

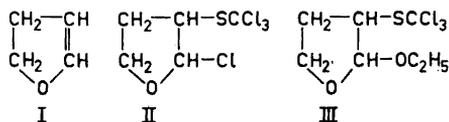
Beiträge zur Chemie α -substituierter Sulfide

VIII*. Die Einführung der Trichlormethylmercaptogruppe in die 3-Stellung zyklischer Äther

ALEXANDER SENNING und
SVEN-OLOV LAWESSON

Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

2,3-Dihydrofuran (I) addiert in Gegenwart einer katalytischen Menge Chlorwasserstoff Trichlormethansulfonylchlorid. Während bei der durch Chlorwasserstoff katalysierten Addition von Alkoholen und Karbonsäuren RO^- bzw. RCOO^- in 2-Stellung und H^+ in 3-Stellung eintritt^{1,2}, geht bei der Addition von Sulfonylchloriden das Spaltstück RS^+ in 3-Stellung und Cl^- in 2-Stellung. Dass das Additionsprodukt, 2-Chlor-3-trichlormethylmercaptotetrahydrofuran (II), ein zum Äthersauerstoffatom α -ständiges Chloratom besitzt, beweist die Reaktivität dieser Verbindung (vgl. die Reaktionen des 2,3-Dichlortetrahydrofurans bei Reppe und Mitarbeitern³). Versucht man, die Substanz zu destillieren, wird in exothermer Reaktion Chlorwasserstoff abgespalten, wobei neben Teerprodukten 3-Trichlormethylmerkapto-4,5-dihydrofuran erhalten wird. Es ist uns noch nicht gelungen, diese Verbindung analysenrein zu destillieren.



* VI. Mitteilung: Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **18** (1961) 95; VII. Mitteilung: Senning, A. und Lawesson, S.-O. *Acta Chem. Scand.* Im Druck.

Setzt man 2-Chlor-3-trichlormethylmercaptotetrahydrofuran mit Äthanol um, erhält man das stabile 2-Äthoxy-3-trichlormethylmercaptotetrahydrofuran (III). Infolge der Reaktivität des Chloratoms in 2-Stellung gelingt die Umsetzung bereits bei 0°.

Diese unseres Wissens neuartige Reaktion zur Einführung von Alkyl- bzw. Arylmercaptogruppen in die 3-Stellung zyklischer Äther ist von grossem präparativem Wert, da alle drei Reaktionsteilnehmer (α, β -ungesättigter zyklischer Äther + Sulfonylchlorid + Alkohol, Mercaptan, Karbonsäure usw.) innerhalb weiter Grenzen variiert werden können. Wir werden die präparativen Möglichkeiten dieser Reaktion weiter untersuchen und zu gegebener Zeit darüber berichten.

Versuchsbeschreibung. 28,0 g (0,4 Mol) 2,3-Dihydrofuran werden bei 0° unter Rühren mit einem Tropfen konz. Salzsäure und dann langsam mit 37,2 g (0,2 Mol) Trichlormethansulfonylchlorid versetzt. Nach einer weiteren Viertelstunde werden 18,4 g (0,4 Mol) Äthanol zugetropft und danach noch zwei Stunden gerührt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, zweimal mit Natriumbikarbonatlösung und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels gehen zwischen 135°/15 mm und 142°/15 mm 35,1 g (66 % der Theorie) über, n_D^{20} 1,5105. Die analysenreine Substanz siedet bei 138°/20 mm, n_D^{20} 1,5101. (Gef. C 31,73; H 4,24; Cl 39,90; S 11,58; 12,15. Ber für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$: C 31,66; H 4,17; Cl 40,05; S 12,07).

Wir sind Herrn Professor A. Fredga für die Überlassung des Arbeitsplatzes und *Jordbrukets Forskningsråd* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Deutschland danken wir für die kostenlose Überlassung von 2,3-Dihydrofuran.

1. Normant, H. *Compt. rend.* **228** (1949) 102.
2. Lawesson, S.-O. und Berglund, C. *Arkiv Kemi* **17** (1961) 475.
3. Reppe, W. und Mitarbeiter *Ann.* **596** (1955) 80.

Eingegangen am 31. Juli 1961.