

SULFONIUMSALZE UND CARBONYLSTABILISIERTE SULFONIUMYLIDE

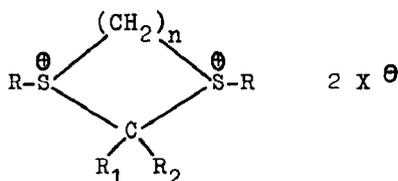
DES 1,3-DITHIANS UND DES 1,4-DITHIANS

I. Stahl und J. Gosselck

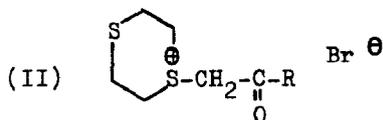
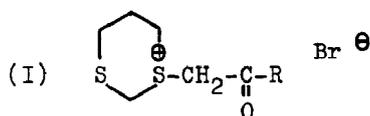
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 18 January 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

Aus 1,3-Dithiolan, 1,3- bzw. 1,4-Dithian wurden kürzlich mit Phenacylbromid die entsprechenden Mono-sulfoniumsalze erhalten ¹⁾. Von uns wurden bereits Bis-dithianium- und Bis-dithiolaniumsalze der allgem. Form



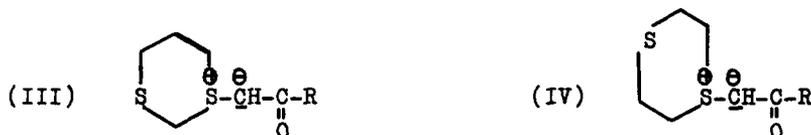
beschrieben ²⁾ und unabhängig von der oben zitierten Arbeit ¹⁾ verschiedene Acylsulfoniumsalze (I, II) dargestellt (Tab. 1). Diese Verbindungen fielen schon bei längerem Stehenlassen acetonischer bzw. benzolischer Lösungen von 1,3- bzw. 1,4-Dithian und Acylbromiden aus. Die NMR-Daten entsprechen den Erwartungen.



Tab. 1:

| | R | Schmp. | Ausbeute (%) |
|--------------------|---|--------|--------------|
| I a ¹⁾ | -C ₆ H ₅ | 104° | 71 |
| I b | -C ₆ H ₄ -CH ₃ (p) | 98° | 75 |
| I c | -C ₆ H ₄ -NO ₂ (p) | 107° | 59 |
| I d | -OC ₂ H ₅ | 94° | 80 |
| II a ¹⁾ | -C ₆ H ₅ | 122° | 54 |
| II b | -C ₆ H ₄ -Br(p) | 163° | 77 |

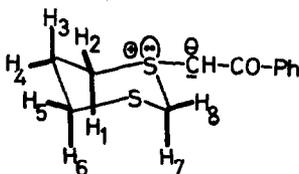
Die Sulfoniumsalze (I) und (II) wurden nach bekannten Verfahren ^{3),4),5),6)} in Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit wässriger Natronlauge versetzt, wobei sich die noch nicht beschriebenen carbonylstabilisierten Sulfonium-Ylide (III) und (IV) bildeten, die mit Chloroform aus der Reaktionsmischung entfernt wurden und sich, mit Ausnahme von III d, aus Essigester oder Benzol umkristallisieren liessen (Tab. 2).



Tab. 2:

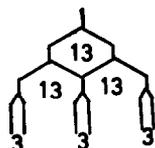
| R | Schmp. | Ausbeute (%) | Methin-H (δ -Werte in ppm; TMS als interner Standard) |
|---|--------|--------------|---|
| III a $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 147° | 68 | s 4,56 (CDCl_3) |
| III b $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(\text{p})$ | 133° | 84 | s 4,54 (CDCl_3) |
| III c $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(\text{p})$ | 137° | 90 | s 4,54 (CDCl_3 ; 100 MHz) |
| III d $-\text{OC}_2\text{H}_5$ | Öl | 61 | Methin-H verdeckt |
| IV a $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 170° | 81 | s 4,50 (CDCl_3) |
| IV b $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}(\text{p})$ | 167° | 86 | s 4,46 (CDCl_3 ; 100 MHz) |

Im NMR-Spektrum zeigen die Phenacylsulfonium-Ylide (III a,b,c; IV a,b) für das Methin-Proton jeweils ein Singulett, das wegen Überlagerung mit Resonanzen der S-Ring-Protonen z.T. etwas verbreitert erscheint. Die Ylide III a, III b und III c ergeben bezüglich der S-Ring-Protonen ein unerwartetes Aufspaltungsbild, das am Beispiel von III a erläutert werden soll:

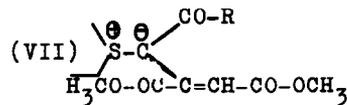
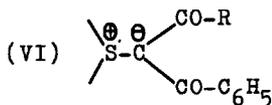
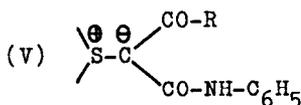


H_7 koppelt geminal mit H_8 zu einem Dublett ($J=13$ Hz; $\delta=5,44$ ppm), H_8 ergibt ebenfalls ein Dublett ($J=13$ Hz; $\delta=3,63$ ppm), das allerdings linienverbreitert erscheint. Die Zuordnung dieser beiden Dubletts wurde durch Spin-Entkopplung

getroffen. Strahlt man die Frequenz von H_7 ein, so erscheint H_8 wegen Fortfalls der geminalen Kopplung als Singulett. Die Protonen H_2 bis H_6 erscheinen als komplexes breites Multipllett (Intensität = 5; $\delta = 3,15 - 1,9$ ppm), während H_1 als axiales Proton in Form eines doppelten Triplettts auftritt ($\delta = 4,66$ ppm). Zunächst koppelt H_1 geminal mit H_2 ($J=13$ Hz), dann transständig (bis-axial) mit H_3 ($J=13$ Hz) und schließlich in einer axial-äquatorialen Wechselwirkung mit H_4 ($J=3$ Hz). Das folgende Aufspaltungsbild veranschaulicht diese Verhältnisse.



Pikrinsäure reprotoniert die Ylide zu den Ausgangssalzen. Gegenüber aktivierten Doppel- und Dreifachbindungssystemen verhalten sich die Ylide erwartungsgemäß als Michael-Donatoren. So konnten mit Phenylisocyanat, Benzoesäureanhydrid und Acetylendicarbonsäuredimethylester folgende Verbindungen erhalten werden (V, VI, VII), (Tab. 3).



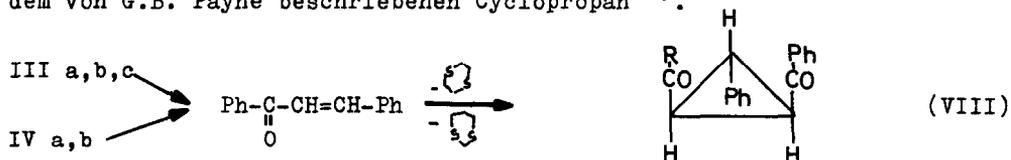
Tab. 3:

| Ylid | Reaktionspartner | Schmp. | Ausbeute | Charakteristisches NMR-Signal (δ -Werte in ppm) |
|-------|---------------------|--------|----------|---|
| III a | Phenylisocyanat | 182° | 72 | NH s 12,32 (CDCl ₃) |
| III b | Phenylisocyanat | 195° | 85 | NH s 12,39 (CDCl ₃) |
| III c | Phenylisocyanat | 197° | 86 | NH s 11,72 (CDCl ₃ ; 100 MHz) |
| IV a | Phenylisocyanat | 214° | 83 | NH s 12,29 (CDCl ₃) |
| IV b | Phenylisocyanat | 214° | 82 | NH s 12,01 (NO ₂ CD ₃ ; 100 MHz) |
| III a | Benzoesäureanhydrid | 178° | 68 | - |
| III b | Benzoesäureanhydrid | 170° | 41 | - |
| IV a | Benzoesäureanhydrid | 189° | 40 | - |
| IV b | Benzoesäureanhydrid | 214° | 58 | - |

Forts. Tab. 3:

| Ylid | Reaktionspartner | Schmp. | Ausbeute | Charakteristisches NMR-Signal (δ -Wert in ppm) |
|-------|-------------------------------------|--------|----------|--|
| III a | Acetylendicarbon-säuredimethylester | 164° | 37 | =CH s 6,06 (CDCl ₃) |

Mit Benzalacetophenon entstanden die entsprechenden Cyclopropane (VIII) in praktisch stereoselektiver Reaktion. III d reagiert dagegen mit Acrolein zu dem von G.B. Payne beschriebenen Cyclopropan ⁶).



Die Stereochemie dieser Reaktionen sowie die Möglichkeit einer Alkylierung am zweiten Schwefelatom werden gegenwärtig untersucht.

Literatur:

- 1) S.Kato, H.Ishihara, M.Mizuta, Y.Hirabayashi, Bull.Chem.Soc.Jap., **44**, 2469 (1971)
- 2) I.Stahl, M.Hetschko und J.Gosselck, Tetrahedron Letters, 4077 (1971)
- 3) K.W.Ratts, A.N.Yao, J.Org.Chem., **31**, 1185 (1966)
- 4) B.M.Trost, J.Am.Chem.Soc., **89**, 138 (1967)
- 5) H.Nozaki, K.Kondo, M.Takaku, Tetrahedron Letters, 251 (1965)
- 6) G.B.Payne, J.Org.Chem., **32**, 3351 (1967)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Cassella-Farbwerken sowie der Firma C.F. Spiess und Sohn danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.