

REINDARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON  
DIMETHYL-OXOSULFONIUM-METHYLID

Hubert Schmidbaur\*) und Wolfgang Tronich\*\*)

\*)Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Germany

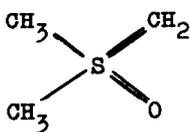
\*\*)Neue Anschrift: Massachusetts Institute of Technology,  
Cambridge, Mass., USA

(Received in Germany 10 September 1968; received in UK for publication 19 September 1968)

Dimethyl-oxosulfonium-methylid,  $(\text{CH}_3)_2\text{SOCH}_2$ , (I), ist durch Arbeiten von Corey und Chaykovsky zu einem wichtigen Reagens der präparativen Chemie geworden (1). Trotz des vielfältigen Interesses an dieser Verbindung sind bisher offenbar noch keine Versuche zur Reindarstellung derselben unternommen worden (1-3). Die physikalischen Konstanten des (I) sind deshalb bis heute nicht bekannt. Dieser Tatbestand hatte seine Parallelen in der Phosphor-ylid-chemie, wo bis vor kurzem keines der einfachen Species in reiner Form erhalten worden war (3).

Inzwischen sind jedoch die Grundglieder der homologen Reihen der Phosphor- und Arsenylide in den hiesigen Laboratorien synthetisiert und entsprechend charakterisiert worden (4, 5). Wir haben im Zusammenhang mit diesen Arbeiten nun auch (I) näher untersucht. Es zeigte sich, daß das von Corey und Chaykovsky (1) angegebene Verfahren ein Produkt liefert, das durch vorsichtige Vakuumdestillation durchaus weiter gereinigt und isoliert werden kann.

Wir fanden folgende physikalischen bzw. analytischen Daten:



$C_3H_8OS$  (92.163)

Ber. C 39.10 H 8.75 S 34.79

Gef. C 39.60 H 8.82 S 33.20

Mol.gew. (Kryosk. in Benzol): 90

Schmp. 9 - 10°; Sdp. 41 - 43°/0.1 Torr.

Von besonderer Bedeutung waren die  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Befunde, da sich hier ähnliche Austauschphänomene zeigen sollten, wie sie bei Phosphor- und Arsenyliden neuerdings nachgewiesen werden konnten (4-8).

In der Tat beobachteten wir an Lösungen von (I) in Dioxan, Benzol und Methylenchlorid ebenso wie an der reinen Flüssigkeit bei +30° nur ein einziges Signal (Tabelle 1).

Tabelle 1

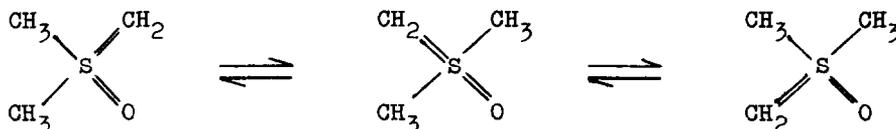
Lösungsmittel	Standard	Singulett <sup>a)</sup> ( $\delta$ , c/s) <sup>b)</sup>
Dioxan	TMS ext.	- 161
Dioxan	TMS int.	- 168
-	TMS ext.	- 134
Benzol	TMS ext.	- 122
Methylenchlorid	TMS ext.	- 180 <sup>c)</sup>

a) Keine  $^1H$ - $^{13}C$ -Satelliten!

b) 60 Mc; Negative Werte für kleinere Feldstärken.

c) - 30°

Dieses Ergebnis ist wieder (4-8) als Konsequenz eines raschen Protonenaustausches zu verstehen, der alle acht Protonen des Moleküls NMR-spektroskopisch äquilibriert:



Diese Austauschprozesse sind nach den Erfahrungen bei anderen Yliden (4-8) durch Protonendonatoren katalysierbar und laufen vorwiegend intermolekular ab. (I) ist das erste Schwefel-ylid, bei dem das Phänomen direkt beobachtet wurde.

Bei keiner der von uns dargestellten Substanzen konnten wir die von Corey und Chaykovsky (1) an einer ungereinigten Probe festgestellten zwei Signale (- 188 und - 102 c/s in Dioxan gegen TMS) auffinden. Es ist denkbar, daß es uns nicht gelang, die letzten Spuren von Stoffen auszuschließen, die katalisch wirksam sind und die NMR-Äquilibrium bewirken. Dies wäre deshalb nicht verwunderlich, weil (I) schon unter Normalbedingungen langsam einem spontanen Zerfall unterliegt, der unter Bildung von Polymethylen verläuft. Dieser Prozeß ist spektroskopisch leicht zu verfolgen.

Die Reindarstellung des Dimethylsulfonium-methylids (9-11) ist uns bisher nicht gelungen.

#### Literatur:

- (1) E.J.Corey und M. Chaykovsky, J.Amer.chem.Soc. 84, 867 (1962)
- (2) H.König, Fortschritte d. Chem. Forsch. 9 (4), 487 (1967/8)
- (3) A.W.Johnson, "Ylid Chemistry", Acad. Press, New York 1966, S. 304
- (4) H.Schmidbaur und W.Trönich, Chem.Ber. 101, 595 und 604 (1968);  
vgl. Angew.Chem. 79, 412 (1967) Angew.Chem. internat.Edit. 6,  
448 (1967)
- (5) H.Schmidbaur und W.Trönich, Inorganic Chemistry 7, 168 (1968)

- (6) H.J.Bestmann und J.P.Snyder, J.Amer.chem.Soc. 89, 3936 (1967)
- (7) H.J.Bestmann, H.G.Liberda und J.P.Snyder, J.Amer.chem.Soc. 90, 2936 (1968)
- (8) Ph. Crews, J.Amer.chem.Soc. 90, 2961 (1968)
- (9) E.J.Corey und M.Chaykovsky, Tetrahedron Letters 4, 169 (1963);  
J.Amer.chem.Soc. 87, 1353 (1965)
- (10) V.Franzen und H.E.Driessen, Tetrahedron Letters 15, 661 (1962)
- (11) G.Wittig und H.Fritz, Liebigs Ann.Chem. 577, 39 (1952)