

In den Verbindungen (1a)–(1c) läßt sich das Halogen mit metallischem Lithium oder mit n-Butyllithium in Äther unter Stickstoff bei 25–35 °C durch Lithium ersetzen. Die Produkte (2a)–(2c) ähneln in ihrem chemischen Verhalten dem Phenyllithium. So entstehen beispielsweise bei langsamem Zufluß der ätherischen Lösungen von (2a)–(2c) zu einer stark gerührten Suspension von festem Kohlendioxyd in Äther bei –80 °C die Lithiumbenzoate (3a)–(3c), aus denen sich durch Abspaltung der Schutzgruppen (kurzes Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure oder 10-proz. Essigsäure) die entsprechenden p-Aminobenzoesäuren gewinnen lassen. Die Lithiumbenzoate (3a)–(3c) können mit Trimethylchlorsilan in siedendem Ligroin in die TMS-Ester (4a)–(4c) übergeführt werden [(4a): Kp = 129–131 °C/1 Torr, (4b): 134 bis 135 °C/1 Torr, (4c): 136–137 °C/1 Torr; blaßgelbe, viscose Öle, die nach längerer Zeit kristallin erstarren].

Bei der Umsetzung von (2a)–(2c) mit Kohlensäurediäthylester in siedendem Äther und anschließender Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure bei 40–60 °C entstehen die entsprechenden Triphenylhydroxymethan-Derivate. Weiterhin wurden alle m-methoxylierten Parafuchsine synthetisiert, die durch Kombination der Verbindungen (2a)–(2c) mit den Estern (4a)–(4c) zugänglich sind.

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 79]

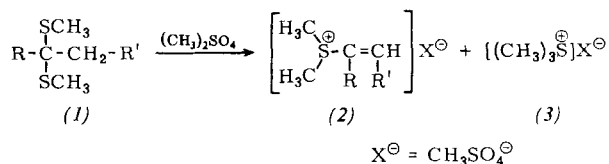
[1] U. Wannagat, C. Krüger u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 314, 82, 89 (1962).

Darstellung von 1,2-disubstituierten Vinylsulfoniumsalzen und Alkyl-vinylsulfiden sowie von Äthynylsulfonium- und -selenoniumsalzen

Von Priv.-Doz. Dr. J. Gosselck, Dipl.-Chem. L. Bécess, Dipl.-Chem. H. Schenk und Dipl.-Chem. G. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Einen einfachen Zugang zu Dialkyl-vinylsulfoniumsalzen, die im Vinylrest in 1,2-Stellung disubstituiert sind, fanden wir in der Umsetzung von Dimethylmercaptalen (1) mit überschüssigem säurefreiem Dimethylsulfat. Unter den Reaktionsbedingungen (1–2 Std. Erwärmen auf 90–110 °C) tritt eine alkylierende Spaltung der Mercaptale zu einem äquimolaren Gemisch aus Dimethyl-vinylsulfonium-methylsulfat (2) und Trimethylsulfonium-methylsulfat (3) ein. Die Ausbeuten an (2) betragen 60–80 %^[1]. Man isoliert die Verbindungen (2), indem man das Reaktionsgemisch mehrmals mit wasserfreiem Äther wäscht, den Rückstand in Wasser aufnimmt und (2) mit Pikrinsäure, Perchlorsäure oder Natriumtetraphenylborat^[2] ausfällt. (3) bleibt dabei in Lösung.

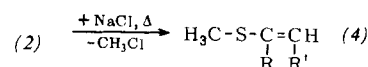


	R	R'	analysiert als	Fp [°C]
(2a)	Methyl	N-Pyridyl	Pikrat	152
(2b)	Phenyl	4-Nitrophenoxy	Pikrat	199
(2c)	Methyl	2,4-Dinitrophenyl	Perchlorat	178
(2d)	Phenyl	Phenyl	Pikrat	161
(2e)	4-Nitrophenyl	4-Nitrophenyl	Pikrat	184
(2f)	Phenyl	–COOC ₂ H ₅	Tetraphenylborat	134–135
(2g)	β-Naphthyl	–COOC ₂ H ₅	Pikrat	138–139

Auch die Methylierung von Methyl-vinylsulfiden mit Dimethylsulfat führt unter den genannten Bedingungen zu Dialkyl-vinylsulfoniumsalzen (2h)–(2l) (Ausbeuten: 60–80 %).

	R	R'	analysiert als	Fp [°C]
(2h)	H	Phenyl	Pikrat	127
(2i)	Phenyl	Benzoyl	Pikrat	150
(2k)	Benzoyl	4-Chlorphenyl	Methylsulfat	158
(2l)	Benzoyl	4-Nitrophenyl	Perchlorat	202

Im Gegensatz zu den stabilen Trimethylsulfoniumsalzen (3) sind die Dialkyl-vinylsulfoniumsalze (2) sehr reaktionsfreudige Verbindungen. Erhitzt man ihre wäßrige Lösung mit wäßriger, in der Hitze gesättigter NaCl-Lösung 10–15 min zum Sieden, so entstehen unter Abspaltung von Methylchlorid glatt die 1,2-disubstituierten Methyl-vinylsulfide (4), die man ausäthert und durch Destillation oder Kristallisation isoliert. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 70 %.

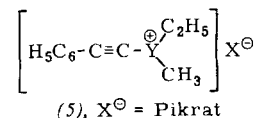


(4), R	R'	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])
4-Nitrophenyl	4-Nitrophenyl	(214)
Phenyl	2-Pyridyl	(176) [a]
Phenyl	–COOC ₂ H ₅	117–119/0,01
4-Nitrophenyl	–COOC ₂ H ₅	(59–60)
4-Chlorphenyl	–COOC ₂ H ₅	127–128/1,5 · 10 ^{–5}
α-Naphthyl	–COOC ₂ H ₅	(102–103)
1,4-Phenylen	–COOC ₂ H ₅	(108)
4-Pyridyl	–COOC ₂ H ₅	(67–68)
2-Pyridyl	–COOC ₂ H ₅	(157–158) [b]
Phenyl	4-Nitrophenoxy	(75)
Phenyl	Phenylthio	142/0,01
Phenyl	Phenyl	130/0,01

[a] Als N-Methyl-perchlorat.

[b] Als N-Hydropikrat.

Man erhält die Methyl-vinylsulfide (4) auch direkt aus den Mercaptalen (1) und Dimethylsulfat, wenn man nur auf 40–50 °C erhitzt, anschließend ausäthert und überschüssiges Alkylierungsmittel mit NH₃ zerstört.



(5), Y	Fp [°C]	ν _{C≡C} [cm ^{–1}]
S	100	2195
Se	89	2150

Durch Alkylierung des Methyl-β-phenyläthynylsulfids oder -selenids mit Triäthylxonium-fluoroborat ohne Lösungsmittel erhielten wir die farblosen, sehr hygroskopischen Äthynylsulfonium- bzw. -selenoniumsalze (5), die als Pikrate isoliert wurden.

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 85a]

[1] Lediglich im Fall (2a) betrug die Ausbeute nur 30 %.

[2] Bei Verwendung von Natriumtetraphenylborat ist die Abtrennung von (3) durch fraktionierende Kristallisation aus Acetonitril erforderlich.