

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

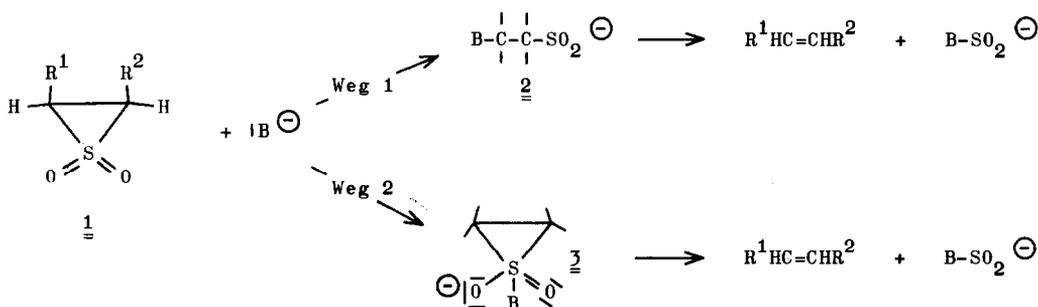
E. Vilsmaier, R. Tropitzsch und O. Vostrowsky

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

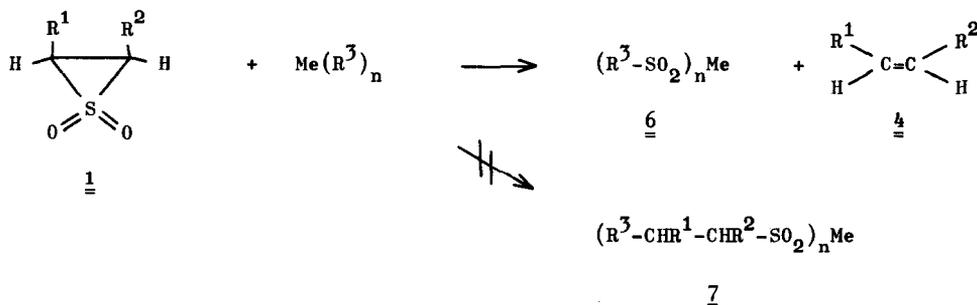
(Received in Germany 18 September 1974; received in UK for publication 7 October 1974)

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).



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 reagieren, 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.