

DIE STEVENSUMLAGERUNG VON SUCCINIMIDOSULFONIUMSALZEN ¹⁾

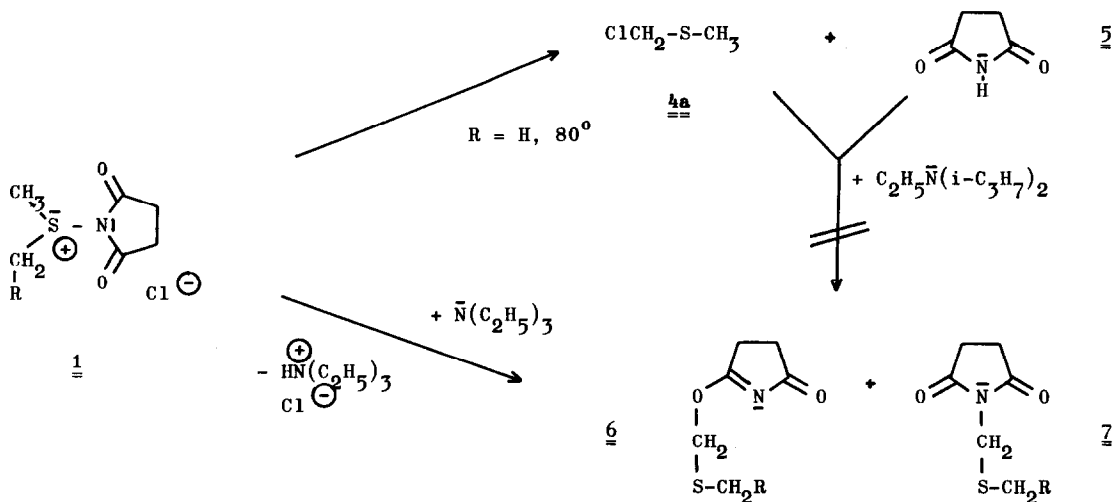
E. Vilsmaier, K.H. Dittrich und W. Sprügel

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

(Received in Germany 4 August 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

Succinimido-dimethyl-sulfoniumchlorid (1a), das aus N-Chlorsuccinimid (2) und Dimethylsulfid (3a) zugänglich ist, zerfällt beim Erwärmen in Chlormethyl-methyl-sulfid (4a) und Succinimid (5) ²⁾. Diese Umsetzung entspricht dem Reaktionstyp der "Pummerer-Umlagerung" von Acyloxy-sulfoniumsalzen ³⁾. Eine echte Umlagerung der Imidosulfoniumsalze 1 wird durch tertiäre Amine wie z.B. Triäthylamin induziert. Ein äquimolares Gemisch aus 1a und Triäthylamin in Dichlormethan bei 0° ergibt neben Triäthylaminhydrochlorid in 95%-iger Ausbeute Methylthiomethyl-succinimid. 93% davon bestehen aus O-alkyliertem Succinimid 6a, 7% sind N-alkyliertes Succinimid 7a.



Unter den angewandten Reaktionsbedingungen führen die Komponenten Succinimid (5), Chlor-methyl-methyl-sulfid (4a) und Äthyl-diisopropylamin zu keiner Alkylierung des Succinimids. Somit können 6a und 7a nicht über die Zwischenstufe des α -Chlorsulfids 4 sondern nur über eine Wanderung des Succinimidrestes vom Schwefel zum α -Kohlenstoffatom entstanden sein. Deshalb muß diese Reaktion als eine Stevens-Umlagerung eines Azasulfoniumsalzes betrachtet werden.

Methyl-alkyl-sulfide als Schwefelkomponente in 1 führen in dieser Reaktion spezifisch zu einer Wanderung des Succinimidrestes zur Methylgruppe. Die zu 6 / 7 isomeren Produkte aus einer Substitution eines Methylenwasserstoffs in 1 konnten auch durch NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung (1b-d, $(C_2H_5)_3N$, CD_2Cl_2 als Lösungsmittel, -20^0) nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeuten, die Isomerenzusammensetzung und die H-NMR-Spektren von 6 und 7 sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I : Alkylthiomethylierte Succinimide 6 und 7 aus Methyl-alkylsulfiden 3a-d, N-Chlorsuccinimid (2) und Triäthylamin.

R	Gesamtausb. (%) <u>6</u> und <u>7</u> *)	Isomerenverh. <u>6</u> : <u>7</u>	H-NMR-Spektren **)	
			<u>6</u>	<u>7</u>
a H	95	93 : 7	2,3 (s, 3H), 2,7 (A ₂ B ₂ , 4H), 5,5 (s, 2H)	2,2 (s, 3H), 2,7 (s, 4H), 4,5 (s, 2H)
b CH ₃	75	90 : 10	1,3 (t, 3H), 2,6 (m, 6H), 5,6 (s, 2H)	1,2 (t, 3H), 2,7 (s,m, 6H), 4,5 (s, 2H)
c CH ₂ -CH ₃	75	91 : 9	1,0 (t, 3H), 1,6 (m, 2H), 2,7 (m, 6H), 5,6 (s, 2H)	1,05 (t, 3H), 1,6 (m, 2H), 2,7 (s, 4H), 4,5 (s, 2H)
d CH(CH ₃) ₂	72	94 : 6	1,0 (d, 6H), 1,8 (m, 1H), 2,7 (m, 6H), 5,6 (s, 2H)	1,05 (d, 6H), 1,8 (m, 1H), 2,55 (d, 2H), 2,75 (s, 4H), 4,5 (s, 2H)

*) bezogen auf eingesetztes 2

**) δ -Werte, in $CDCl_3$ gemessen, Tetramethylsilan als innerer Standard

Im IR-Spektrum erscheint bei 6 die $\nu_{C=O}$ bei 1715 und 1740 cm^{-1} , die $\nu_{C=N}$ bei 1570 cm^{-1} ;

die $\nu_{C=O}$ von 7 tritt bei 1710 und 1780 cm^{-1} auf. Das 2-(Alkylthiomethoxy)-1-pyrrolin-5-on 6 lagert sich beim Erwärmen in das stabile N-Alkylierungsprodukt 7 um ⁵⁾. Beim Destillieren von 6 im Hochvakuum (100 - 120^o/0,1 Torr) erhält man die Verbindungen 7 isomerenfrei. Mit Säuren erfolgt eine Spaltung der Pyrrolinone 6. Carbonsäuren geben mit 6a bei 0^o neben Succinimid die Carbonsäure-methylthio-methyl-ester 8.

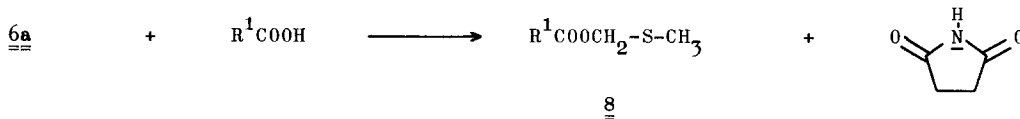
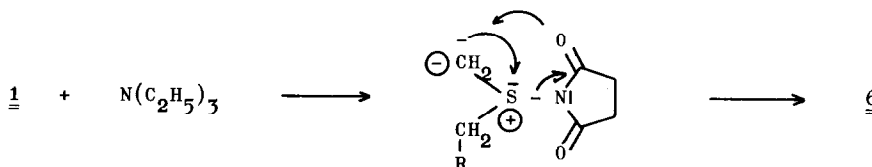


Tabelle II. Carbonsäure-methylthio-methyl-ester 8 aus 2-(Methylthiomethoxy)-1-pyrrolin-5-on (6a) und Carbonsäuren in n-Pentan.

<u>8</u>	R^1	Ausbeute (%) bez. auf <u>6a</u>	Sdp. °C/Torr	H-NMR-Spektrum (δ -Werte, CDCl_3 , TMS als Standard)
e	BrCH_2-	60	110 / 12	2,45 (s, 3H), 4,2 (s, 2H), 5,45 (s, 2H)
f	$\text{Cl}_2\text{CH}-$	53	103 / 12	2,4 (s, 3H), 5,45 (s, 2H), 6,3 (1H, s)
g	$\text{Cl}_3\text{C}-$	52	115 / 12	2,3 (s, 3H), 5,45 (s, 2H)

Die Stevens-Umlagerung der Verbindungen 1 mit zwei verschiedenen Alkylresten am Schwefelatom mit der extremen Bevorzugung der Substitution des Wasserstoffs der Methylgruppe gegenüber der Methylengruppe zeigt die Bildung eines Carbanions aus 1 und Triäthylamin. Wir nehmen an, daß das so entstehende Sulfuran über eine 2.3-sigmatrope Umlagerung spezifisch das O-alkylierte Succinimid gibt ⁶⁾.



Der genaue Reaktionsablauf und die Möglichkeit der O-Alkylierung von Säureamidfunktionen

in Heterocyclen durch diese Reaktionsfolge wird weiter untersucht.

Herrn Prof. Dr. H.J. Bestmann danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums und von Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Literatur:

- 1) Teil eines Referats auf der Chemiedozententagung in Stuttgart (4. 4. 74)
- 2) E. Vilsmaier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. 747, 151 (1971)
- 3) Bei der "Pummerer-Umlagerung" von Acyloxy-sulfoniumsalzen wandert nicht der Substituent vom Sulfonium-Schwefelatom sondern das Anion des Sulfoniumsalzes an das α -Kohlenstoffatom. G.A. Russell und G.J. Mikol, "The Pummerer and Polonovski Reactions" in Mechanisms of Molecular Migrations von B.S. Thyagarajan, Vol. 1, 157 Interscience Publishers, New York, 1968.
H. Kise, G.I. Whitfield und D. Swern (Tetrahedron Letters 4839, 1971) beschrieben eine Pummerer-Umlagerung von Sulfimiden durch die Reaktion mit Säurechloriden. Streng genommen (vgl. G.A. Russell und G.J. Mikol) konnte nicht bewiesen werden, ob hier eine Reaktion vom Typ der "Pummerer-Umlagerung" abläuft, wie sie z.B. der Bildung von α -Chlorsulfiden aus Succinimid-sulfoniumsalzen tatsächlich zugrunde liegt. ²⁾
- 4) Die Addukte aus Methyl-alkyl-sulfiden 1b-d sind zersetzlicher als das Imidosulfoniumsalz 1a. Sie lassen sich jedoch bei -20° mit primären und sekundären Aminen zu Aminosulfoniumsalzen umsetzen. Einfacher ist es, ein Gemisch aus Sulfid und Amin in Dichlormethan bei -20° mit einer Lösung von N-Chlorsuccinimid zu versetzen. (E. Vilsmaier, W. Sprügel und P. Claus, Veröffentlichung in Vorbereitung). Zur Stevensumlagerung wurden 1b-d in CH_2Cl_2 bei -20° 12 Std. mit Triäthylamin gerührt.
- 5) O-Alkylierungsprodukte des Succinimids wurden durch Umsetzung des Silbersalzes des Succinimids mit Alkyljodiden (W.J. Comstock und H.L. Wheeler, J.Amer.chem.Soc. 13, 520 (1891)) bzw. mit Chlorameisensäureester (G. Heller und P. Jacobsohn, Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 1107 (1921)) erhalten. Die so dargestellten Alkoxyprolinone erwiesen sich als sehr reaktiv.
- 6) Sigmatrope-2.3-Verschiebungen laufen bei hierfür geeigneten Schwefelyliden sehr leicht ab (A.R. Lepley und A.G. Giumanini, Stevens and Sommelet Rearrangements in Mechanisms of Molecular Migrations von B.S. Thyagarajan, Vol. 3, 297, Interscience Publishers, New York 1971, und hier zitierte Literatur). Mit einem zwischenzeitlich auftretenden Radikalpaar, wie es bei vielen Stevensumlagerungen nachgewiesen wurde (z.B. U. Schöllkopf, J. Schossig und G. Ostermann, Liebigs Ann. Chem. 737, 158 (1970)), läßt sich das selektive Auftreten von 6 schlecht erklären. Mit der Möglichkeit der Umlagerung von 1 in 6 und 7 über ein Ionenpaar befassen sich weitere Untersuchungen.