

Preliminary communication

Schwefel(IV)-Verbindungen als Liganden

XII *. Ringöffnung von Thiiran-1-oxid, Struktur des intermediären Lewis-Säure-Addukts

Wolfdieter A. Schenk *, Almuettassem Khadra und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Juni 1990)

Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. Max Schmidt zum 65. Geburtstag am 13. 10. 1990 gewidmet.

Abstract

Thiirane-1-oxide forms a 2:1 adduct with bis(4-fluorophenyl)tin dichloride, the structure of which has been determined by X-ray crystallography. The molecule is octahedral with a *trans* aryl, *cis* dichloro, *cis* sulfoxide arrangement. In the adduct the S–O bond is longer than in the free sulfoxide while the bonds within the three-membered ring are shorter. Nucleophilic attack on carbon by Cl^- or Br^- gives rise to ring opening and formation of thiosulfinic acid esters $\text{XC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\text{X}$.

Die Ringöffnung von dreigliedrigen Heterocyclen durch Elektrophile und Nukleophile ist ein außerordentlich vielseitig nutzbares Synthesekonzept [2]. Das Elektrophil wird dabei zunächst am Heteroatom addiert und erleichtert damit den nukleophilen Angriff am Kohlenstoff (Gl. 1). Bei Verwendung schwach nukleophiler Anionen Nu^- können Thiiranium- bzw. Aziridiniumsalze isoliert werden [3]. Von einigen Aziridiniumsalzen liegen Strukturanalysen vor [3b], die exakte Natur der Thiiraniumsalze ist dagegen noch immer umstritten [4,5]. In analoger Weise wird die säurekatalysierte Ringspaltung von Thiiran-1-oxiden eingeleitet [6], wobei über den Ort der Protonierung, O oder S [6,7], noch immer Unklarheit besteht. Thiiran-1-oxid

* Für Mitteilung XI siehe Ref. 1.

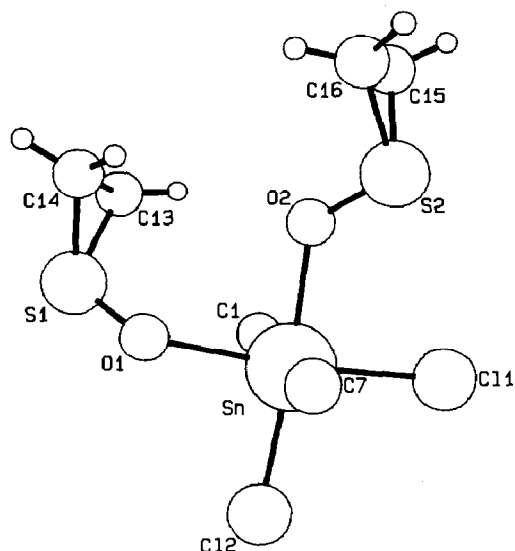
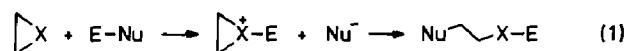


Abb. 1. Struktur des Addukts **1** im Kristall (der Übersichtlichkeit halber wurde nur *C(ipso)* der Arylgruppen eingezeichnet). Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 13.072(2), b 10.444(2), c 15.812(2) Å, β 114.13(2)°, $\rho_{\text{ber}} = 1.79 \text{ mg/mm}^3$, $R = 0.032$, $R_w = 0.035$ für 3323 beob. Reflexe. Wichtige Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in grad): Sn–Cl(1) 246.89(4), Sn–Cl(2) 247.35(4), Sn–C(1) 213.4(1), Sn–C(7) 213.4(1), Sn–O(1) 231.0(1), Sn–O(2) 232.6(1), S(1)–O(1) 152.1(1), S(2)–O(2) 151.4(1), S–C (Mittelwert) 179.1, C(1)–Sn–C(7) 168.48(5), Cl(1)–Sn–Cl(2) 94.72(1), O(1)–Sn–O(2) 84.01(4), C(13)–S(1)–C(14) 47.7(1), C(15)–S(2)–C(16) 47.3(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54751, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

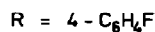
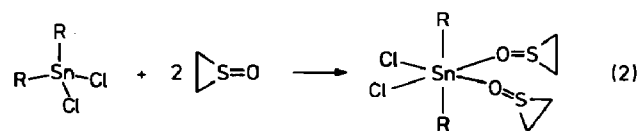
bildet mit Lewis-sauren Zinnverbindungen metastabile Komplexe [8]. Wir berichten hier über die strukturelle Charakterisierung eines solchen Addukts, $\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ (**1**), und die durch Organozinnhalogenide ausgelöste Ringöffnung von Thiiran-1-oxid, die zu den Thiosulfinsäureestern $\text{XC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$: **2a**, Br : **2b**) führt.



$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$

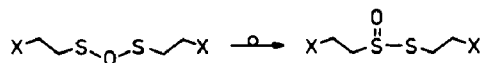
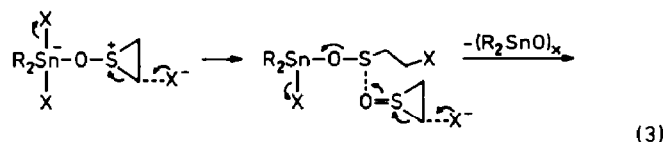
1 erhält man bei Vereinigen stöchiometrischer Mengen Dichlorbis(4-fluorphenyl)stannan und Thiiran-1-oxid in kaltem Toluol in Form farbloser Kristalle (Gl. 2). Figur 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse. Das Zinnatom befindet sich in angenähert oktaedrischer Umgebung, seine Abstände zu den Nachbaratomen und die Orientierung der Arylgruppen gleichen denen in den analogen DMSO-Addukten $\text{SnCl}_2\text{Me}_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{SO}$ [9] und $\text{SnCl}_2\text{Ph}_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{SO}$ [10]. Die Geometrie des Thiiran-1-oxids [11] wird bei der Koordination deutlich verändert: Während der S–O-Abstand um 4 pm aufgeweitet wird, sinken die Bindungsabstände innerhalb des Dreirings um 3–5 pm. Die beobachtete Aktivierung

der C-S-Bindung (s. u.) muß folglich auf eine Stabilisierung des zur Ringöffnung führenden Übergangszustands zurückgeführt werden.



1

1 zersetzt sich exotherm und irreversibel bei 93°C (DTA). Auch die analogen Addukte $\text{SnX}_2\text{Ph}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ (X = Cl, Br) sind thermolabil [8], in Lösung wandeln sie sich bereits bei Raumtemperatur langsam zu polymerem $(\text{Ph}_2\text{SnO})_x$ und den Thiosulfinsäureestern **2a,b** um (Gl. 3). Für X = Cl wird die Reaktion durch zugesetztes Et_4NCl erheblich beschleunigt. In Abwesenheit der Lewis-sauren Zinnverbindungen reagiert Thiiran-1-oxid dagegen nicht mit Tetraethylammoniumchlorid oder-bromid.



X = Cl: **2a**, Br: **2b**

Nach der Röntgenstrukturanalyse sind Addukte wie **1** am besten als Thiiranium-Betaine zu beschreiben. Nukleophiler Angriff von X^- [12] am Kohlenstoff führt zur Ringöffnung und leitet die in Gl. 3 skizzierte Reaktionsfolge ein, die der säurekatalysierten Ringspaltung von Thiiran-1-oxid ähnelt [6]. Für den letzten Umlagerungsschritt gibt es wohldokumentierte Präzedenzfälle [13]. **2a,b** wurden als Zwischenprodukte bei der Reaktion von Thiiran-1-oxid mit Halogenwasserstoff diskutiert, aber für instabil gehalten [6]. In einem Kontrollexperiment fanden wir, daß die Disproportionierung zu $\text{XC}_2\text{H}_4\text{SSC}_2\text{H}_4\text{X}$ und $\text{XC}_2\text{H}_4\text{S}(\text{O})_2\text{SC}_2\text{H}_4\text{X}$ erst in Gegenwart von HX eintritt.

Die hier beschriebene Reaktion ist ein klarer Beleg für den "push-pull"-Mechanismus der Ringöffnung von Thiiran-1-oxid. Sie stellt darüberhinaus einen sehr einfachen Zugang zur Thiosulfinsäureester-Funktion dar, die in zahlreichen Natur- und Wirkstoffen enthalten ist [14].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: Jeol PMX 60, Bruker AC 200, IR-Spektren: Bruker IFS 25.

$\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}$ (**1**). Zu einer Lösung von 152 mg (0.40 mmol) Dichlor-bis(4-fluorphenyl)stannan in 2.5 ml Toluol tropft man bei 0°C eine Lösung von 61 mg (0.80 mmol) Thiiran-1-oxid. Nach kurzer Zeit fallen farblose Kristalle aus, die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute 204 mg (96%), Zers.-P. 93° C. (Gef.: C, 36.24; H, 3.13; S, 12.23; Sn, 21.58. C₁₆H₁₆Cl₂F₂O₂S₂Sn ber.: C, 36.12; H, 3.03; S, 12.05; Sn, 22.31%).

ClC₂H₄S(O)SC₂H₄Cl (2a). Zu einer Lösung von 3.44 g (10.0 mmol) Dichlor-diphenylstannan und 0.25 g (1.50 mmol) Tetraethylammoniumchlorid in 15 ml Dichlormethan tropft man eine Lösung von 0.76 g (10.0 mmol) Thiiran-1-oxid in 5 ml Dichlormethan. Nach kurzer Zeit beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach 52 h wird abzentrifugiert, der Niederschlag mehrmals mit Ethanol gewaschen und die vereinigten Lösungen im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Petrolether 2 : 1 über Kieselgel chromatographiert. Nach Einengen der Produktfraktion erhält man **2a** als farbloses Öl. Ausbeute 0.86 g (83%). IR: $\nu(\text{SO})$ 1078 cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃): 3.4–4.0 (m), ¹³C-NMR (CDCl₃): 35.0, 37.1, 43.1, 57.6 ppm. (Gef.: C, 23.31; H, 4.08. C₄H₈Cl₂OS₂ ber.: C, 23.19; H, 3.89%).

BrC₂H₄S(O)SC₂H₄Br (2b) erhält man wie oben nach 18 h Reaktionszeit und ohne Zusatz von Ammoniumsalz als farblose Kristalle in 94% Ausbeute. Fp. 56° C. IR: $\nu(\text{SO})$ 1064 cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃): 3.5–3.9 (m), ¹³C-NMR (CDCl₃): 23.6, 30.2, 35.0, 57.8 ppm. (Gef.: C, 16.70; H, 2.53. C₄H₈Br₂OS₂ ber.: C, 16.23; H, 2.72%).

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk, U. Karl und M.R. Horn, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 1513.
- 2 L.A. Paquette, Principles of Modern Heterocyclic Chemistry, Benjamin, New York, 1968, S. 26; W. Lwowski, in: A.R. Katritzky und C.W. Rees (Hrsg.), Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Bd. 7, Pergamon, Oxford, 1984, S. 17.
- 3 (a) U. Zoller, in: A. Hasser (Hrsg.), Small Ring Heterocycles, Part 1, Wiley, New York, 1983, S. 333; (b) J.A. Deyrup, *ibid.*, S. 1.
- 4 W.A. Smit, N.S. Zefirov, I.V. Bodrikov und M.Z. Krimer, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 282.
- 5 Die Struktur eines Übergangsmetall-Thiiran-Komplexes wurde kürzlich beschrieben: J. Amarasekera, T.B. Rauchfuss und S.R. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2332.
- 6 K. Kondo, A. Negishi und I. Ojima, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 5786.
- 7 G.A. Olah und P.J. Szilagyi, J. Org. Chem., 36 (1971) 1211.
- 8 W.A. Schenk und A. Khadra, Inorg. Chim. Acta, 147 (1988) 137.
- 9 N.W. Isaacs und C.H.L. Kennard, J. Chem. Soc. A, (1970) 1257.
- 10 L. Coghi, C. Pelizzi und G. Pelizzi, Gazz. Chim. Ital., 104 (1974) 873.
- 11 S. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42 (1969) 663; W.F. White und J.E. Wollrab, Chem. Phys. Lett., 3 (1969) 25.
- 12 Addukte von Organozinnhalogeniden dissoziieren in Lösung: C.H. Yoder, D. Mokrynka, S.M. Coley, J.C. Otter, R.E. Haines, A. Grushow, L.J. Ansel, J.W. Hovick, J. Mikus, M.A. Shermak und N.J. Spencer, Organometallics, 6 (1987) 1679, und dort zitierte Arbeiten.
- 13 F. Freeman, Chem. Rev., 84 (1984) 117.
- 14 M.E. Rasetta, S.A. Cawood, M.E. Welker und A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 8268, und dort zitierte Literatur.