

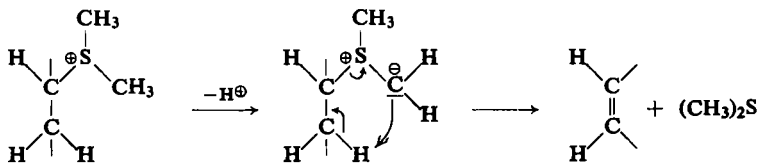
## VOLKER FRANZEN und HANS-JÜRGEN SCHMIDT

### Zum Mechanismus der Hofmann-Eliminierung bei Sulfoniumsalzen, II<sup>1)</sup>

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 2. Mai 1961)

Die Hofmann-Eliminierung des Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodids mit Tritylnatrium zum *cis*-Cycloocten ist eine *cis*-Eliminierung. Mit NaOH reagiert das Sulfoniumsalz zu Methyl-cyclooctylsulfid; Hofmann-Eliminierung findet nur in geringem Maße statt. Auch wenn durch einen Phenylrest die zur Sulfoniumgruppe  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome aktiviert sind, verläuft die Hofmann-Eliminierung mit Tritylnatrium nach dem  $\alpha'$ . $\beta$ -Mechanismus. Dies wurde durch Versuche mit deuteriertem Dimethyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfoniumbromid nachgewiesen.

Aus Untersuchungen mit deuterierten Sulfoniumsalzen hat sich ergeben, daß die Hofmann-Eliminierung bei Sulfoniumverbindungen mit Tritylnatrium als Protonen-acceptor nach dem Mechanismus der  $\alpha'$ . $\beta$ -Eliminierung (intramolekulare *cis*-Eliminierung) verläuft<sup>1)</sup>. Für diesen Mechanismus ist die Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes, in dem alle beteiligten Atome in einer Ebene angeordnet sind, charakteristisch.



Ein cyclischer Übergangszustand bedingt einen stereochemisch einheitlichen Reaktionsverlauf. Ob im Falle der Hofmann-Eliminierung ein *cis*- oder *trans*-Olefin entsteht, entscheidet die Konstellation des Übergangszustands.

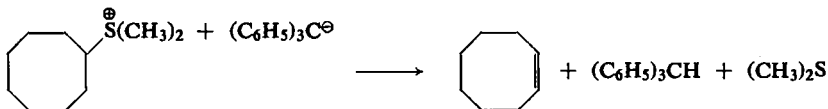
Beim achtgliedrigen Kohlenstoffring sind beide stereoisomeren Olefine beständig. Die Konstellation des Cyclooctans ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt; aus Modellbetrachtungen wurde gefolgert, daß eine verdrillte Kronenform und die Bootform in Erwägung gezogen werden müssen<sup>2)</sup>. Ein stark raumerfüllender Substituent wie die  $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe nimmt, wie man am Modell leicht erkennt, bei der Kronenform eine äquatoriale Lage ein. Das Gleiche gilt für die Bootform, es sind hier aber auch Konformationsisomere mit axialer Anordnung der  $\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe möglich. Bei allen diesen Konformationsisomeren ist die Ausbildung des cyclischen Übergangszustands der  $\alpha'$ . $\beta$ -Eliminierung ohne starke Verdrillung möglich, sie muß dann *cis*-Cycloocten ergeben.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: V. FRANZEN und CH. MERTZ, Chem. Ber. **93**, 2819 [1960].

<sup>2)</sup> N. L. ALLINGER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5727 [1959].

Eine *trans*-Eliminierung ist bei den Konformationsisomeren mit axialer  $-\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$ -Gruppe sterisch durch die axialen Wasserstoffatome des Cyclooctanrings behindert, sie ist nur unter Veränderung der Ringform möglich. Die Konformationsisomeren mit äquatorialer Lage der  $S(CH_3)_2$ -Gruppe der Kronenform hingegen können unter nur geringer Änderung der Ringform in die für die *trans*- $\beta$ -Eliminierung erforderliche Konstellation übergehen; es muß dann *trans*-Cycloocten resultieren. Prinzipiell ist also sowohl die  $\alpha',\beta$ - (intramolekulare *cis*-Eliminierung) als auch die  $\beta$ -Eliminierung möglich; aus dem Reaktionsprodukt der Hofmann-Eliminierung von Cyclooctyl-dimethylsulfoniumsalzen lassen sich demnach Rückschlüsse auf die Art des Übergangszustandes oder der Übergangszustände der Reaktion ziehen.  $\alpha',\beta$ -Eliminierung ergibt *cis*-Cycloocten, während die  $\beta$ -Eliminierung zu *trans*-Cycloocten führt.

Wir haben Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid aus Cyclooctyl-methylsulfid und Methyljodid dargestellt und mit Tritylnatrium umgesetzt. Als Reaktionsprodukte wurden Triphenylmethan und Cycloocten isoliert.



Die Infrarotspektroskopie<sup>3)</sup> sowie die Umsetzung mit Tetraphenylcyclopentadienen<sup>4)</sup> ergaben übereinstimmend, daß es sich um reines *cis*-Cycloocten handelt. Eine Isomerisierung des Cyclooctens unter den Reaktionsbedingungen kann ausgeschlossen werden. Es hat demnach eine *cis*-Eliminierung stattgefunden, wie sie für die  $\alpha',\beta$ -Eliminierung typisch ist.

Verwendet man OH-Ionen als Protonenacceptor, so wird die Eliminierungsreaktion am Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid fast ganz durch eine Substitutionsreaktion verdrängt. Die Umsetzung mit alkoholischer Natronlauge liefert nur noch geringe Mengen Cycloocten und fast ausschließlich Cyclooctyl-methylsulfid. Analog hat B. WEIBULL<sup>5)</sup> beobachtet, daß die Umsetzung von Cyclohexyl-dimethylsulfoniumsalzen mit wäßrigen Basen Cyclohexyl-methylsulfid ergibt. Mit Tritylnatrium dagegen reagiert, wie wir fanden, Cyclohexyl-dimethylsulfoniumjodid glatt unter Hofmann-Eliminierung zu Cyclohexen. Das gleiche Verhalten konnte beim Cyclopentyl-dimethylsulfoniumjodid beobachtet werden. Die Hofmann-Eliminierung bei Sulfoniumsalzen wird man in den meisten Fällen am zweckmäßigsten mit Tritylnatrium durchführen.

Zum Typ der  $\alpha',\beta$ -Eliminierung ist auch die thermische Spaltung von Aminoxyden in Olefin und Dialkylhydroxylamin<sup>6)</sup> zu zählen. Die thermische Spaltung von *N,N*-Dimethylcyclooctylaminoxid ergibt ebenfalls reines *cis*-Cycloocten<sup>3)</sup>. Bei der Hofmann-Eliminierung von *N,N,N*-Trimethylcyclooctylammoniumhydroxyd oder -bromid werden je nach den Bedingungen Gemische von *cis*- und *trans*-Cycloocten erhalten, in denen letzteres überwiegt<sup>3,4,7)</sup>.

3) A. C. COPE, R. A. PIKE und C. F. SPENCER, J. Amer. chem. Soc. 75, 3212 [1953].

4) G. WITTIG und F. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 612, 102 [1958].

5) B. WEIBULL, Ark. Kemi 3, 171 [1951].

6) W. WERNIK und R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1553 [1898]; A. C. COPE, TH. T. FOSTER und P. H. FOWLE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3929 [1949].

7) K. ZIEGLER, H. SAUER, L. BRUNS, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 589, 122 [1954].

Die Hofmann-Eliminierung verläuft bei Tetraalkylammoniumhydroxyden nicht nach dem Mechanismus der  $\alpha'$ - $\beta$ -Eliminierung, sondern als  $\beta$ -Eliminierung<sup>8)</sup>. Der unterschiedliche Mechanismus der Hofmann-Eliminierung bei Cyclooctylsulfonium- und Cyclooctylammoniumverbindungen zeigt sich in der Verschiedenartigkeit der Reaktionsprodukte.

Die Hofmann-Eliminierung von Sulfoniumsalzen mit Tritylnatrium als Protonenacceptor muß in die Gruppe der intramolekularen *cis*-Eliminierungen eingeordnet werden. Die meisten Reaktionen dieser Gruppe sind pyrolytische Reaktionen wie die thermische Spaltung von Estern<sup>9)</sup>, Xanthogenaten<sup>10)</sup>, Carbonaten<sup>11)</sup>, Aminoxyden<sup>3)</sup>, Sulfoxyden<sup>12)</sup> und Halogeniden<sup>13)</sup>. Die Hofmann-Eliminierung stellt eine *cis*-Eliminierung dar, die auch bei tieferen Temperaturen abläuft.

Acidifizierende Substituenten am  $\beta$ -C-Atom eines Oniumsalses erleichtern die Hofmann-Eliminierung. Für die  $\beta$ -Eliminierung folgt dieses zwangsläufig aus dem Mechanismus. Dimethyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfoniumbromid setzt sich mit OH- oder OR-Ionen in einer bimolekularen Reaktion zu Styrol und Dimethylsulfid um<sup>14, 15)</sup>. Die Aktivierungsenthalpie beträgt 24.9 kcal/Mol<sup>15)</sup>; sie ist also etwa so groß wie diejenige für den H,D-Austausch beim Trimethylsulfoniumjodid<sup>16)</sup>. Der beträchtliche Isotopieeffekt beim [2-Phenyl-2.2-dideutero-äthyl]-dimethylsulfoniumbromid ist auf Grund der obigen Aktivierungsenthalpien mit einer  $\alpha'$ - $\beta$ -Eliminierung schwer vereinbar, sondern spricht vielmehr für das Vorliegen einer  $\beta$ -Eliminierung. Es interessierte nun, ob Dimethyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfoniumbromid mit Tritylnatrium nach dem Typ der  $\beta$ - oder der  $\alpha'$ - $\beta$ -Eliminierung reagiert.

Dimethyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfoniumbromid wurde durch H,D-Austausch an den zum Schwefelatom  $\alpha$ -ständigen C-Atomen deuteriert. Von der Vollständigkeit der Deuterierung haben wir uns durch Protonenresonanzspektrum überzeugt. Die deuterierte Verbindung wurde dann mit Tritylnatrium umgesetzt und der Deuteriumgehalt des isolierten Triphenylmethans bestimmt<sup>1)</sup>. Die Analyse ergab, daß 79% des isolierten Triphenylmethans als Triphenylmethan-D vorlagen. Die Hofmann-Eliminierung läuft also bei den Sulfoniumsalzen in Gegenwart sehr starker Basen wie Tritylnatrium nach dem  $\alpha'$ - $\beta$ -Mechanismus über das Ylid ab, auch wenn die Wasserstoffatome am  $\beta$ -Kohlenstoffatom aktiviert sind. In Anwesenheit schwacher Basen wie OH- oder OR-Ionen scheint die  $\beta$ -Eliminierung vorzuherrschen. Damit ist unsere frühere Vermutung<sup>1)</sup> bestätigt.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung eines Stipendiums und die Bereitstellung von Sachmitteln. Den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die Überlassung des D<sub>2</sub>O.

8) A. C. COPE und E. R. TRUMBULL, *Org. Reactions* **11**, 317 [1960].

9) D. H. R. BARTON, A. J. HEAD und R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* [London] **1953**, 1715.

10) D. J. CRAM, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3883 [1949].

11) G. L. O'CONNOR und H. R. NACE, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2118 [1953].

12) CH. A. KINGSBURY und D. J. CRAM, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1810 [1960].

13) D. H. R. BARTON, A. J. HEAD und R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* [London] **1952**, 453.

14) C. K. INGOLD, J. A. JESSOP, K. J. KURIYAN und A. M. M. MANDOUR, *J. chem. Soc.* [London] **1933**, 533.

15) W. J. SAUNDERS JR. und D. H. EDISON, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 138 [1960].

16) W. v. E. DOERING und A. K. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 521 [1955].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid mit Tritylnatrium*a) *Darstellung der Ausgangsprodukte:*

*Cyclooctylmercaptan:* 123 mMol *Cyclooctyljodid*<sup>17)</sup> von Sdp.<sub>12</sub> 110–115° und 123 mMol *Thioharnstoff* in 150 ccm Äthanol wurden etwa 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend destillierte man den Alkohol ab und schüttelte den Rückstand mit Äther aus. Er kristallisierte über Nacht nur teilweise. Man gab eine Lösung von 5.2 g Natronlauge in 10 ccm Wasser hinzu und kochte 1½ Stdn. unter Rückfluß. Der erkaltete Reaktionsansatz wurde angesäuert, ausgeäthert und nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels destilliert. *Cyclooctylmercaptan* ging beim Sdp.<sub>14</sub> 92–93° über; Ausb. 4.2 g (24% d. Th.). Durch Umsetzung mit 2.4-Dinitrochlorbenzol erhielt man daraus den *Cyclooctyl-2.4-dinitrophenylthioäther*, Schmp. 124.5–125°.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (310.3) Ber. C 54.19 H 5.85 N 9.03 Gef. C 54.35 H 5.92 N 9.28

*Cyclooctyl-methylsulfid:* 28 mMol *Cyclooctylmercaptan* vermischte man mit einer Lösung von 28 mMol Natrium in 25 ccm Äthanol, gab dann langsam 35 mMol *Methyljodid* hinzu und kochte 1½ Stdn. unter Rückfluß. Der Ansatz wurde dann mit Wasser zersetzt. Aus der Ätherschicht isolierte man 1.8 g *Cyclooctyl-methylsulfid* (41% d. Th.). vom Sdp.<sub>12</sub> 99–101°.

*Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid:* Zu 11.4 mMol *Cyclooctyl-methylsulfid* wurden 140 mMol *Methyljodid* und 20 ccm Nitroäthan gegeben. Nach vier Tagen isolierte man nach Abdestillieren des Lösungsmittels 2.9 g *Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid* (85% d. Th.) vom Schmp. 104–105° (Zers.). Das Sulfoniumsalz wurde aus einer Mischung von 7 ccm Methanol mit 25 ccm Äthylacetat unter Zusatz von 25 ccm Äther umkristallisiert.

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SJ (300.3) Ber. C 40.02 H 7.05 S 10.68 Gef. C 39.96 H 6.90 S 10.94

*Umsetzung mit Tritylnatrium:* Zu 20 mMol *Sulfoniumsalz* ließ man schnell 20 mMol *Tritylnatrium* (200 ccm einer 0.1 n äther. Lösung) unter Rühren eintropfen. Bereits nach 5 Min. war die Reaktion beendet. Es wurde mit Wasser zersetzt und die Ätherschicht abgetrennt. Aus der Ätherphase destillierte man zunächst an einer Ringspaltsäule den Äther und das Dimethylsulfid ab, anschließend an einer kleinen Vigreux-Kolonne 1 g *Cycloocten* (45% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 31–32°.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.18 H 12.73

Nach einem IR-Spektrum lag reines *cis-Cycloocten* vor. Ein Teil des Cyclooctens wurde mit einer konz. Benzol-Lösung von Tetraphenylcyclopentadienon versetzt. Nach 13tägigem Stehenlassen hatte sich die Konz. des Tetraphenylcyclopentadienons nicht geändert.

Aus dem Destillationsrückstand isolierte man 4.1 g *Triphenylmethan* (84% d. Th.) vom Schmp. 89–90°.

*Umsetzung mit äthanol. Natronlauge:* 20 mMol Sulfoniumsalz und 40 mMol Natriumhydroxyd in 8 ccm Äthanol wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Wasser und Äther wurde aufgearbeitet. Aus der Ätherschicht hinterblieb bei der Destillation ein Öl, das sich nach Zugabe von Methyljodid in Nitromethan und Stehenlassen bei Raumtemperatur in *Cyclooctyl-dimethylsulfoniumjodid* vom Schmp. 104° überführen ließ. Die Ausbeute betrug 3.2 g (53% d. Th.).

Bei dieser Reaktion war Cycloocten nur in Spuren entstanden und konnte nur gaschromatographisch nachgewiesen werden.

<sup>17)</sup> L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER und H. WILD, Helv. chim. Acta 28, 395 [1945].

*Cyclohexyl-dimethylsulfoniumjodid*: 57.5 mMol *Cyclohexyl-methylsulfid*<sup>18)</sup> und 170 mMol *Methyljodid* in 10 ccm Nitroäthan ließ man 3 Tage bei Raumtemp. stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Wasserbad erhielt man das Sulfoniumsalz, das aus einer Mischung von 7 ccm Methanol und 25 ccm Äthylacetat unter Zusatz von 50 ccm Äther umkristallisiert wurde und in einer Reinsausbeute von 9 g (56% d. Th.) anfiel. Es schmolz bei 112–113° (Zers.) (Lit.<sup>19)</sup>: 105–106°).

$C_8H_{17}SJ$  (272.2) Ber. C 35.30 H 6.30 S 11.78 Gef. C 35.61 H 6.39 S 11.93

*Umsetzung von Cyclohexyl-dimethylsulfoniumjodid mit Tritylnatrium*: Zu 37.6 mMol *Sulfoniumsalz* ließ man schnell unter Rühren 37 mMol *Tritylnatrium* (370 ccm einer 0.1 n äther. Lösung) eintropfen. Die Reaktion war nach wenigen Minuten beendet. Die Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben. Das Cyclohexen destillierte bei etwa 80° über. Es wurde in Chloroform gelöst und bei Eiskühlung mit einer Lösung von *Brom* in Chloroform versetzt. Man erhielt 3.2 g *Dibromcyclohexan* (37% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 96–97°.

$C_6H_{10}Br_2$  (241.9) Ber. C 29.78 H 4.17 Gef. C 30.42 H 4.28

Aus dem Destillationsrückstand wurden 7.7 g *Triphenylmethan* isoliert, die bei 91.5° schmolzen und, mit einem authent. Vergleichspräparat gemischt, keine Schmelzpunktsdepression ergaben. Ausb. 32 mMol (88% d. Th.).

Beim Abdestillieren des Äthers war Dimethylsulfid mit übergegangen. Man versetzte deshalb das Destillat mit 25 g Methyljodid und ließ etwa 4 Wochen stehen. Danach waren etwa 1.5 g Trimethylsulfoniumjodid vom Schmp. 208–209° ausgefallen.

*Cyclopentyl-dimethylsulfoniumjodid*: 21 mMol *Cyclopentyl-methylsulfid* und 176 mMol *Methyljodid* in etwa 20 ccm Nitroäthan ließ man 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Wasserbad hinterblieben 2.8 g *Cyclopentyl-dimethylsulfoniumjodid* (51% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Methanol/Essigester/Äther: Schmp. 88–89°.

$C_7H_{15}SJ$  (258.2) Ber. C 32.56 H 5.86 S 12.42 Gef. C 32.58 H 5.68 S 12.68

*Umsetzung von Cyclopentyl-dimethylsulfoniumjodid mit Tritylnatrium*: Zu 4.6 mMol *Sulfoniumsalz* ließ man schnell unter Rühren 4.7 mMol *Tritylnatrium* (47 ccm einer 0.1 n äther. Lösung) eintropfen. Nach wenigen Minuten war das Tritylnatrium vollständig entfärbt.

Es wurde wie üblich aufgearbeitet, als Reaktionsprodukte wurden *Cyclopenten* und *Triphenylmethan* identifiziert. Cyclopentyl-methylsulfid konnte selbst gaschromatographisch nicht gefaßt werden.

*Dimethyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfoniumbromid*: 16 g (0.105 Mol) *Methyl-[2-phenyl-äthyl]-sulfid* und 10 g (0.105 Mol) *Methylbromid* wurden in 35 ccm Nitromethan über Nacht stehen gelassen. Nach Animpfen kristallisierte dann das Sulfoniumsalz aus. Ausb. 21 g (80% d. Th.). Nach Umfällen aus Äthanol/Äther war der Schmp. 136°.

$C_{10}H_{15}SBr$  (247.2) Ber. C 48.57 H 6.12 S 12.99 Gef. C 48.15 H 6.21 S 13.47

*H,D-Austausch*: 2.5 g Sulfoniumsalz und 0.150 g Na wurden in 16 ccm D<sub>2</sub>O gelöst und 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde die Lösung mit 0.6 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure angesäuert und durch Gefrieretrocknung vom Lösungsmittel befreit. Die Operation wurde ein zweites Mal mit 99.7-proz. D<sub>2</sub>O durchgeführt. Durch Umkristallisieren aus n-Butanol erhielt man das reine Sulfoniumsalz. Schmp. 137°. Der D-Gehalt betrug 98% (NMR-Spektrum).

<sup>18)</sup> W. BORSCH und W. LANGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 396 [1906].

<sup>19)</sup> B. WEIBULL, Ark. Kemi 3, 180 [1952].

Zu 5.6 mMol deuteriertem Sulfoniumsalz gab man innerhalb von  $\frac{1}{4}$  Stde. eine Lösung von 5 mMol Tritylnatrium in 56 ccm absol. Äther. Nach 1 Stde. war die Lösung vollständig farblos. Man ließ über Nacht stehen und zersetzte dann mit 25 ccm Wasser.

Eine Probe der wäbr. Phase gab mit Perchlorsäure keine Fällung; wie eine Titration gegen  $n_{10}$  HCl zeigte, waren darin insgesamt nur 0.2 mMol Alkali enthalten.

Von der Ätherphase wurde das Lösungsmittel mit dem darin enthaltenen deuterierten Dimethylsulfid abdestilliert. Man gab zum Destillat 25 g Methyljodid und ließ 4 Wochen stehen; dabei fiel ein Niederschlag (100 mg) von *Pentadeutero-trimethylsulfoniumbromid* vom Schmp. 212–214° (Zers.) aus.

Der Rückstand der Destillation enthielt Triphenylmethan vom Schmp. 93°, das nach Chromatographie an Aluminiumoxyd in einer Ausbeute von 1.3 g (95% d. Th.) anfiel. Auf Grund der IR-Analyse<sup>1)</sup> enthielt die Substanz 79% *Triphenylmethan-D*.

Die Bezugssubstanz für diese Bestimmung hatte man durch Zersetzen einer Probe von Tritylnatrium mit 99.7-proz. schwerem Wasser (Farbwerke Hoechst) gewonnen. Das reine Triphenylmethan-D schmolz bei 92–93°.

## VOLKER FRANZEN, HANS-JÜRGEN SCHMIDT und CHRISTIAN MERTZ

### Untersuchungen über Carbene, IX<sup>1)</sup>

### Carbene aus Sulfoniumsalzen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 2. Mai 1961)

Die Darstellung von Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalzen wird beschrieben. Mit Tritylnatrium tritt eine Eliminierung ein, die teilweise als  $\alpha$ -Eliminierung und zum Teil nach dem Mechanismus der  $\beta$ -Eliminierung verläuft. Daneben wirkt die Sulfoniumverbindung als Alkylierungsmittel. Das durch  $\alpha$ -Metallierung entstehende Ylid kann in bestimmten Fällen in Diphenylsulfid und Carben zerfallen. Die höheren Carbene reagieren nur noch schlecht mit der Doppelbindung des Cyclohexens.

Tritylnatrium greift Triäthylsulfoniumbromid und -jodid überwiegend an den zum Schwefelatom  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen unter Abspaltung eines Protons an<sup>2)</sup>. Das dabei entstehende Ylid stabilisiert sich durch intramolekulare Protonenwanderung ( $\alpha'$ , $\beta$ -Eliminierung) zu Diäthylsulfid und Äthylen. Es erhebt sich die Frage, wie die Reaktion von Tritylnatrium mit Sulfoniumsalzen verläuft, bei denen zwar noch ein Ylid entstehen kann, die Stabilisierung durch intramolekulare  $\alpha'$ , $\beta$ -Eliminierung jedoch nicht mehr möglich ist. Sulfoniumsalze dieses Typs sind die Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalze.

Alkyl-diphenyl-sulfoniumsalze lassen sich nicht durch einfache Alkylierung von Diphenylsulfid mit Alkyljodiden oder -tosylaten darstellen. Die Darstellung gelingt

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: V. FRANZEN und G. WITTIG, *Angew. Chem.* **72**, 417 [1960].

<sup>2)</sup> V. FRANZEN und CH. MERTZ, *Chem. Ber.* **93**, 2819 [1960].