

Hubert Schmidbaur und Gernot Kammel

Dialkylamino-oxo-alkyl-alkyliden-sulfurane *) — eine neue Klasse von Schwefel-Yliden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Juli 1971)

Für Dialkylamino-oxo-alkyl-alkyliden-sulfurane (**3**), eine neue Klasse von Schwefel-Yliden, wird eine einfache und ergiebige Darstellungsmethode, ausgehend von *N*-alkylierten *S,S*-Dialkylsulfoximiden (**1**) und Dialkylamino-dialkyl-sulfoxonium-Salzen (**2**), beschrieben. Einige chemische und physikalische Eigenschaften der Produkte und der Vorstufen werden angegeben. Die NMR-Spektren der Ylide sind wegen der hier auftretenden weitreichenden Kopplungen, wegen der Konsequenzen des Chiralitätszentrums und wegen der überall beobachtbaren Protonenaustauschphänomene von besonderem Interesse.

Alkyl(alkyliden)(dialkylamino)oxosulfuranen — a New Class of Sulfur Ylides

A simple high-yield synthesis, starting from *N*-alkylated *S,S*-dialkylsulfoximides (**1**) and dialkyl(dialkylamino)sulfoxonium salts (**2**), for alkyl(alkyliden)(dialkylamino)oxosulfuranen (**3**), a new class of sulfur ylides, is reported. Some chemical and physical properties of products and intermediates are described. The n.m.r. spectra of the ylides are of special interest. Their features of long-range couplings, the consequences of a center of chirality and of proton exchange processes are discussed and interpreted.

Die umfangreiche Literatur über Schwefel-Ylide^{1,2)} kennt bisher nur vereinzelt Hinweise auf die Existenz und Eigenschaften von Verbindungen, in denen das Schwefelatom neben der ylidischen Carbanion-Funktion auch eine Stickstoff-Funktion trägt. Die Kenntnis der chemischen Verhaltensweisen solcher Verbindungen wäre aber von Interesse, da der stickstoffhaltige Substituent mit Sicherheit einen spezifischen Einfluß auf die Reaktivität des Ylids allgemein und der Ylid-Funktion im besonderen ausüben mußte. Eine spezifisch modifizierte Ylid-Reaktivität ist für viele synthetische Problemstellungen besonders wünschenswert.

Die vorliegende Arbeit beschreibt jetzt eine einfache Synthese und die physikalischen Eigenschaften der neuartigen Substanzklasse der *Dialkylamino-oxo-alkyl-alkyliden-sulfurane A*, die die Reihe bekannter ylidischer Species um einen wichtigen Typ ergänzt.

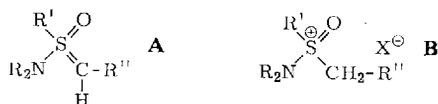
Gleichzeitig werden die als Vorstufen benötigten *Dialkylamino-dialkyl-sulfoxonium-Salze B* näher charakterisiert, über die ebenfalls kaum Angaben vorlagen. Lediglich eine Arbeit von *Johnson* und Mitarbb. und die zugehörige vorläufige Mitteilung, die

*) „Alkyl-dialkylamino-sulfoxalkylene“ ist als zweite Nomenklatur-Alternative zu erwägen.

1) *A. W. Johnson*, Ylid Chemistry, Acad. Press, New York 1966.

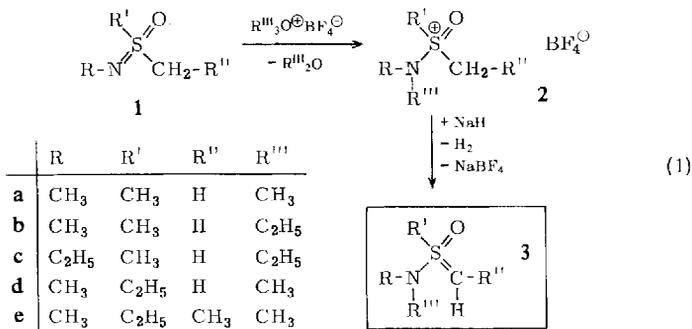
2) *H. König*, Fortschr. chem. Forsch., Bd. 9, S. 487 ff., Springer-Verlag, Berlin 1967/1968.

während der Durchführung unserer eigenen Untersuchungen erschienen^{3,4)}, erwähnen kurz einige arylsubstituierte Vertreter dieses und des oben genannten Typs. Die Ylide wurden dort jedoch *nicht* isoliert, sondern sofort in Lösung weiter umgesetzt.

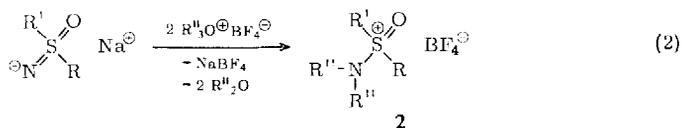


Darstellung

Die Reaktionen von *N,S,S*-Trialkyl-sulfoximiden **1**³⁻⁵⁾ mit Trialkyloxonium-tetrafluorboraten führen ohne Komplikationen und in hohen Ausbeuten zu Dialkyl-amino-dialkyl-sulfoxonium-tetrafluorboraten **2**. Diese Salze können ohne weitere Reinigung mit Natriumhydrid deprotoniert werden, wobei unter Wasserstoffentwicklung und NaBF₄-Abspaltung direkt die Ylide **3** entstehen. Für die erste Stufe dient Methylenchlorid, für die zweite Diäthyläther als Reaktionsmedium.



Im Falle der am Stickstoffatom gleichartig substituierten Verbindungen kann die vorherige Darstellung der Stufe **1** umgangen werden, indem die Natriumsalze der Sulfoximide⁵⁾ mit der doppelt-molaren Menge Oxoniumsalz zur Reaktion gebracht werden. Dabei entsteht ebenfalls **2** (neben NaBF₄). Dieses Vorgehen bringt aber im allgemeinen kaum Vorteile.



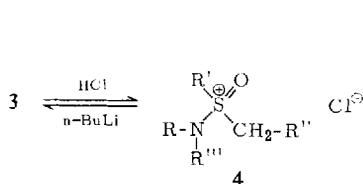
Lithium-S,S-dialkyl-sulfoximide⁵⁾ eignen sich hierfür nicht oder schlechter.

Die über die Chlorwasserstoff-Addition an **3** zugänglichen **2**-analogen Chloride **4** können ihrerseits durch *n*-Butyllithium wieder in **3** zurückverwandelt werden. Merkwürdigerweise versagt hier die Reaktion mit Natriumhydrid.

³⁾ C. R. Johnson, E. R. Janiga und M. Haake, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3890 (1968).

⁴⁾ C. R. Johnson, M. Haake und C. W. Schroeck, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6594 (1970).

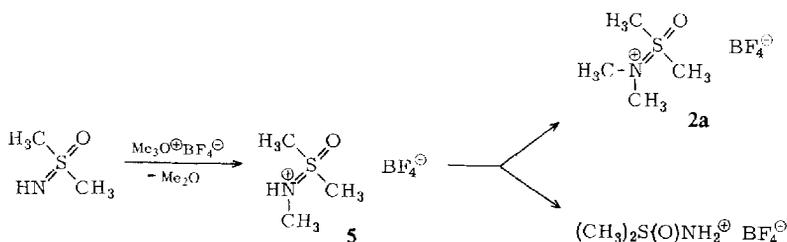
⁵⁾ H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. **104**, 3234 (1971), vorstehend.



	R	R'	R''	R'''
a	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
b	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅
c	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
d	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃
e	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

Eine derartige Abhängigkeit von der Natur der Kationen ist aber nicht ohne Parallelen.

Das Salz **2a** entsteht im übrigen auch bei der Methylierung des *S,S*-Dimethylsulfoximids und erscheint als Produkt einer Dismutierung im Gemisch mit dem analogen Methylmonium-Salz **5**:



Alle zuletzt genannten Varianten haben zunächst nur theoretisches Interesse, da für Synthesezwecke das Verfahren nach Gl. (1) die weitaus besten Ergebnisse liefert und am vielseitigsten anwendbar ist (Reinausbeuten meist 70 % und höher!).

Eigenschaften

Die Ylide **3a–e** stellen bei Raumtemperatur farblose, leicht viskose und deutlich hygroskopische Flüssigkeiten dar, die i. Vak. unzersetzt destillierbar sind. **3a** und **c** sind auch kristallisierbar. Alle Substanzen sind in den meisten der gängigen Lösungsmittel gut löslich. Sie liegen in Benzol (und damit wohl auch in den anderen Solventien) *monomer* vor. Mit Wasser erfolgt relativ langsam Hydrolyse, die zu stark basischen Lösungen führt.

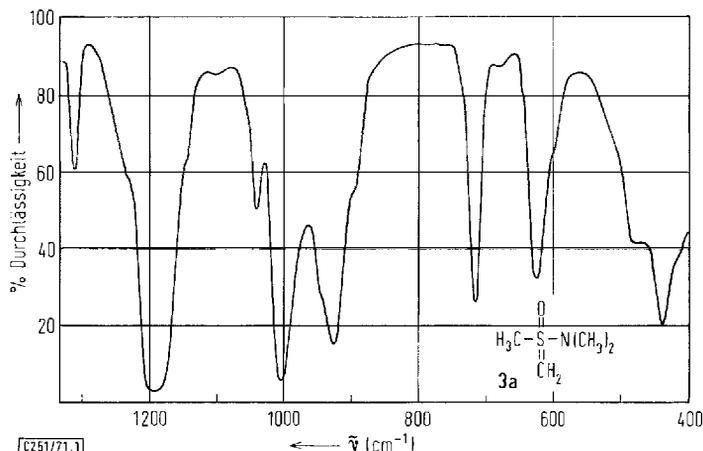
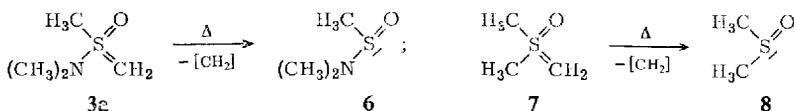
In den *Infrarotspektren* treten charakteristische Banden auf, deren Zuordnung zum Teil zweifelsfrei möglich ist. Die „Ylid-Bande“ $\nu(\text{S}=\text{C})$ tritt im Bereich von 950 bis 1005/cm als starke, breite Absorption auf, die ebenso wie $\nu(\text{S}=\text{O})$ (1175–1200) nur wenig ligandenabhängig ist. Abbild. 1 gibt einen Ausschnitt des IR-Spektrums von **3a** wieder; weitere Details sind an anderer Stelle zusammengestellt und diskutiert⁶⁾.

3a–e zersetzen sich bei längerem Lagern bei Raumtemperatur langsam zu den *Alkansulfinsäure-dialkylamiden* (z. B. **6**) und Polymeren, wobei sich die Dimethylamino-Verbindungen als die stabileren erweisen (**3a, d, e**). Insgesamt übertrifft aber die Beständigkeit der stickstoffsubstituierten Ylide die der ausschließlich alkylsubstituierten bei weitem. Oxo-dimethyl-methylen-sulfuran (**7**)^{7,8)} zersetzt sich auch unter Kühlung verhältnismäßig schnell und zerfällt teilweise bei der Destillation:

⁶⁾ Dissertation G. Kammel, Univ. Würzburg 1971.

⁷⁾ E. J. Corey und M. Chaykowsky, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1353 (1965).

⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5335.

Abbild. 1. IR-Spektrum des Ylids **3a**

NMR-Spektren, Struktur und Protonenaustauschphänomene

Protonenresonanzspektren der Ylide **3a–e** sind -- abgesehen von ihrer Bedeutung für die Strukturaufklärung und -sicherung -- in dreifacher Hinsicht von näherem Interesse. Sie zeigen 1. klare Konsequenzen des Chiralitätszentrums Schwefel in diesen Molekülen, 2. weitreichende Kopplungen über das Schwefelatom hinweg und 3. das Phänomen des protonenkatalysierten Austausches aller zum Schwefelatom α -ständigen Protonen.

Der zuletzt genannte Prozeß ist bisher nur an einem weiteren Typ von Schwefel-Yliden beobachtet worden⁸⁾. Seine Konsequenzen sind in dem jetzt vorliegenden Falle besonders augenfällig, da die unter 1. und 2. genannten Faktoren damit in direktem Zusammenhang stehen: Sowohl die Chiralität wie auch die weitreichenden Kopplungen erlöschen bei Einsetzen des Protonenaustausches (s. u.). Diese zusätzlichen Phänomene ergänzen die schon früher auch bei Yliden des Phosphors beschriebenen üblichen Folgeerscheinungen, nämlich das Verschwinden der Identität von Alkyl- und Alkylenprotonen in Bezug auf die NMR-Zeitskala und das Erlöschen vicinaler und geminaler Kopplungen^{9, 10)}. Auch für Arsen-Ylide ist ein solcher Fall bekannt¹¹⁾.

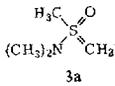
Tab. 1 gibt zunächst die gesamten NMR-Daten der Ylide **3a–e** wieder. Zahl und Intensitäten der Signale entsprechen grob den Erwartungen nach Maßgabe der Strukturformel **3**. Die komplexeren Details lassen sich durch eine gesonderte Betrachtung der jeweiligen Gegebenheiten verständlich machen.

⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968); dort weitere Literatur.

¹⁰⁾ R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3929 (1970).

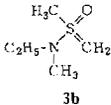
¹¹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. **7**, 168 (1968).

Tab. 1. NMR-Daten der Ylide **3a–e** („unkatalysierte“ Erscheinungsform, vgl. Abbd. 2a, 3a, 4a)^{a)}. 1) Reinsubstanz, 2) in Benzol



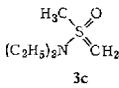
- 1) $\delta\text{CH}_3\text{S} - 166$ Hz (t, 3H), $J(\text{HCSC}) 1.15$ Hz;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 166.5$ (s, 6H); $\delta\text{CH}_2\text{S} - 82$ (q, 2H)

- 2) $\delta\text{CH}_3\text{S} - 100$; $\delta\text{CH}_3\text{N} - 116.5$; $\delta\text{CH}_2\text{S} - 60$



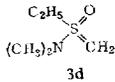
- 1) $\delta\text{CH}_3\text{S} - 156$ (t, 3H), $J(\text{HCSC}) 1.15$ Hz;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 158.5$ (s, 3H); $\delta\text{CH}_2\text{S} - 73$ (q, 2H);
 $\delta\text{CH}_3\text{CN} - 58.5$ (M_3 in ABM_3 , t, 3H)
 $\delta\text{CH}_2\text{N} - 187$ (AB in ABM_3 , m, 2H),
 $J_{\text{AB}} 6.7$, $J_{\text{AM}} 7.3$, $J_{\text{BM}} 7.1$

- 2) $\delta\text{CH}_3\text{S} - 118$; $\delta\text{CH}_3\text{N} - 130$; $\delta\text{CH}_2\text{S} - 65$;
 $\delta\text{CH}_3\text{CN} - 31.5$; $\delta\text{CH}_2\text{N} - 154.5$



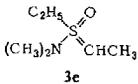
- 1) $\delta\text{CH}_3\text{S} - 167$ (t, 3H), $J(\text{HCSC}) 1.13$;
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 81.5$ (q, 2H);
 $\delta\text{CH}_3\text{CN} - 65.5$ (M_3 in ABM_3 , t, 6H);
 $\delta\text{CH}_2\text{N} - 196.5$ (AB in ABM_3 , m, 4H);
 $J_{\text{AB}} 7.0$, $J_{\text{AM}} 7.2$, $J_{\text{BM}} 6.9$;

- 1) $\delta\text{CH}_3\text{CS} - 71$ (M_3 in ABM_3 , t, 3H);
 $\delta\text{CCH}_2\text{S} - 171$ (AB in ABM_3 , m, 2H).
 $J_{\text{AB}10}$, $J_{\text{AM}} 7.8$, $J_{\text{BM}} 7.3$;
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 71$ (verdeckt von CH_3CS);
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 161$ (s, 6H).



- 2) $\delta\text{CH}_3\text{CS} - 34.5$; $\delta\text{CCH}_2\text{S} - 117$;
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 55$ (t, 2H), $J(\text{HCSC}) 0.93$;
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 122$;

- 1) $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - 70$ (M_3 in ABM_3 , t, 3H);
 $\delta\text{CH}_2\text{S} - 161.5$ (AB in ABM_3 , m, 2H);
 $\delta\text{CH}_3\text{CHS} - 66$ (überlagert);
 $\delta\text{CH}_3\text{N} - 161$ (s, 6H).



- 2) $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S} - 36$; $\delta\text{CH}_2\text{S} - 118$, $J(\text{HCCH}) 7$;
 $\delta\text{CH}_3\text{CHS} - 66$ (A'_3 in A'_3B' , d, 3H);
 $\delta\text{CHS} - 36$ (überlagert); $\delta\text{CH}_3\text{N} - 125$;

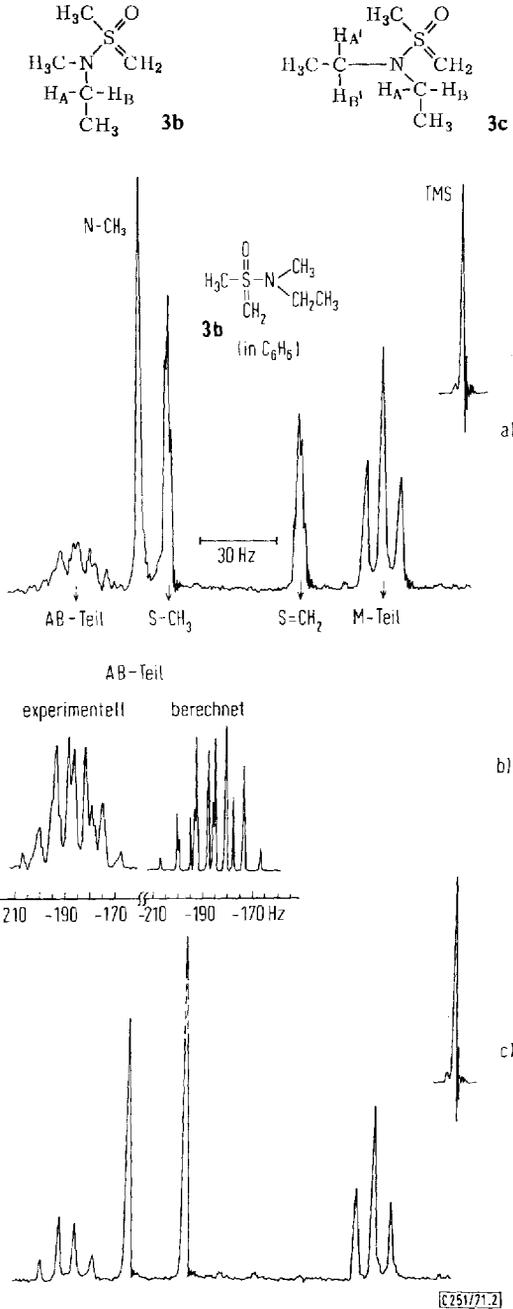
Die übrigen Kopplungskonstanten waren wegen der Überlagerungen nicht exakt bestimmbar.

^{a)} Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Werte für niedrigere Feldstärken, bezogen auf TMS ext.; 30–35°; die benzolischen Lösungen waren 5–10proz.

1. Chiralitätsprobleme

Die Chiralität der Ylid-Moleküle, eine Folge der vier verschiedenen Substituenten am Schwefelatom, macht sich in den NMR-Spektren der Verbindungen bemerkbar, die eine „diagnostische“ Methylengruppe (als Bestandteil einer Äthylgruppe) enthalten, also bei **3b–e**. Die beiden Protonen dieser CH_2 -Gruppen sind hier diastereotop und anisochronisch, so daß die Äthylgruppen zu ABM_3 -Spektren Anlaß geben. Abbild. 2a zeigt als Beispiel das ^1H -NMR-Spektrum von **3b**. Nach Wahl geeigneter Parameter ließ sich der AB-Teil mit Hilfe eines Rechenprogramms so simulieren, daß eine befriedigende Übereinstimmung von gefundenen und berechneten Bildern festzustellen ist (Abbild. 2b).

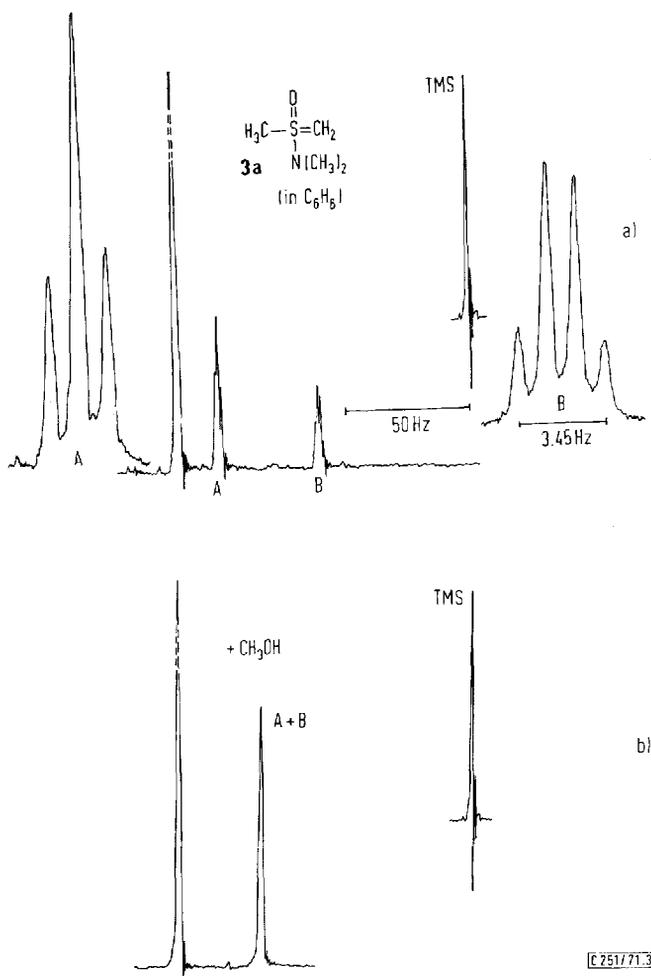
In ähnlicher Weise stellen sich die beiden Äthylgruppen in **3e** als ein ABM_3 -System dar. H_A und $H_{A'}$ sind untereinander isochronisch, ebenso H_B und $H_{B'}$; H_A und H_B bzw. $H_{A'}$ und $H_{B'}$ sind dagegen wieder anisochronisch!



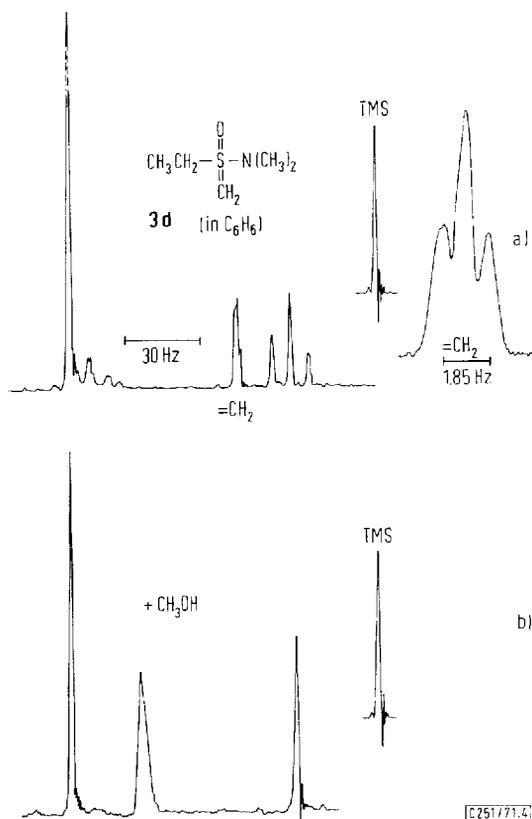
Abbild. 2. NMR-Spektrum von **3b**, und zwar
 a) benzolische Lösung in Abwesenheit von Katalysator
 b) berechneter AB-Teil des ABM₃-Systems in a)
 c) Spektrum nach Zugabe von etwas Methanol

2. Weitreichende Kopplung

Die Signale der zum Schwefelatom α -ständigen Protonen weisen, soweit feststellbar, in allen Fällen eine zusätzliche Aufspaltung durch weitreichende $^1\text{H}-\text{C}-\text{S}-\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung auf. Diese macht sich z. B. bei **3a** durch eine Tripletstruktur des CH_3 - und eine Quartettstruktur des CH_2 -Signals bemerkbar. (Vgl. Abbild. 3a, und zwar die Vergrößerungen A und B.) Gleiches ist bei **3b** und **c** zu beobachten. Das Phänomen wird jedoch teilweise verdeckt bei den Spektren von **3d** und **e**, wo die zusätzliche ABM₃-Aufspaltung zu komplizierteren Liniengruppen führt (s. o.). Das CH_2 -Signal von **3d** hat aber die erwartete Tripletstruktur (Abbild. 4a).



Abbild. 3. NMR-Spektrum von **3a**,
 a) benzolische Lösung, „protonenfrei“;
 b) nach Zugabe von etwas Methanol



Abbild. 4. NMR-Spektrum von **3d** ohne (a) und mit Katalysator (Methanol) (b) in Benzol

3. Katalysierter Protonenaustausch

Auf Zusatz geringer Mengen protonenaktiver Katalysatoren wie Wasser, Methanol etc. zu den Probenlösungen treten in den Spektren Veränderungen auf, die als Konsequenz eines katalytisch induzierten Protonenaustausches verstanden werden können. Sie lassen sich durch Zugabe von etwas Lithiumalanat oder anderen protonenbindenden Reagenzien wieder rückgängig machen. Die Veränderungen laufen auf eine Äquilibrierung aller zu den Schwefelatomen α -ständigen Protonen, auf eine Löschung aller Kopplungsvorgänge mit diesen Protonen und auf eine Aufhebung der chiralen Eigenschaften hinaus (nicht beobachtbare Ausnahmen: **3d**, **e**).

Beispiele hierfür geben die Abbild. 2c, 3b und 4b. Man erkennt vor allem bei **3a** leicht das Verschmelzen von $\text{H}_3\text{C}-\text{S}$ - und $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ -Signal zu einem Singulett von entsprechend gesteigerter Intensität. Noch augenfälliger sind die Konsequenzen bei **3d** und **e**, da hierbei die β - CH_3 -Gruppen ihre gewohnte Triplett- bzw. Dublettstruktur verlieren.

Die Äquilibrierung von $\text{H}_3\text{C}-\text{S}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ führt bei **3b** und **c** dazu, daß H_A und H_B von R''' isochronisch werden, so daß das ABM_3 -Aufspaltungsbild zum gewohnten Äthylspektrum (A_2M_3) degeneriert.

Die weitreichenden Kopplungen verschwinden und alle betroffenen Signale entbehren nun ihrer ^1H - ^{13}C -Satelliten. Ähnliche Beobachtungen wurden schon früher bei Phosphor-Yliden gemacht, und die dort angegebenen Deutungen können ohne Schwierigkeit auf die Schwefel-Ylide übertragen werden⁹⁻¹².

Eine thermisch induzierte Protonenwanderung ist bei Schwefel-Yliden bisher nicht beobachtet worden, da die Stabilität der Verbindungen hierzu nicht ausreicht. Diese Variante ist auch in der Phosphor-Ylid-Chemie umstritten⁹⁻¹². Über Austauschprozesse bei verwandten Schwefelverbindungen berichten einige andere Arbeiten aus jüngster Zeit¹³.

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch Sachbeihilfen des *Verbandes der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. D. Scheutzw, Würzburg, danken wir für die Hilfestellung bei den Berechnungen der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden die Experimente unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Für *NMR-Spektren* stand ein Gerät Varian A 60, für *IR-Spektren* ein Perkin Elmer 337 zur Verfügung.

Dimethylamino-oxo-methyl-methylen-sulfuran (3a): 16,0 g *N,S,S*-Trimethyl-sulfoximid⁵ läßt man als Lösung in 10 ccm Methylenchlorid zu einer Suspension von 22,1 g *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat* (je 149 mMol) in 35 ccm CH_2Cl_2 so zulaufen, daß das Lösungsmittel am leichten Sieden gehalten wird. Anschließend läßt man 2 Std. bei 25° weiterrühren. Es bildet sich ein Salz, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 28 g (97%) *Dimethylamino-dimethyl-sulfoxonium-tetrafluoroborat (2a)*. Dieses Salz wird mit 150 ccm Diäthyläther überschichtet und in 3 Portionen mit 3,5 g *Natriumhydrid* versetzt. Es setzt sofort lebhaft Gasentwicklung ein. Diese Mischung wird noch 14 Std. unter Rückfluß gerührt, dann der Äther vorsichtig dekantiert und der Rückstand zur Kornvergrößerung mit 50 ccm Tetrahydrofuran aufgeköcht. Nun kann besser filtriert werden. Die vereinigten Lösungen (Dekantat + Filtrat) werden fraktioniert destilliert und ergeben 14,2 g **3a** (81%, bezogen auf $(\text{CH}_3)_2\text{SONCH}_3$). Sdp._{0,1} 32–33°/0,1 Torr, Schmp. –39 bis –38°.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NOS}$ (121,2) Ber. C 39,62 H 9,16 N 11,56

Gef. C 40,00 H 9,11 N 11,50 Mol.-Gew. 120 (kryoskop. in Benzol)

[Methyl-äthyl-amino]-oxo-methyl-methylen-sulfuran (3b): Wie vorstehend entsteht aus 8,0 g $(\text{CH}_3)_2\text{SONCH}_3$ und 14,2 g *Triäthylloxonium-tetrafluoroborat* (je 75 mMol) in 15 ccm CH_2Cl_2 *[Methyl-äthyl-amino]-dimethyl-sulfoxonium-tetrafluoroborat (2b)* als mit CH_2Cl_2 nicht mischbares, schweres Öl. Dieses wird abgetrennt, mit Äther gewaschen, schließlich mit 70 ccm Äther überschichtet und mit 1,8 g *NaH* versetzt. Nach der oben angegebenen Aufarbeitung erhält man 6,0 g **3b** (60%).

¹² H. Schmidbaur in *Advances in Organometallic Chemistry* (F. G. A. Stone und R. West Herausgeber), Vol. IX, S. 260, Acad. Press, New York 1970.

¹³ F. Knoll, J. Gronbaum und R. Appel, *Chem. Ber.* **102**, 848 (1969); F. Knoll, J. Kohnke und R. Appel, ebenda **104**, 1747 (1971); A. G. Hortmann und R. L. Harris, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2471 (1971).

Die gleiche Verbindung entsteht aus *S,S*-Dimethyl-*N*-äthyl-sulfoximid (8.2 g) und *Tri*-methylxonium-Salz (10 g, je 68 mMol) in 30 ccm CH₂Cl₂ (über das gleiche Salz) nach Deprotonierung mit 1.62 g *NaH*. Ausb. 6.2 g (67%). Sdp._{0.1} 33–34°; glasartig bei –78°.

C₅H₁₃NOS (135.3) Ber. C 44.40 H 9.71 N 10.36

Gef. C 44.90 H 10.00 N 10.34 Mol.-Gew. 137 (kryoskop. in Benzol)

Diäthylamino-oxo-methyl-methylen-sulfuran (**3c**): Wie oben werden aus (CH₃)₂SONC₂H₅ (4.1 g) und (C₂H₅)₃OB_F₄ (6.5 g, je 34 mMol) in 50 ccm CH₂Cl₂ 7.3 g kristallines *Diäthylamino-dimethyl-sulfoxonium-tetrafluoroborat* (**2c**) gebildet, das in 100 ccm Äther mit 0.73 g *NaH* in **3c** übergeführt wird; 4.0 g (78%). Sdp._{0.1} 44–45°, Schmp. –8 bis –6°.

C₆H₁₅NOS (149.3) Ber. C 48.27 H 10.15 N 9.38

Gef. C 48.60 H 10.23 N 9.30 Mol.-Gew. 152 (kryoskop. in Benzol)

Dimethylamino-oxo-äthyl-methylen-sulfuran (**3d**): Aus 8.8 g *N,S*-Dimethyl-*S*-äthyl-sulfoximid und 10.8 g (CH₃)₃OB_F₄ (je 73 mMol) entsteht öliges *Dimethylamino-methyl-äthyl-sulfoxonium-tetrafluoroborat*, das in 100 ccm Äther mit 1.75 g *NaH* das Ylid **3d**, 7.4 g (75%), ergibt. Sdp._{0.1} 39–40°, glasartig bei –78°.

C₅H₁₃NOS (135.3) Ber. C 44.40 H 9.71 N 10.36

Gef. C 44.00 H 9.61 N 10.56 Mol.-Gew. 135 (kryoskop. in Benzol)

Dimethylamino-oxo-äthyl-äthyliden-sulfuran (**3e**): Aus 7 g *N*-Methyl-*S,S*-diäthyl-sulfoximid und 7.7 g (CH₃)₃OB_F₄ wird das in CH₂Cl₂ lösliche *Dimethylamino-diäthyl-sulfoxonium-tetrafluoroborat* gebildet. Nach Abziehen des CH₂Cl₂ wird auch hier mit Äther aufgenommen, und die 7 g Öl werden mit 0.71 g *NaH* deprotoniert. Ausb. 4.1 g (53%). Sdp._{0.1} 37–38°, glasartig bei –78°.

C₆H₁₅NOS (149.3) Ber. C 48.27 H 10.15 N 9.38

Gef. C 47.70 H 10.15 N 9.18 Mol.-Gew. 153 (kryoskop. in Benzol)

Dialkylamino-dialkyl-sulfoxonium-chloride 4a–e

Das entsprechende *Ylid 3* wird in etwas Diäthyläther gelöst und langsam mit äther. *Salzsäure* versetzt. Die Hydrochloride fallen z. T. als Öle an, die dann nur schwer kristallisieren.

Beispiel: 0.9 g **3a** (7.4 mMol) in 20 ccm Äther ergeben 1.1 g (94%) *Dimethylamino-dimethyl-sulfoxonium-chlorid* (**4a**); farbloses, hygroskopisches Salz, unlöslich in Äther.

C₄H₁₂NOS]Cl (158.2) Ber. C 30.74 H 7.69 Cl 22.49 N 8.88

Gef. C 31.05 H 7.83 Cl 22.29 N 8.97

Analog:

[Methyl-äthyl-amino]-dimethyl-sulfoxonium-chlorid (4b)

C₅H₁₄NOS]Cl (171.7) Ber. C 34.97 H 8.23 Cl 20.46 N 8.15

Gef. C 34.90 H 8.53 Cl 20.35 N 8.24

Diäthylamino-dimethyl-sulfoxonium-chlorid (4c)

C₆H₁₆NOS]Cl (185.8) Ber. C 38.79 H 8.70 Cl 19.09 N 7.54

Gef. C 38.80 H 8.72 Cl 18.97 N 7.60

Dimethylamino-diäthyl-sulfoxonium-chlorid (4e)

C₆H₁₆NOS]Cl (185.8) Ber. C 38.79 H 8.70 Cl 19.09 N 7.54

Gef. C 38.80 H 8.95 Cl 19.30 N 7.50

4d wurde nicht analysiert.

Thermischer Zerfall der Ylide 3 zu Sulfinsäure-amiden

Werden die Ylide **3a–c** längere Zeit bei Raumtemp. aufbewahrt oder für einige Stdn. auf 100° erhitzt, so ergibt die anschließende Destillation einen Vorlauf von *Methansulfinsäure-dialkylamiden*. Ihre Eigenschaften entsprechen bei **3a** und **c** den Literaturwerten¹⁴⁾. Das aus **3b** entstehende *Methansulfinsäure-[methyl-äthyl-amid]* wurde analysiert.

C₄H₁₁NOS (121.2) Ber. C 39.63 H 9.16 N 11.56 Gef. C 39.40 H 9.14 N 11.47

IR (kapillar): CH₃S(O)N(CH₃)₂: $\nu(\text{SO})$ 1067, $\nu(\text{SN})$ 921/cm.

CH₃S(O)N(CH₃)C₂H₅: $\nu(\text{SO})$ 1072, $\nu(\text{SN})$ 880/cm.

CH₃S(O)N(C₂H₅)₂: $\nu(\text{SO})$ 1064, $\nu(\text{SN})$ 894/cm.

NMR (CH₂Cl₂): CH₃S(O)N(CH₃)₂: $\delta\text{CH}_3\text{S}$ –151 Hz (s, 3H); $\delta\text{CH}_3\text{N}$ –163.5 (s, 6H).

CH₃S(O)N(CH₃)C₂H₅: $\delta\text{CH}_3\text{S}$ –151 Hz (s, 3H); $\delta\text{CH}_3\text{N}$ –161 (s, 3H);
 δCH_2 –187 (breites q, 2H); $\delta\text{CH}_3\text{C}$ –71.5 (t, 3H),
 $J(\text{HCCH})$ 7 Hz.

Der Zerfall von **3d, e** wurde nur spektroskopisch verfolgt (NMR).

Darstellung der Ylide aus den Sulfoxonium-chloriden 4a–e: 1.8 g **4b** werden in 30 ccm Äther suspendiert und mit einer Lösung von 0.67 g *Butyllithium* (je 10.5 mMol) in 20 ccm Äther versetzt. Nach Abklingen der Butan-Entwicklung und 12stdg. Rühren bei 25° wird filtriert und fraktioniert. Ausb. 1.2 g **3b** (85%).

Die Reaktionen von **4a, c, e** zu **3a, c, e** verlaufen analog in Ausbeuten von 76, 82 bzw. 48%.

Mit **4d** wurde dagegen nur sehr wenig Produkt erhalten (<5%).

¹⁴⁾ R. M. Moriarty, J. org. Chemistry **30**, 600 (1965).