)
C ₆ H ₅ CHO	CH(OH)C ₆ H ₅	78 (79)	139–141 (174,6–175,4)
C ₃ H ₇ CHO	CH(OH)C ₃ H ₇	75	60–63
Cyclohexanon	(HO)C ₆ H ₁₀	0 [b]	(174,8–175,3)
Benzophenon	C(OH)(C ₆ H ₅) ₂ [c]	74 (74)	(172,5–173,2)
Propylenoxid	CH ₂ –CH(OH)CH ₃	24	90,4–91,4
Cl–Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	50	101–102
Cl–COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	15 (52)	85,5–86,5 (104,2–104,8)
CH ₃ S–SC ₆ H ₅	SCH ₃	80 (78)	95,2–95,8 (123,5–124,0)
C ₆ H ₅ S–SC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅ , (3a)	86	158,8–159,4 [9]: 159
J ₂ /2 K ₃ [Fe(CN) ₆]	C(SC ₆ H ₅) ₃	89 30	196–197 (Zers.)

[a] Das Reagens wurde bei -78°C zugegeben, worauf man die Lösung auf Zimmertemperatur kommen ließ. — Die IR- und NMR-Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[b] > 90 % Enolat.

[c] Reaktion mit (2e).



Wir untersuchen zur Zeit die Verwendung von Reagentien des Typs (2) zur nucleophilen Carboxylierung (z. B. erhielten wir bei der Hydrolyse des Orthotriithiomandelsäureesters, $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßrigem Aceton bei 20°C in 2 Tagen Mandelsäure in 60 % Ausbeute).

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 489a]

[*] Dr. D. Seebach

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] A. Fröling u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 1009 (1962); J. Hine et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 1751 (1962). – (2a) und (2), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, wurden unabhängig von G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma u. J. F. Arens (Mh. Chem., in Vorbereitung) untersucht; ich danke Herrn Prof. Arens für diese Mitteilung.

[2] E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); J. org. Chemistry 31, 4097 (1966).

[3] (1a) bis (1c) und (1f) wurden unter HCl -Katalyse aus Orthoameisensäureestern und Mercaptanen in CHCl_3 erhalten. – Für (1e) siehe W. v. E. Doering u. L. K. Levi, J. Amer. chem. Soc. 77, 509 (1955).

[4] (2a) bildet sich unter denselben Bedingungen auch mit Triethylolithium; mit Methylsulfinylnatrium erhält man das (2a) entsprechende Na-Derivat.

[5] L. Brandsma, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 307 (1964).

[6] Aus Lithiumdithian [2a] und Dimethyldisulfid, Ausb. 70%.

[7] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Maihaft 1967.

[8] D. S. Tarbell u. A. H. Herz, J. Amer. chem. Soc. 75, 1668 (1953).

[9] F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 396, 1 (1913).

2. Mit Lithium-*p*-thiokresolat entsteht ein Gemisch (1) + (1a) + (1b) + (1c), d.h. über (2) werden *p*-Tolylthio-Gruppen in das Carbenoid eingebaut (nach 20 Std. bei -10°C haben wir mit D_2O und H_2O hydrolysiert und durch NMR-Analyse die Hydrolysate untersucht^[31]).

3. Unter denselben Bedingungen erhält man nach Mischen (1:1) von (1) und (1c) die vier Produkte ungefähr im Verhältnis 1:2:2:1.

4. Ein Elektrophil (siehe Tab. 1), welches mit dem sperrigen Carbenoid (1) nur schwer, mit dem sterisch unbehinderten Lithium-thiophenolat aber leicht reagieren kann, fängt das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$ aus dem Gleichgewicht ab und beschleunigt die Bildung des Äthylen (4): In Gegenwart von 2 mol Propylenoxid erhielten wir – unter sonst gleichen Bedingungen – dreimal so viel (4) wie ohne Zusatz, mit 1 mol Cyclohexenoxid sogar fünfmal so viel (Tab. 1). [Daneben wurden im ersten Fall 26 % $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ^[1] sowie 31 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ($K_p = 75^\circ\text{C}/0,06$ Torr; $n_D^{20} = 1,5698$ ^[4]; $86^\circ\text{C}/0,35$ Torr; 1,5705) isoliert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Alkylierung (Tabelle 1).]

Tabelle 1. Ausbeute an Tetrakis(phenylthio)äthylen (4), gebildet aus (1) in Gegenwart elektrophiler Agentien (0,2 M Lösung in Tetrahydrofuran-n-Hexan 10:1; 10 mmol-Ansätze; 24 Std. bei 20°C).

Zusatz	–	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$	Propen-oxid	Cyclohexen-oxid	CH_3J	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$
(mol/mol (1))	1	2	1	2	2	
(4), Ausb. (%)	15	5	44	74 [a]	0	45 [b]

[a] Unter gleichen Bedingungen entstanden aus (1) in Gegenwart von 1 mol Lithium-(2-phenylthio)cyclohexanol-1-at 25 % (4).

[b] Der Zerfall von (1) in Gegenwart von 1 mol LiJ ergab 10 % (4).

5. Nucleophile fangen das nur schwach elektrophile Carben^[5] aus dem Gleichgewicht ab. So entstehen (bei 20°C nach mehreren Tagen) mit 1,1-Bis(methylthio)- oder 1,1-Dimethoxyäthylen Cyclopropandion-Derivate (5) (Tab. 2).

Ausgangsverbindung K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) n_D^{20}	2-Methylen-1,3-dithian 80/10 1,6064	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C=CH}_2$ 138/0,75 1,6484	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C=CH}_2$
Produkte			
Ausb. (%)	66	78	15
F_p ($^\circ\text{C}$)	110,2–110,9	90,0–90,7	8,51 [a]
Dreiring- CH_2 im NMR-Spektrum τ (CCl_4)	8,26	8,12	

[a] Öl, auch nach zweimaliger Chromatographie über Silicagel.

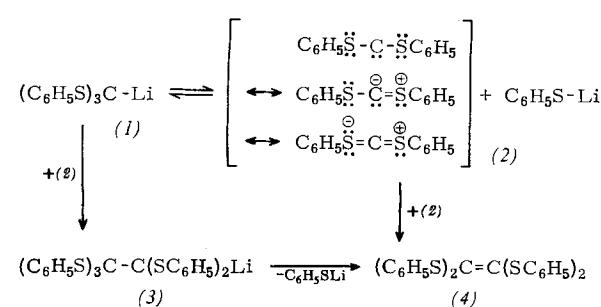
Die Zugabe von 1 mol Phosphin führt in über 80 % Ausbeute (bei 20°C nach 5 Std.) zu den reaktionsträgen, isolierbaren Ylidien (6). Im NMR-Spektrum zeigt (6a) ($F_p = 79–81^\circ\text{C}$; Mol.-gew. kryoskop. in C_6H_6 : 432) aromatische und aliphatische Protonen im Verhältnis 10:27, (6b) (C_6H_5 anstelle $n\text{-C}_4\text{H}_9$ in (6a); $F_p = 170–172^\circ\text{C}$, Mol.-gew. kryoskop. in C_6H_6 : 502) nur aromatische Protonen. UV-Spektrum von

Bis(phenylthio)carben

Von D. Seebach^[*]

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Rudolf Criegee, zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir fanden erstmals Hinweise auf das Vorliegen eines „echten“ Gleichgewichts zwischen einem Carbenoid (Tris(phenylthio)methylolithium (1)^[1]) und einem Carben (Bisphenylthiocarben (2)) in Lösung. Aus dem Gleichgewichtsgemisch bildet sich Tetrakis(phenylthio)äthylen (4) durch direkte Dimerisierung des Carbens (2) oder über das Zwischenprodukt (3)^[1] selbst bei Zimmertemperatur nur langsam (Tab. 1), so daß wir das vermutete Gleichgewicht (1) \rightleftharpoons (2) bequem untersuchen konnten^[2]:



1. Durch Zugabe von Lithium-thiophenolat wird das Gleichgewicht gegen (1) verschoben; die Bildungsgeschwindigkeit des Äthylen (4) geht zurück (Tab. 1).