

DIE REAKTION VON 1.1-THIIRANDIOXIDEN MIT METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN <sup>1)2)</sup>

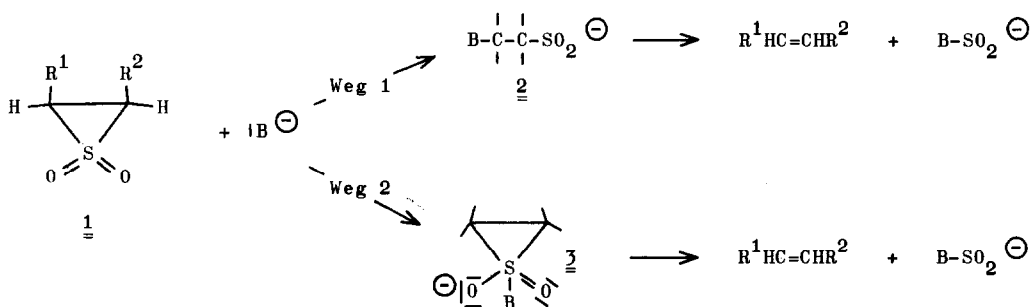
E. Vilsmaier, R. Tropitzsch und O. Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

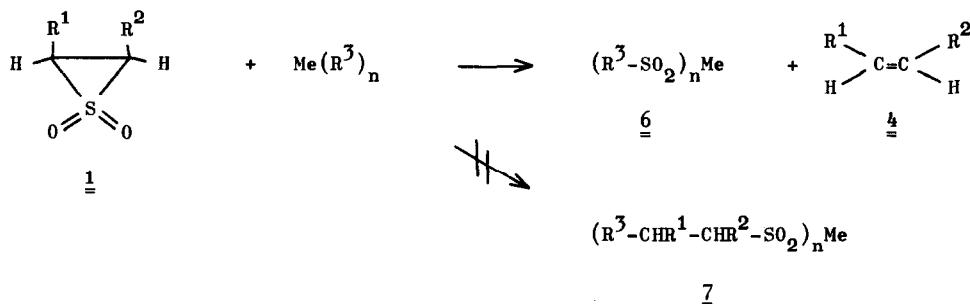
(Received in Germany 18 September 1974; received in UK for publication 7 October 1974)

Die bekannte Katalyse der SO<sub>2</sub> - Eliminierung aus 1.1-Thiirandioxiden (1) durch Hydroxyl- bzw. Alkoholat-ionen wurde bereits mehrfach bearbeitet und in unterschiedlicher Weise interpretiert <sup>3)4)5)6)</sup>. Für den Angriff der Base B<sup>⊖</sup> auf 1 gibt es zwei Möglichkeiten: Hesse schreibt dem Produkt aus der Umsetzung von 1 mit Ba(OH)<sub>2</sub> die Struktur 2 zu <sup>3)</sup>; der Zerfall von 2 in Äthylen und Sulfit wäre eine Analogie zur gefundenen β-Eliminierung von 2-Halogenalkansulfinaten <sup>1)2)6)</sup>. Weg 1 beinhaltet damit einen Angriff der Base auf das Kohlenstoffatom in 1. Von anderer Seite wurde eine derartige Zwischenstufe beim basenkatalysierten Zerfall von 1 abgelehnt <sup>4)</sup>. Über ein δ-Sulfuran (Weg 2) soll eine nicht synchrone Eliminierung zum Alken führen.



Durch Verwendung von Carbanionen für die Basenkatalyse der Zersetzung von 1 sollte eine Unterscheidung der beiden Reaktionswege 1 und 2 möglich sein <sup>7)8)</sup>. Bei einem Angriff der Base auf das Kohlenstoffatom von 1 (Weg 1) muß das Zwischenprodukt 2 wegen der entstehen-

den C-C - Bindung stabil sein und Struktur 7 besitzen. Eine Sulfuranzwischenstufe 3 (Weg 2) aus dem Angriff der Base auf das Schwefelatom von 1 sollte hingegen ein Alken 4 und das Sulfinat 6 ergeben.



Es zeigte sich, daß die Thiirandioxide 1 bei  $-10^\circ$  bis  $-50^\circ$  mit einer Lösung von Metallorganylanen in Äther bzw. THF sofort reagieren. Dabei fallen unlösliche Sulfinat aus. Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Thiirandioxiden 1 mit Metallorganylanen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I: Alkansulfinat aus Metallorganylanen  $(\text{R}^3)_n \text{Me}$  5 und Thiirandioxiden 1

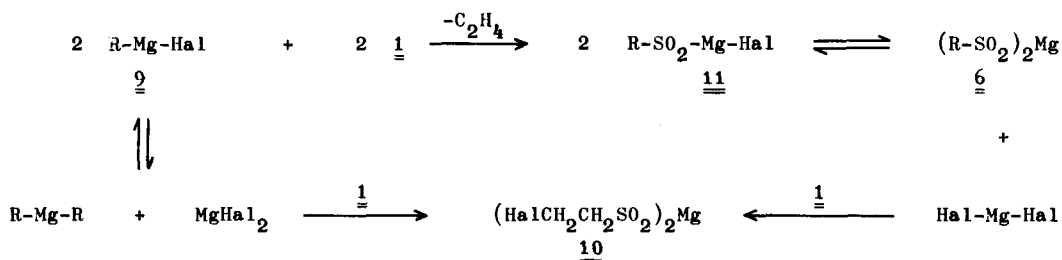
| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>  | <u>5</u> : R <sup>3</sup> | Me  | n  | Sulfinat <u>6</u> | Ausb. %   |       |
|----------------|-----------------|---------------------------|---|----|-------------------|---|-------|
| a              | H               | H                         | CH <sub>3</sub>                                   | Li | 1                 | CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> Li   | 69    |
| b              | H               | H                         | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | Li | 1                 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -SO <sub>2</sub> Li                                     | 58    |
| c              | H               | Cl                        | CH <sub>3</sub>                                   | Li | 1                 | CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> Li   | 70    |
| d              | H               | Cl                        | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | Li | 1                 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -SO <sub>2</sub> Li                                     | 56 x) |
| e              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>           | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                   | Li | 1                 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -SO <sub>2</sub> Li                                     | 48 y) |
| f              | H               | H                         | CH <sub>3</sub>                                   | Mg | 2                 | (CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mg                                   | 76    |
| g              | H               | H                         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | Mg | 2                 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mg                     | 67    |
| h              | H               | H                         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> | Mg | 2                 | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Mg | 55    |
| i              | H               | H                         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>     | Mg | 2                 | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mg     | 82    |

x) Als gasförmige Reaktionsprodukte erhält man neben Vinylchlorid (99 %) nur geringe Mengen Acetylen (< 1 %) (Hewlett-Packard Gaschromatograph 5750, 1,8 m Säule, Porapak Q, N<sub>2</sub> als Trägergas, Temp. 190°). Eine Eliminierung von HCl aus dem 2-Chlorthiirandioxid durch das Butyllithium tritt nur in ganz geringem Maße auf 9).

y) Das entstandene Buten wurde gaschromatographisch analysiert (Perkin Elmer 990, 50 m Kapillarsäule OV 101, Trägergas N<sub>2</sub>, Temp. -40°): cis-Buten: 99 %, trans-Buten 1 %.

Die Charakterisierung der aus 1 und 5 erhaltenen Sulfinat e erfolgte durch H-NMR- und IR-Spektren, Elementaranalysen und durch die Folgeumsetzung mit Methyljodid zu Methylalkylsulfonen. Es zeigte sich, daß nur die Sulfinat e 6 entstanden, während die um 2 C-Atome längeren Sulfinat e nicht gefunden werden konnten. Daraus folgt eindeutig, daß Carbanionen die Zersetzung von Thiirandioxid nicht durch einen Angriff auf das Kohlenstoffatom von 1 (Weg 1), sondern auf das Schwefelatom (Weg 2) einleiten. Wie die Umsetzung von cis-2,5-Dimethyl-thiirandioxid zu cis-Buten (Tab. I/e) zeigt, verläuft die durch das Metallorganyl bewirkte SO<sub>2</sub>-Eliminierung stereospezifisch.

Setzt man als Metallorganyl Grignard-Reagenzien R-Mg-X 9 ein, so entstehen bei der Umsetzung mit 1 Produktgemische aus 6 und dem 2-Halogenalkansulfinat 10. Das 2-Halogenalkansulfinat 10 resultiert aus einer Reaktion von 1 mit dem in Äther bzw. THF löslichen MgHal<sub>2</sub><sup>1)</sup>. Ob das MgHal<sub>2</sub> aus dem Schlenk - Gleichgewicht von 9 oder aus dem Gleichgewicht 6 ⇌ 11 resultiert, soll durch kinetische Messungen der Reaktionen von 1 mit MgHal<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>Mg und RMgHal geklärt werden.



In dem erhaltenen Sulfinatgemisch sind ungefähr gleiche molare Mengen an 6 und 10 vorhanden. Die Analyse des Produktgemisches erfolgte durch die H-NMR-Spektren. Durch Zugabe von H<sub>2</sub>O zersetzt sich 10 zu Äthylen<sup>1)</sup>; die 10 entsprechenden H-NMR-Signale verschwinden dadurch, während die von 6 erhalten bleiben. Die nach der Zersetzung mit Wasser zurückbleibenden Sulfinat e 6 werden zusätzlich mit Methyljodid in Methylalkylsulfone zur weiteren Charakterisierung überführt.

Tabelle II: Umsetzung von Grignard-Verbindungen 9 mit 1.1-Thiirandioxid (1)

| <u>9</u> : | R                             | Hal | Gesamtausb. <u>6</u> und <u>10</u> (bez. auf <u>1</u> ) | Verhältnis <u>6</u> : <u>10</u> |
|------------|-------------------------------|-----|---|---------------------------------|
| a          | CH <sub>3</sub>               | J   | 70 %  | ca. 1 : 1                       |
| b          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl  | 65 %  | "-"                             |
| c          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Br  | 70 %  | "-"                             |
| d          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | J   | 71 %  | "-"                             |

Bei der Umsetzung von Grignard-Reagenzien mit 1 wird damit eine Ringöffnung sowohl durch die vorhandene Lewis-Säure als auch durch die Lewis-Base hervorgerufen.

Herrn Prof. Dr. H.J.Bestmann danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

#### Literatur:

- 1) Reaktionen am Sulfon-Schwefel, 2.Mitteilung; 1. Mitteilung Tetrahedr. Letters 1974
- 2) Teil der Dissertation R.Tropitzsch, Universität Erlangen-Nürnberg 1974
- 3) G.Hesse, E.Reichold und S.Majmudar, Chem.Ber. 90, 2106 (1957)
- 4) F.G.Bordwell, J.Williams jr, E.B.Hoyt jr u. B.B.Jarvis, J.Amer.chem.Soc. 90, 429 (1968)
- 5) L.A.Paquette, The  $\alpha$ -Halosulfone Rearrangement in Mechanisms of Molecular Migrations B.S.Thyagarajan, Vol. 1, 121 Interscience Publ. 1968 und hier zitierte Literatur
- 6) T.Kempe, Dissertation 1974, Kungl. Tekniska Högskolan Stockholm
- 7) S.Matsumura, T.Nagai und N.Tokura, Bull.chem.Soc. Japan 41, 2672 (1968), setzten 2.3-Diphenylthiirandioxid (12) mit Butyllithium um (Molver. 2:1). Als Reaktionsprodukte wurden Stilben und 20 % 1.2-Diphenyl-äthensulfinat (13) gefunden (in Form von Folgeprodukten isoliert). Das Stilben soll aus der schnelleren normalen thermischen SO<sub>2</sub>-Eliminierung von 12 resultieren, 13 dagegen durch die vergleichsweise langsamere Reaktion von 12 mit Butyllithium entstehen. Das analog zu unseren Reaktionsbeobachtungen zu erwartende Butansulfinat 6 wurde nicht gefunden. Dies erscheint äußerst unverständlich, da nach dem von Matsumura beschriebenen Reaktionsablauf SO<sub>2</sub> aus der thermischen Zersetzung von 12 neben Butyllithium auftreten muß. Nachdem Lithiumorganyle sehr heftig mit SO<sub>2</sub> zu Sulfinate reaktivieren, müßte auch nach einer von Matsumura gegebenen Reaktionsdeutung 6 gefunden werden.
- 8) Zur Ramberg-Bäcklund - Reaktion von 1-Chloräthyl-äthylsulfon wurde u.a. auch Phenyllithium als Deprotonierungsreagenz verwendet. Auf den Einfluß des Metallorganyls bei der Zersetzung des intermediär auftretenden 1.1-Thiirandioxids wurde nicht eingegangen. N.P.Neureiter, J.Amer.chem.Soc. 88, 558 (1966); N.P.Neureiter und F.G.Bordwell, J.Amer.chem.Soc. 85, 1209 (1963).
- 9) L.A.Paquette, L.S.Wittenbrook und V.V.Kane, J.Amer.chem.Soc. 89, 4487 (1967), beobachteten bei der basenkatalysierten Zersetzung von 2-Chlorthiirandioxid das Entstehen von Vinylchlorid und Acetylen.