

# Darstellung neuer, stabiler Sulfoniumylide

Von

**A. Hochrainer**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. März 1966)

Es wird die Bildung stabiler Sulfoniumylide durch Kondensation verschiedener Sulfoxide mit diversen stark C-H-aciden Verbindungen beschrieben.

The formation of stable sulfonium ylides by condensation of sulfoxides with various strongly C-H-acidic compounds is described.

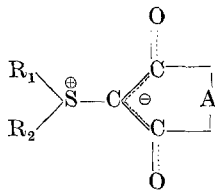
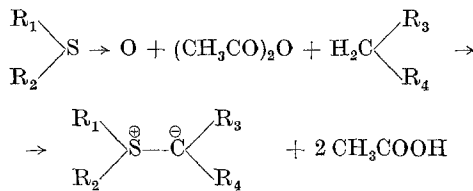
Im Zuge unserer Arbeiten über C—H-acide Verbindungen, insbesondere über die *Meldrumsäure*, stellten wir ein stabiles Sulfoniumylid dar, worüber wir vor kurzem berichteten<sup>1</sup>. In der Folge wurden auch eine Reihe analoger Sulfoniumylide von uns gewonnen<sup>2</sup>. Von den vier von uns angewandten Methoden zur Herstellung der Ylide [1. aus dem Monobromderivat der C-H-aciden Verbindung und dem Sulfoxid, 2. ebenfalls aus dem Monobromderivat und dem Thioäther, 3. aus der C-H-aciden Verbindung selbst und dem Sulfoxid mit Dicyclohexylcarbodiimid (*DCC*) als wasserbindendem Mittel und 4. analog zu 3., nur mit Acetanhydrid an Stelle von *DCC*] erwies sich die Kondensation in Acetanhydrid als der günstigste Weg, weil er am einfachsten durchführbar ist und zugleich zu den höchsten Ausbeuten führt. In der Zwischenzeit wurden auch von zwei anderen Arbeitsgruppen<sup>3, 4</sup> auf nahezu gleichem Wege dargestellte stabile Schwefelylide ähnlicher Konstitution beschrieben. Wir haben nun zusätzlich zu den bisher verwendeten C-H-aciden Verbindungen noch 1,2-Diphenylpyrazolidindion-(3,5), Dihydroresorcin, Dinitromethan, 3,3-

<sup>1</sup> A. Hochrainer und F. Wessely, *Tetrahedron Letters* **1965**, 721.

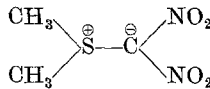
<sup>2</sup> A. Hochrainer und F. Wessely, *Mh. Chem.* **97**, 1 (1966).

<sup>3</sup> W. J. Middleton, E. L. Buhle, J. G. McNally, Jr. und M. Zanger, *J. Org. Chem.* **30**, 2384 (1965).

<sup>4</sup> R. Gompper und H. Euchner, *Chem. Ber.* **99**, 527 (1966).



1-7



8

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	A
1a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
1b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
6a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
6b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	

Dimethyltetronsäure und Benzotetronsäure mit Sulfoxiden zur Reaktion gebracht. Aus Dinitromethan, das äußerst instabil ist und sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten zersetzt, erhält man durch

Kondensation mit *DMSO* ein Produkt, das, ähnlich wie das Kaliumsalz des Dinitromethans, vollkommen stabil ist, was den salzartigen Charakter unserer Sulfoniumylide unterstreicht. Ebenso zeigt die Lage und Extinktion der UV-Maxima in jedem der Fälle große Ähnlichkeit mit der eines Alkalisalzes der entsprechenden C—H-aciden Verbindung. Die Verschiebung der charakteristischen Valenzschwingungsfrequenz der jeweiligen elektronenanziehenden Gruppen zu niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum ist ebenso bei den Alkalisalzen anzutreffen wie bei unseren Yliden.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztisch bestimmt; die IR-Spektren mit dem Infracord 237 der Fa. Perkin-Elmer und die UV-Spektren mit einem Gerät der Fa. Bausch & Lomb, Spectronic 505, aufgenommen. Die Massenspektren hat Herr Dr. H. Egger auf einem Atlas CH4, die PMR-Spektren Herr Ing. W. Silhan auf einem Varian A 60A an unserem Institut aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden von Herrn H. Bieler ausgeführt.

#### *5-Benzylmethylsulfonium-2,2-dimethyl-(4,6-dioxo-1,3-dioxan)-ylid* (Benzylmethylsulfoniumylid der Meldrumsäure) (**1a**)

1,44 g Meldrumsäure und 1,4 g Benzylmethylsulfoxid werden in 5 ml  $Ac_2O$  3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die braungefärbte Lösung wird mit Äther auf das Fünffache verdünnt und auf  $-70^\circ$  abgekühlt. Beim Ankratzen fällt ein Niederschlag aus, der sofort abfiltriert und aus Methanol unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert wird. Ausb. 1,1 g (41,5% d. Th.), Schmp.  $187^\circ$ .

$C_{13}H_{14}O_4S$ . Ber. C 59,99, H 5,75, S 11,42.  
Gef. C 59,63, H 5,75, S 11,96.

IR: C=O-Valenzschwingung bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ .

PMR: 5 Phenylprotonen bei 7,37 ppm, 2 Methylenprotonen bei 4,79 ppm (aufgespalten), 3 Methylprotonen bei 2,93 ppm und 6 Methylprotonen bei 1,55 ppm.

#### *5-Diphenylsulfonium-2,2-dimethyl-(4,6-dioxo-1,3-dioxan)-ylid* (Diphenylsulfoniumylid der Meldrumsäure) (**1b**)

1,44 g Meldrumsäure und 1,82 g Diphenylsulfoxid werden in 5 ml  $Ac_2O$  12 Stdn. am Wasserbad erhitzt und dann 14 Tage verschlossen stehen gelassen. Allmählich fallen Kristalle vom Schmp.  $220^\circ$  aus. Diese werden anschließend noch bei 0,001 Torr und  $190^\circ$  sublimiert; Ausb. 1,8 g (55,4% d. Th.).

$C_{18}H_{16}O_4S$  (328). Ber. C 65,85, H 4,91, S 9,75.  
Gef. C 65,54, H 5,16, S 9,72.

IR: C=O-Valenzschwingung bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

PMR: 10 Phenylprotonen bei 7,58 ppm (Multipllett) und 6 Methylprotonen bei 1,70 ppm.

Massenspektrum:  $M = 328$ .

*Dibenzylsulfoniumindandion-ylid (2)*

1,56 g Indandion und 2,3 g Dibenzylsulfoxid werden in 10 ml  $Ac_2O$  gelöst und 12 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Sodann wird die Lösung mit Äther auf das Fünffache verdünnt, worauf sich beim Ankratzen Kristalle abzuschcheiden beginnen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Äther erhält man 2 g (56% d. Th.) gelbe, filzige Nadeln; Schmp. 181°.

$C_{23}H_{18}O_2S$ . Ber. C 77,08, H 5,06, S 8,93.

Gef. C 76,90, H 5,14, S 9,53.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1600 und 1630  $cm^{-1}$ .

PMR: 4 arom. Protonen bei 7,48 ppm, 10 Phenylprotonen bei 7,27 ppm und 4 Methylenprotonen 4,71 ppm (aufgespalten).

*Dibenzylsulfoniumylid der Barbitursäure (3)*

1,28 g Barbitursäure und 2,3 g Dibenzylsulfoxid werden in 15 ml  $Ac_2O$  gelöst und 12 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des  $Ac_2O$  im Vakuum wird der kristalline Rückstand in verdünnter NaOH gelöst und durch tropfenweise Zugabe von verd. HCl wieder ausgefällt. Der Vorgang wird wiederholt; nach dem Abfiltrieren wäscht man mit Wasser nach. Ausb. 2,1 g (62% d. Th.), Schmp. 210—215°.

$C_{18}H_{16}O_3N_2S$ . Ber. C 63,52, H 4,74, N 8,23, S 9,40.

Gef. C 63,20, H 4,80, N 8,41, S 9,87.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1675 und 1720  $cm^{-1}$ .

PMR: Das Spektrum wurde wegen der zu geringen Löslichkeit von **3** in Deuteriochloroform in NaOD/ $D_2O$  aufgenommen. Die Methylenwasserstoffe sowie die an den Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffe von **3** tauschen dabei gegen Deuterium aus und man erhält ein HOD-Signal der rel. Intensität 6 bei 4,89 ppm sowie ein Phenylprotonensignal der rel. Intensität 10 bei 7,35 ppm.

*4-Dimethylsulfonium-1,2-diphenyl-pyrazolidindion-(3,5)-ylid (4)*

0,62 g 1,2-Diphenyl-pyrazolidindion-(3,5) werden mit 1 ml DMSO und 1 ml  $Ac_2O$  bei Zimmertemp. 12 Stdn. stehen gelassen. Sodann wird abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Äther umgefällt, Ausb. 0,45 g (58% d. Th.), Schmp. 212°.

$C_{17}H_{16}O_2N_2S$  (312). Ber. C 65,37, H 5,16, N 8,97, S 10,25.

Gef. C 65,25, H 4,59, N 9,06, S 10,28.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1650 und 1700  $cm^{-1}$ .

PMR: 10 Phenylprotonen bei 7,30 ppm und 6 Methylenprotonen bei 3,00 ppm. Massenspektrum:  $M = 312$ .

*2-Dimethylsulfonium-cyclohexandion-(1,3)-ylid (5)*

1,12 g Dihydroresorcin, 1 ml DMSO und 1 ml  $Ac_2O$  werden 3 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Sodann wird mit Äther auf das Zehnfache verdünnt und stark abgekühlt. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Es wird aus Methanol/Äther umkristallisiert und anschließend im Hochvak. (0,001 Torr) bei 175° sublimiert. Ausb. 0,8 g (46,5% d. Th.), Schmp. 205°.

$C_8H_{12}O_2S$ . Ber. C 55,80, H 7,03, S 18,59.

Gef. C 55,85, H 6,81, S 18,57.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

PMR: Quintett bei 1,9 ppm (2 Protonen), Triplett bei 2,5 ppm (4 Protonen) und Singlett bei 3,00 ppm (6 Protonen).

*Dimethylsulfoniumdinitromethan-ylid (8)*

Entsprechend den Angaben von P. Duden<sup>5</sup> wird 1,32 g Kaliumdinitromethan in Wasser suspendiert und mit Äther überschichtet. Unter Kühlung wird tropfenweise verd. Schwefelsäure zugegeben, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Die wäßr. Phase wird noch 2mal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird im Vak. abgedampft und das zurückbleibende farblose Öl mit 2 ml *DMSO* und 2 ml *Ac*<sub>2</sub>*O* versetzt. Wenn die Lösung kurz am Wasserbad erwärmt wird, setzt eine sehr heftige, stark exotherme Reaktion ein. Es fallen spontan Kristalle aus, welche aus Nitromethan unter Zusatz von wenig Äther umkristallisiert werden. Gelbe Nadeln, Schmp. 188°. Die Ausbeute ist stark schwankend und betrug bei mehreren Ansätzen im Durchschnitt 0,6 g (36% d. Th.).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 21,96, H 3,64, N 16,87, S 19,27.

Gef. C 21,53, H 3,47, N 16,52, S 19,50.

IR:  $\text{NO}_2$ -Bande bei 1260 und 1590  $\text{cm}^{-1}$ .

*4-Dimethylsulfonium-2,2-dimethyl-(3,5-dioxotetrahydrofuran)-ylid (6a)*

(Dimethylsulfoniumylid der 3,3-Dimethyltetronsäure)

0,64 g 3,3-Dimethyltetronsäure werden in 2 ml *DMSO* und 1 ml *Ac*<sub>2</sub>*O* gelöst, über Nacht stehen gelassen und sodann mit 10 ml Äther versetzt. Es fallen Kristalle aus, die abfiltriert und aus Methanol/Äther umkristallisiert werden. Anschließend sublimiert man bei 0,001 Torr und 170°. Ausb. 0,8 g (85% d. Th.), Schmp. 225°.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 51,06, H 6,43, S 17,00.

Gef. C 50,70, H 6,76, S 16,76.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1630 und 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

PMR: 6 Protonen (Singlett) bei 1,40 ppm und 6 Protonen (Singlett) bei 3,04 ppm.

*3-Dibenzylsulfonium-2,2-dimethyl-(3,5-dioxotetrahydrofuran)-ylid (6b)*

(Dibenzylsulfoniumylid der 3,3-Dimethyltetronsäure)

0,64 g 3,3-Dimethyltetronsäure und 1,15 g Dibenzylsulfoxid werden in 5 ml *Ac*<sub>2</sub>*O* gelöst und 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Sodann verdünnt man mit Äther auf das Fünffache und kristallisiert die ausgefallenen Kristalle aus Methanol um. Ausb. 1 g (59% d. Th.), Schmp. 190°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ . Ber. C 70,57, H 5,92, S 9,40.

Gef. C 69,95, H 6,39, S 9,08.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1640 und 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

PMR: 6 Methylprotonen bei 1,28 ppm (Singlett), 4 Methylenprotonen bei 4,68 ppm (aufgespalten), 10 Phenylprotonen bei 7,34 ppm.

<sup>5</sup> P. Duden, Chem. Ber. **26**, 3003 (1893).

*3-Dimethylsulfonium-(2,4-dioxochroman)-ylid (7)*

(Dimethylsulfoniumylid der Benzotetronsäure)

0,5 g Benzotetronsäure werden in 2 ml *DMSO* und 2 ml *Ac*<sub>2</sub>*O* gelöst und über Nacht stehen gelassen. Sodann werden 20 ml Äther hinzugefügt und die ausgefallenen Kristalle aus *CHCl*<sub>3</sub> umkristallisiert. Ausb. 0,45 g (66% d. Th.), Schmp. 186—188°.

$C_{11}H_{10}O_3S$ . Ber. C 59,46, H 4,54, S 14,40.

Gef. C 59,21, H 4,26, S 14,90.

IR: C=O-Valenzschwingung bei 1600 und 1680  $cm^{-1}$ .

PMR: 6 Methylprotonen bei 3,16 ppm (Singlett) und 4 arom. Protonen bei 7,37 ppm (Multipllett).