

Rudolf Gompper und Hans Euchner

Stabile Schwefel-Ylide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

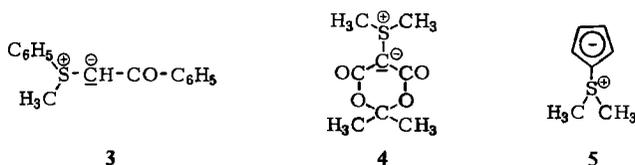
(Eingegangen am 13. Juli 1965)

Durch Umsetzung von Barbitursäuren, 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) und Methylen-bis-phenylsulfon mit Dialkylsulfoxyden in Gegenwart von Acetanhydrid entstehen stabile Schwefel-Ylide.

Nur wenige stabile Schwefel-Ylide waren bis vor kurzem bekannt: das Dimethylsulfonium-9-fluorenylid¹⁾ (**1**) und die „Thionium-Chinone“ **2**²⁾. In jüngster Zeit sind weitere Vertreter dieser Verbindungsreihe hergestellt worden, nämlich das α -[Methyl-phenyl-sulfonium]-



phenacylid (**3**)³⁾, S-Ylide der Meldrums-Säure (**4**)⁴⁾ und der 1.3-Dimethyl-barbitursäure⁴⁾ (letzteres allerdings ohne nähere Angaben) sowie das Dimethylsulfonium-cyclopentadienyld (**5**)⁵⁾, das zur Synthese weiterer S-Ylide herangezogen worden ist.

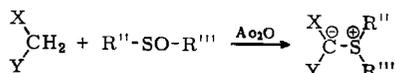


Die Synthesen der S-Ylide **3**–**5** folgen im wesentlichen dem gleichen Schema: Eine bromierte methylenaktive Verbindung wird mit einem Sulfoxyd oder Thioäther umgesetzt und aus dem gebildeten Sulfoniumbromid mittels einer Base Bromwasserstoff abgespalten.

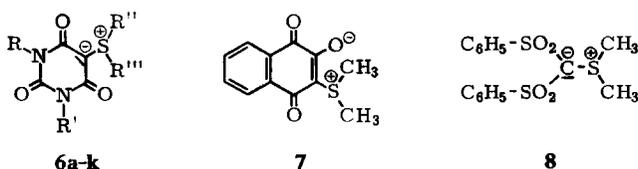
Seit langem ist bekannt, daß sich Diarylsulfoxyde^{6–10)} und Dialkylsulfoxyde¹¹⁾ mit Phenolen, Phenoläthern, Thiophenoläthern, aromatischen Kohlenwasserstoffen

- 1) C. K. Ingold und J. A. Jessop, J. chem. Soc. [London] **1930**, 713.
- 2) Th. Zincke und W. Glahn, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3039 (1907); Th. Zincke und R. Brune, ebenda **44**, 185 (1911).
- 3) H. Nozaki, K. Kondó und M. Takaku, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 251.
- 4) A. Hochrainer und F. Wessely, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 721.
- 5) H. Behringer und F. Scheidl, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1757.
- 6) A. Lüttringhaus und K. Hauschild, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 890 (1939).
- 7) F. Krollpfeiffer und W. Hahn, Chem. Ber. **86**, 1049 (1953).
- 8) S. Smiles und R. Le Rossignol, J. chem. Soc. [London] **89**, 696 (1906).
- 9) F. Kehrman, S. Lievermann und P. Frumkine, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 474 (1918).
- 10) C. Courtot und Tse-Yei-Tung, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **197**, 1227 (1933).
- 11) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. K. Wedemayer und D. Delfs), D. A. S. 1088980 (1957); C. **1962**, 3986.

und Aminen zu Sulfoniumsalzen umsetzen lassen. Da auch *p*-Toluolsulfonamid mit Sulfoxyden zu Sulfiniminen¹²⁾ kondensierbar ist, war zu erwarten, daß methylenaktive Verbindungen mit Sulfoxyden zu Sulfin-methylenen reagieren würden. Die Umsetzung gelingt tatsächlich, wie wir schon vor einiger Zeit zeigen konnten^{13, 13a)}, gemäß folgendem Schema:



Durch einfaches Erwärmen von Barbitursäuren, 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) und Methylen-bis-phenylsulfon mit Dialkylsulfoxyden in Gegenwart von Acetanhydrid entstehen die neuen Schwefel-Ylide **6**, **7** und **8** in guten Ausbeuten.



	R	R'	R''	R'''		R	R'	R''	R'''
a	H	H	CH ₃	CH ₃	f	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
b	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	g	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	h	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
d	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i	H	H	-[CH ₂] ₄ -	
e	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	k	H	CH ₃	-[CH ₂] ₄ -	

Es handelt sich um farblose (mit Ausnahme von **7**), kristallisierte Substanzen mit hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten.

Die Kondensation von 1,3-Dimethyl-barbitursäure mit Dimethylsulfoxyd kann auch mit Hilfe von Chlorwasserstoff vorgenommen werden. Die Ausbeute an Ylid erreicht dabei allerdings nur 29%.

2-Thiobarbitursäure und Dimethylsulfoxyd bilden schon in der Kälte ein kristallisiertes 1:1-Addukt, das bei 145° schmilzt und bei 148° wieder zu einer gelben, bis 360° nicht schmelzenden Substanz erstarrt. Diese erhält man auch direkt, wenn man 2-Thiobarbitursäure und Dimethylsulfoxyd zusammen mit Acetanhydrid erhitzt. Wegen ihrer geringen Löslichkeit konnte sie bis jetzt nicht in analysenreiner Form gewonnen werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbenfabriken Bayer AG* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

¹²⁾ D. S. Tarbell und C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

¹³⁾ H. Euchner, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

^{13a)} *Ann. b. d. Korr.* (15. 12. 65): Inzwischen sind auch S,S-disubstituierte Sulfonium-dicyanmethylenide aus Malodinitril und Sulfoxyden mit HCl oder SOCl₂ hergestellt worden [W. J. Middleton, E. L. Buhle, J. G. McNally jr. und M. Zanger, J. org. Chemistry 30, 2384 (1965)].

Beschreibung der Versuche

Dimethylsulfonium-5-barbiturylid (**6a**): Zu 11.2 g *Barbitursäure* in 75 ccm warmem *Dimethylsulfoxyd* (DMSO) fügte man 200 ccm Xylol, erwärmte auf 90° und nach Zufügen von 37 ccm *Acetanhydrid* auf 120–130° (ca. 3 Min.). Nach Abkühlen wurde die farblose Kristallmasse abgesaugt und mit Benzol gewaschen (15.4 g = 82%); aus Wasser (A-Kohle!) farblose parallelogramm-förmige Kristalle; Zers.-P. 273° nach Braunfärbung ab 270°.

Analog wurde **6i** hergestellt.

Dimethylsulfonium-5-[1.3-dimethyl-barbiturylid] (**6c**)

a) 15.6 g *1.3-Dimethyl-barbitursäure* wurden in 40 ccm DMSO gelöst und unter Eiskühlung so lange trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet, bis weiteres Einleiten den gebildeten Kristallbrei infolge örtlicher Überhitzung zersetzte. Nach Zugabe von 150 ccm Eiswasser saugte man ab. Ausb. 6.2 g (29%).

b) 31.2 g *1.3-Dimethyl-barbitursäure* wurden mit 80 ccm DMSO und 40 ccm *Acetanhydrid* so lange erhitzt (auf ca. 110°), bis die Reaktion einsetzte. Durch Kühlung wurde unterhalb 130° gehalten. Nach 4 Stdn. saugte man die Kristallmasse ab und wusch mit Methanol. Ausb. 37.6 g (87%).

Nach diesem Verfahren wurden die übrigen Verbindungen **6** (s. Tab.) sowie **7** hergestellt.

Dialkylsulfonium-5-barbiturylide **6**

Verb.	Ausb. %	Zers.-P. ^{a)} °C		Summenformel Mol.-Gew.	Analyse			
					C	H	N	S
6a	82	273	—	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃ S (188.1)	Ber. 38.30 Gef. 37.93	4.29 4.33	14.89 15.29	17.01 16.47
6b	67	252–254	Nadelchen aus AcOH	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (202.2)	Ber. 41.57 Gef. 41.10	4.98 5.00	13.86 13.46	
6c	87	278	Nadelchen aus H ₂ O	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (216.2)	Ber. 44.44 Gef. 44.35	5.60 5.71	12.96 12.92	14.80 14.69
6d	98	268–270	Nadeln aus CH ₃ OH	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (216.2)	Ber. 44.44 Gef. 44.81	5.60 5.68	12.96 12.76	
6e	89	216–218	Prismen aus CH ₃ OH + A-Kohle	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (230.3)	Ber. 46.94 Gef. 46.54	6.13 6.00	12.17 11.98	
6f	39	171–174 ^{b)}	Prismen aus Äthyl- acetat	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ S (244.2)	Ber. 49.71 Gef. 49.45	6.60 6.94	11.47 11.55	
6g	56	258	Nadelchen aus AcOH + A-Kohle	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (202.2)	Ber. 41.57 Gef. 40.91	4.98 5.19	13.86 13.40	
6h	30	247	Nadelchen aus CH ₃ OH + A-Kohle	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (216.2)	Ber. 44.44 Gef. 44.61	5.60 5.68	12.96 13.02	
6i	83	272	Blättchen aus H ₂ O + A-Kohle	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S (214.2)	Ber. 44.86 Gef. 44.86	4.71 4.78	13.08 12.71	14.94 14.52
6k	85	254–255	aus H ₂ O/CH ₃ OH	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (228.2)	Ber. 47.37 Gef. 46.91	5.30 5.15	12.28 12.33	

a) nach vorherigem Sintern, häufig unter Braunfärbung. b) Schmp.

3-Dimethylsulfonium-2-hydroxy-naphthochinon-(1.4)-betain (**7**): Aus 1.7 g *2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4)*, 2 ccm DMSO und 1 ccm *Acetanhydrid*. Ausb. 2 g (88%). Zur Reinigung

wurde das rotbraune Produkt bei 90° in Dimethylsulfoxyd gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge heißem Methanol versetzt. Kleine, braungelbe Prismen; Zers. ab 249° (Braunfärbung ab 235°).

$C_{12}H_{10}O_3S$ (234.3) Ber. C 61.52 H 4.30 S 13.69 Gef. C 61.66 H 4.55 S 13.94

Dimethylsulfonium-[bis-phenylsulfonyl-methylid] (8): 14.8 g *Methylen-bis-phenylsulfon* wurden mit 39 g *DMSO* und 25 g *Acetanhydrid* bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt. Durch leichtes Kühlen mäßigte man die heftige Reaktion, fügte nochmals 25 g *Acetanhydrid* zu und erwärmte wieder schwach. Nach Abkühlen wurde die farblose Kristallmasse abgesaugt und mit *Benzol* gewaschen. Ausb. 12 g (67%). Aus *Dimethylformamid/Wasser* umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 214–215°.

$C_{15}H_{16}O_4S_3$ (356.5) Ber. C 50.53 H 4.52 S 26.99 Gef. C 50.60 H 4.47 S 27.11

[326/65]
