

Über die Ringöffnung von Oxiranen mit Tris(ethylthio)boran

Helmut A. Klein

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel

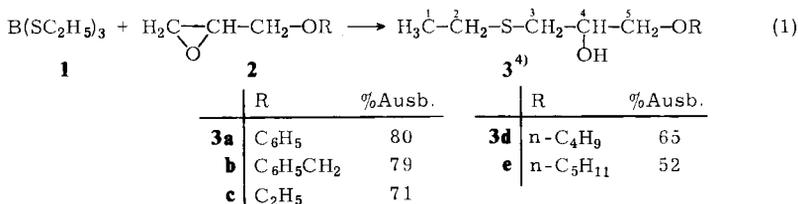
Eingegangen am 15. Februar 1979

Ring Cleavage of Oxiranes with Tris(ethylthio)borane

The reaction of tris(ethylthio)borane (**1**) with oxiranes affords substituted (ethylthio)propanols **3**. **1** acts as a convenient donor for ethanethiol.

Thioborane sind wegen der Labilität der B – S-Bindung (z. B. gegenüber Nucleophilen) reaktive Zwischenprodukte für die Darstellung von schwefelorganischen Verbindungen¹⁾. Tris(ethylthio)boran (**1**)²⁾ kann als vielseitig einsetzbare Speichersubstanz für Ethanethiol betrachtet werden. Es ist eine schwerflüchtige und – wegen der damit verbundenen geringeren Geruchsbelästigung – leicht zu handhabende Verbindung.

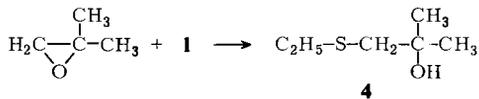
1 reagiert mit Glycidethern **2** in siedendem Toluol zu Verbindungen des Typs **3** (Gl. 1). Diese sind von pharmakologischem Interesse, wie Untersuchungen über ihre Wirkung auf die Muskulatur zeigen³⁾. Sie lassen sich in einer einfachen, allgemein anwendbaren Reaktion entsprechend Gl. (1) aus **1** und Glycidethern in guten Ausbeuten synthetisieren.



Die alternative Synthese von **3c – e** nach *Rietz et al.*⁵⁾ durch Reaktion von Alkoholen mit (Ethylthio)epoxypropanen in Gegenwart von Natrium ist auf Alkylverbindungen beschränkt. Dieses Verfahren ist zudem aufwendiger, liefert niedrigere Ausbeuten und hat überdies den Nachteil, daß von vornherein mit den sehr geruchsintensiven Thioverbindungen gearbeitet werden muß.

Die von uns gefundene Synthese nach Gl. (1) ist demgegenüber sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Glycidethern durchführbar. Die Ausbeuten für die im Eintopfverfahren herstellbaren Alkoxy-alkylthio-propanole liegen durchweg höher als bei der basenkatalysierten Reaktion.

Aus Isobutenoxid entsteht analog zu **3** der entsprechende Hydroxythioether **4**. Verbindungen des Typs **4** sind von Interesse, weil sich die Hydroxyl-Gruppe leicht substituieren läßt, z. B. mit Blausäure in Gegenwart von Schwefelsäure unter Bildung von Aminoethern⁶⁾.



Verbindung **4** läßt sich auch aus Isobutenoxid und Ethanthiol mit Natrium als Katalysator herstellen. Dieses Verfahren liefert jedoch geringere Ausbeuten^{7,8)}. Wie eigene Versuche gezeigt haben, reagieren die Alkylglycidether nach der erwähnten Methode nicht oder nur in geringen Ausbeuten. Säurekatalyse mit verd. Schwefelsäure oder Bortrifluorid-Etherat liefert in beiden Fällen schwer auftrennbare Produktgemische oder polymere Zersetzungsprodukte. Ohne Katalysator findet praktisch keine Reaktion statt.

Prof. Dr. W. Tochtermann sei für stete wohlwollende Förderung der Arbeit, Dr. Chr. Wolff für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren bestens gedankt. Die Fa. Bayer AG, Leverkusen, unterstützte die Arbeit durch Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. – Massenspektren: Atlas CH 4. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und EM 390. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90 R.

Wegen der Hydrolysenempfindlichkeit von **1** ist es erforderlich, größere Ansätze unter Stickstoff als Schutzgas durchzuführen. Bei den hier beschriebenen Ansätzen genügt im allgemeinen ein Trockenrohr mit Blaugel. Alle Versuche wurden in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt.

Reaktion von 1 mit Glycidethern und Epoxiden (allgemeine Arbeitsvorschrift): Die Lösung von 3.0 mmol Glycidether **2**⁹⁾ und 0.42 ml (3.0 mmol) **1** in 7 ml Toluol (für die Arylglycidether genügt Benzol) kocht man unter Rückfluß. Nach 24–48 h werden einige Tropfen Wasser zugegeben, um die gebildeten und teilweise ausgefallenen Borkomplexe zu hydrolysieren. Nach weiteren 2–5 h läßt man den Reaktionsansatz abkühlen, nimmt mit 50 ml Pentan auf, wäscht dreimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abziehen der Lösungsmittel bleiben gelbe Öle zurück. Zur Reinigung wird mit Methylenchlorid an Kieselgel (0.05–0.2 mm) chromatographiert oder destilliert. Ausbeuten 50–80%. Die Ausbeuten in der Alkylreihe nehmen, wie auch bei den anderen Syntheseverfahren, mit zunehmender Kettenlänge ab.

Die vorstehende Vorschrift liefert mit Isobutenoxid in 45proz. Ausbeute **4**.

Bei den bekannten Verbindungen **3a**³⁾, **3c–e**⁵⁾ und **4**^{7,8)} stimmen die Literaturwerte mit den unseren überein.

1-Ethylthio-3-phenoxy-2-propanol (3a)³⁾: Ausb. 80%. – IR (CCl₄): 3590 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, 3 H, CH₃), 2.4–2.9 (m, 5 H, darunter OH mit D₂O austauschbar, CH₂SCH₂), 4.1 (breites s, 3 H, CH₂CH), 6.8–7.5 (m, 5 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.81 (q, C-1), 26.51 (t, C-2), 35.28 (t, C-3), 68.95 (d, C-4), 70.44 (t, C-5), Aromaten-C: 114.57, 121.07, 129.46, 158.51.

1-Benzoyloxy-3-ethylthio-2-propanol (3b): Sdp.: Zersetzung ab 170°C bei Normaldruck. Ausb. 79%. – IR (CCl₄): 3580 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (t, 3 H, CH₃), 2.3–2.75 (2q, 4 H), 3.05 (s, 1 H, OH mit D₂O austauschbar), 3.4–4.1 (m, 3 H), 4.5 (s, 2 H), 7.3 (s, 5 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.75 (q, C-1), 26.38 (t, C-2), 35.28 (t, C-3), 69.47 (d, C-4), 72.98 (t) und 73.17 (t) für C-5 und C-6, Aromaten-C: 127.57, 128.22, 138.08. – MS (70 eV): m/e = 226 (14%, M⁺), 208 (14%, M – H₂O), 147 (20%, M – C₆H₇).

C₁₂H₁₈O₂S (226.3) Ber. C 63.69 H 8.01 S 14.16 Gef. C 63.59 H 8.22 S 14.31

1-Ethoxy-3-ethylthio-2-propanol (3c)⁵⁾: IR (CCl₄): 3580 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.5 (2t, 6 H, CH₃), 2.3–3.0 (m, 5 H, darunter OH mit D₂O austauschbar), 3.3–4.0

(m, 5 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.88$ (q, C-1), 15.20 (q, C-7), 26.58 (q, C-2), 35.48 (t, C-3), 66.80 (t, C-6), 69.60 (d, C-4), 73.50 (t, C-5). – MS (70 eV): $m/e = 164$ (10%, M^+), 146 (10%, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 135 (18%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 117 (12%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2$). Ausb. 71%.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **3d**, **e** sind denen von **3c** ähnlich.

Literatur

- ¹⁾ R. H. Cragg und M. F. Lappert, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 43 (1966).
- ²⁾ Hergestellt nach A. Pelter, T. E. Levitt und K. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1672.
- ³⁾ T. Kurihara, H. Takeda und I. Hideo, *Yakugaku Zasshi* **88**, 21 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 2634h (1968)].
- ⁴⁾ Die Numerierung der C-Atome in den Konstitutionsformeln bezieht sich auf die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, nicht auf die Nomenklatur.
- ⁵⁾ E. G. Rietz, T. K. Todsén, A. S. Leon und C. B. Pollard, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1358 (1952).
- ⁶⁾ *Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.* (Erf. H. J. Pander, K. H. König und H. Kiefer), D.B.P. 2045905 (23. April 1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 5007g (1972)].
- ⁷⁾ R. D. Schnetz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1881 (1951).
- ⁸⁾ L. A. Khazemova und V. M. Albitskaya, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 935 [*Chem. Abstr.* **73**, 34458c (1970)].
- ⁹⁾ H. Jahn, *Plaste Kautsch.* **6**, 583 (1959).

[48/79]