

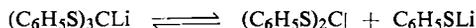
Dieter Seebach*)

Tris-phenylmercapto-methylithium Ein ungewöhnliches Carbenoid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (T. H.)

(Eingegangen am 26. August 1971)

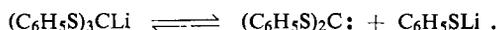
Lösungen der Titelverbindung **4** in Tetrahydrofuran erhält man durch Metallierung von Tris-phenylmercapto-methan, durch Lithium/SC₆H₅-Austausch in Tetrakis-phenylmercapto-methan und durch „thiophile“ Addition von Phenyllithium an Diphenyl-trithiocarbonat. Die Titelverbindung zersetzt sich erst oberhalb 20° in Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (**9**), der Zerfall wird durch Lithiumthiophenolat abgebremst, durch sperrige Elektrophile wie Cyclohexenoxid beschleunigt. Zugewetztes Lithium-*p*-thiokresolat wird in **4** eingebaut, mit Tris-*p*-tolylmercapto-methylithium tritt statistische Verteilung der Carbenoidliganden ein. Umsetzung mit reaktionsfähigen Elektrophilen wie Methyljodid, Aldehyden, Disulfiden und Trimethylchlorsilan führt zu höheren Trithioorthocarbonsäure-triphenylestern (**10**). Aus **4** und Nucleophilen entstehen die Produkte **12–14**, welche vom Carbenoid nur noch den (C₆H₅S)₂C-Baustein enthalten, z. B. Bis-phenylmercapto-phosphoranyliden-methane mit Phosphinen und Cyclopropane mit Keten-acetal, Keten-thioacetalen und einem Enamin; setzt man gleichzeitig Cyclohexenoxid zu, so bilden sich die Dreiringe schneller. Die Ergebnisse lassen sich mit der Annahme eines Carbenoid/Carben-Gleichgewichtes



deuten.

Tris(phenylthio)methylithium: An Unusual Carbenoid

THF-solutions of the title compound **4** are prepared by H/Li exchange in tris(phenylthio)methane, by C₆H₅S/Li exchange in tetrakis(phenylthio)methane, and by thiophilic addition of phenyllithium to diphenyl-trithiocarbonate. Carbenoid **4** decomposes to give tetrakis(phenylthio)ethylene (**9**) at a measurable rate only above 20°; the reaction is slowed down by lithiumthiophenolate and accelerated by cyclohexene oxide. Added lithium-*p*-thiocresolate is incorporated into the carbenoid **4**. Complete scrambling takes place when **4** is mixed with tris(*p*-tolylthio)methylithium. Treatment with reactive electrophiles such as iodomethane, aldehydes, disulfides, and chloro-trimethylsilane converts **4** into higher triphenyl-trithioorthocarboxylates **10**. Compounds **12–14**, containing the (C₆H₅S)₂C-moiety of the original carbenoid, are produced by reaction of **4** with nucleophilic reagents, e. g. bis(phenylthio)phosphoranyliden-methanes with phosphines and cyclopropanes with ketene-acetal, ketene-thioacetals, and an enamine; simultaneous addition of cyclohexene oxide leads to more rapid formation of the cyclopropanes. The results described are explained by assuming the existence of an equilibrium between carbenoid **4** and a carbene:



*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen.

Obwohl metallierte Trithioorthoameisensäureester $(RS)_3CM$ ($M = Li, Na, K$)¹⁾ die ersten quantitativ erzeugbaren Carbenoide²⁾ mit drei anionischen Austrittsgruppen waren, lagen bis vor kurzem³⁾ keine genaueren Untersuchungen über ihre Eigenschaften vor. Um Reaktionspartner und Temperatur in möglichst weiten Grenzen variieren zu können, und um Vergleiche mit den analogen Halogen-carbenoiden²⁾ anzustellen, mußte das in den früheren Versuchen verwendete Ammoniak durch andere Lösungsmittel ersetzt werden. Man sollte bei den Schwefelverbindungen „spezielle“ Eigenschaften erwarten: 1) Die gut belegte⁴⁾ Stabilisierung von carbanionischen Zentren durch α -RS-Gruppen acidifiziert Trithioorthoameisensäureester mit drei solchen Gruppen stark und könnte deren Metallderivate ungewöhnlich beständig machen. 2) Carbenoider Zerfall mit Folgereaktionen könnte dadurch verlangsamt werden, daß einmal die benachbarten Schwefelatome auf das C-Atom des entstehenden Carbens⁵⁾ als Elektronendonatoren (p - p -Überlappung, $R-\overset{\ominus}{S}=\overset{\ominus}{C}-\overset{\ominus}{S}-R$) und als Elektronen-acceptoren (p - d -Überlappung, $R-\overset{\ominus}{S}=\overset{\ominus}{C}-\overset{\ominus}{S}-R$) wirken und es stabilisieren, und daß andererseits das mit entstehende Thiolat RS^{\ominus} als ausgezeichnetes Nucleophil eine schlechte Abgangsgruppe, ja ein „Carbenfänger“⁶⁾ ist. Wir berichten hier zunächst⁷⁾ über Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Tris-phenylmercapto-methylithium in Tetrahydrofuran.

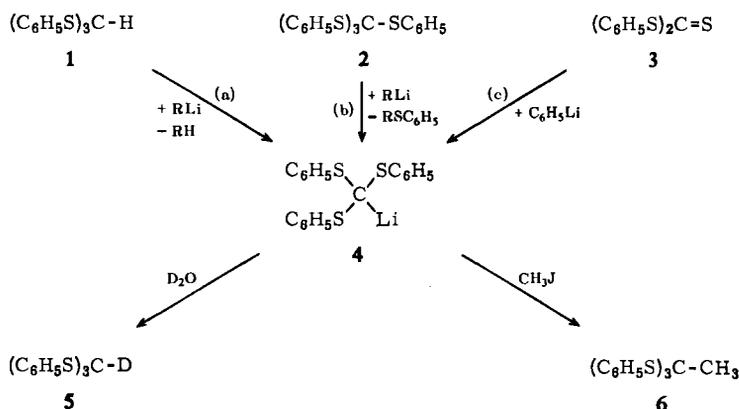
A) Herstellung von Lösungen von Tris-phenylmercapto-methylithium (4) Acidität von Tris-phenylmercapto-methan

Zum metallierten Trithioorthoameisensäureester **4** führen die folgenden drei Reaktionen (a)–(c).

Die Bildung von **4** wurde durch Deuterolyse zu **5** und Methylierung zum Essigsäurederivat **6** nachgewiesen.

Reaktion (a): Während zum H/Li-Austausch in Thioacetalen^{4c)} mit Butyllithium in Tetrahydrofuran Temperaturen oberhalb von -30° notwendig sind, dauert die entsprechende Umsetzung von **1** bei -78° nur einige Minuten; gibt man nach 5 Min. D_2O zu, so liefert die Aufarbeitung quantitativ einen Orthoameisensäureester, in

- 1) ^{1a)} J. F. Arens, M. Fröling und A. Fröling, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 663 (1959); A. Fröling und J. F. Arens, ebenda **81**, 1009 (1962); ^{1b)} J. Hine, R. P. Bayer und G. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1751 (1962).
- 2) ^{2a)} J. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press, New York 1964; ^{2b)} W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1965; Angew. Chem. **77**, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965); Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969; ^{2c)} G. Köbrich und Mitarbb., Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 41 (1967); Bull. Soc. chim. France **1969**, 2712.
- 3) ^{3a)} Vorläufige Mitteil.: D. Seebach, Angew. Chem. **79**, 468, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 442, 443 (1967); ^{3b)} Unabhängige Arbeiten: G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma und J. F. Arens, Mh. Chem. **98**, 1043 (1967).
- 4) ^{4a)} S. Oae, W. Tagaki und A. Ohna, Tetrahedron [London] **20**, 417–477 (1964); ^{4b)} D. L. Coffen, Rec. chem. Progr. **30**, 275 (1969); ^{4c)} D. Seebach, Angew. Chem. **81**, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 639 (1969); Synthesis **1969**, 17, und dort zit. Lit.
- 5) Nur bei der Bamford-Stevens-Reaktion ist es bisher gelungen, andere Folgeprodukte von Dithiocarbenen $[(RS)_2C]$ als Dimere zu isolieren: ^{5a)} U. Schöllkopf und E. Wiskott, Angew. Chem. **75**, 725 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 485 (1963); Liebigs Ann. Chem. **694**, 44 (1966); ^{5b)} D. M. Lemal und E. H. Banitt, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 245.
- 6) J. Hine, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2438 (1950); L. H. Slaugh und E. Bergman, J. org. Chemistry **26**, 3158 (1961).
- 7) Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Habilitationsschrift D. Seebach, Univ. Karlsruhe 1969.



dessen NMR-Spektrum das Signal des Methinwasserstoffs nicht mehr zu entdecken ist. Der pK_s -Wert von **1** liegt bei 30, denn man erhält **4** quantitativ auch mit Trityllithium als Metallierungsmittel, während Lithiumanilid **4** nicht zu erzeugen vermag; auf der Aciditätsskala nach *Mc Ewen*⁸⁾ haben Triphenylmethan und Anilin pK_s -Werte von 33 bzw. 27.

Reaktion (b): Bisher wurden Spaltungen der C–S-Bindung unter nucleophilem Angriff am Schwefel nur bei Acetylenhioäthern beobachtet⁹⁾. Gibt man Butyllithium zu einer bei -30° gerührten Lösung des Orthokohlensäurederivates **2** in THF, so tritt momentan die charakteristische gelbgrüne Farbe der Lösungen von **4** auf; nach Methylierung mit überschüssigem Methyljodid isoliert man je etwa 90% **6** und Butyl-phenyl-sulfid. Präparativ ist diese Spaltung für die Herstellung von **4** von geringerer Bedeutung als Methode (a): erstens entsteht neben **4** ein Mol Thioäther und zweitens ist der Orthoameisensäureester **1** leichter zugänglich als das tetrasubstituierte Methan **2**, das man am besten (s. S. 494) – in Umkehr der Spaltung – durch Thio-lierung der Lithiumverbindung **4** mit Diphenyldisulfid darstellt^{1a, 10)}.

Reaktion (c): Durch Versuche von *Schönberg* et al. angeregt, die fanden¹¹⁾, daß sich Acetylid an das Schwefelatom von Thiobenzophenon addiert, versuchten wir die entsprechende Reaktion von Phenyllithium mit Diphenyl-trithiocarbonat (**3**) bei -78° in THF. Nach der Methylierung isolierten wir das Äthan **6** in 77proz. Ausbeute. Für diese „inverse“ Addition von Nucleophilen an Thiocarbonylverbindungen – neuerdings auch zwischen Phenyllithium und Thiobenzophenon beobachtet und „thiophilic addition“ genannt¹²⁾ – kann man zwei Unterschiede gegenüber der O=C-Bindung verantwortlich machen: a) die Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel unterscheiden sich kaum, die Polarisierung der S=C-Bindung ist viel-

8) H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, Tab. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

9) L. Brandsma, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 307 (1964); vgl. auch D. A. Shirley und B. J. Reeves, J. organomet. Chem. **16**, 1 (1969).

10) Andere Methoden: Lit. zit. in M. Bögemann und Mitarbb., Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 822; W. P. Tucker und G. L. Roof, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2747, und J. org. Chemistry **33**, 3333 (1968); D. L. Coffen, J. heterocycl. Chem. **7**, 201 (1970).

11) A. Schönberg, E. Singer, E. Frese und K. Praefcke, Chem. Ber. **98**, 3311 (1965).

12) P. Beak und J. W. Worley, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4142 (1970).

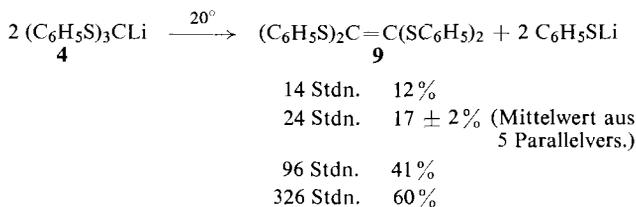
leicht sogar umgekehrt als die der O=C-Bindung (Rochow-Allred-Elektro negativitäts werte von O: 3.50, C: 2.50, S: 2.44); b) das angreifende Nucleophil tritt möglicherweise primär mit leeren Orbitalen am Schwefel in Wechselwirkung. Das bei der thiophilen Addition entstehende Anion **7** ist im Vergleich zum Thiolat **8**, welches bei nucleophile m Angriff am Kohlenstoff gebildet würde, thermodynamisch instabiler. Eine Verschiebung **7** → **8** nach Art der Wittig-Umlagerung wurde bisher nicht beobachtet.



Von den drei hier beschriebenen Reaktionen zur Herstellung von Lösungen des Tris-phenylmercapto-methylolithiums verwendeten wir zum Studium der Eigenschaften und Reaktionen dieses Carbenoids ausschließlich Methode (a).

B) Zerfall von Tris-phenylmercapto-methylolithium; Hypothese über den Mechanismus

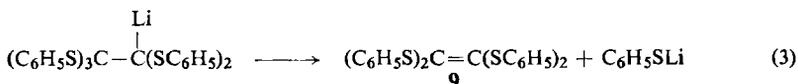
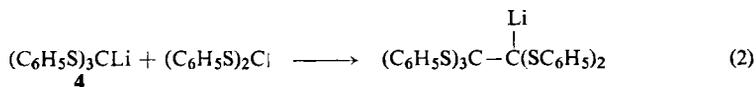
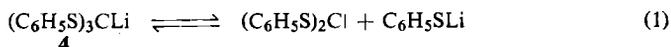
Das Carbenoid **4** ist unglaublich stabil. Bei Raumtemperatur zerfällt es in 24 Stdn. bei einer Anfangskonzentration von 0.15 Mol/l erst zu 17% in das Äthylen **9** und Lithiumthiophenolat; bewahrt man eine sorgfältig unter Argon verschlossene Lösung zwei Wochen bei 20° auf, so sind noch 40% der ursprünglichen Li-Verbindung vorhanden, man isoliert 75% **9**, nachdem eine Lösung von **4** für 12 Stdn. unter Rückfluß



erhitzt wurde. Diese Werte wurden durch Hydrolyse mit H₂O, D₂O, NMR-Analyse des Produktgemisches und Ausbeutebestimmung des leicht isolierbaren, in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer löslichen Äthylens **9** ermittelt. Im Gegensatz zu den nur bei Temperaturen unter -100° stabilen Trihalogenmethylolithiumverbindungen^{2c)}, bei deren Zerfall Folgereaktionen des Carbenoids mit den gebildeten Tetrahalogenäthylenen eintreten, liegt hier eine „saubere“ Reaktion vor: Hydrolyse teilweise zersetzter Lösungen, Entfernung des gebildeten Mercaptans durch Ausschüteln mit Alkali und Chromatographie an Silicagel führt zur Isolierung von 95–98% der berechneten Mengen an Trithioorthoameisensäureester **1** und Äthylen **9**.

Aus den Angaben in obigem Formelbild kann man schließen, daß der Zerfall immer langsamer wird, je weiter er fortschreitet. Dies könnte auf eine Kinetik höherer Ordnung hinweisen, andererseits könnte das gebildete Thiophenolat abbremsend wirken. Tatsächlich findet man nur 5% Äthylen **9**, wenn man eine Lösung gleicher Anfangskonzentration an **4** wie oben für 24 Stdn. in Gegenwart eines Äquivalents Lithium-

thiophenolat stehen läßt. Diese Beobachtung führte zu folgender Arbeitshypothese über den Mechanismus des Zerfalls unseres Carbenoids [Gll. (1)–(3)]:



Es steht mit freiem¹³⁾ Carben und Lithiumthiophenolat in einem Gleichgewicht; als geschwindigkeitsbestimmender Schritt folgt die Kombination von Carben und Carbenoid zu einem metallierten Äthanderivat [Gl. (2)], das unter Bildung von **9** schnell Thiophenolat eliminiert [Gl. (3)]. Das im letzten Schritt irreversibel gebildete Thiolat reichert sich bei fortschreitendem Zerfall an und verschiebt das Gleichgewicht (1) nach links. Die gefundene Stabilisierung des Carbenoids **4** durch zugesetztes Lithiumthiophenolat ist damit vereinbar; es handelt sich um einen spezifischen Effekt: Zusatz anderer Lithiumderivate wirkt, wie Tab. 1 zeigt, nicht bremsend.

Tab. 1. Zerfall von 0.15 *m* Lösungen von **4** in 24 Stdn. bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Lösungsmittelgemisch und von Zusätzen (Mol/Mol **4**)

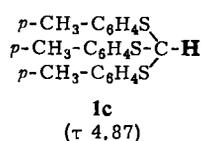
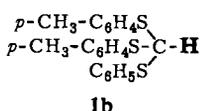
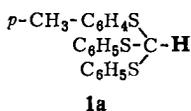
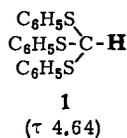
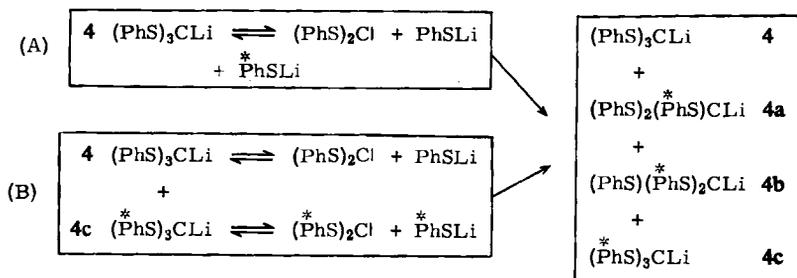
Zusatz	Lösungsmittel	% Ausb. an 9
—	THF/7% n-Hexan	15–20
—	THF/20% n-Hexan	25
—	Diäthyläther/6% n-Hexan	55
1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan	THF/7% n-Hexan	21
C ₆ H ₅ SLi	THF/15% n-Hexan	5
CH ₃ OLi	THF/15% n-Hexan	26
LiCl	THF/15% n-Hexan	15
LiClO ₄	THF/15% n-Hexan	15

C) „Ligandenaustausch“ an Carbenoiden vom Typ **4**

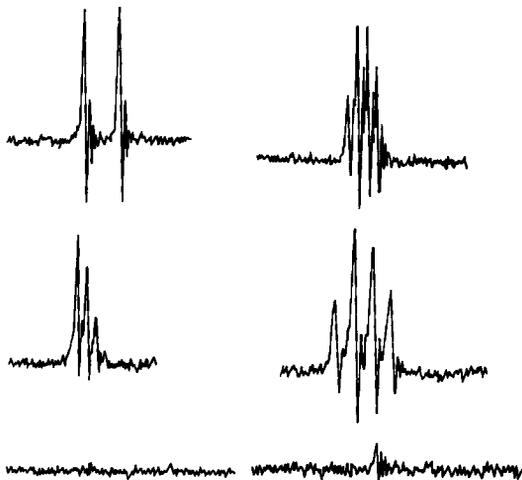
Die Gleichgewichtshypothese sagt vorher, daß ein Gemisch aller vier möglichen Carbenoide **4**, **4a**, **4b** und **4c** entsteht, wenn man (A) Tris-phenylmercapto-methylithium mit „markiertem“ Thiophenolat zusammenbringt oder (B) unmarkiertes Carbenoid **4** mit markiertem **4c** mischt.

¹³⁾ Mit *frei* meinen wir „kinetisch frei vom Lithiumthiophenolat“; eine bimolekulare Reaktion ist notwendig, um Carben und Thiolat wieder zu **4** zusammenzuführen.

Nach unserer vorläufigen Mitteilung³⁾ über **4** wurde auch für das Trichlormethylithium ein Carbenoid-Carben-Gleichgewicht wahrscheinlich gemacht: P. S. Skell und M. S. Cholod, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6035, 7131 (1969); P. S. Skell und J. H. Plonka, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2160 (1970); G. Köbrich, H. Büttner und E. Wagner, Angew. Chem. **82**, 177 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 169 (1970); M. A. Tobias und B. E. Johnston, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2703.



Als Markierung wählten wir eine *p*-Methylgruppe. Beide Versuche (A) und (B) führen zum erwarteten Ergebnis: man isoliert nach der Hydrolyse ein Gemenge der gemischten Trithioorthoameisensäureester **1**, **1a**, **1b** und **1c**; die Analyse des Produktgemisches gelingt NMR-spektroskopisch (in CCl₄): steigender Methylierungsgrad



[C 345/71.1+2]

Abbild. 1

Abbild. 2

Abbild. 1. Versuch (A): ¹H-NMR-Signale der Methinprotonen.

Oben: 1:1-Mischung von (C₆H₅S)₃CH (**1**), links, und (*p*-CH₃-C₆H₄S)₃CH (**1c**), rechts
Mitte: Gemisch, das durch Zugabe von H₂O zu einer Lösung von 3.25 mMol (C₆H₅S)₃CLi (**4**) und 3.50 mMol Li-*p*-Thiokresolat in 44 ccm THF/8% n-Hexan nach 20 stdg. Stehenlassen bei -20° erhalten wurde

Unten: wie Mitte, nur wurde statt mit H₂O mit D₂O hydrolysiert

Abbild. 2. Versuch (B): ¹H-NMR-Signale der Methinprotonen.

Oben: Gemisch, das durch Zugabe von H₂O zu einer Lösung von 2.00 mMol (C₆H₅S)₃CLi (**4**) und 2.00 mMol (*p*-CH₃-C₆H₄S)₃CLi (**4c**) in 37 ccm THF/7% n-Hexan nach 19stdg. Stehenlassen bei -20° erhalten wurde

Mitte: wie oben, gespreizte Skala.

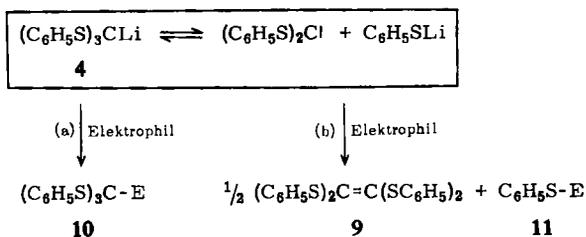
Unten: wie oben, jedoch mit D₂O statt mit H₂O hydrolysiert

des Orthoesters bewirkt nämlich eine successive Verschiebung des Signals des einzelnen Protons **H** nach höherem Feld. In Abbild. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Versuche wiedergegeben. Durch Blindversuche und Hydrolyse mit D_2O statt mit H_2O wurde sichergestellt, daß der Ligandenaustausch in den Carbenoiden eingetreten ist¹⁴⁾.

Alternative Erklärungen des beobachteten Austausches, wie sie von Köbrich und Fischer^{14b)} für Halogencarbenoide diskutiert wurden, erfordern bimolekulare Reaktionen zwischen Carbenoidmolekülen oder S_N2 -artige Substitution am Carbenoid-C-Atom; wir halten sie an unserem System mit den sperrigen C_6H_5S -Gruppen für weniger wahrscheinlich. Außerdem sind auch die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse und kinetische Messungen, über die getrennt berichtet werden wird¹⁵⁾, mit der Gleichgewichtshypothese vereinbar.

D) Reaktionen von Tris-phenylmercapto-methylithium mit Elektrophilen

Wie auf S. 488 erwähnt, verwendeten wir die Methylierung von **4** mit Methyljodid zum Essigsäurederivat **6** als Indiz für die Bildung der metallierten Verbindung. Diese Reaktion ist ein Beispiel für die Umsetzungen (a) von **4**, bei denen sich mit Elektro-



philen die substituierten Trithioorthoester **10** bilden; weitere Produkte der Alkylierung, sowie der α -Hydroxyalkylierung (mit Carbonylverbindungen), β -Hydroxyalkylierung (mit Epoxiden), Acylierung (mit Säurechlorid), Thiolierung (mit Disulfiden) und Silylierung (mit Trimethylchlorsilan) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Gegenüber enolisierbaren Ketonen wirkt **4** als Base: Cyclohexanon und Aceton werden quantitativ in die Enolate verwandelt.

Wie man sieht, sind bei der Alkylierung mit 2-Jod-propan, 1-Chlor-butan und Propylenoxid die Ausbeuten nur mäßig; neben den erwarteten Produkten **10** und wenig Ausgangsprodukt **1** isolieren wir bei diesen Umsetzungen größere Mengen des Äthylens **9** und des Alkylierungsproduktes **11** von Lithiumthiophenolat. Dieser zweite zu **9** und **11** führende Reaktionstyp (b) des Carbenoids **4** wird vor allem mit sperrigen Elektrophilen beobachtet. Unter Bedingungen, bei denen **4** ohne Reaktionspartner zu 15–20% zerfällt, entstehen dabei *größere* Ausbeuten an Äthylen **9**, wie aus Tab. 3, S. 495, hervorgeht.

Mit Cyclohexenoxid ist (b) der einzige Reaktionsweg, das „normale“ Produkt **10** konnte nicht entdeckt werden, schon nach 5 Stdn. ist das Carbenoid zu 65% zerfallen,

14) 14a) Zur Frage des Halogenaustausches mit externem LiX bei Lithiumhalogencarbenoiden s. z. B.: C. W. Jefford und R. Medary, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2069; C. W. Jefford, E. Huang Yen und R. Medary, ebenda **1966**, 6317; C. W. Jefford und W. Wojnarowski, ebenda **1968**, 199; W. Dilling und F. Y. Edamura, ebenda **1967**, 587; R. M. Magid und J. G. Welch, ebenda **1967**, 2619; G. Köbrich und F. Ansari, Chem. Ber. **100**, 2011 (1967); 14b) Zum Problem des Halogenaustausches zwischen Li-Trihalogencarbenoiden s. G. Köbrich und R. H. Fischer, Chem. Ber. **101**, 3219 (1968).

15) Vorläufige Mitteil.: D. Seebach und A. K. Beck, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1540 (1969).

neben dem Äthylen **9** isoliert man dabei *trans*-1-Hydroxy-2-phenylmercapto-cyclohexan als Produkt **11**, identisch mit einer aus Cyclohexenoxid und Thiophenolat unabhängig hergestellten Probe. Die Elektrophile der Tab. 3 zersetzen also Trisphenylmercapto-methylithium. Dieses Ergebnis läßt sich folgendermaßen erklären:

Tab. 2. Trithioorthoester **10** aus Tris-phenylmercapto-methylithium (**4**) und Elektrophilen. Die angegebenen Ausbeuten gelten für einmal umkristallisiertes Produkt. Spektren und Analysen der Verbindungen **10** s. S. 502, Tab. 5

Elektrophil (1 Mol/Mol 4) [Bedingungen]	Produkt 10 E =	Ausb. [%]	Schmp. (Lösungsmittel bei der Umkristallisation)
<i>Alkylierungen</i>			
Methyljodid [−78°, in 3 Stdn. auf 20°, 2 Stdn. bei 20°]	CH ₃ (6)	95	147.4–148.2° (Benzol/ Äthanol 1 : 4 oder Cyclohexan) (Lit. ¹⁶): 145–146°)
2-Jod-propan [−78°, 22 Stdn. 0°, 68 Stdn. 25°]	−CH(CH ₃) ₂	30 ^{a)}	119.8–120.2° (Pentan oder Methanol)
1-Chlor-butan [−78°, dann 24 Stdn. 25°]	−n-C ₄ H ₉	35 ^{a)}	76.0–77.5° (Pentan)
<i>α-Hydroxyalkylierung^{b)}</i>			
n-Butyraldehyd [10 Min. −78°, dann in 3 Stdn. auf 20°]	−CH−CH ₂ −CH ₂ −CH ₃ OH	90	60–63° (Methanol)
Benzaldehyd [20 Min. −78°, dann in 1 Stde. auf 20°]	−CH−C ₆ H ₅ OH	80	139.5–141.5° (Benzol/Pentan)
<i>β-Hydroxyalkylierung^{b)}</i>			
Propylenoxid [−78°, in 7 Stdn. auf +25°, 24 Stdn. bei 25°]	−CH ₂ −CH−CH ₃ OH	30 ^{a)}	90.4–91.4° (Benzol/Pentan/ Cyclohexan)
<i>Acylierung</i>			
Chlorameisensäure-äthylester [Lösung von 3 mMol 4 bei −78° zu 20 ccm einer 1 : 1-Mischung aus THF + Säurechlorid]	CO ₂ C ₂ H ₅	15	86.0–86.5°
<i>Thiolierungen</i>			
Dimethyldisulfid [−50°, in 30 Min. auf −35°, dann 2 Stdn. bei 25°]	SCH ₃	89	95.2–95.8° (Cyclohexan)
Diphenyldisulfid [−78°, in 15 Stdn. auf +25° gebracht]	SC ₆ H ₅ (2)	87	158.8–159.4° (Eisessig oder Cyclo- hexan/Pentan) (Lit. ^{10,17}): 159°)
<i>Trimethylsilylierung</i>			
Trimethylchlorsilan [Trimethylchlorsilan bei −40° mit 4 versetzt, 16 Stdn. bei −30°, 1 Stde. 25°]	Si(CH ₃) ₃	75	101–102° (Methanol)

^{a)} Daneben bilden sich größere Mengen **9** (s. S. 495, Tab. 3).

^{b)} Die Trithioorthoester von α-Hydroxysäuren sind empfindlich gegen Hitze, Feuchtigkeit und Säuren.

¹⁶⁾ D. S. Tarbell und A. H. Herz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1668 (1953); C. Pigenet, G. Jeminet und H. Lumbroso, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C **269**, 1587 (1969).

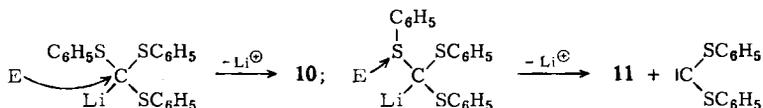
¹⁷⁾ F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. **384**, 322 (1911); **396**, 1 (1913).

Tab. 3. Ausbeuten an Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (9) bei der Umsetzung von Tris-phenylmercapto-methylithium (4) mit Elektrophilen unter „Standardbedingungen“ (äquimolare Mengen, THF/7% n-Hexan, 24 Std., 25°)

Elektrophil	—	n-C ₄ H ₉ -X			CH ₃ -CH-CH ₃	CH ₃ -CH-C ₂ H ₅		
		X = Cl	Br	J	J	J		
% Ausb. an 9	17	35	44	25	43	53	42	76

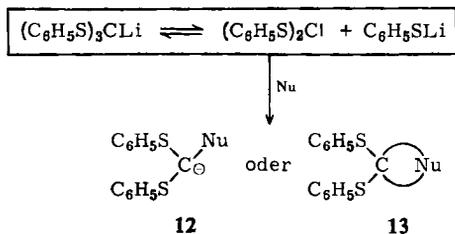
4 und Lithiumthiophenolat, die nucleophilen Komponenten obigen Gleichgewichts, konkurrieren um zugesetzte Elektrophile; das weniger sperrige, stabilere Anion Thiophenolat gewinnt, wenn der Angriff am Elektrophil sterisch stärker behindert ist; dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, was die beschleunigte Bildung des Äthylens 9 zur Folge hat (s. Formelbild S. 493).

Ohne Gleichgewicht könnte man die Zersetzung von 4 durch Elektrophile auch so deuten, daß das Elektrophil statt am Kohlenstoff an einem der peripheren Schwefelatome von 4 angreift und Thiophenolat unter gleichzeitiger Bildung eines Carbens abläßt.

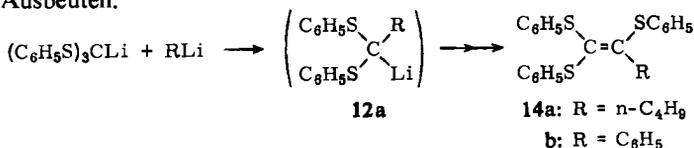


E) Reaktionen von Tris-phenylmercapto-methylithium mit Nucleophilen

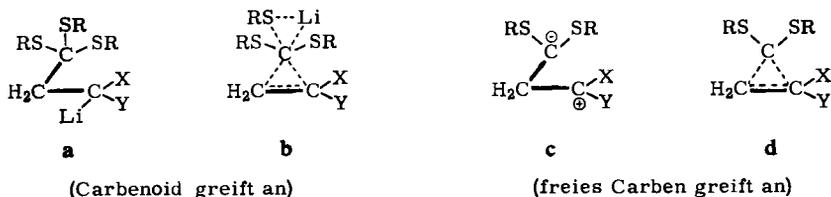
Zumindest formal kann man die mit Elektrophilen erhaltenen, im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Produkte der Umsetzungen von 4 als Abfangprodukte der beiden nucleophilen Partner des angenommenen Gleichgewichts auffassen. Mit nucleophilen Reagentien sollten vom Carben abgeleitete Produkte des Typ 12 und 13



entstehen. Die Rückreaktion in obigem Gleichgewicht, die zu Ligandenaustausch führende Umsetzung mit Lithiumthioresolat, S. 492, und die Kombination von Carbenoid und Carben der Gleichung (2), S. 491, führen zu Verbindungen 12 [Nu = C₆H₅S, *p*-CH₃-C₆H₄S, bzw. (C₆H₅S)₃C]. Aus 4 und lithiumorganischen Verbindungen sollten analog metallierte Thioacetale 12a entstehen: man isoliert mit Butyllithium und Phenyllithium deren Folgeprodukte 14 [vgl. Gll. (2) und (3), S. 491] in geringen Ausbeuten.



Von den zu diskutierenden²⁾ Möglichkeiten, dem Additions- γ -Eliminierungsmechanismus über **a**, dem „Schmetterlingsweg“⁽¹⁸⁾ über **b**, der stufenweisen Cycloaddition des vom Begleitsalz freien Carbens über Zwitterion **c** oder synchroner, cheletroper Reaktion mit Übergangszustand **d**, kann man **a** bei den sauerstoff- und stickstoff-substituierten Äthylenen, $X = Y = \text{OCH}_3$ und $Y = \text{NR}_2$, als unwahrscheinlich ausklammern, wenn man bedenkt, wie instabil und schwer zugänglich



α -Alkoxy¹⁹⁾ und α -Amino-lithiumverbindungen^{19, 20)} sind. Andererseits könnten die Keten-thioacetale sehr wohl über Addukte **a** zu den Cyclopropanen **13e–g** reagieren: die Addition von RLi an die Doppelbindung von Thioenoläthern und Keten-thioacetalen ist wohlbekannt^{4c)}.

Wir konnten nun auf einfache Weise zwischen den Wegen **a** und **b** einerseits und **c** und **d** andererseits unterscheiden: Durch Zugabe von Cyclohexenoxid läßt sich Carbenoid **4**, wie oben erwähnt, in einigen Stunden zerstören, was wir mit der Verschiebung des Carbenoid-Carben-Gleichgewichtes durch Entzug von Thiophenolat erklärten. Zugabe des Epoxids zu der das Cyclopropan bildenden Mischung sollte daher auch Bildungsgeschwindigkeit und Ausbeute an Dreiring stark beeinflussen, je nachdem ob Carbenoid oder Carben „der Täter“ ist. Wir prüften dies für die zu **13f** führende Reaktion mit 1.1-Bis-phenylmercapto-äthylen eingehender. Zur Analyse wurden Proben entnommen, hydrolysiert, und das isolierte Gemisch aus Trithioorthoameisensäureester **1**, unumgesetztem Äthylen und Produkt NMR-spektroskopiert; aus dem Verhältnis der Signale des einzelnen Protons von **1**, der vinylischen Wasserstoffe des Olefins und der Cyclopropylprotonen errechnet sich der Umsatz mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. In Tab. 4 sind die so gefundenen Werte zusammengestellt.

Tab. 4. Ausbeuten an **13f** aus **4** und 1.1-Bis-phenylmercapto-äthylen in Abwesenheit (A) und in Gegenwart (B) von Cyclohexenoxid bei Raumtemperatur (parallele Ansätze)

Reaktionszeit [Std.n.]		1	2	3	4	5	6.5	20	100	156
Ausb. an	A	10	15	20	20	25	25	40	65	80
13f (%)	B	30	35	45	65	70	80	85		

¹⁸⁾ R. Huisgen und V. Burger, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3049, 3053, 3057.

¹⁹⁾ H. E. Zimmerman in P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Kapitel 6, Interscience Publishers, New York 1963; D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Kapitel 6, Academic Press, New York 1965; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 13/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, vierte Auflage 1970.

²⁰⁾ Die Erzeugung von $\text{LiCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gelang z. B. erst kürzlich: D. J. Peterson, J. organomet. Chem. **21**, P 63 (1970).

Cyclohexenoxid erhöht die Bildungsgeschwindigkeit des Cyclopropans auf etwa das 25fache. Ähnlich ist der Effekt des Epoxids auf die anderen zu Dreiringen führenden Reaktionen. Danach kann nicht das „intakte“ Carbenoid **4** für die Cyclopropanierungsreaktionen verantwortlich sein. Die einfachste Erklärung für die Wirkung des Epoxids liefert die Gleichgewichtshypothese: das dreiringbildende Carben wird durch Cyclohexenoxid freigesetzt. Aus der Tatsache, daß wir zwar bei der Umsetzung mit 1.1-Dimethoxy-äthylen neben **13d** etwa 40% Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (**9**), neben den Dreiringen **13e–g** aber kein Äthylen finden konnten, muß man schließen, daß das Bis-phenylmercapto-carben sehr spezifisch mit den Ketenthioacetalen reagiert, obwohl es ja die Wahl zwischen diesen und dem Carbenoid **4** (\rightarrow **9**) hat. Mit einfachen Olefinen wie Cyclohexen und Norbornadien bilden sich keine Produkte, man isoliert mit und ohne Cyclohexenoxid nur das Äthylen **9**.

Für Mitarbeit gilt mein Dank Fräulein *B. Graf* und den Herren *A. K. Beck* und *H.-D. Herrmann*. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dr. *B. W. Erickson* (Harvard-Universität), für großzügige finanzielle Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* wurden in einem Büchi Schmelzpunktsapparat mit 50°-Bereichs-Anschützthermometern ($1/5^\circ$ -Eichung) bestimmt. Die *UV-Spektren* wurden mit einem Beckman DK-2-Spektrometer, die *IR-Spektren* mit einem Infracord IR 8 derselben Firma aufgenommen. Varian A-60, A-60 A oder A-56/60 A Spektrometer dienten zum Vermessen der *NMR-Spektren*; alle chemische Verschiebungen sind in τ -Werten, bezogen auf TMS als inneren Standard, angegeben.

Das als Lösungsmittel verwendete *Tetrahydrofuran* wurde durch Destillation über Lithiumaluminiumhydrid unter Argonatmosphäre getrocknet. *Butyllithium* (Merck oder Metallgesellschaft Frankfurt) in *n*-Hexan wurde als 1.5–2.5 molare Lösung, deren Gehalt vor Gebrauch acidimetrisch bestimmt wurde, eingesetzt.

Tris-phenylmercapto-methylithium (**4**)

a) Aus *Tris-phenylmercapto-methan* (**1**), *Methode (a)*: Eine Lösung von 3.40 g (10.0 mMol) **1**^{1a,21} in 30–50 ccm THF wurde bei -78° unter Rühren mit der äquivalenten Menge *Butyllithium* versetzt. Es trat sofort eine charakteristische gelbgrüne Farbe auf.

Deuterolyse: Entnahm man nach 2 Min. mit einer vorgekühlten Spritze einen aliquoten Teil der Lösung und spritzte in D_2O , so isolierte man lt. NMR-Spektrum vollständig deuteriertes **1**.

Methylierung: Man gab nach 10 Min. bei -78° zur Lösung von 10 mMol **4** 11 mMol *Methyljodid* und ließ in 1 Stde. auf 20° aufwärmen. Die entstandene farblose Lösung wurde ins doppelte Volumen Wasser gegossen, man extrahierte mehrmals mit Chloroform, schüttelte den Auszug mit 7proz. KOH und Wasser und trocknete über Kaliumcarbonat. Einengen lieferte 3.61 g trockene Kristalle, die aus Cyclohexan umkristallisiert wurden. Ausb. an **6** 3.35 g (95%), Schmp. und spektroskopische Daten s. Tab. 2 und 5.

²¹ *A. Schönberg* und *K. Praefcke*, Chem. Ber. **99**, 2376 (1966). Über eine bequeme Herstellungsmethode für Trithioorthoameisensäureester aus Orthoameisensäure-trimethylester und Thiolen werden wir in Kürze berichten.

Aufwärmen der Lösung von 4: Die Farbe vertieft sich, bleibt aber gelblich; ist überschüssiges Butyllithium zugegeben worden, wird die Lösung — je nach Menge des Überschusses — dunkelorange, braun oder fast schwarz (s. Reaktion mit Butyl- und Phenyllithium, S. 504).

NMR-Spektrum: Die Lösung von **4** zeigt — bei $+38^\circ$ aufgenommen — scharfe Linien, die aromatischen Protonen erscheinen als 1.1 ppm breites Multiplett, dessen Mitte um 3.5 ppm bei tieferem Feld liegt als der intensivste Peak des α -CH₂-Signals von THF.

Acidität von 1: Um den pK_s -Wert einzugrenzen, führten wir Gleichgewichtsversuche $1 + RLi \rightleftharpoons 4 + RH$ durch. a) *Lithium-diisobutylamid* (aus dem Amin und Butyllithium in THF) metallierte **1** zu **4**, denn Zugabe von *Cyclohexenoxid* zur entstandenen gelbgrünen Lösung lieferte **9** mit 80% Ausb. (vgl. S. 501). b) Versetzte man eine Lösung von **1** und Dimethylsulfoxid (1 : 20) in THF bei -10° mit *Butyllithium* (1 Mol/Mol **1**), entstand die charakteristische Farbe; Hydrolyse mit D₂O lieferte **5**, *Methyljodid* erzeugte **6** in $>90\%$ Ausb. c) Eine Lösung von 600 mg (2.4 mMol) *Triphenylmethan* in 15 ccm THF wurde bei -30° mit *Butyllithium* versetzt. Nach 1 Stde. gab man zur tief weinroten Lösung 813 mg (2.4 mMol) **1**, gelöst in 10 ccm THF, verschloß das Gefäß unter Argonüberdruck und bewahrte es bei -35° für 18 Stdn. auf. Nach dieser Zeit hatte die Lösung die typische Farbe von **4**. Deuterolyse eines Teils der Lösung führte zur Isolierung von *Triphenylmethan* und **5**: im NMR-Spektrum (CCl₄) war nur das verbreiterte Singulett des (C₆H₅)₃CH zu entdecken. Hydrolyse mit H₂O gab eine 1:1-Mischung von **1** und (C₆H₅)₃CH, in deren NMR-Spektrum auch das scharfe Singulett von **1** bei τ 4.53 vorhanden war. Der Rest der Lösung wurde mit *Methyljodid* versetzt, man isolierte eine Mischung von *Triphenylmethan* (verbr. Singulett bei τ 4.44) und **6** (CH₃-Singulett bei τ 8.59). *Trityllithium* hat somit **1** quantitativ metalliert. d) *Lithium-anilid* (aus Anilin und Butyllithium in THF) vermag dagegen **1** nicht zu metallieren: nachdem die Komponenten für einige Stdn. bei -5° zusammen waren, wurde *Methyljodid* zugegeben und nach 5 Stdn. aufgearbeitet. Man gewann 90% des eingesetzten **1** zurück. e) Nach der Zugabe von *Cyclohexanon* zu **4** bei -78° verschwand die gelbgrüne Farbe in 1.5 Stdn.; fügte man bei -30° *Aceton* zu einer Lösung von **4**, trat momentan Entfärbung ein. In beiden Fällen konnte kein Addukt nachgewiesen werden, in $>90\%$ erhielt man **1**. Beide Ketone wurden also durch **4** in die Lithiumenolate übergeführt.

b) *Aus Tetrakis-phenylmercapto-methan (2), Methode (b):* 455 mg (1.0 mMol) **2** (s. Tab. 2 und 5) wurden in 20 ccm THF bei -30° unter Rühren mit 1.10 mMol *Butyllithium* versetzt. Die Lösung färbte sich momentan gelbgrün. Nach 1.5 Stdn. bei -15° wurden 0.3 ccm CH₃J zugegeben. Man ließ auf 20° kommen und arbeitete mit Chloroform auf. Abziehen des Lösungsmittels gab 489 mg öligere Kristalle, die mehrmals mit je 2 ccm 0° -kaltem Methanol gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. an **6** 318 mg (88.6%). Die Methanollösung hinterließ beim Eindampfen 150 mg (89%) *Butyl-phenyl-sulfid*, dessen Spektren deckungsgleich waren mit denen einer aus C₆H₅SSC₆H₅ und Butyllithium hergestellten Probe, und das sich mit dieser Vergleichsprobe auch gaschromatographisch (2 m AGS-Säule, 150°) als identisch erwies: NMR (CCl₄): S—CH₂-Triplett (7 Hz) bei τ 7.18, aromatische Protonen als Singulett mit verbreiteter Basis bei τ 2.85, Verhältnis arom.: aliph. Protonen 5 : 9; IR (ohne Lösungsmittel): 3070, 3060, 2960, 2930, 2875, 1585, 1480, 1435, 1090, 1025, 735, 690/cm.

c) *Aus Diphenyl-trithiocarbonat (3), Methode (c):* 1.142 g (4.36 mMol) **3**²²⁾ wurden in 10 ccm THF bei -78° unter Rühren mit 2.2 ccm einer 2.0 m *Phenyllithium*-Lösung (in Benzol/Äther) versetzt; man ließ die Badtemperatur in 70 Min. auf -40° kommen, worauf

²²⁾ W. Authenrieth und H. Hefner, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2151 (1925).

wieder auf -78° gekühlt wurde. 0.5 ccm (1.1 g, 8 mMol) *Methyljodid* verursachten die Abscheidung eines Niederschlages aus der Lösung. Man ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete wie üblich mit Chloroform auf. Ausb. 1.19 g (77%) **6**.

Tris-*p*-tolylmercapto-methylithium aus **1c**, Methylierung zu 1.1.1-Tris-*p*-tolylmercapto-äthan

Zu einer gerührten Lösung von 3.85 g (10.0 mMol) **1c**²¹) in 40 ccm THF gab man bei -78° die äquivalente Menge *Butyllithium*. Nach 30 Min. wurden 1.0 ccm *Methyljodid* (2.3 g \sim 16 mMol) pur eingespritzt, worauf die gelbliche Farbe der Lösung allmählich verschwand. Man ließ über Nacht auf Raumtemp. kommen. Aufarbeitung mit Chloroform führte zur Isolierung von 3.93 g (99%) 1.1.1-Tris-*p*-tolylmercapto-äthan vom Schmp. $142.0-143.5^{\circ}$, die Analysenprobe schmolz bei $143.6-145.0^{\circ}$ (aus Cyclohexan).

NMR (CCl₄): C-CH₃ s τ 8.74 (3H), Ar-CH₃ s 7.68 (9H).

IR (CCl₄): 3075, 3025, 2980, 2925, 2865, 1595, 1490, 1440, 1398, 1365, 1300, 1180, 1105, 1060, 1018, 676/cm.

UV (Dioxan): λ_{\max} 263.5 nm (ϵ 10500), 232 (ϵ 44400).

C₂₃H₂₄S₃ (396.6) Ber. C 69.65 H 6.10 S 24.25 Gef. C 69.38 H 6.04 S 24.44

Zerfall von **4** in Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (**9**)

a) *Zerfall der reinen Lösung*: Eine gerührte Mischung von 50 ccm THF und 3.57 g (11 mMol) **1** wurde bei -78° mit 4.0 ccm einer 2.5 *m* Lösung von *Butyllithium* in *n*-Hexan (10 mMol) versetzt. Nach 10 Min. wurde das Kältebad entfernt. Das Gesamtvolumen der Lösung betrug bei Raumtemp. 57 ccm. Das Lösungsmittel bestand zu 93% aus THF und zu 7% aus *n*-Hexan, die Konzentration an **4** war 1.7 Mol/l. Man verschloß das Reaktionsgefäß unter Argonüberdruck, beließ 24 Stdn. bei Raumtemp., goß ins dreifache Volumen Wasser, extrahierte unter Argon dreimal mit je 60 ccm Chloroform, schüttelte die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit Kaliumhydroxidlösung und Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und engte am Rotationsverdampfer ein. Der ölig kristalline Rückstand wurde in heißem Cyclohexan aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierten in 5 Parallelversuchen 350–450 mg (\sim 17%) **9** vom Schmp. $152-153^{\circ}$ (Lit.^{1a}): $153-154.5^{\circ}$). Eindampfen der Mutterlauge lieferte ein langsam kristallisierendes Öl, das lt. NMR-Spektrum aus reinem **1** bestand.

Verwendete man — bei sonst gleicher Durchführung — 44 ccm THF und 11 ccm einer 0.9 *m* *Butyllithium*-Lösung, so entstand wiederum eine etwa 1.7 *m* Lösung von **4**, das Lösungsmittel bestand jetzt zu 20% aus Hexan. Unter diesen Bedingungen erhielt man $25 \pm 3\%$ **9**.

b) *Zerfall in Gegenwart von Lithiumthiophenolat*: Zu einer Lösung von 3.57 g (11 mMol) **1** und 1.00 ccm (10 mMol) *Thiophenol* in 50 ccm THF gab man bei -78° 8.0 ccm (20 mMol) *Butyllithium* in *n*-Hexan. Das Lösungsmittel enthielt etwa 15% Hexan. In 3 Parallelversuchen isolierte man nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wie unter a) beschrieben 102, 131 und 112 mg (\sim 5%) **9**.

Die im allgemeinen Teil unter B) beschriebenen weiteren Versuche zum Zerfall von **4** wurden analog durchgeführt.

Umsetzungen von **4** mit Elektrophilen

a) *Allgemeine Angaben*: Die Reaktionspartner — Flüssigkeiten pur, Feststoffe in THF gelöst — wurden bei -78° zur Lösung von **4** gegeben. Darauf ließ man die Temperatur ansteigen, genauere Angaben und — wo notwendig — inverse Zugabe sind in Tab. 2 vermerkt. Zur Aufarbeitung wurde in das 2–4fache Volumen Wasser gegossen, in Chloroform aufgenommen, die wäßrige Phase mehrmals mit diesem Lösungsmittel extrahiert, die vereinigten orga-

nischen Phasen je zweimal mit 7proz. Kalilauge und Wasser geschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. In Tab. 5 sind die spektroskopischen Daten und Elementaranalysen der Produkte vom Typ **10** aufgeführt. Es folgen drei Beispiele für Reaktionen, bei denen neben **10** oder ausschließlich das Äthylen **9** und Thiophenoläther **11** entstehen (s. Formelbild auf S. 493); Methylierung von **4** und dem Tolylderivat s. o.

b) *1.1.1-Tris-phenylmercapto-2-methyl-propan (Trithioorthoisoobuttersäure-triphenylester; 10, E = CH(CH₃)₂), Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (9) und Isopropyl-phenyl-sulfid (11, E = CH(CH₃)₂) aus 2-Jod-propan und 4 (2:1-Umsetzung)*: Zu einer in 50 ccm THF hergestellten Lösung von 10.0 mMol **4** wurden 3.40 g (20.0 mMol) *2-Jod-propan* gegeben und 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Rohprodukt 3.59 g ölige Kristalle. Mit Pentan ließen sich 1.50 g eines leicht gelben Öles bei -5° extrahieren. Mikrodestillation dieses Öles ergab 627 mg (40%) farbloses *Isopropyl-phenyl-sulfid*, Sdp.₃ 78° (Badtemp.), n_D^{20} 1.5452 (Lit.²³): Sdp.₄ 70°, n_D^{20} 1.5464. Die bei der Pentanextraktion hinterbliebenen Kristalle wurden aus Cyclohexan umkristallisiert, was 1.103 g (48%) **9** vom Schmp. 150–152° lieferte. Aus der Cyclohexan-Mutterlauge erhielten wir eine zweite kristalline Substanz **10**, E = CH(CH₃)₂, in einer Ausb. von 22% (851 mg), Schmp. 118–119°, Daten der Analysenprobe s. Tab. 2 und 5.

c) *3-Hydroxy-1.1.1-tris-phenylmercapto-butan (β-Hydroxy-trithioorthobuttersäure-triphenylester; 10, E = CH₂-CH(OH)-CH₃), Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (9) und [2-Hydroxypropyl]-phenyl-sulfid (11, E = CH₂-CH(OH)-CH₃) aus Propylenoxid und 4 (1:1-Umsetzung)*: Bei -78° wurden zu einer 10.0 mMol **4** enthaltenden Lösung 624 mg (10.7 mMol) *Propylenoxid* gegeben. Nach Entfernen des Bades rührte man 24 Stdn. bei Raumtemp. und erhielt durch die übliche Aufarbeitung 3.98 g Rohprodukt, das durch zweimalige Extraktion mit 10 ccm siedendem Pentan in eine ölige Fraktion A (1.71 g) und eine kristalline Fraktion B (2.22 g, pentanunlöslich) getrennt wurde. Bei der Mikrodestillation des Öls erhielt man 515 mg (31%) **11**, E = CH₂-CH(OH)-CH₃, Sdp._{0.06} 75° (Badtemp.), n_D^{20} 1.5698 (Lit.²⁴): Sdp._{0.3-0.4} 85.5–86.5°, n_D^{20} 1.5705. Fraktion B wurde in siedendem Cyclohexan gelöst; beim Abkühlen auf 20° kristallisierten 970 mg (42%) Nadeln vom Schmp. 148–152° aus, eine weitere Umkristallisation lieferte **9** (759 mg, 33%) vom Schmp. 152.0–153.5°. Die Cyclohexan-Mutterlauge wurde mit Pentan versetzt und abgekühlt, wobei sich 1.18 g (30%) **10**, E = CH₂-CH(OH)-CH₃, als glänzende Prismen vom Schmp. 90.4–91.4° abschieden; weitere Angaben über dieses Produkt s. Tab. 2 und 5.

d) *Tetrakis-phenylmercapto-äthylen (9) und trans-1-Hydroxy-2-phenylmercapto-cyclohexan aus 4 und Cyclohexenoxid (1:1-Umsetzung)*: Aus 3.40 g (10.0 mMol) **1** und 4.5 ccm einer 2.22 *m* *Butyllithium*-Lösung in *n*-Hexan (10.0 mMol) bei -80° in THF hergestelltes **4** wurde bei -20° mit 1.00 ccm (960 mg = 9.78 mMol) reinem *Cyclohexenoxid* versetzt. Man ließ anschließend 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen und arbeitete wie üblich auf, was 4.52 g öligere Kristalle lieferte. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit insgesamt 55 ccm Pentan ausgekocht. Der Rückstand (1.92 g) ergab nach Umkristallisation aus Cyclohexan 1.70 g **9**, die auf 0° abgekühlte Pentanlösung schied weitere 98 mg des Äthylens ab, Gesamtausb. 1.80 g (78.2%) (Daten s. o., Zers.).

Einengen der Pentanlösung hinterließ ein Öl (2.45 g), das i. Vak. destilliert wurde. Ausb. an **11**, E = 1-Hydroxy-cyclohexyl-, 1.57 g (76%); Sdp._{0.25} 102°, n_D^{20} 1.5825 (Lit.²⁵): Sdp.₂₀ 200°, Sdp.₁ 130°, n_D^{25} 1.5825).

NMR (CCl₄): Ar—H m τ 2.6–3.2 (5H), OH s 6.4–6.8, je nach Konzentration, ges. CH m 6.5–9.1 (10H).

²³) A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] 1948, 1820.

²⁴) R. C. Fuson und J. H. Koehnke, J. org. Chemistry 14, 706 (1949); H. Gilman und L. Fullhart, J. Amer. chem. Soc. 71, 1478 (1949).

Tab. 5. Elementaranalysen und Spektren der aus **4** und Elektrophilen erhaltenen Trithioorthocarbonsäure-triphenylester **6**, **10** und des Orthokohlensäurederivates **2**. Angaben über Darstellung, Ausbeuten und Schmelzpunkte s. Tab. 2 und Beschreibung der Versuche

Formel und Name der Verbindungen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse C H S	NMR-Spektrum (Lösungsmittel) Verschieb. in τ , (Multiplizität, Kopplungskonst. in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm^{-1}
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C}-\text{CH}_3$, (6) 1.1.1-Tris-phenylmercapto-äthan	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_3$ (354.5)	Ber. 67.75 5.12 27.13 Gef. 67.52 5.32 27.12	(CDCl_3) CH_3 : 8.59 (s)	(CHCl_3) 3055, 2995, 2910, 1470, 1435, 1060, 1020, 700, 687, 660
1.1.1-Tris-phenylmercapto-2-methyl-propan $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_3$ (382.6)	Ber. 69.06 5.80 25.14 Gef. 69.29 5.60 25.03	(CCl_4) Isopropyl- CH_3 : 8.81 (d, 6.5)	
2-Hydroxy-1.1.1-tris-phenylmercapto-2-phenyl-äthan $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ OH	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OS}_3$ (446.7)	Ber. 69.92 4.96 21.54 Gef. 69.50 4.85 22.00	(CDCl_3) CH: 5.05 (d, 2.1), OH: 6.5 (d, 2.1)	(CHCl_3) 3580, 3490, 3060, 3000, 1577, 1470, 1433, 1380, 1320, 1300, 1180, 1050, 1020, 910, 665
2-Hydroxy-1.1.1-tris-phenylmercapto-pentan $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ OH	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OS}_3$ (412.6)		(CDCl_3) CH: 6.26 (m), OH: 7.44, C(OH)- CH_2 : 8.15 (m)	(ohne Lösungsmittel, roh) 3560, 3480, 3055, 2955, 2925, 2870, 1575, 1470, 1435, 1120, 1064, 1020, 740, 700, 685

IR (CCl₄): 3520, 3070, 3055, 2930, 2855, 1578, 1470, 1444, 1435, 1380, 1353, 1267, 1110, 1070, 1033, 1021, 958, 687/cm.

Die Rückstände der Destillation und der Cyclohexan-Mutterlauge enthielten lt. NMR-Spektrum **1**; geringe Mengen **9** ließen sich aus den vereinigten Rückständen gewinnen.

Unabhängige Darstellung von trans-1-Hydroxy-2-phenylmercapto-cyclohexan aus Lithiumthiophenolat und Cyclohexenoxid: 2.75 g (25 mMol) Thiophenol (frisch unter Argon destilliert) wurden in 50 ccm THF bei -78° mit 24 mMol Butyllithium versetzt. Nach Aufwärmen auf 0° und erneutem Abkühlen auf -78° wurden 2.45 g (25 mMol) Cyclohexenoxid zugegeben. Man ließ über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen, goß in Äther auf, extrahierte die Ätherlösung mit KOH und Wasser, trocknete über K₂CO₃ und destillierte. Ausb. an Hydroxyverbindung: 3.9 g (75%); Sdp.₂ 139°; n_D^{20} 1.5817; NMR- und IR-Spektrum sind deckungsgleich mit den Spektren der oben beschriebenen Substanz.

1.1.2-Tris-phenylmercapto-hexen-(1) (14a): Eine Lösung von 10 mMol **4** und 11 mMol Butyllithium in 43 ccm THF/Hexan (2.5:1) wurde von -78° auf Raumtemp. gebracht. Es trat dabei zunächst allmähliche Vertiefung der Farbe, etwa ab 0° plötzliche Braunfärbung ein. Nach 24 Stdn. wurde mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet, was zur Isolierung von 1.91 g eines rotbraunen Öles führte, das kein Äthylen **9** (nichts Kristallines mit Pentan ausfällbar) und kein Ausgangsprodukt **1** (laut NMR-Spektrum) enthielt. Chromatographie an Silicagel ergab neben nicht näher untersuchten Fraktionen 0.62 g **14a** als farblose kristalline Substanz vom Schmp. 79.5–80.5°.

Im NMR-Spektrum ist das Verhältnis aliph.:aromat. Protonen 9:15.

C₂₄H₂₄S₃ (408.6) Ber. C 70.54 H 5.92 S 23.54

Gef. C 70.40 H 5.93 S 23.70 Mol.-Gew. 396 (kryoskop. in Benzol)

1.2.2-Tris-phenylmercapto-1-phenyl-äthylen (14b): 7.00 g **1** (20.6 mMol) wurden in 40 ccm Äther bei -40° gerührt und mit 7.5 ccm einer 2.54 *m* Butyllithium-Lösung versetzt (19 mMol); man ließ auf 0° kommen und gab zu der Mischung 10.0 ccm einer 2.25 *m* Phenyllithium-Lösung (22.5 mMol) in Äther/Benzol (3:7) und anschließend 23 ccm Benzol. Das Bad wurde entfernt, nach 24 Stdn. gab man Wasser zu und arbeitete mit Benzol wie üblich auf. Rohausb. 4.97 g eines von Kristallen durchsetzten Öles. Chromatographie an 100 g Silicagel (Eluieren mit n-Hexan/Äther) und fraktionierte Umkristallisation aus Cyclohexan ergab neben **9** 1.61 g (Schmp. 65–69°) **14b** als aus Pentan in feinen verfilzten Nadeln kristallisierende, feuchtigkeitsempfindliche Substanz; Schmp. der Analysenprobe 76.5–78.0°.

NMR: Nur arom. Multiplett.

IR (KBr): 1573, 1470, 1433, 1175, 1153, 1070, 1065, 1020, 995, 960, 900, 850, 768, 733, 693 und 683/cm.

C₂₆H₂₀S₃ (428.6) Ber. C 72.86 H 4.70

Gef. C 72.72 H 4.68 Mol.-Gew. 428.5 (osmometr. in Chloroform)

Phosphorane aus **4** und Phosphinen

a) *Bis-phenylmercapto-tributylphosphoranyliden-methan (13a):* Eine Lösung von 10.0 mMol **4** wurde mit 10.0 mMol Tributylphosphin (ohne Lösungsmittel) versetzt. Man rührte 24 Stdn. bei Raumtemp., goß in 50 ccm Benzol, das von 7 proz. Kalilauge unterschichtet war, schüttelte, extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ccm Benzol, und die vereinigten

²⁵⁾ C. D. Nenitzescu und N. Scarlatescu, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 587 (1935); M. Mouseron und F. Winternitz, Bull. Soc. chim. France **1944**, 117; H. L. Goering, D. J. Relevea und D. W. Larsen, J. Amer. chem. Soc. **78**, 348 (1956).

Benzolphasen dreimal mit Kalilauge. Nach Trocknen über K_2CO_3 erhielt man 4.86 g (theoret. Ausb. 4.32 g) eines leicht braunen Öles, das durchkristallisierte. Die Reinigung ist wegen der großen Löslichkeit der Substanz schwierig. Nach Abpressen auf Filterpapier waren noch 3.88 g (89.7%) übrig, Schmp. 72.5–77.0°, nach einer Umkristallisation aus Pentan farblose Kristalle, 2.99 g (69%), vom Schmp. 78.2–79.8°, die analysenreine Substanz schmolz bei 79.5–81.0°.

NMR (CCl_4): Aromat. Protonen zwischen τ 2.6 und 3.3 (10H), Butyl-Protonen zwischen 8.0 und 9.4 (27H).

IR (CCl_4): 3060, 2960, 2930, 2870, 1573, 1470, 1433, 1405, 1378, 1210, 1090, 1070, 1020, 985, 903, 685/cm.

UV (Cyclohexan): Schulter bei 290 nm (ϵ 4000), λ_{max} 256.5 (ϵ 32100), (Dioxan): λ_{max} 256.2 (ϵ 31100).

$C_{25}H_{37}PS_2$ (432.7) Ber. C 69.40 H 8.62 P 7.16 S 14.82
 Gef. C 69.44 H 8.48 P 7.38 S 14.71
 Mol.-Gew. 432 (kryoskop. in Benzol)
 432 (massenspektrometr.)

b) *Bis-phenylmercapto-triphenylphosphoranylid-methan* (13b): Zu 15.0 mMol *Tris-phenylmercapto-methylithium* in 75 ccm THF/8 ccm *n*-Hexan wurden bei -78° 3.94 g (15.0 mMol) *Tripheylphosphin* in 25 ccm THF gegeben. Man ließ 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen und goß die rotbraune Lösung in 150 ccm Benzol/50 ccm 7proz. Kalilauge. Extrahieren der wäßrigen Phase, Neutralwaschen der vereinigten organischen Lösungen mit Wasser, Trocknen über K_2CO_3 und Einengen ergab 7.68 g einer trocknen Kristallmasse (theoret. Ausb. 7.38 g), die in möglichst wenig Benzol von 60° gelöst wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit Pentan bis zur Trübung versetzt und auf 0° gekühlt. Das Produkt schied sich langsam in ockerfarbenen, derben Prismen ab. Nach einiger Zeit wurde wieder mit Pentan versetzt und diese Prozedur so lange wiederholt bis keine Trübung mehr auftrat, am Schluß wurde auf -20° gekühlt. Ausb. (mit Aufbereitung der Mutterlauge) 5.72 g (77.5%) vom Schmp. 169 bis 172° . Analysenreine Probe: Schmp. $170-172^\circ$ ²⁶⁾.

NMR ($CDCl_3$): Nur arom. Protonen als 1.0 ppm breites Multipl. um τ 2.55.

IR (CCl_4): 3140, 3055, 3000, 1585, 1470, 1432, 1095, 1020, 975, 870, 705, 685/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} 253.5 nm (ϵ 23000), Anstieg der Absorption ab 450 nm, ϵ_{380} 950, ϵ_{340} 2500, ϵ_{300} 7000.

MS: Molekül-Ion bei 492, sonstige intensive Peaks bei m/e 183, 262 (intensivster Peak des Spektrums = $(C_6H_5)_3P^{\oplus}$) und 415.

$C_{31}H_{25}PS_2$ (492.6) Ber. C 75.58 H 5.11 P 6.29 S 13.02
 Gef. C 75.28 H 5.17 P 6.61 S 13.21
 Mol.-Gew. 502 (kryoskop. in Benzol)

Molekulargewichtsbestimmung durch acidimetrische Titration mit einem automatischen Titrator: 246.5/246.8 mg Ylid verbrauchten 4.915/4.890 ccm *n*/10 HCl, daraus ergibt sich ein Mittelwert von 503 für das Äquivalentgewicht. Die Lösung von 250 mg Ylid in 15 ccm THF/5 ccm H_2O hat einen pH-Wert von 8.35, der Umschlagspunkt bei der Titration liegt bei pH 4.2 (dies muß der pH einer Lösung des Phosphoniumsalzes $(C_6H_5S)_2CH-P^{\oplus}(C_6H_5)_3 Cl^{\ominus}$ sein).

c) *Hydrolyseversuche mit den Yliden 13a und 13b, Stabilität gegenüber Sauerstoff*: Rührte man 13b für 2 Tage in THF/KOH/Wasser, so erhielt man es quantitativ zurück, durch IR-

²⁶⁾ 13b wurde inzwischen auch auf ganz anderem Wege hergestellt (Schmp. 164–165°): T. Mukaiyama, S. Fukuyama und T. Kumamoto, *Tetrahedron Letters* [London] 1968, 3787.

und NMR-Spektrum (die mit denen des eingesetzten Ylids deckungsgleich sind) konnte keine Spur der Hydrolyseprodukte $(C_6H_5)_3PO$ oder $(C_6H_5S)_2CH_2$ (**15**) nachgewiesen werden. Ebenso wenig ließ sich das Phosphinoxid nachweisen, nachdem man durch eine Benzollösung von **13b** für 1 Stde. Luft gesaugt hatte.

Das alkylsubstituierte Ylid **13a** ist nicht so stabil: 0.5 g einer mehrmals umkristallisierten Probe wurden in 20 ccm THF gelöst; nach Zugabe von 3 ccm 7proz. Kalilauge rührte man 48 Stdn. lang und arbeitete wie bei der Herstellung auf. Das erhaltene Produkt zeigte im NMR-Spektrum das Signal von **15**, dessen Intensität durch Zugabe von authent.²⁷⁾ Material erhöht werden konnte. Aus der Integration der Signale des Rohproduktes konnte man auf 70% Hydrolyse schließen; das IR-Spektrum zeigte die für Phosphinoxide charakteristische Bande bei 1270/cm.

d) *1.1-Bis-phenylmercapto-2-[4-nitro-phenyl]-äthylene* (**16**): Eine Lösung von 10 mMol **4** in 55 ccm THF/10% n-Hexan wurde bei -78° mit 1.98 g (2.05 ccm, 20 mMol) *Cyclohexenoxid* und 2.48 g (2.30 ccm, 20 mMol) *Phosphorigsäure-trimethylester* (beide ohne Lösungsmittel) versetzt. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. vertiefte sich die Farbe der Lösung von gelb über orange nach dunkelbraun. Nach 14 Stdn. bei 25° wurden 1.5 g (10 mMol) *4-Nitro-benzaldehyd* in 8 ccm THF zugefügt, worauf man die Mischung für 10 Stdn. stehen ließ. Die übliche Aufarbeitung mit Chloroform lieferte ein Öl, das an Silicagel (120 g, mit Äther/Pentan eluiert) chromatographiert wurde, wobei das Produkt an seiner leuchtend gelben Farbe leicht verfolgt werden konnte. Ausb. 0.90 g (25%), Schmp. $92-94^\circ$ (fein verfilzte, gelbe Nadeln aus absol. Äthanol).

NMR (CCl_4): Vinylische H s τ 3.2, arom. C_6H_5S -Protonen als 2 Singulets mit verbreiteter Basis 2.84 und 2.75, *p*-NO₂-C₆H₄-Protonen 2 d (10 Hz) bei 2.40 und 2.00.

IR (CCl_4): 3070, 3060, 1585, 1510, 1470, 1435, 1335, 1270, 1180, 1110, 1065, 1020, 915, 855, 680/cm.

UV (CH_3OH): λ_{max} 258 nm (ϵ $1.56 \cdot 10^4$) und 367 (ϵ $1.28 \cdot 10^4$).

$C_{20}H_{15}NO_2S_2$ (365.5) Ber. C 65.73 H 4.14 N 3.83 O 8.75 S 17.55

Gef. C 65.87 H 4.01 N 3.91 O 8.65 S 17.72

Cyclopropane aus Tris-phenylmercapto-methylithium (4)

a) *Darstellung der Olefine, mit denen 4 umgesetzt wurde*

a₁) *1.1-Dimethoxy-äthylene* stellten wir mit 62% Ausb. nach der Methode von *Mc Elvain*²⁸⁾ aus *Bromacetaldehyd-dimethylacetal* dar.

a₂) *1.1-Bis-methylmercapto-äthylene* wurde aus *Chloracetaldehyd-diäthylacetal* über *Chloracetaldehyd-bis-methylmercapto-acetal* erhalten: 15.0 g (0.312 Mol) *Methylmercaptan* wurden bei 0° in 200 ccm Chloroform kondensiert. Man gab 22 ccm *Chloracetaldehyd-diäthylacetal* (0.149 Mol) zu, leitete bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, ließ 48 Stdn. stehen und arbeitete wie üblich auf. Ausb. an *Chloracetaldehyd-bis-methylmercapto-acetal* 12.68 g (56%); Sdp._{0.07} 59° ; n_D^{20} 1.5680.

IR (ohne Lösungsmittel): 2970, 2920, 2850, 2830, 1725, 1425, 955, 860, 730, 690/cm.

Zu einer Lösung von 0.2 Mol *Natrium-dimethylsulfoxid* in 100 ccm DMSO²⁹⁾ wurden bei 20° 19 ccm tert.-Butylalkohol in 90 ccm Benzol gegeben. Dazu gab man wiederum bei 20° auf einmal 12.6 g obiger *Chlorverbindung*. Nach 15 Min. wurde in 600 ccm H₂O gegossen,

²⁷⁾ E. Fromm, Liebigs Ann. Chem. **253**, 161 (1889); E. J. Corey und D. Seebach, J. org. Chemistry **31**, 4097 (1966).

²⁸⁾ S. M. Mc Elvain und H. F. Mc Shane, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2665 (1952).

²⁹⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1345 (1965).

dreimal mit je 100 ccm Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen viermal mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Ausb. an *1,1-Bis-methylmercapto-äthylen* 6.4 g (66%); Sdp.₁₀ 54–55°; n_D^{20} 1.5415 (Lit.³⁰); Sdp.₁₀ 69°; n_D^{20} 1.5420).

NMR (CCl₄): τ 7.67 und 4.77 (3 : 1).

IR (ohne Lösungsmittel): 3090, 2980, 2910, 1575, 1565, 1540, 1425, 1415, 1305, 1090, 960, 950, 840, 805, 780/cm.

a₃) *2-Methylen-1,3-dithian* wurde entsprechend synthetisiert: *2-Chlormethyl-1,3-dithian*: Man leitete in ein Gemisch aus 10 ccm *Propandithiol-(1,3)* (0.1 Mol), 11.4 ccm *Chloracetaldehyd-dimethylacetal* (0.1 Mol) und 150 ccm Chloroform bei 20° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein und ließ 2–3 Tage stehen. Die übliche Aufarbeitung ergab 11.3 g (67%) *Chlormethyldithian*; Sdp._{0.15} 86–87°; n_D^{20} 1.5948; Schmp. 33.7–34.2° (nach dreimaliger Destillation).

NMR (CCl₄): CH₂-Dublett bei τ 6.22, CH-Triplett bei 5.9, $J = 6$ Hz.

IR (ohne Lösungsmittel): 3000, 2960, 2935, 2905, 2830, 1470, 1315, 1285, 1245, 1160, 1150, 930, 910, 710, 670/cm.

C₅H₉ClS₂ (168.7) Ber. C 35.59 H 5.38 Cl 21.02 S 38.01

Gef. C 35.98 H 5.20 Cl 21.06 S 37.94

Die Substanz verfärbte sich auch im festen Zustand beim Aufbewahren im Kühlschrank allmählich. Die Eliminierung zu *2-Methylen-dithian* wurde daher sofort nach einmaliger Destillation vorgenommen.

2-Methylen-dithian-(1,3): Aus 2.74 g NaH und 70 ccm DMSO wurde eine Lösung des Natriumderivates²⁹ (114 mMol) hergestellt und mit 8.65 g tert.-Butylalkohol (117 mMol) versetzt. Bei 20° wurde in 4 Min. eine Lösung von 8.30 g (49.3 mMol) obiger *Chlorverbindung* in 90 ccm Benzol zugelassen. Das Gemisch erwärmte sich, wurde noch 15 Min. gerührt und dann in das vierfache Volumen Wasser gegossen. Aufarbeitung mit Pentan — wie oben beschrieben — führte zu 4.81 g (71%) *Olefin*; Sdp._{9.5} 79–80°; n_D^{20} 1.6064.

NMR (CCl₄): CH₂ in 5-Stellung als Multiplett zwischen τ 8.3 und 7.7, CH₂ in 4- und 6-Stellung des Dithians als 3 Signale bei 7.23, 7.14 und 7.04, vinyliche CH₂ s 4.75.

IR (ohne Lösungsmittel): 3080, 2930, 2910, 2820, 1580, 1550, 1415, 1300, 1275, 1235, 1090, 910, 880, 830, 780, 665/cm.

Die Substanz ist nur unter Argon in der Kühltruhe haltbar.

a₄) *1,1-Bis-phenylmercapto-äthylen*: 9.3 g (0.075 Mol) *Chloracetaldehyd-dimethylacetal* wurde zu einer Lösung von 17.2 g (0.156 Mol) *Thiophenol* in 100 ccm Chloroform gegeben. Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff ließ man 65 Stdn. stehen und arbeitete wie üblich auf. Rohausb. 19.6 g; das NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel, TMS) zeigte, daß außer 1-Chlor-2,2-bis-phenylmercapto-äthan (CH-Triplett bei τ 5.50, CH₂-Dublett bei 6.35, $J = 7$ Hz) noch die Verbindung C₆H₅S—CH₂—CH(SC₆H₅)₂ vorhanden war (CH bei τ 5.50, CH₂ bei 6.72), Verhältnis 70 : 30. Das Rohgemisch wurde direkt weiterverarbeitet.

Zu einer Lösung von *Natriumäthanolat* aus 8 g Natrium und 200 ccm absol. Äthanol gab man unter Rühren bei 50° Badtemp. in 15 Min. 19.0 g obigen Rohproduktes (unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß). 30 Min. nach beendeter Zugabe goß man in 600 ccm Wasser und arbeitete mit CH₂Cl₂ auf. Ausb. 8.5 g *Olefin*; Sdp._{0.02} 112–113°; n_D^{20} 1.6482.

NMR (CDCl₃): Nur arom. Protonen (Multiplett) und Singulett (τ 4.55) der vinylichen CH₂-Gruppe (5 : 1).

³⁰) P. J. W. Schuij, L. Brandsma und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **85**, 1263 (1966).

IR (ohne Lösungsmittel): 3070, 3060, 3020, 3010, 1580, 1475, 1440, 1100, 1080, 1065, 1020, 875, 770, 735, 685/cm.

$C_{14}H_{12}S_2$ (244.4) Ber. C 68.81 H 4.95 S 26.24 Gef. C 68.91 H 4.73 S 26.04

Die Substanz ist unter Inertgas in der Kühltruhe beständig, beim Stehenlassen an der Luft scheiden sich bald Kristalle ab, die bei 145° schmelzen; es handelt sich laut IR- und NMR-Spektrum und nach dem Misch-Schmp. um **6**.

b) *1.1-Dimethoxy-2.2-bis-phenylmercapto-cyclopropan* (**13d**): 57 ccm einer Lösung (THF/n-Hexan 14:1) von 9.37 mMol **4** wurden bei -78° mit 960 mg (10.9 mMol) *1.1-Dimethoxy-äthyl*en (frisch destilliert) versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde unter Inertgas verschlossen und 2 Tage bei 0° und 11 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Die übliche Aufarbeitung mit Chloroform ergab 2.882 g teilweise kristallines Rohprodukt, dessen NMR-Spektrum das Vorhandensein des Produktes **13d** (Cyclopropylprotonensingulett) neben Ausgangssubstanz **1** anzeigte. Lösen in siedendem Cyclohexan und Abkühlen auf 0° ergab 729 mg **9** vom Schmp. $150-152^\circ$. Der Mutterlaugenrückstand wurde in 60 ccm siedendem Pentan gelöst, wobei 30 mg einer schwarzen unlöslichen Masse verworfen wurden. Aus der Pentanlösung erhielt man weitere 73 mg kristallines **9** (Gesamtausb. 37.3%). Der Rückstand der Lösung (2.01 g, braunes Öl) wurde — in wenig Benzol/Cyclohexan — auf eine Säule von 30 g Silicagel in Pentan gegeben. Die Chromatographie wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Nach 112 mg Diphenyldisulfid kamen mit insgesamt 400 ccm Pentan/2% Äther 1.13 g **1** (35.5%) von der Säule. Darauf wurde **13d** mit demselben Lösungsmittelgemisch eluiert. Von den 5 Fraktionen (je 100 ccm), die lt. Dünnschicht nur Produkt enthielten (631 mg = 21.2%, mit **1** und **9** sind damit insgesamt 94% „Material“ isoliert), kristallisierte nach Einengen keine. Auch nochmalige Chromatographie führte nur zu einem farblosen Öl.

NMR (CCl_4): Cyclopropylprotonen δ 8.51 (2H), OCH_3 δ 6.62 (6H), arom. Protonen δ 2.6 (10H); *1.1-Diäthoxy-2.2-bis-methylmercapto-cyclopropan*^{5a)} zeigt das Signal der Cyclopropylprotonen bei τ 8.73.

IR (ohne Lösungsmittel): 3075, 3060, 3000, 2960, 2940, 2910, 2835, 1582, 1478, 1437, 1410, 1310, 1223, 1165, 1060, 1020, 970, 925, 875, 790, 740, 688/cm.

c) *1.1-Bis-methylmercapto-2.2-bis-phenylmercapto-cyclopropan* (**13e**): Zu einer Lösung, die 5.60 mMol **4** (aus 1.905 g **1**) enthielt, gab man 690 mg (5.75 mMol) *1.1-Bis-methylmercapto-äthyl*en und ließ unter Inertgas 2 Wochen bei 20° stehen. Aufarbeitung mit Chloroform ergab 1.790 g Rohprodukt, dessen NMR-Spektrum anzeigte, daß nur spurenweise **1** und das eingesetzte Äthylen vorhanden waren, während ein intensives Signal die Anwesenheit des Cyclopropanes anzeigte. Chromatographie über Silicagel lieferte 1.134 g eines farblosen Öles (58%), dessen NMR-Spektrum noch einen schwachen Peak des Methin-Protons von **1** zeigte; danach lag das Produkt in 90% Reinheit vor. Auf der Dünnschicht war nur ein Fleck zu sehen; Wiederholung der Chromatographie führte zu einem 95% reinen farblosen Produkt. (Die Verbindung läuft kirschrot durch die Säule, beim Schütteln einer Pentanlösung mit Silicagel färbt sich dieses rot.)

NMR (CCl_4): SCH_3 δ 7.82, Cyclopropyl- CH_2 δ 8.37, 10 arom. Protonen δ 2.7.

IR (CCl_4): 3060, 2980, 2915, 1475, 1438, 1085, 1065, 1023, 686; (ohne Lösungsmittel): 3055, 2980, 2913, 2850, 1580, 1475, 1437, 1414, 1306, 1085, 1067, 1023, 1000, 965, 735, 687/cm.

d) *1.1.2.2-Tetakis-phenylmercapto-cyclopropan* (**13f**): Die Li-Verbindung aus 3.665 g **1** (10.80 mMol) in 64 ccm THF/8% n-Hexan wurde bei -78° mit 2.400 mg (9.83 mMol) *1.1-Bis-phenylmercapto-äthyl*en versetzt. Nach einer Woche bei 20° wurde mit Methylenchlorid aufgearbeitet. Das Rohprodukt war ein Öl, welches nach einiger Zeit kristallisierte. Verblei-

bendes Öl wurde dekantiert, die leicht braunen Kristalle in Äther gelöst und mit Pentan wieder ausgefällt. Ausb. an **13f**: 3.646 g (78.2%), Schmp. 90–92° (aus der Mutterlauge und dem dekantierten Öl konnten noch 250–450 mg isoliert werden). Durch weitere Umkristallisationen aus Äther/Pentan, Methanol/Chloroform oder Cyclohexan entstand die analysenreine Probe. Schmp. 90.7–91.6°.

NMR (CCl₄): Außer einem Aromatenmultiplett (20H) um τ 2.6 nur das Cyclopropyl-CH₂-Singulett bei 8.12 (2H).

IR (CHCl₃): 3055, 2990, 1578, 1470, 1433, 1078, 1062, 1020, 995, 680, 660/cm.

UV (Cyclohexan): Schultern bei 292 ($\epsilon \sim 4000$) und 266 nm ($\epsilon \sim 11000$), λ_{\max} 245 (ϵ 15000).

MS: Molekül-Ion bei 474, sonstige intensive Peaks bei *m/e* 77, 91, 103, 121, 147, 153, 255 und 365.

C₂₇H₂₂S₄ (474.7) Ber. C 68.31 H 4.67 Gef. C 68.26 H 4.68

Über die Bildungsgeschwindigkeit des Dreiringes gibt Tab. 4 Aufschluß.

Führte man den hier geschilderten Versuch in Gegenwart von einem Äquivalent *Cyclohexenoxid* durch, wurden schon nach 24 Stdn., wie oben beschrieben, 75% des Cyclopropan isoliert.

e) *1,1-Bis-phenylmercapto-4,8-dithia-spiro[2.5]octan* (**13g**): 5.00 mMol **1** in 45 ccm THF wurden mit 700 mg (5.30 mMol) *2-Methylen-dithian-(1.3)* versetzt. Nach 2 Wochen bei 20° ergab die Aufarbeitung mit Methylenchlorid 1.962 g derbe Kristalle, die mit etwas Öl durchsetzt waren. Das Öl wurde „dekantiert“, die Kristalle auf Filterpapier abgepreßt. Ausb. 1.473 g (81%), Schmp. 104–108°. Umkristallisation aus Äther/Pentan lieferte 1.189 g (66%) **13g**, Schmp. 109.7–110.8°, analysenreine Probe (zuerst aus CH₃OH/CCl₄, dann aus Äther) 110.0–110.9°; sehr schwach gelbe Prismen von hohem Lichtbrechungsvermögen; beim Umkristallisieren grüngelbe Thermochromie.

NMR (CDCl₃): Cyclopropyl-CH₂ τ 8.27, 5-H₂ des Dithiansystems als Multiplett um 7.98, 4- und 6-H₂ des Dithians als Multiplett um 7.14, arom. Protonen als Multiplett um 2.6, Verhältnis 1 : 1 : 2 : 5.

IR (CHCl₃): 3060, 2990, 2900, 2830, 1580, 1473, 1436, 1420, 1410, 1273, 1080, 1065, 1020, 1000, 915, 902, 685, 660/cm.

UV (Cyclohexan): Schultern bei 293 ($\epsilon \sim 4000$) und 265 nm ($\epsilon \sim 9000$), λ_{\max} 244.5 (ϵ 11 600).

MS: Molekül-Ion bei 362, sonstige intensive Peaks bei *m/e* 61, 77, 88, 91, 103, 118, 121, 197, 212 und 253.

C₁₈H₁₈S₄ (362.6) Ber. C 59.63 H 5.00 S 35.37 Gef. C 59.79 H 4.83 S 35.19

f) *1-Morpholino-2,2-bis-phenylmercapto-1-phenyl-cyclopropan* (**13h**): Eine Lösung von 10.0 mMol **4** wurde bei –78° nacheinander mit 1.00 g (10.2 mMol) *Cyclohexenoxid* und etwa 30 mMol frisch destilliertem, farblosem *1-Morpholino-1-phenyl-äthyl*³¹⁾ versetzt. Das Kältebad wurde entfernt. Eine nach 7.5 Stdn. entnommene und aufgearbeitete Probe zeigte im NMR-Spektrum die Abwesenheit von **1** an. Man goß in Wasser, nahm in CCl₄ auf, trocknete über K₂CO₃ und erhielt beim Einengen 9.41 g eines braunen Öles, das mit 100 ccm Pentan versetzt wurde. Aus der Lösung schied sich bei 0° über Nacht 380 mg **9** ab (11.2%), Schmp. 153–154°. Zur Entfernung von überschüssigem Enamin, von durch Hydrolyse desselben gebildeten Acetophenon und von dem bei der Reaktion entstandenen Cyclohexanol **11** wurde bei 0.3 Torr bis 140° Badtemp. destilliert (gab 3.74 g Destillat). Der Rückstand (5.27 g) wurde auf eine Säule von 150 g Silicagel in Pentan gegeben. Beim Eluieren mit Pentan/Äther nahmen wir folgende Fraktionen ab: I: 500 ccm, 10% Äther (kein Rückstand); II: 250 ccm, 10% Äther (wenig Öl); III: 500 ccm, 15% Äther (Spur Öl); IV: 400 ccm, 25% Äther (1.65 g farb-

³¹⁾ S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, Chem. Ber. **95**, 926 (1962).

loses Öl als Rückstand); V: 400 ccm, 50% Äther (1.64 g, schwach rotes Öl); weitere Fraktionen, die mit bis zu 100% Äther eluiert wurden, hinterließen nur geringe Mengen gefärbter Öle. Fraktion IV bestand lt. NMR-Spektrum aus praktisch reinem Produkt (39.3%), während Fraktion V etwas Cyclopropan, aber hauptsächlich das Cyclohexanol enthielt. Das Produkt, dessen Ausbeute — unter Berücksichtigung der in Fraktion V enthaltenen Menge — bei etwa 50% liegt, kristallisierte auch nach nochmaliger Chromatographie nicht.

NMR (CDCl₃): Cyclopropyl-CH₂ AB-, „Quartett“ τ 8.41 ($J = -5.5$ Hz, Abstand der beiden inneren Peaks 7 Hz), je 4H-Multipletts der Morpholingruppe bei 6.33 (15 Hz breit) und 7.50 (20 Hz breit), 15 arom. H m 2.6; 1-Morpholino-2.2-bis-benzylmercapto-1-phenylcyclopropan^{5a)} hat ein AB-, „Quartett“ bei τ 8.8 ($J = -5$ Hz), das entsprechende Bis-Methylmercapto-Derivat^{5a)} bei τ 8.67 ($J = -4.7$ Hz).

IR (ohne Lösungsmittel): 3050, 2955, 2940, 2850, 2820, 1580, 1475, 1436, 1262, 1113, 1080, 1070, 1023, 940, 853, 735, 704, 690/cm.

[346/71]