

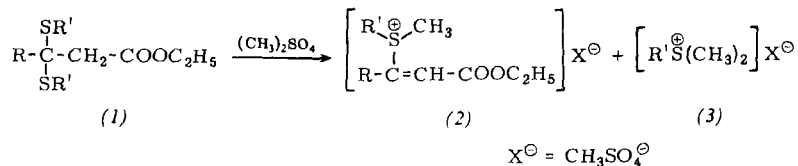
Äthinylierung mit Vinyl-sulfoniumsalzen

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

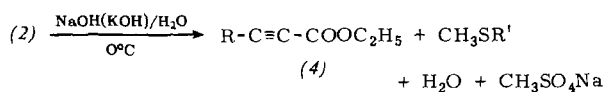
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Beim Erwärmen der Alkylmercaptale (1) von β -Ketocarbonsäureestern in überschüssigem säurefreiem Dimethylsulfat auf 90–100 °C erhielten wir äquimolare Gemische aus Dialkyl-vinylsulfonium-methylsulfat (2) und Trialkylsulfonium-methylsulfat (3) [1].

Fügt man zur wäßrigen Lösung solcher Dialkyl-vinylsulfoniumsalze (2) überschüssiges Alkali, so bilden sich bereits

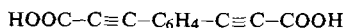


bei 0 °C unter Abspaltung von Dialkylsulfid die entsprechenden Acetylen-carbonsäureester (4), die unter den Reaktionsbedingungen leicht zu den Säuren verseift werden; die Trialkylsulfoniumsalze sind unter diesen Bedingungen stabil.



R	Fp [°C]	Ausb. [%] an Säure (bez. auf (1))
Phenyl	136–137	80
4-Nitrophenyl	203–204	70
3-Nitrophenyl	143–144	50
4-Chlorphenyl	192–193	75
α -Naphthyl	140–141	55
β -Naphthyl	145–146	77
2-Thienyl	139–140	25

Auch die zweifache Äthinylierung gelingt nach diesem Verfahren. So ergab das Bis-dimethylmercaptale des Terephthaloyl-diessigesters mit 65 % Ausbeute die p-Phenylendipropionsäure



(Zers. > 280 °C). Auf gleiche Weise wurde m-Phenylendipropionsäure (Fp = 209 °C; Ausb. 70 %) erhalten.

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 85b]

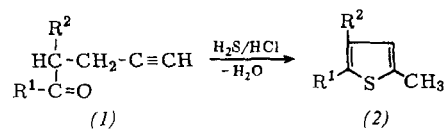
[1] Vgl. J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk u. G. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1140 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Heft 12 (1965).

Thiophene aus Alk-1-in-5-onen

Von Prof. Dr. K. E. Schulte, Doz. Dr. J. Reisch und D. Bergenthal

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

α -Alkyl- β -dicarbonylverbindungen können durch intramolekularen Ringschluß Furanderivate bilden [1]. Baumann und Fromm [2] erhielten Thioketone, als sie H_2S und HCl auf Ketone einwirken ließen, und Mitra [3] hat gefunden, daß β -Dicarbonylverbindungen in Mono-enthiole übergeführt werden können, wenn in ihre mit Chlorwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Unter ähnlichen Bedingungen erhält man Thiophene (2) aus Alk-1-in-5-onen (1).



	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	n _D (bei °C)	Ausb. [%]
(2a)	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	108–109/8	1,5152 (20)	69
(2b)	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	129–130/2	1,5833 (21)	65
(2c)	CH ₃	C ₆ H ₅	109/1,5	1,6044 (19)	50
(2d)	C ₆ H ₅	H	Fp : 49 °C		71

In 100 ml einer 1 M alkoholischen Lösung eines Alk-1-in-5-ons werden bei –20 °C 0,3 Mol H_2S und zwischen –20 und –10 °C 1 Mol HCl eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und das Gemisch im Vakuum fraktioniert.

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 77]

[1] K. E. Schulte, J. Reisch u. A. Mock, Arch. Pharmaz. 295, 627 (1962).

[2] E. Baumann u. E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 895 (1895).

[3] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 10, 71, 491 (1933).

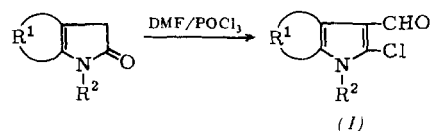
Die Chlorformylierung von α -Pyrrolonen

Von Prof. Dr. K. E. Schulte, Doz. Dr. J. Reisch und U. Stoess

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

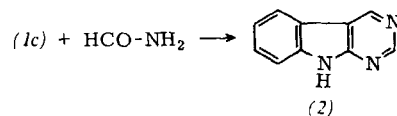
Durch „Chlorformylierung“ [1, 2] von isocyclischen Ketonen können β -Chlorvinylaldehyde gewonnen werden.

Wir fanden, daß auch α -Pyrrolone diese Reaktion eingehen; es entstehen mit 50–60 % Ausbeute die zugehörigen Chloraldehyde (1).



	R ¹	R ²	Fp [°C]
(1a)	–(CH ₂) ₄ –	–H	162
(1b)	–(CH ₂) ₄ –	–C ₆ H ₅	156
(1c)	–(CH) ₄ –	–H	223–225

Zu einem aus 0,06 Mol Dimethylformamid und 0,05 Mol Phosphoryldichlorid bereiteten Vilsmeier-Reagens wird bei 0–10 °C innerhalb von 30 min eine Lösung aus 0,02 Mol Pyrrolon in 40 ml Chloroform getropft. Das Gemisch erhitzt man 5–6 Std. zum Sieden. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in Eiswasser aufgenommen, neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.



Die Verbindungen (1) gestatten die Darstellung kondensierter Heterocyklen. So entsteht z. B. durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Chlorindol-3-carbaldehyd (1c) in überschüssigem Formamid das 9H-Pyrimido[4,5-b]indol (2) (Fp = 235 bis 237 °C) mit 80 % Ausbeute.

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 78]

[1] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 227; Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2385 (1959).

[2] W. Ziegenbein u. H. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959).

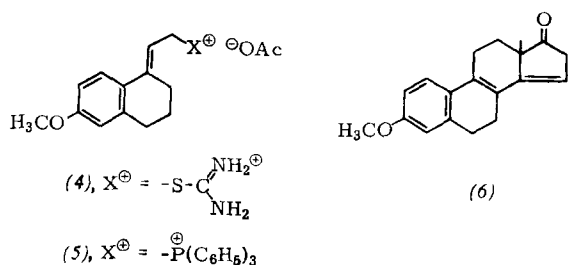
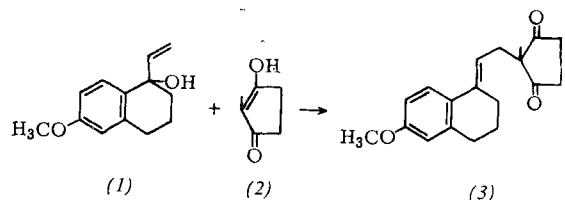
Die Kondensation von 6-Methoxy-1-vinyl-1,2,3,4-tetrahydronaphth-1-ol mit 2-Methylcyclopentan-1,3-dion

Von C. H. Kuo, M. Sc., Dr. D. Taub und Dr. N. L. Wendler

Merck Sharp and Dohme Research Laboratories, Rahway, New Jersey (USA)

Die Kondensation der Verbindungen (1) und (2) zu (3) hat neuerdings in der Totalsynthese des Östrons und verwandter Verbindungen Bedeutung erlangt. Sie wird gewöhnlich in heißem Alkohol in Gegenwart einer starken Base ausgeführt^[1], bringt aber bestenfalls mäßige Ausbeuten (50 bis 60 %).

Wir haben gefunden, daß diese Kondensation in Gegenwart von einem Mol Base nicht eintritt, sondern vielmehr durch Säure und das 1,3-Diketon (2) katalysiert wird. Erhitzt man (1) und (2) allein in alkoholischer Lösung, so entsteht (3) glatt mit 65 bis 70 % Ausbeute. Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß intermediär ein Ionenpaar durch Säure-Base-Wechselwirkung zwischen (2) und (1) entsteht. Davon ausgehend fanden wir, daß man aus (1) und Thioharnstoff in Essigsäure das kristalline Thiuroniumsalz (4) mit nahezu quantitativer Ausbeute erhält (Fp = 125 bis 127 °C, λ_{\max} = 275 m μ , ϵ = 19 500 in Methanol). Dieses Salz koppelt mit (2) in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur zu kristallinem (3) mit 80 bis 85 % Ausbeute.



Die Reaktion von (1) mit (2) [pK_a = 4,5] wird durch Triphenylphosphin praktisch nicht beeinflusst, obwohl (1) allein in Essigsäure (pK_a = 4,7) mit Triphenylphosphin rasch ein beständiges, aber nicht kristallines Salz (5) [λ_{\max} = 270 und 276 m μ , ϵ = 13 000 und 13 500 in Methanol] bildet^[2]. Daraus ist zu schließen, daß (1) und (2) unter intermediärer Bildung eines inneren Ionenpaares miteinander reagieren.

Schließlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von (1) mit (2) in Essigsäure-Xylol (1:2) bei 120 °C in einem Schritt

der 8,14-Bisdehydroöstron-methyläther (6) mit 60 bis 65 % Ausbeute entsteht.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 96]

[1] J. N. Nazarov, S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 103; S. N. Ananchenko u. J. V. Torgov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 127, 553 (1959); Tetrahedron Letters 1963, 1553; T. B. Windholz, J. F. Fried u. A. A. Patchett, J. org. Chemistry 28, 1092 (1963); G. H. Douglas et al., J. chem. Soc. (London) 1963, 5072; T. Miki, K. Hiraga u. T. Asako, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 139; D. J. Crispin u. J. S. Whitehurst, ibid. 1963, 22.

[2] Vgl. H. Freyschlag et al., Angew. Chem. 77, 277 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 287 (1965).

Zur Existenz von Metallcarbonyl-Carben-Komplexen. Röntgenographische Analyse

Von O. S. Mills und Dr. A. D. Redhouse^[1]

Department of Chemistry, University of Manchester, England

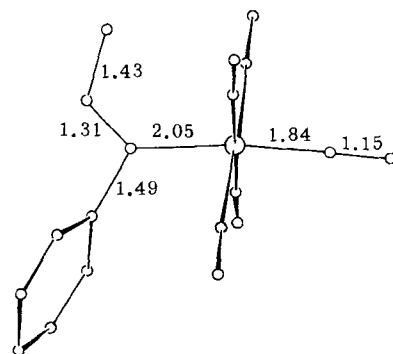
Fischer und Maasböl^[2] haben kürzlich Komplexe der Zusammensetzung $(CO)_5W(RCOCH_3)$ (1) beschrieben, mit $R = CH_3$ oder C_6H_5 . Aus den IR- und NMR-Spektren schlossen sie, daß es sich bei (1), $R = CH_3$, um Methoxymethylcarben-pentacarbonylwolfram handeln könnte.

Wir haben Einkristalle von (1), $R = C_6H_5$, und des entsprechenden Chromkomplexes^[3] röntgenographisch untersucht. Beide Verbindungen sind isomorph und haben folgende Gitterkonstanten:

	$(CO)_5W(C_6H_5COCH_3)$	$(CO)_5Cr(C_6H_5COCH_3)$
a	10,00 Å	9,91 Å
b	21,90 Å	21,70 Å
c	6,45 Å	6,34 Å
β	96°12'	96°35'
Z	4	4
Raumgruppe	Cc	Cc

Die Analyse dieser Komplexe wird dadurch erschwert, daß die Symmetrie des schweren Atoms allein der höheren Symmetrie der Raumgruppe C2/c entspricht, bei der sich die Metallatome in bestimmten Lagen auf zweizähligen Achsen befinden. Die damit in die Elektronendichte-Berechnung eingeführte Pseudosymmetrie entspricht einer Überlagerung des Moleküls durch eine Figur, die durch Drehung des Moleküls um eine zweizählige Achse entsteht.

Kristalle beider Komplexe ergaben verhältnismäßig wenige Reflexe, offenbar infolge starker Wärmeschwingungen. Die Struktur des Chromkomplexes wurde aus 565 dreidimensionalen Daten ermittelt, die von Präzessionsaufnahmen (mit Mo-K α -Strahlung aufgenommen) stammten. Die Abbildung



läßt erkennen, daß das Molekül einem Carben-Metall-Komplex entspricht. Folgende Einzelheiten scheinen bemerkenswert: