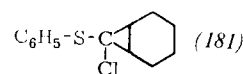


mutlich Kaliumdichlormethyl-phenylsulfid (179), das entweder über das Chlor-phenylthiocarben oder -carbenoid reagiert, mit Isobutylen zu (180a) (Ausb. 50 %), mit Ketenacetal zu (180b) (Ausb. 40 bis 60 %). Mit

Cyclohexen entsteht vermutlich ein Gemisch der *exo*- und *endo*-Form des 7-Chlor-7-phenylthio-norcarans (181) [296, 299]. Analog reagiert Trichlormethyl-phenylsulfid mit Methyl lithium/Isobuten über (179), M = Li,



zum Cyclopropanderivat 1-Chlor-2-methyl-1-phenylthio-cyclopropan (180a) [296, 299].

Herrn Prof. Dr. H. Böhme danken wir sehr für die Durchsicht des Manuskripts und für wertvolle Hinweise, Frau I. Keitel für die Mithilfe bei der Literaturarbeit.

Eingegangen am 9. Dezember 1966 [A 569]

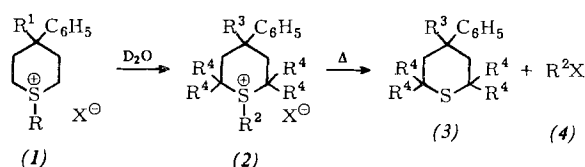
ZUSCHRIFTEN

Synthese von α -Deuterioalkylhalogeniden aus cyclischen S-Alkylsulfoniumsalzen und schwerem Wasser

Von H. Dorn^[*]

Herrn Professor A. Rieche zum 65. Geburtstag gewidmet

Am α -C-Atom deuterierte Alkylhalogenide waren bisher nur über die α -deutierten Alkohole zugänglich, die man aus Carbonylverbindungen mit LiAlD_4 erhält [1]. Es wurde in der Deuterierung der cyclischen S-Alkylsulfoniumsalze (1) und der anschließenden thermischen Spaltung der deuterierten Produkte zu Sulfiden und Alkylhalogeniden eine einfache Synthese von α -Deuterioalkylhalogeniden gefunden.



	X	R	R ¹		R ²	R ³	R ⁴
(a)	Cl	CH ₃	H	$\xrightarrow{\text{D}_2\text{O}}$	CD ₃	H	H
(b)	Cl	CH ₃	OH		CD ₃	OD	H
(c)	Br	C ₂ H ₅	OH		CD ₂ CH ₃	OD	D

Die Sulfoniumsalze (1a) und (1b) tauschen in D₂O, das pro mol Sulfoniumsalz 0,04 mol NaOD enthält, bei 35 °C bzw. 36 °C in 56 bzw. 120 Std. alle drei Protonen der CH₃-Gruppe gegen Deuterium aus. Steht am Schwefelatom eine längere Alkylkette, so muß man etwas energischere Bedingungen anwenden, was zur Folge hat, daß jetzt nicht nur die Protonen der α -Methylengruppe des Alkylrestes, sondern auch die Protonen in Stellung 2 und 6 des Ringes gegen Deuterium ausgetauscht werden. So erhält man aus (1c) beim Erhitzen (150 min auf 100 °C) mit D₂O, das 5 mol-% NaOD enthält, die Verbindung (2c).

Aus den mit Ausbeuten über 90 % kristallin isolierten Sulfoniumsalzen (2) erhält man die α -deutierten Alkylhalogenide (4) durch trockenes Erhitzen auf 160–170 °C (2a), 170 °C (2b) oder 125–150 °C (2c). Die Ausbeuten an deuteriertem Alkylhalogenid betragen 100 %.

Die Sulfide (3) können erneut mit Ausbeuten von 90 bis 98 % alkyliert werden. Die Sulfoniumbromide gewinnt man direkt

aus dem Sulfid und Alkylbromid, die Sulfoniumchloride quantitativ durch Zugabe ätherischer HCl zur Aceton-Lösung der z.B. mit 25-proz. Lithiumpikrat aus den Jodiden oder Bromiden quantitativ anfallenden Pikrate. 4-Phenylthiacyclohexan (3a), Fp = 55 °C, entstand durch katalytische Hydrierung von 4-Phenylthiacyclohex-3-en [2] in Äthanol mit Adams-Pt bei 45 °C und 6 atm. Sulfide mit R¹ = OH sind für präparative Zwecke weniger geeignet, da Säurespuren und Überhitzung eine teilweise Abspaltung von H₂O verursachen, was die Wiederverwendung der Sulfide beeinträchtigt. Eine Diastereomeren-Trennung von (1) ist für die hier beschriebene Synthese nicht erforderlich.

Eingegangen am 5. Oktober 1966 [Z 381]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. H. Dorn

University of East Anglia, School of Chemical Sciences, Norwich (England)

Jetzt Institut für Organische Chemie der

Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] B. Nolin, Canad. J. Chem. 31, 1257 (1953); K. T. Leffek, J. A. Llewellyn u. R. E. Robertson, ibid. 38, 1505 (1960). V. J. Shriner jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 2925 (1953); F. A. Cotton, J. H. Fassnacht, W. D. Horrocks jr. u. N. A. Nelson, J. chem. Soc. (London) 1959, 4138.

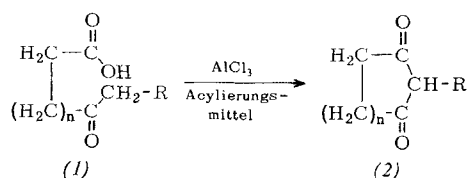
[2] V. Mychajlyszyn u. J. O. Jilek, Chem. Listy 50, 1479; Chem. Abstr. 51, 2666 (1957).

2-Alkylcycloalkan-1,3-dione durch Cyclisierung von γ - und δ -Ketocarbonsäuren

Von H. Schick, G. Lehmann und G. Hilgetag^[*]

Herrn Professor Alfred Rieche zum 65. Geburtstag

2-Alkylcyclopentan-1,3-dione nehmen eine Schlüsselstellung in der Totalsynthese von Steroiden ein. Wir fanden, daß sich γ -Ketocarbonsäuren (1), n = 1 [1], unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Reaktion in Gegenwart eines Acylierungsmittels, z.B. Propionylchlorid, Acetylchlorid oder



R	n	Acylierungsmittel (mol)	AlCl ₃ (mol)	Lösungsmittel	Ausbeute [a] (%)	Fp (°C)
CH ₃	2	Propionylchlorid	0,1	Nitromethan	35	204–206
CH ₃	1	Propionylchlorid	0,1	Nitrobenzol	70	
	1	Acetylchlorid	0,1	Nitromethan	45	214–216
C ₂ H ₅	1	Acetanhydrid	0,1	Nitromethan	50	175–177
n-C ₃ H ₇	1	Propionylchlorid	0,1	Nitromethan	50	180–182
n-C ₅ H ₉	1	Propionylchlorid	0,1	Nitrobenzol	65	149–151

[a] Ausgehend von jeweils 0,05 mol Ketocarbonsäure.

Acetanhydrid, zu 2-Alkylcyclopentan-1,3-dionen (2), n = 1, cyclisieren lassen. 8-Ketocarbonsäuren (1), n = 2 [2], ergeben analog 2-Alkylcyclohexan-1,3-dione (2), n = 2.

Die Ausbeuten sind, besonders bei den höheren Alkylderivaten, größer als bei allen anderen bisher bekanntgewordenen Verfahren [3].

2-Methylcyclopentan-1,3-dion

6,5 g (0,05 mol) γ -Ketoheptansäure, 32 g (0,24 mol) sublimiertes Aluminiumchlorid und 9,3 g (0,1 mol) Propionylchlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Nitrobenzol 3 Std. auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 10 °C wird auf 50 g Eis gegossen, auf 0 °C abgekühlt, das ausgeschiedene rohe 2-Methylcyclopentan-1,3-dion abgesaugt, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Eine weitere Fraktion gewinnt man, wenn man die wäßrige Phase des Filtrats mit Aktivkohle aufkocht, filtriert und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Gesamtausbeute: 3,9 g (70 %).

Eingegangen am 9. Februar 1967 [Z 449]

[*] Dr. H. Schick, Dr. G. Lehmann und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

[1] A. Takeda, K. Takahashi, S. Torii u. T. Moriwake, J. org. Chemistry 31, 616 (1966).

[2] H. Stetter, Angew. Chem. 67, 769 (1955).

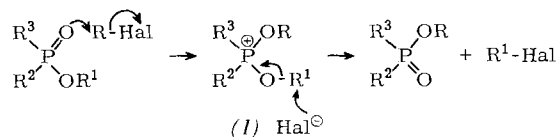
[3] H. Schick, G. Lehmann u. G. Hilgetag, Angew. Chem. 79, 97 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 80 (1967); J. prakt. Chem., im Druck.

Alkoxyphosphonium-Salze durch Alkylierung von Phosphorylverbindungen

Von H. Teichmann, M. Jatkowski und G. Hilgetag [*]

Herrn Professor A. Rieche zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphin- [1], Phospon- [2] und Phosphorsäureester [2, 3] gehen mit Alkylhalogeniden Austauschreaktionen ein. Primärschritt ist dabei offenbar eine nucleophile Substitution durch den Phosphoryl-Sauerstoff:



R², R³ = Alkyl oder Alkoxy

Während die (I) entsprechenden Zwischenstufen bei der Alkylierung von Thiophosphorsäure-estern isoliert werden können [4], gelang die Isolierung der Alkoxyphosphonium-Salze (I) bisher nicht. Lediglich die Alkylierung des Triphenylphosphinoxids zu stabilen Triphenylalkoxyphosphonium-Salzen [5] und die Darstellung von Tetramethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (Ig) aus Trimethylphosphit, Methylhypochlorit und Antimon(v)-chlorid [6] wurden kürzlich beschrieben.

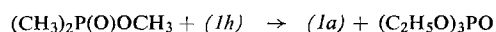
Wir haben durch Alkylierung von Phosphin-, Phospon- und Phosphorsäureestern mit Trialkyloxonium-Salzen in Me-

thylenchlorid die Alkoxyphosphonium-hexachloroantimonate (Ia)–(Ih) in hohen Ausbeuten als unerwartet beständige, gut kristallisierende Substanzen erhalten. Analysenwerte, IR- und ¹H-NMR-Spektren stehen im Einklang mit der angenommenen Struktur.

	R	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)
(Ia)	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	182
(Ib)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	179
(Ic)	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	178
(Id)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	174
(Ie)	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	48
(If)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	144–145
(Ig)	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	135
(Ih)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	125

Die ³¹P-Resonanzlinien der Dialkylphosphinsäuren werden durch die Alkylierung zu (Ia)–(Ie) um ca. 40 ppm nach niederem Feld verschoben. Dagegen liegen die δ -³¹P-Werte der Tetraalkoxyphosphonium-Salze [–5 und –3 (±3) ppm für (Ig) bzw. (Ih)] sehr nahe bei denen der Trialkylphosphate; der für die Tetramethoxy-Verbindung (Ig) angegebene Wert [6] ließ sich nicht reproduzieren. IR- und ¹H-NMR-Spektrum von (Ig) stimmen gut mit publizierten Daten [6] überein.

Alkoxyphosphonium-Salze sind starke Alkylierungsmittel. Besonders ausgeprägt ist das Alkylierungsvermögen der Tetraalkoxy-Verbindungen (Ig) und (Ih), die analog Trialkyloxonium-Salzen z.B. mit Phosphinsäureestern reagieren:



Tetraäthoxyphosphonium-hexachloroantimonat (Ih):

Zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von 7,5 g (17,2 mmol) Triäthylxonium-hexachloroantimonat in trocknem Methylenchlorid wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei –78 °C eine Lösung von 4,5 g (24,7 mmol) Triäthylphosphat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine klare Lösung, die nach einstündigem Stehen mit wasserfreiem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und im CO₂/Aceton-Bad gekühlt wird. Absaugen des in feinen Blättchen kristallisierenden Niederschlags ergibt 7,2 g (77,5 %) der Verbindung (Ih), Fp = 118–120 °C; Fp nach einmaligem Umkristallisieren aus n-Butylchlorid: 125 °C.

Zur Darstellung von (Ia)–(If) ist kein Ester-Überschuß erforderlich; die Aufarbeitung kann unmittelbar nach Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgen; Ausbeuten [bis auf (Ie), das ölig anfällt und schwierig zur Kristallisation zu bringen ist]: 80–90 %.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 471]

[*] Dr. H. Teichmann, Dipl.-Chem. M. Jatkowski und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

[1] H. J. Harwood u. D. W. Grisley, J. Amer. chem. Soc. 82, 423 (1960).

[2] R. G. Laughlin, J. org. Chemistry 27, 1005 (1962).

[3] J. Maruishi u. S. Tsuda, Osaka Furitsu Kogyo-Shoreikan Hokoku 1962, Nr. 28, S. 86; Chem. Abstr. 61, 15968 (1964).

[4] H. Teichmann u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 96, 1454 (1963).

[5] A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew. Chem. 77, 737 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 712 (1965).

[6] J. S. Cohen, Tetrahedron Letters 1965, 3491.