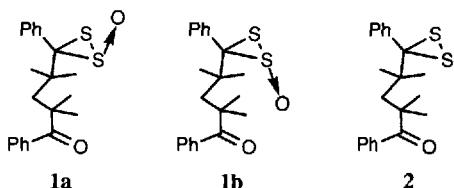


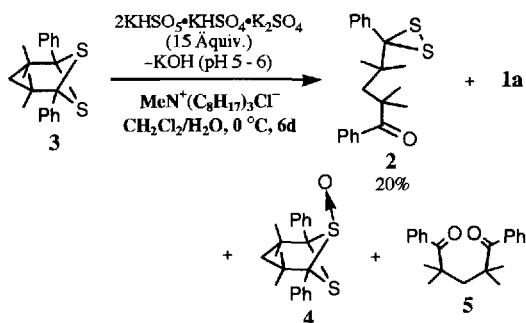
Das erste isolierbare Dithiiran durch Oxidation eines Dithietans

Akihiko Ishii, Toru Akazawa, Teruo Maruta,
Juzo Nakayama*, Masamatsu Hoshino und
Motoo Shiro

Die kleinsten cyclischen Disulfide, die Dithiirane, sind als Isomere von Thiocarbonyl-*S*-sulfiden (Thiosulfinen) und Dithioestern von Interesse^[1, 2]. Sie weisen nicht nur große Winkelspannungen auf, sondern wegen des Diederwinkels von 0° auch eine erhebliche abstoßende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren^[3]. Deshalb wurden bisher zwar einige Dithiirane als schwer faßbare Zwischenstufen diskutiert, doch konnten sie weder direkt noch in oxidiertter Form – mit Ausnahme von **1**^[4] – trotz intensiver Bemühungen^[1] isoliert werden. Die Sauerstoffanaloga, die Dioxirane, dagegen sind bekannt und werden als Oxidationsmittel eingesetzt, auch wenn sie aus ähnlichen Gründen nicht besonders stabil sind^[5]. Wir berichten nun über die Synthese des ersten isolierbaren *nichtoxidierten* Dithiirans **2** durch Oxidation des bicyclischen 1,3-Dithietans **3**^[6] mit Kaliumperoxomonosulfat (OXONE (Aldrich), 2 KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄)^[7, 8] und dessen chemische Eigenschaften, z.B. die thermische Isomerisierung zum entsprechenden Thiocarbonyl-*S*-sulfid.

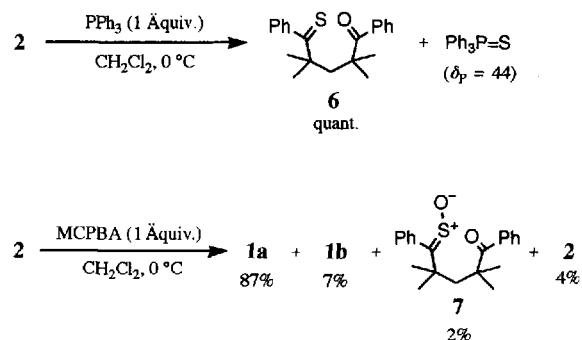


Das bicyclische 1,3-Dithietan **3** wurde mit OXONE und einer katalytischen Menge $[\text{MeN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]\text{Cl}$ bei pH 5–6 umgesetzt und ergab **2** in 20% Ausbeute^[19] (Schema 1). **2** ist eine orangefarbene, kristalline Substanz.



Schema 1. Synthese des Dithiirans **2**.

farbene, kristalline Verbindung, die bei Raumtemperatur an Luft stabil ist, jedoch bei Erwärmung auf 68–75 °C in einem Kapillarröhrchen in das Thioketon **6**^[10] (siehe Schema 2) und elementaren Schwefel zerfällt. Die Struktur von **2** wurde spektroskopisch und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse



Schema 2. Reaktionen des Dithiirans **2**.

(Abb. 1) abgesichert^[11]. Im UV/VIS-Spektrum liegt das längstwellige Absorptionsmaximum bei 452 nm. Diese Absorption entspricht dem ersten elektronischen Übergang ($n_n \rightarrow (S-S, S-C)-\sigma^*$, 422 nm) in der Dithiiran-Stamverbindung, der von Snyder und Carlsen mit der CNDO/S-CI-Methode berechnet wurde^[3a]. Die

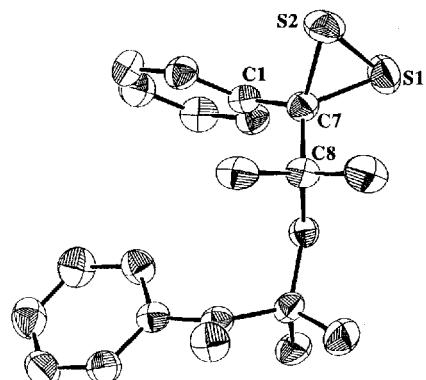


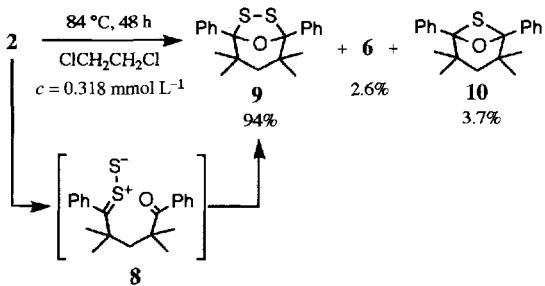
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Dithiirans **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-S2 2.073(2), S1-C7 1.821(2), S2-C7 1.814(3), C1-C7 1.515(3), C7-C8 1.566(3); S2-S1-C7 55.07(8), S1-S2-C7 55.37(8), S1-C7-S2 69.55(9), S1-C7-C1 113.1(2), S1-C7-C8 117.0(2), S2-C7-C1 113.2(2), S2-C7-C8 118.0(2), C1-C7-C8 117.2(2).

Röntgenstrukturanalyse von **2** ließ keine ungewöhnlichen Bindungslängen oder -winkel erkennen. Die S-S-Bindungslänge von 2.073 Å entspricht dem Mittelwert (2.070 Å)^[12] für S-S-Bindungen bei Disulfiden, in denen die Diederwinkel zwischen zwei C-S-Bindungen 0–20° betragen, und die C-S-Bindungslängen (1.821 und 1.814 Å) sind denen des Stamm-Dithiirans sehr ähnlich (1.815 Å)^[13].

2 ist gegenüber Säuren wie *para*-Toluolsulfonsäure, nicht jedoch gegenüber Nucleophilen wie Aminen und Phosphanen inert. In Gegenwart von Triethylamin oder Triphenylphosphan wird **2** schnell und quantitativ zum Thioxeton **6** umgesetzt. Die Oxidation von **2** mit einer äquimolaren Menge MCPBA (*meta*-Chlorperbenzoësäure) ergab die entsprechenden Sulfoxide **1a**, **b** und geringe Mengen an Sulfin **7**^[4] (Schema 2).

Wir untersuchten dann die thermische Isomerisierung von **2** zum entsprechenden Thiocarbonyl-*S*-sulfid oder Dithioester. Eine verdünnte Lösung von **2** in 1,2-Dichlorethan ($0.318 \text{ mmol L}^{-1}$) wurde dazu 48 h auf 84°C erwärmt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstands ergab, daß als Hauptprodukt das bicyclische 1,3,4-Oxadithiolan **9**^[10] und daneben **6** sowie das 1,3-Oxathietan **10** gebildet worden waren. Die Bildung von **9** kann am einfachsten mit der Isomerisierung von **2** zum Thiocarbonyl-*S*-sulfid **8** und der nachfolgenden intramolekularen 1,3-Dipolaren Cycloaddition zwischen der Thiocarbonyl-*S*-sulfid- und der

[*] Prof. Dr. J. Nakayama, Dr. A. Ishii, T. Akazawa, T. Maruta,
 Prof. Dr. M. Hoshino
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
 Urawa, Saitama 338 (Japan)
 Telefax: Int. + 48/858-3698
 Dr. M. Shiro
 Rigaku Corporation (Japan)



Carbonyleinheit erklärt werden. Interessanterweise sinkt die Ausbeute an **9** drastisch auf 27% und steigen die Ausbeuten an **6** und **10** auf 51 bzw. 22%, wenn die Thermolyse von **2** in siedendem Benzol (0.290 mmol L⁻¹) durchgeführt wird. Dieser Einfluß der Lösungsmittelpolarität kann auf den polaren Charakter der Thiocarbonyl-S-sulfidgruppe zurückgeführt werden. Ein Versuch, **8** durch intermolekulare Cycloaddition mit Acetylen-dicarbonsäuredimethylester abzufangen, war nicht erfolgreich.

Thiocarbonyl-S-sulfide sollten weniger stabil als die entsprechenden Dithiirane sein^[3b]. Die Triebkraft der thermischen Isomerisierung von **2** zu **9** ist vermutlich die schnelle intramolekulare Ringschlußreaktion, die zum thermodynamisch wesentlich stabileren **9** führt, auch wenn die Gleichgewichtskonzentration von **8** sehr klein ist. Eine Isomerisierung von **2** zum entsprechenden Dithioester wurde nicht beobachtet.

Experimentelles

2: Eine Lösung von **3** (681 mg, 2 mmol) in CH₂Cl₂ (500 mL) wurde mit einer wäßrigen Lösung (180 mL) von OXONE (18.4 g, 30 mmol), deren pH-Wert mit 1 M KOH auf 5–6 eingestellt worden war, und einer katalytischen Menge [MeN(C₈H₁₇)₃]Cl 6 d lang bei 0 °C intensiv gerührt. Während der Reaktion wurde der pH-Wert der wäßrigen Phase durch ein- oder zweimalige Zugabe von 1 M KOH (2–3 mL) pro Tag auf 5–6 gehalten. Die orangefarbene organische Phase wurde abgetrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und im Vakuum bei 0 °C eingeengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (2–3 mL) gelöst und die Lösung mit Hexan verdünnt. Im Kühlschrank kristallisierten zunächst weiße Kristalle der Nebenprodukte aus, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde dann noch weitere 2 d im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich orange Kristalle bildeten. Diese wurden abfiltriert und durch Mitteldruckflüssigkeitschromato-

graphie (Kieselgel, CH₂Cl₂) gereinigt: 146 mg **2** (20%). Die Ausbeuten an Nebenprodukten, dem Dithiiranoxid **1a**, dem Sulfoxid **4** und der Dicarbonylverbindung **5**, wurden nicht bestimmt.

Eingegangen am 8. November 1993 [Z 6484]

- [1] A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 739; A. Senning, *Sulfur Lett.* **1986**, *4*, 213; *ibid.* **1990**, *11*, 83; G. W. Kutney, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 333.
- [2] R. Huisgen, J. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 902.
- [3] a) J. P. Snyder, L. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2931; b) S. P. So, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1986**, *148*, 153; c) R. M. Wilson, D. N. Buchanan, J. E. Davis, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *3919*, zit. Lit.
- [4] A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4914.
- [5] R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187; W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205; J. O. Edwards, R. H. Pater, R. Curci, F. DiFuria, *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 63.
- [6] A. Ishii, J. Nakayama, M.-X. Ding, N. Kotaka, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2421.
- [7] Zur Oxidation von Sulfiden mit OXONE siehe R. J. Kennedy, A. Stock, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1901; B. M. Trost, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1287.
- [8] Versuche, **2** durch Desoxygenierung von **1** mit Phenylsilan herzustellen, waren erfolglos.
- [9] Der Mechanismus der Bildung von **2** ist nicht geklärt. Ein Mechanismus analog dem der Bildung von **1a**, **b** ist denkbar [4].
- [10] A. Ishii, M.-X. Ding, J. Nakayama, M. Hoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 7.
- [11] Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.11 (s, 6H), 1.33 (s, 6H) 2.25 (s, 2H), 7.21 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.27 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.32–7.36 (m, 4H), 7.43 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 7.9 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 26.3 (CH₃), 29.2 (CH₃), 42.6 (C), 48.5 (C), 50.1 (CH₂), 80.6 (S-C-S), 126.5 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.9 (CH), 132.1 (CH), 138.7 (C), 141.2 (C), 208.5 (C=O); IR (KBr): ν = 1669 cm⁻¹ (C=O); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 452 nm (104). Kristallstrukturdaten für **2**: triklin, Raumgruppe PT; a = 9.927(5), b = 10.593(10), c = 9.810(6) Å, α = 108.22(5), β = 108.29(4), γ = 90.64(7)°, V = 923(1) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.282 g cm⁻³, μ(Cu_{Kα}) = 25.83 cm⁻¹. – Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR88), Verfeinerung mit einer Voilmatrix-Kleinste-Quadrat-Methode mit 2284 Reflexen, R = 0.047, R_w = 0.071. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [13] K. Okiya, C. Hirose, D. G. Lister, J. Sheridan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 111.

Was leistet ein Gutachtersystem?

Regelmäßige Leser der „Angewandten“ wissen es längst: Dr. Hans-Dieter Daniel hat sich mit dieser Frage am Beispiel der *Angewandten Chemie* auseinandergesetzt. Nachdem erste Ergebnisse in der Rubrik „Techniken, Tips und Trends“ vorgestellt worden waren (siehe Heft 9/90 und Heft 4/91) und inzwischen eine Zuschrift zum gleichen Thema erschienen ist (Heft 2/93), gibt es nun die vollständige Auswertung der Daniel-Analyse in Buchform: „The Guardians of Science: Fairness and Reliability in Peer Review“ von H.-D. Daniel mit einem Vorwort von H. Nöth (VCH, Weinheim, 1993, ISBN 3-527-29041-9, DM 78.–).