

Zum Mechanismus der Reduktion von 1,3-Benzodithiol-2-thionen

Ulrich Jordis

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 23. Dezember 1987. Angenommen 20. Januar 1988)

On the Mechanism of the Reduction of 1,3-Benzodithiole-2-thione

Carbophilic reaction of 1,3-benzodithiole-2-thione (**1**) with trideuteroborane·dimethylsulfide, synthesized from NaBD_4 and $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ in *THF*, gave 2,2-dideutero-1,3-benzodithiole (**5b**) as well as the minor side-products **7b**, **8** and **9b**.

(Keywords: Thiophilic/carbophilic; Trideuteroborane; 1,3-Benzodithiole-2-thione; 2,2-Dideutero-1,3-benzodithiole)

Einleitung

Wie in früheren Arbeiten [1, 2] gezeigt werden konnte, sind durch Reduktion (zyklischer) Trithiocarbonate Verbindungen mit $\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}$ -Teilstruktur zugänglich. Das Interesse an derartigen Verbindungen resultiert einerseits aus deren Anwendbarkeit als nucleophile Acylierungs- [3] bzw. Umpolungsreagentien [4] und in letzter Zeit insbesondere auch als Ausgangsmaterialien für „organische Metalle“ [5, 6], andererseits aus dem Vorkommen dieser Teilstruktur in zahlreichen Naturstoffen [7].

Thiocarbonylverbindungen haben in der organischen Synthese eine erhebliche Bedeutung erlangt: Aufgrund der geringeren Polarisierung der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe im Vergleich mit der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe können sowohl nucleophile Angriffe am C-Atom (carbophiler Angriff) als auch am S-Atom (thiophiler Angriff [8, 9]) der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung erwartet werden. So ist ein thiophiler Angriff u. a. für die Umsetzung von Dithioestern mit Grignardreagentien [10—13] bzw. mit Tributylzinnhydrid [14], von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit Grignard- bzw. Organolithiumverbindungen [15], von Schwefelkohlenstoff mit 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-lithium [16] sowie von Methylithium mit 1,3-Benzodithiol-2-thion [17] belegt.

Die Frage eines thiophilen oder carbophilen Hydridangriffs bei der Reduktion von 1,3-Benzodithiol-2-thion (**1**) sollte nun anhand der Umsetzung mit (deutertem) Boran-Dimethylsulfid geklärt werden.

Ergebnisse

Bei dieser Umsetzung werden nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit Methanol und Abdestillieren flüchtiger Bestandteile (u. a. Borsäure-trimethylester) 1,3-Benzodithiol (**5a**) in 94% Ausbeute [2] erhalten. Zunächst konnte geklärt werden, daß der farblose Niederschlag, welcher nach der Zugabe von $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ zu **1** entsteht, nicht **5a** z. B. in Form eines Komplexes enthält: Abfiltrieren dieses Niederschlags unter Stickstoff, Versetzen des Filtrats mit Methanol und Destillation ergab 90–96% **5a**. Versuche, die Struktur des „farblosen Niederschlags“ durch Elementaranalysen bzw. Massenspektren zu klären, gelangen bisher nicht.

Zersetzte man das Reaktionsgemisch mit CH_3OD anstelle von Methanol, so erhielt man 94% **5a** — es war also kein Einbau von Deuterium erfolgt.

Umsetzung von **1** mit Trideuteroboran-Dimethylsulfid ergab hingegen nach Aufarbeitung mit Methanol **5b** [18] in 89% d. Th. Die Darstellung des hierzu benötigten Trideuteroboran-Komplexes erfolgte durch eine neue Eintopf-Variante der Synthese von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ aus Natriumbor-deuterid und Bortrifluorid-Methylsulfid.

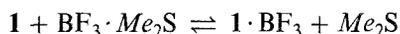
Die Konstitution des Reaktionsproduktes als dideuteriertes **5b** ist aus der Abwesenheit der Protonensignale bei $\delta = 4.49$ ppm im ^1H -NMR sowie aus Massenspektren ersichtlich: Ein GC/MS des Reaktionsproduktes, welches aufgrund von HPLC und ^1H -NMR-Spektrum eine Reinheit von $\geq 95\%$ aufwies, ergab ein Hauptprodukt mit Molekülion von m/e 156.001 ± 0.002 (69%, ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{D}_2\text{S}_2$: 156.004) und dem Basispeak von 153.992 ± 0.002 . Letztere Masse entspricht sowohl einem $\text{C}_7\text{H}_4\text{DS}_2^+$ -Ion als auch dem nicht deuterierten $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2^+$ (ber. 153.990 bzw. 153.991). MS/MS-Kopplung des Signals bei m/e 156 ergab ein Tochtersignal bei m/e 154 sowie ein weiteres bei m/e 78, womit deren Entstehung aus $\text{C}_7\text{H}_4\text{D}_2\text{S}_2$ durch Abspaltung von Deuterium bzw. Umlagerung zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}^+$ gesichert erscheint. Diese Interpretation wird durch das Massenspektrum der undeuterierten Verbindung **5a** bestätigt: Hier treten neben dem Molekülion (70%, m/e 154) die Signale mit m/e 153 (Basispeak, M^+ -H) sowie 77 (20%, C_6H_5^+) auf.

Die Massenspektren der Nebenprodukte erlauben die Strukturvorschläge **7b**, **8** und **9b**, wobei insbesondere auch die gemessenen ^{34}S -Isotopenverteilungen mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Ein Hinweis auf die von Nakayama mitgeteilte [19] Komplexierung von **1** mit Lewis-Säuren ergab sich aus NMR-Experimenten: Eine Lösung von **1** in Deuteriochloroform zeigte nach Zugabe einer äquimolaren Menge an Boran-Dimethylsulfid zunächst die Summe der Signale der Ausgangsmaterialien [δ (ppm) = 1.56 [q, 1 : 1 : 1 : 1, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) = 102$ Hz, $\text{BH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$]; 2.25 [s, freies $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ [20]]; 2.28 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$]; 7.43

(m, arom., **1a**). Nach kurzem Erhitzen oder nach 5 h Reaktion bei Raumtemperatur verstärkte sich das Signal von freiem Dimethylsulfid ($\delta = 2.15$ ppm) auf Kosten des an Boran komplexierten ($\delta = 2.28$ ppm), ohne daß (auch bei viertägiger Reaktion bei Raumtemperatur) Hinweise auf erfolgte Reduktion erkennbar waren, was mit der Bildung von **2a** erklärt werden kann. Nach längerem Erhitzen traten zusätzlich die Signale von **5a** [$\delta = 4.49$ (s, S—CH₂—S); 7.12 (m, arom.)] auf. Aus den Spektren ergab sich kein Hinweis auf **3a** bzw. **4a**, was den Schluß zuläßt, daß die Übertragung des zweiten Hydridions rascher erfolgt als die des ersten.

Analog verhielt sich eine Lösung von **1** in Deuteriochloroform nach Zugabe von Bortrifluorid-Dimethylsulfid: Hier war zunächst kein Signal von freiem Dimethylsulfid sichtbar, es erschien jedoch nach 12 h Stehen bei Raumtemperatur, wodurch auf Freisetzung von Dimethylsulfid gemäß



geschlossen werden kann.

Diskussion

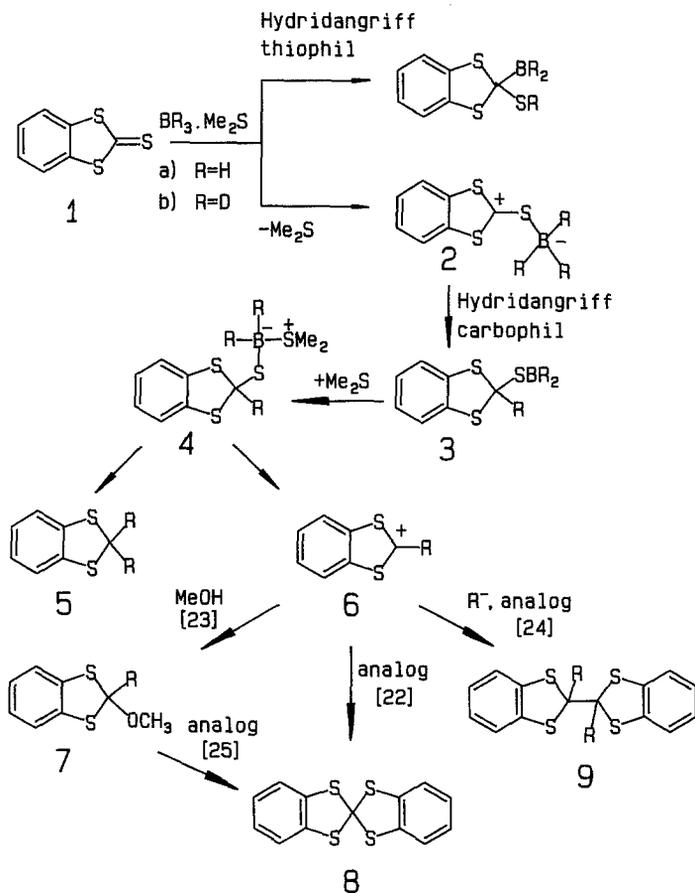
Folgender Vorschlag eines Reaktionsmechanismus steht nicht im Widerspruch mit den experimentellen Resultaten: Nach Komplexierung von **1** mit Boran zu **2** wird carbophiler Angriff eines Hydridions unter Bildung von **3** postuliert. Zwar ergaben NMR-Experimente keinen direkten Hinweis auf **3**, doch kann die Hydroborierung von Schwefelkohlenstoff [21] als Analogbeispiel zitiert werden. Weiterer Hydridangriff, allenfalls nach Komplexierung z. B. durch Dimethylsulfid zu **4**, ergibt das Reduktionsprodukt **5** (Schema 1).

Das Auftreten von **7** [22, 23] und **9** [24] im Reaktionsgemisch kann über das 1,3-Benzoditholium-ion **6** [23] in Analogie zu literaturbekannten Bildungen (Schema 1) erklärt werden. Die Bildung von **8** [22, 24—27] wurde einerseits (ohne mechanistische Deutung) durch thermische Zersetzung von **7a** beschrieben [24], andererseits kann zur Erklärung der Bildung von **8** aus **6** auf den von *Nakayama* [22] formulierten Vorschlag verwiesen werden.

Dank

Ich danke Prof. Dr. *Juzo Nakayama* und Prof. Dr. *Margaret Kayser* für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Dipl.-Ing. *Wolfgang Werther* für die Aufnahme von GC/MS-Spektren.

Schema 1



2a-7a, 9a: R=H
2b-7b, 9b: R=D

Experimenteller Teil

Schmp.: *Kofler*-Heiztischmikroskop, nicht korr.; Elementaranalysen: Mikroanalyt. Lab. am Inst. f. Physik. Chemie der Universität Wien unter Leitung von Herrn Dr. *J. Zak*; 1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer R12A (60 MHz) bzw. JEOL FX-90Q (90 MHz). Gaschromatographie: Carlo Erba Fracto VAP 4160, 25 m Kapillarsäule Fused Silica SE 52, Temp.-Programm 40–300 °C, 10 °C/min, OCI. Massenspektren: Finnigan MAT 8200 70 eV EI. HPLC: Gynkotek 300B, LCD UV-Monitor-1520, 280 nm, ODS-2-Säule 25 × 0.4 cm, MeOH/H₂O 7:3 bei 0.8 ml/min.

Trideuteroboran-Methylsulfid

Zu einer Suspension von 94 mg (2.2 mmol) Natriumborodeuterid in 9.6 ml frisch von Natrium/Benzophenon destilliertem THF wurde bei Raumtemp. unter N₂ und magnetischem Rühren 0.40 ml (3.1 mmol) BF₃·Me₂S mittels einer Glasspritze zugetropft, wobei eine leichte Orangefärbung eintrat. Nach Rühren über Nacht unter N₂ wurde dekantiert und der Gehalt an BD₃ gasvolumetrisch [28] zu 0.27 mmol/ml bestimmt. Die Ausbeute ist somit 90.5% d. Th. IR (THF) 1787 cm⁻¹.

2,2-Dideutero-1,3-benzodithiol (5b)

Zu einer Lösung von 273 mg (1.48 mmol) **1** in 5 ml absol. Toluol wurde bei 90 °C unter Argon 5 ml obiger BD₃·Me₂S-Lösung zugetropft, wobei nach wenigen Minuten ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach 0.5 h wurde gekühlt und mit 1 ml absol. Methanol zersetzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile am Rotavapor wurde das Öl bei 0.05 mbar und 80 °C kugelrohrdestilliert: 203 mg (89% d. Th.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6.8–7.3 (arom.). HPLC: Retentionszeit 12 min. MS: m/e 156 (69%, M⁺), 154 (100, M⁺-D), 108 (3, C₆H₄S⁺), 78 (20, C₆H₄D⁺).

Ein Hinweis auf folgende Verbindungen ergab sich aus dem GC/MS von **5b**: *2-Deutero-2-methoxy-1,3-benzodithiol (7b)*

Die MS-Peaks des entsprechenden nicht deuterierten Produktes **7a** sind in Klammer angeführt: m/e 185 (184) (27%, M⁺), 154 (153) (100, M⁺-OCH₃), 108 (108) (5, C₆H₄S⁺), 78 (77) (15, C₆H₄D⁺).

Spiro-2,2'-bis-1,3-benzodithiol (8)

m/e 292 (100%, M⁺), 228 (68, M⁺-S₂), 152 (14, C₇H₄S₂⁺), 140 (51, C₆H₄S₂⁺), 108 (38, C₆H₄S⁺).

2,2'-Dideutero-2,2'-bi-1,3-benzodithiol (9b)

m/e 308 (6%, M⁺), 154 (100, C₇H₄DS₂⁺), 108 (3, C₆H₄S⁺), 78 (14, C₆H₄D⁺).

Literatur

- [1] Jordis U, Rudolf M (1984) Phosph Sulf 19: 27
- [2] Jordis U (1986) J Chem Res (S) 432; (1986) J Chem Res (M) 3401
- [3] Seebach D (1969) Synthesis 17
- [4] Lissel M (1982) Ann Chem 1569
- [5] Kini AM, Tytko SF, Williams JM (1987) 194th ACS Meeting, 30. Aug.–4. Sept., New Orleans (abstract Nr 232)
- [6] Kini AM, Beno MA, Williams JM (1987) J Chem Soc Chem Comm 335
- [7] a) Chen CC, Ho CT (1986) J Agric Food Chem 34: 830; b) Still IWJ, Kutney GW (1981) Tetrahedron Lett 22: 1939
- [8] Seebach D (1972) Chem Ber 105: 487
- [9] Beak P, Worley JW (1972) J Am Chem Soc 94: 597
- [10] Gosselin P, Masson S, Thuillier A (1979) J Org Chem 44: 2807
- [11] Leger L, Saquet M, Thuillier A, Julia S (1975) J Organomet Chem 96: 313
- [12] Leger L, Saquet M (1974) C R Acad Sc Paris (C) 279: 695
- [13] Leger L, Saquet M (1975) Bull Soc Chem Fr 657

- [14] *Barre L, Saquet M, Thuillier A* (1984) *Sulfur Lett* 2: 81
- [15] *Jenny C, Heimgartner H* (1986) *Helv Chim Acta* 69: 773
- [16] *Okazaki R, Fujii T, Inamoto N* (1984) *J Chem Soc Chem Comm* 1010
- [17] *Brown CA, Miller RD, Lindsay CM, Smith K* (1984) *Tetrahedron Lett* 25: 991
- [18] Zur Synthese von **5b** durch Umsetzung von Benzol-1,2-dithiol mit Di-deuterodichlormethan unter Phasentransferbedingungen siehe: *Degani I, Fochi R, Regondi V* (1981) *Tetrahedron Lett* 22: 1821
- [19] 1,3-Benzodithiol-2-thione und verwandte Verbindungen gehen mit Lewis-Säuren stabile Komplexe ein: *Prof. J. Nakayama*, Saitama University, private Mitteilung
- [20] Käufliches Boran-Dimethylsulfid (ALDRICH) enthält 5% freies Dimethylsulfid
- [21] Synthese von H₂B-S-CH₂-S-BH₂ in Form einer dimeren Adamantanstruktur: *Binder H, Diamantikos W, Dermentzis K, Hausen HD* (1982) *Z Naturforsch* 37B: 1548
- [22] Hier wurde auch Identität von **8** mit dem aus **1** durch Erhitzen mit 1,2,3-Benzothiadiazol gewonnenen Produkt [27] nachgewiesen: *Nakayama J* (1974) *J Chem Soc Chem Commun* 166
- [23] *Nakayama J* (1985) *Sulfur Reports* 4: 159
- [24] *Degani I, Fochi R* (1976) *J Chem Soc Perkin Trans* 1 1886
- [25] *Nakayama J* (1975) *Synthesis* 168
- [26] *Gleiter R, Uschmann J* (1986) *J Org Chem* 51: 370
- [27] *Huisgen R, Weberndörfer V* (1961) *Experientia* 17: 566
- [28] *Brown HC* (1975) *Organic synthesis via boranes*. Wiley, New York