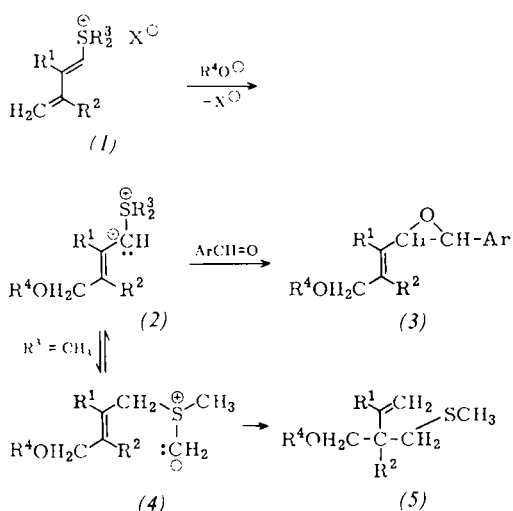


Zwei unübliche Schwefelfunktionen: Butadienylsulfoniumsalze und Schwefeldiimide

Von Günter Kresze^[*]

1. *trans*-1,3-Butadienyl-sulfoniumsalze wie (1) werden am günstigsten durch Reaktion von *trans*-1,4-Dihalogen-2-butenen mit Dialkylsulfiden und Behandlung der dabei entstehenden 1,4-Bis(dialkylsulfonio)-2-buten-dihalogenide mit Natriummethanolat dargestellt.

Die Thermolyse der Butadienylsulfoniumsalze (1) ermöglicht eine günstige Synthese von *trans*-1-Alkylthiobutadienen. Bei der nucleophilen Addition von Alkoholaten werden als Zwischenprodukte Sulfoniumylide (2) erhalten, die



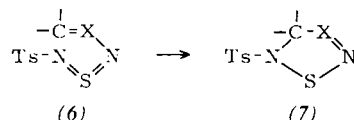
mit aromatischen Aldehyden 2-Aryl-3-(3-alkoxy-1-propenyl)oxirane (3) liefern und außerdem (im Fall der Dimethylsulfoniumverbindungen, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$) mit Alkylsulfonium-

[*] Prof. Dr. G. Kresze
Organisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München, Arcisstraße 21

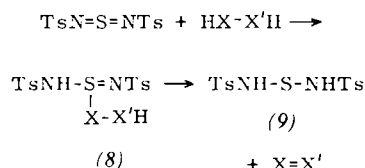
methyliden (4) im Gleichgewicht stehen, deren sigmatrope Umlagerung zu 3-Butenylsulfiden (5) führt.

2. Auch Schwefeldiimide $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ zeigen in manchen Reaktionen ylid-ähnlichen Charakter: Von primären Vinylaminen, Hydrazonen oder Hydrazinderivaten von Carbonsäuren abgeleitete α,β -ungesättigte NSN-Verbindungen vom Typ (6) haben meist nur Zwischenproduktcharakter; sie cyclisieren zu (7) entsprechend dem Übergang (4) \rightarrow (5).

Ditosylschwefeldiimid zeigt neben den üblichen Additionen (z. B. von Alkoholen oder sek. Aminen) an eine SN-Bindung in einer Reihe von Fällen die Fähigkeit, unter Bildung von



Bis(tosylamino)sulfan (9) dehydrierend zu wirken. So werden in aprotischen Medien erhalten: aus Hydrazobenzolen Azobenzole, aus Hydrochinonderivaten Chinone, aus Thiophenol Diphenylsulfid, aus Benzylmalonester Benzylidenmalonester und aus 1,2- sowie 1,4-Dihydronaphthalinen Naphthaline. Der erste Schritt dieser Dehydrierungen ist als Addition (gegebenenfalls En-Reaktion) zu formulieren, der zweite kann [infolge des Ylidcharakters



der SN-Bindung im Addukt (8)] als Eliminierung aus einem Sulfoniumsalz oder – in einigen Fällen – auch als 1,5-H-Verschiebung aufgefaßt werden.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden,
am 29. Juni 1972 in Mainz] [VB 352]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Analytische Methoden des Nachweises von Drogen und Giftstoffen diskutiert M. Riedmann. Zur schnellen orientierenden Prüfung auf Drogen sind die aufwendigen Methoden der Massenspektrometrie, Kernresonanz, Spektrofluorimetrie, IR- und UV-Spektroskopie nicht erforderlich.

Vorzugsweise eignen sich Dünnschicht- und Gaschromatographie, besonders letztere, da sie bereits nach wenigen Minuten Ergebnisse liefert, was bei akuten Vergiftungen und bei der Bewältigung einer großen Probenzahl (Dopingkontrolle bei Sportveranstaltungen!) von entscheidender Bedeutung ist. Der Nachweis von Dopingmitteln (und Drogen wie Opiaten, Phenylalkylaminen, Indolalkaloiden, Benzilsäureestern, Barbituraten, Methadon und Lysergiiden) erfolgt mit einem N-empfindlichen Flammenionisationsdetektor, der hohe Selektivität aufweist. Bei positiver Anzeige wird die Identifizierung des Dopingmittels durch die gaschromatographische Retentionszeit gesichert. Zur Analyse von Cannabisprodukten wie Haschisch und Ma-