

Über Reaktionen mit Betainen, 20. Mitt.¹ Synthesen stabiler S-Ylide

Helga Wittmann^{a,*}, Erich Ziegler^{a,*}, Heinz Sterk^a, Karl Peters^b,
Eva-Maria Peters^b und Hans G. v. Schnering^b

^a Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 25. Januar 1985. Angenommen 12. Februar 1985)

Reactions with Betaines, XX¹. Synthesis of Stable S-Ylides

Thetin (**1**) and the betain of -Thiolanyl-acetic acid, **5** react with the anhydrides of trifluoroacetic acid (*TFA*) and trichloroacetic acid (*TClA*), respectively, to give stable diacyl-S-ylides **2 a, b** and **6 a, b**, respectively. In contrast to the corresponding N-betaines, **1** and **5** react with monochloroacetic anhydride (*MClA*) under formation of the diacyl-ylid **2 c** from **1**, and the mixed anhydride of chloroacetic acid and chloroacetylthiolaniummethylid carboxylic acid **9** from **5**. The formation of **9** requires the establishment of an equilibrium between S-betain and S-ylid forms. An X-ray analysis has been performed on **2 a**.

(*Keywords: S-Betaines; Bis-trihaloacetyl-S-methylides; Trifluoroacetyl-S-methylides; 3-Chloro-1-chloroacetoxy-carbonyl-2-oxo-1-tetrahydrothiophenium-1-yl-propanide; X-ray structure*)

Einleitung

In einer Reihe von vorhergegangenen Publikationen¹ sind sowohl Synthesen als auch die Eigenschaften von stabilen N-Yliden, welche aus diversen Betainen und Trifluoressigsäureanhydrid (*TFA*) bzw. Trichloressigsäureanhydrid (*TClA*) erhältlich sind, beschrieben worden.

Da auf Grund der Elektronenkonfiguration des Schwefels zu erwarten war, daß Sulfonium-Ylide² im Vergleich zu Ammonium-Yliden eine erhöhte Stabilität aufweisen sollten, haben wir mit Dimethylsulfonium-

* Herrn Dr. Dr. h.c. Herbert Hönel, Graz, mit besten Wünschen zur Vollendung des 95. Lebensjahres gewidmet.

sigsäurebetain (Thetin) (**1**) bzw. Thiolaniumessigsäurebetain (**5**) analoge Reaktionen durchgeführt.

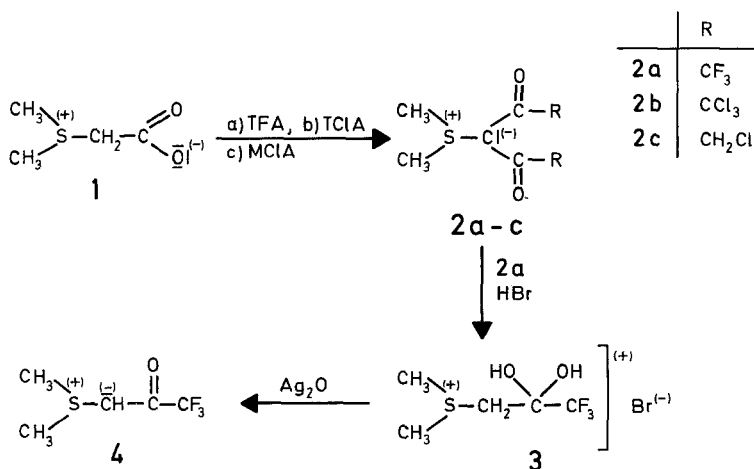
Orientierende Versuche haben gezeigt, daß die Bildungstendenz der S-Ylide stärker von der Natur des S-Betains und des eingesetzten Anhydrides abhängt, als das bei den N-Betainen¹ der Fall war.

Hat sich bei den N-Betainen durchwegs eine anfängliche Zugabe von Triethylamin³ als sehr günstig erwiesen, so muß diese bei den S-Betainen unterlassen werden. Auch nach beendeter Reaktion darf die entstandene Säure (ausgenommen **2 a** und **b**) nicht oder nur zum Teil mit Triethylamin neutralisiert werden. Weiters hat es sich gezeigt, daß die Ausbeuten an den entsprechenden Sulfonium-diacyl-methyliden am besten sind, wenn die Komponenten direkt bei 0° zusammengebracht und die für die Reaktionen speziellen Temperaturbereiche und unterschiedliche Zeiten eingehalten werden.

Ergebnisse und Diskussion

Thetin (**1**) reagiert sowohl mit *TFA* als auch mit *TClA* in 65% bzw. 71% Ausb. zu den Yliden **2 a** und **2 b**. In diesen beiden Fällen kann die Aufarbeitung des Ansatzes analog dem Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid³ durch vollständige Neutralisation mit Triethylamin und Zugabe von Eiswasser erfolgen. Ein weiterer Vergleich mit dem Trimethylammoniumessigsäurebetain zeigt aber, daß letzteres mit *TClA* erst bei etwa 50° unter spontaner Zersetzung reagiert, während **2 b** durchaus stabil ist.

Im Einklang mit der zu erwartenden erhöhten Stabilität der α -Sulfonium-carbanionen steht auch die experimentelle Beobachtung, daß **1** sogar mit Monochloressigsäureanhydrid (*MClA*) immerhin in 27% Ausb. zum ebenfalls stabilen **2 c** reagiert.



Am Beispiel von **2a** ist in Analogie zum Trimethylammonium-ditrifluoracetylmethylid³ eine Hydrolyse mit verd. HBr zum Salz **3** vorgenommen worden. Dieses läßt sich klaglos mit Silberoxid in das ebenfalls stabile Mono-acyl-ylid **4** (62.5%) überführen.

Die Strukturen aller erhaltenen S-acyl-methylide wurden durch Elementaranalysen und IR- bzw. NMR-spektroskopische Daten, wobei die IR-Spektren wiederum die charakteristischen Carbonylabsorptionen um 1620 und 1660 cm^{-1} aufweisen, sichergestellt (s. Exp. Teil).

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** ist in stereographischer Projektion in Abb. 1 wiedergegeben; die experimentellen Daten dazu folgen am Schluß des theoretischen Teils.

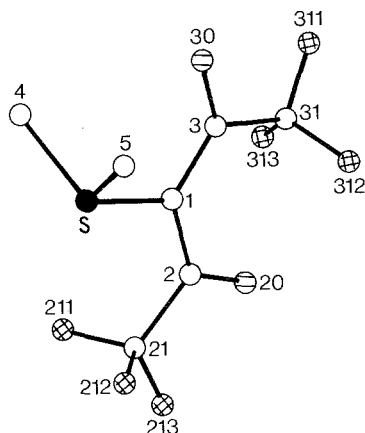


Abb. 1. Stereographische Projektion des Moleküls **2a** (Sauerstoff schraffiert, Fluor rautiert)

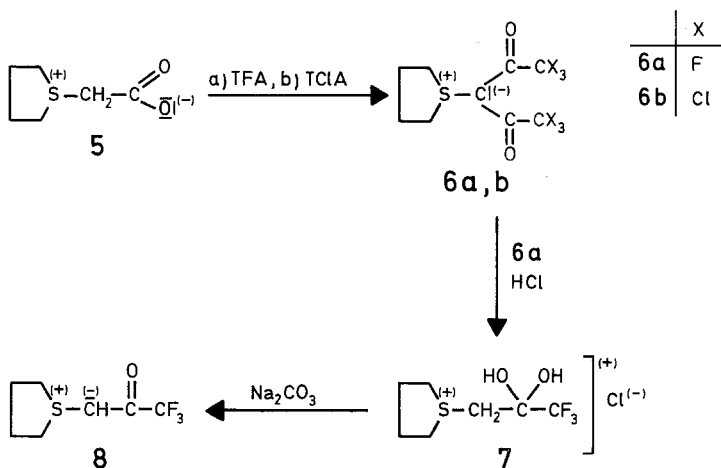
Der S—C1-Abstand (174.6 pm) ist vergleichbar mit jenem literaturbekannter⁴ stabiler S-Ylide. Auffallend sind die unterschiedlichen Bindungslängen C1—C2 (144.5 pm) und C1—C3 (140.3 pm). Dieser Unterschied dürfte in erster Linie auf den stereochemischen Effekten innerhalb des Moleküls beruhen. Die C=O-Gruppe 3—30 hat zur C1—S-Gruppe *cis*-Konfiguration, die entsprechende 2—20 jedoch *trans*. Genau umgekehrt verhalten sich die CF₃-Gruppen. Die Konfiguration am S-Atom läßt Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares von S mit der CF₃-Gruppe-21 vermuten.

Beim Einsatz von Thiolanbetain **5** zeigen sich deutliche Unterschiede gegenüber dem Thetin **1**, wie wir sie auch beim Übergang von Trimethylammoniumessigsäurebetain zu höher alkylierten N-Betainen¹ beobachten konnten.

Bei der Umsetzung von **5** mit *TFA* zu **6 a** (60%) darf nach beendeter Reaktion mit Triethylamin nicht vollständig neutralisiert werden. Ein noch größerer Unterschied zu **1** wird bei Verwendung von *TClA* deutlich. Zur Isolierung von **6 b** (7.5%) ist weder Zusatz von Base noch Wasser angebracht.

Auch im Falle **6 a** gelingt die Hydrolyse zum hydratisierten Salz **7**; allerdings nur mit verd. *HCl*, da das entsprechende *HBr*-Salz nicht genügend stabil ist. Die folgende *HCl*-Abspaltung zum stabilen Monoacyl-methylid **8** (30%) führt nur mit wäßriger Natriumcarbonatlösung zum Ziel.

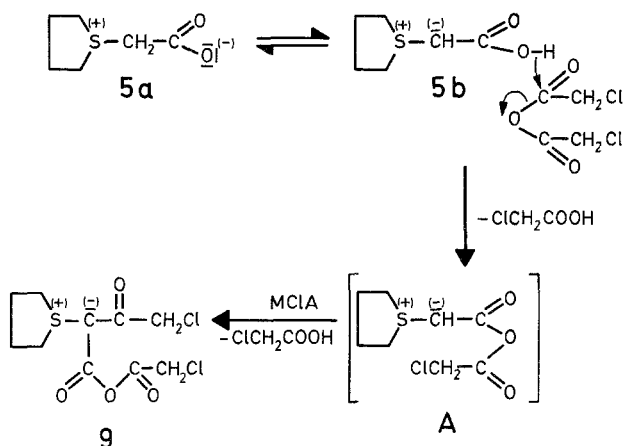
Überraschend verläuft die Reaktion von **5** mit *MClA*. Es waren Reihenversuche zur Festlegung der günstigsten Reaktionsbedingungen notwendig, wobei sich zeigte, daß ein geringer Überschuß an *MClA*, relativ niedrige Temperatur und kurze Reaktionszeit die besten Ergebnisse bringen. Auf diese Weise konnte schließlich das Thiolanium-chloroacetyl-methylidcarbonsäure-chloressigsäureanhydrid (**9**) in 10% Ausb. isoliert werden.



Wie im Reaktionsschema gezeigt ist, muß für die Bildung von **9** ein Gleichgewicht zwischen der Betainform **5 a** und der Thiolanium-methylidcarbonsäure **5 b** vorausgesetzt werden.

Diese Annahme ist nicht neu, sie wurde einerseits bereits anlässlich der Umsetzung von Thetin **1** mit Phenylisocyanat⁵ zum 2,4-Dioxo-1,3-diphenyl-5 (dimethylsulfonio) 1,2,3,4-tetrahydro-pyrimidin-6-olat⁶ und andererseits für den Reaktionsablauf von N-Betainen mit *TFA*⁷ postuliert. Eine weitere Stütze für diese Interpretation ist u. a. auch der Befund, wonach das Trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylid mit *TFA* glatt zum entsprechenden Di-trifluoroacetyl-methylid acyliert werden kann⁸. Eine analoge Acylierung ist auch von *Johnson* und *Amel*⁹ am Benzoylmethylen-dimethylsulfuran beschrieben worden.

Im Falle der Umsetzung von **5** mit *MClA* sollte die primäre Bildung des Thiolanium-methylid-carbonsäure-chloressigsäureanhydrides (**A**) erfolgen, welches nun — in Analogie zu den vorstehend erwähnten Beobachtungen — von *MClA* zu **9** acyliert wird. Daß auch hier zum Teil ein nucleophiler Angriff⁷ des Methin-C (**5b**) am Carbonyl-C des *MClA* erfolgt, wird daraus ersichtlich, daß sich während der Reaktion CO_2 abspaltet.



Die IR-, ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -spektroskopische Untersuchung von **9** hat folgende Daten erbracht: Neben den Protonen (2.18^m, 2.80^m, 3.30^m und 3.60^m ppm) und den C-Atomen (29.1 und 42.0 ppm) des Thiolanringes sind im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.20^s und 4.76^s ppm sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 41.8 und 54.0 ppm zwei CH_2 -Gruppen eindeutig nachweisbar. Die übrigen Strukturelemente folgen aus der Tatsache, daß das ^{13}C -NMR-Spektrum durch Absorptionen bei 160.0 und 164.5 ppm sowie die IR-Absorptionen bei 1780 und 1720 cm^{-1} die Anwesenheit einer Anhydridgruppierung wahrscheinlich machen. Das Vorliegen einer zusätzlichen Carbonylgruppe manifestiert sich im IR bei 1620 cm^{-1} sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 185.8 ppm; das stimmt mit einer Carbonylstruktur, wie sie in Formel **9** vorliegt, bestens überein.

Das Ylid **9** ist im kristallisierten Zustand bei 0° mehrere Stunden beständig, während in Lösung schon nach kurzer Zeit eine beginnende CO_2 -Abspaltung IR-spektroskopisch durch das Erscheinen der asymmetrischen CO_2 -Streckschwingung bei 2340 cm^{-1} beobachtet werden kann. Die Empfindlichkeit wird durch den bifunktionellen Charakter von **9** (Sulfonium-carbanion bzw. Anhydrid) verständlich.

Auf Grund aller dieser Beobachtungen kann festgestellt werden, daß im Vergleich mit den N-Betainen bei den S-Betainen das Gleichgewicht Betainform—Ylidform stärker in Richtung zur Ylidform verschoben ist,

was durch die eingangs erwähnte Resonanzwechselwirkung des Schwefels mit dem Carbanion verständlich wird. Die Schlußfolgerung ergibt, daß „Betaine Krypto-ylide“ sind.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Die Verbindung **2a** lag in Form farbloser, transparenter Kristalle vor, deren Zellparameter auf der Basis von 25 Reflexen auf einem Enraf-Nonius CAD4-

Tabelle 1. Daten zur Röntgenstrukturanalyse

| Verbindung | 2a |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Kristallgröße [mm] | 0.1 × 0.1 × 1.0 |
| Anzahl gemessener Intensitäten | 1 366 |
| Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$ | 1 219 |
| Anzahl der Strukturaktoren deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten | 276 |
| R_{aniso} | 0.047 |
| Summenformel | $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{SF}_6$ |
| Kristallklasse | orthorhombisch |
| Raumgruppe (Nr.) | $P2_12_12_1$ |
| Gitterkonstanten | 945.3 (4) |
| a, b, c [pm] | 1 456.3 (9) |
| (Standardabweichungen) Moleküle/Elementarzelle | 733.5 (3) |
| | 4 |
| $d_{\text{ber.}}$ [g cm^{-3}] | 1.764 |
| Atomparameter | Tab. 2 |
| Abstände [pm] | Tab. 3 |
| Winkel [°] | Tab. 3 |
| Atombezeichnung | Abb. 1 |

Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Messung der Intensitäten: $2\theta/\theta$ -scan, $\text{MoK}\alpha$, 1.2° Scanbreite, $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83* auf einer Eclipse S/250. Durch direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen der in Tabelle 1 angegebenen Anzahl der Strukturaktoren und damit die Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu dem aufgeführten R -Wert (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

* *Sheldrick G. M.* (1983). SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.

Tabelle 2. Ortsparameter $\times 10^4$; isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{(\text{equiv})} \times 10^3$ in \AA^2 (Standardabweichungen); die isotropen Temperaturkoeffizienten $U_{(\text{equiv})}$ wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet

| | x | y | z | U |
|--------|------------|------------|-----------|---------|
| S | —1 814 (1) | 7 840 (1) | 3 899 (1) | 47 (1) |
| C(1) | —2 635 (4) | 8 538 (2) | 2 278 (5) | 45 (1) |
| C(2) | —1 735 (5) | 9 075 (2) | 1 096 (5) | 50 (1) |
| C(3) | —4 118 (4) | 8 576 (3) | 2 332 (5) | 51 (1) |
| C(4) | —2 528 (5) | 6 715 (3) | 3 647 (6) | 65 (2) |
| C(5) | —2 480 (4) | 8 175 (3) | 6 103 (6) | 58 (1) |
| O(20) | —2 145 (4) | 9 638 (2) | 8 (5) | 83 (1) |
| C(21) | —125 (5) | 8 933 (3) | 1 123 (6) | 57 (1) |
| O(30) | —4 846 (3) | 8 152 (2) | 3 417 (4) | 67 (1) |
| C(31) | —4 978 (5) | 9 152 (3) | 938 (7) | 67 (2) |
| F(211) | 251 (3) | 8 086 (2) | 705 (4) | 89 (1) |
| F(212) | 465 (3) | 9 100 (2) | 2 737 (4) | 82 (1) |
| F(213) | 502 (3) | 9 483 (2) | —49 (5) | 108 (1) |
| F(311) | —6 337 (3) | 8 972 (3) | 1 133 (5) | 125 (2) |
| F(312) | —4 819 (3) | 10 040 (2) | 1 151 (4) | 81 (1) |
| F(313) | —4 682 (4) | 8 940 (2) | —790 (4) | 85 (1) |

Tabelle 3. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in $^\circ$ (Standardabweichungen)

| | | | |
|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| S—C(1) | 174.6 (4) | S—C(4) | 178.1 (4) |
| S—C(5) | 180.2 (4) | C(1)—C(2) | 144.5 (5) |
| C(1)—C(3) | 140.3 (5) | C(2)—O(20) | 120.8 (5) |
| C(2)—C(21) | 153.6 (6) | C(3)—O(30) | 122.1 (5) |
| C(3)—C(31) | 155.2 (6) | C(21)—F(211) | 132.0 (5) |
| C(21)—F(212) | 133.1 (5) | C(21)—F(213) | 131.5 (5) |
| C(31)—F(311) | 131.8 (6) | C(31)—F(312) | 131.1 (5) |
| C(31)—F(313) | 133.4 (6) | | |
| C(1)—S—C(4) | 107.2 (2) | C(1)—S—C(5) | 107.3 (2) |
| C(4)—S—C(5) | 102.1 (2) | S—C(1)—C(2) | 117.5 (3) |
| S—C(1)—C(3) | 116.7 (3) | C(2)—C(1)—C(3) | 125.6 (3) |
| C(1)—C(2)—O(20) | 125.1 (4) | C(1)—C(2)—C(21) | 120.2 (3) |
| O(20)—C(2)—C(21) | 114.7 (4) | C(1)—C(3)—O(30) | 124.1 (4) |
| C(1)—C(3)—C(31) | 121.8 (3) | O(30)—C(3)—C(31) | 114.0 (4) |
| C(2)—C(21)—F(211) | 112.9 (3) | C(2)—C(21)—F(212) | 113.7 (3) |
| F(211)—C(21)—F(212) | 105.3 (3) | C(2)—C(21)—F(213) | 110.9 (3) |
| F(211)—C(21)—F(213) | 107.2 (4) | F(212)—C(21)—F(213) | 106.3 (3) |
| C(3)—C(31)—F(311) | 109.3 (4) | C(3)—C(31)—F(312) | 113.2 (4) |
| F(311)—C(31)—F(312) | 107.2 (4) | C(3)—C(31)—F(313) | 113.0 (4) |
| F(311)—C(31)—F(313) | 105.2 (4) | F(312)—C(31)—F(313) | 108.5 (4) |

Hinterlegung der Strukturdaten: Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51228 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

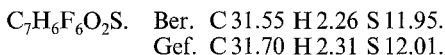
Dank

Wir danken Frau G. Koberwein für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Dimethylsulfonium-di-trifluoracetyl-methylid (2 a)

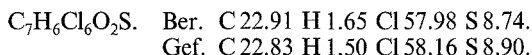
Man gibt zu 3 g **1** bei 0° unter heftigem Rühren 6.9 ml *TFA* und läßt die Temperatur allmählich auf 20—23° ansteigen. Nach 5 h wird mit 6.9 ml Triethylamin neutralisiert und mit Eiswasser versetzt, wobei **2 a** kristallin anfällt. Aus 96% Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 170°; Ausb. 4.2 g (65% d. Th.).



IR (KBr): 1 615 s, 1 670 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 3.35 s ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): 24.8 (CH_3), 76.7 (C-Ylid), 117.8 (CF_3), 172.2 (C=O). MS: m/e 268 (55, M^+), 199 (100, $M^+ - \text{CF}_3$).

Dimethylsulfonium-di-trichloracetyl-methylid (2 b)

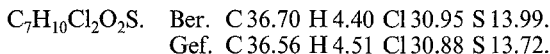
Aus 0.5 g **1** und 1.8 ml *TClA*; zunächst bei 0°, dann auf 38—40° erwärmen. Nach 2 h wird mit 1.8 ml Triethylamin neutralisiert und mit Eiswasser versetzt. Glänzende Spieße aus 96% Ethanol vom Schmp. 189—190° (Zers.); Ausb. 1 g (71.4% d. Th.).



IR (KBr): 1 610 s, 1 650 cm^{-1} .

Dimethylsulfonium-di-chloracetyl-methylid (2 c)

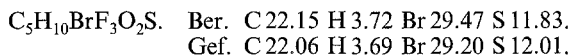
1 g **1** und 2.8 g *MClA* werden bei 20° gut vermengt und auf 40° erwärmt. Nach 50 min versetzt man den rasch abgekühlten Ansatz mit 2.4 ml Triethylamin in 10 ml Ether und dekantiert nach einigem Rühren. Der Rückstand wird nach Behandeln mit CHCl_3 aus absol. Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (27% d. Th.); Schmp. 120—121° (Zers.).



IR (KBr): 1 580 s, 1 620 cm^{-1} .

Dimethylsulfonium-trifluoracetyl-methylid-hydrobromidhydrat (3)

Man beläßt eine Suspension von 1 g **2 a** in 15 ml verd. HBr 48 h lang bei 50°. Die klare Lösung wird im Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Aceton/Ether und danach mit Essigester durchgerieben. Ausb. 1.2 g (84.5% d. Th.); Schmp. 135—140° (Zers.).



IR (KBr): 3 200 s cm^{-1} (breit).

Dimethylsulfonium-trifluoracetyl-methylid (4)

Zu einer Suspension von 0.39 g Ag_2O in Wasser wird eine wäßrige Lösung von 0.46 g **3** bei 0° zugetropft, filtriert und im Vak. zur Trockene gebracht. Der

Rückstand wird in CHCl_3 aufgenommen und mit Petrolether bis zur Trübung versetzt. Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 109—110°; Ausb. 0.2 g (62.5% d. Th.). Die wäßrige Lösung von **4** reagiert im Unterschied zu den entsprechenden N-Yliden¹⁰ neutral.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_3\text{OS}$. Ber. C 34.88 H 4.10 S 18.62.

Gef. C 34.81 H 4.14 S 18.63.

IR (KBr): 1 595 s, 3 100 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.0^s, 4.28^s ppm. MS: m/e 172 (57, M^+), 157 (20, $M^+ - \text{CH}_3$), 103 (100, $M^+ - \text{CF}_3$).

Thiolanium-di-trifluoracetyl-methylid (6a)

Analog der Darstellung von **2a** aus 1 g **5** und 1.9 ml *TFA*; zunächst 0°, dann 4 h lang bei 20°. Das auf 0° abgekühlte Rohprodukt darf mit Triethylamin nicht bis zur alkalischen Reaktion versetzt werden. Nach Zugabe von Eiswasser fällt **6a** in farblosen Prismen an und wird aus 96% Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (60% d. Th.); Schmp. 92°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_6\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 36.74 H 2.74 S 10.89.

Gef. C 36.68 H 2.57 S 11.08.

IR (KBr): 1 620 s, 1 670 m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.45^m und 3.60^m ($\text{H}\alpha, \alpha'$ -Thiolan), 2.22^m und 2.88^m ppm ($\text{H}\beta, \beta'$ -Thiolan). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OH}-d_4$): 79.0 (C-Ylid), 115.6 (CF_3), 171.5 (C=O). MS: m/e 294 (83, M^+), 225 (100, $M^+ - \text{CF}_3$).

Thiolanium-di-trichloracetyl-methylid (6b)

Aus 1 g **5** und 3 ml *TClA* (0°—35°). Nach 5 h wird der Ansatz 2 × mit je 10 ml Ether extrahiert und die Extrakte auf 0° abgekühlt. Die anfallenden Kristalle werden aus absol. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g (7.5% d. Th.); Schmp. 174—175° (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_6\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 27.51 H 2.06 Cl 54.13 S 8.16.

Gef. C 27.47 H 2.26 Cl 53.32 S 8.28.

IR (KBr): 1 615 s, 1 660 cm^{-1} .

Thiolanium-trifluoracetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (7)

1 g **6a** wird in 15 ml verd. *HCl* 15 h lang bei 50° belassen und dann im Vak. zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mehrmals mit Ether behandelt. Ausb. 0.8 g (100% d. Th.); Schmp. 133—134° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$. Ber. Cl 14.03. Gef. Cl 14.48.

IR (KBr): 3 280 s cm^{-1} (breit).

Thiolanium-trifluoracetyl-methylid (8)

Eine wäßrige Lösung von 0.66 g **7** wird mit einer wäßrigen Lösung von 0.3 g Na_2CO_3 versetzt und sofort 3 × mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Man bringt die organische Phase im Vak. zur Trockene und fällt aus Methylenchlorid/Petrolether um. Farblose Plättchen vom Schmp. 111—112°; Ausb. 0.15 g (28.8% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_3\text{OS}$. Ber. C 42.42 H 4.58 S 16.17.

Gef. C 42.66 H 4.75 S 16.14.

IR (KBr): 1 600 s, 3 100 m cm^{-1} .

3-Chlor-1-chloracetoxy-carbonyl-2-oxo-1-tetrahydrothiolenium-1-yl-propanid (9)

1 g **5** wird mit 3 g *MClA* bei 0° gut vermischt und rasch auf 28—30° erwärmt. Nach 30 min klingt die CO₂-Entwicklung ab und man extrahiert den Ansatz 5 × mit je 10 ml Ether. Die getrennten Etherfraktionen werden mit Petrolether bis zur beginnenden Kristallisation versetzt und einige Zeit bei 0° belassen. Man fällt die vereinigten Kristallisate aus Methylenchlorid/Petrolether um. Ausb. 0.2 g (10% d. Th.); Schmp. 87—88° (Zers.). **9** ist nur wenige Stunden, am besten unter 0° beständig.

C₁₀H₁₂Cl₂O₄S. Ber. C 40.15 H 4.04 Cl 23.70 S 10.72.
Gef. C 40.08 H 4.08 Cl 23.66 S 10.71.

IR (CHCl₃): 1 630 s, 1 710 s, 1 780 m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 2.18^m und 2.80^m (H_{α,α'}-Thiolan), 3.30^m und 3.60^m (H_{β,β'}-Thiolan), 4.20^s (ClCH₂C=O), 4.76^s ppm (ClCH₂-Anhydrid). ¹³C-NMR (CH₂Cl₂): 29.1 und 42.0 (C_α und C_β-Thiolan), 41.8 (ClCH₂-Anhydrid), 54.0 (ClCH₂-Acyl), 74.0 (C-Ylid), 160.0 und 164.5 (C=O-Anhydrid), 185.8 (C=O-Acyl).

Literatur

- ¹ 19. Mitt.: Ziegler E., Wittmann H., Monatsh. Chem., im Druck.
- ² Johnson A. W., Ylid Chemistry, S. 304 ff. New York-London: Academic Press. 1966. Dort zitiert: Craig D. P., Magnusson E. A., J. Chem. Soc. (London) **1956**, 4895; Gillespie R. J., Robinson E. A., Can. J. Chem. **41**, 2074 (1963).
- ³ Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **113**, 1451 (1982).
- ⁴ Trost B. M., Melvin L. S. jr., Sulfur Ylides, S. 27. New York-San Francisco-London: Academic Press. 1975. Dort zitiert: Christensen A. T., Thom E., Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 581 (1971); Christensen A. T., Witmore W. G., Acta Crystallogr. Sect. B **25**, 73 (1969).
- ⁵ Wittmann H., Beutel P., Ziegler E., Monatsh. Chem. **100**, 1362 (1969).
- ⁶ Hochrainer A., Wessely F., Tetrahedron Lett. **1965**, 721.
- ⁷ Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **112**, 1333 (1981).
- ⁸ Ziegler E., Wittmann H., Peters K., Monatsh. Chem. **114**, 783 (1983).
- ⁹ Johnson A. W., Amel R. T., Tetrahedron Lett. **1966**, 819.
- ¹⁰ Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **114**, 1223 (1983).