

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

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 489 a]

[*] 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 Triäthyllithium; 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, Maiheft 1967.

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

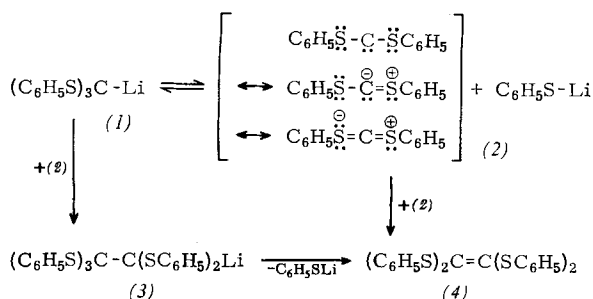
[9] F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 396, 1 (1913).

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)methylithium (1)^[1]) und einem Carben (Bis(phenylthio)carben (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 Äthylens (4) geht zurück (Tab. 1).

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^[3]).

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 Äthylens (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 % $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ^[1] sowie 31 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ($K_p = 75^\circ\text{C}/0,06$ 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	Cyclo- hexen- oxid	CH_3I	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$
(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).

Ausgangs- verbindung K_p (°C/Torr) n_D^{20}	2-Methylen- 1,3-dithian 80/10 1,6064	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{CH}_2$ 138/0,75 1,6484	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{CH}_2$
Produkte			
Ausb. (%)	66	78	15
Fp (°C)	110,2–110,9	90,0–90,7	
Dreiring-CH ₂ im NMR- Spektrum $\tau(\text{CCl}_4)$	8,26	8,12	8,51 [a]

[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 Yliden (6). Im NMR-Spektrum zeigt (6a) ($\text{Fp} = 79\text{--}81^\circ\text{C}$; 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); $\text{Fp} = 170\text{--}172^\circ\text{C}$, Mol-gew. kryoskop. in C_6H_6 : 502) nur aromatische Protonen. UV-Spektrum von

