

Journal of Organometallic Chemistry, 116 (1976) 21–37
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÄTHERSPALTUNGEN MIT MAGNESIUM

III *. KRITERIEN FÜR DIE SPALTBARKEIT VON THIOÄTHERN

ADALBERT MAERCKER ** und HANS-JOACHIM JAROSCHEK *

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 852 Erlangen (B.R.D.)
 (Eingegangen den 19. Februar 1976)

Summary

Only 7 out of 25 thioethers investigated were attacked by magnesium in boiling tetrahydrofuran. It seems that the presence of a thiophenyl group in combination with an sp^2 carbon atom in the β -position on the other side of the sulfur atom is necessary for cleavability. Allyl methyl sulfide, in contrast to allyl methyl ether, is not cleaved. The cleavable thioethers, on the other hand, react faster than the corresponding oxygen ethers.

In order to explain the selective cleavability of the thioethers under investigation it is assumed that the sulfur atom while partially positive by resonance with the phenyl ring attracts electrons interacting with the α,β - or β,γ - π electron systems, respectively. The rate-determining step of the reaction is the electron transfer from the magnesium to the thioether followed by detachment of the unsaturated group from the sulfur, presumably as a radical. The stability of the finally by another electron transfer formed organomagnesium compound therefore has no influence on the cleavability of the thioethers.

Zusammenfassung

Von insgesamt 25 untersuchten Thioäthern wurden nur 7 von Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran angegriffen. Unabdingbare Voraussetzung für die Spaltbarkeit scheint die Anwesenheit einer Thiophenylgruppe zu sein in Verbindung mit einem sp^2 -Kohlenstoffatom in β -Stellung auf der anderen Seite des Schwefels. Allyl-methyl-thioäther wird im Gegensatz zum Allyl-methyl-äther nicht gespalten. Die spaltbaren Thioäther reagieren dagegen rascher als die entsprechenden Sauerstoffäther.

Zur Erklärung der selektiven Spaltbarkeit der aufgeführten Thioäther durch Magnesium in THF nimmt man an, dass das durch Beteiligung an der Kern-

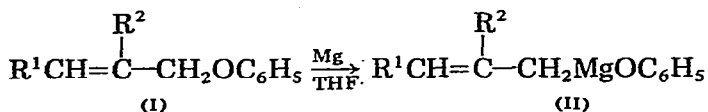
* Teil II siehe Lit. 1.

** Neue Adresse: Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21, Paul-Bonatz-Str. 9–11 (B.R.D.).

Mesomerie positivierte Schwefelatom mit dem α,β - bzw. β,γ - π -Elektronensystem in eine Akzeptor-Wechselwirkung tritt. Die Elektronenübertragung vom Magnesium auf den Thioäther stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar, an den sich dann erst die Ablösung des ungesättigten Restes vom Schwefel, vermutlich als Radikal, anschliesst. Die Stabilität der schliesslich durch erneute Elektronenaufnahme entstehenden magnesiumorganischen Verbindung hat daher keinen Einfluss auf die Spaltbarkeit der Thioäther.

Ergebnisse

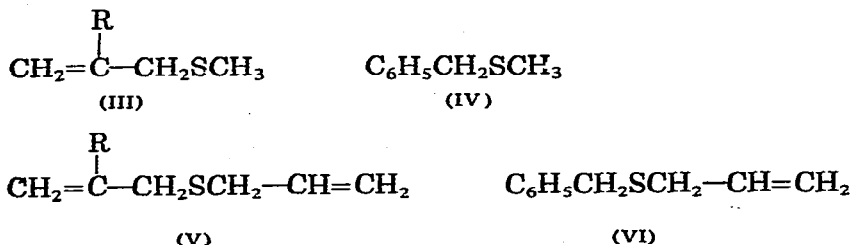
Systematische Untersuchungen über die Spaltbarkeit von Allyläthern mit metallischem Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran (THF) hatten ergeben, dass diese Reaktion unter den genannten Bedingungen offenbar nur auf wenige spezielle Äther beschränkt ist [1,2]. Glatt verläuft die Spaltung beim Allylphenyläther (Ia) sowie bei den phenylsubstituierten Derivaten (Id,e), wobei unter Einschlebung des Magnesiums in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung die entsprechenden Allylmagnesiumphenolate (IIa,d,e) entstehen.



(a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; c: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; e: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$)

Dagegen hat bereits der Ersatz eines einzigen Wasserstoffs an der Doppelbindung durch eine Methylgruppe (Ib,c) zur Folge, dass die Reaktivität des Äthers gegenüber Magnesium gleich Null wird. Methylsubstitution im Phenylrest, wie beispielsweise beim Allyl-*p*-tolyläther, bewirkt dagegen praktisch keine Änderung hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute. Die Arylgruppe am Sauerstoff ist offensichtlich zur Spaltung dieser Äther prinzipiell gar nicht nötig; es stellte sich nämlich heraus, dass selbst der Allylmethyläther gespalten wurde, wenn auch deutlich langsamer [2].

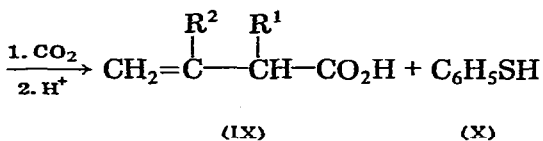
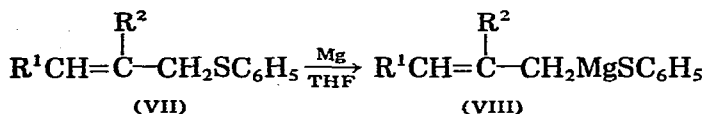
Erhöhte Reaktivität erhoffte man sich vom Übergang zu den entsprechenden Thioäthern. Umso überraschender war der Befund, dass Allylmethylthioäther (IIIa) selbst nach tagelangem Kochen mit Magnesium in THF unangegriffen blieb. Auch IIIb, Benzylmethylthioäther (IV), die Diallylthioäther (Va und Vb)



(a: $\text{R} = \text{H}$; b: $\text{R} = \text{CH}_3$)

sowie der Allylbenzylthioäther (VI) konnten nicht mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden, obwohl man für die dabei entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen eine besonders hohe Stabilität erwarten konnte.

Dagegen erfolgte die Spaltung der Allyl-phenyl-thioäther (VIIa—c) glatt und erheblich rascher als die der entsprechenden Sauerstoffäther (Ia—c). So erhielt man beim Kochen von Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) unter Stickstoff mit Mag-



(a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; c: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$)

nesiumspänen in THF nach Zugabe von etwas 1,2-Dibromoäthan oder Jod als Starter eine kaffeeschwarze * Lösung von Allylmagnesium-thiophenolat (VIIIa), die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Aromatensignalen die typischen AX_4 -Signale zeigte, wie sie bereits vom Allylmagnesiumbromid [3] und Allylmagnesiumphenolat (IIa) [2] her bekannt waren. Der Gilman-Test [4] war stets schon nach 10 Minuten positiv. Nach 2 Stunden Rückfluss wurde carboxyliert. Man erhielt 3-Butensäure (IXa) und Thiophenol (X) in 67 bzw. 71% Ausbeute. Die nach dem Aufarbeiten der Reaktionsprodukte isolierten Neutralsubstanzen enthielten im wesentlichen unverbrauchtes Ausgangsmaterial; dennoch ergab längeres Kochen nur noch eine Steigerung der Ausbeute auf maximal 80%. Dafür traten im Neutralprodukt in zunehmendem Masse Verunreinigungen auf, Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindung, deren Struktur aber im einzelnen nicht aufgeklärt wurde.

Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, dass niemals Biallyl nachgewiesen werden konnte, obwohl man bei dieser Grignard-analogen Reaktion die Wurtz-Kupplung eigentlich hätte erwarten müssen [5]. Auch bei den Sauerstoffäthern war das Ausbleiben der Wurtz-Kupplung bereits aufgefallen [1,2]. Die entsprechende Reaktion von Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) mit Alkyl- und Aryl-Grignardverbindungen ist dagegen bekannt [6].

Die Spaltungsgeschwindigkeit ist stark von der Menge des eingesetzten Magnesiums abhängig (Tab. 1). Erwartungsgemäss spielt auch dessen Oberflächenbeschaffenheit eine erhebliche Rolle. So erhielt man bei Verwendung von 10 mg-Atom desselben Magnesiums, jedoch fein gekörnt, einen Umsatz von 35%, d.h. eine Steigerung um 50% (vgl. Tab. 1). Bei Einsatz von 100 mg-Atom Magnesiumgries wurden jedoch ebenso wie mit den Spänen 77% Spaltung erzielt. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass bei diesem Wert etwa die Grenze der Spaltbarkeit von VIIa erreicht ist.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit des Thioäthers VIIa relativ zum Sauerstoffäther Ia zu erfahren, wurde in einer Konkurrenzspaltung ein äquimolares Gemisch beider Äther in THF mit 50% Unterschuss Magnesium behandelt. Nach dem Verschwinden des Metalls ermittelte man aus dem Verhältnis der unver-

* Bei Verwendung von dreifach sublimiertem Magnesium blieb die Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches aus.

TABELLE 1

DIE SPALTUNG VON ALLYL-PHENYL-THIOÄTHER (VIIa) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MENGE DES MAGNESIUMS (RÜCKFLUSSDAUER 60 MIN.)

Die Konzentration betrug stets 20 mMol (VIIa) in 25 ml THF

Magnesium (Späne) (mg-Atom)	10	20	40	60	80	100
Grad der Spaltung (%)	24	43	65	75	76	77

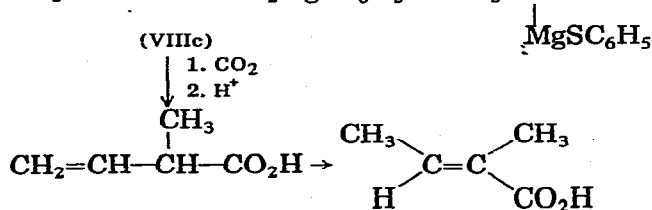
brauchten Äther in den Neutralsubstanzen, dass der Thioäther VIIa etwa doppelt so schnell gespalten wurde wie der Allyl-phenyl-äther Ia.

Während es sich hier also nur um graduelle Unterschiede handelt, sind die Unterschiede zwischen den methylsubstituierten Derivaten Ib, c einerseits und VIIb, c andererseits prinzipieller Art. Im Gegensatz zu 2-Methylallyl-phenyl-äther (Ib), der nicht spaltbar ist, liess sich z.B. der entsprechende Thioäther (VIIb) ohne weiteres mit Magnesium in THF zur Reaktion bringen. Nach zwei Stunden Rückfluss erhielt man in über 70%iger Ausbeute das 2-Methylallylmagnesium-thiophenolat (VIIIb), welches nach dem Carboxylieren und Ansäuern 3-Methyl-3-butensäure (IXb) (73%) und Thiophenol (X) (72%) ergab. Hier brachte die Verlängerung der Reaktionszeit eine deutliche Steigerung der Ausbeute mit sich. So lieferte die Carboxylierung nach 24 Stunden Rückfluss 3-Methyl-3-butensäure (IXb) und Thiophenol (X) in 88 und 85% Ausbeute. Allerdings traten auch hier wieder Neben- bzw. Folgereaktionen auf, denn die Neutralsubstanzen enthielten stets neben überwiegend Ausgangsverbindung (VIIb) neues, bisher nicht identifiziertes Material.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von VIIb relativ zu der des Allyl-phenyl-thioäthers (VIIc) wurde wieder in einer Konkurrenzreaktion bestimmt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Auswertung der Neutralsubstanzen ergab, dass VIIb etwa dreimal langsamer gespalten wurde als VIIa.

Ähnliche Ergebnisse erhielt man bei der Spaltung des Crotyl-phenyl-thioäthers (VIIa). Die Ausbeute an Thiophenol (X) betrug nach einer Stunde Rückfluss 52%, nach 2 Stunden 78%, liess sich dann aber nicht mehr steigern. Die metallorganische Verbindung lag nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie Crotylmagnesiumbromid [7] weitgehend als 2-Butenylmagnesium-thiophenolat (VIIIc) vor.

Die bei der Carboxylierung in 46 bzw. 73% Ausbeute entstandene Carbonsäure enthielt aber nur 5 bzw. 9% der erwarteten 2-Methyl-3-butensäure (IXc),



(IXc)

(XI)

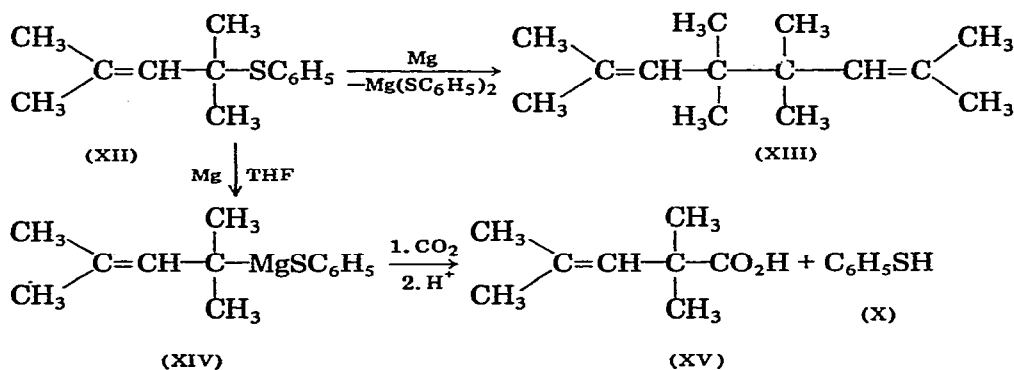
der grösste Teil hatte sich in *E*-2-Methyl-2-butensäure (XI) (Tiglinsäure) umgelagert, während dies bei der Carboxylierung von Crotylmagnesiumbromid nicht beobachtet worden war [8]. Im Gegensatz zum Cinnamylmagnesiumphenolat

(IIe), bei dessen Carboxylierung beide theoretisch möglichen Säuren entstanden waren [2], konnte hier die zu IXc isomere 3-Pentensäure nicht nachgewiesen werden.

Auch bei der Aufarbeitung der carboxylierten Ansätze von Allyl- und 2-Methylallyl-magnesium-thiophenolat (VIIIa) und (VIIIb) trat gelegentlich Umlagerung der 3-Butensäure (IXa) bzw. 3-Methyl-3-butensäure (IXb) in die *E*-2-Butensäure (*trans*-Crotonsäure) bzw. 3-Methyl-2-butensäure auf, jedoch in wechselnden, nicht reproduzierbaren Mengen. Möglicherweise wird die Umlagerung durch Thiophenolat katalysiert. Die Wanderung der Doppelbindung IXc \rightarrow XI in die Konjugation mit der Carboxylgruppe lässt sich bekanntlich auch durch kurzes Erhitzen mit Kalilauge erreichen [8].

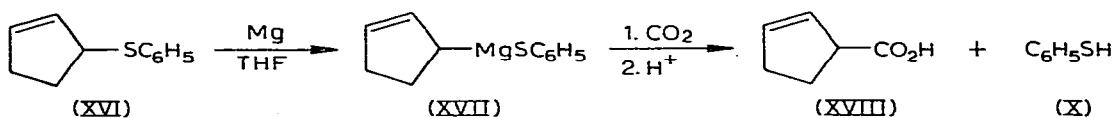
In einer Konkurrenzspaltung wurde gefunden, dass der Crotyl-phenyl-thioäther (VIIc) nur etwa halb so schnell gespalten wird wie der Allyl-phenyl-thioäther (VIIa). Die Methylgruppe an der Doppelbindung in der 3-Stellung brachte also interessanterweise eine etwas geringere Reaktivitätseinbusse mit sich als im 2-Methylallyl-phenyl-thioäther (VIIb).

Es war natürlich nun interessant zu erfahren, wie sich weitere Methylsubstituenten an der Allylgruppe auf die Reaktivität dieser Thioäther auswirken. Falls sterische Behinderung und *+I*-Effekte die Spaltbarkeit eines Allyl-thioäthers ungünstig beeinflussen, so sollte sich dies beim 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (XII) besonders stark bemerkbar machen. Überraschenderweise gelang die Spaltung dieses Thioäthers jedoch recht gut. Nach 24 Stunden Rück-



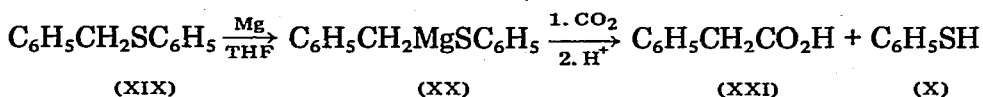
fluss und der üblichen Aufarbeitung durch Carboxylierung wurden 85% Thiophenol (X) erhalten, die Ausbeute an 2,2,4-Trimethyl-3-pentensäure (XV) war mit 12% jedoch unverhältnismässig gering. Hauptreaktion war in diesem Falle Wurtz-Kupplung zu 2,4,4,5,5,7-Hexamethyl-2,6-octadien (XIII), das in 81%iger Ausbeute entstanden war.

Die Reaktion war auch schon nach 2 Stunden erheblich fortgeschritten; man isolierte 73% Thiophenol (X), 14% Säure (XV) und 58% Wurtz-Kupplungsprodukt XIII. Interessanterweise zeigt die metallorganische Verbindung keinen Gilman-Test [4]; offenbar ist der Angriff an Michlers Keton sterisch behindert.



Wie die Spaltbarkeit des 2-Cyclopentenyl-phenyl-thioäthers (XVI) beweist, lässt sich die Allylgruppe auch in einen Ring einbauen, ohne dass dadurch die Reaktivität gegenüber Magnesium aufgehoben wird. Die Spaltung war nach 24 Stunden zu ca. 50% abgelaufen; längeres Kochen am Rückfluss brachte keine eindeutige Verbesserung der Ausbeuten mehr. Nach der Carboxylierung isolierte man 2-Cyclopenten-1-carbonsäure (XVIII) und Thiophenol (X) in 45 und 50% Ausbeute. Bereits nach 4 Stunden lagen die Ausbeuten bei 43 bzw. 44%. Die Gründe, weshalb die Reaktion nach 50%igen Umsatz zum Stillstand kommt, sind unbekannt. Möglicherweise bildet die magnesiumorganische Verbindung XVII ein 1:1-Addukt mit dem Ausgangsmaterial XVI, wodurch letzteres dem Angriff des Magnesiums entzogen wird. Wurtz-Kupplung konnte im Gegensatz zur Umsetzung von 2-Cyclopentenylchlorid mit Magnesium [9] hier nicht festgestellt werden. Aus den Neutralprodukten gewann man vielmehr 48 bzw. 55% unveränderte Ausgangsverbinding XVI zurück.

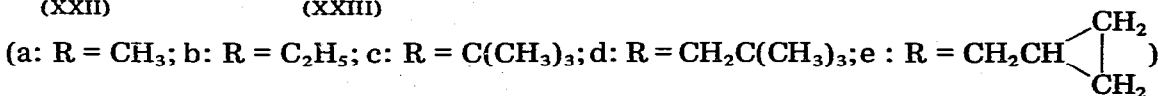
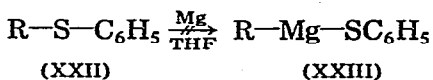
Die Allylgruppe im Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) lässt sich übrigens auch durch eine Benzylgruppe ersetzen, ohne dass die Spaltbarkeit verlorengeht. Bereits nach einständigem Kochen von Benzyl-phenyl-thioäther (XIX) mit Magne-



sium in THF erhielt man bei der Carboxylierung Phenylessigsäure (XXI) und Thiophenol (X) in 74 bzw. 64% Ausbeute. Nach zwei Stunden lagen die Ausbeuten sogar bei 94% (XXI) und 79% (X). Erstaunlicherweise trat hier im Gegensatz zum Allyl-Thioäther (VIIa) etwas Wurtz-Kupplung auf, Dibenzyl was jedoch maximal zu 3% entstanden, nach einer Stunde nur zu 0.6%.

Die relativen Spaltungsgeschwindigkeiten von Allyl- (VIIa) und Benzyl-phenyl-thioäther (XIX) wurden wieder in einem Konkurrenzversuch ermittelt. Der Verbrauch an Ausgangsmaterial war in jedem Fall gleich gross, d.h. die beiden Äther werden mit gleicher Geschwindigkeit gespalten. Der Benzyl-phenyl-Sauerstoffäther wird dagegen von Magnesium unter den genannten Bedingungen überhaupt nicht angegriffen.

Allen spaltbaren Thioäthern gemeinsam war bisher die Thiophenylgruppe. Falls die Reduktionskraft des Magnesiums ausreicht, Elektronen auf diese Gruppe zu übertragen, so sollten sich auch einfache Alkyl-phenyl-thioäther (XXII) spalten lassen. Es konnte jedoch keiner der Äther (XXIIa-e) mit Magnesium

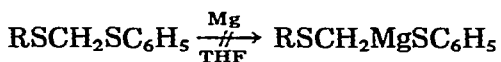


zur Reaktion gebracht werden, nicht einmal der Cyclopropylmethyl-phenyl-thioäther (XXIIe), für den man auf Grund des Cyclopropanringes eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) erwarten konnte. Die Spaltung des analogen Sauerstoffäthers mit Magnesium in THF war im übrigen ebenfalls nicht gelungen [10]. Es blieben auch alle Versuche erfolglos, die Spaltung des Thioanisols (XXIIa) durch Zugabe von Naphthalin oder Biphenyl zu kataly-

sieren, eine Methode, die sich bei der Reaktion von Anisol mit Lithium bewährt hatte [10,11].

Selbst der Einbau eines solchen Aromaten in den Thioäther führte zu keinem Erfolg. Methyl- β -naphthyl-thioäther konnte auch nach 80stündiger Behandlung mit Magnesium in siedendem THF nicht gespalten werden, ebensowenig wie der Diphenyl-thioäther.

Es wäre denkbar, dass die Spaltung der Thioäther XXII nur deshalb misslingt, weil die Alkylreste R, im Gegensatz zur Allyl- oder Benzylgruppe, nicht die Fähigkeit besitzen, besonders stabilisierte magnesiumorganische Verbindungen XXIII zu liefern. Wir haben daher auch die Formaldehyd-thioacetale XXIVa und XXIVb in unsere Untersuchungen mit einbezogen. Von den Spaltungsprodukten XXV konnte man auf Grund der Fähigkeit des Schwefels zur Stabilisierung von Carbanionen eine besonders hohe Stabilität erwarten [12]. Trotzdem blieben beide Thioacetale selbst nach dreitägiger Behandlung mit Magnesium in siedenden THF unangegriffen. Auch 1,3-Dithian konnte nicht mit Magnesium zur Reaktion gebracht werden, d.h. der Schwefel ist unter diesen Bedingungen nicht bereit, ein Elektron vom Magnesium in ein leeres 3d-Orbital zu übernehmen. Die Verhaltensweise dieser Verbindungen beweist, dass die Stabilität des entstehenden Anions auf die Elektronenübertragung keinen Einfluss hat.



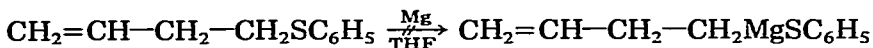
(XXIV)

(XXV)

(a: R = CH₃; b: R = C₆H₅)

Vergleicht man rückblickend die spaltbaren Thioäther auf der einen Seite und die nichtspaltbaren auf der anderen Seite, so lässt sich an strukturellen Faktoren nur eine Besonderheit feststellen, die allen spaltbaren Thioäthern gemeinsam ist und allen nichtspaltbaren fehlt. Abgesehen von der Thiophenylgruppe besitzen alle spaltbaren Thioäther in der carbanionischen Abgangsgruppe eine β,γ -Doppelbindung. Als Schlussfolgerung könnte man daraus die Behauptung aufstellen, dass ein Thioäther dann spaltbar ist, wenn er das allgemeine Strukturelement $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{C}-\text{C}=\text{}$ in seinem Molekülbau aufweist.

Es lag daher nahe zu untersuchen, ob die Thioäther auch dann noch spaltbar sind, wenn man die Doppelbindung in die α,β - oder γ,δ -Stellung zum Schwefel verschiebt. Dabei zeigte sich, dass eine Verlagerung der Doppelbindung vom Schwefel weg, also in die γ,δ -Position XXVI, zu einem völligen Reaktivitätsverlust führt. Das Homoallylmagnesium-thiophenolat (XXVII) wäre auch insofern



(XXVI)

(XXVII)



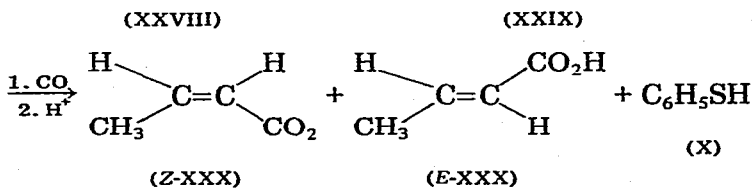
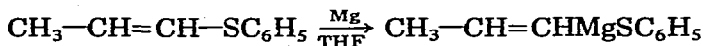
(XXIIe)

(XXIIIe)

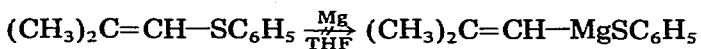
interessant gewesen, weil es im Gleichgewicht mit der entsprechenden Cyclo-

propylmethyl-Verbindung (XXIIIe) stehen müsste, die ebenfalls nicht durch Spaltung von XXIIe erhalten werden konnte (vgl. S. 26).

Dagegen war der Phenyl-propenyl-thioäther (XXVIII) unter den genannten Bedingungen spaltbar, wenn auch deutlich langsamer als der Allyl-phenyl-thioäther (VIIa). Die Carboxylierung und anschließende saure Hydrolyse lieferte



neben Thiophenol (X), je nach Rückflussdauer, in Ausbeuten bis zu 56% ein Gemisch der beiden *cis*—*trans*-isomeren Crotonsäuren (Z-XXX) und (E-XXX). Bemerkenswert ist die Zunahme an *cis*-Crotonsäure (Z-XXX) im Gemisch bei längerer Rückflussdauer von 5% nach 6.5 Stunden über 19% nach 43 Stunden bis zu maximal 23% nach 185 Stunden Rückfluss. Das *cis*—*trans*-Verhältnis der Ausgangsverbindung XXVIII lag dagegen bei etwa 1:1; Nachdem selbst *cis*- und *trans*-Propenyllithium in siedendem Äther ihre Konfiguration beibehalten [13, 14], ist eine *cis*—*trans*-Isomerisierung auf der Stufe der Propenylmagnesiumthiophenolate (XXIX), unwahrscheinlich. Die langsame Zunahme an *cis*-Propenylmagnesiumthiophenolat (Z-XXIX) kann wohl nur darauf zurückgeführt werden, dass der *cis*-Propenyl-phenyl-thioäther (Z-XXVIII) sehr viel langsamer gespalten wird als E-XXVIII und erst dann in deutliche Konkurrenz zur *trans*-Form (E-XXVIII) treten kann, nachdem diese zum grössten Teil abreagiert hat. Dieser überraschende Befund erinnert an die Reaktionsweise von 2-Bromstyrol mit Magnesium, wo überhaupt nur die *trans*-Verbindung reagiert, allerdings in Diäthyläther als Lösungsmittel [15].



(XXXI)

(XXXII)

Auch der 2-Methylpropenyl-phenyl-thioäther (XXXI) wurde auf Spaltbarkeit überprüft. Es gelang jedoch nicht, diesen doppelt methylsubstituierten Vinylthioäther mit Magnesium zur Reaktion zu bringen. Selbst nach 67 Stunden Rückfluss wurde das Ausgangsmaterial praktisch quantitativ zurückgewonnen. Etwa entstandenes 2-Methyl-propenylmagnesiumthiophenolat (XXXII) konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Diskussion

Der geschwindigkeitsbestimmende und damit entscheidende Schritt der untersuchten Reaktion ist offenbar die Elektronenübertragung vom Magnesium auf den Äther. Da die Reduktionskraft des Magnesiums, selbst in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, vergleichsweise gering ist, gelingt diese Reaktion nur dann,

wenn der Äther entsprechend aktiviert ist, d.h. die Energie des untersten unbesetzten π^* -Orbitals muss so weit gesenkt werden, dass das Oxidationspotential gross genug wird, um vom Magnesium ein Elektron aufnehmen zu können. Falls sich die Aktivierung (Positivierung) der Doppelbindung auf induktive Effekte beschränkt, so ist der Sauerstoff mit seiner höheren Elektronegativität dem Schwefel eindeutig überlegen: der Allyl-methyl-äther ist spaltbar, der entsprech-



(IIIa)

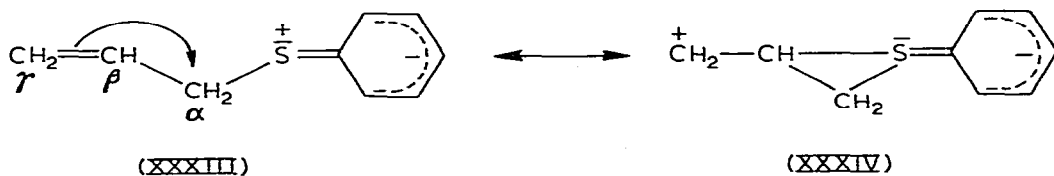


(VIIa)

(Ia)

ende Thioäther (IIIa) nicht. Die im Vergleich zum Sauerstoffäther Ia erhöhte Reaktivität des Allyl-phenyl-thioäthers (VIIa) kann daher nicht mit dem induktiven Effekt der Thiophenylgruppe erklärt werden; denn beim Sauerstoffäther Ia ist dieser $-I$ -Effekt wiederum grösser. Die p -Orbitale des Sauerstoffatoms können darüber hinaus mit den π -Orbitalen des benachbarten Phenylringes besser überlappen als die des grösseren Schwefelatoms, und dies hat naturgemäss eine stärkere Positivierung und damit eine stärker elektronenziehende Wirkung auf die Allylgruppe zur Folge.

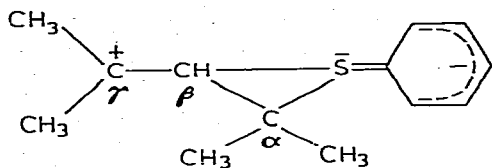
Die Überlegenheit der Thiophenylgruppe zur Aktivierung äussert sich vor allem bei der Spaltung der Methylallyl-phenyl-thioäther (VIIb) und (VIIc). Während hier die Reaktivität im Vergleich zu VIIa nur um den Faktor 2 bis 3 zurückgeht, reicht bei den entsprechenden Sauerstoffäthern Ib, c bereits der induktive Effekt einer einzigen Methylgruppe am Allylrest aus, um die Reaktion völlig zu verhindern. Erst der Übergang zu Äthern des α - und β -Naphthols führte hier zum Erfolg, wenn auch nur teilweise [1].



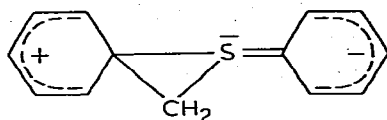
Im Gegensatz zum Sauerstoff ist der durch die Beteiligung an der Kern-Mesomerie positivierte Schwefel nun aber in der Lage, mit dem π -Elektronensystem der Doppelbindung in eine Art "Homoallyl-Resonanz" [16] zu treten, was durch die zusätzliche mesomere Grenzformel XXXIV (Elektronendezett am Schwefel!) zum Ausdruck gebracht werden kann. Die mesomere Wechselwirkung einer allylischen Doppelbindung mit dem Schwefelatom konnte auch UV-spektroskopisch nachgewiesen werden [17]. Diese zusätzliche Positivierung der Doppelbindung im Thioäther könnte nun für die erhöhte Reaktivität gegenüber Magnesium im Vergleich zum Sauerstoffäther verantwortlich sein. Fehlt dagegen die Phenylgruppe am Schwefel, so ist die Akzeptor-Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem stark eingeschränkt oder der Schwefel betätigt sich gar als Elektronen-Donator und wirkt damit einer Aktivierung der Doppelbindung gerade

entgegen, so dass das Reduktionspotential des Magnesiums nicht mehr ausreicht, um den Äther zu reduzieren.

Es ist nun auch verständlich, weshalb selbst der 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (XII) mit seinen vier elektronendrückenden Alkylgruppen noch der Spaltung mit Magnesium zugänglich ist. Zwar wird die Elektronendichte an der Doppelbindung einerseits erhöht und deren Oxidationspotential damit er-



(XXXV)

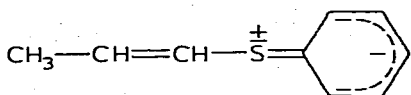


(XXXVI)

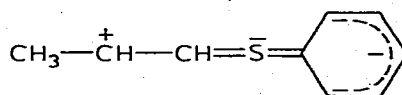
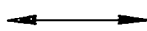
niedrig, andererseits wird aber, wie die Grenzformel XXXV zu erkennen gibt, die Mesomerie mit dem Schwefel begünstigt sein, und zwar nicht nur induktiv in der γ -Stellung, sondern auch durch den *gem*-Dialkyl-Effekt ("Thorpe-Ingold-Effekt") [18] der beiden Methylgruppen in der α -Stellung, der die Ringspannung des Dreiringes herabsetzt [19]. Der Grenzformel XXXV dürfte daher im Vergleich zu XXXIV ein erhöhtes mesomeres Gewicht zukommen, so dass der deaktivierende Effekt der Alkylgruppen zum Teil wieder kompensiert wird. Mit diesen Vorstellungen in Einklang steht auch der Befund, dass eine Methylgruppe in γ -Stellung (VIIc) die Reaktivität des Allyl-phenyl-thioäthers weniger herabsetzt als in β -Stellung (VIIb), wo keine positive Partialladung auftritt.

Wie die erfolglosen Spaltungsversuche bei den Alkyl-phenyl-thioäthern (XXIIa-e), dem Diphenylsulfid und den Thioacetalen (XXIVa, b) beweisen, reicht die Reduktionskraft des Magnesiums unter den genannten Bedingungen nicht aus, um der Thiophenylgruppe ein Elektron aufzuzwingen. Ist aber ein Phenylring wie im Benzyl-phenyl-thioäther (XIX) über eine Methylengruppe mit dem Schwefel der Thiophenylgruppe verbunden, so ist der Angriff des Magnesiums auch an einem Aromaten möglich, zumal hier wieder eine Mesomerie-Aktivierung des Ringes unter Beteiligung der Phenonium-Grenzformel XXXVI diskutiert werden kann. Ist dagegen die Akzeptor-Wechselwirkung des Schwefels zurückgedrängt wie im Methyl- (IV) oder Allyl-benzyl-thioäther (VI), so unterbleibt die Spaltung.

Zu klären ist noch die Frage, weshalb der Propenyl-phenyl-thioäther (XXVIII) eine geringere Reaktivität zeigt, obwohl die Mesomerie unter Beteiligung der Grenzformeln XXXVII und XXXVIII auf den ersten Blick günstiger erscheint als bei XXXIII \leftrightarrow XXXIV. Eine genauere Betrachtungsweise ergibt jedoch, dass dem Schwefel in XXXVIII für eine der beiden Doppelbindungen nur ein *d*-Orbital zu Verfügung steht, während es sich bei den S=C-Doppelbindungen in



(XXXVII)

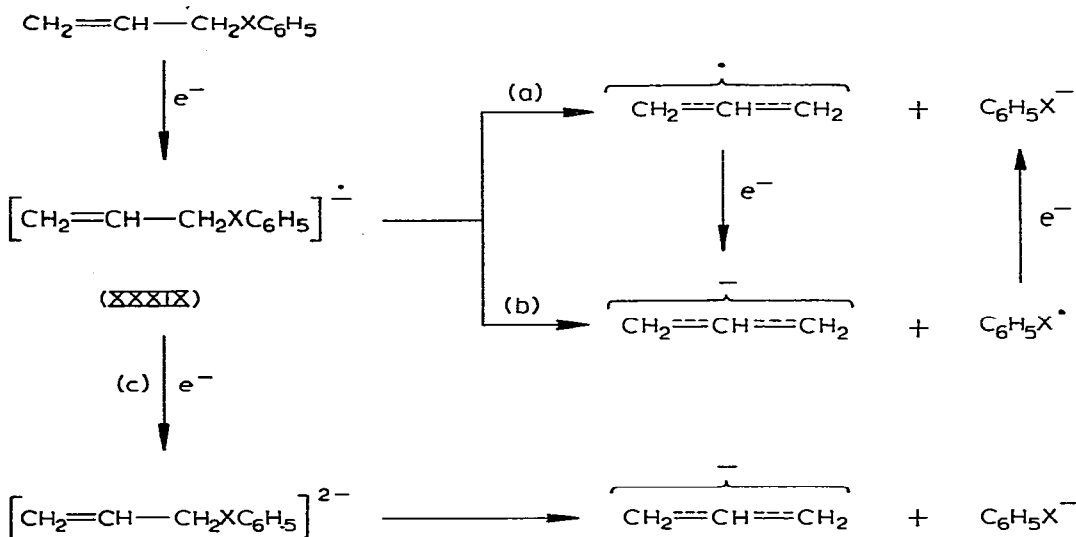


(XXXVIII)

den Grenzformeln XXXIV bis XXXVI um echte $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen handelt, was das mesomere Gewicht dieser Grenzformeln trotz der auftretenden Ringspannung erhöhten dürfte. Möglicherweise ist die im Vergleich zur β,γ -Doppelbindung verringerte Aktivierung der α,β -Doppelbindung auf diese schlechtere Überlappungsmöglichkeit des Schwefels mit den Kohlenstoff- p -Orbitalen zurückzuführen, die offenbar durch eine *cis*-ständige Methylgruppe aus stereoelektronischen Gründen noch zusätzlich behindert wird.

Das Schicksal des bei all diesen Ätherspaltungen primär entstehenden Radikal-Anions, z.B. XXXIX ist noch weitgehend ungeklärt. Drei Wege für die Folgereaktion sind denkbar. (Schema 1).

SCHEMA 1



Weg c, d.h. die Übertragung eines zweiten Elektrons auf das Radikal-Anion (XXXIX) zum Dianion, wie er für die Spaltung von Allyl-phenyl-äther ($X = O$) mit Lithium diskutiert wird [11], ist hier wenig wahrscheinlich, zumal das Reduktionspotential des Magnesiums schon für den ersten Schritt kaum ausreicht. Die Reaktionsweise des 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäthers (XII) spricht für den Weg (a), da das als Hauptprodukt gebildete Wurtz-Kupplungsprodukt zumindest teilweise durch Dimerisierung des besonders stabilisierten tertiären 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Radikals entstanden sein dürfte. In besonders gelagerten Fällen könnte aber auch der Weg b eine echte Chance haben, vor allem dann, wenn man wie z.B. beim Propenyl-phenyl-thioäther (XXVIII) für das abzuspaltende Anion eine höhere Stabilität erwarten kann als für das entsprechende Radikal und/oder wenn das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^\cdot$ im Vergleich zum Anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^-$ eine besonders hohe Bildungstendenz mitbringt.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff

(Verunreinigungen: 5 ppm Sauerstoff und 10 ppm Wasser) durchgeführt, der an BTS-Katalysator und Molekularsieb 4 Å nachgereinigt worden war. Die Lösungsmittel Diäthyläther und THF wurden durch adsorptive Filtration über Aluminiumoxid (basisch, Akt. O) gereinigt [20], durch Rückfluss über metallischem Natrium absolutiert und über Natriumalanat aufbewahrt. Zur Spaltung wurden, soweit nicht anders angegeben, Magnesiumspäne nach Grignard (99.5%) der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein C-60-H Spektrometer der Firma JEOL, Japan. Die gaschromatographischen Routine-Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer-Fraktometers F 20 durchgeführt, das mit einem Zusatzgerät zur linearen Temperaturprogrammierung ausgerüstet war. Zur präparativen Gaschromatographie verwendete man einen Hupe APG 402. Die Darstellung der nichtspaltbaren Thioäther, soweit nicht im Handel erhältlich, erfolgte nach einschlägigen Literaturvorschriften oder analog zu diesen. Sie sind, ebenso wie die Versuche zu ihrer Spaltung, im folgenden nicht mehr beschrieben.

Ausgangssubstanzen

Allyl-phenyl-thioäther (VIIa)

Die Darstellung dieses Thioäthers, wie auch einer Reihe anderer, geschah analog einer von Schales [21] gegebenen Vorschrift: In eine heftig turbinierte Suspension von 150 g Kaliumcarbonat in 300 ml Aceton wurde zunächst eine Lösung von 110.2 g (1 Mol) frisch destilliertem Thiophenol in 50 ml Aceton und dann eine Lösung von 100 g (1.3 Mol) destilliertem Allylchlorid in 50 ml Aceton eingetragen. Das Gemisch erwärmte sich innerhalb weniger Minuten von selbst bis zum Sieden und wurde nach Abklingen der Reaktion noch 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit soviel Wasser versetzt, bis sich alles ausgefallene Kaliumchlorid sowie das unverbrauchte Kaliumcarbonat aufgelöst hatten. Man erhielt zwei nahezu farblose Phasen, von denen die wässrige noch zweimal mit je 200 ml Diäthyläther ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung unverbrauchten Thiophenols dreimal mit je 100 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer hinterblieben 145.7 g hellgelbes Öl; Rohausbeute 97%. Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 130–135°C. Man erhielt 101.0 g (67% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 99–100°C/14 Torr (Lit. [22] Sdp. 104–106°C/25 Torr; 215–218°C/720 Torr); n_D^{20} 1.5764 (Lit. [23] n_D^{20} 1.5755); Reinheit \geq 99.5% (GC). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 2.8 (s, aufgespalten, C_6H_5), 3.8–4.5 (m, =CH–), 4.8–5.2 (m, =CH₂), 6.6 (d, J 7 Hz, aufgespalten, –CH₂–). Gef.: C, 72.43; H, 6.62; S, 21.55. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}$ ber.: C, 72.05; H, 6.70; S, 21.34%.

2-Methylallyl-phenyl-thioäther (VIIb)

Die Darstellung erfolgte wie bei VIIa beschrieben, und zwar ausgehend von 110.2 g (1 Mol) Thiophenol und 90.5 g (1 Mol) destilliertem Isobutenylchlorid (EGA Chemie; Sdp. 71.8–72°C). Das schwach hellgelbe Rohprodukt (144.0 g, 88% d. Th.), das sich beim Stehen an der Luft allmählich bräunlich verfärbte,

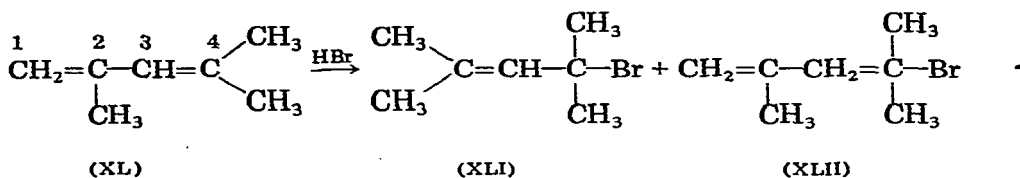
wurde im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert (Ölbadtemperatur 135°C). Man erhielt 125.9 g (77% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 104.5–106.5°C/13 Torr; n_D^{20} 1.5645; Reinheit \geq 99.5% (GC). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ 2.8 (s, aufgespalten, C_6H_5), 5.3 (s, aufgespalten, $=\text{CH}_2$), 6.6 (s, aufgespalten, $-\text{CH}_2-$), 8.2 (s, aufgespalten, CH_3). Gef.: C, 73.00; H, 7.23; S, 19.83. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ ber.: C, 73.12; H, 7.36; S, 19.52%.

Crotyl-phenyl-thioäther (VIIc)

Die Darstellung erfolgte wie bei VIIa beschrieben, jedoch ausgehend von 105 g Kaliumcarbonat in 200 ml Aceton und 77 g (0.7 Mol) Thiophenol in 40 ml Aceton sowie 94.5 g (0.7 Mol) Crotylbromid in 40 ml Aceton. Das schwach gelbe, ölige Rohprodukt (134.0 g) wurde im Ölvakuum unter Verwendung einer 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 86.2 g (75% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 83.0–83.5°C/2 Torr (Lit. [24] Sdp. 106–107°C/11 Torr); n_D^{20} 1.5700 (Lit. [24] n_D^{20} 1.5681); Reinheit \geq 99%, davon ca. 95% *trans*- und ca. 5% *cis*-Anteil (GC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.8 (s, aufgespalten, C_6H_5), 4.4–4.6 (m, $2=\text{CH}-$), 6.5–6.7 (m, $-\text{CH}_2-$), 8.3–8.5 (m, CH_3). Gef.: C, 73.14; H, 7.31; $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ ber.: C, 73.12; H, 7.36%.

1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (XII)

Zunächst wurde durch 1,4-Addition von Bromwasserstoff an 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (XL) das für die Synthese benötigte 1,1,3,3-Tetramethylallylbromid (XLI) dargestellt, und zwar versetzte man 25 g (0.25 Mol) (XL) (Fluka) mit dem doppelten Überschuss frisch destillierter 48 proz. Bromwasserstoffsäure und rührte 30 Minuten bei Raumtemperatur. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten gestanden hatte, wurde die organische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

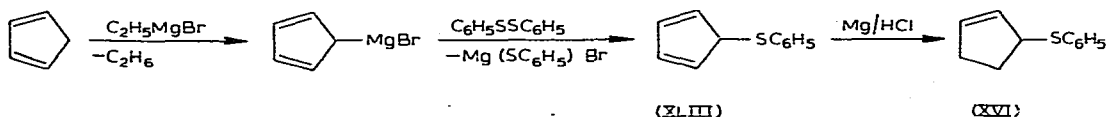


Nach Abziehen des Äthers wurde das Rohprodukt (25.5 g) ohne weitere Reinigung mit 25 g (0.23 Mol) Thiophenol versetzt. Unmittelbar darauf trat von selbst eine starke Erwärmung des Gemisches ein. Man liess 12 Stunden verschlossen stehen, nahm dann mit Äther auf und schüttelte mit 2 N NaOH aus. Dabei erhielt man rund die Hälfte des eingesetzten Thiophenols zurück. Anschliessend wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wurde das Rohprodukt (32.7 g) zweimal über eine kurze Vigreux-Kolonne im Ölvakuum destilliert. Man erhielt 16.5 g (32% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit von intensivem, äusserst anhaftendem Geruch; Sdp. 91.0–92.0°C/1.5 Torr; n_D^{20} 1.5482; Reinheit 93% ($^1\text{H-NMR}$). Bei der Verunreinigung handelte es sich mit grösster Wahrscheinlichkeit um 1,1,3-Trimethyl-3-butenyl-phenyl-thioäther, dessen Entstehen auf die Anwesenheit

von XLII neben XLI zurückzuführen ist. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.4–2.8 (m, C_6H_5), 4.7–4.9 (m, $=\text{CH}-$), 8.3 (S, aufgespalten, 2 Allyl- CH_3), 8.6 (S, 2 CH_3). Gef.: C, 75.71; H, 8.75; $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{S}$ ber.: C, 75.67; H, 8.79%.

2-Cyclopentenyl-phenyl-thioäther (XVI)

Den 2-Cyclopentenyl-phenyl-thioäther (XVI) erhielt man bei dem Versuch, aus Cyclopentadienylmagnesiumbromid und Diphenyldisulfid [25] den Cyclopentadienyl-phenyl-thioäther (XLIII) darzustellen, der für die Spaltungsversuche besonders interessant erschien. In eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid, die aus 55 g (0.5 Mol) Äthylbromid und 36 g (1.5 g-Atom) Magnesiumspänen in 250 ml THF unter Stickstoff bereitete worden war, trug man 40 g (0.6 Mol) un-



mittelbar zuvor destilliertes Cyclopentadien, gelöst in 50 ml THF, auf einmal ein. Das Gemisch erwärmte sich kurz darauf unter Gasentwicklung (Äthan) von selbst bis fast zum Sieden und wurde schliesslich zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde am Rückfluss gekocht. In die noch warme Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid tropfte man innerhalb 20 Minuten eine Lösung von 109 g (0.5 Mol) Diphenyldisulfid in 150 ml THF, wobei eine deutliche Erwärmung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde durch langsames Zutropfen von 300 g konz. Salzsäure innerhalb von etwa 5 Stunden unter mässigem Rühren hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, zur Entfernung des entstandenen Thiophenols viermal mit je 100 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterblieben 95 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die zur weiteren Reinigung zweimal über eine kurze Vigreux-Kolonnen im Ölvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 135–140° destilliert wurde. Man erhielt 22.4 g (25% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 104°C/1.8 Torr (Lit. [26] Sdp. 190°C/15 Torr); n_D^{20} 1.5896; Reinheit $\geq 99\%$ (GC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.5–2.9 (m, C_6H_5), 4.1–4.4 (m, $2=\text{CH}-$), 5.6–6.3 (m, $\text{S}-\text{CH}$), 6.9–8.3 (m, $2-\text{CH}_2-$). Gef.: C, 75.32; H, 6.88. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}$ ber.: C, 74.95; H, 6.86%.

Der Versuch, die Reduktion von XLIII durch Abtrennen des überschüssigen Magnesiums vor der Hydrolyse zu verhindern, lieferte ein Rohprodukt, das bei der Destillation (Badtemperatur 190°C/0.5 Torr) verkohlte. Die interessante Reaktionsweise des primär entstehenden Cyclopentadienyl-phenyl-thioäthers (XLIII) mit Magnesium und Salzsäure zu XVI, analog einer Birch-Reduktion, d.h. ohne Spaltung einer C-S-Bindung, soll noch näher untersucht werden.

Benzyl-phenyl-thioäther (XIX)

Die Darstellung erfolgte wie beim Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) beschrieben, jedoch ausgehend von 75 g Kaliumcarbonat in 100 ml Aceton und 55 g (0.5 Mol) Thiophenol in 50 ml Aceton sowie 85.5 g (0.5 Mol) frisch destilliertem Benzylbromid in 50 ml Aceton (1 Stunde Rückfluss). Das Rohprodukt, 97.6 g einer gelben Flüssigkeit, erstarrte beim Abkühlen kristallin und wurde zweimal aus

absol. Äthanol umkristallisiert (2 ml Äthanol/g Substanz). Man erhielt 61.3 g (61% d. Th.) eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. 43.0–44.5°C (Lit. [27] Schmp. 44.5°C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.6–3.0 (m, 2 C_6H_5), 5.95 (s, CH_2).

Phenyl-propenyl-thioäther (XXVIII)

Die Darstellung erfolgte durch basenkatalysierte Isomerisierung von Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) [28]: Zu einer Lösung von 35 g (1.5 g-Atom) Natrium in 950 ml absol. Äthanol gab man 75.1 g (0.5 Mol) VIIa und kochte 12 Stunden unter Stickstoff am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde in 4 Ltr. Eiswasser gegossen, die organische Phase mit 200 ml Äther aufgenommen, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer destillierte man das nahezu farblose Rohprodukt im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff über eine 30 cm Vigreux-Kolonne (Ölbadtemperatur 135°C) und erhielt 53.9 g (72% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 96–97°C/14 Torr (Lit. [28] Sdp. 61–69°C/1.3 Torr; Lit. [23] Sdp. 79–80°C/3 Torr); Reinheit 92% (*trans*-Anteil 50–60% [28]). Bei der Verunreinigung handelt es sich um Ausgangsmaterial VIIa. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.7–3.0 (m, C_6H_5), 3.7–4.5 (m, 2=CH–), 8.2 und 8.3 (2 s, aufgespalten, CH_3).

Spaltungsversuche

Allylmagnesium-thiophenolat (VIIIa)

Die zu den Ätherspaltungen verwendete Apparatur bestand aus einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und kurzem Rückflusskühler, der über ein mit seitlichem Hahn versehenes Zwischenstück mit einem Quecksilber-Rückschlagventil verbunden war. Zur Entfernung von Luft und Feuchtigkeit wurde die Apparatur vor Gebrauch wiederholt evakuiert, mit fächelnder Bunsenflamme ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt.

Zur Spaltung wurden 3.005 g (20 mMol) Allyl-phenyl-thioäther (VIIa) in 25 ml absol. THF über 1 g (ca. 40 mg-Atom) Magnesiumspänen unter langsamem Rühren im Ölbad zum Sieden erhitzt. In das siedende Reaktionsgemisch wurden 0.1 ml 1,2-Dibromoäthan als Aktivierungsmittel eingetragen. Etwa 5 Minuten später trat eine deutliche Dunkelfärbung auf und nach weiteren 5 Minuten war den Kolbeninhalt kaffeschwarz. Zu diesem Zeitpunkt war der Gilman-Test [4] bereits positiv. Genau 2 Stunden nach Zugabe des 1,2-Dibromoäthans wurde die Reaktion abgebrochen und der Kolbeninhalt auf etwa 0°C abgekühlt. Zur Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums überführte man 0.4 ml der klaren Lösung mit Hilfe einer gasdichten Spritze unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen und spülte die Probe danach wieder in das Kölbchen zurück.

Das mit Methanol/Trockeneis gekühlte Reaktionsgemisch wurde schliesslich unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen mit trockenem, gepulvertem Kohlendioxid versetzt. Dann liess man auf Raumtemperatur auftauen, hydrolysierte tropfenweise unter langsamem Rühren mit einer berechneten Menge verdünnter Salzsäure (8 ml konz. HCl mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt), wobei zwei farblose, wasserklare Phasen erhalten wurden, und überführte in einen 100 ml-Scheidetrichter. Nach Abtrennen der organischen Phase schüttelte man die wässrige noch dreimal mit je 25 ml Diäthyläther aus und vereinigte die organischen Phasen.

Um die entstandene Carbonsäure herauszulösen, wurde die Ätherlösung zweimal mit je 25 ml gesättigter Natriumhydrogen-carbonat-Lösung extrahiert (Bicarbonat-Auszug). Anschliessend schüttelte man zweimal mit je 25 ml 2 N NaOH aus, um das entstandene Thiophenol herauszulösen (NaOH-Auszug). Die so behandelte Ätherphase wurde schliesslich neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Sie enthielt die Neutralsubstanzen, 0.75 g (25%) im wesentlichen Ausgangsverbindung VIIa *. Aus dem Bicarbonat-Auszug isolierte man 1.15 g (67% d. Th.) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reine 3-Butensäure (IXa), aus dem NaOH-Auszug 1.56 g (71% d. Th.) sehr sauberes Thiophenol (X) ($^1\text{H-NMR}$).

In weiteren Ansätzen wurden die Reaktionszeit und die Menge des Magnesiums sowie dessen Oberflächenbeschaffenheit variiert (vgl. Tabelle 1). Zur Kontrolle wurde hier auch das unverbrauchte Metall zurückgewogen **. Dazu wurde das Reaktionsgut vor der Hydrolyse durch Glaswolle filtriert und sorgfältig mit trockenem THF nachgewaschen. Bei dem verwendeten Magnesiumgries handelte es sich um dasselbe Material wie bei den Spänen, lediglich fein gekörnt mit einem Teilchendurchmesser von 0.15–0.25 mm (gesiebt). Die Verwendung von dreifach sublimiertem Magnesium *** brachte, abgesehen vom Ausbleiben der Schwarzfärbung, keine Vorteile.

Die Spaltung der anderen Thioäther wurde auf die gleiche Weise vorgenommen.

Spaltung von 1,1,3,3-Tetramethylallyl-phenyl-thioäther (XII)

Eine Lösung von 4.127 (20 mMol) (XII) in 25 ml THF wurde wie oben beschrieben mit 1 g (ca. 40 mg-Atom) Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht. Der Gilman-Test [4] blieb dabei negativ, obwohl der bei der Hydrolyse der Probe auftretende deutliche Thiophenol-Geruch auf Spaltung hinwies. Nach 24 Stunden Rückfluss wurde die tiefschwarze Lösung carboxyliert und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 1.94 g Neutralsubstanzen, 0.34 g Bicarbonat-Auszug und 1.69 g NaOH-Auszug (reines Thiophenol).

Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielten die Neutralsubstanzen neben 0.18 g (4.7%) Ausgangsmaterial XII 1.46 g einer neuen Verbindung, bei der es sich, auch auf Grund des Massenspektrums, vermutlich um das Wurtz-Kupplungsprodukt XIII handelte. Um dies zu bestätigen, wurde die fragliche Komponente mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie abgetrennt (Säule 4 m 20% OV 17 auf Kieselgur 0.2–0.3 mm \varnothing). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigte ein Vinyl-Multiplett (τ 4.7–4.9; 2H), ein fein aufgespaltenes Singulett (τ 8.3; 4 Allyl- CH_3) sowie ein scharfes Singulett (τ 8.9; 4 CH_3). Gef.: C, 86.19; H, 13.22; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 194. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ ber.: C, 86.52; H, 13.48%; Mol.-Gew. 194.36. Danach waren bei dieser Spaltung 81% Kupplungsprodukt XIII entstanden. Der Bicarbonat-Auszug enthielt noch einmal 0.04 g Thiophenol (X) und 0.30 g (12% d. Th.) einer Säure, bei der es sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum um 2,2,4-Trimethyl-3-pentensäure (XV) handelte. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ –1.7 (S, CO_2H),

* Die Neutralsubstanzen enthielten gelegentlich etwas Diphenyldisulfid, das in geringen Mengen beim alkalischen Ausschütteln von Thiophenol an der Luft entsteht.

** Dabei war zu berücksichtigen, dass 0.1 ml 1,2-Dibromäthan 0.028 g Magnesium verbrauchen.

*** Die Substanz wurde uns freundlicherweise von der Dow Chemical Corp., Midland, MI (U.S.A.), zur Verfügung gestellt.

4.7–4.9 (m, =CH–), 8.3 und 8.4 (2S, aufgespalten, 2 Allyl-CH₃), 8.7 (S, 2CH₃). Die Gesamtausbeute an Thiophenol (X) betrug 1.73 g (85% d. Th.).

Dank

Herrn Prof. Dr. G. Hesse, Erlangen, danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 A. Maercker und H.-J. Jaroschek, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 145.
- 2 A. Maercker, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 249.
- 3 (a) J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1769; (b) G.M. Whitesides, J.E. Nordlander und J.D. Roberts, *Disc. Faraday Soc.*, 34 (1962) 185.
- 4 H. Gilman und F. Schulze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47 (1925) 2002.
- 5 F. Cortese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2266.
- 6 A. Lüttringhaus, G. Wagner-v. Sääf, E. Sucker und G. Borth, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 557 (1947) 46.
- 7 J.E. Nordlander, W.G. Young und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 494.
- 8 J.F. Lane, J.D. Roberts und W.G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 543.
- 9 S. Branner-Jørgensen und A. Berg, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 2192.
- 10 A. Maercker, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 730 (1969) 91.
- 11 J.J. Eisch und A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 12 vgl. D. Seebach, *Synthesis*, (1969) 17.
- 13 E.A. Braude und J.A. Coles, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2078; 2085.
- 14 D.Y. Curtin und J.W. Crump, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1922.
- 15 T. Yoshino und Y. Manabe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2860.
- 16 vgl. M. Simonetta und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 18.
- 17 H.P. Koch, *J. Chem. Soc.*, (1949) 387.
- 18 (a) R.M. Beesley, C.K. Ingold und J.F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 107 (1915) 1080; (b) C.K. Ingold, *ibid.*, 119 (1921) 305, 951; (c) G.A.R. Kon, A. Stevenson und J.F. Thorpe, *ibid.*, 121 (1922) 650.
- 19 vgl. A. Maercker, P. Güthlein und H. Wittmayr, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 823; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 12 (1973) 774.
- 20 G. Hesse, *Chromatographisches Praktikum*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1968, S. 55.
- 21 O. Schales, *Ber.*, 70 (1937) 119.
- 22 C.D. Hurd und H. Greengard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 3356.
- 23 E.N. Karaulova, D.Sh. Meilanova und G.D. Gal'pern, *Zh. Obshch. Khim.*, 27 (1957) 3034; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 8074i.
- 24 E.G. Kataev, G.A. Chmutova und E.G. Yarkova, *Zh. Org. Khim.*, 3 (1967) 2188; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 68588 g.
- 25 vgl. G.H. Wiegand, J.R. Petersen und S.-L. Yu, *Int. J. Sulfur Chem., Part A*, 2 (1972) 295.
- 26 M. Mousseron, H. Bousquet und G. Marret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1948) 87.
- 27 R. Pummerer, *Ber.*, 43 (1910) 1406.
- 28 D.S. Tarbell und M.A. McCall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 48.