

NEUE STABILE SCHWEFEL-YLIDE (SULFURANE)

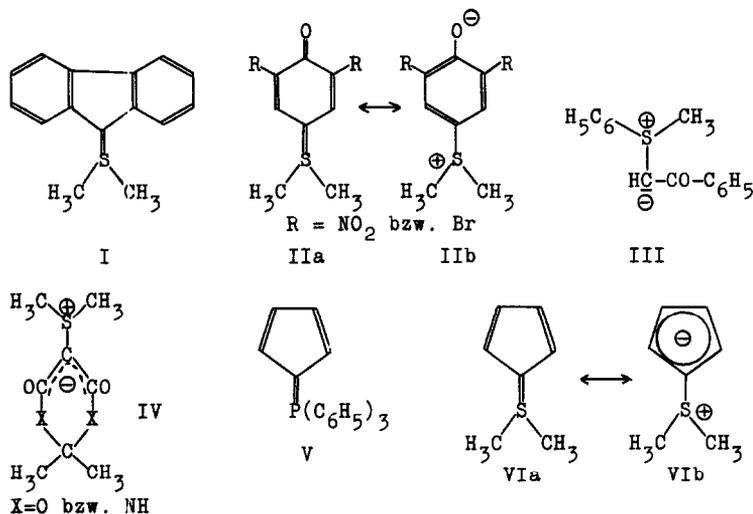
H.Behringer und F.Scheidl  
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 8.April 1965)

Die Zahl der in der Literatur beschriebenen stabilen Schwefel-Ylide ist bis jetzt recht gering. Schon länger sind das von C.K.Ingold und J.A.Jessop<sup>1</sup> dargestellte Dimethylsulfonium-9-fluorenylid (I) und dessen 2-Nitro- und 2,7-Dinitro-Derivat bekannt. Sulfurane spezieller Art sind das "Thiabenzol" und seine Homologen<sup>2</sup>. Die von Th.Zincke und Mitarb.<sup>3</sup> erhaltenen "Thionium-Chinone" (II) sind S-Ylide, bei welchen die Sulfonium-phenolat-Struktur IIB wesentlich an der Mesomerie beteiligt sein dürfte. Vor kurzem konnten schließlich die stabilen Ylide III<sup>4</sup> und IV<sup>5</sup> erhalten werden. Augenscheinlich nimmt auch bei den Schwefel-Yliden die Stabilität mit zunehmendem Gewicht der polaren Strukturen zu.

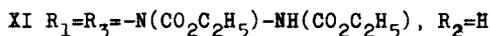
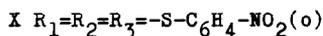
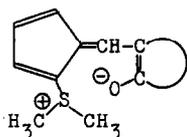
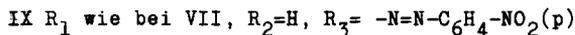
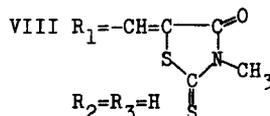
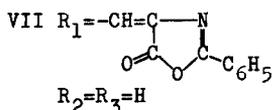
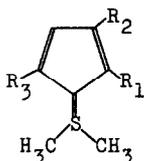
Da in der Reihe Fluoren, Inden, Cyclopentadien die Stabilität der zugehörigen Anionen wächst, haben wir in Analogie zur Synthese des Cyclopentadienyliden-triphenylphosphorans V<sup>6</sup> aus dem nach<sup>7</sup> erhältlichen Dibrom-cyclopenten-Gemisch und Dimethylsulfid über das zugehörige Disulfonium-Salz mit konzentrierter Natronlauge das Dimethylsulfonium-cyclopentadienylid (Cyclopentadienyliden-dimethylsulfuran) VI hergestellt (Schmp. 134°C, Dipolmoment (in Benzol)  $5,7 \pm 0,2$  D, UV-Spektrum (in Dioxan) eine Bande bei  $\lambda_{\max.} = 283,7$  m $\mu$ ,  $\epsilon = 10250$ ). Die Struktur wird durch das PMR-Spektrum (in Deuteriochloroform: Singlett bei  $\tau=7,16$ , Multipletts bei  $\tau=3,74$  und  $3,58$ , Verhältnis der Flächenintegrale 2 : 2 : 6) bestätigt. Die Signale der Ringprotonen liegen bei

tieferem Feld als beim Anion des Cyclopentadienyl-Kaliums ( $\tau = 4,5$ )<sup>8</sup>, jedoch sehr nahe den der Ringprotonen des Dimethylfulvens ( $\tau = 3,6$ )<sup>9</sup> Man kann dies als Hinweis wert. ., daß auch die unpolare, fulvenoide Struktur VIa mit nicht unerheblichem Gewicht an der Mesomerie teilnimmt.



Wie V und Diazocyclopentadien<sup>10</sup> kann VI am Fünfring leicht elektrophil substituiert werden. Dadurch wurden eine Anzahl neuer, im Ring mono-, di- und trisubstituierter, sehr stabiler Dimethylsulfonium-cyclopentadienylide zugänglich. Aus 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazol-5 bzw. 5-Äthoxymethylen-N-methyl-rhodanin entstanden unter Alkoholabspaltung direkt die S-Ylide VII und VIII (Schmp. beidemal  $>360^{\circ}$ ). In Analogie zum Verlauf der Erstsabstitution bei V und beim Diazocyclopentadien werden die Substituenten in 2-Stellung angenommen. Die Verschiebung der Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum beim Vergleich des Ausgangs-Oxazolons ( $\nu_{\text{CO}}=1780 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. -Rhodanins ( $\nu_{\text{CO}}=1720 \text{ cm}^{-1}$ ) mit den Yliden VII ( $\nu_{\text{CO}}=1735 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw. VIII ( $\nu_{\text{CO}}=1680 \text{ cm}^{-1}$ ), welche die

Zunahme an Einfachbindungscharakter der CO-Doppelbindung kennzeichnet, bedeutet zwangsläufig eine starke Beteiligung der fulvenoiden Strukturen VIIb bzw. VIIIb.



VIIb bzw. VIIIb

Ebenso wie V reagiert auch VI mit Diazoniumsalzen. Mit Phenyl-, p-Nitro-phenyl- und o-Carbäthoxy-phenyl-diazoniumchlorid entstanden neue Sulfoniumsalze, die in Form ihrer Fluoborate oder Tetraphenylboranate definiert wurden und in denen sehr wahrscheinlich Phenylhydrazone der entsprechenden Cyclopentadienon-2-sulfoniumsalze vorliegen (vgl.<sup>6</sup>). Auch das Oxazolonylid VII addiert in gleicher Weise ein Mol p-Nitrophenyl-diazonium-fluoborat und es gelang aus diesem Sulfoniumsalz mit Triäthylamin wieder ein sehr stabiles S-Ylid (Zersp. > 360°) (IX) zu isolieren, das aufgrund des IR-Spektrums (fehlende NH-Bande,  $\nu_{CO} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie des Vergleichs der UV-Spektren mit VII als Azoverbindung IX aufgefaßt wird.

Mit o-Nitrophenyl-sulfensäurechlorid und VI wurde neben dem wasserlöslichen Sulfoniumchlorid von VI ein gelbes, nicht mehr basisches Sulfuran gewonnen, bei dem es sich der Analyse nach um ein Tri- oder Tetra-(o-nitrophenylmerkpto)-Derivat handeln konnte. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylsulfoxid und ein ana-

loges Substitutionsprodukt des Phosphorans V, bei dem analytisch zugunsten der Trisubstitution entschieden werden konnte, zeigen, daß auch das Sulfuran (Zersp.  $225^{\circ}$ ) nur drei Sulfidreste enthält, die sich mutmaßlich in 2,3,5-Position (vgl. I) befinden.

VI lagert ferner 2 Mol Azodicarbonsäure-diäthylester mit der N,N'-Doppelbindung an zu einem Produkt vom Schmp.  $152-154^{\circ}\text{C}$  (Zers.), wie Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und das IR-Spektrum (Banden bei  $3,1$  (NH),  $5,7$  und  $5,9$  (CO) $\mu$ ) zeigen. Auch hier handelt es sich um ein Sulfuran, wie die Löslichkeit in verd. Salzsäure zeigt. Welches von den vier in Frage kommenden Stellungsisomeren (z.B. XI) vorliegt, bleibt noch zu entscheiden. Nach den relativ scharfen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten scheinen hier, wie in den anderen aufgeführten Fällen, wohl keine Isomeregemische vorzuliegen.

#### Literatur

1. C.K. Ingold u. J.A. Jessop, J. chem. Soc. (London) 1930, 713.
2. G. Suld u. C.C. Price, J. Amer. chem. Soc. 83, 1770 (1961); 84, 2090 (1962); 84, 2094 (1962).  
C.C. Price, Mikio Hori, T. Parasaran u. M. Polk, J. Amer. chem. Soc. 85, 2278 (1963).
3. Th. Zincke u. W. Glahn, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3039 (1907).  
Th. Zincke u. R. Brune, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 185 (1911).
4. H. Nozaki, K. Kondō u. M. Takaku, Tetrahedron Letters 1965, 251.
5. A. Hochrainer u. F. Wessely, Tetrahedron Letters 1965, 721.
6. F. Ramirez u. S. Levy, J. Amer. chem. Soc. 79, 67 (1957); 79, 6167 (1957).
7. W.G. Young, H.K. Hall Jr. u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 78, 4338 (1956).
8. G. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 82, 5846 (1960).
9. E. Sturm u. K. Hafner, Angew. Chem. 76, 862 (1964).
10. D.J. Cram u. R.D. Patros, J. Amer. chem. Soc. 85, 1273 (1963).