

DIE REAKTION VON 1,1-THIIRANDIOXIDEN MIT METALLHALOGENIDEN ¹⁾

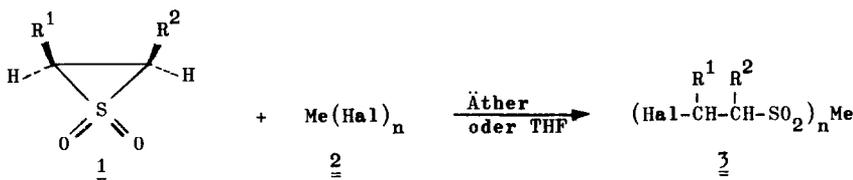
E. Vilsmaier, R. Tropitzsch und O. Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,

D 852 Erlangen, Henkestraße 42.

(Received in Germany 12 July 1974; received in UK for publication 25 July 1974)

Während der Zerfall von 1,1-Thiirandioxiden (1) in SO₂ und Alkene Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war²⁾, ist über andere Reaktionen von 1 relativ wenig bekannt. Hesse beschreibt 1,1-Thiirandioxid (1) als Verbindung, die im Gegensatz zu normalen Drei- und Vierringheterocyclen gegenüber Säuren stabil ist³⁾. Andererseits wurde gefunden, daß 1 mit α-Chloräthern in Gegenwart katalytischer Mengen ZnCl₂ unter alkylierender Ringöffnung zu Sulfonen reagiert⁴⁾. Zur Klärung dieses Reaktionsablaufes haben wir das Verhalten von 1,1-Thiirandioxiden gegenüber Metallhalogeniden untersucht. Dabei zeigte sich, daß 1 mit ätherischen Lösungen von Metallhalogeniden 2, deren Kationen Lewis-Säurecharakter besitzen, nach folgendem Schema unter Ringöffnung reagieren.



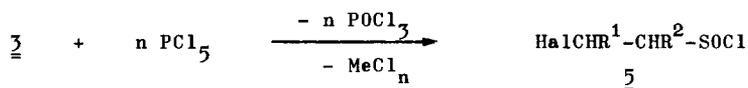
Bei der Zugabe des Thiirandioxids 1 zu einer Lösung von 2 in Äther oder THF bei 0° C fallen sofort schwerlösliche Salze aus, denen die Struktur eines β-Halogenalkansulfonats 3 zukommt. Die so dargestellten Verbindungen 3 sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I. β -Halogenalkansulfinate $\underline{3}$ aus 1,1-Thiirandioxiden $\underline{1}$ und Metallhalogeniden $\underline{2}$

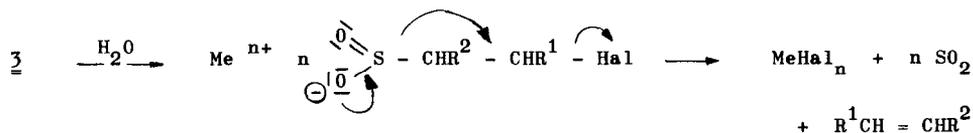
$\underline{3}$	R ¹	R ²	n	Hal	Me	Ausbeute (%) bez. auf $\underline{1}$	H-NMR Spektrum, δ -Werte (in wasserfreier HCOOH bei 20 ⁰ C, TMS als Standard)	IR-Spektrum ⁵⁾ ν -SO ₂ [cm ⁻¹] (Nujol)
a	H	H	1	Cl	Li	56	3.9 t, 3.3 t	1015
b	H	H	1	Br	Li	60	3.3 - 3.8 A ₂ B ₂	1015
c	H	H	2	Cl	Mg	60	3.9 t, 3.3 t	1015 945
d	H	H	2	Br	Mg	65	3.3 - 3.8 A ₂ B ₂	1015 945
e	H	H	2	J	Mg	54	3.4 s	1015 955
f	H	H	2	Cl	Zn	61	3.9 t, 3.3 t	
g	H	Cl	2	Cl	Mg ^{z)}	50	3,7-4,1 AB-Teil 4,55-4,95 X-Teil	1030 950
h	CH ₃	CH ₃	2	Br	Mg	58	1,75 d, 4,05-4,45 m	1020 930

z) Die zu $\underline{3g}$ isomere Verbindung (Cl₂CH-CH₂SO₂)₂Mg ist bei der Ringöffnung nicht entstanden.

Die Identifizierung der Verbindungen $\underline{3a-h}$ erfolgte durch die H-NMR -, IR - Spektren, die Elementaranalysen und die Folgeumsetzungen mit PCl₅ zu den β -Halogenalkansulfinylchloriden $\underline{5}$, die in 60-80 % Ausbeute entstehen⁶⁾.

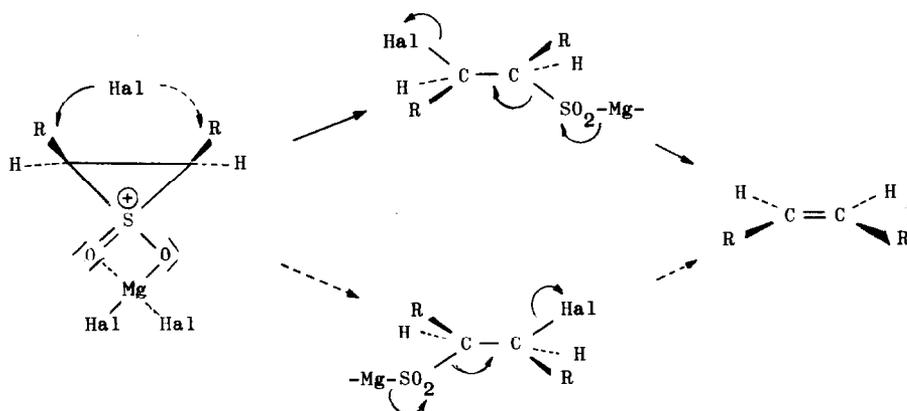


Die charakteristische Reaktionsweise der neu dargestellten β -Halogenalkansulfinate $\underline{3}$ ist die extrem leichte Zersetzung mit Wasser in ein Alken, SO₂ und Metallhalogenid.¹⁰⁾ Während $\underline{3}$ in Ameisensäure oder Essigsäure bei 20⁰ für kurze Zeit stabil sind, erfolgt mit Wasser sofortige Fragmentierung.



Die Zersetzung des Reaktionsprodukts $\underline{3h}$ mit Wasser ergibt stereospezifisch cis-Buten (99% cis Buten; Perkin Elmer 990, 50 m Kapillarsäule OV 101, Trägergas N₂, Temp. -40⁰).

Da die Fragmentierung von 3_h in einem stark solvatisierenden Medium (H₂O) verläuft und keinerlei sterische Kriterien für eine syn-Eliminierung vorliegen, folgt aus der beobachteten Stereospezifität, daß Br und SO₂ bei der Eliminierung anti-koplanar stehen⁷⁾. Daraus ergibt sich zwangsläufig ein Angriff des Halogenidions auf die Rückseite des Thiirandioxides bei der Ringöffnung:



Wir nehmen an, daß die Ringöffnung von 1 durch die Wechselwirkung des Kations mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs der SO₂-Gruppe eingeleitet wird. Dadurch kann die positive Ladung am Schwefel nicht mehr durch Ausbildung einer Doppelbindung abgeschwächt werden. Als Folge der fehlenden Stabilisierung tritt wie bei allen Drei- und Vierringheterocyclen mit einem positiv geladenen Heteroatom eine Ringöffnung auf. Erwartungsgemäß reagieren Lithiumsalze in wäßrigem Medium nicht mit 1⁸⁾, weil das Lithiumion durch Solvatisierung den Lewis-Säurecharakter verliert. Auch die Nukleophilie des Halogenidanions ist für die Ringöffnung von 1 von besonderer Bedeutung. So berichtet Bordwell⁹⁾, daß Lithiumperchlorat in Tetrahydrofuran die thermische Zersetzung von 1 (R¹ = C₆H₅, R² = H) nur geringfügig beschleunigt. Eine Analogie zur hier beschriebenen Ringöffnung wurde nicht beobachtet.

Wäßrige Säuren zeigen ebenfalls nur eine stark abgeschwächte Reaktivität gegenüber 1. So läßt sich NMR-spektroskopisch aus der Reaktion von 1 mit konz. HCl bei 20° das Auftreten einer β-Chloräthansulfinsäure 6 (δ = 3,0 t, 3,7 t) erkennen. Bei höherer Temperatur ist 6 nicht faßbar, es zerfällt in Äthylen, SO₂ und HCl.

Die Säure beschleunigt somit einen Zerfall von 1 in Alken und SO_2 . Neben der bereits bekannten Basenkatalyse⁸⁾ des Zerfalls von Thiirandioxiden 1 in Alkene katalysieren damit auch Säuren - in weit geringerem Ausmaß - diese Zersetzung. Die gefundene Zersetzung durch Säuren verläuft über die Zwischenstufe einer β -Halogenalkansulfinsäure 6.⁹⁾

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sachbeihilfen.

Literatur:

- 1) Reaktionen am Sulfon-Schwefel, 1. Mitteilung; Teil der Dissertation R. Tropitzsch, Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- 2) N. H. Fischer, *Synthesis* 1970, 393 und hier zitierte Literatur.
- 3) G. Hesse, E. Reichold und S. Majmudar, *Chem. Ber.* 90, 2106 (1957).
- 4) E. Vilsmaier und B. Hloch, *Synthesis* 1971, 428.
- 5) G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* 83, 315 (1971).
Nach der Lage der SO_2 -Frequenzen handelt es sich bei den erhaltenen Verbindungen 3 um "Sulfinato-O-komplexe" nach der Nomenklatur der oben genannten Autoren.
- 6) Analog R. L. Shriner und A. H. Land, *J. Org. Chemistry* 6, 888 (1941).
- 7) J. Sicher, *Angew. Chem.* 84, 177 (1972) und hier zitierte Literatur.
- 8) F. G. Bordwell, J. Williams jr., E. B. Hoyt jr. und B. B. Jarvis, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 429 (1968).
- 9) Die Fortführung dieser Untersuchungen ergab, daß HBr die Zersetzung von 1 besser katalysiert. Somit hat auch die Nukleophilie des Anions einen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit von 1. Dies dürfte der Grund sein, warum 1 gegen konz. HNO_3 und H_2SO_4 ³⁾, Säuren mit schwach nukleophilen Anionen, als stabil beschrieben wird.
- 10) Die neue Fragmentierung der β -Halogenalkylsulfinate wurde auch von T. Norin und T. Kempe (*Acta Chem. Scand.* im Druck; Dissertation T. Kempe, Kungl. Tekniska Högskolan Stockholm, 1974) bei der Neutralisation von β -Chloralkansulfinsäuren beobachtet. Wir danken Herrn Prof. Dr. S. Gronowitz, Universität Lund, für diesen Hinweis.