

# Schwefel/Alkalimetallhydroxid/Dimethylsulfoxid – ein neues „Reagens“ zur Synthese organischer Schwefelverbindungen<sup>[1]</sup>

Von Andrzej Jończyk<sup>[\*]</sup>

Elementarer Schwefel schiebt sich leicht in C—M-Bindungen (M = Li, Na, MgX) unter Bildung von Thiolaten C—S<sup>—</sup>M<sup>+</sup> ein, die sich mit Säuren, Alkyl- oder Acylhalogeniden in Thiole, Thioether bzw. Thioester umwandeln lassen<sup>[2]</sup>.  $\alpha$ -Alkylthio-substituierte Nitrile, Ester, Ketone usw. werden jedoch aus den Carbanionen dieser CH-Säuren mit Disulfiden, Sulfenamiden, Sulfenylhalogeniden oder Thiocyanaten hergestellt<sup>[3]</sup>. Wir prüften an alkalierten Phenylacetonitrilen (1), ob sich  $\alpha$ -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)<sup>[4]</sup> zu  $\alpha$ -Alkylthioverbindungen (2) reagieren<sup>[5]</sup>; 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.

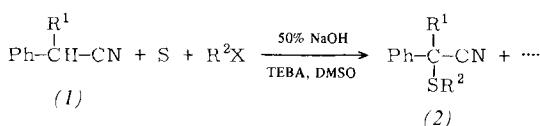
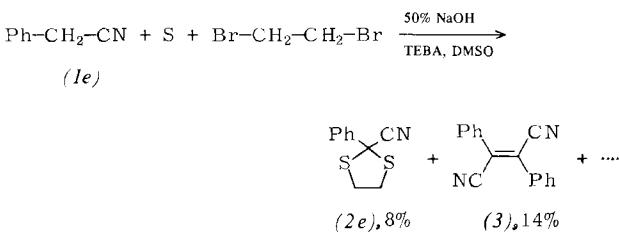


Tabelle 1. Synthese von  $\alpha$ -Alkylthio)nitrilen (2) mit dem S/NaOH/DMSO-„Reagens“.

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

[a] Außerdem entstehen u. a. 21 % Ph<sub>2</sub>C(CN)—C(CN)Ph<sub>2</sub>. [b] F<sub>p</sub> = 52–54 °C (53–54 °C [5c]).

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



Bei den Reaktionen zwischen Nitrilen (1), Schwefel und Alkylhalogeniden entstanden auch Polysulfide R<sup>2</sup>S<sub>n</sub>R<sup>2</sup> (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).

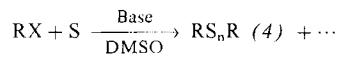


Tabelle 2. Synthese von Oligosulfiden (4). Alle Reaktionen werden zweistufig ausgeführt: I: Herstellung des S/NaOH/DMSO-„Reagens“, II: dessen Reaktion mit RX.

RX	Base	Produkt	Ausb. [%]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	50proz. NaOH aq	(4a), n=2	28 [a]
		(4a), n=3	34 [a]
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	NaOH fest	(4a), n=2	56 [b, c]
	NaOH fest	(4a), n=1	12 [a, d]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	NaOH fest	(4a), n=2	35 [a, d]
	NaOH fest	(4b), n=2	43 [b, e]
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	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 MgSO<sub>4</sub> 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<sub>p</sub> = 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. Talalaeva: 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<sup>[\*]</sup>

Das auf der NMR-Zeitskala dynamische Verhalten von  $\eta^1$ -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  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*] Dr. A. Jończyk

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