

Schwefel/Alkalimetallhydroxid/Dimethylsulfoxid – ein neues „Reagens“ zur Synthese organischer Schwefelverbindungen^[1]

Von Andrzej Jończyk^[*]

Elementarer Schwefel schiebt sich leicht in C—M-Bindungen (M = Li, Na, MgX) unter Bildung von Thiolaten C—S⁻M⁺ ein, die sich mit Säuren, Alkyl- oder Acylhalogeniden in Thiole, Thioether bzw. Thioester umwandeln lassen^[2]. α -Alkylthio-substituierte Nitrile, Ester, Ketone usw. werden jedoch aus den Carbanionen dieser CH-Säuren mit Disulfiden, Sulfenamiden, Sulfenylhalogeniden oder Thiocyanaten hergestellt^[3]. Wir prüften an alkalierten Phenylacetonitrilen (1), ob sich α -Alkylthio-Verbindungen nicht auch einfach aus Carbanionen, Schwefel und Alkylhalogeniden erhalten lassen.

Vorversuche ergaben, daß die Verbindungen (1) mit Schwefel und Alkylhalogeniden in Gegenwart von 50proz. wäßriger Natronlauge und Benzyl(triethyl)ammoniumchlorid (TEBA)^[4] zu α -Alkylthioverbindungen (2) reagieren^[5]; z. B. betrug die Ausbeute an (2b) ca. 10 %. Der Prozeß wird präparativ interessant, wenn man etwas Dimethylsulfoxid (DMSO) [ca. 0.7 mol pro mol (1)] zusetzt (Tabelle 1). Ohne TEBA sind die Ausbeuten ca. 5 % geringer.

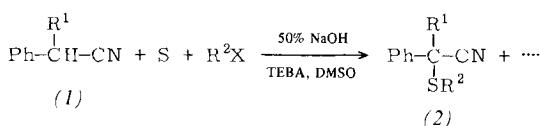
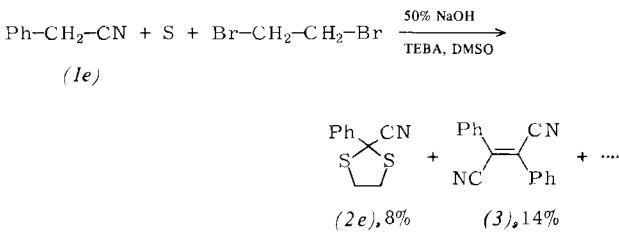


Tabelle 1. Synthese von α -Alkylthio)nitrilen (2) mit dem S/NaOH/DMSO-„Reagens“.

R ¹	R ² X	Ausb. [%]	K _p [°C/Torr]
a CH ₃	CH ₃ Br	72	78–80/0.35
b CH ₂ =CHCH ₂	n-C ₄ H ₉ Cl	71	96–98/0.1
c i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉ Cl	63	100–101/0.1
d C ₆ H ₅	CH ₃ Br	49 [a]	125–127/0.1 [b]

[a] Außerdem entstehen u. a. 21 % Ph₂C(CN)—C(CN)Ph₂. [b] Fp = 52–54 °C (53–54 °C [5c]).

Spezielle Reaktionen finden unter diesen Bedingungen zwischen Phenylacetonitril (1e) und Ethyldibromid statt: Das gewünschte 2-Phenyl-1,3-dithiolancarbonitri (2e) war u. a. vom trans-Dinitril (3) begleitet.



Bei den Reaktionen zwischen Nitrilen (1), Schwefel und Alkylhalogeniden entstanden auch Polysulfide R²S_nR² (meistens n=2). Wir setzten daraufhin Alkylhalogenide direkt mit dem S/NaOH/DMSO-„Reagens“ um und erhielten Di- und Trisulfide (4) (Tabelle 2); die Art des Produkts hängt von den Bedingungen und dem Alkylhalogenid ab. Die Ausbeuten an (4) werden durch Verwendung von pulverisiertem NaOH in DMSO verbessert, doch erfordert diese Variante viel DMSO (Tabelle 2).

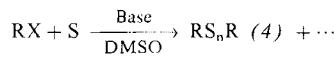


Tabelle 2. Synthese von Oligosulfiden (4). Alle Reaktionen werden zweistufig ausgeführt: I: Herstellung des S/NaOH/DMSO-„Reagens“, II: dessen Reaktion mit RX.

RX	Base	Produkt	Ausb. [%]
n-C ₄ H ₉ Cl	50proz. NaOH aq	(4a), n=2	28 [a]
		(4a), n=3	34 [a]
n-C ₄ H ₉ Cl	NaOH fest	(4a), n=2	56 [b, c]
	NaOH fest	(4a), n=1	12 [a, d]
i-C ₃ H ₇ Cl	NaOH fest	(4a), n=2	35 [a, d]
	NaOH fest	(4b), n=2	43 [b, e]
n-C ₈ H ₁₇	NaOH fest	(4c), n=2	66 [b]

[a] Durch GLC bestimmt. [b] Isoliert. [c] Ausbeute 50 % in Gegenwart von festem KOH. [d] Schritt I bei 90–100 °C/1 h. [e] Isopropylbromid ergibt Trisulfide und möglicherweise noch höhere Sulfide.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2a): ca. 6 g (0.067 mol) Methylbromid werden unter Rühren in eine Mischung von 2.6 g (0.02 mol) (1a), 1 g (0.031 mol S) Schwefel, 0.1 g TEBA, 1 ml DMSO und 10 ml 50proz. wäßrige Natronlauge bei 45 °C eingeleitet (exotherme Reaktion). Nach 75 min Rühren wird die Mischung mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und destilliert (Ausbeute 2.55 g = 72 %).

Synthese von (4a), n=2: Eine Suspension von 6.8 g (0.17 mol) pulverisiertem NaOH in 10 ml DMSO wird unter Rühren mit 1.6 g (0.05 mol S) Schwefel versetzt. Das exotherm reagierende Gemisch wird auf 50 °C gehalten und nach der Reaktion auf 25 °C abgekühlt. Nach Eintropfen von 6.4 g (0.069 mol) Butylchlorid bei 45 °C röhrt man die Mischung 45 min und arbeitet sie wie oben auf. Dibutyldisulfid wird durch Vakuumdestillation isoliert (K_p = 94–97 °C/7 Torr, Ausbeute 2.5 g = 56 % bezogen auf Schwefel).

Eingegangen am 23. November 1978 [Z 151]

[1] Reaktionen organischer Anionen, 93. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt. - 92. Mitteilung: A. Jończyk, A. Kwast, M. Mąkosza, Tetrahedron Lett., im Druck.

[2] K. A. Kocheshkov, T. V. Talalayeva: Metodi elementoorganicheskoi khimii (litij, natrij, kalij, rubidij, cezij). Vol. 2. Izdatelstvo Nauka, Moskau 1971, S. 594; L. Brandsma: Preparative Acetylenic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 83; K. Nützel in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. XIII/2a. Thieme, Stuttgart 1973, S. 399.

[3] D. N. Brattesani, C. H. Heathcock, Tetrahedron Lett. 1974, 2279; P. G. Gassman, D. P. Gilbert, S. M. Cole, J. Org. Chem. 42, 3233 (1977); P. G. Gassman, R. J. Balchunis, ibid. 42, 3236 (1977), zit. Lit.; siehe auch [5].

[4] Übersichten zur Phasentransfer-Katalyse siehe z. B. M. Mąkosza, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1977); E. V. Dehmow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); 16, 493 (1977).

[5] Synthese von (2) siehe a) S. J. Selikson, D. S. Watt, Tetrahedron Lett. 1974, 3029; b) M. Mąkosza, M. Fedoryński, Synthesis 1974, 274; c) E. Marchand, G. Morel, A. Foucaud, ibid. 1978, 360.

Intermolekularer Substituentenaustausch über Ionenpaare bei Cyclopentadienyl- und Cyclononatetraenyltrimethylstannan

Von Gernot Boche, Frank Heidenhain und Brigitte Staudigl^[*]

Das auf der NMR-Zeitskala dynamische Verhalten von η^1 -Cyclopentadienyl-Derivaten der IV. und V. Hauptgruppe wurde

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. F. Heidenhain, Dipl.-Chem. B. Staudigl
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[*] Dr. A. Jończyk

Institut of Organic Chemistry and Technology
Technical University (Politechnika)
Koszykowa 75, PL-00-662 Warszawa (Polen)

de generell als *intramolekularer*, Orbitalsymmetrie-kontrollierter oder dem „principle of least motion“ gehorchender Prozeß erkannt^[11] [$(1') \rightleftharpoons (1)$]. Wir fanden, daß bei geeigneter Solvatisierung 1,3-Cyclopentadienyl- und 1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (1) bzw. (3) als Ionen(paare) vorliegen und *intermolekularen* Substituentenaustausch zeigen können (Do = Donor-Solvans oder LiCl).

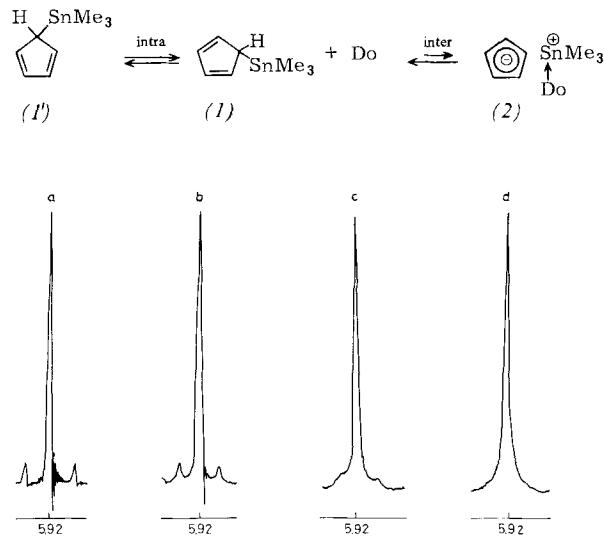
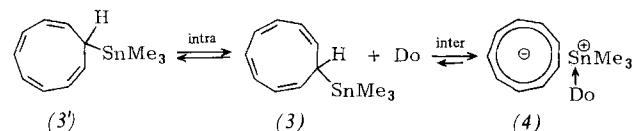


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (δ -Werte) von Cyclopentadienyl-trimethylstannan (1) unter verschiedenen Bedingungen (a-d siehe Text).

Charakteristisch für den raschen *intramolekularen* Austausch bei (1) in Tetrahydrofuran (THF) (siehe Abb. 1a), Dimethoxyethan (DME), Trichlor-, Dichlor- oder Dichlordinfluormethan zwischen 26 (Abb. 1a) und -70°C sind u.a. die scharfen Satellitenbanden des Signals der fünf Cyclopentadienyl-Protonen bei $\delta = 5.92$, die durch die $^{117,119}\text{Sn} - \text{C} - ^1\text{H}$ -Kopplung ($J = 22$ Hz) verursacht werden^[2].

Versetzt man die THF-Lösung von (1) bei 26°C mit 0.85 Moläquiv. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), beobachtet man eine Verbreiterung der Satellitensignale (Abb. 1b). Temperaturerniedrigung dieser Probe führt zu weiterer Verbreiterung (-48°C , Abb. 1c) und Koaleszenz (-61°C , Abb. 1d). Eine ähnliche Sequenz tritt bei konstanter Temperatur mit zunehmender HMPT-, Dimethylformamid-(DMF-) oder Lithiumchlorid-Konzentration auf. Ein Spektrum wie in Abbildung 1d wird z.B. mit 0.54 Moläquiv. LiCl in THF bei 26°C erhalten.

Daß das Verschwinden der Satellitensignale mit zunehmender Konzentration von Donor-Solvans^[3] oder LiCl sowie bei Temperaturerniedrigung auf zunehmender Verschiebung des Gleichgewichts ($1 \rightleftharpoons 2$) zugunsten (geringer Konzentrationen) des Ionenpaares (2) und damit auf einem *intermolekularen* Substituentenaustausch beruht, ist in Einklang mit bekannten Ionenpaareffekten^[4] und wird durch die Ergebnisse beim Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (3) bestens bestätigt.



Während (3) in Lösungsmitteln geringer Donizität^[3] ebenfalls als olefinische η^1 -Verbindung mit rascher *intramolekularer* Substituentenwanderung vorliegt ($3' \rightleftharpoons 3$)^[5], verursachen DMF, HMPT und Dimethylsulfoxid (DMSO) eine deutliche Signalverschiebung der Ringprotonen aus dem Olefinbereich in denjenigen des [9]Annulenions^[6] (siehe Tabelle 1). Dies

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von (3) in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donizität; δ -Werte gegen TMS bei 37°C .

Lösungsmittel	Donizität [3]	Ring-H (δ -Werte)	$J(^{117,119}\text{Sn} - \text{C} - ^1\text{H})$ [Hz]
CDCl ₃	—	5.33	51
THF	20	5.35	51
DME	≈ 24	5.33	55
DMF	26.6	6.42	62
DMSO	29.8	6.72	65
HMPT	38.8	6.70	71

ist dadurch bedingt, daß das Gleichgewicht ($3 \rightleftharpoons 4$) wegen der leichteren Ionisierung des Neunringderivats (3) weiter auf der Seite des Ionenpaares liegt als bei ($1 \rightleftharpoons 2$)^[7]. Dementsprechend tritt eine Valenzisomerisierung zu Dihydroindenen, wie bei Cyclononatetraenen [z.B. (3)^[5]] üblich, nicht mehr auf. Parallel zur Gleichgewichtsverschiebung ($3 \rightleftharpoons 4$) nehmen auch die Kopplungskonstanten $J(^{117,119}\text{Sn} - \text{C} - ^1\text{H})$ zu. Ursache dafür sollte die stärkere Komplexierung von (4) durch die genannten Donor-Moleküle sein^[1c, 8].

Im Gemisch DME:DMF = 2:1 erreicht man etwa gleiche Population von (3) und (4), so daß die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts ermittelt werden kann. Dem Befund, daß bei Raumtemperatur (3) vorliegt und bei -40°C (4) überwiegt, entspricht eine Reaktionsenthalpie $\Delta H^\circ = -8.8$ [kcal · mol⁻¹] und eine Reaktionsenthalpie $\Delta S^\circ = -32$ [cal K⁻¹ mol⁻¹] für die Umwandlung ($3 \rightarrow 4$), wobei insbesondere der Entropieterm die Solvatation des Ionenpaares belegt. Da im gesamten Temperaturbereich nur Mittelwertspektren registriert wurden, muß das Gleichgewicht ($3 \rightleftharpoons 4$) mobil sein ($\Delta G^\circ_{-40^\circ\text{C}} \leq 10$ [kcal · mol⁻¹]). Zugabe von 1 Moläquiv. LiCl zu einer 0.4 M Lösung von (3) in THF führt zu ähnlichem Verhalten: Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das dynamische Gleichgewicht ($3 \rightleftharpoons 4$) reversibel auf die Seite des Ionenpaares (4).

(1) und (3) sind somit Beispiele dafür, daß kovalente Trimethylstannylverbindungen durch geeignete Lösungsmittel in Ionenpaare (2) bzw. (4) mit anderem Reaktionsverhalten als (1) und (3) umgewandelt werden können^[9].

Eingegangen am 4. Dezember 1978 [Z 152]

[1] a) H. P. Fritz, C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 4, 313 (1965); Zusammenfassungen: b) F. A. Cotton in F. A. Cotton, L. M. Jackman: Dynamic Nuclear Resonance Spectroscopy. Academic Press, New York 1975, S. 377; c) V. S. Petrosyan, Prog. NMR Spectrosc. 11, 115 (1977).

[2] a) Unterhalb -70°C beobachtet man Linienerweiterung, und bei $\approx -105^\circ\text{C}$ verschwinden die Satelliten unter dem Signal bei $\delta = 5.92$ [2b-d]. Bei -150°C tritt eine neue Aufspaltung in ein AA'BB'X'-Spektrum mit Signalen um $\delta = 6.5$ und bei $\delta = 4.25$ ein [2b]; b) A. V. Kisin, V. A. Korenevsky, N. M. Sergeev, Y. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 34, 93 (1972); c) A. Davison, P. E. Rakita, J. Am. Chem. Soc. 90, 4497 (1968); d) R. B. Larabee, J. Organomet. Chem. 74, 313 (1974).

[3] V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer, Wien 1968.

[4] a) M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Wiley, New York, Vol. I, 1972, Vol. II, 1974; b) G. Boche, F. Heidenhain, Angew. Chem. 90, 290 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 283 (1978); c) J. Am. Chem. Soc. 101, im Druck.

[5] G. Boche, F. Heidenhain, J. Organomet. Chem. 121, C 49 (1976).

[6] T. J. Katz, P. J. Garratt, J. Am. Chem. Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964); E. A. Lalancette, R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963); 87, 1941 (1965).

[7] pk.-Messungen an Cyclopentadien und Cyclononatetraen zeigen dieselbe Tendenz [6].

[8] a) V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, V. I. Bakhmutov, A. B. Permin, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 72, 71 (1974); b) V. S. Petrosyan, O. A. Reutov, Pure Appl. Chem. 37, 147 (1974).

[9] Siehe auch a) I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 155, 31 (1978); b) I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, A. Z. Malhasyan, A. A. Solovyanov, E. U. Behly, O. A. Reutov, Zh. Org. Khim. 10, 678 (1974); c) I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, V. A. Khutoryanskii, O. A. Reutov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 1674.