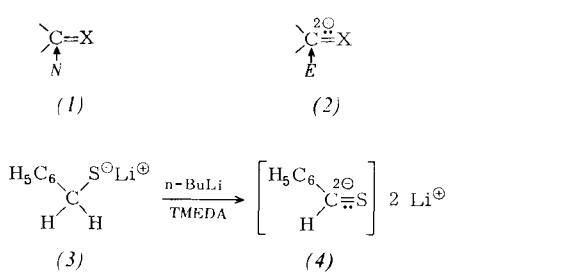


Doppelt metallierter Thiobenzylalkohol – Thiobenzaldehyd-Dianion^[**]

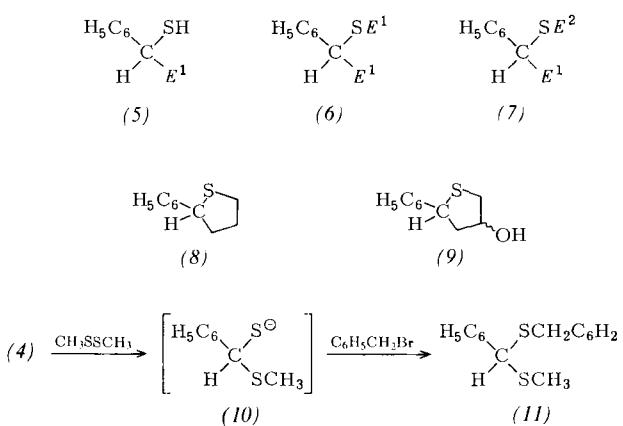
Von Dieter Seebach und Karl-Heinz Geiß^[*]

Carbonylverbindungen und ihre Analoga reagieren am C-Atom stets mit Nucleophilen (*N*), (1). Eine Umpolung dieser Reaktivität zugunsten von Elektrophilen (*E*) ist mit Dianionen möglich, (2).

Solche Dianionen wurden bisher ausschließlich durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Alkalimetallen erzeugt^[1]. Wir berichten nun erstmalig über die Herstellung eines derartigen Reagens mit X=S durch doppelte Metallierung der entsprechenden hydrierten Vorstufe.



Umsetzung einer Lösung von Lithium-thiobenzylalkoholat (3) mit *n*-Butyllithium – mit (2.5 h) oder ohne (4.0 h) Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) – bei -5°C in THF/Pentan (1:1) führt zu einer orangefarbenen Suspension des Dilithium-Salzes (4). Das Vorliegen des Dianions geht aus seinen Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen hervor, die wir in der Regel bei -78°C zugeben. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Produkte lassen sich in drei Typen, (5), (6) und (7), einteilen.



- Mit einem Aldehyd, Keton oder mit Trimethylchlorsilan (Molverhältnis 1:1) entstehen Thiole des Typs (5).
- Mit Halogeniden, Epoxiden oder mit Trimethylchlorsilan (Molverhältnis 1:2) bilden sich Derivate vom Typ (6).
- Verbindungen, in denen sich zwei verschiedene Elektrophile an C und S addiert haben, Typ (7), erhalten wir z. B. durch aufeinanderfolgende Zugabe zum einen von Aldehyd, Keton

oder Trimethylchlorsilan und zum anderen von Methyljodid (Molverhältnis jeweils 1:1).

Hervorzuheben sind noch die mit 1,3-Dibrompropan bzw. Epichlorhydrin erhältlichen Tetrahydrothiophene (8) bzw. (9) sowie das gemischte Dithioacetal (11), das durch Benzylierung des offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen stabilen, mit Dimethyldisulfid erzeugten Primäradduktes (10) entsteht. Ausbeuten (nicht optimiert) und physikalische Daten der Derivate (5)–(9) und (11) sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Daten der Verbindungen (5)–(9) und (11).

Produkt	E^1	E^2	Ausb. [a] [%]	K_p [$^\circ\text{C}$ /Torr] [b] (n_D^{20})
(5)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$		73 [c]	43/0.1 (1.5413)
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{H}$		70	145/0.02 [Lit. [d] 150–155/0.04] (1.6096)
(6)	CH_3	CH_3	72	65/2.5 (1.5495; Lit. [e] 1.5497)
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	93 [f]	—
(7)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$	70	170/0.4 (1.5402) nicht destillierbares Öl
	Cyclohexyl-OH	Cyclohexyl-OH	80	80/0.2 (1.5313)
(8)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	CH_3	91	110/0.05 (1.5358)
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{OH})\text{H}$	CH_3	76	130/0.9 (1.5651)
(9)	Cyclopentyl-OH	CH_3	34 [g]	140/0.03
	Cyclohexyl-OH	CH_3	61 [h]	130/0.08
(10)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{H}$	CH_3	82	160/0.05 (1.6025)
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})$	CH_3	48	Fp = 100.4–101.6 $^\circ\text{C}$
(11)			67	100/1.3 (1.5839; Lit. [i] 1.5839)
			44	130/0.5 (1.6004)
			73	140/0.03 (1.6195)

[a] Bezogen auf destilliertes oder umkristallisiertes Produkt aus 10 mmol-Ansätzen.

[b] Ölbadttemperatur bei Kurzwegdestillation.

[c] NMR-Daten identisch mit Lit.-Angaben: A. Wright et al., J. Amer. Chem. Soc. 94, 4784 (1972).

[d] C. Djerasi et al., J. Amer. Chem. Soc. 77, 568 (1955).

[e] W. E. Bacon u. W. M. Le Sueur, J. Amer. Chem. Soc. 76, 670 (1954).

[f] Spektroskopisch bestimmt; Produkt verliert sehr leicht die S-Silylgruppe.

[g] Daneben werden 45% eines 1:1-Gemisches der Enolisierungsprodukte (Campher und Benzylmethylsulfid) erhalten.

[h] Daneben liegen 14% des 1,4-Adduktes vor.

[i] R. D. Obolentsev u. V. G. Bukharov, Chem. Abstr. 55, 25908b (1961).

Sämtliche IR- und NMR-Spektren sowie die Elementaranalysen sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Produkte mit mehr als einem Asymmetriezentrum wurden als Diastereomerengemische isoliert.

Der doppelt metallierte Thiobenzylalkohol ist erstaunlich stabil^[2]. Nach zwei Wochen bei $+5^\circ\text{C}$ sind noch etwa 30% Dianion vorhanden. Die Zerfallsprodukte wurden noch nicht im einzelnen untersucht.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. K.-H. Geiß
Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn G. Protzschuk für Mitarbeit bei einigen Versuchen.

(4) stellt ein wohlfeiles, stark nucleophiles, heterosubstituiertes Carbanion dar, dessen hier beschriebene Produkte mit Elektrophilen sich einer Vielfalt von Umwandlungen zugänglich erweisen. Vorversuche zeigen, daß auch andere Thiole doppelt metallierbar sind.

Eingegangen am 25. Oktober 1973 [Z 958]

[1] Beispiele für $(C_6H_5)_2C=X$ sind
 $X=O$: P. J. Hamrick u. C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 81, 493 (1959);
 $X=N-C_6H_5$: J. G. Smith u. R. A. Turle, J. Org. Chem. 37, 126 (1972);
 $X=S$: Y. Minoura u. S. Tsuboi, J. Org. Chem. 37, 2064 (1972).

Allerdings wurde die Erzeugung von Dinatrium-Derivaten aliphatischer Alkohole und Alkylierung am Kohlenstoff in einem Patent beschrieben: D. O. DePree u. J. D. Johnston, US-Pat. 3239568; Chem. Abstr. 64, 15921 (1966).

[2] Die Bildung von 2% Stilben aus Thiobenzylalkohol und Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid bei +80 °C wurde durch eine α -Eliminierung des postulierten Thiobenzylalkohol-Dianions erklärt: T. J. Wallace, H. Pobiner, J. E. Hofmann u. A. Schriesheim, J. Chem. Soc. 1965, 1271.

Trialkoxycyclopropenyl-Ionen^[**]

Von Eckehard V. Dehmlow^[*]

Alkoxygruppen gehören zu den besten Stabilisatoren für Carbenium-Ionen, doch sind Trialkoxycyclopropenyl-Ionen bisher nicht zugänglich gewesen. Wir konnten vor kurzem zeigen, daß bei der Photolyse von Quadratsäurediäthylester (1) in wasserfreiem Äther Dreiecksäurediäthylester [Diäthoxycyclopropenon] (2) entsteht^[1]. Behandlung von (2) in Methylchlorid mit Trimethyl- bzw. Triäthyloxonium-tetrafluoroborat liefert beim Einengen nach einigen Stunden und Versetzen mit wasserfreiem Äther die kristallinen Salze (3a) ($F_p=87^\circ\text{C}$)^[***] bzw. (3b) ($F_p=113^\circ\text{C}$)^[***].

Die Struktur von (3a) und (3b) folgt aus den Analysen und den spektralen Daten: Während das NMR-Spektrum von (3b) in CDCl_3 nur Quartett und Triplet (2:3) bei $\tau=5.28$ bzw. 8.48 zeigt, sind in demjenigen von (3a) ein Quartett bei $\tau=5.24$, ein Singulett bei 5.55 und ein Triplet bei 8.43 (4:3:6) enthalten. Damit ist der symmetrische Bau der Ionen belegt. Die Verschiebungen der Signale gegenüber denen von (2) [$\tau=5.71$ (q), 8.57 (t)] und die um 0.34 ppm vergrößerte Differenz der chemischen Verschiebungen von Methylen- und

[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 135

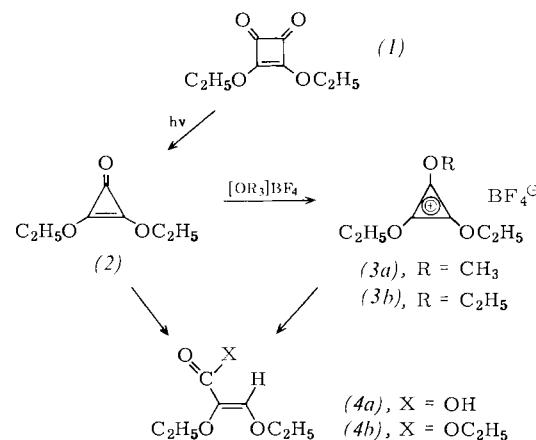
[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des ERP-Sondervermögens durch den Senator für Wirtschaft des Landes Berlin gefördert. Für experimentelle Mitarbeiter danke ich Frau H. Klabuhn.

[***] Im geschlossenen Rohr.

Methylen-Signale zeigen, daß die positive Ladung wesentlich zu den Sauerstoffatomen delokalisiert ist.

Das Massenspektrum von (3a) weist vom Molekülion 157 aus drei Primärspaltungen auf: Verlust von CH_2O , Verlust von CH_3CHO (Basis-Massenlinie) und Verlust von C_2 zum stabilen Trialkoxycarbenium-Ion.

(3a) und (3b) sind ebenso wie (2) hygroskopisch. Während jedoch (2) mit Wasser oder Äthanol relativ langsam zu (4a) ($F_p=51^\circ\text{C}$) bzw. (4b) geöffnet wird, geht (3b) mit Wasser momentan in (4b) über. Dies überrascht, da Triamino-



cyclopropenylumsalze sogar aus Wasser umkristallisiert werden können^[2]. Ihre Hydrolyse mit Alkali liefert neben Ringöffnungsprodukten Diaminocyclopropenone^[3]. Die soeben beschriebenen Tris(alkylthio)cyclopropenylumsalze^[4, 5] reagieren mit Wasser ähnlich^[5] zu Dialkylthiocyclopropenonen.

Versuche, (1) mit überschüssigem Meerwein-Reagens in das Tetraalkoxyclobuten-diylium-Ion umzuwandeln, scheiterten. Auch nach längerer Reaktionszeit war (1) IR-spektroskopisch unverändert nachweisbar.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 974]

[1] E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 1972, 1271.

[2] Z. Yoshida u. Y. Tawara, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2573 (1971).

[3] Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, K. Nishikawa u. H. Ogishi, Tetrahedron Lett. 1973, 2619.

[4] R. Gompper u. U. Jersak, Tetrahedron Lett. 1973, 3409.

[5] Z. Yoshida, S. Miki u. S. Yoneda, Tetrahedron Lett. 1973, 4731.