

MONOSULFONIUMSALZE UND NEUE STABILE YLID-SALZE AUS 2-SUBSTITUIERTEN 1,3-DITHIANEN

I. STAHL und J. GOSSELCK*

Aus dem Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität, Gießen

(Received in Germany 7 February 1972; Received in UK for publication 19 March 1973)

Zusammenfassung—In 2-Stellung substituierte 1,3-Dithiane liefern bei der Umsetzung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat sterisch einheitliche Monosulfoniumsalze. Auf gleichem Wege erhaltene Bis-sulfoniumsalze lassen sich durch Deprotonierung in neue stabile Ylid-Salze überführen.

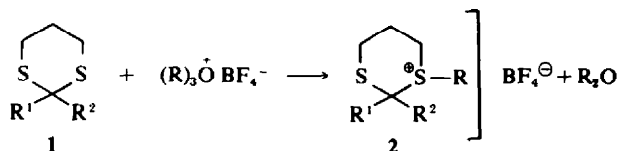
Abstract—Trialkyloxonium-tetrafluoroborate reacts with 2-substituted 1,3-dithianes to yield sterically uniform monosulfonium salts. Bis-sulfonium salts obtained likewise lead after deprotonation to new stable ylid salts.

Vor einiger Zeit berichteten wir über unsubstituierte, aber auch mono- und disubstituierte Methylen-bis-sulfoniumsalze cyclischer Mercaptale und stellten fest, dass diese Salze in wässriger Lösung glatt in die Sulfide und die Carbonylverbindungen spalten.^{1,2} Dagegen wurden offenkettige, am Methylenkohlenstoff unsubstituierte Bis-sulfoniumsalze durch Deprotonierung in stabile Bis-dialkylsulfonium-methylide überführt.³ Auch ein entsprechendes cyclisches Ylid-Salz ist beschrieben.¹ Es war nunmehr von Interesse zu erfahren, ob sich auch Monosulfoniumsalze von 1,3-Dithianen wegen der Polarisierung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung hydrolytisch spalten liessen und ob durch Wahl geeigneter Substituenten die Darstellung von am Methylenkohlenstoff substituierten Ylid-Salzen gelingen würde. Deartige Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben.

Darstellung und Eigenschaften der Monosulfoniumsalze⁴

Monosulfoniumsalze offenkettiger Mercaptale wurden durch Einwirkung von Methyljodid auf Bis-alkylmercaptomethane oder durch Reaktion α -halogenierter Thioäther mit Dimethylsulfid erhalten.⁵ Bei der Umsetzung äquivalenter Mengen von Trialkyloxonium-tetrafluoroborat auf in 2-Stellung substituierte 1,3-Dithiane (**1a-l**), gelöst in Methylenchlorid, bilden sich die noch nicht beschriebenen 1-Alkyl-1,3-dithianium-tetrafluoroborate (**2a-i**), die aus Acetonitril durch Umfällen mit absolutem Äther analysenrein erhalten werden.

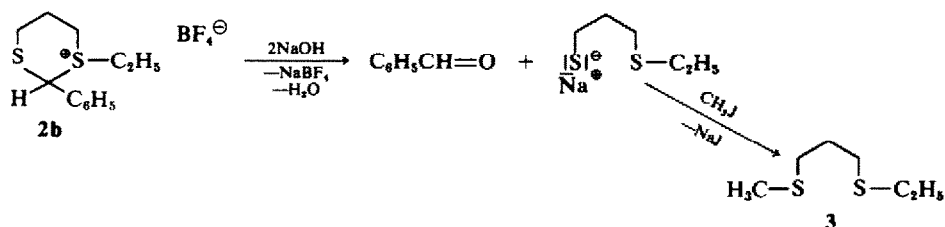
Verglichen mit den chemischen Verschiebungen entsprechender Bis-sulfoniumsalze¹ erscheinen in den NMR-Spektren von **2a-h** die H-Signale am C-2 um durchschnittlich 1 ppm bei höherem Feld. Die Ringprotonen von C-4 bis C-6 ergeben meist



Verb.	R	R ¹	R ²	Ausbeuten (%)	Fp (°C)
2a	CH ₃	C ₆ H ₅	H	74	61
2b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	80	86
2c	CH ₃	C ₆ H ₄ —NO _{2(p)}	H	97	134
2d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ —NO _{2(p)}	H	70	108
2e	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ —Cl _(p)	H	87	115
2f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ —OCH _{3(p)}	H	88	127
2g	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	H	91	105
2h	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₃	H	93	70
2i	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	90	80

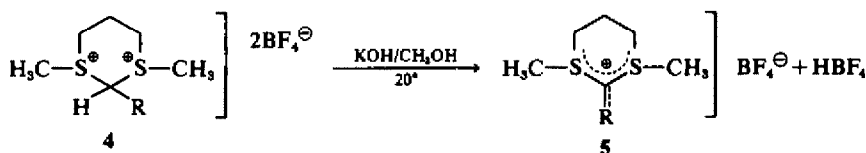
ein etwa 2-2 ppm breites Multiplett, das nur in Sonderfällen in drei voneinander getrennten Multiplikts erscheint. Da keine Verdoppelung der Signale auftritt, liegen einheitliche Isomere der Diastereomerenpaare vor.⁴

Ähnlich wie die analogen Bis-Sulfoniumsalze sind auch die dargestellten Mono-sulfoniumsalze hydrolytisch spaltbar. Bei Suspension von **2b** in überschüssiger fünfprozentiger Natronlauge unter gleichzeitiger Zugabe von Methyljodid entstehen Benzaldehyd und 2,6-Dithiooctan (**3**).^{6,7}



Darstellung und Eigenschaften der Ylid-Salze

Die Deprotonierung der Bis-dithianiumsalze (**4a-c**) mit der stöchiometrischen Menge Kaliumhydroxid in absolutem Methanol führt zu den am Methylenkohlenstoff substituierten Ylid-Salzen (**5a-c**).



Verb.	R	Ausbeute (%)	Fp (°C)
5a	C ₆ H ₅	74	86-88
5b	C ₆ H ₄ -NO _{2(p)}	60	118
5c	C ₆ H ₄ -Cl _(p)	47	70

Die Verbindungen **5a-c** erweisen sich als reaktionsträge. Offenbar wirkt das aromatische System am C-2-Atom als zusätzlicher stabilisierender Faktor. Für **5b** z.B. ist Ladungsdelokalisierung innerhalb folgender mesomerer Grenzstrukturen möglich.

Diese Annahme wird gestützt durch die intensive rote Farbe von **5b**. Die NMR-Spektren der Salze **5a-c** zeichnen sich durch das Fehlen des H-

Signals vom C-2-Atom aus. Die Reprotonierung mit Pikrinsäure zum Kation des Ausgangssalzes gelingt glatt, während Acylierungsmittel wie Benzoylchlorid nicht reagieren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

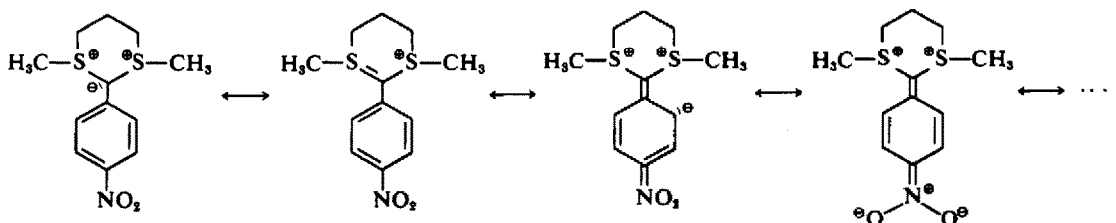
1-Methyl-2-phenyl-1,3-dithianium-tetrafluoroborat **2a**. Zur Lösung von 1.96 g (10 mMol) 2-Phenyl-1,3-dithian in 10 ml abs. Methylchlorid werden unter Kühlung mit Wasser 1.48 g (10 mMol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat hinzugefügt. Man rührt 2 h, wobei sich allmählich

ein gelbliche Lösung bildet. Im Vakuum (40°/12 Torr) wird das Lösungsmittel entfernt, und anschliessend digeriert man das zurückgebliebene gelbe Öl nacheinander mit abs. Äthanol und abs. Äther. In der Kälte scheiden sich farblose Nadelbüschel ab, die durch Umfällen mit Acetonitril/Äther gereinigt werden können (Fp. 61°C). Ausb: 2.2 g (73.8% d. Th.) Analyse: Ber: C, 44.29; H, 5.06;

Gef: C, 44.30; H, 5.12; NMR (CDCl₃): 3 H (s) δ 2.69; 6 H (m) δ 2.0-4.18; 1 H (s) δ 5.87; 5 H (s) δ 7.46; Die Darstellung von **2b-i** erfolgt analog **2a**.

Hydrolyse von **2b**

(a) Darstellung des Benzaldehyds. 15.6 g (50 mMol) 1-Äthyl-2-phenyl-1,3-dithianiumtetrafluoroborat (**2b**) werden in 100 ml fünfprozentiger Natronlauge bei Raumtemperatur suspendiert. Es scheidet sich nach wenigen



Minuten ein gelbes Öl ab. Nach 30 Minuten wird ausgeäthert und der ätherische Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschliessend wird fraktioniert. Ausb: 2.65 g (50% d. Th.)

(b) *Darstellung von 2,6-Dithiooctan 3.* Zur Suspension von 15.6 g (50 mMol) **2b** in 100 ml fünfprozentiger Natronlauge gibt man bei Raumtemperatur 7.1 g (50 mMol) Methyljodid. Nach 1 Stunde wird ausgeäthert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert (Kp₁₂ 96°C). Ausb: 4.38 g (41.5% d.Th.) Analyse: Ber: C, 47.96; H, 9.39; Gef: C, 48.11; H, 9.32;

1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3-dithianium-methylid-tetrafluoroborat 5a. 0.6 g (1.5 mMol) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3-dithianium-ditetrafluoroborat (**4a**) werden in 15 ml abs. Methanol bei Raumtemperatur suspendiert und mit 0.1 g (1.78 mMol) festem Kaliumhydroxid gerührt. Nach kurzer Zeit ist das Salz in Lösung gegangen, nach 5 Minuten wird abfiltriert und anschliessend versetzt man die methanolische Lösung vorsichtig mit abs. Äther. Es kristallisieren prächtige farblose Nadeln aus, die aus Methanol umkristallisiert werden können (Fp. 86–88°C). Ausb: 0.35 g (77.5% d.Th.) Analyse: Ber: C, 46.16; H, 5.48; Gef: C, 46.50; H, 5.62; NMR (CD₃CN): 6 H (s) δ

2.39; 2 H (m) δ 2.57; 4 H (m) δ 3.23; 5 H (m) δ 7.1; Die Darstellung von **5b** und **5c** erfolgt in ähnlicher Weise.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹I. Stahl, M. Hetschko und J. Gosselck, *Tetrahedron Letters*, 4077 (1971)
- ²M. Hetschko und J. Gosselck, *Ibid.* 1691 (1972)
- ^{3a}C. P. Lillya und P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1559 (1966); ^{3c}C. P. Lillya und P. Miller, *Ibid.*, **88**, 1560 (1966); ^{3c}C. P. Lillya, E. F. Miller und P. Miller, *Int. J. Sulfur Chem. A*, Vol. 1, Nr. 2, 89 (1971)
- ⁴Vgl. H. Böhme und W. Krack, *Liebigs Ann.* **758**, 143 (1972), hier werden u.a. auch zwei der in 2-Stellung substituierten Monosulfoniumsalze angegeben.
- ^{5a}H. Böhme, R. Frank und W. Krause, *Chem. Ber.* **82**, 433 (1949); ^{5b}H. Böhme und P. Heller, *Ibid.*, **86**, 785 (1953)
- ⁶T. Oishi, K. Kamemoto und Y. Ban, *Tetrahedron Letters* 1085 (1972)
- ⁷M. Fetizon und M. Jurion, *Chem. Comm.* **7**, 382 (1972)