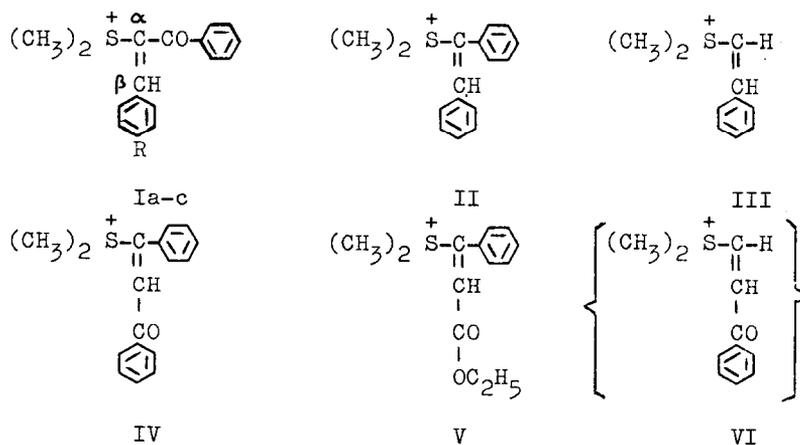


VINYLSULFONIUMSALZE,  
 REAKTIVITÄTSBEEINFLUSSUNG DURCH  
 SUBSTITUENTEN AN DER C=C-BINDUNG

J. Gosselck, G. Schmidt, L. Béress und H. Schenk  
 Institut für Organische Chemie an der Universität Giessen

(Received in Germany 7 October 1967)

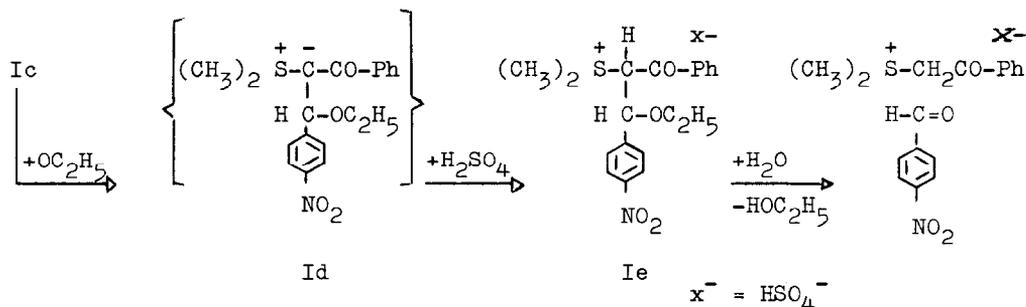
Das reaktive Verhalten von Vinyl-dialkylsulfoniumsalzen gegenüber nucleophilen Agenzien läßt sich durch Substituenten an der Doppelbindung differenziert beeinflussen. Dies geht aus den Umsetzungen der Salze I-V hervor, deren Doppelbindung bei gleichem Dimethylsulfonium-Rest eine unterschiedliche Polarisierung erfährt:



Die mit Piperidinacetat als Katalysator erhaltenen Kondensationsprodukte von Phenacetylmethylsulfid mit Benzaldehyd (Sdp.<sub>0.01</sub> 137°, Ausb. 40%), mit 4-Chlor-benzaldehyd (Schmp. 123-125°, Ausb. 59%) und mit 4-Nitro-benzaldehyd (Schmp. 108°, Ausb. 55,5%) (1) wurden durch Erwärmen mit Dimethylsulfat (3 Stdn. bei 115-120°) nahezu quantitativ in die Salze I a-c überführt (Ia: R = H, Pikrat, Schmp. 125°; Ib: R = Cl, Methylsulfat, Schmp. 158°; Ic: R = NO<sub>2</sub>, Perchlorat, Schmp. 202°) (2) (3).

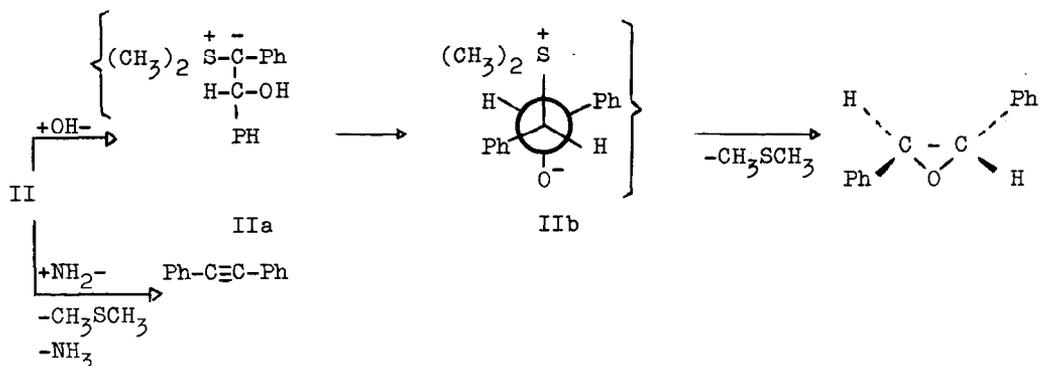
Die wäßrigen Lösungen der Methylsulfate I a-c schieden nach Zugabe von

Na-Acetat die entsprechenden Aldehyde wieder ab. Aus den Lösungen ließ sich Dimethyl-phenacyl-sulfoniumsalz als Pikrat (Schmp. 153°) ausfällen. Eine Spaltung der C-S-Bindung (Entweichen von Dimethylsulfid) wurde nicht beobachtet. Ic ergab mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/HOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ein rotbraunes ätherlösliches Öl - vermutlich das Ylid (Id)\* - das durch 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Hydrogensulfat (Ie) (Schmp. 133°, Ausb. 55 %) überführt wurde. Auch dessen wäßrige Lösung ergab nach kurzem Erhitzen auf 100° Dimethyl-phenacyl-sulfoniumsalz und 4-Nitrobenzaldehyd (2).



II entstand in 80 % Ausbeute, als Desoxybenzoin-dimethylmercaptol 2 Stdn. in überschüssigem Dimethylsulfat auf 100-110° erhitzt wurde (3). Das Salz ist in saurer und neutraler wäßriger Lösung stabil. 2n-NaOH führte zur Spaltung der C-S-Bindung, wobei Dimethylsulfid und trans-Stilbenoxid (11.3 % Ausb.) entstanden. Als Primärschritt wird hier - wie auch bei den Reaktionen von Ia-c - eine Anlagerung der Base am C<sub>β</sub>-Atom angenommen (IIa). Nach dem Protonenübergang vom Sauerstoff auf den stärker basischen Kohlenstoff entsteht aus der sterisch begünstigten Konformation (IIb) das trans-Isomere (2). Mit Na NH<sub>2</sub>/flüss. NH<sub>3</sub> gelang unmittelbar die Ablösung des β-ständigen Protons. Als Eliminierungsprodukt entstand Tolan in 53,4 % Ausb. (4).

\*) Die nähere Untersuchung von Id wird gegenwärtig durchgeführt.



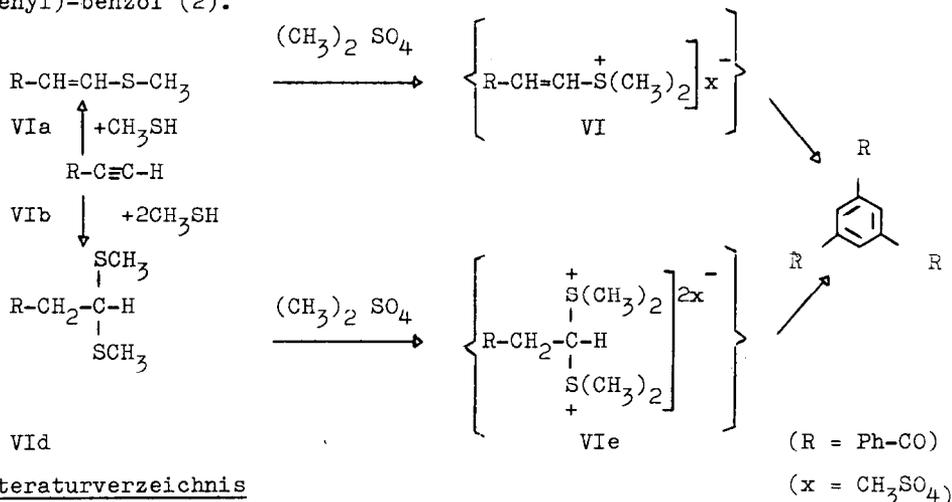
III bildete sich in 98 % Ausb. beim Erwärmen von Methyl-styrylsulfid in überschüssigem Dimethylsulfat (2 Stdn. bei  $95^\circ$ ) (3)(5). Hier fehlt eine zusätzliche elektronenanziehende Gruppe am  $\text{C}_\alpha$ -Atom, so daß ein nucleophiler Angriff am  $\text{C}_\beta$  erschwert wird. Daher erfolgte die  $\beta$ -Eliminierung zum Phenylacetylen (14,7 %) bereits bei  $50-60^\circ$  in wäßrig-alkalischer Lösung als Konkurrenzreaktion zur Bildung von Styryloxid (Ausb. 13,3 %).

IV ist das durch Erwärmen mit Dimethylsulfat (2 Stdn. bei  $80-90^\circ$ ) zugängliche Alkylierungsprodukt des 1-Methylmercapto-1-phenyl-2-benzoyläthylens, das seinerseits durch Addition von Methylmercaptan an Benzol-phenylacetylen entsteht. (Ausb. 71,5 %, Schmp.  $98^\circ$ ) In diesem Salz ist ein nucleophiler Angriff am  $\text{C}_\beta$ -Atom noch weiter erschwert, weil die polarisierende Wirkung der Dimethylsulfonium-Gruppe durch die entgegengerichtete der Carbonyl-Gruppe weitgehend kompensiert wird. Dagegen ist das  $\beta$ -ständige Proton durch die Benzoylgruppe aktiviert, so daß bereits bei  $0^\circ$  ausschließlich die unter Dimethylsulfid-Abspaltung verlaufende  $\beta$ -Eliminierung zum Benzol-phenylacetylen (74 % Ausb.) eintritt (6).

Ganz analog verhielten sich die Vinylsulfoniumsalze V, die wir zur Synthese substituierter Acetylen-carbonsäureester verwandten (3).

VI sollte durch Alkylierung des ( $\beta$ -Benzoyl-)vinyl-methylsulfids (VIa) zugänglich sein. VIa wurde durch Addition von 1 Mol Methylmercaptan an Benzoylacetylen (VIb) in abs. Äthanol mit 0,1 Mol Pyridin als Katalysator in 40 % Ausb. (Schmp.  $56^\circ$ ) erhalten. Es lieferte jedoch mit Dimethylsulfat nicht das erwartete Salz VI, sondern 1.3.5-Tribenzoylbenzol (VIc, Ausb. 23 %).

Die gleiche Verbindung entstand auch in 77,4 % Ausb., als Benzoylacetaldehyddimethylmercaptal (VIId Schmp. 29-30°), das mit Na-Athylat als Katalysator in 73 % Ausbeute erhältliche Diaddukt des Methylmercaptans an Benzoylacetylen, mit Dimethylsulfat behandelt wurde (6). VIId reagiert schneller als VIa. Der Reaktionsverlauf ist unklar, zumal die Bildung von Benzoylacetylen als Zwischenprodukt ausscheidet, da es sich unter den Reaktionsbedingungen nicht trimerisieren läßt. Vermutlich werden zunächst die Salzstufen VI bzw. VIe durchlaufen (7). Trimerisierungen beobachten wir auch bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Dimethylmercaptole des Acetophenons und des 4-Nitroacetophenons. Hierbei entstanden 1.3.5-Triphenyl- bzw. 1.3.5-Tri-(4-nitrophenyl)-benzol (2).



#### Literaturverzeichnis

- (1) F.Kröhnke, G.M.Ahrenholz u.K.F.Gross, J.prakt.Chem. **11**, 256 (1960)
- (2) L.Béress, Diss. Univ. Gießen (1966)
- (3) J.Gosselck, L.Béress, H.Schenk, G.Schmidt, Angew.Chem. **77**, 1140 u.1141
- (4) H.Schenk, Diss. Univ. Gießen (1966) (1965)
- (5) Vgl. G.Wittig u.M.Schlosser, Chem.Ber. **94**, 1375 u.1380 (1961)
- (6) G.Schmidt, Dipl.Arbeit Univ. Gießen
- (7) Verbindungen dieses Typs sind beschrieben, vgl.  
H.Böhme u. E.Böll, Chem. Ber. **90**, 2013 (1957) und  
C.P.Lillya u. Ph.Miller, J.Am.Chem.Soc. **88**, 1559 (1966)