

Carbanion-Bildung aus Estern der Orthothiokohlenensäure durch nukleophile Substitution an Schwefel

Von

G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma und J. F. Arens*

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität, Croesestraat 79, Utrecht
(Niederlande)

(Eingegangen am 7. April 1967)

Die Reaktion zwischen Butyllithium und dem Tetraphenylester der Orthothiokohlenensäure $C(SC_6H_5)_4$ in Tetrahydrofuran bei -70° führt zum metallierten Triphenylester der Orthothioameisensäure $LiC(SC_6H_5)_3$ durch nukleophilen Angriff an Schwefel. Es bildet sich dabei zugleich Butylphenylsulfid $C_4H_9SC_6H_5$. Alkylierung der Metallverbindung mit Alkyljodid oder Allylbromid gelingt glatt, ebenso die Carboxylierung mit Kohlenensäuregas.

Mit dem Tetraäthylester der Orthothiokohlenensäure $C(SC_2H_5)_4$ können ähnliche Reaktionen durchgeführt werden.

Wenn die metallierten Orthothioameisensäure-Ester nicht alkyliert werden, bildet sich Tetrakis(phenylthio- oder -äthylthio)-äthylen $(RS)_2C=C(SR)_2$ ($R=C_6H_5$ oder C_2H_5), eine Umwandlung, bei der die Carbene $(RS)_2C$: Zwischenprodukt sein müssen; diese Carbene bilden sich aus $(RS)_3CLi$ durch Abspaltung eines Lithiumthiolats $RSLi$. Die Bildung des Äthylen-Derivats verläuft aber nur glatt, wenn das Lithiumthiolat durch geeignete Alkylierung, z. B. mit Butylbromid, gebunden und dadurch aus dem Gleichgewicht $(RS)_3CLi \rightleftharpoons (RS)_2C: + RLi$ entfernt wird**.

Das Carben $(C_6H_5S)_2C$: ist wahrscheinlich auch verantwortlich für das Entstehen von 1,1,2-Tris(phenylthio)-1-hexen $C_4H_9C(SC_6H_5)=C(SC_6H_5)_2$ aus $C(SC_6H_5)_4$ und Butyllithium in einem Äther-Benzol-Gemisch bei $20-50^\circ$.

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely anlässlich seines 70. Geburtstages in Freundschaft und Verehrung gewidmet.

** D. Seebach hat ähnliche Untersuchungen ausgeführt (Angew. Chem., im Druck).

beschriebene Alkylierung von **3** in flüssigem Ammoniak⁶ verläuft mit bedeutend geringeren Ausbeuten. Der günstige Einfluß von *THF* bei derartigen Reaktionen wurde auch von *Corey* und *Seebach*⁷ beobachtet.

Auch die nukleophile Spaltung des Tetraäthylesters der Orthothio-kohlensäure durch Phenyllithium läßt sich in *THF* durchführen, und zwar bei -45° ; es entstehen Äthylphenylsulfid und Lithium-tris(äthylthio)-methan. Diese letzte Verbindung entsteht auch aus $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ und Butyllithium; sie wurde durch Alkylierung mit Allylbromid zum 4,4,4-Tris(äthylthio)-buten-(1) und auch durch Hydrolyse zum Tris(äthylthio)-methan nachgewiesen.

3. Die Bildung des Carbens $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}:$ aus $\text{LiC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$

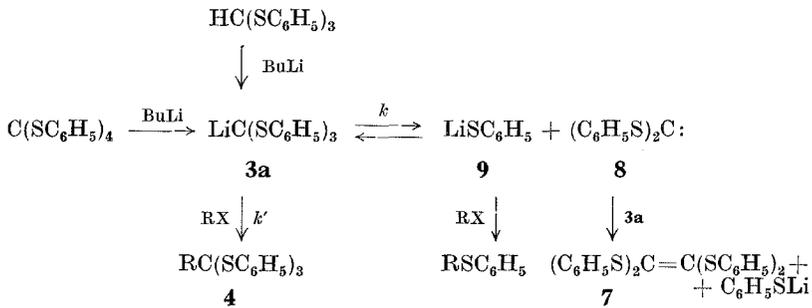
Wenn man Lithium-tris(phenylthio)-methan (**3a**) mit Butylbromid statt mit Butyljodid alkyliert, erhält man, an Stelle von 1,1,1-Tris(phenylthio)pentan **4** ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$), sehr beträchtliche Mengen von Tetrakis(phenylthio)-äthylen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (**7**). Dieses Ergebnis läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß Butylbromid gegenüber **3a** nicht genügend reaktiv ist, wodurch diese Verbindung sich zersetzen kann unter Abspaltung von Lithiumthiophenolat und Bis(phenylthio)carben **8**⁸. Das Carben addiert sich an nicht umgesetztes **3a**, wobei nach Abspaltung von Thiophenolat **7** entsteht. Diese Zersetzung zum Carben ist zwar reversibel, aber das zugefügte Butylbromid reagiert ganz leicht mit dem Thiophenolat **9** zum Butylphenylsulfid, und es bildet sich das Carben **8**, bis alles **3a** verbraucht worden ist.

In einer nicht mit Butylbromid versetzten Lösung von **3a** bildet sich nur sehr wenig Carben, denn eine solche Lösung liefert nach 4 Stunden nur winzige Mengen **7**, während nach Hydrolyse $\text{HC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ zurückgewonnen werden kann. Offenbar liegt das Gleichgewicht der Carben-Bildung extrem auf der linken Seite. Wenn man ein sehr reaktives Alkylierungsmittel hinzufügt, reagiert es schnell mit **3a** und mit dem in kleinen Mengen vorhandenen Thiophenolat **9**. Ist aber die Geschwindigkeit der Reaktion mit **3a** größer als die der Gleichgewichtseinstellung $\text{3a} \rightleftharpoons \text{8} + \text{9}$, so erhält man vorwiegend alkyliertes **3**. Butyljodid ist offensichtlich ein solches Reagens. Mit dem weniger reaktiven Butylbromid verläuft die Alkylierung von **3a** zu langsam, um mit der Carben-Bildung konkurrieren zu können, und es bildet sich viel **7**.

⁶ *A. Fröling* und *J. F. Arens*, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **81**, 1009 (1962).

⁷ *E. J. Corey* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **77**, 1134, 1135 (1965); *J. Org. Chem.* **31**, 4097 (1966).

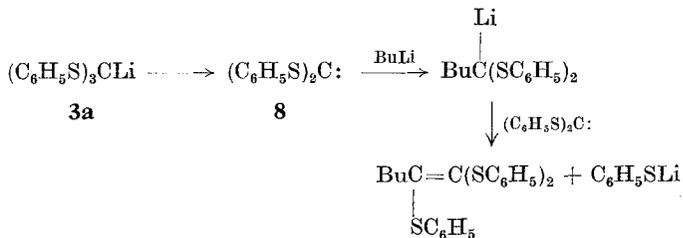
⁸ Carbene vom Typus $(\text{RS})_2\text{C}:$ wurden schon öfters in der Literatur erwähnt; s. z. B. ⁶ Auch *J. Hine*, *R. P. Bayer* und *G. B. Hammer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1751 (1962); *U. Schöllkopf* und *E. Wiskott*, *Angew. Chem.* **75**, 725 (1963); *D. M. Lemal* und *E. H. Banitt*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 245.



ausschließlich Bildung von **4**, wenn $k' \gg k$,
 von **7**, wenn $k' \ll k$.

Wie Butylbromid verhält sich Äthylchlormethyläther $\text{CH}_2\text{ClOC}_2\text{H}_5$ und Äthylchlormethylsulfid $\text{ClCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$; damit bilden sich also Tetrakis(phenylthio)äthylen (66% Ausb.), bzw. Äthyl-phenylthiomethyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, und Äthyl-phenylthiomethyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$.

Wenn man den Tetraphenylester von Orthothiokohlensäure in eine Lösung von zwei Mol Butyllithium in Äther/Benzol bringt (bei $+20$ bis $+50^\circ$), erhält man Butylphenylsulfid in quantitativer Ausbeute und daneben kleine Mengen des 1,1,2-Tris(phenylthio)-1-hexens, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C(SC}_6\text{H}_5)=\text{C(SC}_6\text{H}_5)_2$. Wir glauben, daß diese Substanz aus 1,1-Bis(phenylthio)-1-lithiopentan, dem Additionsprodukt von Butyllithium an das Carben **8** entsteht; dieses reagiert von neuem mit Bisphenylthiocarben.



Experimenteller Teil

1. Tetraphenylester der Orthothiokohlensäure, $\text{C(SC}_6\text{H}_5)_4$

Das in ⁶ beschriebene Verfahren zur Darstellung von $\text{C(SC}_2\text{H}_5)_4$ aus Diäthylsulfid und $\text{NaC(SC}_2\text{H}_5)_3$ wurde auf Diphenylsulfid und $\text{NaC(SC}_6\text{H}_5)_3$ angewandt. Die Extraktion des Produkts wurde mit Benzol vorgenommen, weil $\text{C(SC}_6\text{H}_5)_4$ darin besser löslich ist als in Äther.

Ausb. 78% d. Th., Schmp. $161,5$ — 163° ; identisch mit einem nach *Arndt*⁹ aus Cyanamid dargestellten Präparat.

⁹ *F. Arndt, Ann. Chem.* **396**, 17 (1913); **384**, 322 (1911).

2. *Lithiotris(phenylthio)methan*a) aus $C(SC_6H_5)_4$:

Eine Lösung von 17,9 g (0,040 Mol) $C(SC_6H_5)_4$ in 175 ml absol. *THF* wurde bei -60° bis -70° zu einer Lösung von 0,045 Mol Butyllithium in 40 ml Äther gegeben. Es entstand eine blaßgelbe Mischung.

b) aus $HC(SC_6H_5)_3$:

Wie a), aber anstelle von $C(SC_6H_5)_4$ wurde 13,6 g (0,040 Mol) $CH(SC_6H_5)_3$ verwendet.

3. *Hydrolyse der Lösung von $LiC(SC_6H_5)_3$ vom Exp. 2 a*

Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde das Gemisch im Vak. eingeeengt. Nach Ausschütteln des Konzentrats mit Benzol und Trocknen des Extraktes wurde durch Destillation 6,6 g (100%) Butylphenylsulfid, Sdp._{0,015} 51—58°, abgetrennt. Der Destillations-Rückstand wurde umkristallisiert aus Pentan—Methanol und lieferte 12,0 g (88%) Trisphenylthiomethan; Schmp. 40,5 bis 41,5°.

4. *Alkylierung und Allylierung von $LiC(SC_6H_5)_3$ in *THF**

Die Lösung aus Exp. 2 a wurde bei -70° mit 0,050 Mol Alkyljodid oder 0,050 Mol Allylbromid versetzt. Das Kühlbad wurde dann beseitigt. Nachdem die Temp. bis 10° gestiegen war, wurde noch 15 Min. auf 45° erhitzt (im Fall vom Allylbromid wurde das Erhitzen unterlassen). Alsdann wurden 100 ml Wasser hinzugefügt, die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Benzol extrahiert und das Extrakt nach Trocknen wieder eingeeengt. Kristallisation aus einem CCl_4 —Pentan-Gemisch lieferte die Verbindung $RC(SC_6H_5)_3$ (s. die Tab.). Aus der Mutterlauge wurde durch Destillation $BuSC_6H_5$ in quantitat. Ausb. gewonnen.

Verbindungen $RC(SC_6H_5)_3$ aus $C(SC_6H_5)_4$, $BuLi$ und RX in *THF*

R	Formel	Ausb., (in %)	Schmp., °C	NMR (δ -Werte in p. p. m.)
CH_3		88—90*	146 — 148	$CH_3(s)$ 1,29—
C_2H_5	$C_{21}H_{20}S_3 \dagger$	70*	65 — 67,5	$CH_3(t)$ 1,18 $CH_2(q)$ 1,78
<i>n</i> - C_3H_7	$C_{23}H_{22}S_3 \dagger$	50**	75,5— 73	$CH_3(t)$ 0,74 $CH_2(m)$ 1,68
<i>n</i> - C_4H_9	$C_{23}H_{24}S_3 \dagger$	56***	76,5— 77,5	aliphatische Protonen in
Allyl	$C_{22}H_{20}S_3 \dagger$	66***	80 — 81,5	Multiplett 0,69—1,31 und in zwei breiten Peaks bei 1,56—1,80. 2 Allylprotonen (d) 2,48, 2 Vinylprotonen (dt) 4,60—5,20, Vinylproton (m) 5,77—6,54, 15 Arylprotonen (m) 7,00 bis 7,82

* Nebenprodukt 100% $BuSC_6H_5$.

** Nebenprodukt 10% $(C_6H_5S)_2C=C(SC_6H_5)_2$ und 110% $BuSC_6H_5$.

*** Nebenprodukt 20% $(C_6H_5S)_2C=C(SC_6H_5)_2$ und 115% $BuSC_6H_5$.

† Die CH- und S-Bestimmung ergab Werte, welche mit den für die angegebene Formel berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten mit der Lösung aus Exp. 2 b; nur entstand dabei nicht BuSC_6H_5 als Nebenprodukt [ausgenommen in den Fällen wo $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ gebildet wurde].

5. *Tris(phenylthio)essigsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{CCOOH}$

In die Lösung aus Exp. 2 b wurde bei -70° ein kräftiger Strom Kohlen-säuregas geleitet. Sobald die grüne Farbe verschwunden war (15 Min.), wurde das Kühlbad beseitigt und nachdem die Temp. auf 15° angestiegen war, wurde 100 ml Wasser zugegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgesaugt; darauf wurde mit 60 ml 2*N*-HCl angesäuert und mit Benzol extrahiert. Der Extrakt lieferte durch Einengen und Umkristallisieren aus CCl_4 die reine *Tris(phenylthio)essigsäure*. Ausb. 12,1 g (82%). Schmp. $97-100^\circ$.

NMR: 15 H (m) 7,09—7,71 1 H(OH) (s) 9,56.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$. Ber. C 62,47, H 4,19, S 25,02.
Gef. C 62,3, H 4,25, S 24,5.

6. *Bildung von Tetrakis(phenylthio)äthylen aus der Lösung von Exp. 2 b*

Zur $\text{LiC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ -Lösung, bereitet aus 0,040 Mol $\text{HC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$, wurden bei -70° 0,045 Mol *n*-Butylbromid zugegeben. Man entfernte darauf das Kühlbad. Nachdem die Temp. auf $+10^\circ$ gestiegen war, wurde noch 15 Min. auf 45° erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhielt man $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$; Ausb. 45%, Schmp. $154-156^\circ$ (Lit.⁶ $153-154,5^\circ$).

Wenn an Stelle von Butylbromid Äthyl-chlormethyläther, $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, verwendet wurde, entstand das Äthylen-Derivat in 66% Ausb. (Schmp. $155,5$ bis 157°); daneben wurde durch Destillation Äthoxymethylphenylsulfid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ erhalten (Sdp.₁₆ $106-109^\circ$, n_{20}^{20} 1,5468, Ausb. 61%; NMR 3 H (t) 1,13, 2 H (q) 3,54; 2 H (s) 4,83, 5 H (m) 6,96—7,54.

Wurde Äthyl-chlormethylsulfid, $\text{ClCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, verwendet, so isolierte man 68% $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. $153-156^\circ$.

7. *Bildung von 1,1,2-Tris(phenylthio)-1-hexen aus $\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ und Butyllithium in Äthyl-Benzol*

Zu einer Lösung von 0,16 Mol Butyllithium in 120 ml Äther wurde eine Lösung von 35,9 g (0,080 Mol) $\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_4$ in 350 ml Benzol gegeben. Die Reaktion war exotherm; es bildete sich ein Niederschlag in der braunen Mischung. Nach 20 Stdn. wurde hydrolysiert. Durch Destillation der organ. Schicht erhielt man 12,7 g Butylphenylsulfid, Sdp._{0,6} $64-72^\circ$. Durch Umlösen des Destillationsrückstands aus Pentan erhielt man bei -20° eine kristallisierte Substanz. Rekristallisation lieferte reines 1,1,2-Tris(phenylthio)-1-hexen, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\cdot(\text{SC}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. $78-80^\circ$, Ausb. 15%.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{S}_3$. Ber. C 70,54, H 5,92. Gef. C 70,6, H 5,9.

8. *Lithio-tris(äthylthio)methan*

a) Aus $\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$.

Zu einer Lösung von 0,16 Mol Phenyllithium in 200 ml *THF* wurde binnen 30 Min. bei -45° eine Lösung von 10,2 g (0,040 Mol) $\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ in 100 ml *THF* gegeben. Das Rühren wurde bei -45° 1 Stde. fortgesetzt.

b) Aus $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

Zu 0,09 Mol Butyllithium in 75 ml Äther wurde bei -70° eine Lösung von 15,8 g (0,08 Mol) $\text{HC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ in 100 ml *THF* gegeben; es bildete sich ein weißer Niederschlag.

9. Umsetzungen von $\text{LiC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$

a) *Hydrolyse.*

Die Lösung aus Exp. 8 a wurde mit Wasser versetzt. Die organ. Schicht lieferte durch Destillation Äthylphenylsulfid (Ausb. 100%) (Sdp.₁₄ $70-105^{\circ}$, Reinheit $> 95\%$ nach *GLC* auf Carbowax) und $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Sdp.₁₄ $120-130^{\circ}$, Ausb. 45%).

b) *Allylierung*

Zu dem Gemisch aus Exp. 8 b fügt man 9,7 g (0,08 Mol) Allylbromid in 30 ml *THF* bei -70° . Nach 10 Min. Rühren bei -70° wurde das Kühlbad entfernt. Man rührte noch 2 Stdn., hydrolysierte mit Wasser und destillierte die organ. Schicht. 4,4,4-Tris-(äthylthio)-1-buten, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (Ausb. 76%) ging bei $77-92^{\circ}/0,45$ mm über. n^{20} 1,5440.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_3$. Ber. C 50,79, H 8,53, S 40,60.
Gef. C 50,6, H 8,7, S 40,5.