

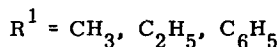
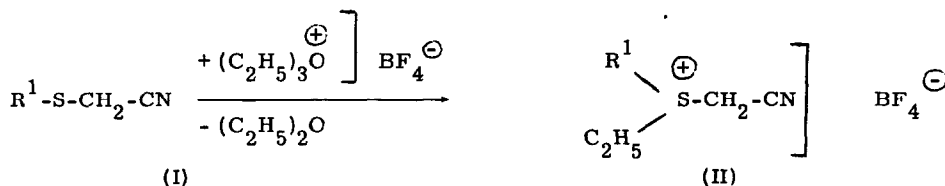
NEUE CYANO-SULFONIUM-METHYLIDE UND EINIGE UMSETZUNGEN

D. Jeckel und J. Gosselck

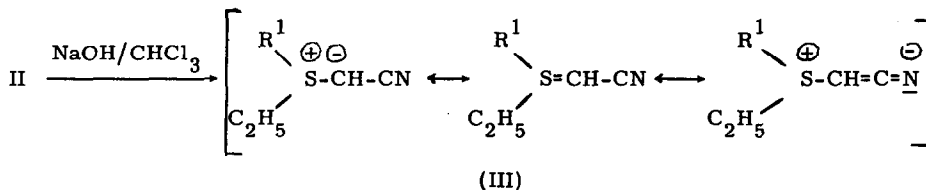
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 3 March 1972; received in UK for publication 18 April 1972)

Die durch Alkylierung von Alkyl- bzw. Arylmercaptoacetonitrilen (I) mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat gewonnenen Sulfoniumsalze (II) lassen sich durch Deprotonierung mit



wäßriger Natronlauge zu den cynostabilisierten Sulfonium-methyliden (III) umsetzen. Die Ylide werden sofort durch Aufnahme in unterschichtetem Chloroform der Natronlauge entzogen und damit eine Verseifung der hydrolyseempfindlichen Nitrilgruppe verhindert.



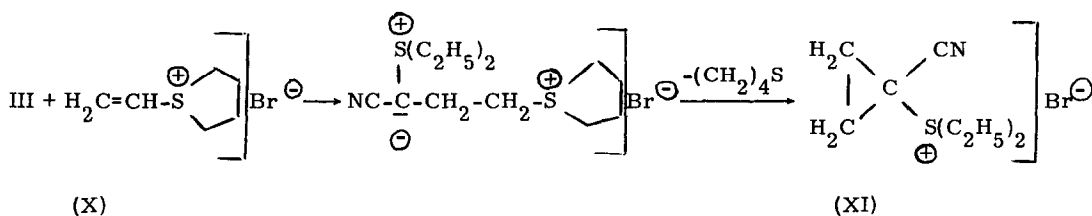
Es sind farblose Oele - bei Raumtemperatur unterschiedlich haltbar -, die sich bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unbeschränkt halten. Im IR-Spektrum ist eine Verschiebung der Nitrilbande von  $2235\text{ cm}^{-1}$  (Salz) nach  $2130\text{ cm}^{-1}$  (Ylid) und eine Verbreiterung des Peaks zu beachten; die NMR-Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung aller Protonen nach höherem Feld.

a) Acylierungsmittel wie Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Benzoessäureanhydrid

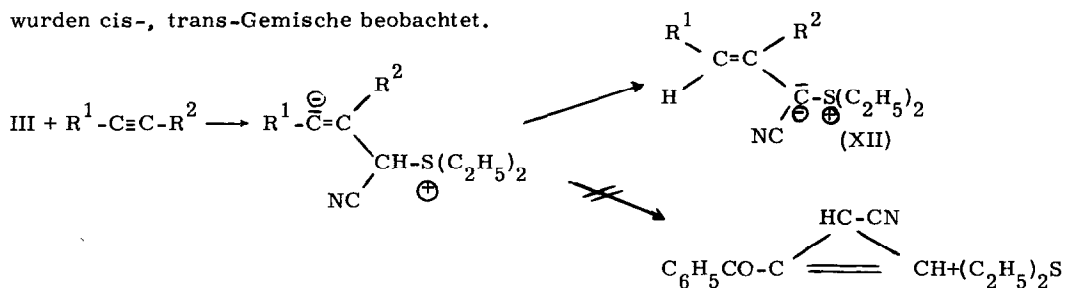
reagieren mit III erwartungsgemäß über die nicht isolierten Sulfoniumsalze (IV) zu den keiner weiteren Acylierung mehr zugänglichen stabilen Yliden (V) <sup>1</sup>:



Dibenzoyläthylen, Benzalacetophenon, Benzalaceton und Acrylsäureäthylester reagierten analog zu cyano-substituierten Cyclopropanen. Setzt man als polares Doppelbindungssystem ein Salz, das unsubstituierte Vinylthiophanium-bromid (X), ein, so läßt sich ein entsprechendes Cyclopropyl-diäthylsulfoniumsalz (XI) gewinnen. Durch Verwendung verschiedener Sulfoniumsubstituenten (Tetramethylen- und Diäthyl-) ist gleichzeitig der Mechanismus überprüfbar. Die Tatsache, daß die Diäthylsulfoniumgruppe im NMR-Spektrum gefunden wird, beweist die 1.1-Stellung der Substituenten am Cyclopropanring<sup>3</sup>.



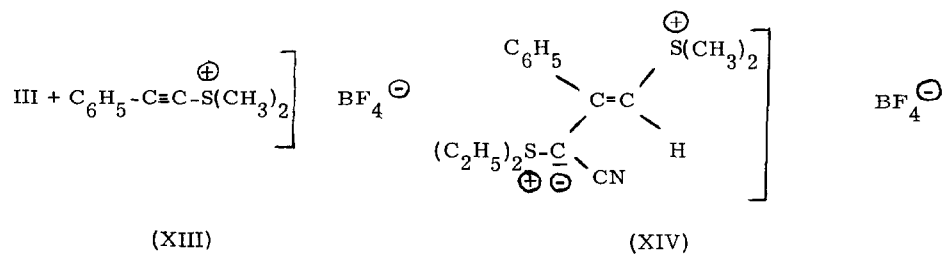
c) Durch elektronenanziehende Gruppen aktivierte Äthynylverbindungen reagieren mit III zu 1:1-Addukten<sup>5</sup>, die neue mesomeriestabilisierte Sulfoniumylide darstellen. Die Bildung von Cyclopropenderivaten unterbleibt. Die aus Benzoylacetylen und III zugängliche Verbindung XIIa ist trans-konfiguriert. Bei anderen Umsetzungen (XII b-e) dieser Reihe wurden cis-, trans-Gemische beobachtet.



XIIa:  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; b:  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; c:  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
 d:  $\text{R}^1 = \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; e:  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{COOCH}_3$

Phenyläthynyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (XIII) reagiert mit III zu einem

vinyligen Ylidsalz (XIV) (Fp. 159°).



Vinylige Ylidsalze sind bisher nicht beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwirken danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur:

1. H. König, Fortschr. chem. Forsch. 9, 488 (1968)
2. K.W. Ratts, Tetrahedron Letters 39, 4707 (1966)
3. G. Schmidt u. J. Gosselck, Tetrahedron Letters 39, 3445 (1969)
4. J. Gosselck u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 31, 2615 (1969)
5. A.G. Hortmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 4972 (1965); J. Ide u. Y. Kishida, Tetrahedron Letters 16, 1787 (1966)