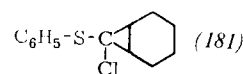


mutlich Kaliumdichlormethyl-phenylsulfid (179), das entweder über das Chlor-phenylthiocarben oder -carbenoid reagiert, mit Isobutylen zu (180a) (Ausb. 50 %), mit Ketenacetal zu (180b) (Ausb. 40 bis 60 %). Mit

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-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]

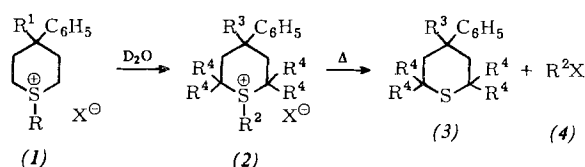
ZUSCHRIFTEN

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 LiAlD₄ 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

