

ZUR DESOXYGENIERUNG VON TRITYLTHIONITRIT

Manfred Haake

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie

der Universität D-355 Marburg/Lahn

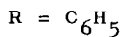
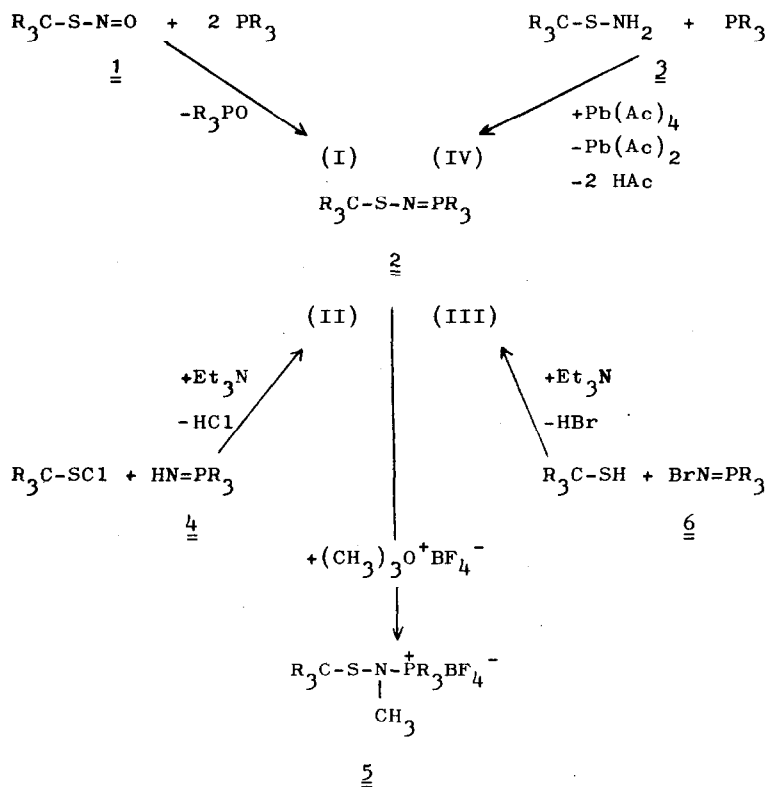
(Received in Germany 9 June 1972; received in UK for publication 10 July 1972)

In letzter Zeit wurde in Untersuchungen von H. GOTTHARDT<sup>1)</sup> über das Auftreten von Nitrosomercaptoverbindungen (Thionitrite) als reaktive Zwischenstufen berichtet. In diesem Zusammenhang sollen deshalb vorläufige Ergebnisse mitgeteilt werden, die bei Desoxygenierungsversuchen an Thionitriten erhalten worden sind.

Bei der Umsetzung von Tritylthionitrit<sup>2)</sup> (1) mit 2 Äquivalenten Triphenylphosphin in Benzol wurde bei Raumtemperatur eine nahezu quantitative Umsetzung im Sinne der Gleichung (I) festgestellt. Dabei fiel das in Benzol praktisch unlösliche N-Tritylthio-triphenylphosphininim (2) als zitronengelbes Kristallpulver an, während die Benzolphase 1 Äquivalent Triphenylphosphinoxid gelöst enthielt. Zur Sicherung der Struktur von 2, die zunächst aus Elementaranalyse und physikalischen Daten (Zers.-P. 164-167° C nach Umkrist. aus Acetonitril/Benzol; IR-Spektrum in KBr: intensive Absorption um 1120cm<sup>-1</sup>, wahrscheinlich  $\tilde{\nu}_{P=N}$ <sup>3)</sup>; Massenspektrum: schwacher M<sup>+</sup>-Peak bei m/e 551) abgeleitet wurde, konnte die Verbindung auf eindeutigen Wegen entsprechend Gleichung (II) bzw. (III) aus dem unsubstituierten Phosphininim<sup>4)</sup> 4 mit Tritylsulfonylchlorid bzw. aus dem N-Bromphosphininim<sup>5)</sup> 6 mit Tritylmercaptan in Gegenwart von Triäthylamin dargestellt werden.

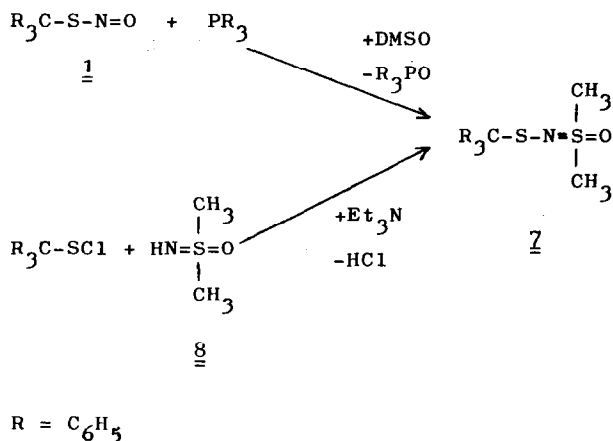
Schließlich gelang es, 2 auch auf oxydativem Wege (IV) aus dem Sulfenamid 3 bei Einwirkung von Bleitetraacetat in Anwesenheit von Triphenylphosphin zu gewinnen<sup>6)</sup> (Ausbeute: ca. 10%). Die Identität der auf allen vier Wegen (I)-(IV) erhaltenen Verbindung 2 ergab sich aus den übereinstimmenden physikalischen Daten. Mit Trimethyloxoniumfluoroborat ergab 2 in Methylenchlorid unter N-Methylierung ein farbloses Salz 5 (Zers.-P. 183-184° C), dessen Struktur Elementaranalyse und NMR-Daten (in CDCl<sub>3</sub>:  $\delta_{NCH_3} = 3,5\text{ppm}$ , Dublett mit J = 10 Hz;

$\delta_{C_6H_5} = 7,5\text{ppm}$ , Multiplett) bestätigten.



Es bleibt die Frage offen, über welche Zwischenstufen die Entstehung von 2 sowohl nach Reaktionsweg (I) als auch (IV) erfolgt. Denkbar wäre u. a. eine gemeinsame "Thionitren"-Zwischenstufe, über deren mögliche Existenz allgemein im Zusammenhang mit anderen Bildungswegen anscheinend nichts bekannt ist<sup>7)</sup>. Dagegen ist das Auftreten anderer Nitren-Zwischenstufen bei Desoxygenierungen an N=O funktionellen Verbindungen durch Phosphine und Phosphite sowie bei Dehydrierungen von NH<sub>2</sub> funktionellen Verbindungen mittels Bleitetraacetat in vielen Fällen plausibel gemacht worden<sup>7)</sup>. Als nucleophile Abfangreagenz diente dabei in vielen Fällen auch Dimethylsulfoxid (DMSO). Bei Durchführung der Umsetzung (I) in einem DMSO/Benzol-Gemisch (in dem ohne Triphenylphosphin-zugabe praktisch keine Veränderung des Thionitrits eintrat) konnte in der Tat neben 30% 2 auch 11% N-Tritylthio-dimethylsulfoximid (7) isoliert werden.

Den Strukturbeweis für 7 lieferte neben Elementaranalyse und physikalischen Daten (Fp. 132-133° C; IR-Spektrum in KBr:  $\tilde{\nu}_{\text{O=S=N}} = 1195$  und  $1040\text{cm}^{-1}$ ; NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{SCH}_3} = 2,5\text{ppm}$ , Singulett;  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 7,3\text{ppm}$ , Multiplett) auch die eindeutige Darstellung der Verbindung aus Dimethylsulfoximid (8) und Tritylsulfenylchlorid in Gegenwart einer Hilfsbase <sup>8</sup>).



Weitere Untersuchungen an Reaktionen vom Typ (I) mit Thionitriten und Typ (IV) mit Sulfenamiden, die insbesondere zur Klärung der Frage der dabei auftretenden Zwischenstufen beitragen sollen, werden z. Zt. durchgeführt.

#### Literatur

- 1) H. GOTTHARDT, Tetrahedron Letters 1971, 1277; Chem. Ber. 105, 188 (1972)
- 2) H. LECHER u. W. SIEFKEN, Chem. Ber. 59, 2594 (1926)
- 3) W. WIEGRÄBE u. H. BOCK, Chem. Ber. 101, 1414 (1968)
- 4) HOUBEN-WEYL, Meth. d. org. Chemie, Bd. XII/1 S. 134 u. 175, Georg Thieme Verlag (1963)
- 5) R. APPEL u. A. HAUSS, Z. anorg. Ch. 311, 290 (1961)

- 6) Aus Sulfenamiden u. Triphenylphosphindichlorid haben Verbindungen vom Typ 2 dargestellt: I. N. ZHMUROVA, A. P. MARTYNYUK u. A. V. KIRSANOV, Zh. Obshch. Khim. 37, 1079 (1967); C. A. 68, 29781 (1968)
- 7) W. KIRMSE, Carbene, Carbenoide u. Carbenanaloge, Verlag Chemie (1969); W. LWOWSKI, Nitrenes, Interscience Publishers (1970)  
T. MUKAIYAMA u. T. TAGUCHI, Tetrahedron Letters 1970, 3411
- 8) Auf gleichem Wege dargestellt wurden N-sulfenylierte Sulfoximide auch von H. C. BUCHHOLT, Org. Prepar. and Proced. 2, 177 (1970)