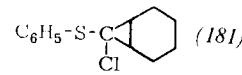


mutlich Kaliumdichlormethyl-phenylsulfid (179), das entweder über das Chlor-phenylthiocarben oder -carbenoid reagiert, mit Isobutylen zu (180a) (Ausb. 50 %), mit Ketenacetal zu (180b) (Ausb. 40 bis 60 %). Mit

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



zum Cyclopropanderivat 1-Chlor-2-methyl-1-phenyl-thio-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]

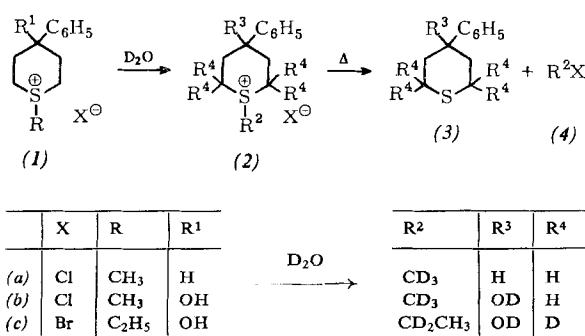
ZUSCHRIFTEN

## Synthese von $\alpha$ -Deuterioalkylhalogeniden aus cyclischen *S*-Alkylsulfoniumsalzen und schwerem Wasser

Von H. Dorn [\*]

*Herrn Professor A. Rieche zum 65. Geburtstag gewidmet*

Am  $\alpha$ -C-Atom deuterierte Alkylhalogenide waren bisher nur über die  $\alpha$ -deuterierten Alkohole zugänglich, die man aus Carbonylverbindungen mit LiAlD<sub>4</sub> erhält<sup>[1]</sup>. Es wurde in der Deutierung der cyclischen S-Alkylsulfoniumsalze (**1**) und der anschließenden thermischen Spaltung der deuterierten Produkte zu Sulfiden und Alkylhalogeniden eine einfache Synthese von  $\alpha$ -Deuteroalkylhalogeniden gefunden.



Die Sulfoniumsalze (*1a*) und (*1b*) tauschen in D<sub>2</sub>O, das pro mol Sulfoniumsalz 0,04 mol NaOD enthält, bei 35 °C bzw. 36 °C in 56 bzw. 120 Std. alle drei Protonen der CH<sub>3</sub>-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 D<sub>2</sub>O, das 5 mol-% NaOD enthält, die Verbindung (*2c*).

Aus den mit Ausbeuten über 90 % kristallin isolierten Sulfoniumsalzen (2) erhält man die  $\alpha$ -deuterierten Alkyhalogenide (4) durch trockenes Erhitzen auf 160–170 °C (2a), 170 °C (2b) oder 125–150 °C (2c). Die Ausbeuten an deuteriertem Alkyhalogenid 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*),  $F_p = 55^\circ\text{C}$ , entstand durch katalytische Hydrierung von 4-Phenylthiacyclohex-3-en<sup>[2]</sup> in Äthanol mit Adams-Pt bei  $45^\circ\text{C}$  und 6 atm. Sulfide mit  $R^1 = \text{OH}$  sind für präparative Zwecke weniger geeignet, da Säurespuren und Überhitzung eine teilweise Abspaltung von HDO 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 1299 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. Mychajlyszn u. J. O. Jilek, Chem. Listy 50, 1479; Chem. Abstr. 51, 2666 (1957).

## 2-Alkylcycloalkan-1,3-dione durch Cyclisierung von $\gamma$ - und $\delta$ -Ketocarbonsäuren

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

*Herrn Professor Alfred Rieche zum 65. Geburtstag*

2-Alkylcyclopantan-1,3-dione nehmen eine Schlüsselstellung in der Totalsynthese von Steroiden ein. Wir fanden, daß sich  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren (*I*),  $n = 1^{[1]}$ , unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Reaktion in Gegenwart eines Acylierungsmittels, z.B. Propionylchlorid, Acetylchlorid oder

