

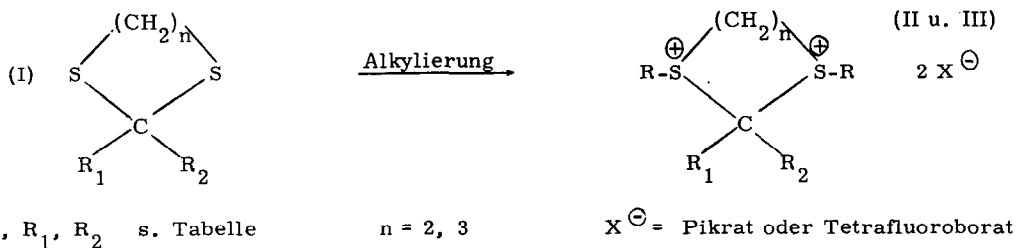
MONO- UND DISUBSTITUIERTE METHYLEN-BIS-DIALKYL-SULFONIUMSALZE  
CYCLISCHER MERCAPTOLE

I. Stahl, M. Hetschko und J. Gosselck

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 17 September 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

Durch Umsetzung von Formaldehyd-dialkylmercaptolen mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat gelang C.P. Lillya und P. Miller die Darstellung von unsubstituierten offenkettigen Methylene-bis-dialkyl-sulfoniumsalzen <sup>1)</sup>. Alkylierungen anderer offenkettiger Mercaptole, die in der Methylene-gruppe substituierte Bis-dialkyl-sulfoniumsalze ergeben sollten, lieferten nicht die erwarteten Produkte <sup>2), 3), 4)</sup>. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob sich substituierte Bis-dialkyl-sulfoniumsalze aus cycloaliphatischen Mercaptolen (I) darstellen lassen.



Zu diesem Zweck wurden 1,3-Dithiane <sup>5)</sup> (n=3) und 1,3-Dithiolane <sup>6)</sup> (n=2) in Methylenechlorid gelöst und etwa 2 Tage bei Raumtemperatur mit überschüssigem Trialkyloxonium-tetrafluoroborat gerührt. Es entstanden die bisher noch nicht beschriebenen Bisdithanium- und Bisditholaniumsalze (II) und (III). Die in den Tabellen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Fluoroborate, die in Methylenechlorid unlöslich sind und durch Digerieren mit Äthanol gereinigt werden konnten. Zur Strukturuntersuchung mittels Kernresonanz wurden Pikrate gefällt.

Tab. 1: Bisdithianiumsälze (n=3)

II	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Anion	Zers.P.	Ausbeute (%)
a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Pikrat	136°	97
b	CH <sub>3</sub>	H	H	"	163°	98
c	CH <sub>3</sub>	H	Ph	"	147-9°	65
d	CH <sub>3</sub>	H	p-OCH <sub>3</sub> -Ph	"	128-30°	31
e	CH <sub>3</sub>	H	p-Cl-Ph	"	135-7°	39
f	CH <sub>3</sub>	H	p-NO <sub>2</sub> -Ph	"	138-40°	35
g	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	"	131°	59
h	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	132°	8

Tab. 2: NMR-Daten ( $\delta$  -Werte gegen TMS als innerer Standard; DMSO-d<sub>6</sub> als Lösungsmittel)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
IIa	s 5,38	-
IIb	s 5,38	-
IIc	s 6,94	Schw. m 8,64
IId	s 6,94	Schw. m 7,64 (100 MHz)
IIe	s 7,01	Schw. m 8,00 (100 MHz)
IIf	s 6,99	Schw. m 8,34
IIg	q 5,69	d 2,02
IIh	s 2,18	- (100 MHz)

Tab. 3: Bisdithiolaniumsalze (n=2)

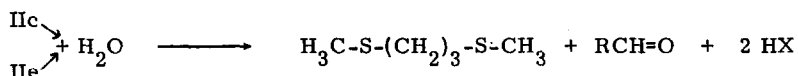
III	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Anion	Zers.P.	Ausbeute (%)
a	CH <sub>3</sub>	H	H	Pikrat	120-1°	98
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	117-8°	85
c <sup>x)</sup>	CH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	"	118-9°	75
d	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	"	125-6°	90
e	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	"	103-5°	81
f <sup>x)</sup>	CH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	"	109-11°	73
g	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	123-5°	71

<sup>x)</sup>Bei den Salzen IIIc und IIIf handelt es sich um cyclische Methylen-bis-dialkylsulfoniumsalze, die am Schwefel unsymmetrisch substituiert sind.

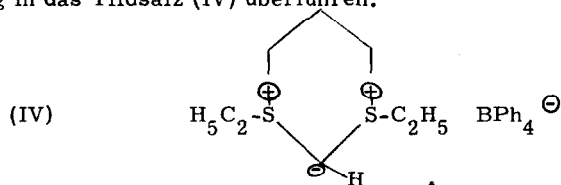
Tab. 4: NMR-Daten ( $\delta$  -Werte gegen TMS als innerer Standard; DMSO- $d_6$  als Lösungsmittel)

	$R_1$	$R_2$
IIIa	s 5,29	-
IIIb	s 5,38	-
IIIc x)	s 5,14	-
IIId	q 5,70	d 1,95
IIIe	q 6,00	d 2,04
IIIf x)	q 5,78	d 2,03
IIIg	t 5,68	t 1,19; Schw. m 2,50

Die monosubstituierten Methylen-bis-sulfonium-tetrafluoroborate sind außerordentlich hydrolyseempfindlich. So lieferten die Salze IIc und IIe beim Stehenlassen mit Wasser Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd.

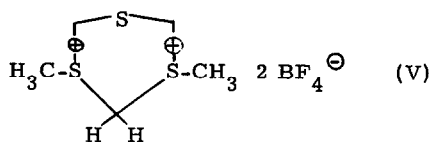


Unsubstituierte und monosubstituierte cyclische Methylen-bis-sulfoniumsalze (II u. III) erwiesen sich als starke CH-säuren, deren Acidität in Abhängigkeit von Substituenteneinflüssen zur Zeit untersucht wird. Verbindung IIa ließ sich als Tetrafluorborat durch Deprotonierung in das Ylidsalz (IV) überführen.



Ylidsalz (IV): Schmp.  $166^{\circ}$ ; Rohausbeute: 40%; NMR: Ylid-H s 1,97 ppm)

Auch das 1, 3, 5-Trithian ergab beim Alkylieren mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat ein Bistrithianiumsalz (V).



Bistrithianiumsalz (V) (Anion: Pikrat, Zers.P.  $113^\circ$ ; NMR:  $\text{CH}_2$  s 5,58 ppm)

Ausbeute: 60%

Die Untersuchungen werden fortgeführt.

Literatur:

- 1.) C.P. Lillya, P. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1559 (1966)
- 2.) H. Böhme, R. Frank, W. Krause, Chem. Ber. **82**, 433 (1949)
- 3.) H. Meerwein, K.F. Zenner, R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. **688**, 70 (1965)
- 4.) J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk und G. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 1140 (1965)
- 5.) E.J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem., Internat. Ed. **4**, 1075, 1077 (1965)
- 6.) C.B. Newman u. E.L. Eliel, J. Org. Chem. **35**, 3641 (1970)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwerken danken wir für Sachbeihilfen. Auch der Firma C.F. Spiess und Sohn, D-6719 Klein-Karlbach danken wir für die zur Verfügung gestellten 1,3-Dimercaptoalkane.