

Wolfgang Kirmse und Manfred Kapps

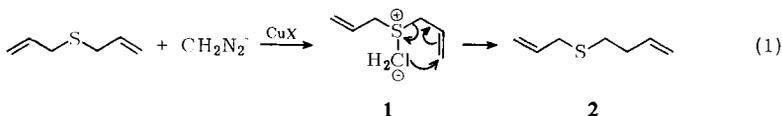
Stevens-Umlagerung von Allylsulfonium-Salzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 5. Oktober 1967)

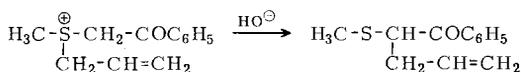
Einwirkung von Alkali auf Alkyl-diallyl-sulfonium-Salze (**3** bzw. **5**) führt zu Alkyl-[1-vinylbuten-(3)-yl]-sulfiden (**4** bzw. **6**). Die Wanderung eines Allylrestes in die zweite Allylstellung verläuft unter vollständiger Allylumlagerung, wie mit Hilfe deuterierter Verbindungen gezeigt wird.

Für die kupfersalz-katalysierte Umsetzung von Diazomethan mit Diallylsulfid zu Allyl-[buten-(3)-yl]-sulfid (**2**) haben wir folgenden Reaktionsmechanismus postuliert¹⁾:



Nach Gl. (1) bildet sich intermediär das Diallylsulfonium-methylid **1**, das unter cyclischer Elektronenverschiebung in **2** übergeht. Zur Bestätigung dieses Reaktionsverlaufs haben wir geprüft, ob sich Allylsulfonium-Ylide ebenso verhalten, wenn sie durch Einwirkung von Basen auf Allylsulfonium-Salze gebildet werden.

Zur Stevens-Umlagerung²⁾ von Allylsulfonium-Salzen fanden wir in der Literatur nur ein Beispiel: Methyl-allyl-phenacyl-sulfoniumbromid reagiert mit verdünnter Natronlauge unter Wanderung des Allylrestes³⁾:



Wanderung einer Benzylgruppe wurde bei Methyl-benzyl-phenacyl-sulfoniumbromid⁴⁾ beobachtet, während Dimethyl-benzyl⁵⁾, Dimethyl-fluorenyl-(9)-⁶⁾ und Tribenzylsulfonium-Salze⁷⁾ im Sinne der *Sommelet*-Umlagerung reagieren.

Durch Einwirkung von Dialkylsulfaten auf Diallylsulfid erhielten wir Alkyl-diallyl-sulfonium-alkylsulfate (**3**, **5**) in Form wasserlöslicher Öle. Infolge eines Ligan-

1) W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. 101, 994 (1968), vorstehend.

2) Übersicht: H. Zimmermann in Molecular Rearrangements (Herausg.: P. de Mayo), Bd. 1, S. 378, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1964.

3) F. Krollpfeiffer und H. Hartmann, Chem. Ber. 83, 90 (1950).

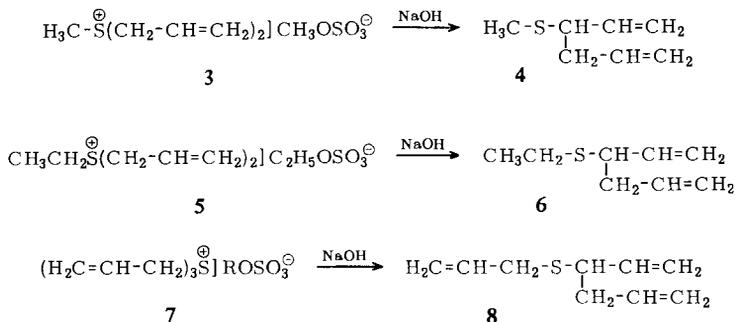
4) Th. Thomson und Th. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1932, 69.

5) C. R. Hauser, S. W. Kantor und W. R. Brasen, J. Amer. chem. Soc. 75, 2660 (1953).

6) L. A. Pinck und G. E. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. 68, 751 (1946).

7) J. de Pascual Teresa und H. S. Bellido, An. Real. Soc. españ. Física Quím. 52B, 557 (1956), C. A. 51, 6537 (1957).

den-Austausches sind diese Präparate wahrscheinlich nicht einheitlich (s. u.). Versetzen der wäßrigen Lösungen von **3** und **5** mit Natronlauge führte zu sofortiger Abscheidung farbloser Öle (Ausbeute 45–50%). Hauptkomponente dieser Öle war in beiden Fällen das Produkt der Stevens-Umlagerung (**4** bzw. **6**). Das NMR-Spektrum des Methyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfids (**4**) (Abbild. 1) zeigt die CH₃S-Gruppe als Singulett bei 1.92 ppm (3H), den tertiären Wasserstoff als Multipllett bei 3.0 ppm (1H), die –CH₂-Gruppe als verbreitertes Tripllett bei 2.3 ppm (2H) und die Vinylprotonen als Multipletts bei 4.7–6.2 ppm (6H). Im NMR-Spektrum von **6** findet man die gleichen Signale des [1-Vinyl-butenyl]-Rests neben den Banden der CH₃–CH₂–S-Gruppe: Tripllett bei 1.2 ppm und Quadruplett bei ca. 2.3 ppm (überlagert vom Signal der Allyl-CH₂-Gruppe). Beide Alkyl-diallyl-sulfoniumsalze lieferten außerdem eine weitere Verbindung, der auf Grund ihrer Bruttoformel C₉H₁₄S und ihres NMR-Spektrums die Konstitution **8** zukommt. Es handelt sich um das Produkt der Stevens-Umlagerung eines Triallylsulfoniumsalzes **7**, das wahrscheinlich während der Darstellung von **3** bzw. **5** entstanden ist. Ein Liganden-Austausch wird bei der Alkylierung von Sulfiden häufig beobachtet⁸⁾.

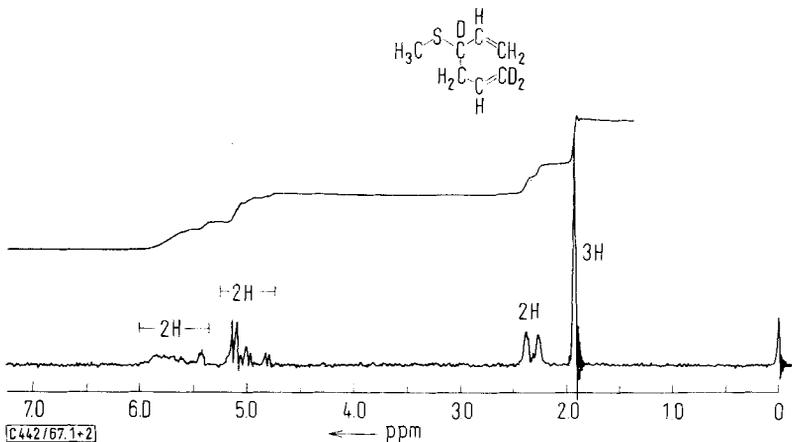
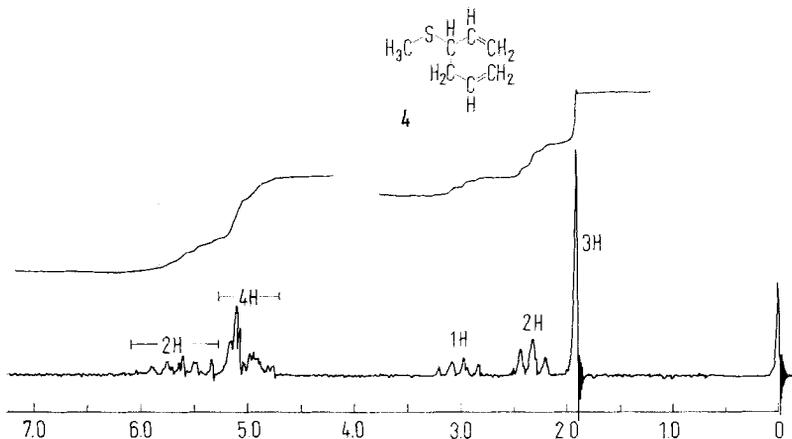


Im Zusammenhang mit Gl. (1) interessierte besonders, ob die Wanderung des Allylrests von einer Allylumlagerung begleitet ist oder nicht. Wir haben daher **3** in Deuteriumoxid mit Natriumcarbonat umgesetzt und erwarteten, daß der HD-Austausch rascher als die Umlagerung erfolgen würde. Das NMR-Spektrum des deuterierten **4** aus einem solchen Ansatz zeigt Abbild. 2.

In Abbild. 2 fehlt das Signal des tertiären Wasserstoffs; das Signal der benachbarten CH₂-Gruppe ist von einem Tripllett in ein Dublett übergegangen. Demnach ist der tertiäre Wasserstoff durch Deuterium ersetzt. Ein Vergleich der Intensitäten zeigt, daß ferner zwei endständige Vinylprotonen durch Deuterium ersetzt sind. Die Möglichkeit, daß sich diese Deuteriumatome an verschiedenen Vinylgruppen befinden, wird durch das IR-Spektrum von **4**-d₃ ausgeschlossen: es zeigt eine C=C-Schwingung bei gleicher Frequenz wie **4** (1629/cm) und eine verschobene C=C-Schwingung bei 1600/cm. Die Verschiebung (29/cm) ist etwas geringer als sie zwischen Propylen und Propylen-1.1-d₂ beobachtet wurde (38/cm)⁹⁾.

⁸⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 180, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

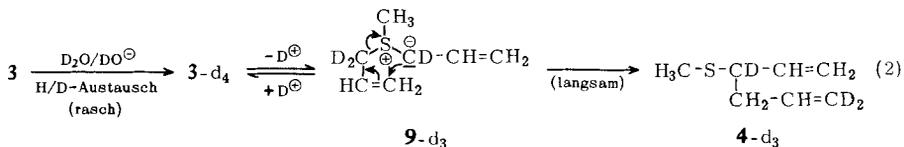
⁹⁾ M. Farina und M. Peraldo, Gazz. chim. ital. **90**, 973 (1960); G. Zerbi, M. Peraldo und E. Mantica, Proc. int. Sympos. Mol. Struct. Spectry., Tokio 1962, C 213.



Abbild. 1. NMR-Spektrum von Methyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfid (**4**) in CCl_4 (Standard: Tetramethylsilan), 60 MHz

Abbild. 2. NMR-Spektrum von deuteriertem **4** aus **3** + D_2O + Na_2CO_3

Einbau und Verteilung des Deuteriums in **4** sind nur mit folgendem Reaktionsverlauf zu deuten: Aus **3** bildet sich in rascher reversibler Reaktion das Sulfonium-Ylid **9**, nicht aber das Ylid **1** (kein HD-Austausch in der Methylgruppe). Aus **9-d₃** geht **4-d₃** unter vollständiger Allylumlagerung hervor. Der Umlagerungsschritt verläuft in Gl. (1) und Gl. (2) völlig analog. Jedoch liefert die Umsetzung des Diallyl-



sulfids mit Diazomethan ein Sulfonium-Ylid (**1**), das durch Einwirkung von Basen auf **3** wegen des Aciditäts-Unterschieds zwischen Allyl- und Methyl-Wasserstoff nicht zugänglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Alkyl-diallyl-sulfonium-alkylsulfaten (3, 5): Eine Mischung von 0.05 Mol *Diallylsulfid* und 0.052 Mol *Dialkylsulfat* wurde 12 Std. auf 100° erhitzt, das dunkelbraune sirupöse Gemisch in 20 ccm Methanol aufgenommen und zur Entfärbung mit 2 g Aktivkohle 1 Stde. gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Sulfoniumsalz mit 100 ccm Äther ausgefällt, das gelbliche, klare Öl abgetrennt und am Rotationsverdampfer von restlichem Äther und Methanol befreit. Ausb. 60–70%.

Umsetzung der Alkyl-diallyl-sulfonium-alkylsulfate mit Natronlauge: Zu 0.02 Mol *Sulfoniumsalz 3* bzw. **5** in 30 ccm Wasser fügte man 15 ccm 2*n* NaOH, wobei sofort eine milchige Trübung einsetzte. Das Gemisch wurde einige Min. kräftig geschüttelt und zur Trennung der Phasen 2 Std. stehengelassen. Die farblose organische Phase wurde mit wenig Calciumchlorid getrocknet und durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt: Säule 2 m × 2 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 135°, 0.5 at Helium (Umwälzanlage).

Produkte aus 3: Methyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfid (4), Sdp. 153°; n_D^{21} 1.4842; NMR-Spektrum (in CCl₄) s. Abbild. 1.

C₇H₁₂S (128.2) Ber. C 65.57 H 9.43 S 25.00 Gef. C 65.52 H 9.51 S 24.84

Allyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfid (8); Sdp. 180°, n_D^{23} 1.4926.

C₉H₁₄S (154.3) Ber. C 70.06 H 9.14 S 20.80 Gef. C 69.77 H 9.30 S 20.74

NMR (in CCl₄): 2.3 ppm (2H, verbreitertes Triplett, >CH—CH₂—CH=CH₂), 2.9–3.4 ppm (3H, Multipl. —S—CH—CH=CH₂ und —S—CH₂—CH=CH₂), 4.7–5.3 ppm (6H, Multipl.) und 5.4–6.2 ppm (3H, Multipl., Vinylprotonen).

Gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „A“ (Didecylphthalat), 120°, 86 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: 1.8 Min. und 2.7 Min. Unbekannte Verbindungen (6%); 6.9 Min. **4** (85%); 17.0 Min. **8** (9%).

Produkte aus 5: Äthyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfid (6), Sdp. 166°, n_D^{21} 1.4798, NMR-Spektrum (in CCl₄), vgl. S. 1005.

C₈H₁₄S (142.3) Ber. C 67.55 H 9.91 S 22.54 Gef. C 67.51 H 9.74 S 22.65

Allyl-[1-vinyl-buten-(3)-yl]-sulfid (8); Sdp. 181°, n_D^{23} 1.4924.

C₉H₁₄S (154.3) Ber. C 70.06 H 9.14 S 20.80 Gef. C 69.96 H 9.27 S 20.58

Die IR-Spektren (Film) der beiden Präparate von **8** stimmten überein.

Gaschromatographische Analyse des Rohprodukts (Bedingungen wie bei **3**): 2.7 Min. Unbekannte Verbindung (8%); 10.2 Min. **6** (68%); 17.0 Min. **8** (23%).

Umsetzung von 3 in D₂O: Zu 5 g **3** in 30 ccm D₂O gab man eine Lösung von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 10 ccm D₂O. Nach etwa 10 Min. war eine langsam sich verstärkende Trübung zu beobachten. Nach 10 Std. wurde auf 40–50° erwärmt, die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Deuteriertes **4** wurde abgetrennt, wie oben beschrieben; NMR-Spektrum s. Abbild. 2.