

Elementorganische Verbindungen, VII¹⁾**Milde Deoxygenierung von Sulfoxiden mit dem System
Chlortrimethylsilan/Zink**

Arthur H. Schmidt* und Manuel Russ

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius,
Kapellenstr. 11 – 15, D-6200 Wiesbaden

Eingegangen am 9. Juli 1980

Organometallic Compounds, VII¹⁾**Mild and Efficient Deoxygenation of Sulfoxides by Means of the System
Chlorotrimethylsilane/Zinc**

Aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic sulfoxides are readily deoxygenated by treatment with the system chlorotrimethylsilane/zinc. Reaction conditions are extremely mild, yields of products are good.

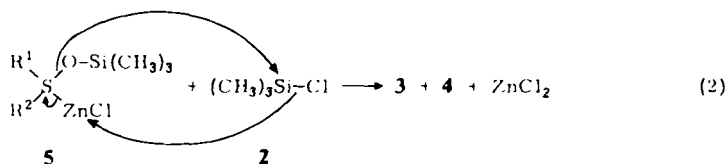
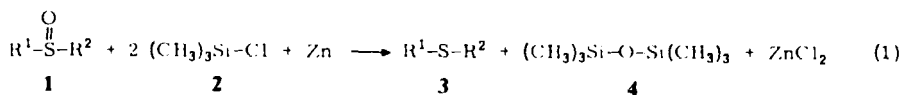
Die Deoxygenierung von Sulfoxiden ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen²⁾. Im Bereich der organischen Synthese kommt dieser Umwandlung grundlegende Bedeutung zu, so etwa zur Darstellung α,β -ungesättigter Sulfide³⁾. In neuester Zeit wurden für die Deoxygenierung von Sulfoxiden mehrfach siliciumorganische Reagentien herangezogen, wie z. B. Trichlorsilan⁴⁾, Hexachlordisilan⁵⁾, Iodtrimethylsilan⁶⁾, Bromtrimethylsilan^{6a,7)}, Hexamethylsilathian⁸⁾, Hexamethylcyclotrisilathian⁸⁾, Tris(trimethylsilyl)phosphit⁹⁾, das System Thiol/Chlortrimethylsilan¹⁰⁾ und Trimethyl(phenylseleno)silan¹¹⁾. Von den Problemen, die beim Einsatz dieser Reagentien beobachtet wurden, seien erwähnt: (a) Aufwendige Synthese des Reagenzes^{5,6a,8,9,11)}; (b) Nebenreaktionen infolge Freiwerdens von Halogen^{6a,7)}; (c) lastige Nebenprodukte^{8,10)}; (d) unerwünschter Reaktionsverlauf^{4,7)}.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendung von Halogenrimethylsilanen in der organischen Synthese¹⁾ fanden wir, daß das System Chlortrimethylsilan/Zink¹²⁾ in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tab. 1) eine Deoxygenierung von Sulfoxiden bewirkt. Die Stöchiometrie der Reaktion ist Gleichung (1) zu entnehmen. Man tropft Chlortrimethylsilan (2) zu einer Lösung des Sulfoxids 1 in Tetrahydrofuran, in der Zinkpulver suspendiert ist. Die starke Wärmeentwicklung der Reaktion macht ein Kühlen des Ansatzes erforderlich.

Eine Aussage über den Reaktionsverlauf ist aufgrund der folgenden Beobachtungen möglich: (a) In Abwesenheit von Zinkstaub oder (b) von Chlortrimethylsilan¹³⁾ findet unter den vorgegebenen Bedingungen keine merkliche Reaktion statt; ebenso ist beim Eintragen von Zinkstaub in überschüssiges Chlortrimethylsilan bei Raumtemperatur keine Reaktion zu verzeichnen. (c) Eine Auslösung der Deoxygenierung durch Chlorwasserstoff-Spuren konnte durch Arbeiten unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß und in Gegenwart von Triethylamin weitgehend ausgeschlossen werden.

Die Gesamtheit dieser Befunde läßt auf eine Funktion des Zinks als Chlorakzeptor und Elektronendonator schließen; als Arbeitshypothese formulieren wir eine Zwischenstufe 5 und Reaktionsverlauf gemäß Gleichung (2).

Chem. Ber. 114 (1981)



Tab. 1. Deoxygenierung von Sulfoxiden **1** zu Sulfiden **3** mit dem System Chlortrimethylsilan/Zink in Tetrahydrofuran

Sulfoxid	R ¹	R ²	Sulfid % Ausb.	Eigenschaften	Literatur
1a	CH ₃	CH ₃	3a 80	Sdp. 35 – 37 °C/ 760 Torr	Sdp. 37.3 °C/ 760 Torr ¹⁴⁾
1b	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	3b 78	Sdp. 77 – 78 °C/ 12 Torr	Sdp. 185 – 185.5 °C/ 760 Torr ¹⁴⁾
1c	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	3c 91	Schmp. 45 – 46 °C	Schmp. 49 – 50 °C ¹⁴⁾
1d		–[CH ₂] ₄ –	3d 96 ^{a)}	Sdp. 105 – 110 °C/ 760 Torr	Sdp. 121.1 °C/ 760 Torr ¹⁴⁾
1e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3e 77	Sdp. 105 °C/ 0.1 Torr	Sdp. 296 °C/ 760 Torr ¹⁴⁾
1f	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3f 93	Schmp. 57 °C	Schmp. 57.3 °C ¹⁴⁾
1g	4-ClC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	3g 93	Schmp. 94.5 – 95 °C	Schmp. 88 – 89 °C ¹⁵⁾ Schmp. 95 °C ¹⁶⁾
1h	4-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	3h 91	Schmp. 113 °C	Schmp. 109 – 110 °C ¹⁵⁾

^{a)} Das Sulfid **3d** war durch Hexamethyldisiloxan (**4**) verunreinigt.

Wir danken der *Bayer AG*, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deoxygenierung von Sulfoxiden mit Chlortrimethylsilan/Zink: In Tetrahydrofuran (99.5proz., Riedel-de Haen, Seelze) (20 ml) werden unter magnetischem Rühren nacheinander das Sulfoxid **1** (35 mmol) sowie Zinkstaub (8774, Merck, Darmstadt) (2.94 g; 45 mmol) eingetragen. Sodann tropft man unter Kühlung Chlortrimethylsilan (**2**) (9 ml; 7.74 g; 71 mmol) derart hinzu, daß die Innentemp. nicht über 30 °C ansteigt. Nach beendetem Zutropfen wird die Kühlung entfernt, und man läßt noch ca. 30 min nachrühren. Zur vollständigen Ausfällung des Zinkchlorids versetzt man sodann mit Methylenchlorid (30 ml) bzw. Cyclohexan (30 ml), rührt noch 5 min und filtriert von den festen Stoffen ab. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt (Badtemp. 35 – 40 °C). Das zurückbleibende Sulfid **3** wird je nach Aggregatzustand destilliert bzw. aus Ethanol umkristallisiert (Tab. 1).

Deoxygenierung unter Feuchtigkeitsausschluß: Die Sulfoxide **1f** und **g** wurden nach der obigen allgemeinen Arbeitsvorschrift deoxygeniert, wobei das Tetrahydrofuran jedoch vorher von LiAlH₄ abdestilliert worden war. Außerdem wurde auf rigorosen Feuchtigkeitsausschluß geacht-

tet. Es wurden jedoch keine wesentlichen Abweichungen im Reaktionsverlauf und in der Produktausbeute verzeichnet.

Deoxygenierung in Gegenwart von Triethylamin: Das Sulfoxid **1g** wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt – allerdings wurde die Reaktionsmischung vor Beginn des Zutropfens von Chlortrimethylsilan (**2**) mit Triethylamin (1 ml; 0.73 g) versetzt. Die Umsetzung verlief in diesem Fall nur sehr schwach exotherm, so daß insgesamt 12 h nachgerührt wurde. Nach Aufarbeitung in der angegebenen Weise wurde das Sulfid **3g** mit 91% Ausb. erhalten.

Repräsentatives Beispiel für die Deoxygenierung eines Sulfoxids mit Chlortrimethylsilan/Zink: Dibenzylsulfoxid (**1c**) (6.0 g; 26 mmol) und Zinkstaub (2.2 g; 34 mmol) eingetragen. Unter Kühlung wird sodann Chlortrimethylsilan (**2**) (7 ml; 6.0 g; 55 mmol) derart hinzugegossen, daß die Temp. 30 °C nicht überschreitet. Nach beendetem Zutropfen wird 30 min nachgerührt, mit Cyclohexan (30 ml) versetzt und noch weitere 5 min gerührt. Es wird sodann über ein Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende Öl wird mit Methanol (15 ml) versetzt und im Kühlschrank belassen. Nach einiger Zeit kristallisiert **3c** aus. Ausb. 5.1 g (91%), Schmp. 45 – 46 °C.

Deoxygenierung von Dimethylsulfoxid (1a) mit Chlortrimethylsilan/Zink: Zu Tetrahydrofuran (40 ml) und Dimethylsulfoxid (**1a**) (15.0 g; 0.192 mol) wird unter magnetischem Rühren Zinkstaub (14.0 g; 0.214 mol) gegeben. Sodann wird Chlortrimethylsilan (**2**) (50 ml; 42.9 g; 0.395 mol) derart zugetröpfelt, daß die Reaktionsmischung lebhaft unter Rückfluß siedet. Nach beendetem Zutropfen wird noch 30 min gerührt, dann von festen Stoffen abfiltriert und das Filtrat destilliert. Es wurde eine Fraktion mit Siedebereich 53 – 72 °C und eine zweite mit Siedebereich 72 – 92 °C erhalten. Beide Fraktionen wurden getrennt mit Wasser (4 mal je 30 ml) ausgeschüttelt, um das Tetrahydrofuran zu entfernen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und erneut destilliert. Zunächst ging Dimethylsulfid (**3a**) bei 35 – 37 °C über, Ausb. 9.5 g (80%). Im Siedebereich 96 – 102 °C ging Hexamethyldisiloxan (**4**) über (23.9 g; 74%).

¹⁾ V1. Mittel.: A. H. Schmidt und M. Russ, Chem.-Ztg. **103**, 285 (1979).

²⁾ Zusammenfassung: ^{2a)} J. Drabowicz, T. Numata und S. Oae, Org. Prep. Proc. Int. **9**, 63 (1977). – Neueste Arbeiten: ^{2b)} G. A. Olah, A. P. Fung, B. G. B. Gupta und S. C. Narany, Synthesis **1980**, 221. – ^{2c)} M. Wakisaka, M. Hatanaka, H. Niita, M. Hatamura und T. Ishimaru, Synthesis **1980**, 67.

³⁾ N. Nicolaou, W. E. Barnette und R. L. Magolda, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2567 (1978).

⁴⁾ T. H. Chan, A. Melnyk und D. N. Harpp, Tetrahedron Lett. **1969**, 201.

⁵⁾ K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2788, 7012 (1969).

⁶⁾ ^{6a)} G. A. Olah, B. G. B. Gupta und S. C. Narany, Synthesis **1977**, 583. – ^{6b)} A. Sartorius, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden 1977. – ^{6c)} G. A. Olah, S. C. Narany, B. G. B. Gupta und R. Malhotra, Synthesis **1979**, 61.

⁷⁾ A. H. Schmidt und M. Russ, zur Publikation eingereicht.

⁸⁾ H. S. D. Soysa und W. P. Weber, Tetrahedron Lett. **1978**, 235.

⁹⁾ M. Sekine, H. Yamagata und T. Hata, Tetrahedron Lett. **1979**, 375.

¹⁰⁾ T. Numata, H. Togo und S. Oae, Chem. Lett. **1979**, 329.

¹¹⁾ M. R. Detty, J. Org. Chem. **44**, 4528 (1979).

¹²⁾ W. B. Motherwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 935.

¹³⁾ Die Sulfoxide **1f** und **g** gehen beim Erhitzen in Chlortrimethylsilan in Lösung und fallen beim Erkalten unverändert aus. Demgegenüber findet beim Eintropfen von Chlortrimethylsilan in Dimethylsulfoxid (**1a**) nach einer Induktionsphase eine exotherme Reaktion statt. Es fällt nach einiger Zeit ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus, und es tritt der intensive Geruch von Dimethylsulfid (**3a**) auf. Zur Konstitution des Niederschlages siehe B. S. Bal und H. W. Pinnick, J. Org. Chem. **44**, 3727 (1979).

¹⁴⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 53 rd Edition, 1972 – 1973, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio.

¹⁵⁾ F. Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1164 (1874).

¹⁶⁾ C. W. N. Cumper, J. F. Read und A. I. Vogel, J. Chem. Soc. **1965**, 5861.

[226/80]