

Über Reaktionen mit Betainen, 22. Mitt. [1] Über S-Bétaine und ihre Beziehungen zu stabilen S-Yliden

Erich Ziegler*, Helga Wittmann und Heinz Sterk

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

(Eingegangen 12. Februar 1986. Angenommen 26. Februar 1986)

Reactions with Betaines, XXII. On S-Betaines and Their Relationship to the Stable S-Ylides

A comparative study has been performed on ethyl-methyl- and diethyl-mercaptoacetic acid (**1** and **2**), and thianeacetic acid betain (**3**) with respect to their reactivity towards haloacetic acid anhydrides and 4-nitrobenzene-diazonium tetrafluoroborate. The results show that in analogy to related N-betaines the alkyl substituents at the cationic reaction center display a strong influence on reactivity. The most stable S-ylides are obtained from the cyclic S-betain **3** in high yield. The ¹H-NMR spectra reveal that the protons of the methylene groups in compounds **1**–**3** are fully exchanged for deuterium (in D₂O) in contrast to the behavior of the corresponding N-betaines.

[*Keywords: Tetrahydrothiopyranium acetic acid betain; Mono- and diacyl-S-ylides; 1,5-Bis(4-nitrophenyl)-3-tetrahydrothiopyranium formazane tetrafluoroborate*]

Einleitung

Experimentelle Ergebnisse aus einer Reihe systematischer Untersuchungen [1] haben deutliche Hinweise dafür erbracht, daß für die überraschende Reaktivität von N- und S-Betainen z. B. gegenüber Phenylisocyanat oder Trifluoressigsäureanhydrid (TFA) das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen der Betain- und der Ylidform im Reaktionsgemisch angenommen werden muß.

* Herrn Vizepräsident Dr. techn., Dr. rer. nat. h. c., Dr. phil. h. c. Willy G. Stoll, Bottmingen/Basel, zur Vollendung des 75. Lebensjahres in Freundschaft gewidmet.

Unter den N- aber auch S-Betainen nimmt Trimethylammoniumessigsäurebetain (Betain) selbst, besonders wegen seiner bemerkenswerten thermischen Stabilität, eine Ausnahmestellung ein. Trotzdem reagiert es schon bei 20° mit *TFA* unter heftiger CO₂-Entwicklung zum stabilen Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid [2]. Beim schrittweisen Ersatz [3] der Methyl- durch Ethyl-Gruppen am kationischen Zentrum des Betains nimmt die Reaktivität gegenüber *TFA* deutlich ab und die Endprodukte werden instabiler, wie das Ausbleiben [2] eines Triethylammonium-di-trifluoracetylmethylides gezeigt hat.

Auf Grund der erhöhten Resonanzwechselwirkung des Schwefels mit einem benachbarten Carbanion hat sich erwartungsgemäß erwiesen, daß die Tendenz der S-Betaine in der Ylidform zu reagieren stärker als bei den N-Betainen ausgeprägt ist.

So reagieren Merkaptoessigsäure („Thetin“) [4] und Thiolanbetain [4] mit *TFA* in Ausbeuten von 65 bzw. 60% zu den entsprechenden Sulfonium-di-trifluoracetyl-methyliden. Im Gegensatz zu den Trialkylammoniumbetainen führt auch die Reaktion mit Trichloressigsäureanhydrid (*TClA*) glatt zu den analogen Sulfonium-di-trichloracetyl-methyliden (71.4 bzw. 7.5%). Während sich Thetin mit Monochloressigsäureanhydrid (*MClA*) zum Dimethylsulfonium-dichloracetyl-methylid umsetzt, führt dieselbe Reaktion mit Thiolanbetain zunächst zum Thiolanium-methylid-carbonsäure-chloressigsäureanhydrid, welches durch weitere Acylierung mittels *MClA* das nur wenig stabile 3-Chlor-1-chloracetoxycarbonyl-2-oxo-1-tetrahydrothiolanium-1-yl-propanid ergibt. Ein Befund, der das Postulat „Betaine sind Krypto-Ylide“ bestätigt.

Besonders überraschend war die Beobachtung wonach S-Betaine mit 4-Nitrobenzol-diazonium-tetrafluorborat (*NDBF*₄) glatt zu den entsprechenden Formazanen [1] reagieren, während sich N-Betaine nicht in diesem Sinne umsetzen lassen. Auch hier muß der Primärschritt der Reaktion durch einen Angriff des Diazoniumkations auf den Methin-C einer Sulfonium-methylid-carbonsäure eingeleitet werden.

Die Beobachtung, daß eine Variation der Alkylgruppen [3] am kationischen Zentrum der N-Betaine deren Reaktivität gegenüber *TFA* deutlich beeinflußt, war der Anlaß für dementsprechende Untersuchungen an weiteren S-Betainen. So wurden außer dem bereits beschriebenen [4] Thetin bzw. Thiolanbetain, Methyl-Ethyl-thetin [5] (1) und Diethylthetin [6] (2) aber auch Thianessigsäurebetain (3) synthetisiert und ihr Verhalten gegenüber *TFA*, *TClA*, *MClA* und *NDBF*₄ studiert.

Ergebnisse und Diskussion

Alle hier angeführten S-Betaine sind äußerst hygroskopisch, dürfen aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nur im Vacuumexiccator bei 20° getrocknet werden. Hier nimmt 3 eine Ausnahmestellung ein, denn es ist

im Vak. bis ca. 60° haltbar und kann so wasserfrei erhalten werden wie die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen (s. exp. Teil). An der Luft nimmt **3** allerdings nach kurzer Zeit wiederum Wasser auf, wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich ist.

IR von **3** in KBr: 3400 und 3270 s, 1690 m, 1625 s cm^{-1} . Die Absorptionsbanden bei 3400 und 3270 cm^{-1} entsprechen dem Typ Hydrat-Wasser der auch u. a. für Natriumtetrametaphosphattetrahydrat gefunden wird [7]. Die Lösung von **3** in *DMSO-d₆* zeigt im IR-Spektrum die für Hydratwasser charakteristische breite Absorptionsbande mit dem Maximum bei 3450 cm^{-1} . Unter allen von uns bisher untersuchten Betainen waren analoge Absorptionsbanden für Hydratwasser nur am Dimethyl-phenylammoniumessigsäurebetain [8] (3410 s und 3230 cm^{-1}) zu beobachten.

Die ¹H-NMR-Spektren der S-Betaine in D₂O zeigen, daß bei **1**, **2**, und **3** die Protonen der Methylengruppe rasch und vollständig gegen Deuterium ausgetauscht werden. **1**: 1.4 und 3.32 (C₂H₅), 2.84 ppm (CH₃). **2**: 1.4 und 3.3 ppm (C₂H₅). **3**: 1.8^m (CH₂-β und CH₂-γ), 3.29^m ppm (CH₂-α).

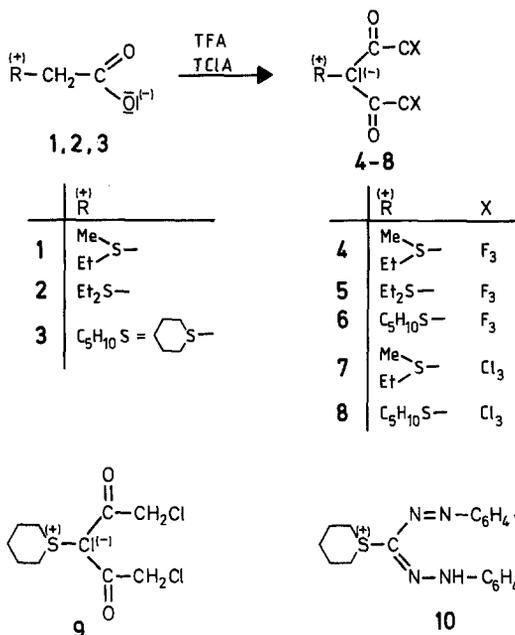
Ein solcher Austausch findet bei den N-Betainen, aber auch Thetin und Thiolanbetain nicht statt. ¹H-NMR in D₂O für Betain: 3.22 (CH₃), 3.87 ppm (CH₂). Pyridiniumessigsäurebetain [9]: 5.2^s (CH₂), 8.0—8.8 ppm (aromat. H). Thetin [4]: 2.86^s (CH₃), 4.14^s ppm (CH₂). Thiolanbetain [4]: 2.3^m (CH₂-β), 3.41 und 3.52^m (CH₂-α), 4.06^s ppm (CH₂).

Thetin zeigt doch eine gewisse CH-Acidität [10], es kann daraus mit Dimethyl-methylen-oxo-sulfuran-Natrium in *DMSO* das Anion *in situ* erhalten und seine Existenz durch Folgereaktionen mit Carbonylverbindungen nachgewiesen werden.

Entsprechend den experimentellen Befunden an höher alkylierten N-Betainen [4] reagieren auch **1** und **2** mit *TFA* in relativ geringeren Ausbeuten (52 und 50%) zu den Diacyl-Yliden **4** und **5**. Dagegen bildet sich aus **3** mit *TFA* das Ylid **6** in 86% Ausb. In gleicher Weise reagieren **1** bzw. **3** mit *TClA* mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten (18.4 bzw. 74%) zu **7** bzw. **8**. Bei der Umsetzung von **2** mit *TClA* findet ab 40° vollständige Zersetzung statt. Dieser Befund steht in Analogie zum Betain, wo mit *TClA* während der Reaktion bei 50° ebenfalls Zersetzung eintritt.

Aus *MClA* und **3** entsteht in Analogie zur Umsetzung mit Thetin [4] das Ylid **9** (18%), welches sich allerdings bei 20° innerhalb weniger Wochen und bei 40° schon nach wenigen Stunden zersetzt. Jedoch weisen alle hier angeführten Sulfonium-Ylide im Vergleich zu literaturbekannten Beispielen [11] eine bemerkenswerte Stabilität auf.

Versuche auch diese S-Betaine **1**, **2** und **3** mit *NDBF₄* [1] zu kuppeln, haben nur bei **3** zum erwarteten Formazan **10** geführt. Aus analogen Ansätzen mit **1** bzw. **2** wurden nur rote Öle erhalten, die wohl auf eine erfolgte Formazanbildung hinweisen, jedoch konnten definierte Produkte nicht isoliert werden.



Aus diesen experimentellen Befunden geht hervor, daß unter den S-Betainen Thetin und vor allem Thianbetain 3 besonders reaktionsfähig sind, aber am Thetin ein starker Einfluß durch schrittweise Einführung von Ethylgruppen am kationischen Zentrum zu beobachten ist.

Als einzige der bisher untersuchten N- und S-Betaine reagieren Thetin und 3 nicht nur mit *TFA*, *TCLA* bzw. *MCLA*, sondern auch mit Trichloracetylchlorid unter CO₂-Abspaltung. Hier bilden sich naturgemäß die Salze 11 bzw. 12 der entsprechenden Monoacyl-Ylide, die vollständig in der Hydratform vorliegen, wie u. a. das Fehlen einer CO-Bande im IR-Spektrum beweist (s. exp. Teil).

Analoge HCl-Salze 13, 14 und 15 erhält man bei der Hydrolyse der Diacyl-Ylide 4, 5 und 6 mit verd. HCl. Derartige Sulfoniumsalze sind im Unterschied zu den von Trialkyl-trifluoracetyl-methyliden abgeleiteten Ammoniumsalzen [3] wesentlich empfindlicher und lassen sich schon durch kurzzeitiges Einwirken von wäßriger Natriumcarbonatlösung in die Monoacyl-ylide 16, 17 bzw. 18 überführen. Auch bei diesen Monoacyl-ylden zeigt sich der starke Einfluß, den die Alkylgruppen am kationischen Zentrum bewirken.

16 kann wohl als kristallisiertes Produkt erhalten werden, ist aber nur wenige Tage bei 20° beständig. 17 fällt als Öl an, konnte aber mittels Vergleich entsprechender IR-Spektren (3 090 und 1 600 cm⁻¹) und durch weitere Umsetzung

methylid mit diesem im Molverh. 1 : 1. Hier findet nochmalige Addition des Diazoniumkations an das primär gebildete Azo-Ylid unter Abspaltung des Trifluoracetylrestes statt und führt zum entsprechenden Formazan.

Nach Untersuchungen von *Hünig* und *Boes* [12] sind sowohl Verbindungen, welche Prototropie zeigen, als auch solche mit reiner CH-Acidität zur Formazylykupplung mit Diazoniumsalzen unter Abstoßung eines Substituenten befähigt. In diesem Sinne ließen sich die vorliegenden Beobachtungen dahingehend interpretieren, daß wir einerseits beim Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid [13] im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den glatten Austausch des Methin-H gegen Deuterium beobachten konnten, was beim Thian-Ylid **18** nicht der Fall war ($^1\text{H-NMR}$ in D_2O : 2.9^m und 3.1^m $\text{CH}_2\text{-}\alpha$, 1.76^m und 1.84^m $\text{CH}_2\text{-}\beta$, 1.52^m $\text{CH}_2\text{-}\gamma$, 5.05^s ppm CH; in *DMSO*: 4.48^s ppm CH).

Andererseits haben sich die S-Monoacyl-ylide im Unterschied zu den N-Analogen als wesentlich nucleophiler erwiesen, was zur Folge haben kann, daß die primäre Addition des Diazoniumkations an S-Ylide viel rascher und quantitativer erfolgt. Danach sind zwei Möglichkeiten gegeben:

1) Methin-H wandert an den Azo-Stickstoff und das Hydrazon wird durch eine H-Brücke stabilisiert und festgehalten (IR: 3260 und 3000 cm^{-1} breit).

2) Es kommt — wie wir am Thiolanium-trifluoracetyl-methylid [1] gefunden haben — zur Abspaltung von HBF_4 und Bildung von 1-(4-Nitrophenyl-azo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-thiolanium-1-yl-propanid, was eine nochmalige Addition von *NDBF*₄ ermöglichen würde, aber bisher — wie oben erwähnt — nur am entsprechenden N-acyl-Ylid [1] zu beobachten war. Im Falle der Monoacyl-ylide aus Thetin und Thiolanbetain waren auch stets geringe Mengen dunkelroter Nebenprodukte zu finden — möglicherweise Formazanbildung — dagegen waren die Ansätze aus **16**, **17** bzw. **18** niemals dunkel gefärbt.

Legt man als Ursache für die Formazankupplung bevorzugt die CH-Acidität zugrunde, so wäre es verständlich, daß nur die S-Betaine und nicht die N-Betaine zu einer solchen Reaktion befähigt sind [1]. Im Falle der S-Betaine können sich die primären Additionsprodukte mit *NDBF*₄ aber nicht über H-Brücken stabilisieren, es kommt vielmehr zur CO_2 -Abspaltung wobei sich ein neues Ylid ausbildet, welches abermals *NDBF*₄ zum Formazan addieren kann.

Dank

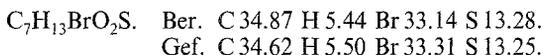
Wir danken Frau *G. Koberwein* für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Frau *U. Pirnat*, beide vom hiesigen Institut, für die Aufnahme der Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. *Tottoli*. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer 297, $^1\text{H-NMR}$: Varian XL 200. δ -Werte in ppm bezogen auf *TMS*.

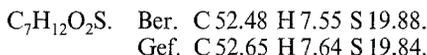
Tetrahydrothiopyranium-essigsäurebetain (3)

Aus 5 g Tetrahydrothiopyran und 7 g Bromessigsäure, gelöst in 10 ml Nitromethan, bilden sich nach wenigen Stunden 11.5 g *Tetrahydrothiopyranium-essigsäurebetain-hydrobromid* vom Schmp. 155° (Zers.). Zur Reinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.



Die Abspaltung von HBr erfolgt mittels stark basischem Ionenaustauscher III (Merck).

Nach Entfernen des Wassers im Vak. verbleiben 7.4 g (97% d. Th.) **3**, welches durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol und Versetzen mit Ether gereinigt wird. **3** muß zur vollständigen Entfernung von Feuchtigkeit mehrere Tage im Vak. bei 60° getrocknet werden und schmilzt dann bei 143° unter Aufschäumen.



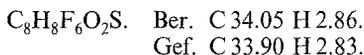
Allgemeine Darstellung der Di-acyl-Ylide 4—8

Man läßt zu dem jeweiligen, gut getrockneten S-Betain bei 0° die doppelt molare Menge *TFA* bzw. *TClA* langsam unter Rühren zutropfen. Dann wird bis zur beginnenden CO_2 -Entwicklung langsam erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird auf 0° abgekühlt, mit Triethylamin annähernd neutralisiert und mit Eiswasser versetzt, wobei Kristallisation einsetzt.

Ethyl-methylsulfonium-di-trifluoracetyl-methylid (4)

Aus 2 g **1** und 4.1 ml *TFA*, nach 4 h bei 25° mit 3.5 ml Triethylamin und Eiswasser versetzt. Ausb. 2.2 g (52% d. Th.). Zur Reinigung wird in heißem Ethanol gelöst und mit heißem Wasser bis zur Kristallabscheidung versetzt. Schmp. 102° .

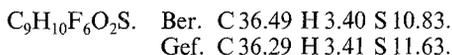
IR (KBr): 1 620 s, 1 680 cm^{-1} .



Diethylsulfonium-di-trifluoracetyl-methylid (5)

Aus 0.9 g **2** und 1.9 ml *TFA*, nach 5 h bei $42\text{—}44^\circ$ mit 1.2 ml Triethylamin und Eiswasser versetzt. Ausb. 1 g (50% d. Th.). Reinigung wie oben. Schmp. 133° .

IR (KBr): 1 620 s, 1 680 cm^{-1} .



Tetrahydrothiopyranium-di-trifluoracetyl-methylid (6)

Aus 3.3 g **3** und 5.7 ml *TFA*, nach 6 h bei 20° mit 4.8 ml Triethylamin und Eiswasser versetzt. Ausb. 5.4 g (86% d. Th.). Reinigung wie oben. Schmp. 103°.

IR (KBr): 1 620 s, 1 670 cm⁻¹.

C₁₀H₁₀F₆O₂S. Ber. C 38.97 H 3.27 S 10.39.
Gef. C 38.87 H 3.40 S 10.44.

Ethyl-methylsulfonium-di-trichloracetyl-methylid (7)

Aus 1 g **1** und 2.2 ml *TClA*, 3 h bei 34—36°, dann ohne Neutralisation 2mal mit Ether durchgerührt und dekantiert. Der schmierige Rückstand wird mit Wasser behandelt, dekantiert und mit Ethanol/Wasser zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.35 g (18.4% d. Th.), Schmp. 136°.

IR (KBr): 1 615 s, 1 660 m cm⁻¹.

C₈H₈Cl₆O₂S. Ber. C 25.22 H 2.12 Cl 55.84 S 8.42.
Gef. C 25.11 H 2.02 Cl 55.20 S 8.68.

Tetrahydrothiopyranium-di-trichloracetyl-methylid (8)

Aus 1 g **3** und 2.7 ml *TClA*, nach 5 h bei 24° mit 1.8 ml Triethylamin und Eiswasser versetzt. Es bildet sich ein schmieriger Bodenkörper, der nach Dekantieren in Ethanol aufgenommen alsbald kristallin erstarrt. Ausb. 1.85 g (74% d. Th.). **8** zeigt nach Umkristallisieren aus *i*-Propanol einen Schmp. von 190° (Zers.).

IR (KBr): 1 615 s, 1 660 w cm⁻¹.

C₁₀H₁₀Cl₆O₂S. Ber. C 29.51 H 2.48 Cl 52.27 S 7.88.
Gef. C 29.45 H 2.51 Cl 51.92 S 7.81.

Tetrahydrothiopyranium-di-chloracetyl-methylid (9)

1 g **3** und 3 g *MClA* werden rasch gut verrieben und sofort auf 36—38° erwärmt, wobei starke CO₂-Entwicklung einsetzt. Nach 1 h versetzt man das auf 0° gekühlte, viskose Reaktionsgemisch mit 2.2 ml Triethylamin und rührt anschließend 30 min mit Eiswasser heftig durch, bis Kristallisation einsetzt. Ausb. 0.3 g (18% d. Th.). Zur Reinigung wird 2mal aus Dichlormethan/Petrolether umgefällt. Schmp. 100—101° (Zers.). **9** zersetzt sich bei 40° nach wenigen Stunden, ist aber bei 20° 2—3 Wochen haltbar.

IR (KBr): 1 600 s, 1 620 w cm⁻¹.

C₁₀H₁₄Cl₂O₂S. Ber. C 44.62 H 5.24.
Gef. C 44.50 H 5.29.

1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-tetrahydrothiopyranium-formazan-tetrafluorborat (10)

0.16 g **3** und 0.23 g *NDBF₄* in 1.5 ml Eisessig werden 30 h lang bei 20° gerührt, danach versetzt man mit weiteren 4 ml Eisessig und rührt im Wasserbad bei 50° nochmals für 30 min gut durch. Die dunkelroten Kristalle werden nach dem Absaugen mit heißem Eisessig behandelt. Ausb. 0.1 g (21.3% d. Th., ber. für eingesetztes *NDBF₄*). Schmp. 198°.

IR (KBr): 3 320, 3 120—2 880 (breit), 1 615, 1 600, 1 530, 1 340 cm⁻¹.

C₁₈H₁₉BF₄N₆O₄S. Ber. C 43.05 H 3.81 N 16.73 S 6.39.
Gef. C 43.35 H 3.97 N 16.70 S 6.43.

Dimethylsulfonium-trichloroacetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (11)

Man versetzt 0.6 g Thetin bei 20° mit 0.65 ml Trichloroacetylchlorid und bringt die Temperatur unter Rühren auf 42°. Die CO₂-Entwicklung ist nach 4 h beendet. Der Ansatz wird zuerst mit Ether, dann mit Ethanol durchgerieben. Nach Umkristallisieren aus Ethanol schmilzt **11** bei 137—138° (Zers.), Ausb. 0.16 g (11.6% d. Th.).

IR (KBr): 3 360, 3 000 (breit) cm⁻¹.

C₅H₈Cl₄OS · H₂O. Ber. C 21.76 H 3.65 Cl 51.38 S 11.62.
Gef. C 21.93 H 3.62 Cl 51.14 S 11.42.

Tetrahydrothiopyranium-trichloroacetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (12)

Man erwärmt 1 g **3** und 0.7 ml Trichloroacetylchlorid rasch auf 42° und beläßt unter Rühren 2 h, danach ist die CO₂-Entwicklung beendet. Der Ansatz wird zuerst mit Ether und danach 2 mal mit Aceton durchgerieben. Ausb. 0.57 g (29% d. Th.), Schmp. 154° (Zers.).

IR (KBr): 3 340, 3 000 (breit) cm⁻¹.

C₈H₁₂Cl₄OS · H₂O. Ber. Cl 44.87.
Gef. Cl 45.09.

Hydrolyse von 4, 5 und 6

Beim Versetzen der Diacyl-Ylide mit verd. HCl lösen sich diese beim Erwärmen auf 60° allmählich auf. Man bringt im Vak. zur Trockene und behandelt den Rückstand mehrmals mit Aceton.

Ethyl-methylsulfonium-trifluoroacetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (13)

Aus 1.83 g **4** resultieren 1.53 g **13** (95.6% d. Th.), Schmp. 140° (Zers.).

IR (KBr): 3 200, 3 000 (breit) cm⁻¹.

C₆H₁₀ClF₃OS · H₂O. Ber. C 29.93 H 5.02.
Gef. C 29.70 H 5.12.

Diethylsulfonium-trifluoroacetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (14)

Aus 2.22 g **5** resultieren 0.85 g (44.3% d. Th.) **14** vom Schmp. 112° (Zers.).

IR (KBr): 3 200, 3 000 (breit) cm⁻¹.

C₇H₁₂ClF₃OS · H₂O. Ber. C 33.01 H 5.54.
Gef. C 32.87 H 5.60.

Tetrahydrothiopyranium-trifluoroacetyl-methylid-hydrochlorid-hydrat (15)

Aus 3.4 g **6** resultieren 2.2 g (76% d. Th.) **15** vom Schmp. 160—163° (Zers.).

IR (KBr): 3 060 (breit) cm⁻¹.

C₈H₁₂ClF₃OS · H₂O. Ber. C 36.03 H 5.29 S 12.02.
Gef. C 36.31 H 5.33 S 12.02.

Darstellung der Mono-acyl-ylide 16—18

Die wäßrigen Lösungen von **13—15** werden mit äquimolaren Mengen wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt und sofort im Vak. zur Trockene gebracht. **16—18** werden aus den Rückständen mit CHCl₃ oder CH₂Cl₂ extrahiert und mit Petrolether zur Kristallisation gebracht.

Ethyl-methylsulfonium-trifluoracetyl-methylid (16)

Aus 1.43 g **13** und 0.6 g Na_2CO_3 resultieren 0.5 g **16** (46.4% d. Th.) vom Schmp. 76°. **16** ist nur wenige Tage bei 20° haltbar.

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

$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_3\text{OS}$. Ber. C 38.70 H 4.87 S 17.23.

Gef. C 38.42 H 4.93 S 16.66.

Diethylsulfonium-trifluoracetyl-methylid (17)

Aus 0.8 g **14** und 0.4 g Na_2CO_3 verbleibt nach Versetzen der Methylenchloridauszüge mit Petrolether ein gelbliches Öl.

IR (KBr): 3 090, 1 600 cm^{-1} .

Tetrahydrothiopyranium-trifluoracetyl-methylid (18)

Aus 2.3 g **15** und 0.11 g Na_2CO_3 resultieren 1.3 g **18** (72% d. Th.), Schmp. 167°.

IR (KBr): 3 090, 1 590 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_3\text{OS}$. Ber. C 45.27 H 5.22 S 15.11.

Gef. C 45.08 H 5.27 S 15.02.

1-Trichloracetyl-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-tetrahydrothiopyranium-1-yl-propanid (19)

Man beläßt 0.2 g **18** und 0.11 ml Trichloracetylchlorid in 2 ml *THF* unter Rühren 24 h bei 20°, versetzt hernach mit 5 Tropfen Triethylamin und Eiswasser. Ausb. 0.22 g (66.6% d. Th.). Zur Reinigung wird in heißem Ethanol gelöst und mit Wasser versetzt. Schmp. 183°.

IR (KBr): 1 615, 1 670 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{OS}$. Ber. C 33.59 H 2.82 Cl 29.74 S 8.96.

Gef. C 33.41 H 2.87 Cl 30.01 S 8.97.

Darstellung der Hydrazone 20—22

Man vermischt die entsprechenden Mono-acyl-ylide **16—18** im Molverhältnis 1 : 1 mit *NDBF*₄, löst in wenig Eisessig und beläßt unter Rühren bei 20° bis die Abscheidung von Kristallen beendet ist. Die Rohprodukte müssen mehrmals mit heißem Eisessig behandelt werden, um restliches *NDBF*₄ zu lösen.

1-(4-Nitrophenyl-hydrazo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-ethylmethyl-sulfonium-propan-tetrafluorborat (20)

Aus 0.2 g **16** und 0.27 g *NDBF*₄ in 3 ml Eisessig, 15 h lang. Rohausbeute 0.43 g; nach Behandeln mit heißem Eisessig verbleiben 0.3 g (63% d. Th.) vom Schmp. 176° (Zers.).

IR (KBr): 3 260, 3 000 (breit), 1 720 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 34.06 H 3.10 N 9.93 S 7.58.

Gef. C 33.90 H 3.14 N 10.03 S 7.35.

1-(4-Nitrophenyl-hydrazo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-diethyl-sulfonium-propan-tetrafluorborat (21)

Aus 0.4 g **17** und 0.4 g *NDBF*₄ in 3 ml Eisessig, 16 h lang. Rohausbeute 0.58 g; nach 3maliger Behandlung mit heißem Eisessig verbleiben 0.15 g vom Schmp. 167° (Zers.).

IR (KBr): 3 260, 3 000 (breit), 1 720 cm⁻¹.

C₁₃H₁₅BF₇N₃O₃S. Ber. C 35.72 H 3.46 N 9.61 S 7.34.
Gef. C 36.30 H 3.44 N 10.06 S 7.90.

1-(4-Nitrophenyl-hydrazo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-tetrahydro-thiopyranium-propan-tetrafluorborat (22)

Aus 0.1 g **18** und 0.11 g *NDBF*₄ in 2.5 ml Eisessig, 24 h lang. Rohausbeute 0.15 g (75% d. Th., ber. für *NDBF*₄), Schmp. 180° (Zers.).

IR (KBr): 3 260, 3 000 (breit), 1 730 cm⁻¹.

C₁₄H₁₅BF₇N₃O₃S. Ber. C 37.44 H 3.37 N 9.35.
Gef. C 37.80 H 3.58 N 9.36.

Literatur

- [1] 21. Mitt.: Ziegler E, Wittmann H (1986) Monatsh Chem 117: 653
- [2] Ziegler E, Wittmann H (1982) Monatsh Chem 113: 723
- [3] Wittmann H, Ziegler E (1983) Monatsh Chem 114: 1223
- [4] Wittmann H, Ziegler E, Sterk H, Peters K, Peters EM, v Schnering HG (1985) Monatsh Chem 116: 1189
- [5] Carrara G (1893) Gazz Chim Ital 23: 496
- [6] Letts EA (1878) J Chem Soc [London] 1878: 683
- [7] Corbridge DEC, Lowe EJ (1954) J Chem Soc 1954: 493
- [8] Ziegler E, Wittmann H (1985) Monatsh Chem 116: 821
- [9] Wittmann H, Ziegler E, Peters K, Peters EM, v Schnering HG (1983) Monatsh Chem 114: 1097
- [10] Adams J, Hoffmann L Jr, Trost BM (1970) J Org Chem 35: 1600
- [11] Johnson AW (1966) Ylid chemistry. Academic Press, New York London, S 321. Dort zitiert: Ingold CK, Jessop JA (1930) J Chem Soc 1930: 713; Johnson AW, Lacount RB (1961) J Amer Chem Soc 83: 417; Hughes ED, Kuriyan KJ (1935) J Chem Soc 1935: 1609
- [12] Hünig S, Boes O (1953) Liebigs Ann Chem 579: 28
- [13] Wittmann H, Ziegler E (1982) Monatsh Chem 113: 1451