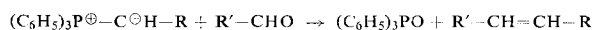


dung des trans-Isomeren, und zwar um so mehr, je größer der Radius des Anions ist. Beispielsweise reagiert salzfreies Triphenylphosphin-äthylid mit Benzaldehyd in Benzol/Petroläther (4:1) bei 0 °C^[4] zu cis- und trans-β-Äthylstyrol im Verhältnis 96:4; das cis-trans-Verhältnis beträgt 90:10, 86:14, 83:17 bzw. 52:48, wenn die Umsetzung in Gegenwart äquivalenter Mengen Lithiumchlorid, -bromid, -jodid oder -tetraphenylborat durchgeführt wird. Triphenylphosphinbenzylid und andere Ylide mit mesomeriefähigen Substituenten in α-Position eignen sich nicht zu cis-selektiven Olefinierungen.



R'	R'-CH=CH-R Ausbeute und Verhältnis cis:trans R: -CH ₃			
	R: -CH ₃	R: -C ₂ H ₅	R: -C ₃ H ₇	R: -C ₆ H ₅
-C ₂ H ₅	—	70%; 97:3	—	61%; 25:75
-C ₃ H ₇	—	49%; 95:5	78%; 95:5	—
-C ₃ H ₁₁	66%; 91:9	—	—	—
trans-C ₆ H ₅ -CH=CH-	77%; 87:13	—	—	—
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	78%; 90:10	95%; 92:8	80%; > 90:10	84%; 19:81
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	88%; 89:11	59%; 95:5	71%; 92:8	88%; 36:64
-C ₆ H ₅	98%; 87:13	88%; 96:4	66%; 94:6	100%; 44:56
p-Cl-C ₆ H ₄	77%; 92:18	54%; > 99:1	64%; > 99:1	72%; 10:90

Arbeitsvorschrift:

Unter Stickstoff werden 200 ml flüssiges Ammoniak von Natrium abdestilliert und über einen Trockeneis-Kühler in einem Dreihalskolben kondensiert. Unter Rühren mit einem Magneten löst man darin 2 g festes Natriumamid und bringt anschließend 50 mMol Alkyl-triphenylphosphoniumbromid ein. Man läßt 1 Std. unter Rückfluß sieden und dampft das Ammoniak danach über ein Quecksilberventil ab. Der Rückstand wird 1 Std. mit 200 ml wasserfreiem Benzol ausgekocht. Nach dem Erkalten läßt man die benzolische Lösung in eine kräftig gerührte, auf 0 °C gekühlte Mischung von 50 mMol Aldehyd in 50 ml Benzol/Petroläther (1:1) fließen. Nach einstündigem Rühren wird das cis-trans-Verhältnis des entstandenen Olefins gaschromatographisch ermittelt; dann isoliert man das Olefin durch Destillation.

Die Strukturen der Produkte wurden durch C-H-Analysen und IR-Spektren oder durch Vergleich mit authentischem Material bewiesen.

Eingegangen am 17. Mai 1966 [Z 240]

[1] Beispiele: a) P. C. Wailes, Chem. and Ind. 1958, 1086, und dort zitierte Arbeiten; b) H. Pommer, Angew. Chem. 72, 817 (1960); c) L. D. Bergelson u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron 19, 149 (1963); d) L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669; e) P. A. Chopard, R. F. Hudson u. R. J. G. Searle, Tetrahedron Letters 1965, 2357.

[2] H. O. House, V. K. Jones u. G. A. Frank, J. org. Chemistry 29, 3327 (1964).

[3] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958); vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 613 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 587 (1965).

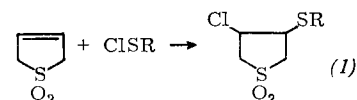
[4] Unter diesen Bedingungen ist die Betain-Bildung in diesem System irreversibel (M. Schlosser und K. F. Christmann, unveröffentlicht).

Synthese von 2-Alkylthio- und 2-Arylthio-1,3-butadienen

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und
Dipl.-Chem. P. Holtmann^[1]

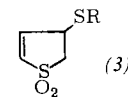
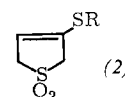
Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie,
Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

Wir fanden, daß sich Alkylsulfenylchloride und Benzolsulfenylchlorid bei 0 bis 5 °C in Tetrahydrofuran glatt an 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid zu 3-Alkyl(aryl)thio-4-chlor-tetrahydrothiophen-1,1-dioxiden (1) addieren.

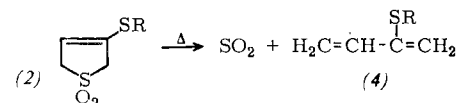


R	(1), Ausb. [%]	(1), Fp [°C]
-CH ₃	88	52–53
-C ₂ H ₅	80	25
-C ₆ H ₅	87	59

Durch 2-stündiges Erwärmen von (1) in Dimethylsulfoxid mit äquivalenten Mengen Triäthylamin auf 90 °C entstehen die 3-Alkylthio- bzw. 3-Arylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxide (2) (Ausb. 60–90 %), deren Strukturen aus den NMR-Spektren folgen^[2].

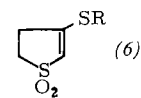
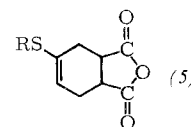


Läßt man die Alkylthio-Verbindungen (1) 15 Std. mit Triäthylamin in benzolischer Lösung stehen, so bilden sich die 4-Alkylthio-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxide (3) (Ausb. 80 %). Sie werden durch einstündiges Erwärmen mit Triäthylamin in DMSO auf 90 °C zu 2,5-Dihydrothiophenen (2) isomerisiert. Nur die Verbindungen (2) spalten beim Erwärmen auf 105 bis 110 °C bei 100 Torr in Gegenwart von tert.-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor SO₂ ab, unter Bildung der Butadiene (4).



(4), R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰	(5), Fp [°C]
-CH ₃	79	62/90	1,5241	117
-C ₂ H ₅	55	67/70	1,5123	104
-C ₆ H ₅	64	65/0,3	1,5922	87

Analysendaten, IR- und NMR-Spektren bestätigen die Struktur der Verbindungen (4), die bei 0 °C unter Stickstoff wochenlang haltbar sind. Beim einstündigen Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Benzol liefern sie mit 63 bis 80 % Ausbeute die Diels-Alder-Addukte vom Typ (5). Durch fünfstündiges Erwärmen der Butadiene auf 90 °C ohne Lösungsmittel entstehen Dimere, die bei der Entschwefelung mit Raney-Nickel in Methanol bei 50 °C Äthylcyclohexan neben wenig trans-1,2-Diäthylcyclobutan und Cyclooctadien ergeben.



Die Dihydrothiophene (2) und (3) werden durch zweistündiges Erwärmen in 1-proz. Natriummethylat-Lösung zu 3-Alkylthio-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxiden (6) umgelagert, deren IR-Spektrum durch eine besonders intensive C—C-Bande bei 1565 cm⁻¹ charakterisiert ist.

Eingegangen am 17. Mai 1966 [Z 241]

[1] P. Holtmann, Vortrag bei der Nordwestdeutschen Chemie-dozenten-tagung, Clausthal-Zellerfeld, am 12. Juni 1965; K.-D. Gundermann, Second Organic Sulphur Symposium, Groningen 1966, Abstracts S. 21.

[2] E. N. Prilezhayeva erhielt kürzlich Dihydrothiophene vom Typ (2) aus 3-Chlor-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid. (Persönliche Mitteilung vom 9. Mai 1966.)