

THIOPHILE ADDITION VON PHENYLLITHIUM AN THIOKETEN-S-OXIDE

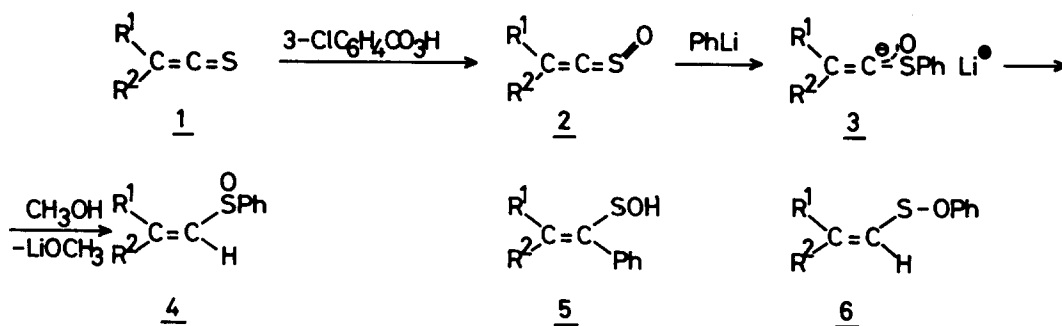
Ernst Schaumann ^{†)} und Wolf-Rüdiger Klein

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

(Received in Germany 20 July 1977; received in UK for publication 5 August 1977)

Obwohl das Thioketen-S-oxid 2b schon vor einigen Jahren dargestellt wurde ¹⁾, sind Untersuchungen zur Chemie der Thioketen-S-oxide noch nicht bekannt geworden. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über stabile Thioketene ^{2,3)} berichten wir jetzt über einige Ergebnisse zur Spektroskopie und zum Reaktionsverhalten der S-Oxide 2a-c.



- 1-9a: R¹ = CH(CH₃)₂, R² = C(CH₃)₃
b: R¹ = R² = C(CH₃)₃
c: R¹ = R² = -C(CH₃)₂-(CH₂)₃-C(CH₃)₂-

2a-c entstehen in glatter Reaktion durch Oxidation der Thioketene 1a-c mit 3-Chlorperbenzoesäure in Ether bei 0°C (Tab.). Die S-Oxid-Struktur wird dabei durch intensive IR-Banden im Bereich der S=O-Valenzschwingung belegt; die Heterokumulensabsorption ist gegenüber den eingesetzten Thioketenen 1 um ca. 40 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Tab.).

Von besonderem Interesse für die Elektronenverteilung im Thioketen-S-oxid-System sind die ¹³C-NMR-Spektren von 2. Für die entsprechenden Ketene und die Thioketene 1a-c wird als auffälliges Merkmal die Resonanz des terminalen Kohlenstoffatoms bei ca. 50 bzw. 100 ppm gefunden ⁴⁾. Diese für ein formal olefinisches Kohlenstoffatom extreme Hochfeldlage wird durch den Beitrag der Grenzformel C gedeutet, die für

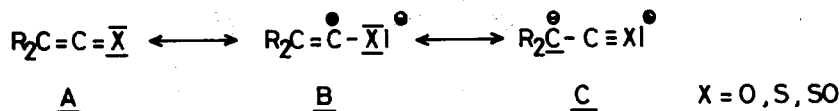
Tabelle: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 2, 4, 7

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR-Daten (cm ⁻¹)	¹³ C-NMR-Daten (CDCl ₃)
<u>2a</u>	70	Öl	1710 (CCS), 1075, 1040 (S=O)	226.6 (C=S), 159.9 (C=C)
<u>2b</u>	70	32-34 ^{a)}	1700 (CCS), 1075, 1035 (S=O)	230.0 (C=S), 156.8 (C=C)
<u>2c</u>	95	19-21	1705 (CCS), 1090, 1050 (S=O)	227.6 (C=S), 155.2 (C=C)
<u>4a</u>	20	76 ^{b)}	1605 (C=C), 1040 (S=O)	-
<u>4b</u>	32	61	1590 (C=C), 1040 (S=O)	-
<u>4c</u>	36	52	1585 (C=C), 1035 (S=O)	-
<u>7a</u>	55	128 ^{b)}	1670 (C=C), 1600 (C=C), 1020 (S=O)	-
<u>7b</u>	67	153	1665 (C=O), 1600 (C=C), 1020 (S=O)	-
<u>7c</u>	72	174	1670 (C=C), 1600 (C=C), 1020 (S=O)	-

a) Lit. ¹⁾ Schmp. 34-35°C

b) Es läßt sich anhand des ¹H-NMR-Spektrums nur ein Isomeres - wahrscheinlich in der sterisch günstigeren E- (4a) bzw. Z-Konfiguration (7a) - nachweisen

Ketene und Thioketene offenbar zu einer erhöhten π -Ladungsdichte am endständigen Kohlenstoffatom führt. Im Gegensatz dazu läßt sich in den ¹³C-NMR-Spektren von 2 eine deutliche Tieffeldposition der Resonanz des terminalen Kohlenstoffatoms feststellen (Tab.), so daß hier der Beitrag von C gegenüber A und B gering sein sollte. Die verminderte



Elektronendichte am C2-Atom wirkt sich auch auf die Signallagen im Substituenten R aus: für 1b wird der ungewöhnliche Fall beobachtet, daß das Signal des quartären tert-Butyl-Kohlenstoffs bei höherem Feld auftritt als das der Methyl-Gruppen des tert-Butyl-Restes⁴⁾; im S-Oxid 2b ist die Abfolge der ¹³C-tert-Butyl-Signale jedoch wieder normal ($\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 38.7 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)} = 31.3 \text{ ppm}$).

Parallel zur Entschirmung des terminalen Kohlenstoffatoms wird die extreme Tieffeldposition des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms in 1 (δ ca. 270 ppm⁴⁾) in 2 nur abgeschwächt gefunden (Tab.). Die beobachtete Differenz von ca. 40 ppm entspricht in der Größenordnung dem Unterschied in den C=S-Resonanzlagen von Thioketonen⁵⁾ und Sulfinen⁶⁾.

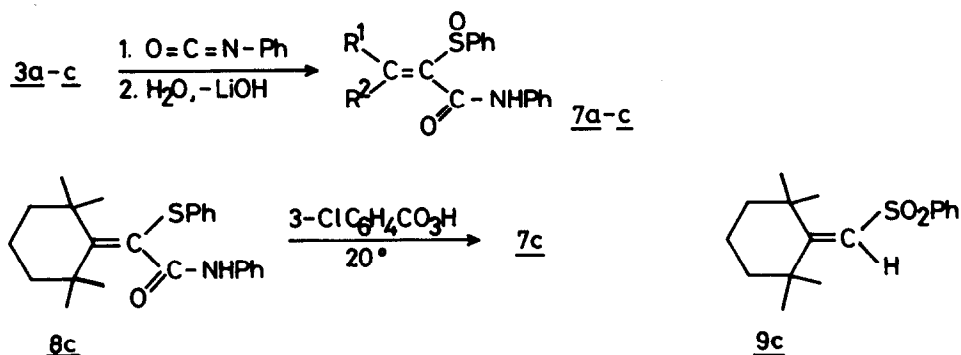
Die aus den ¹³C-NMR-Daten zu folgernde, gegenüber den Thioketenen 1 stark veränderte Elektronenverteilung in den S-Oxiden 2 macht Vergleiche im Reaktionsverhalten

der beiden Substanzklassen besonders interessant. Als Beispiel wählten wir die Umsetzung mit Phenyllithium, das Ketene nucleophil am Carbonyl-Kohlenstoff, die Thioketene 1a-c jedoch "thiophil" ⁷⁾ am Schwefel unter Bildung von Phenyl-vinylthioethern angreift ²⁾. Wie wir fanden, reagieren die S-Oxide 2 selbst bei -78°C trotz der sterisch anspruchsvollen Substituenten glatt mit Phenyllithium. Nach Protonierung und chromatographischer Aufarbeitung wird ein Additionsprodukt erhalten, für das die Strukturen 4-6 als Folge eines thio-, carbo- oder oxophilen Angriffs zu diskutieren sind. Das Sulfensäure-Derivat 5 kann dabei aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden; denn hier wird bei ca. 6 ppm das Signal eines einzelnen Protons gefunden, das sich mit D₂O nicht austauschen läßt, also nicht die für die möglichen Tautomeren von 5 zu erwartende Acidität zeigt. Auf die Struktur 4 von 1-Phenylsulfinylalkenen weist das ¹H-NMR-Spektrum des aus 2a erhaltenen Produkts, in dem die beiden Methyl-Gruppen des prochiralen Isopropyl-Restes entsprechend der Nachbarschaft der chiralen S-Oxid-Gruppe in 4a magnetisch nicht äquivalent sind (= 1.43 und 1.58 ppm in CDCl₃); mit 6a ist dieser Befund nicht vereinbar. Auch das IR-Spektrum der erhaltenen Verbindungen läßt mit einer starken Bande bei ca. 1040 cm⁻¹, die einer S=O-Gruppe zugeordnet werden kann, auf die Struktur 4 schließen. Damit hat trotz der aus den ¹³C-NMR-Daten geschlossenen andersartigen Elektronenverteilung in 2 wie mit 1 thiophile Addition des Phenyllithiums stattgefunden.

Wenn die Umsetzung der Thioketene 1b,c mit Phenyllithium bei Raumtemperatur durchgeführt wird, treten Folgereaktionen eines aus dem Primäradditionsprodukt durch Thiophenolat-Abspaltung entstehenden Vinylidencarbens ein ²⁾. Dagegen bleibt die Ausbeute an 4c praktisch unverändert (40%) und Carben-Folgeprodukte sind auch in Spuren nicht nachweisbar, wenn bei 20°C 2c zu Phenyllithium gegeben wird. Dieser Befund steht im Einklang mit der gegenüber dem Thiophenolat-Anion verminderten Bereitschaft zur Abspaltung des Benzolsulfenat-Anions aus 3 ⁸⁾, was zu einer besonderen thermischen Stabilität des als Carbenoid aufzufassenden 3 führt.

Außer durch Protonierung wurden die Primär-Additionsprodukte 3 auch durch Phenylisocyanat abgefangen, wobei die gut kristallisierenden α , β -ungesättigten Anilide 7a-c entstehen. Hier war für 7c eine unabhängige Synthese durch Oxidation von 8c ⁹⁾ mit 3-Chlorperbenzoesäure möglich, die quantitativ verläuft und ein in jeder Hinsicht mit der aus 3c und Phenylisocyanat erhaltenen Verbindung identisches Produkt liefert. Damit ist zusätzlich zu den oben für 4 angegebenen spektroskopischen Argumenten auch ein chemischer Beweis für die thiophile Addition von Phenyllithium an 2 gegeben.

Die Umsetzung von 3a-c mit Phenylisocyanat unterstreicht die Bedeutung der Anionen 3 als gegenüber 4 am Cl-Atom "umgepolte" ¹⁰⁾ Verbindungen und bringt somit eine Bereicherung der Reagentien zur nucleophilen Acylierung.



Das Spektrum der durch thiophile Addition aus 1 oder 2 zugänglichen Vinylthioether wird dadurch abgerundet, daß die S-Oxide 4 sich mit 3-Chlorperbenzoesäure leicht zu den Sulfonen 9 oxidieren lassen, wie am Beispiel von 4c gezeigt werden konnte (4 h in Ether: Ausb. 70% 9c mit dem Schmp. 115^oC. - IR (KBr): 1580 (C=C), 1295 und 1150 (SO₂). - ¹H-NMR (CDCl₃): 1.15 und 1.50 (C-CH₃), 1.60 (mc, Ring-CH₂), 6.36 (=CH), 7.62 (C₆H₅). Das 1-Phenylsulfonylalken 9c läßt sich formal als Produkt der thiophilen Addition an ein durch direkte Oxidation von 1 nicht zugängliches Thioketen-S, S-dioxid auffassen.

Literatur

- 1) E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. 33, 2738 (1968).
- 2) E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. 107, 3562 (1974).
- 3) E. Schaumann, ibid. 109, 906 (1976); E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 40 (1976).
- 4) J. Firl, G. Seybold, E. Schaumann und H. U. Wagner, Veröffentlichung in Vorbereitung. Vgl. J. Firl und W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 688 (1973); Z. Naturforsch. 29b, 393 (1974).
- 5) H. -O. Kalinowski und H. Kessler, Angew. Chem. 86, 43 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 90 (1974).
- 6) B. F. Bonini, L. Lunazzi, G. Maccagnani und G. Mazzanti, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 2314.
- 7) P. Beak und J. W. Worley, J. Am. Chem. Soc. 94, 597 (1972).
- 8) vgl. P. J. Thomas und C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 829
- 9) W. -R. Klein, Diplomarbeit, Hamburg 1977.
- 10) B. -T. Gröbel und D. Seebach, Synthesis 1977, 357.