

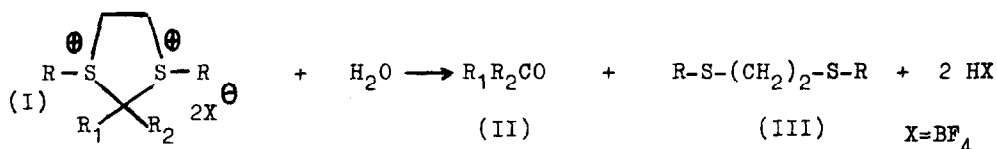
REAKTIONEN VON SULFONIUMSALZEN
DES 1,3-DITHIOLANS UND SEINER 2,2-SUBSTITUTIONSPRODUKTE

M.Hetschko und J.Gosselck

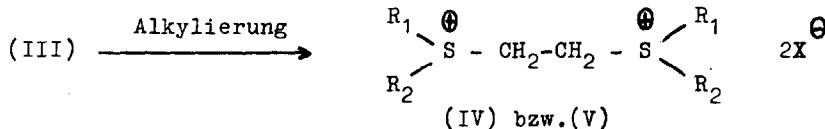
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 3 March 1972; received in UK for publication 16 March 1972)

Substituierte Methylene-bis-dialkyl-sulfoniumsalze (I) des 1,3-Dithiolans hydrolysieren in wässrigem Medium außerordentlich rasch¹⁾.

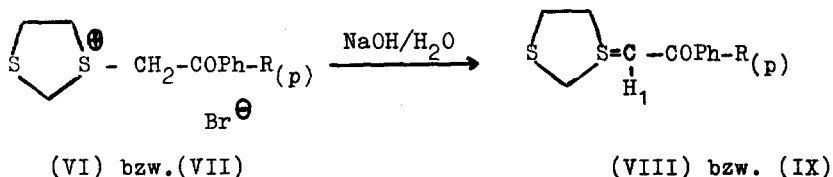


Bei den Salzen (I) (R=CH₃, R₁=H, R₂=CH₃, C₃H₇, C₆H₅; R=C₂H₅, R₁=H, R₂=CH₃; R=CH₃, R₁=R₂=CH₃) wurden die Carbonylverbindungen (II) (Ausb.: 60-70%) als 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert. Außerdem ließen sich aus den Lösungen der Salze (I) (R=CH₃ bzw. C₂H₅, R₁=H, R₂=CH₃) in 50-55%iger Ausbeute die entsprechenden Sulfide²⁾³⁾ (III) (R=CH₃ bzw. C₂H₅) isolieren und durch Alkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluorborat die Salze (IV) (R₁=CH₃, R₂=C₂H₅, Zers.P. 190^o, Ausb.: 92%) und (V) (R₁=R₂=C₂H₅, Zers.P. 196^o, Ausb.: 90%) erhalten.

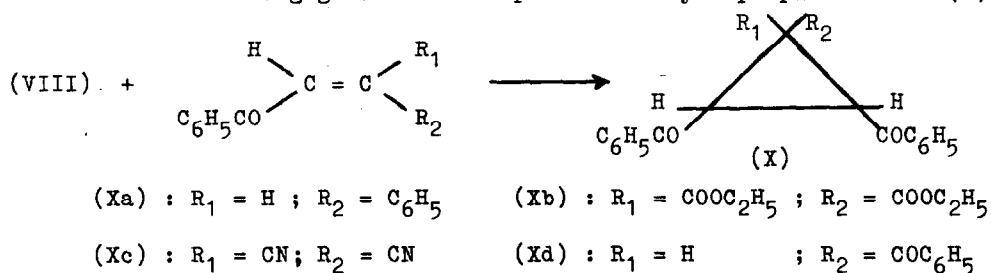


Bei der Umsetzung von 1,3-Dithiolan mit Phenacylbromiden in DMF entstanden die Mono-phenacyl-dithiolanium-salze⁴⁾ (VI) (R_(p)=H, Schmp. 98^o, Ausb.: 80%) und (VII) (R_(p)=CH₃, Schmp. 80^o, Ausb.: 92%). Die Dithiolanium-salze (VI) und (VII) ließen sich mit NaOH in wässrigem Medium deprotonieren⁵⁾ und ergaben die noch nicht beschriebenen Mono-sulfuranyliden-acetophenone des 1,3-Dithiolans (VIII) (R_(p)=H, Schmp. 88^o, Ausb.: 72%; NMR-Daten: δ_{H1} s 4,40) und (IX) (R_(p)=CH₃,

Schmp. 83°, Ausb.: 78%; NMR-Daten: δ_{H_1} s 4,18 ; δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard, $CDCl_3$ als Lsm., 100 MHz)



Bei Einwirkung von (VIII) auf Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen bilden sich erwartungsgemäß die entsprechenden Cyclopropanderivate (X)⁶⁾⁷⁾.



Literatur:

- 1) I. Stahl, M. Hetschko und J. Gosselck, Tetrahedron Letters 1971, 4077
- 2) F. Fehér und K. Vogelbruch, Chem. Ber., 91, 996 (1958)
- 3) R. J. Charnock und R. C. G. Moggridge, J. chem. Soc. (London), 816 (1946)
- 4) S. Kato, H. Ishihara, M. Mizuta und Y. Hirabayashi, Bull. chem. Soc. Japan, 44, 2469 (1971)
- 5) K. W. Ratts und A. N. Yao, J. org. Chemistry, 31, 1185 (1966)
- 6) B. M. Trost, J. Amer. chem. Soc., 89, 138 (1967)
- 7) G. Schmidt und J. Gosselck, Tetrahedron Letters 1969, 2623

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Cassella-Farbwirken und der Firma C. F. Spieß danken wir für Sachbeihilfen.