

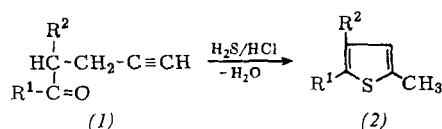
Äthinylierung mit Vinyl-sulfoniumsalzen

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

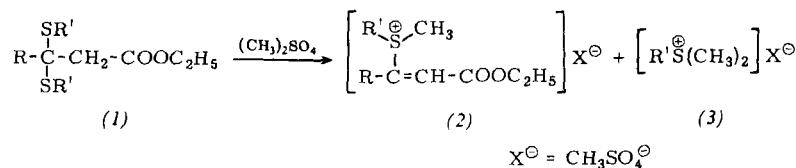
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

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

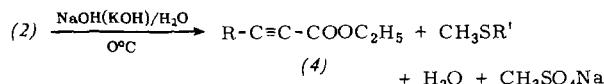
Fügt man zur wäßrigen Lösung solcher Dialkyl-vinylsulfoniumsalze (2) überschüssiges Alkali, so bilden sich bereits



	R ¹	R ²	K _p [°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

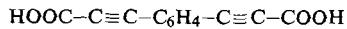


bei 0 °C unter Abspaltung von Dialkylsulfid die entsprechenden Acetylencarbonsäureester (4), die unter den Reaktionsbedingungen leicht zu den Säuren verseift werden; die Trialkylsulfoniumsalze sind unter diesen Bedingungen stabil.



R	Fp [°C]	Ausb. [%] an Säure (bez. auf (1))
Phenyl	136–137	80
4-Nitrophenyl	203–204	70
3-Nitrophenyl	143–144	50
4-Chlorophenyl	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-dimethylmercaptal des Terephthaloyl-diisessigesters mit 65 % Ausbeute die p-Phenyldipropionsäure



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

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 85b]

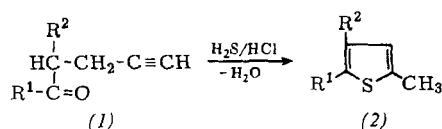
[1] Vgl. J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk u. G. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1140 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Heft 12 (1965).

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 -Alkinyl- β -dicarbonylverbindungen können durch intramolekularen Ringschluß Furanderivate bilden^[1]. Baumann und Fromm^[2] erhielten Thioketone, als sie H₂S 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	K _p [°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 H₂S 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 ₂) ₄ —	—H	223–225

Zu einem aus 0,06 Mol Dimethylformamid und 0,05 Mol Phosphoroxydtrichlorid 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.

