

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

81. JAHRGANG 1969

HEFT 13

SEITE 475–506

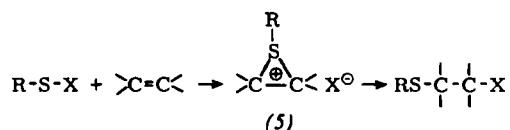
## Thiiranum-Ionen als Reaktionszwischenstufen

Von Wolfgang H. Mueller<sup>(\*)</sup>

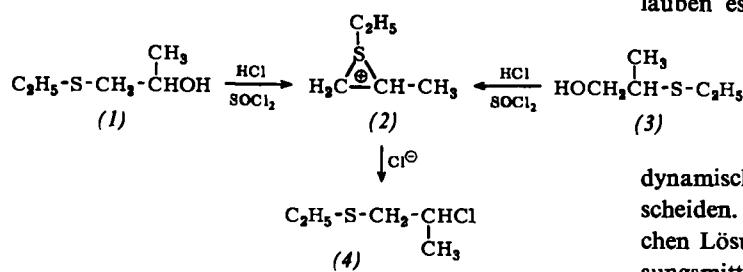
*Die Addition von Sulfenylchloriden oder von Schwefeldichlorid an ungesättigte Verbindungen verläuft über Thiiranum-Ionen. In diesem Aufsatz werden die elektronischen und sterischen Faktoren besprochen, welche die Natur dieser Ionen sowie die anschließende Ringöffnung und Produktbildung beeinflussen. Für die Diskussion wurden in erster Linie durch elektrophile Agentien bewirkte Ringöffnungen ausgewählt. Lösungsmittel- und Temperaturreffekte mußten vernachlässigt werden.*

### 1. Einleitung

Thiiranum-Ionen (Episulfonium-Ionen) als Zwischenstufen wurden erstmals bei Untersuchungen des Nachbargruppeneffekts der Schwefelgruppe in den äußerst reaktiven  $\beta$ -Halogenalkylthioäthern vom Senfgas-Typ,  $S(CH_2CH_2Cl)_2$  vorgeschlagen<sup>[1, 2]</sup>. Beispielsweise postulierte man die Beteiligung des Thiiranum-Ions (2)<sup>[1]</sup>, um zu erklären, daß man ein einziges Produkt (4) bei der Chlorierung sowohl des Alkohols (1) als



Dieser Aufsatz wird sich hauptsächlich mit den Faktoren befassen, welche die Natur der bei solchen Additionen entstehenden Thiiranum-Ionen beeinflussen, und außerdem auf die weniger gründlich untersuchten Reaktionen von Thiiranen (Episulfiden) mit elektrophilen Agentien eingehen. Diese Reaktionen erlauben es häufig, zwischen kinetischer und thermo-



auch seines Isomeren (3) erhält. Gleichermassen treten Thiiranum-Zwischenstufen (5) bei der polaren Addition von Sulfenylhalogeniden an Doppelbindungen auf<sup>[3–6]</sup>.

dynamischer Kontrolle der Ringöffnung zu unterscheiden. Da zahlreiche derartige Reaktionen im gleichen Lösungsmittel untersucht wurden, brauchen Lösungsmittelleffekte nicht berücksichtigt zu werden.

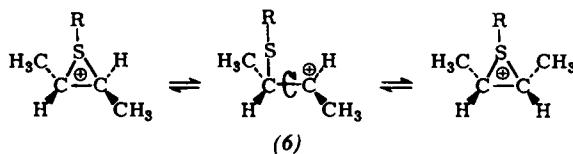
### 2. Bildung von Thiiranum-Ionen

Eine Stütze für das intermediäre Auftreten von Thiiranum-Ionen während der Reaktion von Sulfenylchloriden mit Olefinen sah man in der fast ausschließlich stereospezifisch *trans*-verlaufenden Addition an *cis*-

- [\*] Dr. Wolfgang H. Mueller  
Central Basic Research Laboratory  
Esso Research and Engineering Co.  
Linden, N.J. 07036 (USA)
- [1] R. C. Fuson, C. C. Price u. D. M. Burness, J. org. Chemistry 11, 475 (1946).
- [2] P. D. Bartlett u. C. G. Swain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1406 (1949).
- [3] N. Kharasch u. C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. 71, 2724 (1949).

- [4] N. Kharasch in N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, Oxford 1961, Bd. 1, S. 375ff.
- [5] P. B. D. De La Mare u. R. Bolton in C. Eaborn: Reaction Mechanisms in Organic Chemistry. Monograph 4, Elsevier Publishing Co., New York 1966, S. 166ff.
- [6] N. Kharasch, Amader Gade, Rep. Gurur Chem. 1, 93 (1966). Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.

und *trans*-2-Buten [7-9]. Auch wenn in manchen Fällen die Möglichkeit der Beteiligung offenkettiger Ionen nicht ausgeschlossen werden kann [10], lieferte doch die kürzlich über einen weiten Temperaturbereich beobachtete stereospezifische Einheitlichkeit dieser Reaktion einen starken Hinweis gegen ein offenkettiges, nicht rotierendes Carboniumion (6) [11].



Nach kinetischen Untersuchungen der Reaktion von 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid oder -bromid mit Styrol oder Cyclohexen liegt eine Reaktion 2. Ordnung vor [12-14]:

$$-\frac{d}{dt} RSX = k [RSX] [\text{Olefin}]$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Die zuletzt genannte Addition verlief z.B. in Essigsäure 1400 mal schneller als in Tetrachlorkohlenstoff. Außerdem wurde ein Salzeffekt beobachtet: In Essigsäure beschleunigte die Zugebung von Natriumperchlorat die Reaktion.

Die kinetischen Daten stehen mit dem Auftreten einer Ladung im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts im Einklang, fordern aber nicht notwendigerweise ein generelles Auftreten von Thiiranum-Zwischenstufen. Kürzlich konnte an  $\sigma^+$ -

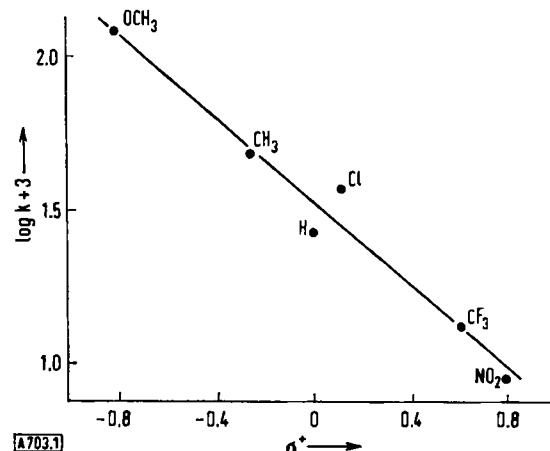
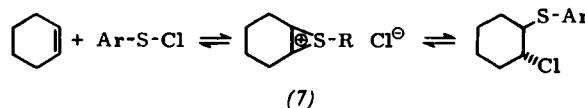


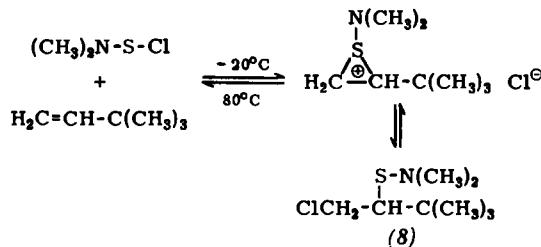
Abb. 1. Hammett-Beziehung für die Addition *p*-substituierter *o*-Nitrobenzolsulfenylchloride an Cyclohexen in Essigsäure bei 25°C;  $\rho = -0.714$  [15].

- [7] D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 71, 3383 (1949).
- [8] N. Kharasch u. A. J. Havlik, J. Amer. chem. Soc. 75, 3734 (1953).
- [9] A. J. Havlik u. N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 78, 1207 (1956).
- [10] A. Streitwieser, Chem. Reviews 56, 571 (1958).
- [11] G. H. Schmid u. V. M. Szimsadja, Canad. J. Chem. 44, 1338 (1966).
- [12] W. L. Orr u. N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 75, 6030 (1953).
- [13] D. R. Hogg u. N. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 78, 2728 (1956).
- [14] D. S. Campbell u. D. R. Hogg, J. chem. Soc. (London) B 1966, 109.

Werten für die Addition *p*-substituierter *o*-Nitrobenzolsulfenylchloride an Cyclohexen gezeigt werden, daß eine erhöhte mesomere Elektronenabgabe der *p*-Substituenten berücksichtigt werden muß [15] (vgl. Abb. 1). Dies macht ein intermediäres Thiiranum-Ion viel wahrscheinlicher als ein offenkettiges Carboioniumion. Zur Erklärung des Vorzeichens und der Größe von  $\rho$  wurde ein geschwindigkeitsbestimmender erster Schritt angenommen, dessen Übergangszustand, der durch elektronendrückende *p*-Substituenten stabilisiert wird, der Zwischenstufe (7) stark ähnelt.



Die reversible Bildung einer (7) analogen Zwischenstufe konnte in einem ungewöhnlichen Fall, der Reaktion des Dimethylaminosulfenylchlorids mit 3,3-Dimethyl-1-butene, beobachtet werden [16]: Versuche, (8) unter verminderter Druck zu destillieren, lieferten zu 85 % die Ausgangsverbindung zurück.



Auch eine Untersuchung der relativen Additionsgeschwindigkeiten von Methansulfenylchlorid (und Chlor) an methylsubstituierte Olefine [17] vertieft den Einblick in die erste Stufe, die Bildung des Thiiranum-Ions (Tabelle 1). Offensichtlich hängt die Addi-

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  der Addition von Methansulfenylchlorid und Chlor in unpolaren Medien an Olefine [17, 18].

Olefin	$k_{\text{rel}}$ $\text{Cl}_2$	$k_{\text{rel}}$ $\text{CH}_3\text{SCl}$
1-Buten	1.0	1.0
<i>cis</i> -2-Buten	63	13.0
<i>trans</i> -2-Buten	50	0.72
Isobutylethen	58	0.75
2-Methyl-2-butene	11000	8.26
2,3-Dimethyl-2-butene	430000	12.9

tionsgeschwindigkeit von Chlor direkt mit der relativen Nucleophilie des Olefins zusammen, d.h. mit der Zahl der elektronendrückenden Substituenten an den C-Atomen der Doppelbindung. Die Werte für Methansulfenylchlorid zeigen jedoch, daß die Reaktion mit dieser Verbindung beträchtlich weniger von der elektronischen Umgebung der Doppelbindung beeinflußt wird. Hieraus ergibt sich, daß im Übergangszustand nur wenig oder gar keine Ladung an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung auftritt, so daß die Methylgruppen die Energie des Übergangszustands nicht merklich herabsetzen können. Dies wiederum

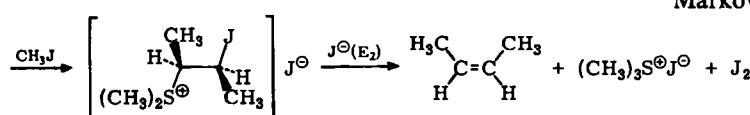
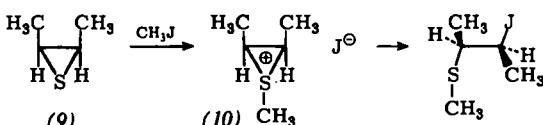
[15] C. Brown u. D. R. Hogg, Chem. Commun. 1965, 357.

[16] W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 33, 2111 (1968).

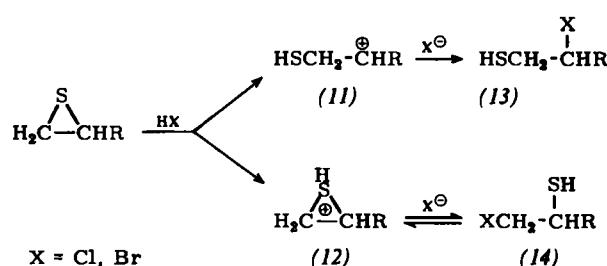
[17] W. A. Thaler, J. org. Chemistry 34, 871 (1969).

ist im Einklang mit der Bildung eines Thiiranum-Ions, dessen positive Ladung hauptsächlich am Schwefel verbleibt. Die größere Reaktionsgeschwindigkeit des *cis*-2-Butens gegenüber der des *trans*-2-Butens weist eindeutig auf das Mitwirken sterischer Effekte hin, die den eigentlichen elektronischen Effekt etwas verdecken.

Bei Reaktionen elektrophiler Agentien mit Thiiranen hat man je nach Reagens eine Beteiligung von Thiiranum-Ionen oder offenkettigen Carboniumionen diskutiert. So wurde angenommen, daß sich bei der stereospezifischen Entschwefelung von *cis*-2,3-Dimethylthiiran (9) mit Methyljodid zum *cis*-2-Buten das Thiiranum-Ion (10) im ersten Reaktionsschritt bildet [19, 20].



Eine Carboniumion-Zwischenstufe (11) sollte dagegen bei der Reaktion von wasserfreiem HCl oder HBr mit substituierten Thiiranen auftreten [21]. Dieser Vorschlag basierte auf dem Reaktionsverlauf nach der 2. Ordnung [21] und der schon früher [22] beobachteten Bildung primärer Thiole (13). Eine Neuuntersuchung [23] dieser Reaktion ergab jedoch, daß die kinetisch kontrollierten Produkte vorwiegend primäre Halogenverbindungen (14) sind, welche zu primären Thiolen (13) isomerisieren können. Dieses Ergebnis läßt sich besser mit dem Auftreten einer Thiiranum-Zwischenstufe (12) vereinbaren, welche ihren Ring am weniger substituierten Kohlenstoffatom unter Bildung der kinetisch kontrollierten Produkte (14) öffnet.



Die Verbindung (14) kann anschließend über (12) zum thermodynamisch günstigeren Produkt (13) isomerisieren. Ähnliche Ergebnisse (vgl. Abschnitt 3.3.) an

[18] M. L. Poutsma, Science (Washington) 157, 997 (1967).

[19] G. K. Helmkamp u. D. J. Pettitt, J. org. Chemistry 25, 1754 (1960).

[20] G. K. Helmkamp u. D. J. Pettitt, J. org. Chemistry 27, 2942 (1962).

[21] A. Oddon u. J. Wyld, Bull. Soc. chim. France 1967, 1607.

[22] W. Davis u. W. E. Savige, J. chem. Soc. (London) 1950, 317; 1951, 747.

[23] N. V. Schwartz, J. org. Chemistry 33, 2895 (1968).

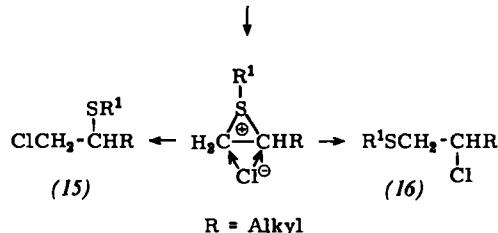
vielen anderen elektrophilen Agentien rechtfertigen es, das generelle Auftreten von Thiiranum-Zwischenstufen anstatt offenkettiger Ionen zu postulieren.

Eine sehr überzeugende Stütze für die Existenz von Thiiranum-Ionen als Zwischenstufen war die Darstellung mehrerer kristalliner Thiiranumsalze (5) in Form des 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonats [24a] oder des Hexafluorantimonats [24b].

### 3. Einflüsse auf die Ringöffnung von Thiiranum-Ionen

#### 3.1. Sterische Effekte

Neuerliche Untersuchungen der Addition von Sulfenylchloriden an endständige Olefine machten deutlich, daß sterische Einflüsse die Ringöffnung von Thiiranum-Zwischenstufen beeinflussen können [25, 26]. Bei Olefinen der Art  $\text{CH}_2=\text{CH-Alkyl}$  zeigten die kinetisch kontrollierten Produkte vorwiegend die anti-Markownikow-Struktur (15) [27].



Die Selektivität, mit der sich dieser Addukttyp bildet, nimmt mit der Größe des Alkylsubstituenten R zu (Tabelle 2). Dies verdeutlicht, wie wichtig der Rauman spruch der Substituenten des Ringes ist. Dieser Be fund ist ein eindeutiger Beweis für ein verbrücktes Thiiranum-Ion und stimmt völlig mit dem Ergebnis überein, das man von einem nucleophilen Angriff des

Tabelle 2. Isomerenverhältnis (in %) bei der Ringöffnung alkylsubstituierter Thiiranum-Ionen durch Chloridionen.

R	(15)			(16)		
	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N
CH <sub>3</sub>	82	68	78	18	32	22
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	94	87	>90	6	13	<10
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	95		95	5		5

Chloridions auf die Thiiranum-Zwischenstufe erwartet. Offenbar entwickelt sich hierbei im Übergangszustand nur wenig positive Ladung an den Kohlenstoffatomen des Ringes.

[24] a) O. J. Pettitt u. G. K. Helmkamp, J. org. Chemistry 29, 2702 (1964); b) J. F. King u. K. Abikar, persönliche Mitteilung.

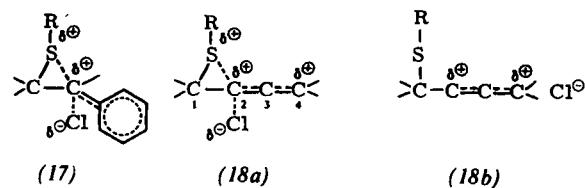
[25] W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. Amer. chem. Soc. 88, 2866 (1966).

[26] G. M. Beverly u. D. R. Hogg, Chem. Commun. 1966, 138.

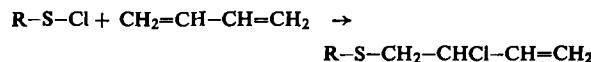
[27] In diesem Aufsatz bedeutet „Markownikow“-Orientierung Adduktbildung mit Chlor am sek. oder tert. Kohlenstoffatom; „anti-Markownikow“-Addukte tragen das Chlor am endständigen Kohlenstoffatom.

### 3.2. Polare Effekte der Kohlenstoffsubstituenten

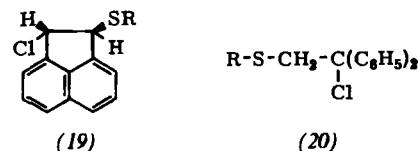
Phenylgruppen an den Kohlenstoffatomen des Thiiranum-Ions führen zu einer Ringöffnung an der benzylyischen Position, so daß „Markownikow-orientierte“ Addukte [27] entstehen [3, 12, 28]. Dies dürfte darauf beruhen, daß der Übergangszustand (17) eine niedrigere Energie hat als der Übergangszustand, der beim Angriff des Chlorids auf das endständige Kohlenstoffatom auftreten würde.



Die Stabilisierung des Übergangszustands (17) geht auf die Überlappung des p-Orbitals des elektronenarmen  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms mit der  $\pi$ -Elektronenwolke des Phenylrings zurück. Mit einem ähnlichen Übergangszustand (18a) läßt sich auch die kinetisch kontrollierte Bildung von 1,2-Markownikow-Addukten aus Sulfenylchloriden und konjugierten Dienen [29] erklären, z. B.



Mehrere Beobachtungen bei der Sulfenylchlorid-Addition an konjugierte Systeme deuten auf eine starke Schwefel-Verbrückung hin und schließen die Beteiligung allylischer oder benzylyischer Carboniumionen aus. Mit Acenaphthylen erhält man z. B. ausschließlich das *trans*-Addukt (19), während beim 1,1-Diphenyläthylen das Markownikow-Addukt (20) weniger selektiv (d. h. zu ca. 90 %) gebildet wird als beim Styrol (98 %). Offenbar bewirken zwei geminale Phenylgruppen, daß sterische und elektronische Faktoren bei der Ringöffnung in Konkurrenz treten. Für eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion wäre dies weniger wahrscheinlich.

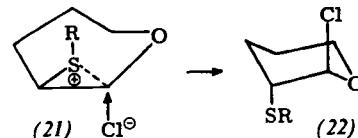


Daß das Chloridion kinetisch bevorzugt an C-2 und nicht an C-4 der Thiiranum-Zwischenstufe (18a) angreift, läßt sich aus dem unterschiedlichen Elektronenreichtum dieser beiden Kohlenstoffatome ableiten: Die partielle positive Ladung an C-2 wird stärker durch Überlappung des elektronenarmen Kohlenstofforbitals mit den Schwefelorbitalen stabilisiert.

Die niedrigere Reaktivität von Dienen gegenüber Sulfenylchloriden [17, 30] verglichen mit einfachen Olefinen

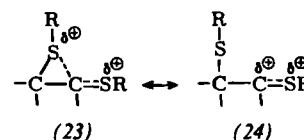
ist ebenfalls im Einklang mit einem Übergangszustand (18a), in dem relativ wenig positive Ladung am Kohlenstoffatom entwickelt wird. Von der Beteiligung eines resonanzstabilisierten Allylcationiums (18b) würde man eine größere Reaktivität der Diene erwarten.

Nach diesen Beispielen könnte man erwarten, daß Thiiranum-Derivate von Vinyläthern (21) ausschließlich ihren Ring an dem zum Heteroatom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatom öffnen [31].

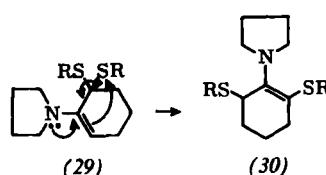
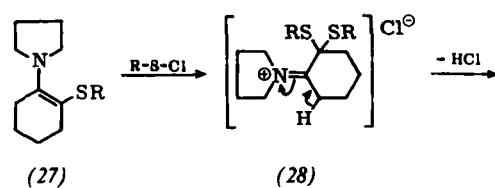
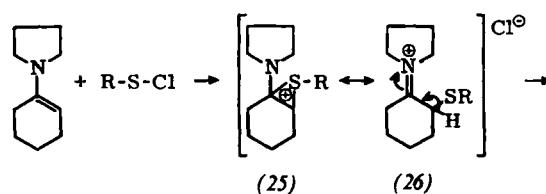


Ähnlich wie bei den Übergangszuständen (17) und (18) stabilisieren Sauerstofforbitale den Übergangszustand durch Überlappen mit dem p-Orbital des elektronenarmen Kohlenstoffatoms. Das entstandene *trans*-Produkt (22) schließt die merkliche Beteiligung eines offenkettigen Ions aus.

Die Addition von Sulfenylchloriden an vinylische Thioäther [32] führt zur gleichen Orientierung im Addukt wie die Addition an Vinyläther. Es stehen jedoch keine Daten zur Verfügung, die eine Entscheidung zwischen einer überbrückten Zwischenstufe (23) oder einem stabilisierten Carboniumion (24) gestatten.



Bei der Addition von Sulfenylchloriden an Enamine entstehen die Verbindungen (27) und (30), bei denen die Mercaptogruppe in  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff steht [33]. Mono-



[28] W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. Amer. chem. Soc. 90, 2075 (1968).

[29] W. H. Mueller u. P. E. Butler, Chem. Commun. 1966, 646.

[30] W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 33, 2642 (1968).

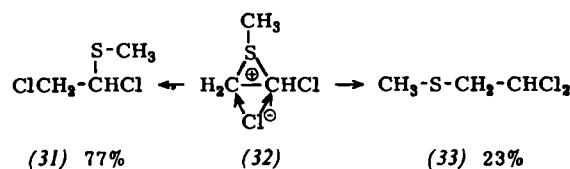
[31] M. J. Baldwin u. R. K. Brown, Canad. J. Chem. 46, 1093 (1968); 45, 1195 (1967).

[32] W. H. Mueller, unveröffentlicht.

[33] a) G. H. Alt u. A. J. Speziale, J. org. Chemistry 29, 789 (1964); b) M. E. Kuehne, ibid. 28, 2124 (1963).

addukte wie (27) konnten nur in speziellen Fällen isoliert werden, und es ist unwahrscheinlich, daß hierbei ein Thia-  
nium-Ion (25) auftritt. Die Bildung der Produkte (30) läßt sich erklären, wenn man voraussetzt, daß der Stickstoff eine positive Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom stärker als der Schwefel stabilisiert. Die Addition eines zweiten Äquivalents Sulfenylchlorid an die Verbindung (27), die Dehydrochlorierung von (28) und die anschließende Umlage-  
rung des Enamins (29) sind postuliert worden [33b].

Die Doppelrolle von Chlorsubstituenten bei der Stabilisierung/Destabilisierung eines elektronenarmen Zentrums ist bekannt. Auf die Ladungsverteilung in einem Thiumium-Ion (32) hat ein Chlorsubstituent am Kohlenstoff jedoch wenig Einfluß [28].



Eine vorwiegende anti-Markownikow-Orientierung des Ringöffnungsprodukts (31) bedeutet, daß die Überlappung des zentralen p-Orbitals des  $\alpha$ -Kohlenstoffs mit einem p-Orbital des benachbarten Chlors nicht merklich zur Erniedrigung der Aktivierungsenergie beiträgt. Eher läßt sich die Produktverteilung mit einer Destabilisierung des elektronenarmen  $\alpha$ -Kohlenstoffs durch den Elektronenzug des Chlors – möglicherweise unter gleichzeitiger sterischer Behinderung des nucleophilen Angriffs – erklären.

Über Reaktionen von Sulfenylchloriden mit anderen elektronegativ substituierten Äthylenen ist bereits früher zusammenfassend berichtet worden<sup>[34]</sup>; spätere Berichte sind jedoch etwas widersprüchlich<sup>[35]</sup>. Bei einer neuerlichen Untersuchung dieser Fälle konnte ein Zusammenhang zwischen den scheinbar beziehungslosen Ergebnissen hergestellt werden<sup>[36]</sup>. Elektronegative Gruppen am Thiiranum-Ring haben eine sehr unterschiedliche Fähigkeit, den Angriff des

**Tabelle 3.** Isomerenverhältnis (in %) bei der Ringöffnung substituierter Thiiranium-Ionen durch Chloridionen.

X	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{Cl}}{ }}{\text{CRX}}$		$\text{ClCH}_2-\overset{\underset{\text{S}-\text{CH}_3}{ }}{\text{CRX}}$	
	R = H	R = $\text{CH}_3$	R = H	R = $\text{CH}_3$
COCl	94	52	6	48
$\text{CO}_2\text{CH}_3$	83	24	17	76
CN	51	—	49	>98
$\text{SO}_2\text{CH}_3$	—		>98	

Chloridions zu lenken. Tabelle 3 zeigt, daß funktionelle Gruppen die Bildung des Markownikow-Isomeren in der gleichen Reihenfolge begünstigen, wie ihre Bereitschaft zur Solvolyse zunimmt; d.h. die abnehmende Reaktivität der funktionellen Gruppen ( $\text{COCl} > \text{COOCH}_3 > \text{CN} > \text{SO}_2\text{CH}_3$ ) gegenüber Nu-

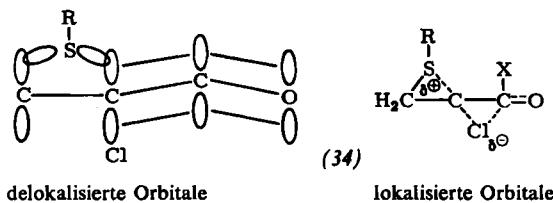
[34] K. D. Gundermann, Angew. Chem. 75, 1194 (1963), und dort zitierte Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 674 (1963).

[35] I. L. Knunyants, M. G. Lin'kova u. N. D. Kuleshova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 1069; I. L. Knunyants, M. G. Lin'kova u. N. L. Veller, ibid. 1966, 1075; V. Hasserodt, Chem. Ber. 100, 1482 (1967).

[36] W. A. Thaler, W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. Amer. chem. Soc. 90, 2069 (1968).

cleophilen läuft parallel mit der Abnahme des Anteils an Markownikow-Isomeren bei der Addition von Sulfenylchlorid an das entsprechend substituierte Äthylen. Diese Reaktivitätsreihe erinnert ebenfalls an nucleophile Substitutionen von  $\alpha$ -Halogencarbonyl- und verwandte Verbindungen. Die starke Aktivierung der  $\alpha$ -Stellung durch funktionelle Gruppen für einen nucleophilen Angriff nach der gleichen Reihenfolge ist gut gesichert [37, 38]. Die beschleunigte nucleophile Substitution an  $\alpha$ -Halogencarbonyl-Verbindungen hat man auf die verhältnismäßig starke Beteiligung von Übergangszuständen zurückgeführt, bei denen das eintretende nucleophile Teilchen gleichzeitig an den Carbonyl-Kohlenstoff und an das  $\alpha$ -C-Atom gebunden ist [38, 39].

Die auffallende Ähnlichkeit zwischen  $\alpha$ -Aktivierung bei nucleophiler Substitution an  $\alpha$ -Halogencarbonyl-Verbindungen und  $\alpha$ -Aktivierung bei der Ringöffnung von Thiiranium-Ionen legt nahe, daß bei beiden Reaktionen ein ähnlicher Übergangszustand (34) erheblich zur Erniedrigung der Aktivierungsenergie des  $\alpha$ -Angriffs (Markownikow-Produktbildung) beiträgt. In (34) stehen die ein- und die austretende Gruppe rechtwinklig zur Carbonylgruppe.



Der Anteil solcher Resonanzstrukturen am Übergangszustand nimmt ab, sobald der Platz abnimmt, den eine funktionelle Gruppe einem nucleophilen Teilchen einräumt, so daß dann in steigendem Maße  $\beta$ -Angriff (zum anti-Markownikow-Produkt) stattfindet. Allgemein bevorzugt das Chloridion aus sterischen Gründen den  $\beta$ -Angriff; infolgedessen können nur solche elektrophile Substituenten den Angriff des Chlorids auf die  $\alpha$ -Stellung umlenken, die sich besonders gut an einem Übergangszustand wie (34) beteiligen können. Funktionelle Gruppen wie Sulfone, die hierzu nicht in der Lage sind, bewirken eine starke Desaktivierung der  $\alpha$ -Position [40, 41].

Wie wichtig sterische Einflüsse auf die Ringöffnung von Thiiiranium-Ionen sind, wird nochmals an der dramatischen Änderung des Produktverhältnisses deutlich, wenn ein Methylrest in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe eingeführt wird (Tabelle 3, R = CH<sub>3</sub>). Hier wird die Ringöffnung am unsubstituierten  $\beta$ -Kohlenstoff immer stärker bevorzugt.

[37] P. D. Bartlett u. E. N. Trachtenberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 5908 (1958); A. Streitwieser jr.: Solvolytic Displacement Reactions. McGraw-Hill, New York 1962, S. 28.

[38] M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 103ff.

[39] M.J.S. Dewar: The Electronic Theory of Organic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1949, S. 73; S. Winstein, E. Grunwald u. H. W. Jones, J. Amer. chem. Soc. 73, 2700 (1951).

[40] D. J. Relvog, J. org. Chemistry 31, 3577 (1966).

[41] F. G. Bordwell u. W. T. Brauner, J. Amer. chem. Soc. 86, 4645 (1964).

### 3.3. Polare Effekte von Schwefelsubstituenten

Der Substituent am Schwefel beeinflußt die Ringöffnung des Thiiranium-Ions ebenfalls stark. Dies läßt sich besonders eindrucksvoll an der Addition von Sulfenylchloriden an Isobutylen [28, 42, 43] und an der Reaktion von 2,2-Dimethylthiiran mit elektrophilen Agentien [23] demonstrieren. Bei beiden Reaktionen können die Produkte (35), (37) und (38) entstehen. Aus Tabelle 4 geht hervor, wie stark das Produktverhältnis vom Rest R abhängt.

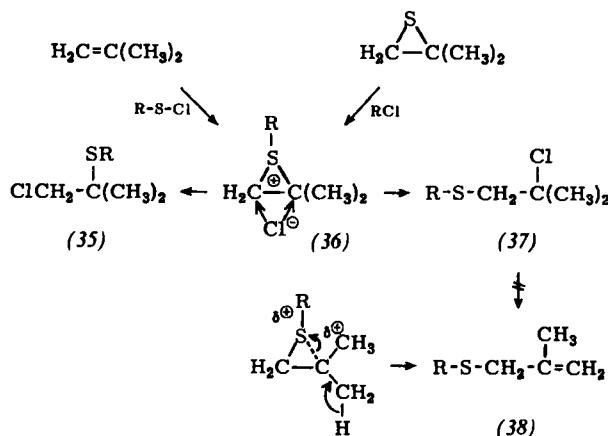


Tabelle 4. Einfluß des Restes R am Schwefel auf die Produktverteilung.

R	(35) (%)	(37) (%)	(38) (%)
$\text{CH}_3$ [a]	80	20	0
H [b]	66	34	0
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{S}$ [a]	32	68	0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ [a]	19	57	21
$\text{CH}_3\text{CO}$ [b]	9	60	31

[a] Sulfenylchlorid-Addition;

[b] Reaktion von 2,2-Dimethylthiiran mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{CH}_3\text{COCl}$ .

Bei der Addition von Methansulfenylchlorid an Isobutylen und an Propen wird erwartungsgemäß fast die gleiche Produktverteilung gefunden (vgl. Tabelle 2), d.h. die sterisch kontrollierte Ringöffnung des Thiiranium-Ions führt vorwiegend zum Produkt (35). Ähnlich – wenn auch weniger ausgeprägt – ist das Ergebnis der Ringöffnung des 2,2-Dimethylthiiranumchlorids (36), R = H. Dagegen destabilisiert eine elektronenziehende Acetylthiogruppe [(36), R =  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{S}$ ] die positive Ladung am Schwefel des Ringes, was die Bildung eines elektronenarmen Zentrums am substituierten Kohlenstoffatom von (36) zur Folge hat, so daß sich hauptsächlich das Markownikow-orientierte Produkt (37) bildet. Obwohl eine eingehende Untersuchung der Addition von Acetylthiosulfenylchlorid an eine Reihe ungesättigter Verbindungen [42] keinen Hinweis auf das Auftreten einer Carboniumionen-Zwischenstufe ergab, scheint beim Isobutylen im Übergangszustand eine Ladung am Kohlenstoff aufzutreten die durch die Methylgruppen stabilisiert wird.

[42] W. H. Mueller u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 32, 2925 (1967).

[43] W. H. Mueller, R. M. Rubin u. P. E. Butler, J. org. Chemistry 31, 3537 (1966).

Der Effekt einer elektronenziehenden Gruppe R auf die Ladungsverteilung im Thiiranum-Ion (36) wird sogar noch deutlicher, wenn R =  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$  oder  $\text{CH}_3\text{CO}$  ist. Anders als bei R =  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{S}$  ist die elektronegative Phosphoryl- oder Acetylgruppe direkt am Schwefel des Thiiranum-Ions gebunden. Hierdurch wird offenbar die Fähigkeit des Schwefels zur Verbrückung so sehr beeinträchtigt, daß sich das Olefin (38) bildet. Die Eliminierung eines Protons und die Bildung des Produkts (38) erinnern stark an Beobachtungen aus der Carbeniumionenchemie, insbesondere da kein Hinweis gefunden werden konnte, daß (38) über eine Dehydrohalogenierung von (37) entsteht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die sterisch kontrollierte Ringöffnung zurücktritt, wenn die Fähigkeit von R abnimmt, eine positive Ladung am Schwefel zu stabilisieren, und zwar in der Reihenfolge  $\text{R} = \text{CH}_3 > \text{H} > \text{CH}_3\text{CO}-\text{S} > (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O}) > \text{CH}_3\text{CO}$  (vgl. Tabelle 4).

Weitere Beispiele, die diese Tendenz bestätigen, liefert die Reaktion von Methylthiiran mit Halogenwasserstoffen sowie mit Acylhalogeniden (Tabelle 5) [23].

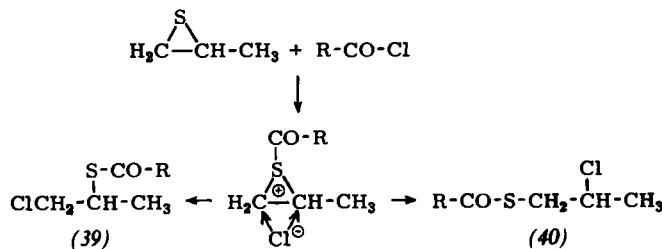
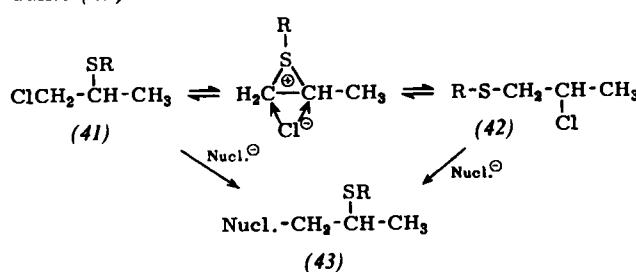


Tabelle 5. Einfluß des Restes R am Schwefel auf die Produktverteilung.

R	(39) (%)	(40) (%)
H	76	24
$\text{CH}_3\text{CO}$	54	46
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$	71	29
$p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}$	67	33
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}$	64	36
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-\text{CO}$	59	41
$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4-\text{CO}$	57	43

Der Effekt bei *p*-substituierten Benzoylchloriden ist recht klein. Man kann die relative Abnahme des Produkts (39) direkt mit der Elektronegativität der elektrophilen Gruppe korrelieren.

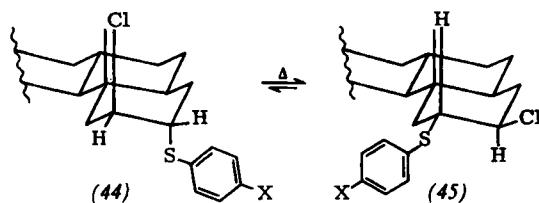
Wie wichtig der Einfluß von R auf das Schwefelatom des Thiiranum-Ions ist, sieht man auch an der unterschiedlichen Neigung zur Umlagerung der anfänglich kinetisch kontrollierten Ringöffnungsprodukte (41) in die thermodynamisch stabileren Markownikow-Produkte (42).



Wenn  $R = \text{CH}_3$  ist, verläuft die Isomerisierung leicht. Phenylthioverbindungen lagern sich viel langsamer um<sup>[28]</sup>, während bei Verbindungen mit  $R = \text{CH}_3\text{CO}-\text{S}$ <sup>[42]</sup> oder  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$ <sup>[43]</sup> wenig oder keine Umlagerungstendenz auftritt. Zunehmende Elektronegativität von  $R$  behindert oder unterdrückt sogar die Teilnahme des Schwefels an der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution des Chlors durch Elektronenabzug.

Ein starker Hinweis, daß auch während der Umlagerung überbrückte Ionen als Zwischenstufen auftreten, läßt sich aus Substitutionen an (41) oder (42) mit nucleophilen Agentien (Nucl.), z.B. Acetat<sup>[28]</sup> oder Thioharnstoff<sup>[23]</sup>, herleiten. Die Substitution an der anti-Markownikow- (41) und an der Markownikow-orientierten Verbindung (42) führt zur gleichen Produktverteilung. Es entsteht mit hoher Selektivität das Isomere (43). Ein ähnliches Produktverhältnis erhält man bei der kinetisch kontrollierten Ringöffnung durch das Chloridion, vorausgesetzt, daß das Nucleophil keine nachträgliche Isomerisierung des Produkts (43) zuläßt.

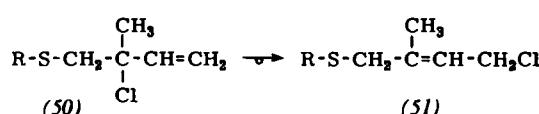
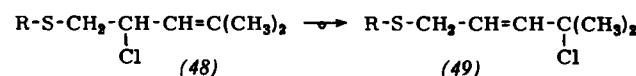
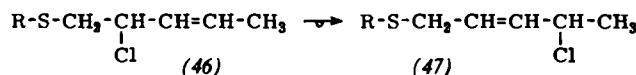
Quantitative Angaben über den elektronischen Einfluß von  $R$  auf diese Umlagerung konnten an Addukten *p*-substituierter Benzolsulfenylchloride an  $\alpha$ -Cholest-2-en erhalten werden. Das kinetisch kontrollierte diaxiale Addukt (44) lagert sich beim Erhitzen in die



diäquatoriale Verbindung (45) um<sup>[44]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung dieser Umlagerung hängen von den *p*-Substituenten ab und nehmen in der Reihenfolge  $X = \text{CH}_3\text{O} > \text{H} > \text{NO}_2$  ab<sup>[45]</sup>. Dieser Befund stimmt mit einer qualitativen Schätzung überein, nach der die Umlagerungsgeschwindigkeit davon abhängt, inwieweit die ungebundenen Elektronenpaare am Schwefel für die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution des Chlors zur Verfügung stehen<sup>[28]</sup>.

Diese Neigung zur nachträglichen Isomerisierung wurde auch bei 1,2-Markownikow-Addukten, z.B. (46) und (48), gefunden, die durch Sulfenylchlorid-Addition an konjugierte Diene entstehen<sup>[29, 30]</sup>.

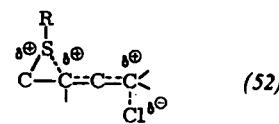
Bei diesen Beispielen lagerten sich nur die Addukte mit  $R = \text{CH}_3$  um, die Addukte mit  $R = \text{C}_6\text{H}_5$  unter den



[44] J. F. King u. K. Abikar, Canad. J. Chem. 46, 1 (1968).  
[45] J. F. King u. K. Abikar, Canad. J. Chem. 46, 9 (1968).

gleichen Bedingungen aber nicht. Methylgruppen an C-2 oder C-4 erleichtern die Umlagerung.

Diese vom Rest  $R$  abhängende Umlagerungstendenz spricht stark für eine Reaktion, bei der die gleiche Thiiranum-Zwischenstufe wie bei der Addition zum Ausgangsprodukt beteiligt ist. Es folgt ebenfalls hieraus, daß diese Zwischenstufe über den Übergangszustand (18) erreicht wird. Bei der Isomerisierung wird dann ein energetisch höherliegender Übergangszustand wie (52) durchlaufen; sie führt über eine  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution durch das Chlorid zu den thermodynamisch bevorzugten 1,4-Produkten.

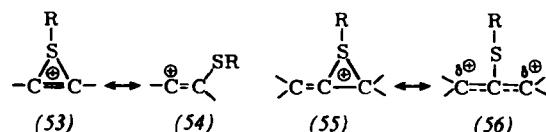


Dieser Schritt ist im wesentlichen irreversibel, denn die Umkehrung erfordert die ungünstige  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution eines Chloratoms an C-4 durch die Methylthiogruppe.

Die Methylsubstituenten bewirken eine zusätzliche Stabilisierung des Übergangszustands (18) infolge ihres Elektronendrucks an C-2 oder C-4. In Verbindungen mit Methylgruppen an C-1 oder C-3 würde man von diesen Substituenten keinen Beitrag zur Erniedrigung der Energie des Übergangszustands erwarten. In Übereinstimmung hiermit lagern sich solche Verbindungen auch nicht um<sup>[30]</sup>. Weiterhin können Methylsubstituenten an C-4 auch zur Erniedrigung der Energie des Übergangszustands (52) beitragen, indem sie eine partielle positive Ladung an C-4 stabilisieren. Dies wird durch die leichtere Umlagerung von (48) in (49) verglichen mit der von (46) in (47) untermauert.

#### 4. Ungesättigte Thiiranum-Ionen

Dieser Abschnitt befaßt sich mit Thiiranum-Ionen, die endo- oder exocyclische Doppelbindungen haben. Solche Teilchen, deren Auftreten noch nicht sicher gestellt ist, könnten bei Additionen von Sulfenylchloriden an Acetylene, Allene und Ketene postuliert werden.

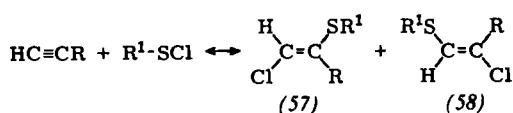


Die Bildung von Thiirenium-Ionen wie (53) muß bei der Addition von Sulfenylchloriden an Acetylene in Betracht gezogen werden. Aus endständigen Acetylenen und Arenen<sup>[46–48]</sup> oder Alkansulfenylchloridi-

[46] A. Dondoni, G. Modena u. G. Scorrano, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 22, 26 (1964).

[47] L. I. Zacharkin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1959, 437.

[48] W. E. Truce, H. E. Hill u. M. M. Boudakian, J. Amer. chem. Soc. 78, 2760 (1956).



den [16, 43, 49, 50] entstehen vorwiegend Produkte mit anti-Markownikow-Orientierung (57).

In Lösungsmitteln wie chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Essigester lieferten alkyl- und arylsubstituierte Acetylene Produkte der Struktur (57). In Essigsäure überwiegen jedoch bei der Reaktion von Phenylacetylen mit 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid [51] oder mit Methansulfenylchlorid [50] die Markownikow-orientierten Produkte (58). Eine ähnliche Abhängigkeit der Adduktorientierung vom Lösungsmittel wurde bei *p*-Nitrobenzolsulfenylchlorid und Phenylacetylen beobachtet [52a]. Die *trans*-Konfiguration dieser Addukte konnte nur in einigen Fällen sichergestellt werden [53]. Das NMR-Spektrum spricht für eine *trans*-Struktur (57) des Hauptproduktes bei der Addition von *o,o*-Dimethoxyphosphorylsulfenylchlorid an Propin [43] und der beiden Stellungsisomeren bei der Addition von 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid an 1-Phenylpropin [54]. Als zusätzliche Komplikation hat man mit einer *trans-cis*-Isomerisierung solcher Addukte zu rechnen [49].

Die Addition von 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid an Phenylacetylen oder Hexin gehorcht, wie bei den Olefinen, einer Kinetik 2. Ordnung [51]. Die formal sich entsprechenden Reaktionen unterscheiden sich jedoch offensichtlich in Details. Im Gegensatz zur Addition *p*-substituierter Benzolsulfenylchloride an Olefine [15], die der Hammett-Gleichung gehorchen, wenn man Brownsche  $\sigma^+$ -Werte zugrundelegt, konnte man keinen eindeutigen Trend bei aryl- [52b] und alkyl-substituierten Acetylenen [55] erkennen. Die Geschwindigkeitskonstanten erhöhen sich jedoch beim Übergang von *p*-Nitro- zu *p*-Methoxy-Substituenten um eine Größenordnung in Übereinstimmung mit der Bildung einer positiven Teilladung am Schwefel. Die Additionsgeschwindigkeit von *p*-Toluolsulfenylchlorid an *p*-substituierte Diphenylacetylene lässt sich bei ziemlich hohen negativen  $\rho$ -Werten gut mit den Brownschen  $\sigma^+$ -Werten korrelieren (Abb. 2) [52b]. Dies lässt auf eine Zwischenstufe schließen, in der ein zum *p*-substituierten Phenylring  $\alpha$ -ständiges Kohlenstoffatom an Elektronen verarmt. Der Befund lässt sich ebenfalls mit den nucleophilen Eigenschaften der Acetylene vereinbaren, was sich auch in der ca. zehnmal schnelleren Addition von Methansulfenylchlorid an 2-Butin verglichen mit Methylacetylen wider spiegelt [17].

Während man Produkte mit anti-Markownikow-Orientierung wie (57) einer Zwischenstufe (53) – mit der positiven Ladung hauptsächlich am Schwefel – zuschreiben könnte, legen kinetische Daten die Be-

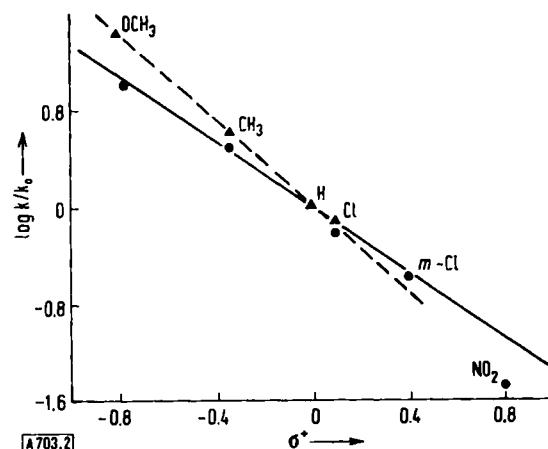
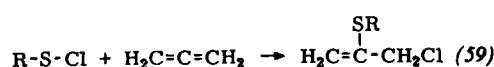


Abb. 2. Hammett-Beziehung für die Addition von *p*-Toluolsulfenylchlorid an *p*-substituierte Diphenylacetylene; in Essigsäureäthylester ( $\blacktriangle$ ),  $\rho = -1.8$ ; in Chloroform ( $\bullet$ ),  $\rho = -1.3$ , jeweils bei 25 °C [52b].

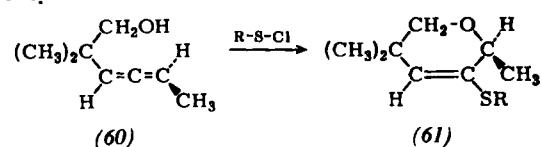
teiligung von Vinylcarboniumionen (54) oder mindestens die Bildung einer stärkeren Ladung am Vinylkohlenstoff des verbrückten Teilchens nahe.

Den Primäraddukten aus Sulfenylchloriden und Allenen hat man die Struktur (59) zugeordnet [49, 56]. Für den Fall  $R = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})$  wurde die Struktur



durch die beträchtliche Kopplung allylischer und vinylischer Protonen mit dem Phosphor-Kern im NMR-Spektrum bewiesen.

Produkte der Struktur (59) könnte man von der Ringöffnung einer verbrückten Zwischenstufe (55) am endständigen  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff oder von einem allylischen Carboniumion (56) erwarten. Die Addition von 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid an das optisch aktive Allen (60) lieferte das optisch aktive Produkt (61) [58].



Hier liegt also ein starker Hinweis für eine verbrückte Zwischenstufe wie (55) vor. Die Möglichkeit eines Allylcarboniumions (56) kann indessen nicht völlig ausgeschlossen werden, da die optische Reinheit der Ausgangsverbindung (60) und des Produkts (61) unbekannt ist.

Die Addition von Sulfenylchloriden an Ketene könnte ebenso über eine Thiranium-Zwischenstufe (62) mit einem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ringkohlenstoffatom verlaufen [59, 60].

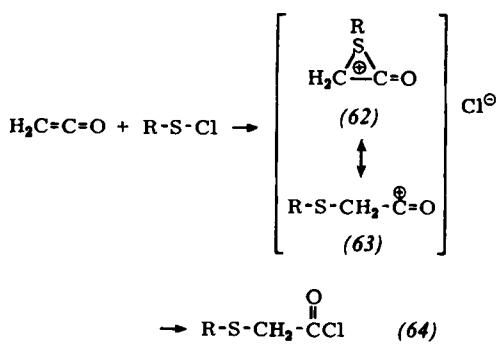
[56] T. L. Jacobs u. R. N. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 82, 6397 (1960).

[57] P. E. Butler, W. H. Mueller u. J. J. R. Reed, Environ. Sci. Technol. 1, 315 (1967).

[58] T. J. Jacobs, R. Macomber u. D. Zunker, J. Amer. chem. Soc. 89, 7001 (1967).

[59] H. Böhme, H. Bezzemberger u. H. D. Stachel, Liebigs Ann. Chem. 602, 1 (1957).

[60] F. Sorm, J. Smrt u. J. Beránek, Collect. czechoslov. Chem. Commun. 20, 721 (1955); Chem. Abstr. 49, 15773d (1955); Chem. Listy 49, 573 (1956); Chem. Abstr. 50, 2429h (1956).

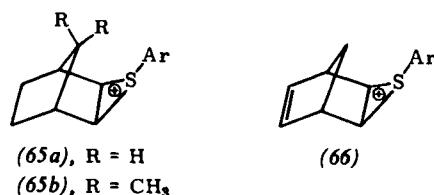


Die Bildung des Säurechlorids (64) lässt sich mit den Strukturen (62) und (63) als Zwischenstufe vereinbaren, gestattet aber keine Schlüsse auf ihre relative Bedeutung. Das Thiiranium-Ion (62) sollte sich hauptsächlich am Carbonylkohlenstoff öffnen (in Analogie zur nucleophilen Substitution an Chloracetylchlorid). Die Produkte (64) entstehen sehr wahrscheinlich in einer kinetisch kontrollierten Reaktion, da Chlormethylthioacetat nicht zum Methylthioacetylchlorid isomerisiert<sup>[61]</sup>.

### 5. An bicyclische Systeme ankondensierte Thiiranium-Ionen

Der Beitrag von Schwefel-Brücken zu Zwischenstufen bei der Addition von Sulfenylchlorid oder Schwefeldichlorid an ungesättigte Ringsysteme oder Systeme, die zu cyclisierten Produkten führen, wird seit kurzem intensiv untersucht. Häufig lassen die strengen geometrischen Anforderungen in diesen Systemen nur ein verzerrtes Thiiranum-Ion mit unsymmetrischen C-S-Bindungen im Ring zu. Diese Fälle dürften einem Carboniumion besonders nahe kommen.

Die Addition von Benzol- oder substituierten Benzolsulfenylchloriden an Norbornen<sup>[57,62,63]</sup>, 7,7-Dimethylnorbornen<sup>[28]</sup> und Norbornadien<sup>[62]</sup> verlaufen über die *exo*-Thiiranum-Ionen (65a), (65b) bzw. (66).



Die Ringöffnung wird durch Angriff des Chloridions von der *endo*-Seite eingeleitet. Die Bildung eines *exo*-Thiiranum-Ions ist bei der Reaktion von 7,7-Dimethylnorbornen mit dem relativ sperrigen Benzolsulfenylchlorid besonders bemerkenswert.

Schwefeldichlorid greift Norbornadien von der *endo*-Seite an und führt zum Produkt (70)<sup>[64]</sup>, das man auch bei der Chlorierung (Chlorolyse) des Thiirans (69) erhält<sup>[65]</sup>. Ein Übergangszustand wie (67), der zur Zwischenstufe (68) führen könnte, würde am einfachsten den beobachteten *endo*-An-

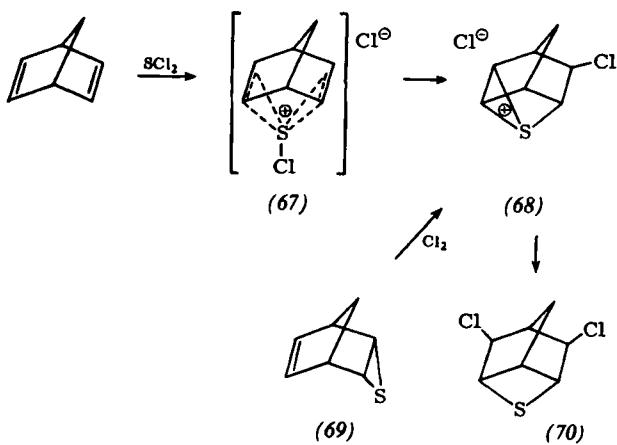
[61] W. H. Mueller, unveröffentlicht.

[62] S. J. Cristol, R. P. Arganbright, G. D. Brindell u. R. M. Heitz, J. Amer. chem. Soc. 79, 6035 (1957).

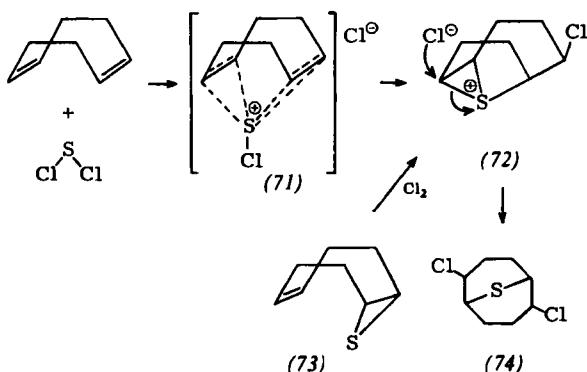
[63] H. Kwart u. R. K. Miller, J. Amer. chem. Soc. 78, 5678 (1956).

[64] F. Lautenschlaeger, J. org. Chemistry 31, 1679 (1966).

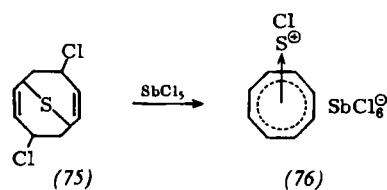
[65] F. Lautenschlaeger, Vortrag bei der Princeton University Conference on the Chemistry of Sulfides, am 29. Juni 1966.



griff erklären. Ähnliche Übergangszustände könnten herangezogen werden, um die vorwiegend transannulare Addition von  $\text{SCl}_2$  an 1,4-Cyclohexadien<sup>[66]</sup> und an 1,5-Cyclooctadien<sup>[66-68]</sup> zu erklären. Strukturen wie (71), die an Metall- $\pi$ -Komplexe erinnern, könnte man sich für die Reaktion des Schwefeldichlorids mit dem wattenförmigen 1,5-Cyclooctadien vorstellen. Die Ringöffnung des Thiiranum-Ions (72), welches auch durch Chlorierung (Chlorolyse) des Thiirans (73) erhalten wird<sup>[69]</sup>, liefert 4,8-Dichlor-1,5-epithiocyclooctan (74).



Das aus  $\text{SCl}_2$  und Cyclooctatetraen erhältliche (75)<sup>[70]</sup> bildet mit Antimonpentachlorid in Benzol einen unbeständigen Koordinationskomplex<sup>[65]</sup>. Sein NMR-Spektrum in Nitromethan zeigt nur ein Singulett, das um 1.7 ppm gegenüber dem der olefinischen Protonen des Cyclooctatetraens nach tieferem Feld verschoben ist. Diese NMR-Daten sind mit einer ebenen Ringstruktur (76) im Einklang und stützen die oben diskutierten Übergangszustände, bei denen gleichzeitig zwei Doppelbindungen mit dem elektrophilen Schwefelatom in Wechselwirkung treten.



[66] E. J. Corey u. E. Block, J. org. Chemistry 31, 1663 (1966).

[67] E. D. Weil, K. J. Smith u. R. J. Gruber, J. org. Chemistry 31, 1669 (1967).

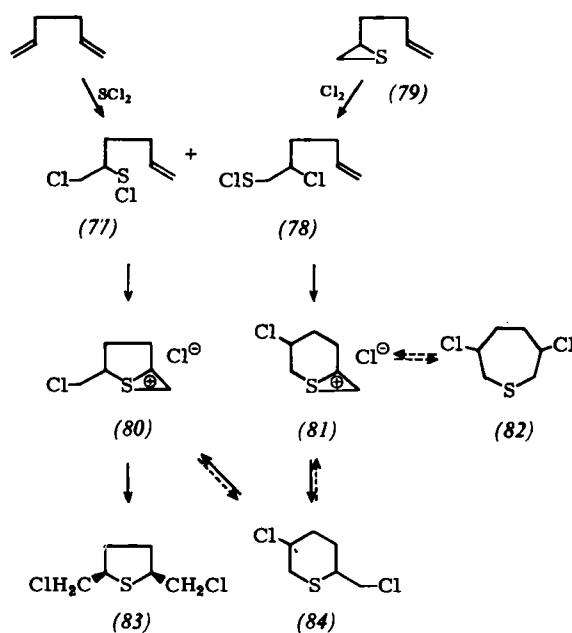
[68] F. Lautenschlaeger, Canad. J. Chem. 44, 2813 (1966).

[69] F. Lautenschlaeger, Quart. Rep. Sulfur Chem. 2, 285 (1967); J. org. Chemistry 33, 2620 (1968).

[70] F. Lautenschlaeger, J. org. Chemistry 33, 2627 (1968); P. Y. Blanc, P. Diehl, H. Fritz u. P. Schläpfer, Experientia 23, 896 (1967).

Die Reaktion von Schwefeldichlorid mit linearen Diolen ist ein ausgezeichneter Weg zu cyclischen Sulfiden [69]. Dabei scheinen meistens die thermodynamisch bevorzugten Produkte zu entstehen; die Bildung funfgliedriger Ringe ist offenbar stark bevorzugt. Wenn nicht zusätzliche sterische und elektronische Faktoren im Spiel sind, die es manchmal notwendig machen, offenkettige Ionen statt Thiiranum-Zwischenstufen in Betracht zu ziehen, bilden sich bevorzugt 5->6->7->8-gliedrige Ringe.

Thiiranum-Ionen und mögliche Gleichgewichte in solchen Systemen sind am Beispiel der Reaktion von  $\text{SCl}_2$  mit 1,5-Hexadien sowie der Chlorolyse (Chlorierung) des Thiirans (79) dargestellt. Beide Reaktionen liefern das Tetrahydrothiophenderivat (83). Aufgrund der Erörterungen in Abschnitt 3.3. sollte man bei beiden Reaktionen die primäre Bildung beider Zwischenstufen (77) und (78) erwarten, wobei (77) etwas überwiegt [71]. Ein intramolekularer Angriff der zweiten Doppelbindung würde dann zu den Ionen (80) und (81) führen.



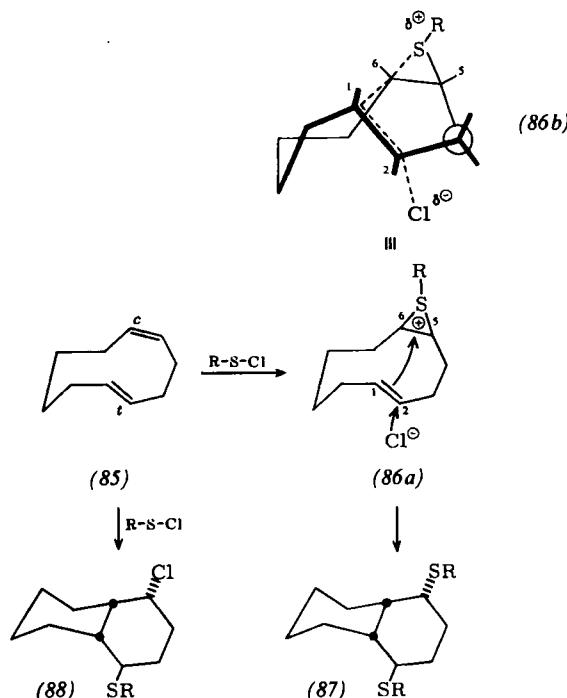
Die Ringöffnung dieser Thiiranum-Ionen erfolgt von der Seite, die dem Chloridion am wenigsten Hinderung entgegenstellt, und führt zu den Produkten (83) bzw. (84). [Die kinetisch weniger günstige Ringöffnung am höher substituierten Kohlenstoffatom würde entweder (84) oder (82) ergeben.] Akzeptiert man, daß sich wahrscheinlich das Isomere (78) im ersten Schritt bildet, so muß man das Thiiranum-Ion (81) und die Verbindung (82) ebenfalls als Zwischenprodukte postulieren. Daß man einzige das Produkt (83) isolieren kann, läßt sich jedoch mit einer nachträglichen Isomerisierung von (84) über das Thiiranum-Ion (80) erklären. Ferner stützt die Tatsache, daß die Chlormethylsubstituenten in (83) *cis* zueinander stehen, die Vorstellung, daß sich die thermodynamisch stabilere Verbindung über ein Thiiranum-Ion-Gleichgewicht bildet. Offenbar nehmen in diesem funfgliedrigen Ring ähnlich wie bei 1,3-substituierten Cycloalkanen [72] aus thermodynamischen Gründen die *cis*-2,5-

[71] Die Addition von Schwefeldichlorid an Propen verläuft zu etwa 65 % unter anti-Markownikow-Orientierung.

[72] M. Mousseron u. R. Granger, Bull. Soc. chim. France 5, 1618 (1938); E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962.

Substituenten bevorzugt eine quasi-äquatoriale Stellung ein.

Schließlich wurde über eine ungewöhnliche transannulare C-C-Verknüpfung während der Addition von Methansulfenylchlorid an *cis*, *trans*-1,5-Cyclodecadien (85) berichtet [73]. Die Wechselwirkung der Doppelbindung mit einem kationischen Zentrum über den Ring hinweg ist bei derartigen Ringsystemen wohlbekannt [74]. Das analoge Verhalten eines Thiiranum-Ions ist jedoch ohne Vorbild und bei der stark verbrückenden Methylthio-Gruppe besonders erstaunlich, da nach den bisherigen Vorstellungen wenig Ladung am Kohlenstoff auftritt (vgl. Abschnitt 3.1.).



Es ist unbekannt, ob nur ein *cis*-Decalin oder beide stereoisomeren Formen entstehen. Das Produkt (88) würde aus einem Angriff auf die *trans*-Doppelbindung von (85) resultieren. Diese ist der bevorzugte Angriffspunkt für Additionen, die nicht über eine Carbenium-Zwischenstufe verlaufen. Andererseits würde man aus der beträchtlich größeren Additions geschwindigkeit von Sulfenylchlorid an *cis*-Buten, verglichen mit *trans*-Buten [17], auf einen vorzugsweisen Angriff auf die *cis*-Doppelbindung in (85) schließen, welcher zum Decalin (87) führen würde.

Man muß weiterhin auch eine primäre 1,2-Addition wie bei konjugierten Dienen und eine anschließende Isomerisierung zu (87) oder (88) in Erwägung ziehen. Der Übergangszustand (86b) erinnert stark an die Zwischenstufe (52), die früher für die Umlagerung der 1,2-Addukte von Methansulfenylchlorid an konjugierte Diene vorgeschlagen wurde. Am Modell läßt sich zeigen, daß C-1 und C-6 in (86b) einander so nahe kommen können, daß das p-Orbital von C-1 mit dem elektronenarmen Orbital von C-6 überlappen kann.

Eingegangen am 3. Juli 1968 [A 703]  
Übersetzt von Dr. P. Buck, Tübingen

[73] J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel u. D. J. Northington Jr., J. org. Chemistry 32, 3285 (1967).

[74] A. C. Cope u. P. E. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 81, 1643 (1959); R. M. Gipson, H. W. Guin, S. H. Simonsen, C. G. Skinner u. W. Shive, ibid. 88, 5366 (1966); I. Tabushi, K. Fjuita u. R. Oda, Tetrahedron Letters 1967, 3815; R. K. Sharma, B. A. Shoulders u. P. D. Gardner, Chem. and Ind. 1962, 2087.