

FRIEDRICH WEYGAND und HELMUT DANIEL

## Fragmentierung von *S*-Methyl-thiolanium-jodid mit Phenyllithium zu Äthylen und Methyl-vinyl-sulfid

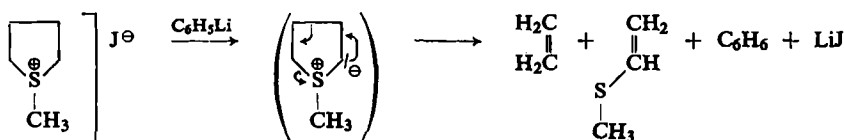
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

*S*-Methyl-thiolanium-jodid wird durch Phenyllithium in ätherischer Lösung zu Äthylen und Methyl-vinyl-sulfid fragmentiert.

Wie wir kürzlich gezeigt haben<sup>1)</sup>, wird *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid durch lithium-organische Verbindungen in ätherischer Lösung in Äthylen und Dimethyl-vinylamin gespalten. Inzwischen haben wir untersucht, ob auch die analog gebaute Schwefelverbindung, das *S*-Methyl-thiolanium-jodid, unter gleichen Versuchsbedingungen fragmentiert wird oder eine anderweitige Reaktion eingeht.

*S*-Methyl-thiolanium-jodid reagiert in ätherischer Lösung schneller als die Stickstoffverbindung mit Phenyllithium. Bei Verwendung eines doppelten Überschusses an dem metallorganischen Reagenz erfolgt unter Wärmeentwicklung in etwa 1/2 Stde. nahezu quantitativ die Aufspaltung in Äthylen und Methyl-vinyl-sulfid. Die Reaktion dürfte auch hier wie im Falle der Pyrrolidiniumverbindung über ein  $\alpha$ -Ylid verlaufen, das sich durch eine cyclische Elektronenverschiebung fragmentiert.



Das gebildete Äthylen wurde in einer Gasbürette gemessen und in das Dibromid übergeführt, das gaschromatographisch und durch seinen Brechungsindex identifiziert wurde.

In der ätherischen Phase konnte gaschromatographisch neben Benzol Methyl-vinyl-sulfid nachgewiesen werden. Authentisches Methyl-vinyl-sulfid<sup>2)</sup> zeigte an zwei verschiedenen Säulenfüllungen die gleiche Retentionszeit. Eine gaschromatographisch isolierte Probe stimmte im UV-Spektrum (Maximum bei 226  $\mu$  in Hexan) mit der Vergleichssubstanz überein. Das isolierte Methyl-vinyl-sulfid wurde zur weiteren Identifizierung mit Thiophenol in 1-Methylmercapto-2-phenylmercapto-äthan verwandelt und dieses mit Peressigsäure zu dem festen 1-Methylsulfonyl-2-phenylsulfonyl-äthan oxydiert, dessen Schmp. mit dem eines Vergleichspräparates übereinstimmte<sup>3)</sup>.

1) F. WEYGAND und H. DANIEL, Chem. Ber. **94**, 1688 [1961]; Bestätigung durch G. WITTIG und W. TOCHTERMANN, Chem. Ber. **94**, 1692 [1961].

2) H. BÖHME und H. BENTLER, Chem. Ber. **89**, 1464 [1956].

3) R. J. CHARNOCK und R. C. G. MOGGRIDGE, J. chem. Soc. [London] **1946**, 816.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*S-Methyl-thiolanium-jodid*: Das verwendete *Thiolan* wurde aus *1,4-Dichlor-butan* mit *Natriumsulfid* hergestellt<sup>4)</sup>. Das Quecksilberchlorid-Addukt zeigte den in der Lit.<sup>5)</sup> angegebenen Schmp. von 126°.

Mit *Methyljodid* in Äthanol entstand glatt das tert. Salz, Schmp. 199° (aus Äthanol).

$C_5H_{11}JS$  (230.1) Ber. C 26.09 H 4.82 Gef. C 26.10 H 4.71

*Fragmentierung von S-Methyl-thiolanium-jodid*: 2.30 g (10 mMol) *S-Methyl-thiolanium-jodid* wurden in einem Schlenk-Rohr von 50 ccm unter Kühlung mit flüssiger Luft und unter Durchleiten von Reinststickstoff mit 20 mMol *Phenyllithium* in 20 ccm Äther versetzt. Beim Schütteln des abgeschmolzenen Schlenk-Rohres auf der Maschine ging das Salz nach etwa 1/2 Stde. vollständig in Lösung. Am nächsten Tag wurde das Rohr geöffnet, wobei 375 ccm Gas entwichen, welche, durch *Brom* geleitet, 1.85 g rohes *Äthylenbromid* lieferten. Durch Destillation über  $P_2O_5$  und Schwefelsäure in einem Vakuumsystem wurden 1.65 g (8.8 mMol) gaschromatographisch reines *Äthylenbromid* isoliert,  $n_D^{20}$  1.533 (Lit.<sup>6)</sup>).

Die äther. Lösung im Schlenk-Rohr gab einen positiven Gilman-Test auf Phenyllithium. Sie wurde mit Wasser durchgeschüttelt, abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Destillation wurde in der Fraktion von 40 bis 80° gaschromatographisch neben Benzol *Methyl-vinyl-sulfid* nachgewiesen, das mit zwei verschiedenen Säulenfüllungen (Siliconfett bzw. Apiezonfett auf Sterchamol-Schamotte) dieselbe Retentionszeit zeigte wie eine authentische Probe<sup>2)</sup>. Zur Überführung in ein festes Derivat wurde die äther. Lösung nach CHARNOCK und MOGGRIDGE mit Thiophenol zum 1-Methylmercapto-2-phenylmercapto-äthan umgesetzt, das i. Vak. auf dem Wasserbad von überschüssigem Thiophenol befreit wurde. Ohne weitere Reinigung wurde es mit Perhydrol in Eisessig oxydiert. Nach einigen Stdn. kristallisierte das *1-Methylsulfonyl-2-phenylsulfonyl-äthan* aus, das aus viel Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>3)</sup> 172°.

$C_9H_{12}O_4S_2$  (248.3) Ber. C 43.53 H 4.87 Gef. C 43.41 H 4.94

4) R. W. BOST und M. W. CONN, *Oil Gas J.* **32**, Nr. 3, 17 [1933].

5) E. H. THIERRY, *J. chem. Soc. [London]* **127**, 2756 [1925].

6) R. WEEGMANN, *Z. physik. Chem.* **2**, 231 [1888].