

NUKLEOPHILE ACYLIERUNG MIT METALLIERTEN CIS-ENDITHIOLEthern ¹⁾

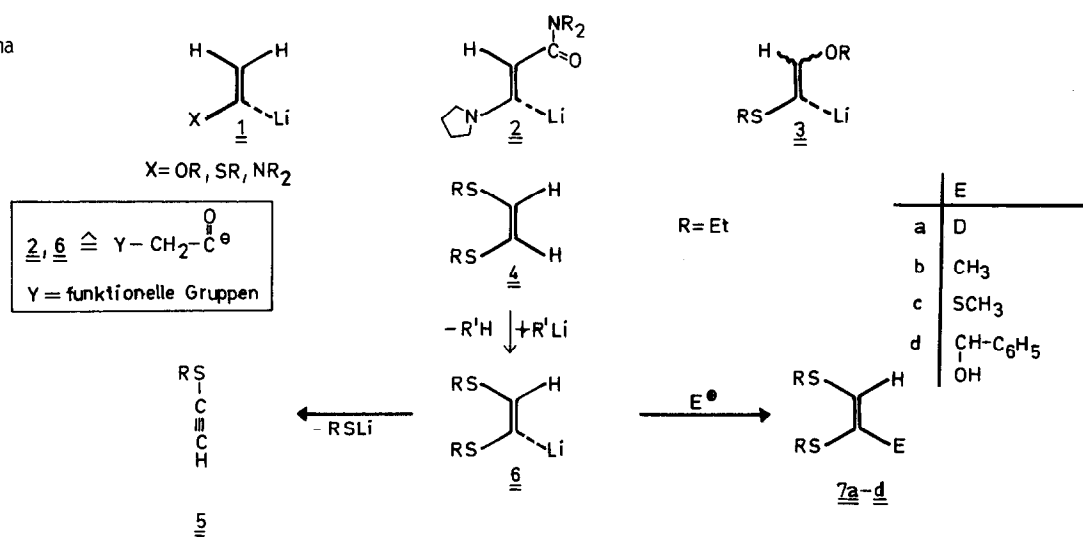
Richard R. Schmidt* und Bruno Schmid ²⁾

Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Postfach 7733, 7750 Konstanz, Germany

(Received in Germany 8 July 1977; received in UK for publication 11 August 1977)

Von den zahlreichen Möglichkeiten zur nukleophilen Acylierung wurden auch α -funktionelle Vinyl-lithium-Verbindungen des Typs 1 untersucht ³⁾. Als Synthesezwischenstufen sind diese Systeme dann von besonderem Interesse, wenn gleichzeitig weitere funktionelle Substituenten vorhanden sind, welche keine besonderen Schutzvorkehrungen erforderlich machen. Dies ist beim System 2 ⁴⁾ (s.Schema, 2 entspricht einem funktionell substituierten Acylanion) und möglicherweise beim System 3 ⁵⁾ der Fall. Bei der Erzeugung von 2 konnte die konkurrierende Michael-Addition bzw. die Addition an die Carbonylgruppe bei tiefen Temperaturen zurückgedrängt werden ⁴⁾. Die dabei beobachtete geringere Temperaturabhängigkeit der Deprotonierung als die der Konkurrenz-Reaktionen ließ erwarten, daß auch bei der Metallierung der cis-Endithiolether 4 zu synthetisch vielseitig verwendbaren cis-1.2-Dimercaptovinyl-lithium-Verbindungen 6 ⁶⁾ (s.Schema) die rasche Eliminierung zu 5 durch Temperatursenkung zurückgedrängt werden kann.

Schema



Zur Untersuchung dieser Frage wurde das bequem erhältliche 4 (R = Et)⁷⁾ unter Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit in absol. THF mit verschiedenen starken Basen umgesetzt. Dabei wurde bei -80°C mit tert.-Butyllithium (Reaktionszeit 10 min: 16 % 5 + 84 % 6) und mit Lithiumdiisopropylamid (Reaktionszeit 60 min: 15 % 5 + 85 % 6) ein gutes Ergebnis erzielt; in der Lösung vorhandenes 6 wurde durch Deuterierung mit CH₃OD zu 7a nachgewiesen (s.Tab.).

Als Beispiel für die vielseitige Verwendbarkeit von 6 sei die Methylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester zu 7b, die α-Hydroxyalkylierung mit Benzaldehyd zu 7d und die Sulfonylierung mit Dimethyldisulfid zu 7c aufgeführt; s. Tab. Dabei lieferten die zuletzt genannten Reagentien ein besseres Produktergebnis als es nach der Deuterierung zu erwarten gewesen wäre.

Tab.: Hergestellte Verbindungen 7a-d^{a)}

	Reaktionszeit [min]	Basenüberschuß [Äquivalente]	Ausb. [%]	Sdp. [°C/torr]	1H-NMR-Spektren ^f	
					δ	[ppm]
<u>7a</u>	60	0.10 ^b	85	100-2/11	6.10(s,1H,=CH-), 2.71(q,4H,2CH ₂), 1.30(t,6H,2CH ₃).	
<u>7b</u>	60	0.10 ^b	68	95-7/9 ^d	5.98(s,1H,=CH-), 2.74(m,4H,2CH ₂), 2.04(s,3H,2CH ₃), 1.30(m,6H,2CH ₃).	
<u>7c</u>	10	0.15 ^c	100	68-9/10 ⁻² 110/1e	6.60(s,1H,=CH-), 2.71(m,4H,2CH ₂), 2.29(s,3H,CH ₃), 1.30(m,6H,2CH ₃).	
<u>7d</u>	10	0.15 ^c	87	01	7.25(m,5H,C ₆ H ₅), 6.38(s,1H,=CH-), 4.65(s,1H,-CH-), 2.71(m,4H,2CH ₂), 1.30(m,6H,2CH ₃).	

a) Reaktionstemperatur -80°C, Lösungsmittel THF, Zugabe des Elektrophils zum Metallierungsgemisch nach 10 min; alle Verbindungen wiesen korrekte Elementaranalysen auf. b) Base: Lithiumdiisopropylamid c) Base: tert.-Butyllithium d) Lit.⁹⁾: Sdp. 95-97°C/9 torr. e) Temperatur des Kugelrohr-ofens f) CDCl₃-Lösungen mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Vinyl-Anionen, 3. Mitteilung; 2. Mitteilung s.l.c^{4b)}.
- 2) Teilweise aus der Diplomarbeit, B.Schmid, Universität Stuttgart 1976.
- 3) D.Seebach und M.Koib, *Chem.Ind. (London)* 1977, 687 u.dort zit.Lit.; B.T.Gröbel u. D.Seebach, *Chem.Ber.* 110, 867 (1977); R.Paul und S.Tchelitchoff, *Bull.Soc.Chim.France* 1952, 808, u.Schöllkopf u. P.Hänßle, *Liebigs Ann.Chem.* 763, 208 (1972); J.E.Baldwin, G.A.Höfle und O.W.Lever, *J.Am.Chem.Soc.* 96, 7125 (1974); J.Hartmann, M.Stähle und M.Schlösser, *Synthesis* 1974, 888; R.Muthukrishnan und M.Schlösser, *Helv.Chim.Acta* 59, 13 (1976) und dort zit.Lit.
- 4) a) R.R.Schmidt und J.Talbiersky, *Angew.Chem.* 88, 193 (1976); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 15, 171 (1976); b) R.R.Schmidt und J.Talbiersky, *Synthesis* im Druck.
- 5) I.Vlattas, L.D.Vecchia und A.O.Lee, *J.Am.Chem.Soc.* 98, 2008 (1976).
- 6) R.R.Schmidt und B.Schmid, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 7) E.Fromm, H.Benzinger und F.Schäfer, *Liebigs Ann.Chem.* 394, 325 (1912).
- 8) R.R.Schmidt und M.Dimmler, *Chem.Ber.* 108, 6 (1975) und dort zit.Lit.
- 9) E.Rothstein, *J.Chem.Soc. (London)* 1940, 1553.