

## Reaktionen carbonyl-stabilsierter Sulfonium-ylide des 1,3-Dithiolans mit Acylierungsmitteln und aktivierten Acetylenen

Manfred Hetschko und Jürgen Gosselck\*

Fachbereich Chemie 14 (Organische Chemie),  
Universität Gießen, D-6300 Gießen, Ludwigstr. 21

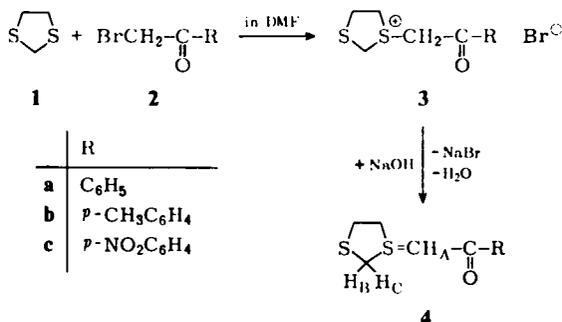
Eingegangen am 23. Juli 1973

Monophenacyl-1,3-dithiolanium-bromide **3** bilden in wäßriger Natronlauge carbonyl-stabilisierte 1,3-Dithiolanium-1-phenacylide **4**. Diese reagieren mit Acylierungsmitteln und aktivierten Acetylenen zu neuen mesomeriestabilisierten Sulfonium-yliden **6**, **8**, **10**.

### Reactions of Carbonyl-stabilized Sulfonium-ylides of 1,3-Dithiolane with Acylating Reagents and Activated Acetylenes

In aqueous sodium hydroxide monophenacyl-1,3-dithiolanium bromides **3** form carbonyl-stabilized 1,3-dithiolanium-1-phenacylides **4**. These yield with acylation reagents and activated acetylenes new resonance-stabilized sulfonium-ylides **6**, **8**, **10**.

Bei der Umsetzung des 1,3-Dithiolans (**1**) mit Phenacylbromiden **2** werden Monophenacyl-1,3-dithiolanium-bromide **3** erhalten<sup>1)</sup>, jedoch nur im stark polaren Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF). Nach 2–4 h kristallisieren die Salze bei Raumtemp. in hohen Ausbeuten (80–98%) aus.



Die Sulfoniumsalze **3** ergeben nach Deprotonierung durch wäßr. Natronlauge<sup>2)</sup> die carbonyl-stabilisierten Sulfonium-ylide. Die schwach gelblichen Ylide **4a** und **4b** sind bei Raumtemperatur nur begrenzt (ca. 4–6 h), das Ylid **4c** dagegen ist mehrere Tage haltbar.

Im NMR-Spektrum zeigen die Sulfonium-ylide **4** für das Methin-Proton H<sub>A</sub> jeweils ein Singulett, das wegen der Überlappung mit Resonanzen der Dithiolanring-

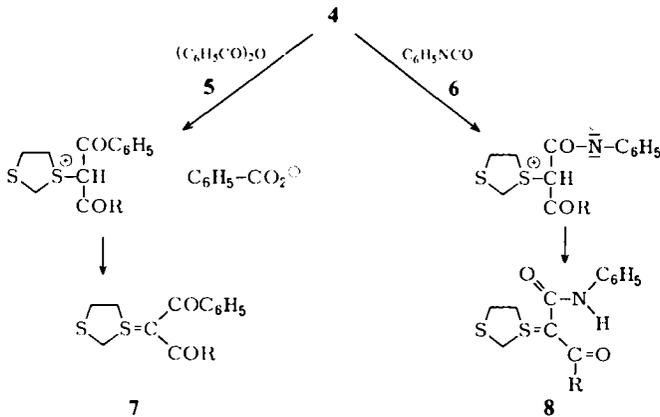
<sup>1)</sup> Vorläufige Mittel.: M. Hetschko und J. Gosselck, Tetrahedron Lett. 1972, 1691.

<sup>2)</sup> K. W. Ratts und A. N. Yao, J. Org. Chem. 31, 1185 (1966).

Protonen etwas verbreitert auftritt. Die Protonen  $H_B$  und  $H_C$  koppeln geminal zu einem Dublett ( $J_{BC} = 10.0$  Hz) bei  $\delta = 3.85$  ppm und einem weiteren Dublett ( $J_{CB} = 10.0$  Hz) bei  $\delta = 4.64$  ppm (exemplarische Werte für **4a**).

Da das Dublett des einen Protons der Methylengruppe im Multipllett der anderen Dithiolan-Protonen liegt, erfolgte die Zuordnung zum anderen Dublett durch Spinentkopplung. Bei Einstrahlung der Frequenz des Protons ( $\delta = 4.64$  ppm) erscheint das andere Proton wegen Fortfalls der geminalen Kopplung als Singulett.

Die Ylide **4a** und **4c** sind ausreichend nucleophil und reaktiv gegenüber Acylierungsmitteln<sup>3)</sup>. Mit Benzoessäureanhydrid (**5**) reagieren sie zu den neuen 1,3-Dithiolanium-1-(dibenzoylmethyliden) **7a** und **7c**.



Analog den Säureanhydriden **5** reagieren auch andere Acylierungsmittel mit den Yliden **4**. So erhält man mit Phenylisocyanat **6** in guten Ausbeuten die noch nicht beschriebenen 1,3-Dithiolanium-1-[benzoyl(phenylcarbamoyl)methylide] **8** nach vorausgegangener Protonenwanderung und Stabilisierung zum 1:1-Addukt **8**.

In allen Fällen werden Verbindungen erhalten, die einer weiteren Acylierung am Ylidkohlenstoff nicht mehr zugänglich sind. Dies ergibt sich aus der weitgehenden Mesomeriestabilisierung von **8** durch zwitterionische Strukturen.

Die NMR-Spektren der Ylide **8** zeigen eindeutige Aufspaltungsbilder. Besonders charakteristisch ist das bei sehr tiefem Feld erscheinende Signal des Amidprotons ( $\delta = 11.60-11.83$  ppm). Außerdem sind wieder die beiden Dubletts der geminal koppelnden Methylen-Dithiolanprotonen zu beobachten.

Versuche, das im Vergleich zu Phenylisocyanat weniger nucleophile Phenylsenfölmittel mit dem Ylid **4** umzusetzen, blieben ohne Erfolg.

Acetylenverbindungen können ebenso wie Olefine als *Michael*-Akzeptoren für die Sulfonium-ylide dienen<sup>4,5)</sup>. Bei diesen Reaktionen werden aber nicht unter Abspaltung von Sulfiden Dreiringsysteme erhalten<sup>6)</sup>, sondern neue substituierte vinyloge Schwefel-ylide.

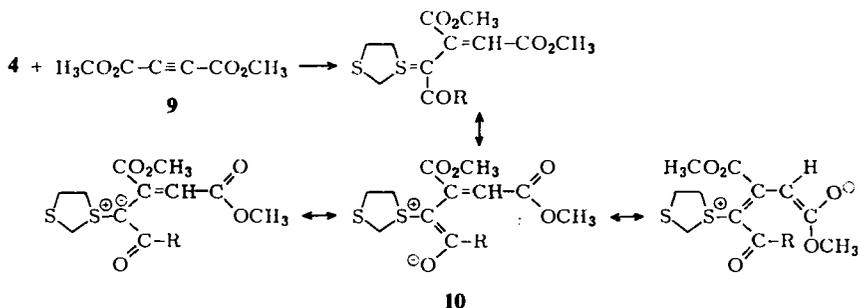
<sup>3)</sup> A. W. Johnson und R. T. Amel, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 819.

<sup>4)</sup> C. Kaiser, B. M. Trost, J. Beeson und J. Weinstock, *J. Org. Chem.* **30**, 3972 (1965).

<sup>5)</sup> M. Hetschko und J. Gosselck, *Chem. Ber.* **106**, 996 (1973).

<sup>6)</sup> J. Ide und Y. Kishida, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1787.

So entsteht bei der Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (9) mit dem Ylid 4 in stark exothermer Reaktion ein gelbes kristallines Reaktionsprodukt, das durch NMR-Spektroskopie als die Verbindung 10 identifiziert werden konnte. Für 10 ist eine weitgehende Ladungsdelokalisierung formulierbar:



Hieraus wird verständlich, daß die Reaktion auf der Stufe der vinylogenen Ylide 10 stehenbleibt und nicht weiter zum Cyclopropan abläuft, wie das bei der Umsetzung von Olefinen mit Schwefel-yliden sonst der Fall ist<sup>5)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwerken danken wir für Sachbeihilfen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Alle NMR-Spektren sind mit einem Jeol Minimar 100 aufgenommen (TMS innerer Standard).

### Umsetzung von 1,3-Dithiolan (1) mit Phenacylbromiden 2 zu den Sulfoniumbromiden 3

*Allgemeine Vorschrift:* Man versetzt die Lösung von 50 mmol des Phenacylbromids in 50 ml DMF mit 50 mmol 1,3-Dithiolan und verschließt mit einem Schliffstopfen. Nach etwa 4 h kristallisieren die festen Salze aus; nach Absaugen und mehrfachem Waschen mit wasserfreiem Äther sind sie analysenrein.

*1-Phenacyl-1,3-ditholanium-bromid (3a):* Mit 10.0 g (50 mmol) Phenacylbromid (2a). 12.2 g (80%) farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 98°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OS}_2]\text{Br}$  (305.3) Ber. C 43.28 H 4.29 Gef. C 43.18 H 4.09

*1-(4-Methylphenacyl)-1,3-ditholanium-bromid (3b):* Mit 10.7 g (50 mmol) 4-Methylphenacylbromid (2b). 14.7 g (92%) farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 80°C.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}_2]\text{Br}$  (319.3) Ber. C 45.14 H 4.74 Gef. C 45.31 H 4.92

*1-(4-Nitrophenacyl)-1,3-ditholanium-bromid (3c):* Mit 12.2 g (50 mmol) 4-Nitrophenacylbromid (2c). 17.2 g (98%) gelbstichige, fast farblose Kristalle vom Schmp. 122°C.

$[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{S}_2]\text{Br}$  (350.3) Ber. C 37.72 H 3.45 Gef. C 37.88 H 3.51

### Darstellung der 1,3-Ditholanium-1-phenacylide 4

*Allgemeine Vorschrift:* 20 mmol der 1-Phenacyl-1,3-ditholanium-bromide 3 löst man in 30 ml Wasser, fügt 80 mmol NaOH in 40 ml Wasser zu und rührt noch 20 min bei Raumtemp. Danach werden die gelbroten Lösungen so oft mit Chloroform ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase nahezu farblos ist. Die vereinigten Auszüge trocknet man über Ma-

gnesiumsulfat und dampft sie im Rotationsverdampfer ein. Die verbleibenden orangefarbenen Öle können durch Behandlung mit einigen ml Petroläther (50–70°C) zum Kristallisieren gebracht werden. Zur Reinigung wird aus Petroläther (50–70°C)/Benzol (1 : 3) umkristallisiert.

*1,3-Dithiolanium-1-phenacylid (4a)*: Aus 6.1 g (20 mmol) **3a** und 3.2 g (80 mmol) NaOH. 3.2 g (71%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 88°C. Nach etwa 4 h bei Raumtemp. färbt sich die Substanz dunkelbraun und beginnt unter Zers. zu zerfließen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.63$  ppm (mc, 5H); =CH 4.37 (s, 1H); S–CH<sub>2</sub>–S 3.85 (d, 1H), 4.64 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.65 (mc, 4H).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub> (224.3) Ber. C 58.89 H 5.39 Gef. C 58.97 H 5.48

*1,3-Dithiolanium-1-(4-methylphenacylid) (4b)*: Aus 6.4 g (20 mmol) **3b** und 3.2 g (80 mmol) NaOH. 3.7 g (78%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 83°C. Das Ylid ist bei Raumtemp. nur wenige Stunden kristallin. Danach färbt es sich dunkelbraun und beginnt zu zerfließen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.18$  ppm (mc, 4H); =CH 4.10 (s, 1H); S–CH<sub>2</sub>–S 3.75 (d, 1H), 4.49 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.58 (mc, 4H); CH<sub>3</sub> 2.86 (s, 3H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub> (238.4) Ber. C 60.46 H 5.92 Gef. C 60.71 H 5.98

*1,3-Dithiolanium-1-(4-nitrophenacylid) (4c)*: Aus 7.0 g (20 mmol) **3c** und 3.2 g (80 mmol) NaOH. 4.7 g (87%) gelbrote Kristalle vom Schmp. 146°C. Bei Raumtemp. und längerem Stehenlassen verfärbt sich die Substanz nach Dunkelrot, bleibt aber kristallin.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.96$  ppm (mc, 4H); =CH 4.43 (s, 1H); S–CH<sub>2</sub>–S 3.97 (d, 1H), 4.66 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.65 (mc, 4H).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (269.3) Ber. C 49.05 H 4.12 Gef. C 49.19 H 4.18

*1,3-Dithiolanium-1-(dibenzoylmethylid) (7a)*: 1.1 g (5 mmol) **4a** in 20 ml wasserfreiem Äthanol werden mit 0.6 g (2.5 mmol) Benzoesäureanhydrid (**5**) versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. färbt sich die Lösung braun, und es kristallisiert ein festes Reaktionsprodukt aus. 0.5 g (27%) farblose Kristalle vom Schmp. 169°C (aus Äthanol).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.08$  ppm (mc, 10H); S–CH<sub>2</sub>–S 4.28 (d, 1H), 4.69 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.16 (mc, 4H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328.4) Ber. C 65.83 H 4.92 Gef. C 65.33 H 4.80

*1,3-Dithiolanium-1-[benzoyl(4-nitrobenzoyl)methylid] (7c)*: 1.3 g (5 mmol) des Ylids **4c** in 20 ml wasserfreiem Äthanol werden mit 0.6 g (2.5 mmol) **5** 5 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der rotbraunen Lösung kristallisiert nach Beendigung der Reaktion das feste Reaktionsprodukt aus. 1.5 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 165°C (aus Äthanol).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.66$  ppm (mc, 9H); S–CH<sub>2</sub>–S 4.35 (d, 1H), 4.76 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.74 (mc, 4H).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (373.5) Ber. C 57.89 H 4.05 Gef. C 57.98 H 4.20

#### *Umsetzung von 1,3-Dithiolanium-1-phenacyliden **4** mit Phenylisocyanat (**6**)*

*Allgemeine Vorschrift*: 5 mmol des Ylids **4** in 15 ml wasserfreiem Äthanol und 5 mmol **6** werden 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach weiteren 3 h werden die festen Reaktionsprodukte abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

*1,3-Dithiolanium-1-[benzoyl(phenylcarbamoyl)methylid] (8a)*: Aus 1.1 g (5 mmol) **4a** und 0.6 g (5 mmol) **6**. 1.4 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 168°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.32$  ppm (mc, 10H); NH 11.72 (s, 1H); S–CH<sub>2</sub>–S 3.93 (d, 1H), 4.74 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S–[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>–S 3.38 (mc, 4H).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (343.5) Ber. C 62.94 H 4.99 Gef. C 62.80 H 4.79

*1,3-Dithiolanium-1-[(4-methylbenzoyl)(phenylcarbamoyl)methylid]* (**8b**): Aus 1.2 g (5 mmol) **4b** und 0.6 g (5 mmol) **6**. 1.6 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 172°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.34$  ppm (mc, 9H); NH 11.38 (s, 1H); S-CH<sub>2</sub>-S 3.81 (d, 1H), 4.73 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-S 3.38 (mc, 4H); CH<sub>3</sub> 2.34 (s, 3H).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (357.5) Ber. C 63.83 H 5.36 Gef. C 63.81 H 5.10

*1,3-Dithiolanium-1-[(4-nitrobenzoyl)(phenylcarbamoyl)methylid]* (**8c**): Aus 1.3 g (5 mmol) **4c** und 0.6 g (5 mmol) **6**. 1.6 g (82%) gelbstichige, fast farblose Kristalle vom Schmp. 165°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.18$  ppm (mc, 9H); NH 11.60 (s, 1H); S-CH<sub>2</sub>-S 4.05 (d, 1H), 4.85 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-S 3.52 (mc, 4H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (388.5) Ber. C 55.65 H 4.15 Gef. C 55.78 H 4.20

*Umsetzung von 1,3-Dithiolanium-1-phenacyliden 4 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (9)*

*Allgemeine Vorschrift:* Zu 5 mmol des Ylids **4** in wasserfreiem Äthanol werden unter Eiskühlung und ständigem Rühren 5 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft. Nach 1 h Rühren bei 0°C und 2–4 h bei Raumtemp. werden nach dem Absaugen gelbe kristalline Produkte erhalten, die aus Äthanol umkristallisiert werden.

*1,3-Dithiolanium-1-[benzoyl(1,2-dimethoxycarbonylvinyl)methylid]* (**10a**): Aus 1.1 g (5 mmol) **4a** und 0.7 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester. 1.4 g (76%) gelbe Kristalle vom Schmp. 146°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.25$  ppm (mc, 5H); =CH 6.00 (s, 1H); S-CH<sub>2</sub>-S 4.28 (d, 1H), 4.95 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-S 3.70 (mc, 4H); OCH<sub>3</sub> 3.18 (s, 3H); 3.74 (s, 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (366.5) Ber. C 55.72 H 4.95 Gef. C 55.81 H 4.99

*1,3-Dithiolanium-1-[(4-methylbenzoyl)(1,2-dimethoxycarbonylvinyl)methylid]* (**10b**): Aus 1.2 g (5 mmol) **4b** und 0.7 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester. 1.5 g (79%) gelbe Kristalle vom Schmp. 147°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.05$  ppm (d, 2H), 7.30 (d, 2H); =CH 5.99 (s, 1H); S-CH<sub>2</sub>-S 4.27 (d, 1H), 4.94 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-S 3.75 (mc, 4H); OCH<sub>3</sub> 3.18 (s, 3H), 3.74 (s, 3H); CH<sub>3</sub> 2.30 (s, 3H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (380.5) Ber. C 56.82 H 5.30 Gef. C 57.03 H 5.75

*1,3-Dithiolanium-1-[(4-nitrobenzoyl)(1,2-dimethoxycarbonylvinyl)methylid]* (**10c**): Aus 1.3 g (5 mmol) **4c** und 0.7 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester. 1.7 g (83%) gelbe Kristalle vom Schmp. 143°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. Protonen  $\delta = 7.52$  ppm (d, 2H), 8.11 (d, 2H); =CH 6.15 (s, 1H); S-CH<sub>2</sub>-S 4.33 (d, 1H), 4.95 (d, 1H),  $J = 10.0$  Hz; S-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-S 3.78 (mc, 4H); OCH<sub>3</sub> 3.26 (s, 3H), 3.74 (s, 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (411.5) Ber. C 49.62 H 4.16 Gef. C 49.87 H 4.17