

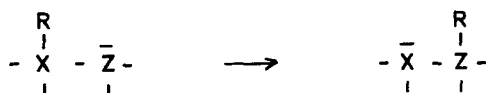
HINWEISE AUF DEN RADIKALISCHEN ABLAUF DER 1,2-BENZYL-WANDERUNG BEI DER UMLAGERUNG VON METHYL-BENZYL-PHENACYL-SULFONIUM-YLIDEN

U. Schöllkopf, G. Ostermann und J. Schossig

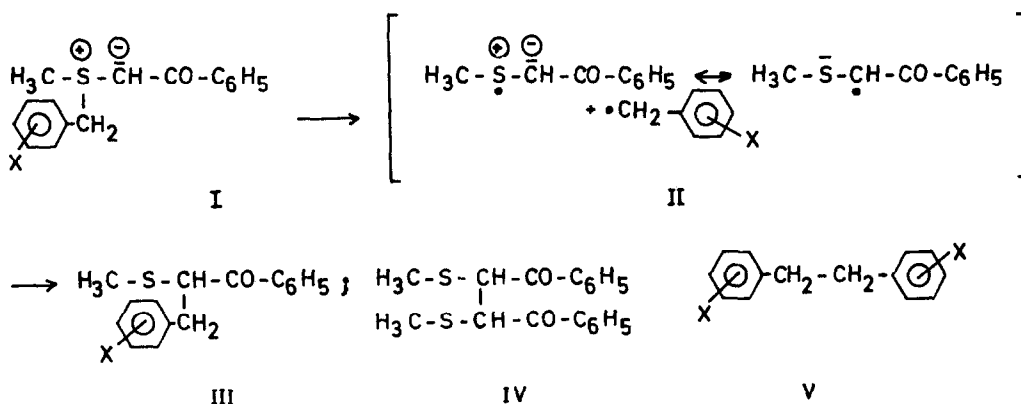
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Received in Germany 21 May 1969; received in UK for publication 4 June 1969)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen (1) über den Mechanismus der 1,2-Wanderungen zum Atom mit freiem Elektronenpaar (lone pair rearrangements)



interessiert uns der Mechanismus der Benzylverschiebung bei der Umwandlung von Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-Yliden (I) zu 2-Methylmercapto-1,3-diphenylpropanonen-(1) (III). Ausgehend von den reinen Yliden verläuft diese Umlagerung in aprotischen Solventien wie Tetrahydrofuran, Benzol oder Chloroform in Ausbeuten bis zu 80 %<sup>+</sup>. Als Nebenprodukte lassen sich 2,3-Dimethylmercapto-1,4-diphenyl-butadion-(1,4) (IV) sowie Dibenzyle(V) isolieren.



+ ) Demgegenüber entsteht bei der Umsetzung von Methyl-benzyl-phenacyl-sulfonium-Halogeniden mit Natriummethylat in Methanol entgegen früheren Literaturangaben (5) 3-Methylmercapto-1,3-diphenylpropanon-(1) (6)

Aufgrund früherer Befunde bei der Wittig-Umlagerung (2), der Meisenheimer-Umlagerung (3) und der Stevens-Umlagerung (4) durfte ein einstufiger Verlauf mit dreigliedrigem Übergangszustand ( $S_{N1}$ ) von vornherein als unwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Es galt daher, zwischen einem ionischen und einem radikalischen Spaltungs-Rekombinationsmechanismus zu unterscheiden. Da sich bei der Aufklärung der Meisenheimer-Umlagerung das kinetische Kriterium gut bewährt hatte (3), prüften wir zunächst auch hier, wie Substituenten im wandernden Rest die Umlagerungstendenz beeinflussen.

In Tab. 1 sind die UV-spektroskopisch ermittelten  $k_{rel}$ -Werte der Umlagerung (I)→(III), sowie die Aktivierungsparameter zusammengestellt. Bis zu einem Umsatz von 80 % ließen sich die Daten zufriedenstellend nach 1. Ordnung auswerten.

Leider gelang es nicht, Ylide mit z.B. p-Nitro- oder p-Methoxygruppen zu präparieren. Im ersteren Falle isolierte man bei den Deprotonierungs-Versuchen des Sulfoniumsalzes unmittelbar das Umlagerungsprodukt (III).

Tab. 1:  $k_{rel}$ -Werte und Aktivierungsparameter der Umlagerung(I)→(III) (in THF)

Substituent	$k_{rel}(40^{\circ}C)$	$\Delta H^*(Kcal/Mol)$	$\Delta S_{40}^{\circ}$ (E.E.)
H	1	28	+10
p-CH <sub>3</sub>	0,9	31	+19
p-Cl	2,7	28	+11
p-Br	1,7	28	+ 9
m-F	1,4	27	+ 6
m-Cl	1,5	28	+10

Die  $k_{rel}$ -Werte gehorchen lediglich einer Hammett-Beziehung mit  $\rho \approx 0,42$ . Der geringe Substituenteneinfluß ist u.E. am besten mit einer (geschwindigkeitsbestimmenden) Homolyse der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung vereinbar, wobei ein Radikal-Paar (II) entsteht, daß zu dem Produkt (III) rekombiniert. - Mit dieser Vorstellung läßt sich auch das Auftreten der Nebenprodukte (IV) und (V) zwang-

los interpretieren: Der größte Teil der Radikale vereinigt sich zwar "intramolekular" in einer Käfig-Rekombination, doch brechen einige Radikale aus ihrer gemeinsamen Solvenshülle aus und kombinieren "intermolekular" (außer zu III) auch zu (IV) und (V).

Beweisend für die "radikalische" Bildungsweise von (III) ist schließlich, daß das Produkt bei der NMR-Resonanz das CIDNP-Raser-Phänomen (7) zeigt (vgl. Bild).

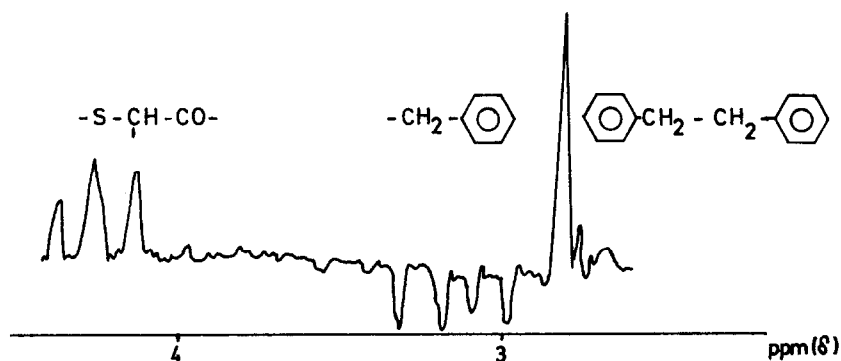


Bild: CIDNP-Raser-Spektrum der Methin- und Methylenprotonen (ABX) des durch (I)  $\rightarrow$  (III) gebildeten (III) ( $X=H$ ,  $90^\circ$ ,  $CDCl_3$ )<sup>+</sup>

Wie früher berichtet (3) halten wir auch für die Stevens-Isomerisierung einen radikalischen Umlagerungsmechanismus für wahrscheinlich. Diese Vorstellung, die wir gegenwärtig kinetisch und mit Hilfe der CIDNP-Raser-Spektroskopie überprüfen, wird durch die vorliegenden Ergebnisse gestützt.

+) Die  $< 3 \delta$  liegenden Signale des AB-Teils sind durch die Absorptionen der Methylenprotonen des Dibenzyls verdeckt.

- 1) U. Schöllkopf, Chemisch Weekblad 1968, Heft 8, 26.
- 2) H. Schäfer, U. Schöllkopf und D. Walter, Tetrahedron Letters, 1968, 2809 dort frühere Lit.; P.T. Lansbury, V.A. Pattison, J.D. Sidler und J.B. Bieber, J. Amer. chem. Soc. 88, 78 (1966), dort frühere Lit..
- 3) U. Schöllkopf, U. Ludwig, M. Patsch und W. Franken, Liebigs Ann. Chem. 703, 77 (1967); U. Schöllkopf und U. Ludwig, Chem. Ber. 101, 2224 (1968).
- 4) E.F. Jenny und J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962).  
E.F. Jenny und A. Melzer, Tetrahedron Letters (London) 1966, 3507.
- 5) T. Thomson und T.S. Stevens, J. chem. Soc. 1932, 69; H. Böhme und W. Krause Chem. Ber. 82, 426 (1949); F. Krollpfeiffer und H. Hartmann, Chem. Ber. 83, 90 (1950).
- 6) E.B. Ruiz, Acta Salmanticensia, Ser. Ciencia., 2, No. 7 (1958), C.A. 54, 7623h (1960); J. Schossig, Dissertation Universität Göttingen 1968; K.W. Ratts und A.N. Yao, J. org. Chemistry 33, 70 (1968); J.E. Baldwin, R.E. Hackler und D.P. Kelly, Chem. Comm. 1968, 538.
- 7) J. Bargon, H. Fischer und U. Johnsen, Z. Naturforsch., 22a, 1551 (1967); J. Bargon und H. Fischer, ebenda 22a, 1556 (1967); H.R. Ward und R.G. Lawler, J. Amer. chem. Soc. 89, 5518 (1967); R.G. Lawler, ebenda, 5519 (1967); A.R. Lepley, ebenda 91, 749 (1969).