

Darstellung und Umlagerung von Succinimidosulfonium-Salzen aus Sulfiden mit verminderter Nucleophilie

Elmar Vilsmaier^{1)*}, Jochen Schütz und Sonja Zimmerer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 14. September 1978

Zur Darstellung der Succinimidosulfonium-Salze **4** aus *N*-Chlorsuccinimid (**2**) und den Sulfiden **1b–g** ist die Zugabe von Antimonpentachlorid notwendig. Die Arylmethyl-Salze **4b–d** und das Methyl(methoxycarbonylmethyl)-Salz **4e** führen mit tert. Aminen zu den Imidaten **7b–e**. Bei den Allylsulfonium-Salzen **4f, g** sind nur die Produkte **6f, g** aus einer [1.2]-Umlagerung isolierbar. Durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie lässt sich die zusätzliche Entstehung eines Imidats **7f** aus **4f** nachweisen.

Formation and Rearrangement of Succinimidosulfonium Salts from Sulfides with Lower Nucleophilic Character

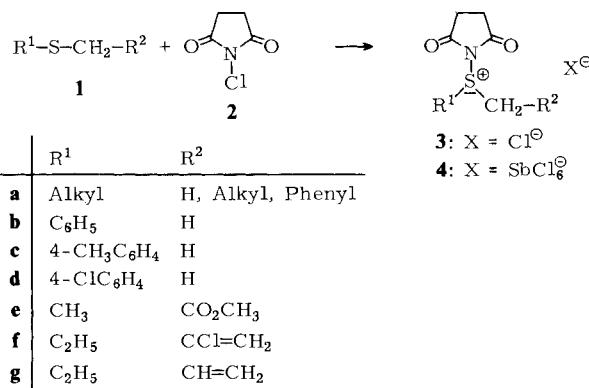
The presence of antimony pentachloride is necessary for the formation of succinimidosulfonium salts **4** from *N*-chlorosuccinimide (**2**) and the sulfides **1b–g**. The arylmethyl salts **4b–d** and the methyl(methoxycarbonylmethyl) salt **4e** react with tertiary amines to give the imidates **7b–e**. With the allylsulfonium salts **4f, g** only the products **6f, g** of an [1.2]-shift may be isolated. The additional formation of an imidate **7f** from **4f** is shown by low temperature ¹H NMR spectroscopy.

Succinimidosulfonium-Salze **3a** sind im allgemeinen aus *N*-Chlorsuccinimid (**2**) und Dialkylsulfiden **1a** (**a**: R¹, R² = Alkyl) bei tiefen Temperaturen zugänglich^{2–5}). Sulfide **1b–g** mit geringerer Nucleophilie im Vergleich zu **1a** geben unter diesen Bedingungen mit **2** keine Imidosulfonium-Salze.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist jedoch wegen der leichten thermischen Zersetzung von **3** zum Chlorsulfid **9** und Succinimid nicht möglich. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen Temperaturen und Lösungsmitteln gaben keine Hinweise auf eine Entstehung von **3b–g** aus **2** und **1b–g**: Neben noch vorhandenen Edukten **1b–g** und **2** treten lediglich die Signale aus den Zersetzungprodukten von **3b–g** auf. Succinimidosulfonium-Salze **3** mit einem Aryl⁶⁾, Allyl⁶⁾ oder 1-(2-Propanonyl)⁷⁾-Rest am Schwefel wurden als Zwischenstufen bei der Umsetzung von **1**, **2** und zugesetzten Nucleophilen ohne Nachweis postuliert. Offensichtlich wird durch das zugesetzte Nucleophil **3** schneller abgefangen als es zerfällt. Eine analoge Umsetzung von **1b–e**, **2** und tert. Amin gibt jedoch keine oder nur geringe Mengen von Umlagerungsprodukten **6** bzw. **7**.

Succinimidosulfonium-hexachloroantimonate

Gibt man jedoch zu einer Lösung von **1b–g** und **2** in Dichlormethan bei –40 °C eine äquimolare Menge Antimonpentachlorid, so erhält man beim Erwärmen auf Raumtemperatur die Succinimidosulfonium-Salze **4b–g**.

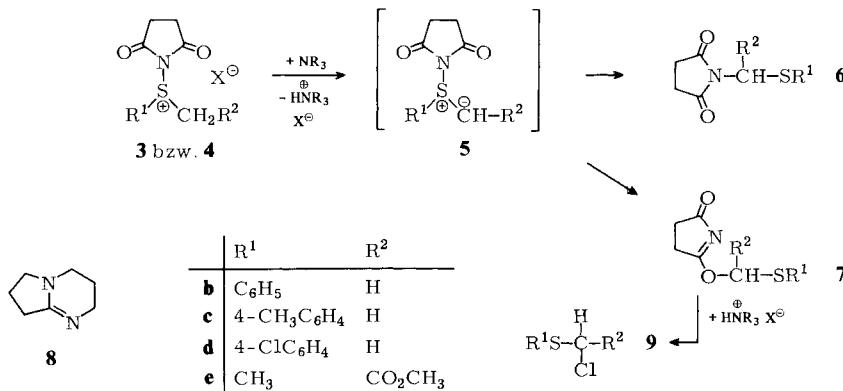


Die dargestellten Hexachloroantimonate **4b–g** sind wesentlich thermostabiler und weniger hydrolyseempfindlich als die Imidosulfoniumchloride **3a**. Charakteristisch für die Verbindungen **4b–g** sind im IR-Spektrum die Carbonylbande bei 1755 cm^{-1} und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Tieffeldverschiebung der α -Protonen der Sulfide **1b–g**.

Die Rolle des $SbCl_5$ bei der Bildung der Imidosulfonium-Salze **4b–g** ist nicht geklärt. Das $SbCl_5$ könnte über eine Aktivierung von **2** durch Komplexbildung⁸⁾ oder über ein Absangen von Cl^- und Verschieben eines Gleichgewichts **1** + **2** \rightleftharpoons **3** \rightarrow **4** wirken.

Umlagerung der Phenyl- bzw. (Methoxycarbonylmethyl)-imidosulfonium-Salze

Succinimidosulfoniumchloride **3** geben mit Triethylamin über eine Deprotonierung und anschließende Wanderung des Succinimids Imidate **7** bzw. *N*-alkylthioalkylierte Succinimide **6**^{5,9)}.

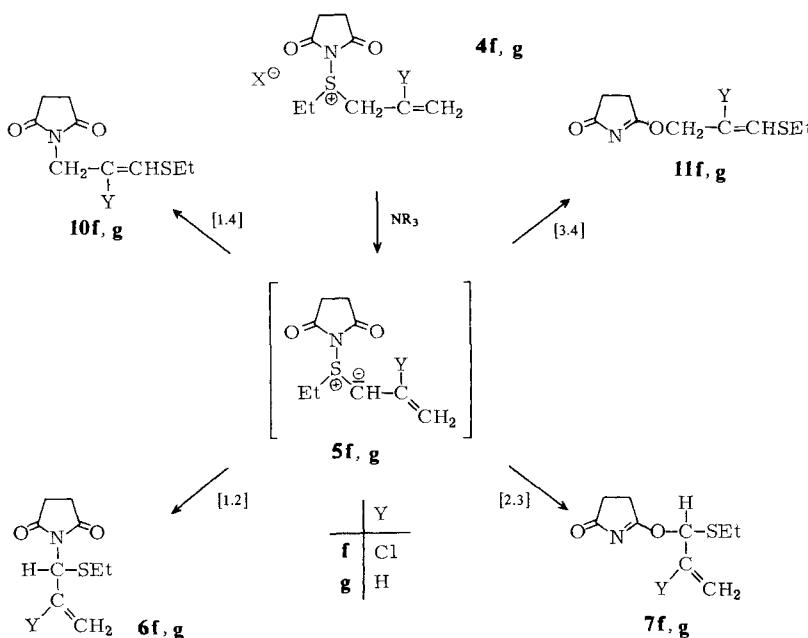


Setzt man in Dichlormethan bei -40°C **4b** mit Triethylamin um, so erhält man nach Aufarbeiten bei Raumtemperatur das Chlorsulfid **9b**. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergibt, daß **9b** ein Sekundärprodukt ist, das oberhalb von 0°C entsteht. Dabei wird das säureempfindliche Imidat **7** durch das Ammoniumhexachloroantimonat zu **9** gespalten (vgl. Lit. ^{9,10}).

Die Primärprodukte der Umlagerung von **4b–e** lassen sich erhalten, wenn das stärker basische 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (**8**) verwendet wird und das Ammoniumsalz unterhalb von 0°C entfernt wird. Die Umlagerung von **4b–e** ergibt ausschließlich die Imide **7**. Die Konstitutionszuordnung und die Unterscheidung von **6** erfolgt auf Grund der IR- und ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 1) sowie der Spaltung durch Säuren (vgl. Lit.^{9,10}).

Umlagerung der S-Allyl-succinimidosulfonium-Salze

Um eine ausschließliche Deprotonierung von **4** in der Allylgruppe zu erreichen, wurde als zweiter Substituent R¹ am Schwefel ein Ethylrest gewählt (vgl. Lit.⁵). Die so gebildeten Ylide **5f, g** haben neben der herkömmlichen [1.2]- bzw. [2.3]-Umlagerung (führt zu **6f, g** bzw. **7f, g**) auch die Möglichkeit einer [1.4]- und [3.4]-Wanderung (führt zu **10f, g** bzw. **11f, g**).



Die Umsetzung von **1f** mit **2** und Triethylamin in Dichlormethan bei –50°C ergibt nach Aufarbeiten in 54proz. Ausbeute eine Verbindung, der auf Grund der IR- und ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 3) die Konstitution **6f** zugeordnet wird. Als Nebenprodukt erhält man in 31proz. Ausb. ein Chlorsulfid, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum Verbindung **12f** darstellt. Analog entsteht **6g** aus **1g**, **2** und Triethylamin mit 33% Ausb.

Wegen der einfacheren ¹H-NMR-Spektren wurde zur Klärung des Reaktionsablaufs **4f** als Edukt gewählt.

Tab. 1. Imidate **7b–e** aus Succinimidosulfonium-hexachloroantimonaten **4b–e** und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (**8**)^{d)}

7	Ausb. (%)	IR(Nujol) (cm ⁻¹) C=O	IR(Nujol) (cm ⁻¹) C=N ^{a)}	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ		weitere Signale
				OCHS ^{b)}	CH ₂ CH ₂ ^{c)}	
b	72	1705	1570	5.8 (s, 2 H)	2.8 (m)	7.2–7.7 (m, 5 H)
c	60	1705	1560	5.8 (s, 2 H)	2.8 (m)	2.4 (s, 3 H), 7.1–7.6 (AA'BB', 4 H)
d	67	1700	1560	5.8 (s, 2 H)	2.8 (m)	7.2–7.7 (AA'BB', 4 H)
e	70	1705	1580	6.1 (s, 1 H)	2.5–3.0 (m)	2.25 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H)
			1750			

Die isomeren Verbindungen **6** zeigen folgende Unterschiede:

^{a)} Keine C=N-Bande.

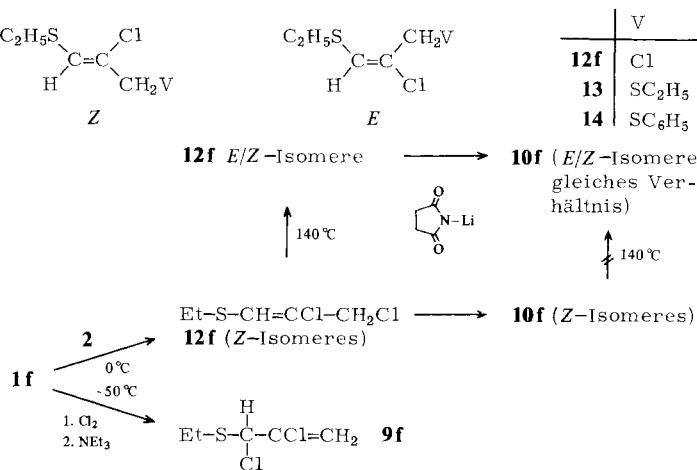
^{b)} Das entsprechende Signal ist ca. um 0.8–1 ppm bei höherem Feld zu erwarten^{5,9,10)}.

^{c)} Die Succinimid-H-Atome sind äquivalent, sie erscheinen als Singulett.

^{d)} Die Umsetzung von **4b–e** mit **8** im NMR-Röhrchen (CD₃CN) bei –40°C ergab, daß ausschließlich die Imidate **7b–e** entstanden sind. Die Umlagerung von **4e** führt somit nur zu einer Wanderung des Succinimids in die Methylengruppe.

Darstellung von Vergleichssubstanzen

Das Chlorsulfid **12f** wurde nach einer Analogvorschrift¹¹⁾ aus **2** und **1f** hergestellt. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen eindeutig, daß nicht **9f**, sondern ausschließlich **12f** entstanden ist. Beim Erwärmen auf 140°C entsteht aus dem isomerenfreien **12f** ein E/Z-Isomerengemisch.



Den 1-Phenylthio-3-chlorpropenen¹¹⁾ wurde ohne weitere Begründung die *trans*-Konfiguration zugeordnet. Da von **12f** aus **1f** und **2** ein E/Z-Isomerengemisch gewonnen werden konnte, wurde eine E/Z-Zuordnung versucht.

Das Isomerengemisch **12f** zeigte keinen signifikanten Nuclear-Overhauser-Effekt (vgl. Lit.¹²⁾, Einstrahlung im ¹H-NMR bei CH₂S; Beobachtung von CH₂Cl).

Bei einer Substitution des Allyl-Chlors in **12f** durch eine andere Gruppe V ist für das ¹H-NMR-Signal des Vinylprotons in der *E*-Form nur ein geringer, in der *Z*-Form jedoch ein stärkerer Ein-

Tab. 2. Konfigurationszuordnung von 12f

V	¹ H-NMR-Signale, δ , CDCl ₃ (s)			
	Isomeres der höheren Konzentration (3 Teile)	CH =	Isomeres der geringeren Konzentration (1 Teil)	CH =
12f	Cl	6.55	4.25	6.35
13	SCH ₂ CH ₃	6.30	3.45	6.25
14	SC ₆ H ₅	6.05	3.7	6.25
				3.9

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von Succinimido-chlorpropenyl-ethyl-sulfiden und Dichlorpropenyl-ethyl-sulfiden, δ -Werte

V	<chem>CC(C(=S)N1C=CC(Cl)=CC1)SC2=CC(Cl)=CC=C2</chem>									
	<chem>CC(C(=S)N1C=CC(Cl)=CC1)SC=C2C(Cl)=CC=C2</chem>					<chem>CC(C(=S)N1C=CC(Cl)=CC1)SC=C2C(Cl)=CC=C2</chem>				
H	1f	5.2 (s)	3.4 (s)	2.5 (q)	1.3 (t) ^a	—	—	—	—	—
Cl	9f	5.4 (d) ^e	5.7 (d) ^e	2.7 (q)	1.4 (t) ^a	12f	4.25 (s)	6.55 (s)	2.85 (q)	1.4 (t) ^a
		5.5 (s)					4.35 (s)	6.7 (s) ^b		
							4.35 (s)	6.35 (s)	2.85 (q)	1.4 (t) ^{a,c}
							4.35 (s)	6.55 (s)	2.85 (q)	1.4 (t) ^a
							4.30 (s)	6.65 (s) ^b	2.85 (q)	1.4 (t) ^a
							4.40 (s)	6.40 (s)	2.85 (q)	1.4 (t) ^{a,c}
							5.1 ^b)	6.7 ^b)	zu erwarten ^d	
	7f	5.7 (m)	6.6 (s) ^b)			11f				

^{a)} In CDCl₃. — ^{b)} In CD₃CN. — ^{c)} Zusätzliche Signale bei einem E/Z-Isomerengemisch. — ^{d)} Extrapolation nach ähnlichen Verbindungen; Differenz von OCH₂S zu NCH₂S bei Succinimiderivaten 0.8–1 ppm^{5,9}. — ^{e)} $J = 2$ Hz.

fluß zu erwarten. Ein Isomerengemisch **12f** (3:1) wurde mit Thiolaten zu **13** und **14** umgesetzt, ohne daß sich das Isomerenverhältnis ändert. Dabei zeigt sich (s. Tab. 2), daß beim Isomeren der geringeren Konzentration (1 Teil) die Lage des Vinylprotons im ¹H-NMR-Spektrum sich kaum ändert. Das Isomere der höheren Konzentration (3 Teile) zeigt einen starken Einfluß des Substituenten V; ihm ordnen wir die Z-Konfiguration zu. Dieses Z-Isomere entsteht spezifisch aus der Umsetzung von **1f** und **2**.

Das aus der Chlorierung von **1f** erwartete **9f** konnten wir bei -50°C aus **1f**, Cl₂ und Triethylamin herstellen¹³⁾; es zeigte sich, daß **9f** bereits bei -10°C in **12f** (Z-Isomeres) übergeht¹³⁾. Damit läuft auch die Umsetzung von **1f** mit **2** wahrscheinlich über **9f** zu **12f**.

Bei der Einwirkung von Lithiumsuccinimid auf **12f** entsteht ein Substitutionsprodukt, das durch die Formel **10f** wiederzugeben ist. **10f** besitzt von **6f** deutlich verschiedene ¹H-NMR-Daten (s. Tab. 3).

Isomerisiertes **12f** liefert mit Lithiumsuccinimid ein E/Z-Isomerengemisch von **10f** ohne Änderung des Isomerenverhältnisses. Somit ist das aus nicht isomerisiertem **12f** hergestellte **10f** sterisch einheitlich; im Gegensatz zu **12f** isomerisiert **10f** beim Erhitzen auf 140°C nicht.

¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung von **4f**

Verfolgt man die Umsetzung von **1f**, **2** und Triethylamin in CD₃CN ¹H-NMR-spektroskopisch, so kann man unter 0°C nur die Edukte und oberhalb von 0°C nur die Produkte **6f** und **12f** beobachten.

Das Sulfonium-hexachloroantimonat **4f** (Abb. 1, Spektrum A) setzt sich dagegen in CD₃CN bei -40°C mit Triethylamin sofort quantitativ um (Abb. 1, Spektrum B). Neben dem *N*-Alkylierungsprodukt **6f** (Reinsubstanz Spektrum D, Abb. 1) sind im Bereich von 3.5-7.5 ppm nur 2 Signale bei 6.6 und 5.5-5.8 ppm vorhanden. Beim Erwärmen auf 0°C verschwinden diese Signale, die neu erscheinenden Peaks gehören zum Chlorsulfid **12f** (Abb. 1, Spektrum C). Bei der Verwendung von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (**8**) anstelle von Triethylamin erfolgt bei 0°C neben einer Spaltung der instabilen Substanz zu **12f** auch eine Umwandlung in **6f** (relative Zunahme der Signale von **6f**). Alle Signale sind jedoch bei -40°C über längere Zeit in ihrer relativen Intensität konstant. Aus der ¹H-NMR-Signallage, der Umwandlung in **6f** und der Spaltung in **12f** ordnen wir der zweiten bei der Umlagerung von **4f** entstandenen Substanz die Imidatstruktur **7f** zu. Wegen der Isomerisierung bereits bei 0°C gelang es bisher nicht, **7f** rein zu isolieren. **6f** und **7f** entstehen im Verhältnis 1:2.

Das zu **7f** isomere Imidat **11f** sollte wie bei den entsprechenden Chloriden **12f/9f** wesentlich stabiler und damit auch nach dem Verschwinden von **7f** noch zu beobachten sein. Nach Vergleich mit den anderen *O*- und *N*-alkylierten Succinimiden sollten die Propenyl-H-Atome von **11f** im ¹H-NMR-Spektrum bei den in Tab. 3 angegebenen Werten erwartet werden.

Somit führt die Umlagerung des Sulfoniumsalzes **4f** über das Ylid **5f** nur zu **6f** und **7f**. Die Produkte **10f** und **11f** aus einer [1.4]- oder [3.4]-Verschiebung treten nicht auf; sie sind auch bei der Umlagerung von **4f** bei +65°C in Acetonitril nicht nachweisbar.

Bei den bisherigen mechanistischen Untersuchungen über die Wanderung von Acylamino-gruppen bei Sulfuran-Umlagerungen ließen sich nie Zwischenstufen aus einem zweistufigen Prozeß nachweisen¹⁴⁾. An der Umlagerung von **4f** über **5f** ist besonders das Ausbleiben einer

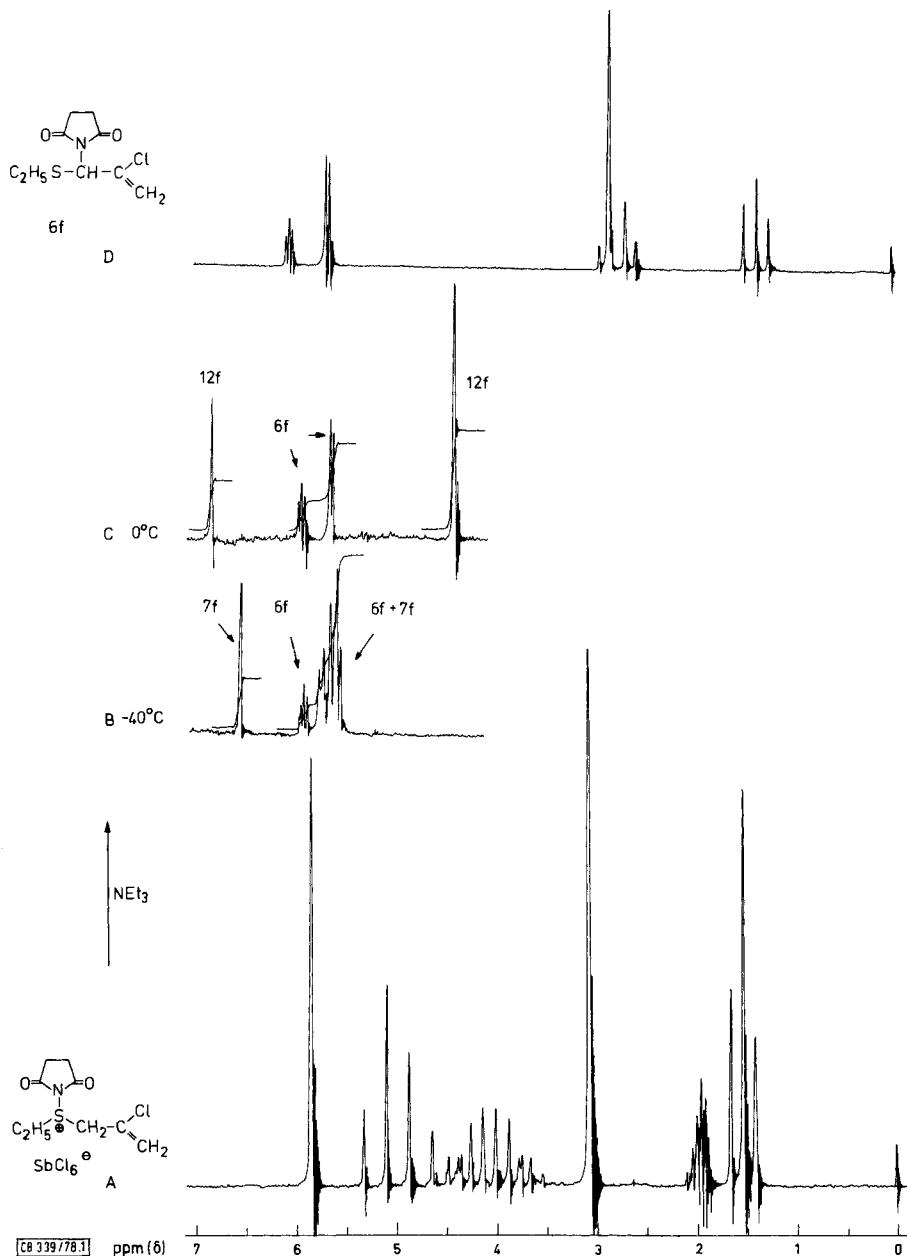
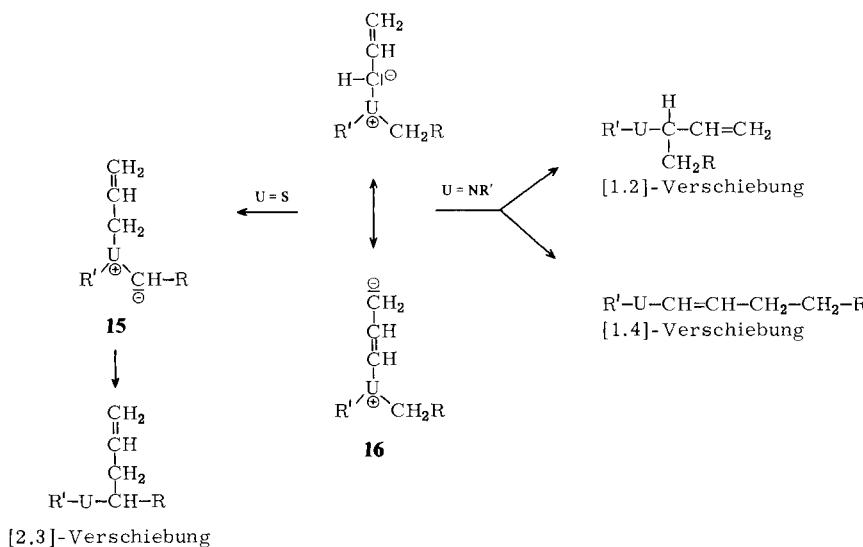


Abb. 1. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **4f** mit Triethylamin in CD_3CN

möglichen [1.4]-Verschiebung bemerkenswert. Stevens-Umlagerungen an Allyltrialkylammonium-Salzen geben neben der [1.2]- auch eine [1.4]-Umlagerung, deren Anteil meist überwiegt (Allyltriethylammoniumsalz und Natriumamid in flüss. NH_3 ; [1.2]:[1.4]-Umlagerung bei -33°C 1:1,

bei 0°C 1:2, bei +65°C 1:25)¹⁵⁾. Das Produktverhältnis ist die Folge des Temperatureinflusses auf eine Zwischenstufe mit einem ambidenten Teilchen; der Zweistufenprozeß wird allgemein mit dem Symmetrieverbot einer thermisch induzierten anionischen [1.2]-Umlagerung begründet. Allylsulfurane **16** weichen der [1.2]- und [1.4]-Verschiebung durch eine [2.3]-Umlagerung aus¹⁶⁾. Wegen der besseren Stabilisierung eines Schwefel-Ylids im Vergleich zu einem Stickstoff-Ylid ist hier eine Umylidierung von **16** in **15** möglich, das zur thermisch erlaubten signatropen [2.3]-Verschiebung befähigt ist.



Bei einem Sulfuran **5f** tritt die Umwandlung in ein isomeres Ylid (Ethylylid) nicht auf; es wandert ausschließlich der Succinimidrest. Damit sind bei **5f** analoge Verhältnisse wie bei den Allylaminom-Salzen gegeben.

Das Ausbleiben einer [1.4]-Umlagerung wird auf die Beteiligung des lone-pairs von der wandernden Gruppe zurückgeführt¹⁴⁾, wodurch das Symmetrieverbot einer normalen anionischen [1.2]-Verschiebung nicht mehr gilt¹⁷⁾.

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann, Erlangen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen sowie die Gewährung eines Stipendiums an S. Z. zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Umsetzung der Azasulfonium-Salze wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Stickstoff als Schutzgas in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. — Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JNM-C-60H und JNM-PMX 60 (Fa. Jeol, Japan); Tetramethylsilan als innerer Standard. — Massenspektren: Atlas CH-4-Spektrometer (Fa. Varian).

*Succinimidosulfonium-hexachloroantimonate **4b-g***

Allgemeine Vorschrift: Die Suspension von 2.67 g (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (**2**) in 20 ml Dichlormethan wird bei -40°C mit 20 mmol Sulfid (**1b**¹⁸⁾ 2.5 g; **1c**¹⁹⁾ 2.8 g; **1d**²⁰⁾ 3.2 g; **1e**²¹⁾ 2.4 g;

1f²²⁾ 2.7 g; **1g²³⁾** 2.0 g) versetzt. Anschließend werden innerhalb von 5 min 2.57 ml (20 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen, saugt das ausgefallene Produkt unter Stickstoff ab, wäscht mit wenig Dichlormethan nach und trocknet im Hochvakuum. Ist das Produkt gut in Dichlormethan löslich, läßt es sich durch Zugabe von Tetrachlormethan abscheiden. Zur weiteren Reinigung kann mit Dichlormethan/Pentan umgefällt werden. Ausbeuten, analytische und spektroskopische Daten s. Tab. 4.

*Umlagerung der Succinimidosulfonium-hexachloroantimonate **4b**–**e***

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Imide **7b**–**e**:* Eine Suspension von 10 mmol **4b**–**e** in 20 ml Dichlormethan wird bei –40°C unter Rühren langsam mit 1.18 ml (10 mmol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (**8**) versetzt. Man läßt innerhalb von 1 h auf –10°C erwärmen, kühl wieder auf –40°C ab und gibt langsam 40 ml Tetrachlormethan zu. Mit einer Tauchfritte wird bei tiefer Temperatur vom unlöslichen Ammoniumsalz getrennt und das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird erneut mit 20 ml Tetrachlormethan versetzt und 12 h in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen. Die Imide **7b**–**e** lassen sich aus Pentan umkristallisieren. Die IR- und ¹H-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

2-(Phenylthiomethoxy)-1-pyrrolin-5-on (7b**):** Aus 5.57 g (10 mmol) **4b**. Ausb. 1.6 g (72%), Schmp. 58°C.

C₁₁H₁₁NO₂S (221.3) Ber. C 59.71 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.16 H 4.93 N 6.37

2-[(4-Methylphenylthio)methoxy]-1-pyrrolin-5-on (7c**):** Aus 5.71 g (10 mmol) **4c**; Ausb. 1.4 g (60%), Schmp. 64–66°C.

C₁₂H₁₃NO₂S (235.3) Ber. C 61.28 H 5.53 N 5.96 Gef. C 61.66 H 5.47 N 6.06

2-[(4-Chlorphenylthio)methoxy]-1-pyrrolin-5-on (7d**):** Aus 5.91 g (10 mmol) **4d**; Ausb. 1.7 g (67%), Schmp. 64–66°C.

C₁₁H₁₀ClNO₂S (255.7) Ber. C 51.67 H 3.94 N 5.48 Gef. C 51.16 H 3.94 N 5.59

2-[(Methoxycarbonyl) (methylthio)methoxy]-1-pyrrolin-5-on (7e**):** Aus 5.53 g **4e**; Ausb. 1.5 g (69%), Schmp. 70°C. – MS: M⁺ m/e = 217.

C₈H₁₁NO₄S (217.2) Ber. C 44.24 H 5.10 N 6.45 Gef. C 44.05 H 5.02 N 6.55

Für die Umlagerung im ¹H-NMR-Maßstab werden im NMR-Röhrchen 0.2 mmol Sulfonium-hexachloroantimonat **4b**–**g** in 0.3 ml CD₃CN gelöst. Das Röhrchen wird mit einem mit einer Gummimembran versehenen Stopfen verschlossen. Nach Abkühlen auf –40°C gibt man mit einer Spritze 0.2 mmol tert. Amin zu, schüttelt um und nimmt das Spektrum auf.

*Umsetzung von **4b** mit Triethylamin:* Eine Suspension von 5.57 g (10 mmol) **4b** in 20 ml Dichlormethan wird bei –40°C unter Rühren langsam mit 1.4 ml (10 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt innerhalb 1 h auf –10°C erwärmen, kühl wieder auf –40°C ab und gibt langsam 40 ml Tetrachlormethan zu. Mit einer Tauchfritte wird bei tiefer Temperatur von unlöslichem Rückstand getrennt und das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr i. Vak. destilliert. Ausb. 1.2 g (76%) (*Chlormethyl*)phenylsulfid (**9b**), Sdp. 105°C/15 Torr (Lit.²⁴⁾ 98°C/12 Torr).

Umsetzung der Allylsulfonium-Salze mit Triethylamin: Eine Lösung von 2.67 g (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid (**2**) in 40 ml Dichlormethan wird bei –40°C mit 2.7 g (20 mmol) (2-Chlor-2-propenyl)ethylsulfid (**1f**) und 2.8 ml (20 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, zieht das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. ab und versetzt den Rückstand mit

Tab. 4. ^1H -NMR- und IR-Daten der Succinimidosulfoniumsalze **4b**–**g**

-succinimidosulfonium- hexachloroantimonat	% Ausb. (g)	Zers.P. (°C)	IR (Nujol) (cm $^{-1}$), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	^1H -NMR (CD $_3$ CN), δ	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	N
Methylphenyl- (4b)	90 (10.0 g)	86–87	1755	2.9 ^a ; 3.9 (s, 3 H), 7.8–8.3 (m, 5 H)	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{SSb}$ (556.8)	Ber. 23.73 2.31 2.67 Gef. 23.67 2.17 2.52		
Methyl(4-methylphenyl)- (4c)	87 (9.9 g)	95–97	1755	2.9 ^a ; 2.5 (s, 3 H), 3.9 (s, 3 H), 7.5–8.2 (AA'BB', 4 H)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{SSb}$ (570.8)	Ber. 25.25 2.47 2.45 Gef. 25.09 2.35 2.34		
(4-Chlorphenyl)methyl- (4d)	77 (9.1 g)	102–103	1755	2.95 ^a ; 3.95 (s, 3 H), 7.7–8.3 (AA'BB', 4 H)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_7\text{NO}_2\text{SSb}$ (591.2)	Ber. 22.35 1.88 2.37 Gef. 22.24 1.79 2.27		
Methyl(methoxycarbonyl)- methyl- (4e)	82 (9.1 g)	76–79	1755 ^b	3.0 ^a ; 3.55 (s, 3 H), 3.9 (s, 3 H), 4.9 (6 _A), 5.1 (6 _B) (AB-Syst. $J_{\text{AB}} = 16$ Hz, 2 H)	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_6\text{NO}_4\text{SSb}$ (553.2)	Ber. 17.37 2.19 2.53 Gef. 17.30 2.17 2.59		
(2-Chlor-2-propenyl)ethyl- (4f)	84 (9.6 g)	97 —	1755	3.0 ^a ; 1.55 (t, 3 H); 3.9 (6 _A), 4.3 (6 _B) (AB-Teil eines AB ₃ ₃ -Syst. $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, 2 H ^e), 4.8 (6 _A), 5.2 (6 _B) (AB-Teil eines AB ₃ XY- Systems, $J_{\text{AB}} = 13.6$, $J_{\text{AByl}} = 0.5$ Hz, 2 H ^d), 5.85 (t, $J = 0.5$ Hz ^e)	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_7\text{NO}_2\text{SSb}$ (569.2)	Ber. 18.98 2.28 2.46 Gef. 19.34 2.26 2.13		
Ethyl(2-propenyl)- (4g)	38 (4.1 g)	89	1755	3.0 ^a ; 1.55 (t, 3 H), 3.3–4.5 (m, 2 H ^e), 4.5–5.0 (m, 2 H ^d), 5.5–6.0 (m, 3 H)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{SSb}$ (534.7)	Ber. 20.21 2.63 2.62 Gef. 20.46 2.79 2.45		

^{a)} Succinimid-CH₂CH₂; ^{b)} zusätzliche Schulter; ^{c)} CH₃CH₂S; ^{d)} = CCH₂S; ^{e)} = CH₂.

50 ml Tetrachlormethan. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel erneut entfernt und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Vak. destilliert.

(2,3-Dichlor-1-propenyl)ethylsulfid (12f): Ausb. 1.2 g (31%), Sdp. 40°C/0.05 Torr, identisch mit dem aus **1f** und **2** direkt entstandenen Produkt.

N-(2-Chlor-1-ethylthio-2-propenyl)succinimid (6f): Ausb. 2.5 g (54%), Sdp. 120°C/0.05 Torr. – IR (KBr): C=O 1725 cm⁻¹. – ¹H-NMR: s. Tab. 3.

C₉H₁₂ClNO₂ (233.7) Ber. C 46.25 H 5.17 N 6.00 Gef. C 46.28 H 5.23 N 6.32

Aus der analogen Umsetzung mit 2.0 g (20 mmol) Allylethylsulfid erhält man 1.3 g (33%) *N-(1-Ethylthio-2-propenyl)succinimid (6g)*, Sdp. 95–100°C/0.05 Torr. – IR (KBr): C=O 1715 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.25 (t, 3 H), 2.6 (q, 2 H), 2.7 (s, 4 H), 5.1–5.6 (m, 2 H), 6.0–6.85 (m, 2 H).

C₉H₁₃NO₂S (199.3) Ber. C 54.24 H 6.57 N 7.03 Gef. C 54.46 H 6.96 N 6.93

Chlorierung der Ethylallylsulfide 1f,g: Zu einer Suspension von 2.67 g (20 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 30 ml Tetrachlormethan gibt man bei 0°C 20 mmol Sulfid (**1f** 2.7 g, **1g** 2.0 g) und lässt bei Raumtemp. 1 h röhren. Das Succinimid wird abfiltriert und vom Filtrat bei Raumtemp. bei 11 Torr das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr destilliert.

(2,3-Dichlor-1-propenyl)ethylsulfid (12f): Z-Isomeres: Destillation im Hochvak. liefert 1.9 g (57%), Sdp. 40°C/0.05 Torr. – IR (Film): C=C 1600 cm⁻¹.

E/Z-Isomerengemisch (1:3): Nach Destillation im Wasserstrahlvak. 1.4 g (41%); Sdp. 130°C/15 Torr. – ¹H-NMR-Daten von *Z-12f* und *E/Z-12f* s. Tab. 3.

C₅H₈Cl₂S (171.1) Ber. C 35.10 H 4.71

Gef. C 35.52 H 4.84 *Z*-Isomeres

C 35.18 H 4.72 *E/Z*-Gemisch

(3-Chlor-1-propenyl)ethylsulfid: *E*-Isomeres: Destillation im Hochvak. liefert 1.6 g (59%), Sdp. 30°C/0.05 Torr. – IR (Film): C=C 1620, HC=CH *trans* 960 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (t, 3 H), 2.7 (q, 2 H), 4.1 (d, 2 H, J = 7 Hz); 5.6 (δ_A, t, J = 7 Hz), 6.3 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 15 Hz, 2 H).

C₅H₉ClS (136.65) Ber. C 43.95 H 6.64 Gef. C 43.54 H 6.24

Umsetzung von 12f

Umsetzung mit Lithiumsuccinimid: In 20 ml absol. Dimethylformamid stellt man Lithiumsuccinimid durch 2 h Rückflußkochen von 160 mg (20 mmol) Lithiumhydrid und 1.98 g (20 mmol) Succinimid her (Stickstoffschutz). Anschließend gibt man 3.4 g (20 mmol) Chlorsulfid **12f** hinzu und kocht 12 h unter Rückfluß. Dann wird das Lösungsmittel bei 30–40°C/0.05 Torr abgezogen, der Rückstand mit 40 ml Tetrachlormethan extrahiert und vom Extrakt das Lösungsmittel i. Vak. destilliert. Der Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr destilliert.

N-(2-Chlor-3-ethylthio-2-propenyl)succinimid (10f): Z-Isomeres: 1.7 g (36%), Sdp. 130°C/0.05 Torr, Schmp. 92°C. – IR (KBr): C=O 1710 cm⁻¹.

E/Z-Isomerengemisch (1:3) aus *E/Z-12f* (1:3): 1.85 g (40%), Sdp. 130°C/0.05 Torr, ¹H-NMR-Daten von *Z*- bzw. *E/Z-10f* s. Tab. 3.

C₉H₁₂ClNO₂S (233.7) Ber. C 46.25 H 5.17 N 5.99

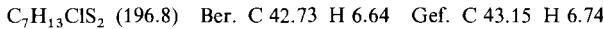
Gef. C 46.61 H 5.02 N 5.71 *Z*-Isomeres

C 46.75 H 5.27 N 6.00 *E/Z*-Gemisch

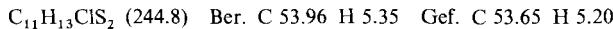
Umsetzung mit Thiolaten: In 30 ml Methanol löst man nacheinander 0.57 g (10 mmol) KOH und 10 mmol Thiol (1.1 g Thiophenol bzw. 0.64 g Ethanthiol). Nach Zugabe von 1.7 g (10 mmol)

Chlorsulfid **12f** E/Z-Gemisch (1:3) scheidet sich unter Erwärmen KCl ab. Nach 1 h Röhren wird das Methanol i. Vak. abrotiert, der Rückstand 2mal mit 20 ml Ether extrahiert und das Filtrat nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert.

2-Chlor-1,3-bis(ethylthio)propen (13): Ausb. 1.3 g (66%), Sdp. 95–100°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.1–1.5$ (m, 3 H); 2.3–2.9 (m, 2 H); 3.45 (s), 3.55 (s) (3:1, zus. 2 H); 6.25 (s), 6.30 (s) (1:3, zus. 1 H).



2-Chlor-1-ethylthio-3-(phenylthio)propen (14): Ausb. 2.15 g (87%), Sdp. 110°C/0.01 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.2$ (t, 3 H); 2.5 (q), 2.6 (q) (zus. 2 H), 3.7 (s), 3.9 (s) (3:1, zus. 2 H); 6.05 (s), 6.25 (s) (3:1, zus. 1 H); 7.2–7.7 (m, 5 H).



Literatur

- ¹⁾ Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergrstr. 95, D-6750 Kaiserslautern.
- ²⁾ E. Vilsmaier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. **747**, 151 (1971).
- ³⁾ P. Claus, W. Rieder, P. Hofbauer und E. Vilsmaier, Tetrahedron **31**, 505 (1975).
- ⁴⁾ E. Vilsmaier, J. Schütz und R. Bayer, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁵⁾ E. Vilsmaier, J. Schütz und W. Möbel, Chem. Ber. **111**, 400 (1978).
- ⁶⁾ K. Tomita und A. Terada, Heterocycles **3**, 1110 (1975).
- ⁷⁾ P. G. Gassman und D. R. Amick, Synth. Commun. **5**, 325 (1975).
- ⁸⁾ Die Reaktivität einer *N*-Chlorverbindung mit einem Sulfid steigt vom *N*-Chloramin über das *N*-Chloramid zum *N*-Chlorimid an. Der erste und langsamste Schritt ist die Bildung eines Chlorosulfonium-Salzes; ihm folgt eine rasche nucleophile Substitution durch das Amid-Anion zum Aminosulfonium-Salz. F. Ruff und A. Kucsman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 509; K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae und S. Oae, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 2631 (1969).
- ⁹⁾ E. Vilsmaier, K. H. Dittrich und W. Sprügel, Tetrahedron Lett. **1974**, 3601.
- ¹⁰⁾ E. Vilsmaier, R. Bayer, I. Laengenfelder und U. Welz, Chem. Ber. **111**, 1136 (1978).
- ¹¹⁾ A. J. Mura jr., D. A. Bennett und T. Cohen, Tetrahedron Lett. **1975**, 4433.
- ¹²⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 306, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹³⁾ E. Vilsmaier, R. Bayer und I. Fischer-Budich, unveröffentlicht; I. Fischer-Budich, Staatsexamenarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1977.
- ¹⁴⁾ E. Vilsmaier, J. Schütz und R. Bayer, Vortrag beim VIIIth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry, Portorož 1978.
- ¹⁵⁾ H. Hellmann und G. M. Scheytt, Liebigs Ann. Chem. **654**, 38 (1962).
- ¹⁶⁾ R. B. Bates und D. Feld, Tetrahedron Lett. **1968**, 417.
- ¹⁷⁾ E. Vilsmaier, Vortrag bei der Chemiedozententagung 1977 in Marburg.
- ¹⁸⁾ J. Obermeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2918 (1887).
- ¹⁹⁾ K. Auwers und F. Arndt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 537 (1909).
- ²⁰⁾ K. Brand und W. Groebe, J. Prakt. Chem. [2] **108**, 1 (1924).
- ²¹⁾ J. M. Carpenter und G. Shaw, J. Chem. Soc. C **1970**, 2016.
- ²²⁾ H. Tilles, J. Am. Chem. Soc. **81**, 714 (1959).
- ²³⁾ T. P. Dawson, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2070 (1933).
- ²⁴⁾ H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 (1949).