

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>

REAKTION VON 2-ARYLMERCAPTO-ETHYLHALOGENIDEN MIT MAGNESIUM BZW. ALKALICYANIDEN

Gerhard Salbeck^a

^a Hoechst AG, Frankfurt (Main)

To cite this Article Salbeck, Gerhard(1982) 'REAKTION VON 2-ARYLMERCAPTO-ETHYLHALOGENIDEN MIT MAGNESIUM BZW. ALKALICYANIDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 13: 2, 165 — 168

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081174

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081174>

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.

REAKTION VON 2-ARYLMERCAPTO-ETHYLHALOGENIDEN MIT MAGNESIUM BZW. ALKALICYANIDEN*

GERHARD SALBECK

Hoechst AG, D-6230 Frankfurt (Main) 80

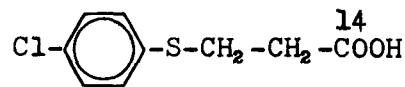
(Received January 29, 1982)

By reaction of 2-arylmercaptoethylhalogenides with magnesium the main reaction products are 1,2-bis-arylmercapto-ethanes. The same products are obtained in nearly quantitative yield by reaction of 2-arylmercaptoethylhalogenides with alkalicyanides. 2-arylmercaptopropionitrils can not be synthesized according to the procedure described.

Die Umsetzung von 2-Arylmercaptoethylhalogeniden mit Magnesium liefert 1,2-Bis-arylmercapto-ethane als Hauptprodukte. Dieselben Produkte erhält man auch in fast quantitativer Ausbeute durch Reaktion von 2-Arylmercapto-ethylhalogeniden mit Alkalicyaniden. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen sind 2-Arylmercaptopropionitrile nicht herstellbar.

1. EINLEITUNG

Bei der Synthese von ^{14}C -markierter 3-(4-Chlorphenylmercapto)-propionsäure **1**



1

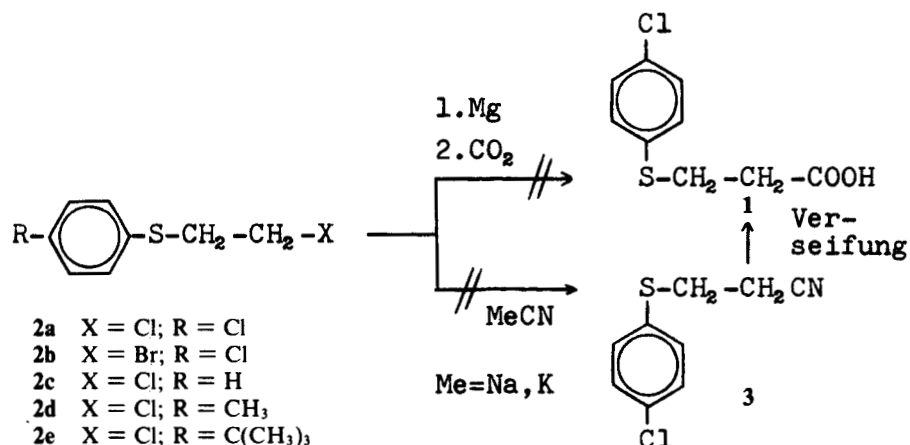
stellte sich die Frage, ob es möglich ist, die Markierung am C-Atom 1 mit Hilfe von gut zugänglichen ^{14}C -Bausteinen einzuführen. Abweichend von den in der Literatur¹ beschriebenen Synthesen für nichtmarkierte **1** wurden die im Reaktionsschema 1 dargestellten Synthesemöglichkeiten in Betracht gezogen.

Die im Reaktionsschema 1 skizzierten Synthesen, die mit nichtmarkiertem Material durchgeführt wurden, führten nicht zum Ziel. Ueber die Umsetzung von **2** mit Magnesium bzw. mit Natriumcyanid (Kaliumcyanid) soll hier berichtet werden.

2. UMSETZUNG VON **2** MIT MAGNESIUM

Die Ausgangsverbindungen **2** sind leicht zugänglich.² Sie reagieren glatt mit Magnesium unter Grignardbedingungen in Tetrahydrofuran. Nach der Zugabe von Kohlendioxid und Aufarbeitung erhält man aber nicht **1**, sondern 1,2-Bis(4-chlorphenylmercapto)-ethan **4a**.

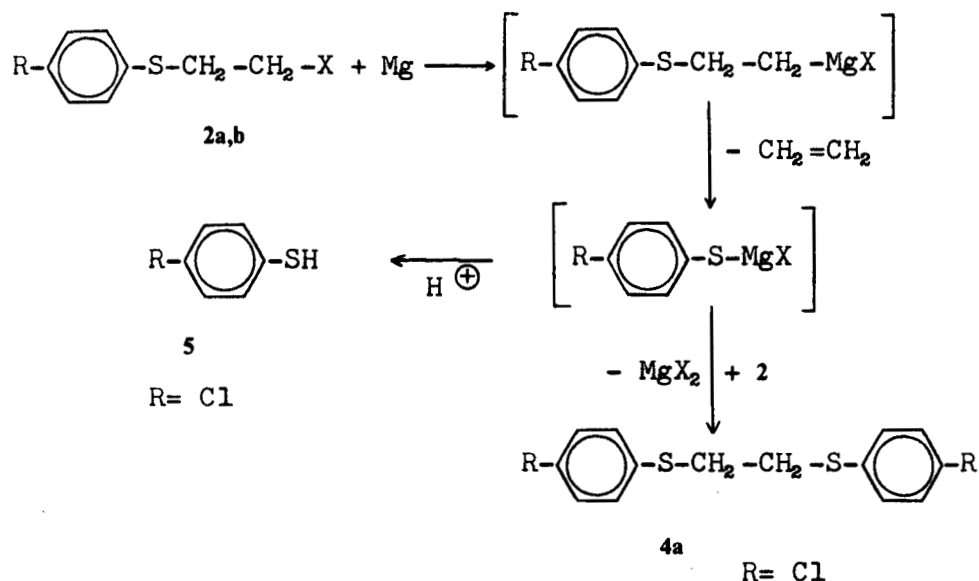
* Herrn Prof. Dr. Klaus Weissmerl zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.



REAKTIONSSCHEMA 1 Nach diesem Schema würden ¹⁴C-Kohlendioxid bzw. ¹⁴C-Cyanid als Bausteine verwendet.

Das gleiche Ergebnis erhält man auch nach Aufarbeitung der Grignardlösung ohne Kohlendioxidzugabe. Die Ausbeuten an **4a** schwanken je nach Reaktionsbedingungen zwischen 30% und 50% d.Th.

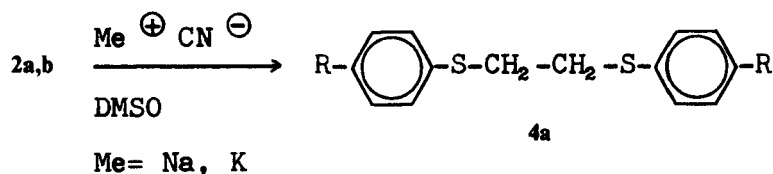
Gleichzeitig entsteht 4-Chlorthiophenol **5**. Eine grobe Bilanzierung der Reaktion ergibt, daß sich die Ausbeuten an **4** und **5** zu 100% ergänzen. Die Abhängigkeit der Ausbeuten von einzelnen Reaktionsparametern wurde nicht untersucht. Zum Reaktionsverlauf siehe Reaktionsschema 2.



REAKTIONSSCHEMA 2 Die Umsetzung von **2** mit Mg verläuft analog der Reaktion von N-(2-Halogenethyl)-N-methyl-anilin mit Magnesium.³

3. UMSETZUNG VON 2 MIT ALKALICYANIDEN

Durch Umsetzung von **2a,b** mit stöchiometrischen Mengen Natrium- bzw. Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute ebenfalls **4a**.

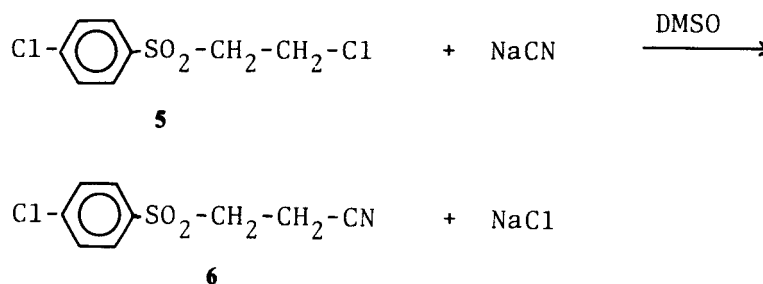


Mit der halbmolaren Menge Natriumcyanid bildet sich ein Gemisch aus **2** und **4a**. Die Ausbeute an **4a** berechnet auf eingesetztes Natriumcyanid ist quantitativ. Der Mechanismus der Reaktion wurde nicht untersucht. Die Reaktion ist verallgemeinerungsfähig und gilt auch für **2c**, **2d** und **2e**.

In einer 1981 erschienenen Publikation wird berichtet, daß **4c** aus **2c** durch Umsetzung mit Aluminiumoxid in der Hitze entsteht.⁴ Angaben zum Reaktionsmechanismus werden in dieser Kurzmitteilung nicht gemacht.

4. UMSETZUNG VON 2-(4-CHLORPHENYLSULFONYL)-ETHYLCHLORID **5** MIT NATRIUMCYANID

Im Gegensatz zu den Verbindungen **2** läßt sich das Sulfon **5** mit Natriumcyanid in nahezu quantitativer Ausbeute in das Nitril **6** überführen.



5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Reaktionen von **2a** unter Grignardbedingungen

Zu 1.2 g (0.05 mol) Magnesiumspänen in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran tropft man innerhalb einer Stunde unter Rühren eine Lösung von 10.3 g (0.05 mol) **2a** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran. Nach einer Induktionsphase von 1–2 min. setzt eine exotherme Reaktion ein. Man rührt noch 1 h unter Rückfluß weiter und rührt den Reaktionsansatz nach dem Abkühlen in 0.2 l Eiswasser ein und extrahiert zweimal mit 50 ml Methylenchlorid. Der CH_2Cl_2 -Auszug hinterläßt nach dem Eindampfen 3.8 g **4a**, Schmp. 86–89°C \triangleq 48.7% d.Th. Nach Umkristallisation aus Isopropanol: Schmp. 89–91°C, (Lit.⁵ 87–88°C).

¹H-NMR (CDCl_3) 3.05 ppm(s) 4H, 7.3 ppm(s) 8H

Aus der wässrigen Phase des Reaktionsansatzes und Ansäuern mit 10% iger Salzsäure und zweimaliger Extraktion mit 100 ml Methylenchlorid erhält man 3.7 g **5** \triangleq 51.4%. **5** wurde durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums und Mischschmp. mit einer authentischen Probe charakterisiert. Bei Verwendung von **2b** erhält man dasgleiche Ergebnis.

5.2 Umsetzung von 2a mit Natriumcyanid

Eine Mischung aus 10.3 g (0.5 mol) 2a und 2.5 g (0.5 mol) Natriumcyanid in 30 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid wird 5 h bei 70°C gerührt. Der Reaktionsansatz wird in 0.2 l Eiswasser eingerührt und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Man erhält 7.8 g 4a (99% d.Th.) Schmp. 90–91°C (Isopropanol). Die Substanz ist identisch mit der unter Grignardbedingungen erhaltenen Verbindung (5.1). Mit Kaliumcyanid und 2a bzw. 2b erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen das gleiche Ergebnis.

Die Verbindungen 4c–e werden analog hergestellt.

4c: Ausb. 98% Schmp. 63–64°C (Lit.⁵ 61–62°C)

4d: Ausb. :89% Schmp. 74–75°C

4e: Ausb. 85% Schmp. 96–98°C

Die Verbindungen 4c–e werden aus Diisopropylether umkristallisiert.

3-(4-Chlorphenylsulfonyl)propionitril 6

Die Lösung von 12.1 g (0.05 mol) 5⁶ in 50 ml trockenem Dimethylsulfoxid wird mit 2.5 g (0.05 mol) Natriumcyanid versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird in 0.2 l Eiswasser eingerührt, die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Man erhält 6 in 95% iger Ausbeute. Farblose Kristalle, Schmp. 90–92°C, (Isopropanol), (Lit.⁷ 92–93°C).

LITERATUR

1. G. Kresze, W. Schramm und G. Cleve, *Chem. Ber.*, **94**, 2060 (1961); C. D. Hurd und S. Hayao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5065 (1954); F. Krollpfeiffer, H. Schulze, E. Schlumbohm und E. Sommermeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 1654 (1925).
2. Beilstein, *Handbuch der Org. Chemie*, **6**, E II 287 (1944); **6**, E III 979 (1965); **6**, E IV 1469 (1978).
3. Y. Sato, M. Ogawa, H. Kojima, M. Takeudi und H. Shirai, *Yakugaku Zasshi*, **94**, 75–79 (1974).
4. V. P. Jigajini, R. H. Wightman und M. M. Campbell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 87 (1981).
5. P. S. Khoklov, L. A. Kalutskii, T. A. Nazarov, A. J. Mochalkin und N. K. Bliznyuk, *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, (4) 795 (1970); ref. C. A. **73**, 34947 m (1970).
6. Y. Yano und S. Oae, *Tetrahedron*, **26**, 27 (1970).
7. V. Mikhailova, N. Borisova und D. Stankevich, *Zh. Organ. Khim.*, **2** (8), 1437 (1966); ref. C. A. **66**, 104778p (1967).