

ÜBER NEUE STABILE SULFONIUMYLIDE

von A. Hochrainer und F. Wessely

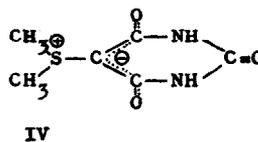
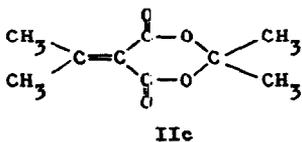
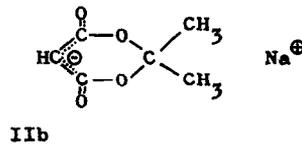
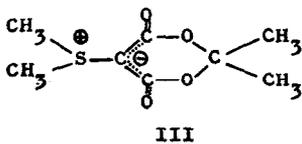
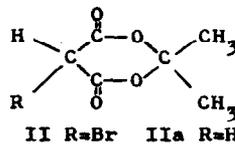
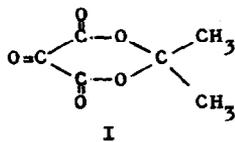
aus dem Organisch-chemischen Institut der
Universität Wien

(Received 25 January 1965)

Eine in dieser Zeitschrift kürzlich erschienene Mitteilung über ein stabiles Sulfoniumylid (1), veranlaßt uns, eigene Ergebnisse zu veröffentlichen, die sich im Zusammenhang mit unseren Versuchen die Verbindung I darzustellen, ergaben. In Hinblick auf Angaben von I. M. Hunsberger und J.M. Tien (2), die aus Brommalonester und Dimethylsulfoxid (DMSO) Mesoxal-säureester darstellen konnten, haben wir die Brommeldrumsäure (II) (3) mit DMSO umgesetzt. Hierbei hat der eine von uns (A. H.) statt des erwarteten Oxidationsproduktes (I) eine schwefelhaltige Verbindung isoliert, die sich bei näherer Untersuchung als das Dimethylsulfoniumylid der Meldrumsäure (III) erwies. Die Verbindung zeichnet sich durch außerordentliche Stabilität aus, die das bei Beginn unserer Untersuchungen bekannte Dimethylsulfoniumfluorenylid (4) an Stabilität weit übertraf.

5g Brommeldrumsäure II wurden in 15ml DMSO gelöst, worauf nach ca. 30 Minuten je nach Raumtemperatur heftige Reaktion unter leichter Braunfärbung und Entwicklung von Dimethylsulfid eintritt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden stehen gelassen, wobei das Hydrobromid von III teilweise ausfiel. Von den Kristallen wurde abfiltriert, die Lösung mit Wasser auf das Dreifache verdünnt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Eindampfen

der vereinigten Chloroformextrakte im Vakuum ergab Dimethylsulfoniummeldrumsäureylid, das noch aus Methanol unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert wurde. Aus dem Hydrobromid läßt sich das freie Ylid durch Lösen in Methanol und Zugabe von Äther ohne Verwendung einer Base rein darstellen. Gesamtausbeute 30 - 40% d. Th.. Der Schmelzpunkt des durch Sublimation bei 0,001 Torr und 165° gereinigten Ylids liegt bei 197°. Die Verbindung ist leicht löslich in Methanol, mäßig löslich in Wasser und schwer löslich in Äther.



$C_8H_{12}O_4S$ (204) ber. C 47,15 H 5,88 S 15,96
gef. C 47,31 H 5,74 S 15,84

Die Verbindung hat die Struktur III; diese wurde durch IR-, UV-, NMR- und Massenspektren bewiesen.

Das IR-Spektrum von III zeigt eine starke Bande bei 1660 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von ca. 30 cm^{-1} . Im Vergleich dazu zeigen Meldrumsäure (IIa) und Isopropylidenmeldrum-

säure (IIc) Banden bei 1750 und 1785 cm^{-1} , bzw. 1730 und 1760 cm^{-1} , wobei jeweils die niederfrequente intensiver ist und eine Halbwertsbreite von ca. 20 cm^{-1} besitzt. Das Natriumsalz der Meldrumsäure (IIb) hingegen zeigt im Wesentlichen nur wieder eine Bande bei 1610 cm^{-1} (Halbwertsbreite 30 cm^{-1}). (Alle zitierten Spektren wurden von KBr-Preßlingen aufgenommen). Lage und spektrale Breite der erwähnten Absorptionen zeigen bei IIa und IIc die erwartete Übereinstimmung miteinander, während IIb nur eine, dafür niederfrequente, Bande zeigt. Letztere erinnert an das Verhalten der C-O-Valenzschwingung in Salzen von Carbonsäuren, wie das auf Grund des angeführten Formelbildes IIb anzunehmen war. Die größere Analogie des IR-Spektrums von III mit jenem von IIb (im Gegensatz zu IIa und IIc) macht eine ähnliche polare Struktur für III wie für IIb wahrscheinlich.

UV-Spektren (aufgenommen in Methanol) (5)

Verbindung	$\lambda_{\text{max.}}$	in μm	Extinktion ϵ
Meldrumsäure (IIa)		212	80
Na-Salz der Meldrumsäure (IIb)		258	14000
Isopropylidenmeldrumsäure (IIc)		237	9000
Dimethylsulfoniumylid der Meldrumsäure (III)		247	11000

Sowohl Lage als auch Extinktion der UV-Spektren von III sind mit einer Struktur wie IIb weit eher in Einklang zu bringen als mit einer Struktur der Isopropylidenmeldrumsäure (IIc). Einen abschließenden Beweis brachte das NMR-Spektrum, (aufgenommen auf einem AEI RS2, 100mg in 0,3ml $\text{CDCl}_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Es zeigten sich zwei Methylsinglets von gleicher Höhe bei 1,73

und 3,04 ppm., von denen die Lage des ersten typisch für die Methylprotonen aus der Isopropylidengruppe des Acylalsystems ist, während das zweite die Protonen der am Schwefel gebundenen Methylgruppen signalisiert, was in guter Übereinstimmung mit den von (1) angegebenen Werten ist. Das Massenspektrum der Verbindung III ist in eindeutiger Weise mit der angegebenen Struktur der Verbindung in Einklang zu bringen.

Aus der Brombarbitursäure läßt sich in ganz analoger Weise in guter Ausbeute eine Verbindung darstellen, der auf Grund der Analyse, des IR-Spektrums und des Massenspektrums die Struktur IV zukommt. Das Massenspektrum ergibt hier das richtige Molekulargewicht und auch die gefundenen Bruchstücke sind nicht im Widerspruch mit der angenommenen Struktur.

Unsere Versuche zur Klärung des Bildungsmechanismus sind noch im Gange. Es ist wesentlich, daß das Ylid nicht aus der Meldrumsäure entsteht, dafür aber auch aus der Brommeldrumsäure und Dimethylsulfid, wenn auch in geringerer Ausbeute. Das Primärprodukt dieser Reaktion ist ebenfalls das Bromhydrat des Ylids.

Wie weit andere Sulfoxide die Reaktion geben und über weitere Abwandlungen der aus Meldrumsäure erhaltenen Sulfonylmylide werden wir bald berichten.

Für wertvolle Hilfe bei der Diskussion der IR- und UV-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. J. Derkosch, für die Aufnahme der Massenspektren und deren Deutung danken wir den Herren Doz. Dr. G. Spitteller und Dr. H. Egger.

Referenzen

- (1) H. Nozaki, K. Kondô & M. Takaku, Tetrahedron Letters No. 4, pp. 251-254, 1965
- (2) I. M. Hunsberger & J. M. Tien, Ch. & Ind. 4, 88 (1959)
- (3) E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 401, 172 (1914)
- (4) C. K. Ingold & J. A. Jessop, J. Chem. Soc. 713 (1930)
- (5) Vergleichsspektren (UV) wurden von Herrn P. Schuster zur Verfügung gestellt.