

DARSTELLUNG VON OLEFINEN DURCH [2, 3]-SIGMATROPE UMLAGERUNG

W. Kreiser und H. Wurziger

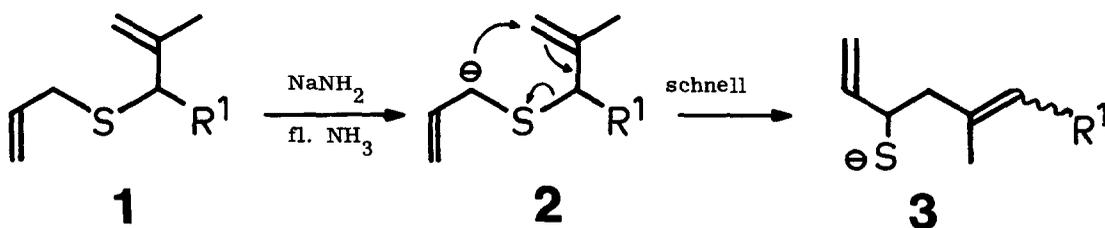
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

D-33 Braunschweig, Deutschland

(Received in Germany 21 February 1975, received in UK for publication 10 April 1975)

Im Rahmen von Arbeiten zur stereoselektiven Synthese von Polyolefinen untersuchten wir unter anderem, in Analogie zu Rautenstrauch¹⁾, die [2, 3]-sigmatrope Umlagerung der Anionen von Bis-allyl-thioäthern **1** und von Propargyl-allyl-thioäthern **6**.

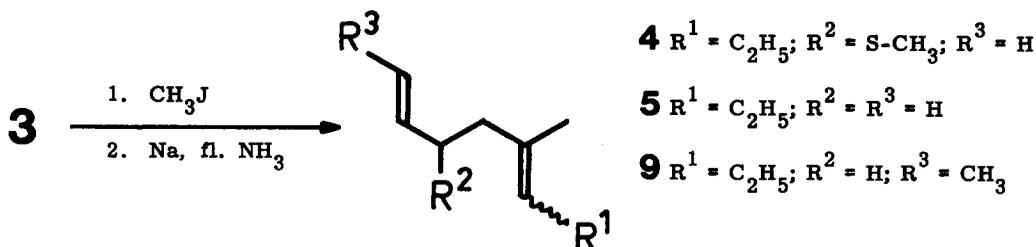
Wir fanden, daß solche Umlagerungen präparativ außerordentlich vorteilhaft mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak durchgeführt werden können, wobei zunächst die Thiolatanionen **3** der zugehörigen trisubstituierten Olefine resultieren. Diese lassen sich durch Alkylierung und nachfolgende Behandlung mit Natrium in flüssigem Ammoniak glatt in die schwefelfreien Grundkörper überführen.



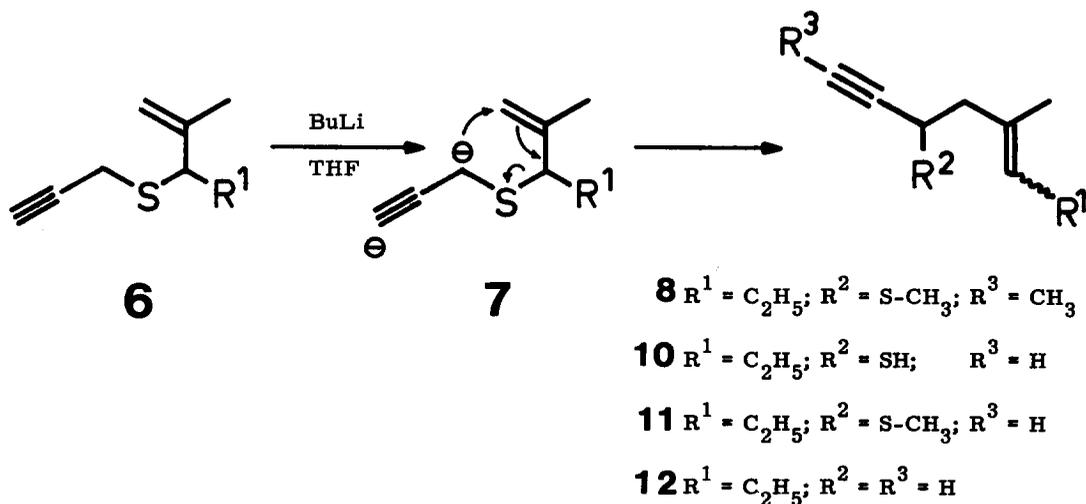
Für unsere Untersuchungen haben wir R¹ vielfältig variiert und erzielten durchweg ähnlich günstige Ergebnisse auch für Reste, die funktionelle Gruppen trugen. Da also die Methode von allgemeiner Anwendbarkeit ist, sei in dieser Darstellung R¹ auf den Äthylrest beschränkt.

Beim Tropfen des bisallylischen Sulfids **1** zu einer Lösung von 1 Äquivalent Natriumamid in flüssigem Ammoniak entsteht sofort das rotgefärbte α -Anion **2**, das sich in wenigen Sekunden zum farblosen **3** umlagert. - Auf dieser Stufe kann nach Aufarbeitung das zu **3** gehörige Thiol in quant. Menge isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Analyse erweist ein cis/trans-Verhältnis von 1 : 2 für die trisubstituierte Doppelbindung. - Durch direkte Zugabe von 1 Äquivalent Methyljodid in das Reaktionsgefäß ist der Thiomethyläther **4** erhältlich. In der Regel wird **4** nicht isoliert, sondern gleichfalls noch im selben Reaktionsgefäß durch Zugabe von überschüssigem Natriummetall entschweifelt. Auf diese Weise wird das Alken **5**

in mehr als 90% Ausbeute, bezogen auf das Bis-allylsulfid **1** zugänglich, wobei unter Verwendung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel die Anionbildung, die [2, 3]-sigmatrope Umlagerung, die Thioalkylierung sowie die Desulfurierung in einer einzigen Apparatur innerhalb weniger Stunden erfolgen. Das cis/trans-Verhältnis in **5** entspricht dem von **3**, nämlich 1 : 2.

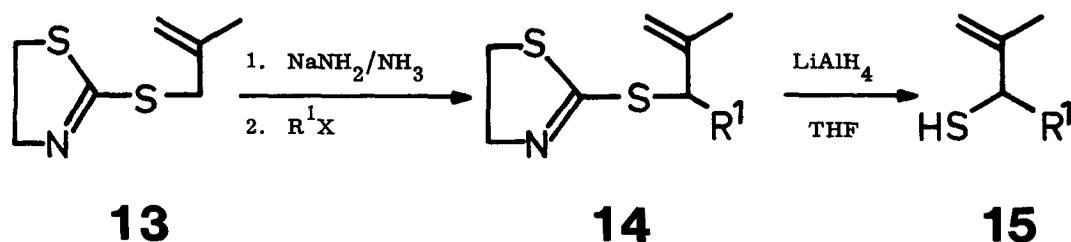


Ganz ähnlich können die Propargyl-allylsulfide **6** durch Behandlung mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium in absolutem Tetrahydrofuran bei -78° in die zugehörigen Dianionen ²⁾ **7** überführt werden. Das orangefarbene Dianion **7** ist allerdings unter den angegebenen Bedingungen stabil und lagert sich erst bei Zugabe eines Alkylierungsmittels - im hier beschriebenen Fall 2 Moläquivalente Methyljodid - um. Nach Aufarbeitung resultiert **8** mit 80% Ausbeute und in einem cis/trans-Verhältnis von 1 : 3. Unter der Einwirkung von Natriummetall in fl. Ammoniak liefern die geometrischen Isomeren **8** in hoher Ausbeute das schwefelfreie Dien **9**, wobei erwartungsgemäß die disubstituierte Doppelbindung ausschließlich in der trans-Konfiguration anfällt.



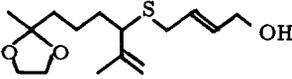
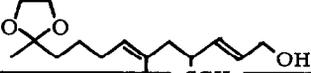
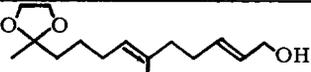
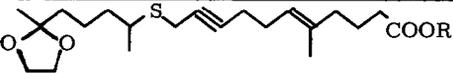
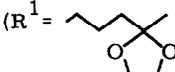
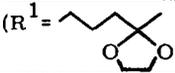
Setzt man **6** unter sonst gleichartigen Bedingungen in einem Tetrahydrofuran um, das nicht von Lithiumaluminiumhydrid abdestilliert wurde, sondern das man nur mit Kaliumhydroxid getrocknet hatte, so lagert sich das gebildete Dianion **7** auch ohne Zugabe von Alkylierungsmitteln um. Neben **10** erhält man auf diese Weise, wegen der durch Spuren von Wasser ermöglichten Isomerisierung³⁾, wechselnde Mengen der abgeleiteten Allene. Das Acetylen-thiol **10** läßt sich ohne Schwierigkeiten in wäßrigem Milieu mit Methyljodid ausschließlich am Schwefel alkylieren und aus dem gebildeten Produkt **11** kann der Schwefel erneut mit Natrium in fl. Ammoniak reaktiv eliminiert werden. Hierbei entsteht **12**, ohne daß die Dreifachbindung angegriffen wird. Es besteht somit durch Variation der Bedingungen die Möglichkeit, ausgehend von **6** wahlweise entweder zum Endacetylen **12** oder zum disubstituierten trans-Olefin **9** zu gelangen.

Für die Darstellung der umlagerungsfähigen Edukte **1** und **6** fanden wir in der C-C-Bindungsknüpfung von Hirai und Kishida^{4, 5)} eine vielseitig anwendbare Methode:



Auch hier werden die Ausbeuten wesentlich erhöht, wenn der erste Schritt in flüssigem Ammoniak ausgeführt wird. Das rötlich gefärbte α -Anion von **13** erbringt mit Äthylbromid **14**, welches in siedendem Tetrahydrofuran mit Lithiumaluminiumhydrid⁶⁾ zum freien Thiol **15** gespalten wird. Das rohe Mercaptan **15** läßt sich vorzüglich ohne weitere Aufarbeitung in ätherischer Lösung unter Verwendung von 1 Äquivalent wäßriger Natronlauge mit Allylbromid zu **1** und mit Propargylbromid zu **6** umsetzen.

Beispiele:

1 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	62 % Ausb., Kp.: $42^\circ/2\text{mm}$, $^1\text{HNMR}$: 0,93 (t; 3H), 1,70 (s; 3H), 4,7 - 6,1 (m; 3H).
	mit 90 % Ausb. aus <i>cis</i> - und <i>trans</i> -1-Chlor-4-acetoxybut-2-en gewonnen. $^1\text{HNMR}$: 1,22 (s; 3H), 1,72 (s; 3H), 3,87 (s; 4H), 4,06 (m; 2H), 5,5 (m; 2H).
4 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	81 % Ausb., Kp.: $43^\circ/0,6\text{ mm}$ $^1\text{HNMR}$: 0,94 (t; 3H), 1,58 (s; 3H), 1,90 (s; 3H), 5,03 (t; 1H), 4,7 - 5,9 (m; 3H).
	83 % Ausb., $^1\text{HNMR}$: 1,21 (s; 3H), 1,59 (s; 3H), 1,93 (s; 3H), 3,87 (s; 4H), 5,20 (t; 1H), 5,49 (m; 2H).
5 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	96 % Ausb., Kp.: 143° , $^1\text{HNMR}$: 0,95 (t; 3H), 1,55 (s; 3H), 5,07 (t; 1H).
	35 % Ausb., nach Chromat., $^1\text{HNMR}$: 1,18 (s; 3H), 1,56 (s; 3H), 3,89 (s; 4H), 5,06 (t; 1H), 5,5 (m; 2H).
6 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	43 % Ausb., Kp.: $75^\circ/14\text{ mm}$, $^1\text{HNMR}$: 0,93 (t; 3H), 4,80 (s; 1H).
	99 % Ausb., $^1\text{HNMR}$: 1,20 (s; 3H), 2,2 (m; 8H), 3,00 (s; 2H), 3,84 (s; 4H), 4,80 (s; 2H), 5,17 (t; 1H).
8 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	82 % Ausb., Kp.: $74 - 76^\circ/1\text{mm}$, $^1\text{HNMR}$: 0,92 (t; 3H), 1,59 (s; 3H), 2,06 (s; 3H), 5,16 (t; 1H).
9 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	80 % Ausb., $^1\text{HNMR}$: 0,92 (t; 3H), 1,58 (s; 6H), 5,09 (t; 1H), 5,37 (m; 2H).
14 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	80 % Ausb., Kp.: $101 - 103^\circ/1\text{mm}$, $^1\text{HNMR}$: 0,92 (t; 3H), 1,73 (s; 3H), 3,36 (t; 2H), 4,10 (t; 2H), 4,18 (t; 1H), 4,80 (s; 1H), 4,90 (s; 1H).
14 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	87 % Ausb., $^1\text{HNMR}$: 1,19 (s; 3H), 1,77 (s; 3H), 3,33 (t; 2H), 3,86 (s; 4H), 4,19 (t; 2H), 4,20 (t; 1H), 4,92 (s; 2H).
	37 % Ausb., Kp.: 131° , $^1\text{HNMR}$: 0,94 (t; 3H), 1,77 (s; 3H), 4,71 (m; 1H), 4,82 (m; 1H).
15 ($R^1 = \text{Äthyl}$):	90 % Ausb., Kp.: $130 - 135^\circ/5,5\text{mm}$, $^1\text{HNMR}$: 1,19 (s; 3H), 1,80 (s; 3H), 3,85 (s; 4H), 4,80 (2s; 2H).
	

= L I T E R A T U R =

- 1) V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 739 (1971).
- 2) R. W. Jemison, T. Laird und W. D. Ollis, *J. C. S. Chem. Comm.* **1972**, 556.
- 3) G. Pourcelot und P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 3016.
- 4) K. Hirai, H. Matsuda und Y. Kishida, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4359.
- 5) K. Hirai und Y. Kishida, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 2117.
- 6) C. Djerassi, M. Gorman, F. X. Markley und E. B. Oldenburg, *J. Amer. chem. Soc.*, **77**, 568 (1959).