

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

WEITERE SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL EINES ARYLSULFONYLACETYLENS

Leopold Horner^a; Hans Lindel^a

^a Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Lindel, Hans(1984) 'WEITERE SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL EINES ARYLSULFONYLACETYLENS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 2, 165 — 168

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077625

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077625>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

WEITERE SELEKTIVITÄTSSTUDIEN AM BEISPIEL EINES ARYLSULFONYLACETYLENS

LEOPOLD HORNER und HANS LINDEL¹

*Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz*

(Received February 28, 1984)

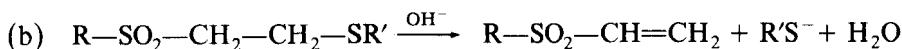
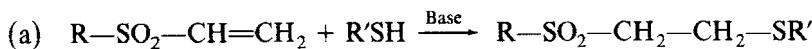
With 1-(phenylsulfonyl)propyne-(1) **1** as a model compound, we have investigated the competition reactions with RSH, RNH₂ and ROH (R = n-Bu). With RSH and RNH₂, the cis-trans-isomeric olefins **2** to **5** are formed. ROH does not react under these conditions. The compounds **6** and **7** are obtained only with ROH as the alcoholate.

The reactivity of **1** with nucleophiles is increased in comparison to phenylvinyl sulfone; the selectivity of **1** is, however, decreased. The difference in reactivity of **1** and phenylvinyl sulfone corresponds to ca. 10 : 1.

Mit 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) **1** als Modellverbindung haben wir die konkurrierenden Umsetzungen mit RSH, RNH₂ und ROH (R = n-Bu) studiert. Mit RSH und RNH₂ entstehen die cis-trans-isomeren Olefine **2** bis **5**, ROH reagiert unter diesen Bedingungen nicht. ROH tritt nur als Alkoholat mit **1** zu den Verbindungen **6** und **7** zusammen.

Die Reaktivität von **1** gegenüber Nucleophilen ist im Vergleich zu Phenylvinylsulfon gesteigert, die Selektivität von **1** ist aber vermindert. Der Reaktivitätsunterschied von **1** und Phenyl-vinylsulfon ist etwa 10 : 1.

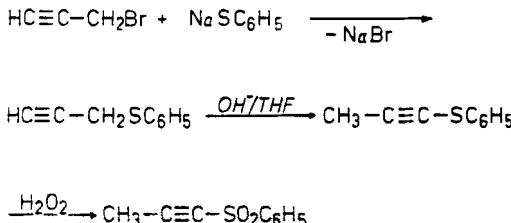
In einer Reihe von Veröffentlichungen haben wir gezeigt,^{2,3} daß Vinylsulfone in hohem Maße SH-selektiv sind und sich hervorragend als Schutzgruppen für die SH-Funktion eignen. Sowohl die Anlagerungsreaktion nach (a) als auch die Eliminierungsreaktion nach (b) kann durch die Art des Restes R gesteuert werden:



In der vorliegenden Veröffentlichung berichten wir über die Chemie einiger Arylsulfonylacetylene $\text{ArSO}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$. Da die C—C-Dreifachbindung im Vergleich zur C—C-Doppelbindung leichter mit Nucleophilen reagiert, wurde bei den Arylsulfonylacetylenen mit einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit gerechnet. Da Phenylsulfonylacetylen zu instabil ist, haben wir 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) **1** als Modellverbindung gewählt. **1** ist auf folgendem, bereits bekannten Weg zugänglich (Schema 1):⁴

Stirling⁴ hatte bereits die Umsetzung von **1** mit Thiophenol untersucht und hierbei die cis-Additionsverbindung erhalten, die sich unter Mitwirkung von Natriummethylat in die trans-Verbindung umlagert. Beide Befunde konnten wir durch ¹H-NMR-Spektroskopie und HPLC bestätigen.

Lagert man jedoch aliphatische Nucleophile, z.B. *n*-Butylmercaptan, *n*-Butylamin und *n*-Butylalkohol an **1** an, so gilt diese Regel nicht mehr; es entsteht immer ein cis-trans-Gemisch (**2** und **3**, **4** und **5**; Schema 2).

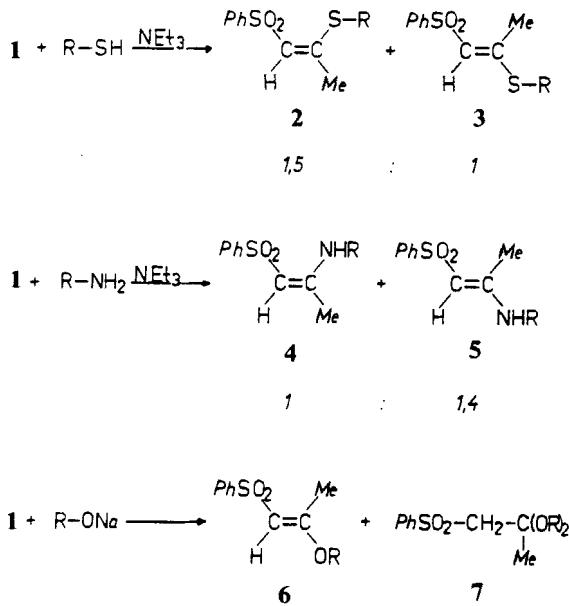


SCHHEMA 1 Herstellung von 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) 1.

n-Butanol reagiert in Gegenwart von Triethylamin nicht mit **1**. Die Reaktion tritt jedoch mit Natriumbutanolat ein, wobei sich nicht nur die Additionsverbindung **6**, sondern auch die Zweifachadditionsverbindung **7** bildet. Eine zweifache Addition an **1** wird beim Butylmercaptan und Butylamin nicht beobachtet.

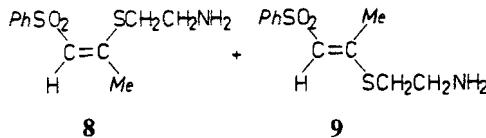
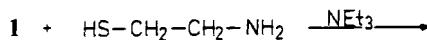
Das Isomerenverhältnis 2/3 und 4/5 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und durch HPLC bestimmt. Zur weiteren Absicherung der Zuordnung wurden die Isomeren durch Säulenchromatographie getrennt.

Da *n*-Butanol unter den Versuchsbedingungen nicht mit **1** reagiert, haben wir nur *n*-Butylamin und *n*-Butylmercaptan im Konkurrenzversuch verglichen. Im Gegensatz zum Phenyl-vinylsulfon, das praktisch ausschließlich mit dem Mercaptan reagiert, entsteht aus **1**, *n*-Butylamin und *n*-Butylmercaptan 1:1:1 wohl bevorzugt



$R = n\text{-C}_4\text{H}_9$

SCHEMA 2 Umsetzung von 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) 1 mit aliphatischen Nucleophilen.

SCHEMA 3 Umsetzung von 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) **1** mit Cysteamin.

das Gemisch der Isomeren **2** und **3**, aber auch die Amin-Addukte **4** und **5**. Für das Verhältnis **2** + **3**/**4** + **5** wird dünnenschicht- und säulenchromatographisch ein Verhältnis von 10 : 1 gefunden. Ein gleichartiges Verhalten wird auch beim Cysteamin beobachtet. Hauptprodukt ist das Gemisch der cis-trans-Isomeren **8** und **9** mit Schwefel als Verknüpfungsstelle. In untergeordnetem Maße reagiert aber auch die Aminogruppe (Schema 3).

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die gesteigerte Reaktivität der aktivierte C—C-Dreifachbindung in **1** vermindert die Selektivität gegenüber der SH-Funktion. Die gesteigerte Additionsbereitschaft von **1** im Vergleich zu Phenyl-vinylsulfon kann durch einen einfachen Versuch belegt werden: Setzt man unter Konkurrenzbedingungen **1**, Phenyl-vinylsulfon und *n*-Butylmercaptopan im Verhältnis 1 : 1 : 1 um, dann zeigt bereits das Dünnschichtchromatogramm, daß sich **1** ungleich schneller als Phenyl-vinylsulfon mit *n*-BuSH umsetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung liegen die von **1** abgeleiteten Additionsverbindungen **2** und **3** und die Additionsverbindung mit Phenyl-vinylsulfon im Verhältnis 9 : 1 vor.

EXPERIMENTELLER TEIL

*Konkurrenzreaktionen von 1-(Phenylsulfonyl)-propin-(1) **1** mit *n*-Butylmercaptopan und *n*-Butylamin.* Zur Lösung von 2 g (11 mmol) der Verbindung **1** in 20 ml Methanol tropft man unter Stickstoff bei Raumtemperatur eine Mischung von 990 mg (11 mmol) *n*-Butylmercaptopan, 800 mg (11 mmol) *n*-Butylamin und 1.11 g (11 mmol) Triethylamin in 20 ml Methanol. Im Dünnschichtchromatogramm erkennt man, daß beide Nucleophile reagiert haben. Das Reaktionsgemisch wird vom Lösungsmittel befreit und die Produkte durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, 40% Petrolether in Ether, 0.5 bar) getrennt. Man erhält 1.06 g (35%) cis-1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylthio)-propen-(1) **2** und 0.5 g (17%) trans-1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylthio)-propen-(1) **3** sowie 0.15 g der isomeren 1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylamino)-propene **4** + **5**; dieses Isomerengemisch wurde nicht weiter aufgetrennt.

*Reaktion von **1** mit Cysteamin.* Zur Lösung von 4 g (22 mmol) der Verbindung **1** in 50 ml Methanol tropft man unter N_2 eine Lösung von 2.52 g (22 mmol) Cysteaminhydrochlorid und 2.7 g (26 mmol) Triethylamin in 20 ml Methanol zu. Nach 30 min ist dünnenschichtchromatographisch die Verbindung **1** verschwunden; mit Ellmans Reagenz sind noch 1–5% der SH-Gruppen nachweisbar. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen wird über eine Säule (Kieselgel, Methanol) chromatographiert. Farbloses Öl, 4 g, 80%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.9–7.5 (m, 5 H, C_6H_5); 5.1 (s, 1 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (cis)); 4.6 (s, 1 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (trans)); 3.5 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{N}-$); 2.9 (t, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.1 (s, 3 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ (trans)); 1.9 (s, 3 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ (cis)).

*Konkurrenzreaktion von **1** und Phenyl-vinylsulfon um *n*-Butylmercaptopan.* Zur Lösung von 1.8 g (10 mmol) **1** und 1.68 g (10 mmol) Phenyl-vinylsulfon sowie 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 50 ml Methanol tropft man unter N_2 die Lösung von 900 mg (10 mmol) *n*-Butylmercaptopan in 20 ml Methanol. Dünnschichtchromatographisch erkennt an, daß bevorzugt **1** und nur in geringem Maße Phenyl-vinylsulfon reagiert

hat. Der Rückstand der Reaktionslösung wird über eine Säule (Kieselgel, Petrolether-Essigester 5:1) chromatographiert. Man erhält 2.16 g (80%) des Isomerengemisches **2** und **3** und 0.23 g (9%) $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SBu}$. Dies entspricht einem Produktverhältnis von 9:1.

Herstellung der Additionsverbindungen **2** bis **7**

1-(Phenylsulfonyl)-2-(n-butylthio)-propen-(1) **2 und **3**.** Zur Lösung von 2 g (11 mmol) der Verbindung **1** und 0.1 g (1 mmol) Triethylamin in 20 ml Methanol tropft man unter Stickstoff bei Raumtemperatur die Lösung von 1 g (11 mmol) *n*-Butylmercaptan in 20 ml Methanol. Der Abdampfrückstand wird fraktioniert. Farbloses Öl, Sdp. $0.01\ 168^\circ\text{C}$, 2.4 g, 80%. Das Destillat erstarrt, Schmp. $60\text{--}62^\circ\text{C}$. Nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind die beiden Isomeren im Verhältnis *cis*:*trans* = 1.5:1 entstanden. IR (KBr): 3050 cm^{-1} : Aromat; 2970–2880 cm^{-1} : Alkyl; 1570 cm^{-1} : Olefin und Aromat; 1450 cm^{-1} : Alkyl; 1310 und 1150 cm^{-1} : $-\text{SO}_2-$; 1090, 830, 750 und 690 cm^{-1} : Olefin und Aromat. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (270.41): Ber.: C, 57.74; H, 6.71. Gef.: C, 57.33; H, 6.54.

Die Trennung der Isomeren gelingt chromatographisch über eine Säule (Kieselgel) mit 38% Petrolether in Ether oder 25% Essigester in Petrolether als Laufmittel; die Chromatographie wird unter einem Druck von ca. 0.5 bar (Flash-Chromatographie) durchgeführt. Man erhält so:

(a) *cis*-1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylthio)-propen-(1) **2**, Ausb. 1.3 g, Schmp. $87\text{--}88^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.3–7.8 (m, 5 H, C_6H_5); 6.5 (s, 1 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 2.9 (t, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$); 2.25 (s, 3 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.6–0.9 (m, 7 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (270.41): Ber.: C, 57.74; H, 6.71. Gef.: C, 57.69; H, 6.65.

(b) *trans*-1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylthio)-propen-(1) **3**, Ausb. 0.85 g, Schmp. 68°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.3–7.8 (m, 5 H, C_6H_5); 6.2 (s, 1 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 2.9 (t, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$); 2.45 (s, 3 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.7–1.0 (m, 7 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butylamino)-propen-(1) **4 und **5**.** Zur Lösung von 2 g (11 mmol) der Verbindung **1** und 0.1 g (1 mmol) Triethylamin in 25 ml Methanol tropft man die Lösung von 813 mg (11 mmol) *n*-Butylamin in 25 ml Methanol zu. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. $101\text{--}102^\circ\text{C}$, 2.37 g, 85%. Die *cis*/*trans*-Isomeren liegen hierbei im Verhältnis *cis*:*trans* = 1:1.4 vor, wie die Auswertung der Integrationsverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt. Auf eine Trennung der Isomeren wurde in diesem Fall verzichtet. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.0 (m, 5 H, C_6H_5); 5.2 (s, 1 H, *cis*- $\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 4.75 (s, 1 H, *trans*- $\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 3.3 (m, 2 H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 2.2 (s, 3 H, *cis*- $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.95 (s, 3 H, *trans*- $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.6–1.0 (m, 8 H, $-\text{NH}-$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). IR (KBr): 3300 cm^{-1} : $-\text{NH}-$; 3060 cm^{-1} : Aromat; 2970–2860 cm^{-1} : Alkyl; 1580 cm^{-1} : Aromat; 1530 cm^{-1} : $\text{C}-\text{NH}-$; 1470 cm^{-1} : Alkyl; 1270 und 1120 cm^{-1} : $-\text{SO}_2-$; 1070 cm^{-1} : $\text{C}-\text{N}$; 980, 810, 750 und 700 cm^{-1} : Olefin und Aromat. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (253.36): Ber.: C, 61.63; H, 7.56; N, 5.53. Gef.: C, 61.54; H, 7.69; N, 5.72.

trans-1-(Phenylsulfonyl)-2-(*n*-butoxy)-propen-(1) **6** und **1-(Phenylsulfonyl)-2,2-di(*n*-butoxy)-propan **7**.** Zu einer Lösung von 253 mg (11 mmol) Natrium in 20 ml *n*-Butanol tropft man die Lösung von 2 g (11 mmol) der Verbindung **1** in 20 ml *n*-Butanol. Nach 30 min wird eingeeignet und über eine Säule (Kieselgel, 13% Essigester in Petrolether) chromatographiert; 0.87 g der Verbindung **6**, farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.0–7.5 (m, 5 H, C_6H_5); 5.5 (s, 1 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$); 3.7 (t, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 2.2 (s, 3 H, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.8–0.9 (m, 7 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (254.35): Ber.: C, 61.39; H, 7.17. Gef.: C, 62.44; H, 7.44.

1.13 g der Verbindung **7**, farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.0–7.6 (m, 5 H, C_6H_5); 3.5 (s, 2 H, $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$); 3.2 (t, 4 H, 2 x $-\text{O}-\text{CH}_2-$); 1.6 (s, 3 H, $-\text{C}-\text{CH}_3$); 1.4–0.8 (m, 14 H, 2 x $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$ (328.47): Ber.: C, 62.16; H, 8.59. Gef.: C, 63.26; H, 8.90.

DANK

Der Fraunhofer Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. Auszug aus der Dissertation H. Lindel, Universität Mainz (1983).
2. L. Horner und H. Lindel, *Phosphorus and Sulfur*, **15**, 1 (1983).
3. L. Horner und H. Lindel, 3 Manuskripte eingesandt bei Liebigs *Ann. Chem.*, z.Zt., in Druck.
4. C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5856.