

## Notizen / Notes

## Substitutionsreaktionen an Alkylbenzolen unter Verwendung von Trimethylsilylazid und Tetrafluor-1,2-ethandisulphenyl-dichlorid

Herbert W. Roesky und Uwe Otten

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

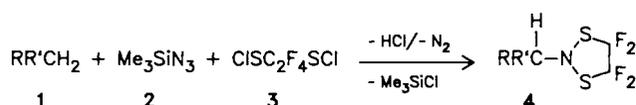
Eingegangen am 16. Januar 1989

Key Words: 1,3,2-Dithiazolidines / Staudinger reaction / Sulphenyl halides

## Substitution Reactions of Alkylbenzenes by Use of Trimethylsilyl Azide and Tetrafluoro-1,2-ethanedisulphenyl Dichloride

1,3,2-Dithiazolidines **4** are obtained in moderate and good yields from various alkylbenzenes **1**, trimethylsilyl azide (**2**), and tetrafluoro-1,2-ethanedisulphenyl dichloride (**3**). A radical mechanism is proposed for this reaction.

Die Palette der bisher bekannten Substitutionsreaktionen von  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff an Alkylbenzolen, wie Metallierung, Halogenierung und Oxidation, kann um eine interessante Variante erweitert werden. In dem ternären System Alkylbenzol **1**, Trimethylsilylazid (**2**) und Tetrafluor-1,2-ethandisulphenyl-dichlorid (**3**) werden in guten bis mäßigen Ausbeuten die bislang wenig bekannten<sup>11</sup> fünfgliedrigen 1,3,2-Dithiazolidine **4a–e** erhalten (Tab. 1).

Tab. 1. 1,3,2-Dithiazolidine **4** durch Umsetzung von **1** mit **2** und **3**

4	R	R'	Sdp. (0.1 Torr)/ Schmp. [°C]	Ausb. (%)
a	H	Ph	39	67
b	H	<i>p</i> -Xylyl	62	51
c	H	<i>o</i> -Xylyl	75	42
d	CH <sub>3</sub>	Ph	68	48
e	Ph	Ph	107/33	31

Auffallend ist die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Umsetzung erfolgt. Im Falle von **1b** und **1c** tritt unter leichter Erwärmung bei Raumtemperatur eine Gasentwicklung auf, während ansonsten erwärmt werden muß. Bei Verwendung von Nitromethan erfolgt bereits bei  $-25^\circ\text{C}$  eine stürmische Entwicklung von Stickstoff und Chlorwasserstoff. Einheitliche Produkte sind hierbei nicht zu isolieren. Der Einsatz von nicht aktivierten Kohlenwasserstoffen ergibt keinen Hinweis auf H-Abstraktion und Bildung von C–N-Bindungen. Die Reaktionsprodukte **4a–e** lassen sich durch Destillation leicht gewinnen. Es sind orangefarbene Öle, die kurzfristig hydrolyse- und luftbeständig sind. Um eine weitere Substitution bei **4a** zu erreichen, wurde **2** im doppelten Überschuß mit **1** umgesetzt. Die anfänglich gelbe Reaktionslösung färbte

sich unter Entwicklung von Stickstoff und Chlorwasserstoff rot, und die Aufarbeitung ergab, daß sich nur **4a** gebildet und nur ein Äquivalent von **2** reagiert hatte. Die erhaltenen Verbindungen zeigen die für 1,3,2-Dithiazolidine charakteristische Aufspaltung des <sup>19</sup>F-NMR-Signals bei erniedrigter Temperatur in ein AA'BB'-Spinsystem, bedingt durch die Ringinversion am Stickstoff<sup>21</sup>.

Wir nehmen für die Reaktion einen radikalischen Verlauf an, wobei im ersten Schritt unter Bildung von Me<sub>3</sub>SiCl und Eliminierung von Stickstoff ein Intermediat entsteht, in dem der am Schwefel gebundene Stickstoff Nitrencharakter besitzt. Es könnte dann eine Cyclisierung zu *N*-Chlor-4,4,5,5-tetrafluor-1,3,2-dithiazolidin ablaufen, welches unter Chlorwasserstoff-Entwicklung mit **1** zu **4** reagiert<sup>3)</sup>; auch die allgemein bevorzugte Bildungstendenz zu stabilen fünfgliedrigen Ringen in Umsetzungen mit **3**<sup>11</sup> deutet darauf hin.

Die unerwartete Reaktion hat zwei wesentliche Ergebnisse: Zum einen gewährleistet sie einen präparativ leichten Zugang im Eintopf-Verfahren zu den 1,3,2-Dithiazolidinen, die als Bacteriostatica und Herbicide Verwendung finden<sup>4)</sup>, zum anderen ist die Reaktion auch von mechanistischem Interesse, denn in einer Cyclisierung werden  $\alpha$ -ständige Protonen an Alkylbenzolen durch Stickstoff substituiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 180 und 325. – <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Bruker AM 250 und WP 80 SY, Tetramethylsilan und CFCl<sub>3</sub> als interner Standard. – Massenspektren: Varian-MAT CH7 und Finnigan MAT 8230.

*Arbeitsvorschrift:* Zu einer auf  $-20^\circ\text{C}$  (**1c** und **1e** Raumtemp.) gekühlten Lösung von 3.45 g (30 mmol) **2** in 30 ml frisch destilliertem und getrocknetem **1** tropft man unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 7.05 g (30 mmol) **3** in 10 ml **1**. Anschließend wird innerhalb von ca. 10 h auf  $70-80^\circ\text{C}$  erwärmt und so lange die Temp. gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das entstandene Me<sub>3</sub>SiCl wird i. Vak. (18 Torr) aus der orangefarbenen bis dunkelroten Lösung entfernt und der ölige Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert destilliert. In Mengen von 10–15% fallen die  $\alpha$ -chlorierten Alkylbenzole RR'CHCl an.

*2-Benzyl-4,4,5,5-tetrafluor-1,3,2-dithiazolidin (4a):* <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.50$  (t, 2H), 7.58 (m, 5H). – <sup>19</sup>F-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -72.8$  (s, 4F) (int. Standard C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>). – MS (EI):  $m/z$  (%) = 91 (100, Bzl), 269 (0.4, M). – MS (FI):  $m/z$  (%) = 91

(10, Bzl), 178 (4, NS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), 269 (100, M). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3120 s, 2980 s, 1180 sst, 1090 sst cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (269.3) Ber. C 40.1 H 2.6 Gef. C 39.7 H 2.8

**4,4,5,5-Tetrafluor-2-(4-methylbenzyl)-1,3,2-dithiazolidin (4b):** <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (s, 3H), 4.35 (quint, 2H, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.4 Hz), 7.18 (m, 4H). — <sup>19</sup>F-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -90.1 (t, 4F, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.4 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 105 (100, Xylyl), 283 (0.1, M). — MS (FI): *m/z* (%) = 105 (40, Xylyl), 178 (19, NS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), 283 (100, M). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2850 s, 2640 s, 2560 s, 1200 sst, 1110 sst, 1015 st, 955 sst, 920 sst cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 42.4 H 3.2 Gef. C 39.9 H 3.1

**4,4,5,5-Tetrafluor-2-(2-methylbenzyl)-1,3,2-dithiazolidin (4c):** <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (s, 3H), 4.29 (quint, 2H, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.3 Hz), 7.19 (m, 4H). — <sup>19</sup>F-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -90.0 (t, 4F, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.3 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 105 (100, Xylyl), 283 (0.3, M). — MS (FI): *m/z* (%) = 283 (100, M). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2920 s, 2860 s, 1200 sst, 1110 sst, 960 sst, 920 st cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 42.4 H 3.2 Gef. C 41.8 H 3.0

**4,4,5,5-Tetrafluor-2-(1-phenylethyl)-1,3,2-dithiazolidin (4d):** <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.45 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 4.3 (q, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz), 7.3 (m, 5H). — <sup>19</sup>F-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -90.0 (br. d, 4F, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.4 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 105 (100, PhCHCH<sub>3</sub>). — MS (FI): *m/z* (%) = 105 (100, PhCHCH<sub>3</sub>), 178 (17, NS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), 283 (22, M). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3040 s, 2990 st, 2940 s, 1210 sst, 1120 sst, 960 sst, 920 st cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 42.4 H 3.2 Gef. C 41.5 H 2.9

**2-(Diphenylmethyl)-4,4,5,5-tetrafluor-1,3,2-dithiazolidin (4e):** <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.36 (quint, 1H, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.3 Hz), 7.34 (m, 10H). — <sup>19</sup>F-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -90.0 (br. d,

4F, <sup>5</sup>J<sub>FH</sub> = 1.5 Hz). — MS (EI): *m/z* (%) = 167 (100, Ph<sub>2</sub>CH), 344 (2, M - H). — MS (FI): *m/z* (%) = 167 (100, Ph<sub>2</sub>CH), 178 (22, NS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2910 s, 2880 st, 1210 sst, 970 sst, 910 st cm<sup>-1</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>F<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (345.4) Ber. C 52.2 H 3.2 Gef. C 52.1 H 3.0

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 108-88-3 / **1b:** 106-42-3 / **1c:** 95-47-6 / **1d:** 100-41-4 / **1e:** 101-81-5 / **2:** 5599-34-8 / **3:** 2375-43-1 / **4a:** 119639-10-0 / **4b:** 119639-11-1 / **4c:** 119639-12-2 / **4d:** 119639-13-3 / **4e:** 119639-14-4

<sup>1)</sup> H. W. Roesky, A. Thiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2811; C. H. Chen, B. A. Donatelli, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979) 183; W. H. Mueller, M. Denis, *ibid.* **6** (1969) 627; S. Rolfe, D. Griller, K. U. Ingold, L. H. Sutcliffe, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3515.

<sup>2)</sup> Für **4a** ermittelten wir in temperaturabhängigen <sup>19</sup>F-NMR-Messungen eine Koaleszenztemperatur von -60°C, die nach der Eyringschen Gleichung berechnete freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^* = 38.7$  kJ mol<sup>-1</sup> für die Inversionsbarriere liegt im erwarteten Bereich.

<sup>3)</sup> Die direkte Umsetzung von **2** im Überschuß mit **3**, ohne Aromat, ergibt bei vorsichtiger Reaktionsführung eine nur unter Zersetzung destillierbare dunkelrote Flüssigkeit. Im Massenspektrum (EI und FI) erhält man einen Basispeak von *m/z* = 178, den man dem 4,4,5,5-Tetrafluor-1,3,2-dithiazolidin-Radikalkation zuordnen kann. Einen Hinweis auf das eventuell im Gleichgewicht befindliche Dimer gibt es noch nicht.

<sup>4)</sup> BASF AG (U. Schirmer, P. Plath, B. Wuerzer, Inv.), Eur. Pat. Appl. EP 84.665 (1983) [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 175773a]; Sumitomo Chemical Co. Ltd., Jpn. T. K. Kokai JP 5843.966 (1983) [*Chem. Abstr.* **99** (1983) 175774b].

[9/89]