

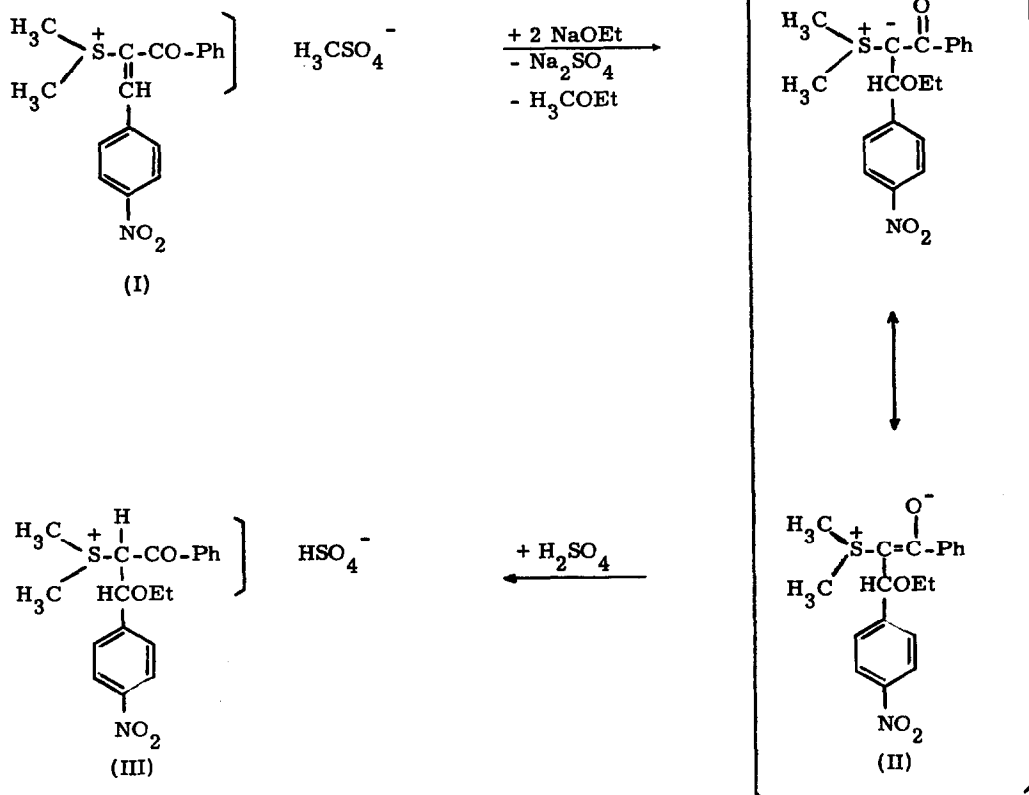
O-ACYLIERUNG  
EINES  $\omega$ -SUBSTITUIERTEN PHENACYL-SULFONIUMYLIDS

A. Winkler u. J. Gosselck

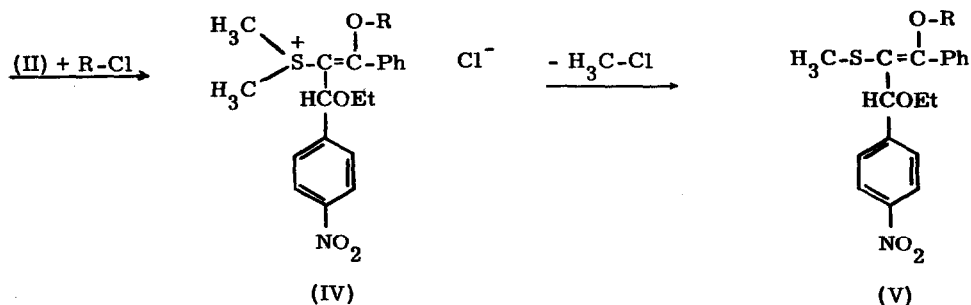
Institut für Organische Chemie an der Universität Giessen

(Received in Germany 11 September 1969; received in UK for publication 17 September 1969)

Wir berichteten unlängst über die Reaktivitätsbeeinflussung von Vinylsulfoniumsalzen durch Substituenten an der C=C-Bindung. Das Vinylsulfoniumsalz (I) ergab beim Behandeln mit zwei Äquivalenten Na-Äthylat in Äthanol als Zwischenprodukt der Spaltung zu Dimethylphenacyl-sulfoniumsalz und p-Nitrobenzaldehyd, ein rotes ätherlösliches Öl, dem wir die Ylidstruktur (II) zuschrieben, da es mit 2n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Hydrogensulfat (III) überging (1).



Zur weiteren Stützung der Struktur haben wir das Ylid mit Säurechloriden sowie mit Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung umgesetzt. Hierbei fielen sofort die substituierten Vinylsulfoniumsalze (IV) als nicht kristallisierbare Öle aus, die in alkoholischer Lösung unter Entalkylierung zu den Vinylthioäthern (V) weiterreagierten (2).



Die O-Acylierung (3) geht aus den IR-Spektren hervor (eine C=O-Schwingung im Esterbereich, Tabelle I). Mit der Struktur vereinbar sind auch die Analysendaten sowie die H-NMR-Spektren (Tabelle II). Die Ausbeuten an den Verbindungen (V) liegen sämtlich um 20%.

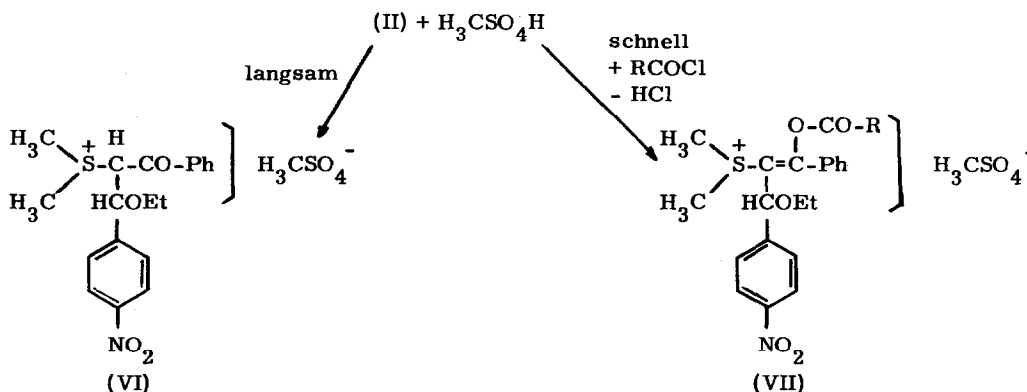
Tabelle I

(V)	R	Schmp. °C	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm <sup>-1</sup> )
a	CO-CH <sub>3</sub>	103	1750
b	CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62	1725
c	CO-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	1745
d	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	111	1732
e	$\alpha$ -CO-Naphthyl	142	1720
f	1/2 Terephthaloyl	203	1705
g	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	--

Tabelle II: Chemische Verschiebungen (ppm) in  $\text{DCCl}_3$ 

TMS als äußerer Standard						
(Va)	1, 38(t); 3 H	2, 17(s); 3 H	2, 25(s); 3 H	3, 2-4, 0(m); 2 H	5, 50(s); 1 H	7, 3-8, 4(m) 9 H
(Vd)	1, 26(t); 3 H	2, 12(s); 3 H	3, 2-4, 1(m); 2 H	5, 58(s); 1 H	7, 3-8, 5(m) 14 H	
(Ve)	1, 30(t); 3 H	2, 14(s); 3 H	3, 3-3, 7(m); 2 H	5, 60(s); 1 H	7, 4-8, 7(m) 16 H	

Die Entalkylierung zu (V) fand nicht statt, wenn bei der Bereitung des Ylids (II) das Vinylsulfoniumsalz (I) nur mit einem Äquivalent  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  umgesetzt wurde. Nach Zufügen von Wasser zur alkoholischen Lösung und Extrahieren mit Äther unterliegt das noch vorhandene Na-Methylsulfat der Hydrolyse zu freier Methylschwefelsäure, die im Ätherauszug das Ylid langsam zum Salz (VI) protoniert. Setzt man die ätherische Lösung aber sofort mit einem Säurechlorid um, so fallen die Methylsulfate (VII) aus, die auch in Lösung beständig sind und sich ohne den Verlust einer S-Methylgruppe aus Alkohol umkristallisieren lassen.



Die Struktur der Salze ergab sich aus den H-NMR-Spektren in  $\text{D}_3\text{C-CN}$ . Tabelle IV enthält nicht die Absorptionen der Methylenprotonen der Äthoxygruppe, da diese Signale kompliziert aufgespalten sind und teilweise unter den Signalen der S-Methylgruppen liegen. Die beiden S-Methylgruppen zeigen jede für sich ein eigenes Signal,

Tabelle III

(VII)	R	Schmp.	$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )
a	CH <sub>3</sub>	142	1760
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	153	1750
c	$\alpha$ -Naphthyl	159	1723

Tabelle IV: Chemische Verschiebungen (ppm) in D<sub>2</sub>O-CN

TMS als äußerer Standard

(VIIa)	1, 23(t); 3 H	2, 35(s); 3 H	3, 08(s); 3 H	3, 16(s); 3 H	3, 40(s); 3 H	5, 69(s); 1 H	8, 0-8, 5(m) 9 H
(VIIb)	1, 37(t); 3 H	2, 92(s); 3 H	3, 25(s); 3 H	3, 48(s); 3 H	5, 81(s); 1 H	7, 4-8, 4(m) 14 H	

Literatur:

1. J. Gosselck, G. Schmidt, L. Béress und H. Schenk, Tetrahedron Letters **1968**, 331.
2. H. Nozaki, D. Tunemoto, Z. Morita, K. Nakamura, K. Watanabe, M. Takaku und K. Kondō, Tetrahedron Letters **23**, 4279 (1967).
3. Vgl. auch F. Kröhnke, K. Gerlach und K.E. Schnalke, Chem. Ber. **95**, 1118 (1962);  
P.A. Chopard, R.J. G. Searle und F.H. Devitt, J. Org. Chem. **30**, 1015 (1965).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Cassella-Farbwerken sowie der Fritz ter Meer-Stiftung danken wir für finanzielle Zuwendungen.