

Horst Diefenbach, Helmut Ringsdorf und Rolf E. Wilhelms

## Über Vinylsulfonyl-methylide

Aus dem Institut für Polymere der Universität Marburg, Marburg/Lahn

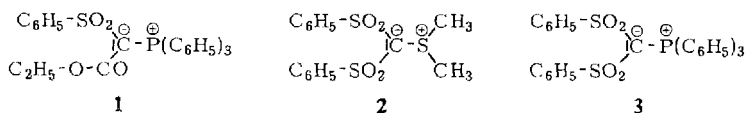
(Eingegangen am 18. August 1969)

Die Synthese von Dimethylsulfonyl-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid] (**5**), Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid] (**6**) und Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-benzoyl-methanid] (**8**) wird beschrieben. Die Elektronenspektren von **5** und **6** sind mit dem UV-Spektrum des Bis-phenylsulfonyl-methan-Anions (**9**) vergleichbar. Durch Wechselwirkung der SO<sub>2</sub>-Gruppen mit den Ylidcarbanionen werden die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen im Vergleich zu Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (**4**) um 20–30/cm zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Wechselwirkung bedingt eine höhere Elektronendichte in den Vinylgruppen der Ylide als bei **4**, was NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Die Massenspektren von **5**, **6** und **8** werden diskutiert.

### Vinylsulfonylmethylids

The preparation of dimethylsulfonyl-(vinylsulfonylphenylsulfonylmethanide) (**5**), triphenylphosphonio-(vinylsulfonylphenylsulfonylmethanide) (**6**) and triphenylphosphonio-(vinylsulfonylbenzoylmethanide) (**8**) is described. The u. v. spectra of **5** and **6** are similar to the u. v. spectrum of the bis(phenylsulfonyl)methane anion (**9**). Because of the interaction of the SO<sub>2</sub>-groups with the ylide carbanions, the SO<sub>2</sub>-stretching frequencies compared to those of vinylsulfonylphenylsulfonylmethane (**4**) are shifted 20–30/cm to lower wave numbers. This interaction causes a higher electron density in the vinyl groups of the ylids compared to **4**, as shown by n. m. r. measurements. The mass spectra of **5**, **6** and **8** are discussed.

In den letzten Jahren sind eine Vielzahl von stabilen Schwefel- und Phosphor-Yliden beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die Stabilisierung der Ylidcarbanionen wurde hierbei praktisch ausschließlich mit Hilfe von Keto-, Ester- bzw. Amid-Gruppierungen erreicht. Hingegen sind zur Zeit nur wenige Ylide bekannt, bei denen das Ylidcarbanion über Sulfongruppen stabilisiert wird, z. B. **1**<sup>2)</sup>, **2**<sup>3)</sup>, **3**<sup>4)</sup>:



Außerdem fällt auf, daß bei der Fülle der bekannten alkyl- und arylsubstituierten Ylide<sup>1)</sup> olefinische Vertreter bisher kaum beschrieben wurden. In der vorliegenden

<sup>1)</sup> A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966; H. König, *Fortschr. chem. Forsch.* **9**, 487 (1968).

<sup>2)</sup> N. Pegragnins und M. Campos, *Chem. and Ind.* **1964**, 1461.

<sup>3)</sup> R. Gompper und H. Euchner, *Chem. Ber.* **99**, 527 (1966).

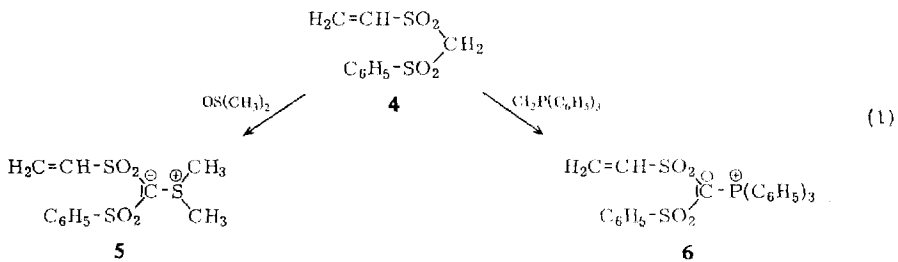
<sup>4)</sup> J. Dietzmann, *J. org. Chemistry* **30**, 2272 (1965); L. Horner und H. Oediger, *Chem. Ber.* **91**, 437 (1958); H. Hoffmann und H. Forster, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1547.

Arbeit wird nun über die Synthese von drei Vinylsulfonyl-methyliden (**5**, **6**, **8**) berichtet. Diese Verbindungen stellen polymerisationsfähige neue Monomere dar und waren daher auch vom Standpunkt der makromolekularen Chemie interessant. Über ihr Polymerisationsverhalten wurde bereits kurz berichtet<sup>5)</sup>.

Während bei Acyl- bzw. Ester-Yliden der Einfluß des Ylidcarbanions auf die benachbarten stabilisierenden Gruppen besonders IR-spektroskopisch ausführlich untersucht wurde<sup>6,7)</sup>, liegen vergleichbare Arbeiten für sulfonyl-stabilisierte Ylide nicht vor. Es war daher von Interesse, die Frage nach dem Einfluß des Ylidcarbanions auf die spektroskopischen Daten der Sulfonylgruppe und der angrenzenden Substituenten anhand der vorliegenden Ylide näher zu untersuchen.

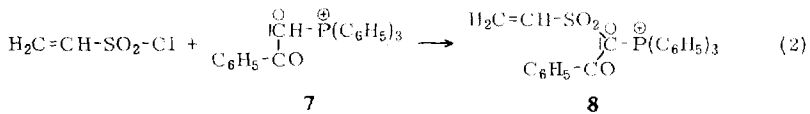
## 1. Synthese der Ylide

Durch Kondensation von Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (**4**)<sup>8)</sup> mit Dimethylsulfoxid bzw. Dichlortriphenylphosphoran wurden das Dimethylsulfonyl-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid] (**5**) und das Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid] (**6**) dargestellt (1).



Unter identischen Reaktionsbedingungen war es jedoch nicht möglich, durch Verwendung von Äthylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan und Vinylsulfonyl-*p*-tolylsulfonyl-methan die analogen Ylide darzustellen.

Das Triphenylphosphonio-methanid **8** wurde durch Umsetzung von **7** mit Vinylsulfonylchlorid erhalten (2).



<sup>5)</sup> H. Diefenbach und H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **78**, 1019 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 971 (1966); H. Diefenbach, H. Ringsdorf und R. E. Wilhelms, *Polymer Letters* **5**, 1039 (1967).

<sup>6)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1312 (1954); F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. org. Chemistry* **22**, 41 (1957); A. J. Speziale und K. W. Ratts, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 521 (1955); H. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 651 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 645 (1965).

<sup>7)</sup> H. Nozaki, D. Tunemoto, S. Matubara und K. Kundo, *Tetrahedron [London]* **23**, 545 (1967).

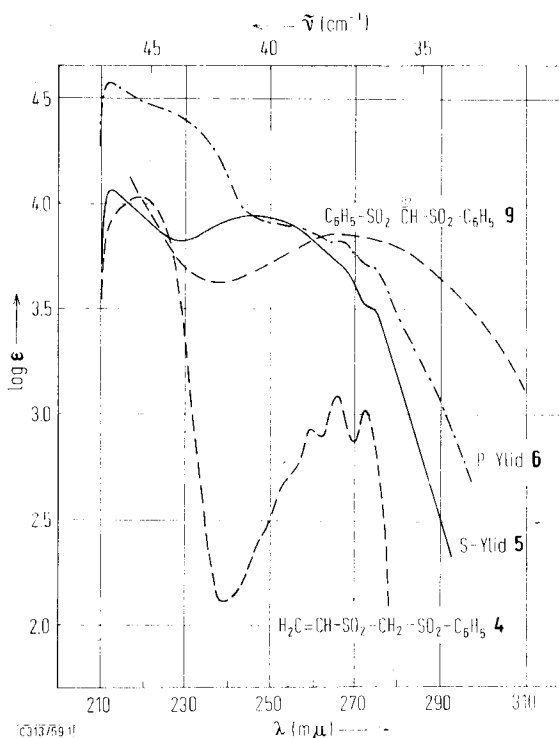
<sup>8)</sup> H. Diefenbach, F. H. Müller und H. Ringsdorf, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* **203**, 158 (1965); **209**, 141 (1966).

Die Ylide **5**, **6** und **8** sind farblose, schwerlösliche, kristalline Substanzen mit hohen Schmelzpunkten. Sie sind gegen Wasser stabil, und **6** konnte auch durch mehrstündiges Kochen mit Benzoylchlorid nicht acyliert werden.

## 2. Spektroskopische Charakterisierung der Ylide

### a) Elektronenspektren

In Abbild. 1 werden die Spektren der beiden Disulfonyl-Ylide **5** und **6** mit den entsprechenden Spektren der Ausgangsverbindung **4** und des Bis-phenylsulfonyl-methan-Anions (**9**) verglichen.



Abbild. 1. Elektronenspektren von **4**, **5**, **6** und dem Bis-phenylsulfonyl-methan-Anion (**9**) (in Äthanol)

Während bei dem Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (**4**) der Phenylkern im Bereich von 250–280 m $\mu$  eine ausgeprägte Feinstruktur zeigt, zeichnet sich das Bis-phenylsulfonyl-methan-Anion (**9**)<sup>9)</sup> durch eine breite Bande hoher Intensität aus ( $\lambda_{\max}$  267 m $\mu$ ,  $\log \epsilon$  3.85). Eine Feinstruktur der Phenylabsorptionsbande ist in diesem Fall nicht mehr erkennbar. Die UV-Spektren der beiden Ylide sind dem UV-Spektrum des Anions **9** vergleichbar. Ähnliche Untersuchungen an Schwefel-Yliden wurden von *Seitz* beschrieben<sup>10)</sup>. Die Verbreiterung der Phenylbanden und die

<sup>9)</sup> E. A. Fehnel und M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. **71**, 231 (1949).

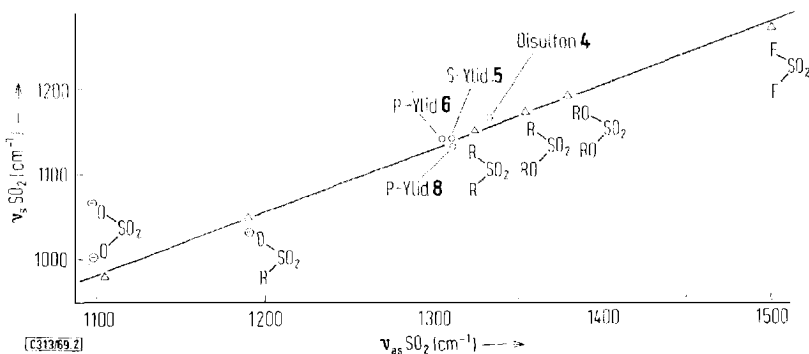
<sup>10)</sup> G. Seitz, Chem. Ber. **101**, 585 (1968).

starke Abschwächung der Feinstruktur deuten sowohl für das Schwefel-Ylid **5** als auch für das Phosphor-Ylid **6** auf eine relativ hohe Elektronendichte am Ylidcarbanion hin. Dies entspricht einem Überwiegen der Ylidstruktur gegenüber einer möglichen Ylenstruktur.

### b) Infrarotspektren

Es ist bekannt, daß die Carbonylabsorptionen bei Acyl-schwefel- und -phosphor-Yliden im Vergleich zu ihren entsprechenden Salzen bis zu 130/cm und im Vergleich zu Ketonen bis zu 180/cm zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind<sup>6)</sup>. Analog findet man bei den durch Estergruppen stabilisierten Yliden eine entsprechende Verschiebung der Carbonylabsorptionen um ca. 100–110/cm<sup>7)</sup>.

Die Verschiebung der SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen zu kleineren Wellenzahlen beträgt demgegenüber bei den untersuchten Sulfonyl-Yliden (**2**, **3**, **5**, **6**, **8**) lediglich 20–30/cm im Vergleich zu den entsprechenden Bis-sulfonyl-methanen. Dem entspricht die Erfahrung, daß die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen nur durch sehr stark elektronenziehende oder elektronenliefernde Substituenten in ihrer Lage erheblich beeinflußt werden können<sup>11)</sup>. Trägt man zur Veranschaulichung dieser Tatsache nach *Bellamy* und *Williams*<sup>12)</sup> die symmetrische und die antisymmetrische SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenz von stark unterschiedlich substituierten Sulfonen gegeneinander auf, so erhält man eine Gerade. Abbild. 2 zeigt, daß sich sowohl die Methylenedisulfone als auch die Ylide zwanglos in diese Gerade einordnen lassen.



Abbild. 2. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen in Abhängigkeit von den Substituenten

Die Ylide sind dabei entsprechend ihrer hohen Elektronendichte am Ylidcarbanion in Richtung auf SO<sub>2</sub>-Verbindungen mit elektronenliefernden Substituenten hin verschoben.

Tab. I faßt die SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen für die diskutierten Ylide zusammen.

11) C. C. Price und S. Oae, Sulfur Bonding, S. 82, Ronald Press Co., New York 1962.

12) L. J. Bellamy und R. L. Williams, J. chem. Soc. [London] 1957, 863.

Tab. 1. SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] von Methylendisulfonen und S- und P-Yliden

Verbindung	R = CH=CH <sub>2</sub>		R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	ν <sub>as</sub>	ν <sub>sym</sub>	ν <sub>as</sub>	ν <sub>sym</sub>
$\begin{array}{c} \text{R-SO}_2 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2 \end{array}$	1333 1314	1164 1155	1329 1317	1160
$\begin{array}{c} \text{R-SO}_2 \\   \\ \text{C}=\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2 \end{array}$	1311 1287	1140 1122	1302 1276	1143 1131
$\begin{array}{c} \text{R-SO}_2 \\   \\ \text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2 \end{array}$	1304 1282	1140 1116	1304 1280	1140 1130
$\begin{array}{c} \text{R-SO}_2 \\   \\ \text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO} \end{array}$	1312 1293	1135 1115	-	-

Das gemischt substituierte Vinylsulfonyl-benzoyl-methylid **8** zeigt sowohl für die SO<sub>2</sub>- als auch für die CO-Absorption eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (ν<sub>CO</sub> 1550/cm). Dies deutet darauf hin, daß erwartungsgemäß die SO<sub>2</sub>- sowie die CO-Gruppe an der Stabilisierung des Ylidcarbanions beteiligt sind.

### c) NMR-Spektren

Durch die IR-spektroskopisch nachweisbare Wechselwirkung der SO<sub>2</sub>-Gruppen mit den Ylidcarbanionen wird die Elektronenacceptorwirkung der Sulfogruppen auf die Vinylgruppen eingeschränkt. Dadurch wird die Elektronendichte der Vinylgruppen in den Yliden **5** und **6** im Vergleich zur Ausgangsverbindung **4** erhöht. Dies sollte sich in einer stärkeren Abschirmung der geminalen Vinylprotonen der Ylide zeigen (Abbild. 3).

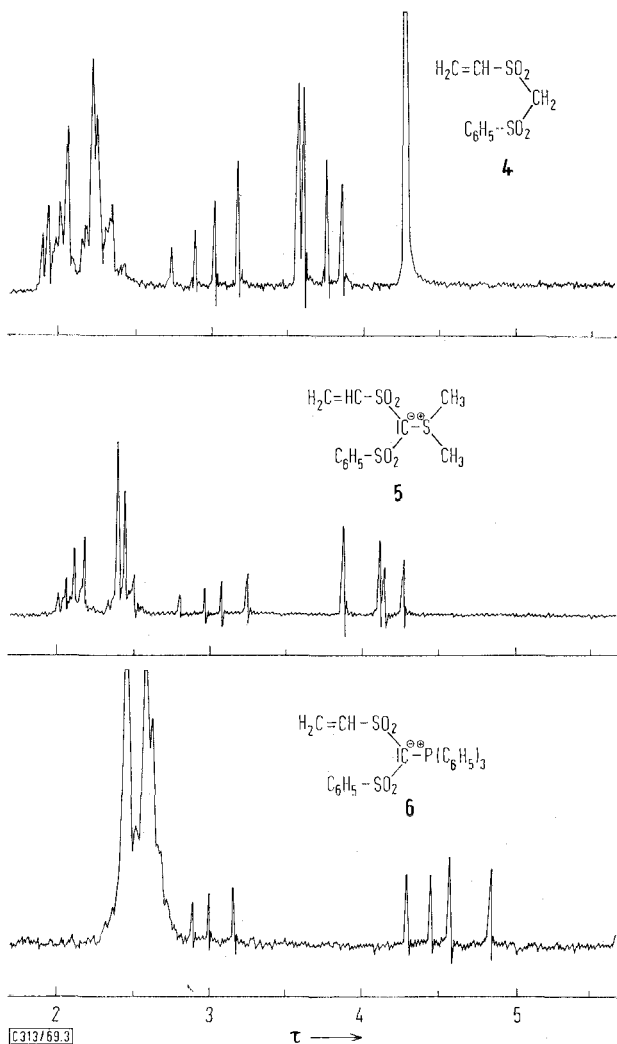
Die Signale der α-Protonen der Vinylgruppen liegen für die Verbindungen **4**, **5** und **6** nahezu konstant bei τ ca. 3. Demgegenüber sind die Signale der geminalen Vinylprotonen der beiden Ylide **5** und **6** entsprechend ihrer stärkeren Abschirmung zu höheren Feldern verschoben als bei der Methylenverbindung **4**.

Die Signale der geminalen Vinylprotonen liegen für das Phosphor-Ylid **6** bei höheren Feldern als für das Schwefel-Ylid **5**. Analog verhalten sich die Signale der Phenylprotonen dieser beiden Verbindungen. In Übereinstimmung mit Dipolmessungen an Schwefel- und Phosphor-Yliden<sup>13,14</sup> deutet dieses Ergebnis darauf hin, daß — entsprechend der unterschiedlichen Fähigkeit zur Stabilisierung von Carbanionen durch die Heteroatome P bzw. S — im Phosphor-Ylid **6** eine höhere Elektronendichte am Ylidcarbanion vorliegt als im Schwefel-Ylid **5**.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Vinylgruppe der untersuchten Verbindungen zusammengefaßt.

<sup>13)</sup> A. W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 319, Academic Press, New York 1966.

<sup>14)</sup> W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 521 (1955).



Abbild. 3. NMR-Spektren von **4**, **5** und **6** (in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 60 MHz, TMS innerer Standard)

Tab. 2. Chemische Verschiebung  $\tau$  [ppm] und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] des Disulfons **4** und der Ylide **5**, **6** und **8** (in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , TMS innerer Standard)

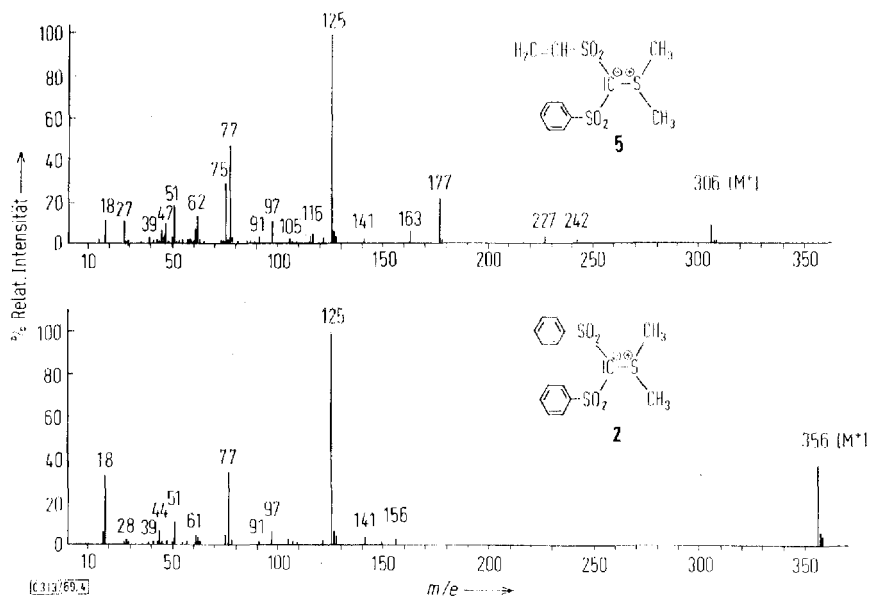
Substanz	$\tau_A$	$\tau_B$	$\tau_C$	$J_{AC}$	$J_{BC}$
<b>4</b>	3.64	3.68	2.91	9.5	17.0
<b>5</b>	4.23	4.03	3.07	9.8	16.2
<b>6</b>	4.37	4.73	2.94	9.7	16.7
<b>8</b>	4.68	4.67	3.73	9.0	16.7



Die Signale der geminalen Protonen des Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-benzoyl-methanids] (**8**) liegen bei ähnlichen  $\tau$ -Werten wie die entsprechenden Signale von **6**. Überraschenderweise erscheint jedoch das Signal für das  $\alpha$ -Proton der Vinylgruppe von **8** bei wesentlich höheren Feldern als die entsprechenden Signale aller anderen untersuchten Verbindungen. Das ist evtl. auf einen Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe zurückzuführen.

#### d) Massenspektren

Die Massenspektren der beiden Schwefel-Ylide **2** und **5** sind recht einfach und zeigen neben den Molekül-Ionen ( $m/e$  356 bzw. 306) als höchsten Peak die Masse  $m/e$  125 (Abbild. 4). Sie ähneln damit in ihren Zerfallsreaktionen stark den aro-



Abbild. 4. Massenspektren der Schwefel-Ylide **2** und **5**

matischen Sulfonen<sup>15)</sup>, was auf das Vorliegen einer ähnlichen Konjugation in den Schwefel-Yliden hinweisen kann.

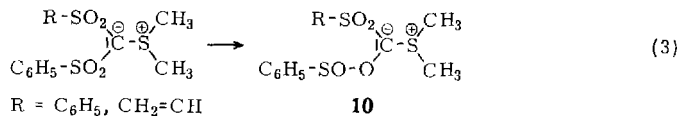
Die wichtigsten Bruchstücke der Ylide werden daher in Tab. 3 mit den analogen Fragmenten von Vinylphenylsulfon und Diphenylsulfon<sup>15)</sup> verglichen.

Tab. 3. Hauptbruchstücke der Ylide **2**, **5** sowie von Vinylphenylsulfon und Diphenylsulfon

Verbindung	$M^+$		$M-SO_2^+$		$C_6H_5-SO_2^+$	$C_6H_5-SO^+$	$C_6H_5^+$
	$m/e$	%	$m/e$	%	( $m/e$ 141) %	( $m/e$ 125) %	( $m/e$ 77) %
<b>5</b>	306	9.4	242	2	3.9	100	47
<b>2</b>	356	36.6	292	—	3.2	100	34.5
Vinylphenylsulfon	168	22	104	1.2	3.1	100	8.1
Diphenylsulfon	218	26.1	154	1.7	1.2	100	49.5

<sup>15)</sup> S. Meyerson, H. Drews und E. K. Fields, *Analytic. Chem.* **36**, 1294 (1964).

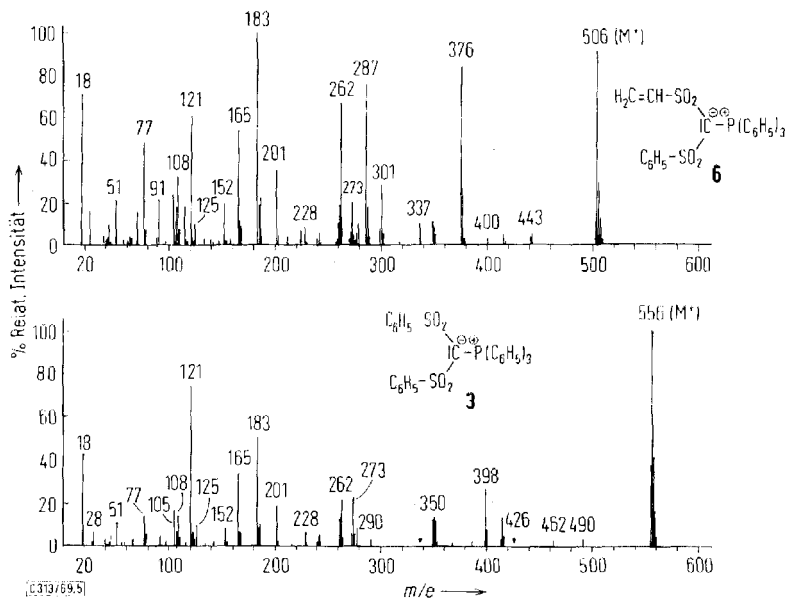
Man kann annehmen, daß sich die Schwefel-Ylide im Massenspektrum — analog den aromatischen Sulfoxonen — vor der Fragmentierung zu Sulfinsäureestern (10) umlagern (3). Diese zerfallen dann unter Bildung des  $C_6H_5SO$ -Kations.



In geringerem Ausmaß an der Phenylsulfon-Gruppe findet diese Umlagerung bei **5** auch an der Vinylsulfongruppierung statt, was zur Bildung des Vinyl-SO-Kations der Masse  $m/e$  75 führt. Die Spaltung der Ylidkohlenstoff-SO<sub>2</sub>-Bindung, die zur Bildung des  $C_6H_5SO_2$ -Kations ( $m/e$  141) bzw.  $H_2C=CH-SO_2$ -Kations ( $m/e$  91) führt, tritt nur selten auf. Weitere Fragmentierungsreaktionen des Vinylsulfonylids **5** führen zur Bildung der Bruchstücke  $[M-SO_2]^+$  ( $m/e$  242),  $[M-SO_2-CH_3]^+$  ( $m/e$  227),  $[M-2SO_2-H]^+$  ( $m/e$  177) und  $[M-2SO_2-CH_3]^+$  ( $m/e$  163).

Wesentlich komplizierter als bei den Dimethylsulfonio-methaniden **2** und **5** sind die Massenspektren der Triphenylphosphonio-methanide **3** und **6** (Abbild. 5).

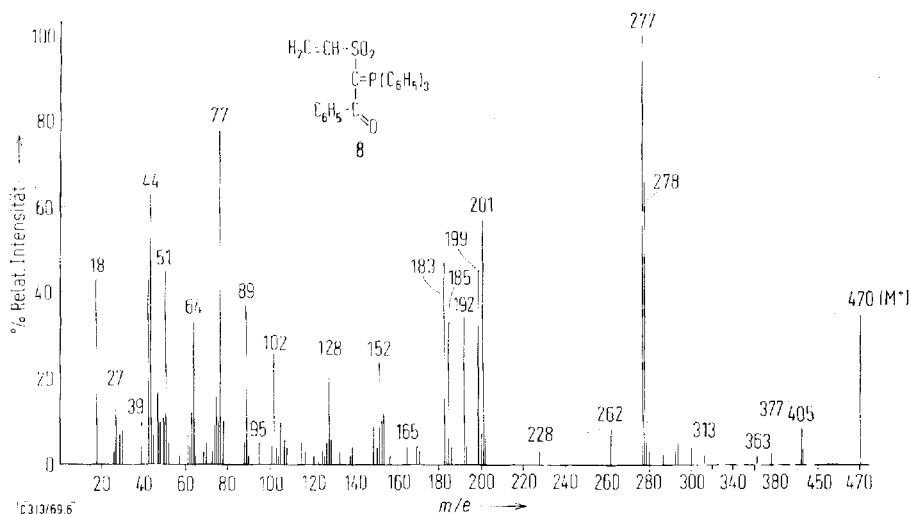
In den Spektren der beiden Verbindungen findet man die Molekül-Ionen ( $m/e$  556 bzw. 506) mit großen Intensitäten. Die Hauptreaktion bei den Schwefel-Yliden, nämlich die Umlagerung zum Sulfinsäureester **10** und anschließende Bildung des  $C_6H_5SO$ -Kations, tritt hier jedoch nur geringfügig auf. Dagegen findet man zwei Fragmentierungsreaktionen, die ihrerseits bei den Schwefel-Yliden von untergeordneter Bedeutung sind. Es ist dies einmal die Spaltung der Ylidkohlenstoff-SO<sub>2</sub>-Bindung, die zur Bildung der Bruchstücke  $[M-C_6H_5SO_2-SO_2]^+$  ( $m/e$  301 für **6** und  $m/e$  351 für **3**),  $[HCPC_6H_5(C_6H_4)_2]^+$  ( $m/e$  273) und  $[HCPC_6H_5]^+$  ( $m/e$  121) führen.



Abbild. 5. Massenspektren der Phosphor-Ylide **3** und **6**



Zum anderen sind die Massen  $m/e$  262  $P(C_6H_5)_3$ , 183  $[P(C_6H_4)_2]^+$  und 108  $[PC_6H_5]^+$  durch Spaltung der Ylidkohlenstoff-Phosphorbindung zu erklären. Diese Massen treten auch beim Triphenylphosphin auf<sup>16)</sup>. Das ebenfalls bei beiden Phosphor-Yliden auftretende Bruchstück  $m/e$  165 ist vermutlich dem Fluorenyl-Kation  $[C_{13}H_9]^+$  zuzuordnen. Es ist bisher in den Massenspektren einer Anzahl von acylsubstituierten Phosphor-Yliden beobachtet worden und scheint für Triphenylphosphonio-methanide charakteristisch zu sein.

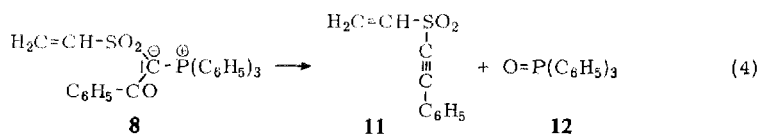


Abbild. 6. Massenspektrum des Vinylsulfonyl-benzoyl-Ylids **8**

Die im Massenspektrum von **6** auftretenden intensiven Peaks bei  $m/e$  376 bzw. 287 lassen sich den Ionen  $[M-2SO_2H]^+$  und  $[H_2C=CH-P(C_6H_4)_2C_6H_5]^+$  zuordnen.

Das Spektrum des Vinylsulfonyl-benzoyl-methylids **8** (Abbild. 6) zeigt ebenso wie die anderen Phosphor-Ylide **3** und **6** das Molekül-Ion ( $m/e$  470).

**8** unterscheidet sich jedoch von **3** und **6** durch andersartige Zerfallsreaktionen. Die hohe Intensität des Triphenylphosphinoxid-Kations ( $m/e$  278 bzw. 277) und das Auftreten eines Acetylen-Kations  $H_2C=CH-SO_2-C\equiv C-C_6H_5$  ( $m/e$  192) deuten darauf hin, daß **8** in einer Primärreaktion nach (4) pyrolytisch zerfällt:



Mit dieser – für andere Acyl-phosphor-Ylide bereits präparativ auswertbaren – Pyrolysereaktion lassen sich die wichtigsten Bruchstücke im Spektrum von **8** leicht erklären. Die Massen  $m/e$  128  $[H_2C=CH-C\equiv C-C_6H_5]^+$  und 102  $[HC\equiv C-C_6H_5]^+$  können durch Eliminierung von  $SO_2$  bzw.  $SO_2C_2H_2$  aus dem Vinylsulfonyl-phenylacetylen (**11**) entstanden sein. Die Massen  $m/e$  201  $[OP(C_6H_5)_2]^+$ , 199  $[OP(C_6H_4)_2]^+$ ,

<sup>16)</sup> D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, J. Amer. chem. Soc. **90**, 966 (1968).

185  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ , 183  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$  und 152  $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$  stammen aus der Fragmentierung des Triphenylphosphinoxids (**12**)<sup>16)</sup>, was durch Vergleich mit einem Originalspektrum des Phosphinoxids bestätigt werden konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Firmen Badische Anilin- & Soda Fabrik AG, Ludwigshafen, Farbwerke Hoechst AG und Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

*Dimethylsulfonio-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid]* (**5**): Eine Mischung von 5.0 g (0.02 Mol) *Vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan* (**4**)<sup>8)</sup>, 14.4 g (0.185 Mol) *Dimethylsulfoxid* und 20.3 g (0.198 Mol) *Acetanhydrid* wurde unter Rühren auf 115–120° erhitzt. Es trat eine exotherme Reaktion ein. Nach deren Abklingen wurde noch ca. 30 Min. auf 140° erhitzt, danach alles Flüchtige abgezogen und der ölige Rückstand 3 mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten, filtrierten wäbr. Lösungen fiel beim Erkalten das *Ylid 5* aus. Ausb. 2.0 g (32%), Schmp. 128–130°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 133.5–134.5°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_3$  (306.4) Ber. C 43.12 H 4.61 S 31.39  
Gef. C 42.94, 43.03 H 4.72, 4.65 S 31.43, 31.63

*Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-phenylsulfonyl-methanid]* (**6**): Zu einer Lösung von 8.3 g (0.025 Mol) *Dichlortriphenylphosphoran* in 70 ccm absol. Benzol wurden unter Rühren bei 0° 4.32 g (0.66 Mol) *Triäthylamin* in 20 ccm absol. Benzol und 6.15 g (0.025 Mol) **4**<sup>8)</sup> gegeben. Die Mischung wurde 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Absaugen vom Triäthylaminhydrochlorid wurde das Lösungsmittel abgezogen, der braune Rückstand in Dioxan gelöst, die Lösung mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und eingeengt. Die siedende Lösung wurde langsam mit Methanol bis zur Trübung versetzt. Das *Ylid 6* kristallisierte über Nacht aus. Aus Methanol Ausb. 1.9 g (15%), Schmp. 216°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{PS}_2$  (506.6) Ber. C 64.03 H 4.6 P 6.1 Gef. C 63.78 H 4.8 P 6.31

*Triphenylphosphonio-[vinylsulfonyl-benzoyl-methanid]* (**8**): 7.6 g (0.02 Mol) *Triphenylphosphonio-benzoylmethanid* (**7**) in 75 ccm Benzol wurden unter Rühren (Stickstoffatmosphäre) tropfenweise mit 1.26 g (0.1 Mol) *Vinylsulfonylchlorid* in 25 ccm absol. Benzol versetzt. Die Mischung wurde 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des durch Umylidierung entstandenen Triphenylphenaerylphosphoniumchlorids wurde das Benzol abgezogen, dann aus dem festen Rückstand das nicht umgesetzte Ausgangs-Ylid **7** mit 10 ccm absol. THF extrahiert und das erhaltene *Ylid 8* aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (28%), Schmp. 204°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PS}$  (470.5) Ber. C 71.5 H 4.89 S 6.81 P 6.60  
Gef. C 70.99 H 4.92 S 6.77 P 6.41

### *Spektroskopische Messungen*

Die UV-Spektren in Äthanol (95%) (Uvasol® der Firma Merck) wurden in einem Perkin-Elmer-UV-Spektrometer Infrakord Modell 137 UV, die IR-Spektren in KBr in einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer PE 221 und die NMR-Spektren in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  mit TMS als innerem Standard in einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Ylide wurden in einem Atlas CH-4-Spektrometer bei 70 eV durchgeführt. Alle Ylide wurden im Direktinlaßsystem gemessen.