

## Synthese von Allylthioethern

Bernd Giese\* und Pronab Mazumdar

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 22. Januar 1981

Addition von  $C_6H_5SCl$  an Alkene **8**, **10** und **14** liefert nach anschließender Thermolyse bei  $120–200^\circ C$  die Allylthioether **9**, **11** und **15** + **16**. Vinylthioether **7** treten nicht auf. Der Einfluß der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  auf die Regioselektivität (s. Tab. 1) und die Geschwindigkeit (s. Tab. 2) der Eliminierung wird studiert.

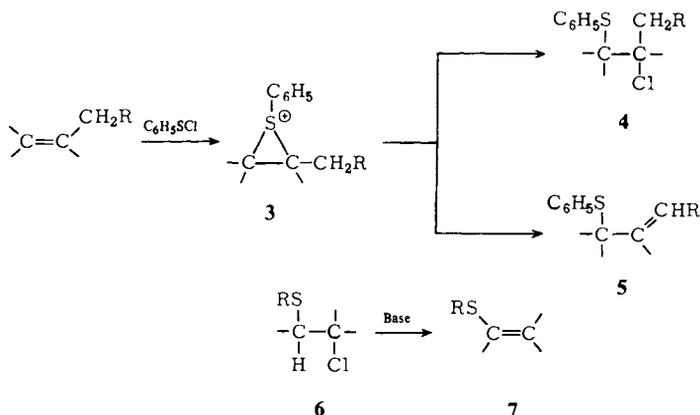
### Synthesis of Allyl Thioethers

Addition of  $C_6H_5SCl$  to alkenes **8**, **10**, and **14** yields allyl thioethers **9**, **11**, and **15** + **16** after thermolysis at  $120–200^\circ C$ . Vinyl thioethers are not observed. The influence of substituents  $R^1$  and  $R^2$  on the regioselectivity (Table 1) and the rate of the elimination (Table 2) is examined.

Die Umsetzungen von *cis*-Cycloocten sowie von 2-Methylnorbornen mit  $C_6H_5SCl$  liefern anstelle von Additionsprodukten die Allylthioether **1** und **2**<sup>1)</sup>.



Die Bildung der Produkte **1** und **2** weist auf das Auftreten von Episulfonium-Ionen **3** hin, bei denen der Rückseitenangriff (**3** → **4**) durch die Ringsysteme sterisch gehindert wird. Das Episulfonium-Ion **3** stabilisiert sich deswegen nicht in einer Substitutionsreaktion, sondern durch Protonenabspaltung (**3** → **5**)<sup>1)</sup>.



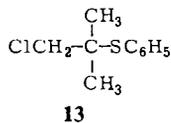
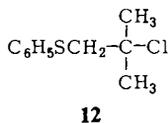
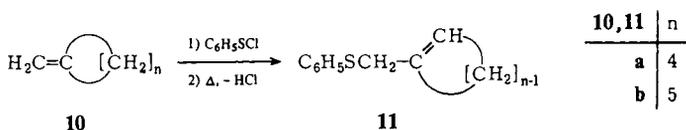
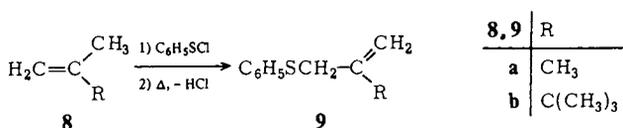
Kürzlich zeigte *Masaki*<sup>2)</sup>, daß beim Einsatz dreifach alkylierter Alkene auch aus den  $C_6H_5SCl$ -Addukten **4** in thermischer  $HCl$ -Eliminierung die Allylthioether **5** gebildet werden. Dies ist überraschend, weil in Reaktionen mit Basen die  $\beta$ -Chlorthioether **6** bevorzugt Vinylthioether **7** liefern<sup>3)</sup>.

*Masaki*<sup>2)</sup> deutete die Bildung der Allylthioether **5** ebenfalls über das Auftreten von Episulfonium-Ionen **3**, die durch Thermolyse aus dem  $\beta$ -Chlorthioether (**4**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **5**) entstehen können<sup>4)</sup>. Auf die zentrale Bedeutung von Episulfonium-Ionen **3** weist auch der Einsatz von  $\beta$ -Hydroxythioethern, die nach Protonierung gleichfalls Allylthioether **5** liefern<sup>5)</sup>.

Unsere Untersuchungen sollen zeigen, ob Allylthioether aus endständigen Alkenen über die  $C_6H_5SCl$ -Addition und anschließende  $HCl$ -Eliminierung synthetisiert werden können und welchen Einfluß Substituenten auf die Selektivität und die Geschwindigkeit der Eliminierung ausüben.

### A. Synthesemethode

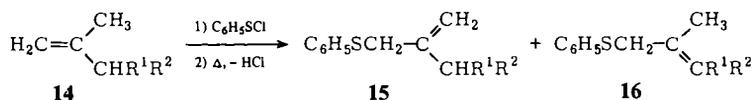
Zur Ausarbeitung der Methode wurden die endständigen Alkene **8** und **10** eingesetzt, aus denen nur jeweils ein Allylthioether entstehen kann.



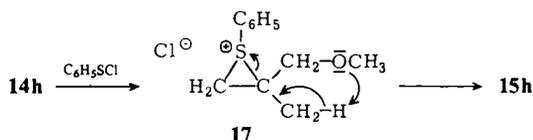
In literaturbekannter Weise<sup>6)</sup> führte die Umsetzung zu Additionsprodukten (z. B. **12** und **13**), die ohne weitere Reinigung der Thermolyse unterworfen wurden. Bei 130–140 °C entstanden in 65–76proz. Ausbeuten die Allylthioether **9** und **11**, die sich direkt nach ihrer Bildung von den höher siedenden  $C_6H_5SCl$ -Addukten i. Vak. abdestillieren ließen (s. Tab. 1). Vinylthioether, die bei Basenbehandlung von  $C_6H_5SCl$ -Addukten auftreten<sup>3)</sup>, waren nicht nachweisbar.

Überträgt man diese Arbeitsweise auf die endständigen Alkene **14**, dann ist eine Bildung von Isomergemischen **15** und **16** denkbar.

Die Umsetzungen der Alkene **14** mit  $C_6H_5SCl$  erfolgten wieder sehr glatt. Für die Thermolyse mußten die  $C_6H_5SCl$ -Addukte jedoch teilweise bis auf 200 °C erhitzt werden. Nach dieser Methode konnten die Allylthioether **15** und **16** über beide Reaktionsschritte in 62–79proz. Gesamtausbeuten synthetisiert werden (s. Tab. 1).



<b>14, 15, 16</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>14, 15, 16</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	H	<b>e</b>	CN	H
<b>b</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	<b>f</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	Cl	H
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>h</b>	OCH <sub>3</sub>	H



Tab. 1. Gesamtausbeuten, Pyrolysetemperaturen und Isomerenverhältnisse bei der Bildung der Allylthioether **9**, **11** und **15** + **16** durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCl-Addition an die Alkene **8**, **10** und **14** und anschließende thermische HCl-Eliminierung

Ausgangs- alken	% Ausb. an Allylthioether	Pyrolysetemp. (°C)	Isomeren- verhältnis <b>15:16</b>
<b>8a</b>	76 <b>9a</b>	130	
<b>8b</b>	72 <b>9b</b>	130	
<b>10a</b>	65 <b>11a</b>	140	
<b>10b</b>	69 <b>11b</b>	140	
<b>14a</b>	71	120	11:89
<b>14b</b>	68	160	37:63
<b>14c</b>	63	150	21:79
<b>14d</b>	70	160	22:78
<b>14e</b>	79	200	>98
<b>14f</b>	67	200	20:80
<b>14g</b>	69	200	>98
<b>14h</b>	62	200	>98

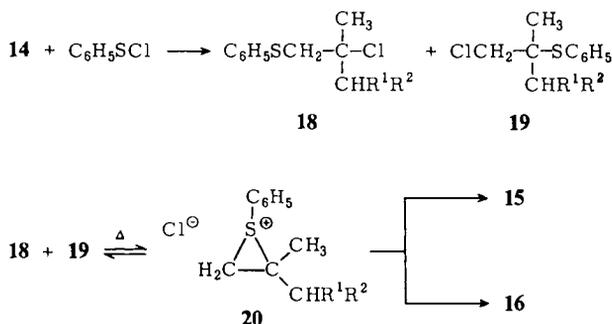
Interessanterweise entstanden mit nur einer Ausnahme (R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>, **14h**) bevorzugt die höher substituierten Alkene **16** (s. Tab. 1). Dabei wird der Reaktionsweg **14** → **16** sowohl von elektronenspendenden als auch von elektronenziehenden Substituenten favorisiert. Vermutlich macht sich schon im Übergangszustand dieser Saytzeff-Eliminierung die größere Stabilität der höher substituierten Alkene **16**<sup>7)</sup> bemerkbar. Stark elektronenanziehende Substituenten R<sup>1</sup> = Cl oder CN lenken die Eliminierung völlig auf eine Seite. Hier spielt wohl zusätzlich noch der Substituenteneinfluss auf die Acidität am α-Kohlenstoffatom eine Rolle.

Beim abweichenden Verhalten des Alkens **14h** (R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub>) liefern C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCl-Addition und anschließende HCl-Eliminierung ausschließlich das Alken **15h**, das Produkt

der Hofmann-Eliminierung. Möglicherweise verhindert die mesomere elektronenspendende  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe die zur Bildung von **16h** notwendige Protonabspaltung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und erleichtert als Nachbargruppe die Deprotonierung von der Methylgruppe im Episulfonium-Ion **17**.

## B. Reaktionsgeschwindigkeiten

Um den Einfluß der Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auf die Geschwindigkeit der HCl-Eliminierung zu bestimmen, wurden durch Addition von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$  an Alkene **14** die Adukte **18** und **19** hergestellt und bei  $160^\circ\text{C}$  ohne Lösungsmittel thermolysiert.



Weil die Äquilibrierung  $\text{12} \rightleftharpoons \text{13}$  bzw.  $\text{18} \rightleftharpoons \text{19}$  erheblich rascher ablief als die Eliminierung, erfolgte die HCl-Abspaltung aus Gemischen, in denen die Markownikoff-Addukte **12** und **18** weit überwogen<sup>3,6)</sup>. Das bei der Thermolyse gebildete HCl wurde ständig abgezogen, ohne daß die entstehenden Allylthioether **15** und **16** mit abdestillierten. Zur quantitativen Bestimmung der Ausgangssubstanzen und der Reaktionsprodukte gab man nach der Thermolyse Nitromethan als Standard zu und analysierte das Gemisch NMR-spektroskopisch. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der nach erster Ordnung ablaufenden HCl-Eliminierungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion  $k_G$  und partielle Geschwindigkeitskonstanten pro C-H der Hofmann-Eliminierung  $k_H$  bzw. der Saytzeff-Eliminierung  $k_S$  bei der Thermolyse der  $\beta$ -Chlorthioether **12** + **13** und **18** + **19** bei  $160^\circ\text{C}$  ohne Lösungsmittel

$\beta$ -Chlorthioether	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$10^5 \cdot k_G^{\text{a)}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^5 \cdot k_H^{\text{a)}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$10^5 \cdot k_S^{\text{a)}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
<b>12</b> + <b>13</b>	H	H	12	2.0	
<b>18a</b> + <b>19a</b>	$\text{CH}_3$	H	61	2.3	27
<b>18c</b> + <b>19c</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	86	5.9	68
<b>18e</b> + <b>19e</b>	CN	H	18	<0.1	9.0
<b>18g</b> + <b>19g</b>	Cl	H	1.1	<0.01	0.55
<b>18h</b> + <b>19h</b>	$\text{OCH}_3$	H	6.3	2.1	<0.02

a) Mittlerer Fehler  $\pm 20\%$ .

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 2) mit dem Hofmann- zu Saytzeff-Verhältnis der Produkte (s. Tab. 1) zeigt, daß keine Beziehung zwischen der Reaktivität und der Selektivität der Eliminierungsreaktion besteht. Dies ist ein weiterer Hinweis für das Auftreten von Episulfonium-Ionen **20** bei der Synthese der Allylthioether **15** und **16** aus den  $\beta$ -Chlorthioethern **18** und **19**, weil Bildung und Reaktion der Episulfonium-Ionen von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  in unterschiedlicher Weise beeinflußt werden.

Die Hofmann-Eliminierung aus dem Episulfonium-Ion (**20**  $\rightleftharpoons$  **15**) sollte nur wenig von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  abhängig sein. Die drastische Abnahme der  $k_H$ -Werte um über 2 Zehnerpotenzen, wenn von  $R^1 = H$  oder  $CH_3$  zu  $R^1 = CN$  oder  $Cl$  übergegangen wird (s. Tab. 2), zeigt damit die Verlangsamung der Kationenbildung (**18** + **19**  $\rightarrow$  **20**) durch elektronenziehende Gruppen. Die CN- und Cl-Substituenten begünstigen jedoch die Protonenabspaltung vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, so daß ausschließlich die Saytzeff-Produkte entstehen (s. Tab. 1).

Erstaunlich groß ist die Geschwindigkeit der Hofmann-Eliminierung  $k_H$  der  $CH_3O$ -substituierten  $\beta$ -Chlorthioether **18h** + **19h** (s. Tab. 2). Augenscheinlich wird die Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit des Episulfonium-Ions durch die induktiv elektronenziehende  $CH_3O$ -Gruppe weitgehend kompensiert von dem  $CH_3O$ -Nachbargruppeneffekt bei der Protonenabspaltung im Episulfonium-Ion **17**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1H$ -NMR: Varian EM-360, Varian XL-100 ( $CDCl_3$  als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard).

### A. Synthese der Allylthioether **9**, **11** und **15** + **16**

*Allgemeine Reaktionsbedingungen:* 4.35 g (30 mmol) Benzolsulfonylchlorid<sup>8)</sup> und 30 mmol der Alkene **8** bzw. **10** oder **14** wurden in je 10 ml Methylenechlorid gelöst und bei  $-20^\circ C$  vereinigt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (1–2 h) destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und unterwarf den Rückstand bei  $120-200^\circ C$  der HCl-Eliminierung (s. Tab. 1). Erfolgte die HCl-Abspaltung zwischen  $120$  und  $160^\circ C$ , dann wurden die Produkte schon während der Pyrolyse abdestilliert. Waren Reaktionstemperaturen von  $200^\circ C$  notwendig (s. Tab. 1), so erhitze man die Addukte vor der Destillation 3–6 h auf  $200^\circ C$ . Die Allylthioether **9**, **11** und **15** + **16** entstanden in 62–79proz. Ausbeuten (s. Tab. 1). Die physikalischen Daten und Elementaranalysen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

### B. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

1. *Synthese der  $\beta$ -Chlorthioether **12** + **13** und **18** + **19**:* Wie unter A beschrieben, wurden die Alkene **8a** bzw. **14a**, **c**, **e**, **g** und **h** mit  $C_6H_5SCl$  in Methylenechlorid umgesetzt. Nach Beendigung der Addition lieferte vorsichtige Destillation die Gemische analysenreiner Addukte **12** + **13** bzw. **18** + **19**, in denen die Markownikoff-Isomeren **12** bzw. **18** zu mindestens 85% überwogen. Auf die Ausbeutebestimmung wurde verzichtet, weil bei längerer Destillation teilweise HCl-Eliminierung einsetzte. Die physikalischen und analytischen Daten der erstmals hergestellten Produktgemische sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Siedepunkte, <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ) und Elementaranalysen der Allylthioether **9**, **11** und **15** + **16**

Verb.		Sdp. (°C)/Torr	<sup>1</sup> H-NMR SCH <sub>2</sub> = CHR	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<b>9a</b>	2-Methyl-3-phenylthio-1-propen	100 – 101/15	s 3.48 s 4.80	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S (164.3)	Ber. 73.11 Gef. 73.35	7.36 7.52	
<b>9b</b>	3,3-Dimethyl-2-[(phenylthio)methyl]-1-buten	95 – 98/(0.5 <sup>a</sup> )	s 3.60	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> S (206.4)	Ber. 75.67 Gef. 75.85	8.79 8.90	
<b>11a</b>	1-[(Phenylthio)methyl]-1-cyclopenten	91 – 93/0.8	s 3.51	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S (190.3)	Ber. 74.73 Gef. 74.89	7.41 7.45	
<b>11b</b>	1-[(Phenylthio)methyl]-1-cyclohexen	135/(0.8 <sup>a</sup> )	s 3.42	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> S (204.3)	Ber. 76.41 Gef. 76.65	7.89 8.02	
<b>15a</b>	2-[(Phenylthio)methyl]-1-buten	76 – 78/(0.4 <sup>b</sup> )	s 3.50	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> S (178.3)	Ber. 74.10 Gef. 73.90	7.91 7.99	
<b>16a</b>	2-[(Phenylthio)methyl]-2-buten		s 3.41 q 5.30	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> S (206.4)	Ber. 75.67 Gef. 75.51	8.79 8.59	
<b>15b</b>	2-[(Phenylthio)methyl]-1-hexen	98 – 100/(0.5 <sup>a,b</sup> )	s 3.45 s 4.82				
<b>16b</b>	2-[(Phenylthio)methyl]-2-hexen		s 3.50 t 5.18				
<b>15c</b>	3-Methyl-2-[(phenylthio)methyl]-1-buten	140 – 142/(15 <sup>b</sup> )	s 3.43 s 4.80	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> S (192.3)	Ber. 74.94 Gef. 74.98	8.39 8.51	
<b>16c</b>	3-Methyl-2-[(phenylthio)methyl]-2-buten		s 3.43				
<b>15d</b>	3-Phenyl-2-[(phenylthio)methyl]-1-propen	133 – 135/(0.5 <sup>a,b</sup> )	s 3.43 s 4.76 s 4.84	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S (240.4)	Ber. 79.95 Gef. 79.71	6.70 6.76	
<b>16d</b>	1-Phenyl-2-[(phenylthio)methyl]-1-propen		s 3.50 s 6.09 s 3.62 s 6.31				
<b>16e</b>	3-Methyl-4-phenylthio-2-butenitril	120 – 121/0.6	s 3.40 s 4.93 s 3.65	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NS (189.3)	Ber. 69.80 Gef. 70.10	5.86 5.81	7.40 7.32
<b>15f</b>	3-Methylen-4-(phenylthio)butensäure-ethylester	120/(0.8 <sup>a,b</sup> )	d 3.68 d 4.95	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S (236.3)	Ber. 66.07 Gef. 65.90	6.82 6.72	
<b>16f</b>	3-Methyl-4-phenylthio-2-butenensäure-ethylester		d 3.53 m 5.68 d 4.18				
<b>16h</b>	1-Methoxy-2-methyl-3-phenylthio-1-propen	83 – 85/0.15	s 3.60 s 5.10	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> OS (194.3)	Ber. 68.00 Gef. 67.78	7.26 7.35	

a) Badtemp. – b) Isomerenmische aus **15** + **16**.

Tab. 4. Siedepunkte und Elementaranalysen der Gemische aus  $\beta$ -Chlorthioethern **18** + **19**

Verb.		Sdp. (°C Badtemp.)/ Torr	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
				C	H
<b>18 a + 19 a</b>	2-Chlor-2-methyl- 1-(phenylthio)butan + 1-Chlor-2-methyl- 2-(phenylthio)butan	60 – 65/0.1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClS (214.8)	Ber. 61.52 Gef. 61.36	7.04 7.00
<b>18 c</b>	2-Chlor-2,3-dimethyl- 1-(phenylthio)butan	60/0.15	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClS (228.8)	Ber. 62.99 Gef. 62.74	7.48 7.42
<b>18 e + 19 e</b>	3-Chlor-3-methyl- 4-(phenylthio)butannitril + 4-Chlor-3-methyl- 3-(phenylthio)butannitril	65/0.01	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClNS (225.7)	Ber. 58.53 Gef. 58.88	5.36 <sup>a)</sup> 5.24
<b>18 g + 19 g</b>	1,2-Dichlor-2-methyl- 3-(phenylthio)propan + 1,3-Dichlor-2-methyl- 2-(phenylthio)propan	105 – 110/0.1	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> S (235.2)	Ber. 51.07 Gef. 51.05	5.14 5.25
<b>18 h + 19 h</b>	2-Chlor-1-methoxy-2-methyl- 3-(phenylthio)propan + 1-Chlor-3-methoxy-2-methyl- 2-(phenylthio)propan	110/0.15	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClOS (230.8)	Ber. 57.26 Gef. 56.93	6.55 6.55

a) Ber. N 6.21 Gef. N 6.14.

2. *Kinetische Experimente*: Die analysenreinen Isomergemische **12** + **13** bzw. **18** + **19** wurden in NMR-Röhrchen eingewogen und auf 160 °C thermostatisiert. Es war zweckmäßig, das bei der Reaktion entstehende HCl ständig abzuziehen. Nach bestimmten Zeiten wurden die Proben abgeschreckt, mit 3 – 10 mg Nitromethan als Standard versetzt und die Menge des entstandenen Allylthioethers NMR-spektroskopisch bestimmt. Nach vollständiger Thermolyse der  $\beta$ -Chlorthioether waren zu 85 – 95% die Allylthioether entstanden. Diese Mengen wurden jeweils als Endwerte eingesetzt. Die nicht quantitativen Ausbeuten beruhen möglicherweise auf einer langsamen Zersetzung der Allylthioether. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden jeweils 5 – 8 Proben entnommen. Die nach erster Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

- <sup>1)</sup> K. T. Burgoine, S. G. Davis, M. J. Peagram und G. H. Whitman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2629; B. Giese und C. Daub, Chem. Ber. **110**, 1101 (1977).
- <sup>2)</sup> Y. Masaki, K. Hashimoto und K. Kaj, Tetrahedron Lett. **1978**, 4539.
- <sup>3)</sup> B. Giese und S. Lachhein, Chem. Ber. **112**, 2503 (1979); P. B. Hopkins und P. L. Fuchs, J. Org. Chem. **43**, 1208 (1978).
- <sup>4)</sup> H. L. Goering und K. L. Howe, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6542 (1957).
- <sup>5)</sup> B. M. Trost, K. Hiroi und S. Kurozum, J. Am. Chem. Soc. **97**, 483 (1975); P. Brownbridge und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1131; S. Warren, Acc. Chem. Res. **11**, 401 (1978).
- <sup>6)</sup> W. H. Mueller und P. E. Butler, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2075 (1968); W. H. Mueller, Angew. Chem. **81**, 475 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 482 (1969); W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov und M. Z. Krimmer, Acc. Chem. Res. **12**, 282 (1979).
- <sup>7)</sup> J. Hine und N. W. Flachskam, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1179 (1973).
- <sup>8)</sup> H. Lecher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 409 (1925).

[17/81]