

ÜBER ACYLIERTE SCHWEFELYLIDE¹⁾

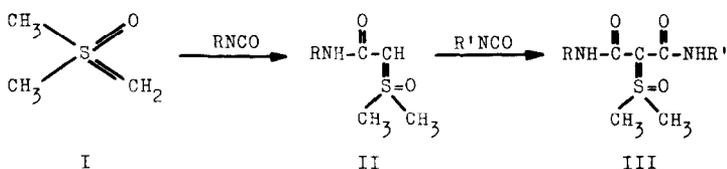
Horst König und Horst Metzger

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
 Ludwigshafen am Rhein

(Received 14 August 1964)

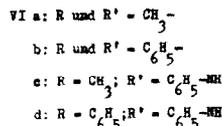
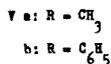
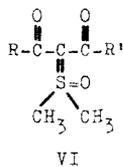
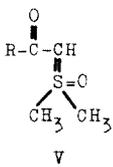
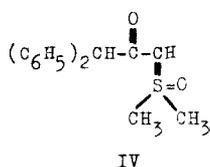
Eine in jüngster Zeit erschienene Mitteilung²⁾ veranlaßt uns, eigene Ergebnisse über die Acylierung von Schwefelyliden schon jetzt zu publizieren, über die ursprünglich in breiterem Rahmen berichtet werden sollte.

In Fortführung unserer Arbeiten über Dimethyl-oxo-sulfurylen-acetamide (II) und Dimethyl-oxo-sulfurylen-malonsäurediamide (III)³⁾, die wir aus einer Vielzahl von Isocyanaten und dem von Corey⁴⁾ erstmals beschriebenen Dimethyl-oxo-sulfoniummethylid I erhielten,



setzten wir I und Vertreter der stabilen Schwefelylide II mit Säurechloriden und Anhydriden sowie Ketenen um.

Äquivalente Mengen Diphenylketen und I gaben bei 18°C in Dimethylsulfoxyd⁵⁾ zu 37 % d. Th. das Dimethyl-oxo-sulfurylen-methylbenzhydrylketon IV⁶⁾ vom Fp. 147°C (Essigester) (NMR: 10 H Sing. 7,30 ppm; 1 H Sing. 4,82 ppm; 1 H Sing. 4,40 ppm; 6 H Sing. 3,28 ppm):



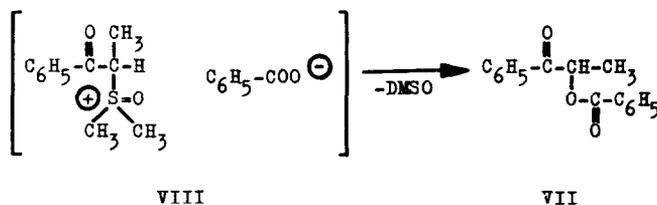
2 Äquivalente I und Acetanhydrid bildeten fast quantitativ ein öliges Rohprodukt mit einer starken UR-Bande bei 6,35 μ , das mit Phenylisocyanat zu 87 % d. Th. in Dimethyl-oxo-sulfurylen-acetessigsäureanilid (VI c), Fp. 161°C (Methanol) (NMR: 3 H Sing. 2,30 ppm; 6 H Sing. 3,59 ppm; 5 H kompl. 7,0 - 7,7 ppm; 1 H breit 11,85 ppm) überging. Wir schließen daraus auf einen hohen Gehalt an Dimethyl-oxo-sulfurylen-aceton (V a) im Rohprodukt.

VI c erhielten wir nahezu quantitativ auch aus II (R = C₆H₅-NH) und Acetanhydrid in Pyridin.

Äquivalente Mengen I und Acetanhydrid ergaben zu 40 % d. Th. Dimethyl-oxo-sulfurylen-acetylaceton (VI a), Fp. 160°C (Essigester) (NMR: 2 gleich intensive Sing. bei 2,21 und 3,61 ppm). Entsprechend bildete sich mit Benzoesäureanhydrid V b, 72 % d. Th., Fp. 119 - 120°C (Cyclohexan/Essigester) (NMR in Deuteriochloroform: 5 H kompl. 7,3 - 7,9 ppm; 1 H Sing. 5,10 ppm; 6 H Sing. 3,40 ppm) bzw. VI b, Fp. 175°C (Essigester/Cyclohexan), 80 % d. Th. (NMR: \sim 6 H Sing. 3,71 ppm; 10 H kompl. 6,9 - 7,4 ppm).

VI d entstand in 94 % d. Th. aus V b und Phenylisocyanat in Benzol sowie in 87 % d. Th. aus II (R = C₆H₅) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge als farblose Kristalle, Fp. 160°C (Benzol) (NMR: 1 H breit 11,5 ppm; 10 H kompl. 6,9 - 7,7 ppm; 6 H Sing. 3,41 ppm).

Aus dem Umsetzungsprodukt von äquivalenten Mengen I und Benzoesäuremethylester bei 20°C in Dimethylsulfoxyd isolierten wir neben viel Natriumbenzoat eine Verbindung C₁₆H₁₃O₃, Fp. 104°C⁽⁷⁾, der nach dem UR- (starke Banden bei 5,80, 5,82, 7,83, 8,90, 10,33, 14,07, 14,27 μ) und dem NMR-Spektrum (10 H in 2 Gruppen bei 7,8 und 8,4 ppm; 1 H quartett 6,43 ppm; 3 H Dublett 1,75 ppm) die Struktur VII zukommt:



Wir vermuten die primäre Bildung von V b und weitere Methylierung zu VIII, das dann durch nucleophilen Austausch des Dimethylsulfoxyds durch das Benzoatanion in VII übergeht.

Der Austausch des Dimethylsulfoxyds in derartigen Salzen gegen nucleophile Teilchen wurde von uns auch an anderen Beispielen beobachtet. So ließ sich die $>\text{C}-\text{S}$ -Bindung in II, III, IV, V und VI u. a. mit Halogenwasserstoffsäuren, Halogenen und Alkylhalogeniden spalten. Da auch die Behandlung mit Raney-Nickel/ H_2 in siedendem Alkohol in sehr guten Ausbeuten II - VI entschweifelt³⁾, erscheint die neue Verbindungsklasse angesichts der großen Variationsbreite von R und R' auch präparativ interessant⁸⁾.

Über derartige Umsetzungen werden wir in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichten.

LITERATUR

- 1) 7. Mitteilung über Schwefelylide, 6. Mitteilung Tetrahedron Letters 15, 867 (1964).
- 2) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. chem. Soc. 86, 1640 (1964).
- 3) H. Metzger und H. König, Z. f. Naturf. 18 b, 987 (1963).
- 4) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. chem. Soc. 84, 867 (1962).
- 5) Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel umgeht die doppelte Umsetzung von Trimethyl-oxo-sulfoniumjodid mit AgCl zum in Tetrahydrofuran besser löslichen Trimethyl-oxo-sulfoniumchlorid.
- 6) Für alle neuen Produkte wurden korrekte Analysen erhalten. Die δ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard und wurden in Deuterodimethylsulfoxyd oder Deuteriochloroform gemessen. Die UR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen aufgenommen. Sie zeigen alle charakteristische Banden zwischen 6,15 und 6,60 μ sowie zwischen 7,0 und 7,50 μ .
- 7) Th. Zincke und K. Zahn, Ber. 43, 849 (1910) geben für die auf andere Weise hergestellte Verbindung VII einen Fp. von 108°C an.
- 8) Vgl. auch die Photolyse²⁾. Bei der Thermolyse von II (R = C_6H_5) erhielten wir dagegen Phenylisocyanat, das sich z. B. mit Di-cyclohexylamin zum N-Phenyl-N'-dicyclohexylharnstoff abfangen ließ.