

Franz Effenberger und Jörg Daub<sup>1)</sup>

Enoläther, V<sup>2)</sup>

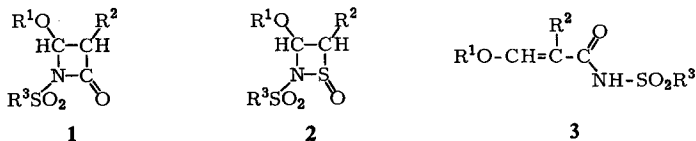
## Die Reaktion von Thionylchlorid mit Enoläthern<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 9. Juli 1968)

Bis- $[\beta\text{-chlor-}\beta\text{-alkoxy-}\alpha\text{-thyl}]$ -sulfoxide **5** entstehen unter milden Bedingungen bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit Vinyläthern im Molverhältnis 1 : 3. Bei der Reaktion *C*-substituierter Vinyläther mit Thionylchlorid sind nur 1 : 1-Additionsverbindungen isolierbar. — **5a** bildet mit prim. und sek. Aminen Bis- $[\beta\text{-amino-vinyl}]$ -sulfoxide **7**, mit Triäthylamin das Eliminierungsprodukt **9** und durch intramolekulare Redox-Reaktion **10**.

Sulfonylisocyanate und *N*-Sulfinyl-sulfonamide reagieren mit Enoläthern primär unter Cycloaddition zu 4-Alkoxy-azetidinonen-(2) **1**<sup>4)</sup>, bzw. zu 1,2-Thiazetidin-1-oxiden **2**<sup>5)</sup>.



Die  $\beta$ -Lactame **1** lagern sich verhältnismäßig rasch in  $\beta$ -Alkoxy-acrylamide **3** um, während die Thiazetidin-oxide **2** diese Umwandlung nicht zeigen<sup>4-6)</sup>. Die Mesomeriestabilisierung in **3** sowie die große Ringspannung in **1**<sup>7)</sup> sind plausible Erklärungen der beobachteten Unterschiede<sup>2)</sup>.

Um den Einfluß der Ringspannung auf das Verhältnis von Additions- zu Substitutionsprodukt bei der Reaktion elektrophiler Agentien mit Enoläthern auszuschalten, haben wir nun vergleichend das Reaktionsverhalten von Thionylchlorid und Phosgen mit Enoläthern untersucht.

Bei der Umsetzung von Phosgen mit Enoläthern in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur werden bei destillativer Aufarbeitung ausschließlich  $\beta$ -Alkoxy-acrylsäurechloride, also Substitutionsprodukte, erhalten<sup>8)</sup>. Um eine eventuelle nachträgliche Eliminierung auszuschließen, haben wir diese Reaktion einmal ohne Triäthylaminzusatz durchgeführt<sup>9)</sup> und zum anderen die bei Raumtemperatur entstehenden

<sup>1)</sup> Diplomarb. und Teil der Dissertat. *J. Daub*, Univ. Stuttgart 1966.

<sup>2)</sup> IV. Mittel.: *F. Effenberger* und *R. Gleiter*, Chem. Ber. **99**, 3903 (1966).

<sup>3)</sup> *F. Effenberger* und *J. Daub*, Angew. Chem. **76**, 435 (1964).

<sup>4)</sup> *F. Effenberger* und *R. Gleiter*, Chem. Ber. **97**, 1576 (1964).

<sup>5)</sup> *F. Effenberger* und *R. Gleiter*, Chem. Ber. **99**, 3903 (1966).

<sup>6)</sup> *F. Effenberger* und *G. Kiefer*, Angew. Chem. **79**, 936 (1967).

<sup>7)</sup> *R. B. Woodward* in „The Chemistry of Penicillin“, S. 436, Princeton University Press 1949.

<sup>8)</sup> Amer. Pat. 2768174, Société des usines chimiques Rhône-Poulenc, Erf. *R. E. Paul* und *S. Tchelitcheff*, C. A. **51**, P 5818 f (1957).

<sup>9)</sup> *F. Effenberger*, unveröffentlichte Versuche.

Chloride vor der Destillation in die gegen Eliminierung stabileren Äthoxyverbindungen übergeführt. Aber auch dann resultieren mit Phosgen überwiegend Substitutionsprodukte. Lediglich bei der Umsetzung von Phosgen mit 2,3-Dihydro-pyran wird eine Additionsverbindung, das 2-Äthoxy-3-äthoxycarbonyl-tetrahydropyran, erhalten<sup>9)</sup>.

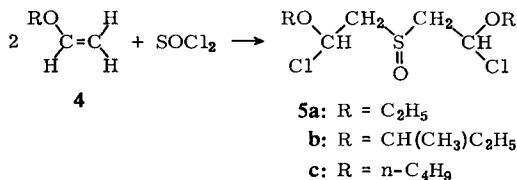
Bei der Reaktion von Thionylchlorid mit Enoläthern war eher mit Additionsverbindungen zu rechnen, da die Mesomeriefähigkeit der Sulfoxidgruppe mit einer benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung wesentlich kleiner ist als die einer Carbonylgruppe<sup>10)</sup> und außerdem eine zur Sulfinylgruppe benachbarte C—H-Bindung nur wenig aktiviert wird<sup>11)</sup>, was eine Eliminierung ebenfalls erschwert. Diese Voraussagen konnten wir experimentell weitgehend bestätigen.

In der Literatur sind bisher 2 Reaktionen von Thionylchlorid mit Enoläthern beschrieben. *Simmons* und Mitarbb. setzten bei einer Untersuchung über Dithiane Thionylchlorid mit Äthylvinyläther im Molverhältnis 1 : 1 um und erhielten 2-Chlor-2-äthoxy-äthylsulfinsäurechlorid<sup>12)</sup>.

In einer Patentschrift<sup>13)</sup> wurde Äthylvinyläther mit Thionylchlorid im Molverhältnis 3 : 1 umgesetzt, jedoch kein Primärprodukt isoliert, sondern nach Umsetzung mit Natriumäthylat und wäßriger Aufarbeitung die Bildung von 2,6-Diäthoxy-1,4-thioxan-S-oxid vermutet<sup>13)</sup>.

### A. Bis-[β-chlor-β-alkoxy-äthyl]-sulfoxide 5

Läßt man Thionylchlorid auf Vinyläther 4 (Molverhältnis 1 : 3) bei 0–5° einwirken, so scheiden sich nach ca. 2stdg. Aufbewahren die Sulfoxide 5 als farblose, kristalline Verbindungen ab. Bei 40° werden schon nach wenigen Stdn. Ausbeuten von 80–97% erreicht.



Die Sulfoxide 5 lassen sich aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gut umkristallisieren, sind jedoch in Lösungsmittelfreiem Zustand nur wenig beständig. 5a, das sich in absolut trockener Form schon bei Raumtemperatur zersetzt, gab deshalb keine befriedigenden C,H-Werte.

### B. Reaktionen des Bis-[β-chlor-β-äthoxy-äthyl]-sulfoxids (5a)

Da im wesentlichen die Leichtigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Sulfoxiden 5 interessierte, haben wir 5a mit verschiedenen basischen bzw. nucleophilen Reaktionspartnern umgesetzt. Die schon erwähnte geringe Aktivierung der α-ständigen Methylengruppe durch SO<sup>11)</sup> läßt erwarten, daß bei der Einwirkung von nucleophilen Basen die α-Halogenäthergruppe angegriffen wird.

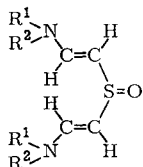
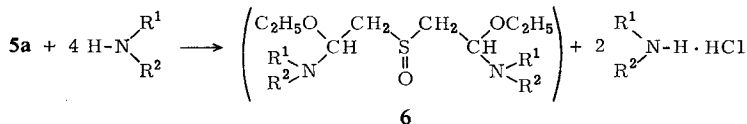
<sup>10)</sup> H. H. Szamt in „Organic Sulfur Compounds“ (Herausg. N. Kharasch), Bd. I, S. 154 ff., Pergamon Press 1961.

<sup>11)</sup> W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 521 (1955).

<sup>12)</sup> H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4782 (1962).

<sup>13)</sup> M. Seefelder und H. Pasedach, Dtsch. Bundes-Pat. 960095 (1957), C. **129**, 9908 (1958).

Bei der Einwirkung prim. oder sek. Amine auf **5a** in Benzol isoliert man Bis-[[ $\beta$ -amino-vinyl]-sulfoxide **7**, deren Bildung über die nicht faßbaren Substitutionsverbindungen **6** anzunehmen ist, wobei die Abspaltung von Äthanol aus **6** vermutlich durch das entstehende Aminhydrochlorid katalysiert wird.



**7a:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>

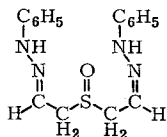
**b:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-

**c:** R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-O-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-

Eine primäre Abspaltung von HCl aus **5a** zu Bis-[[ $\beta$ -äthoxy-vinyl]-sulfoxid (**9**) ist hierbei auszuschließen, da die isolierte Verbindung **9** unter den angegebenen Bedingungen mit Aminen nicht reagiert.

Die *trans*-Stellung der Vinylprotonen in **7** ist NMR-spektroskopisch gesichert ( $J = 13.5$  Hz).

Aus **5a** und Phenylhydrazin werden 72% einer Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>OS der Struktur **8** isoliert. Aus den beiden NMR-Dubletts schließen wir auf das Vorliegen des *cis-trans*-Isomeren.



**8**

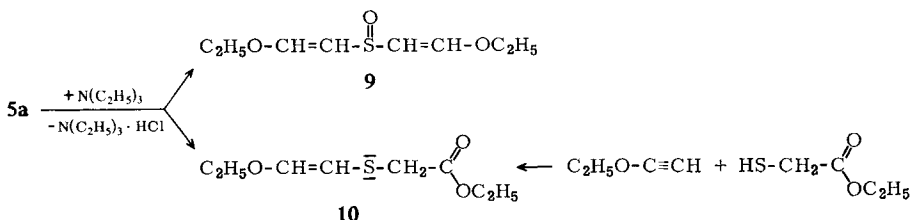
IR (KBr): NH-Valenz bei 3275 und 3300/cm.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): CH<sub>2</sub>-Protonen bei  $\tau$  6.2 und  $\tau$  6.12

als Dubletts gleicher Intensität; C-H und Phenylprotonen zwischen  $\tau$  2.5 und 3.5.

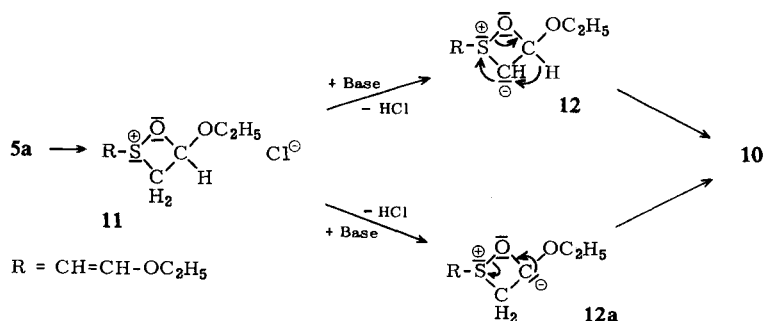
Nicht so einheitlich verläuft die Reaktion von **5a** mit Triäthylamin. In benzolischer Lösung scheidet sich langsam Triäthylamin-hydrochlorid ab, und aus dem Filtrat werden durch frakt. Destillation 2 gelbliche, isomere Öle erhalten.

Die tiefer siedende Fraktion ist *S*-[[ $\beta$ -Äthoxy-vinyl]-thioglykolsäure-äthylester (**10**), die höher siedende Bis-[[ $\beta$ -äthoxy-vinyl]-sulfoxid (**9**).

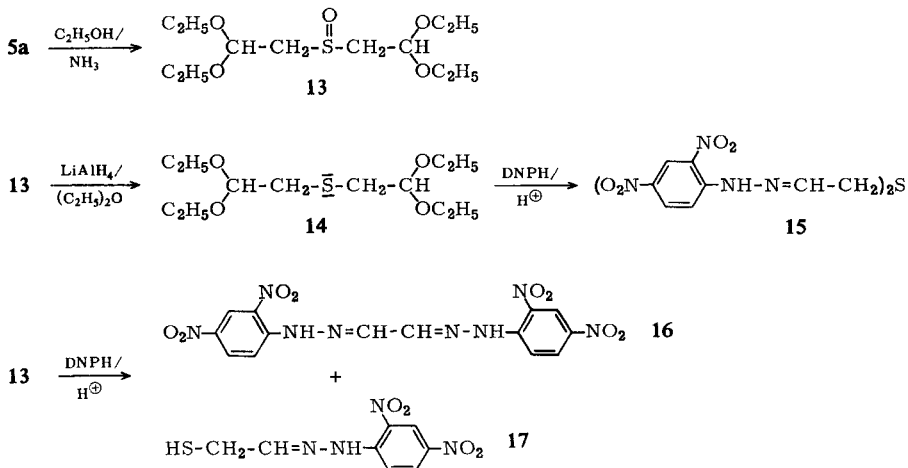


Die IR- und NMR-Spektren sind für die vorgeschlagenen Strukturen beweisend. **10** wurde außerdem unabhängig aus Äthoxyacetylen und Thioglykolsäure-äthylester in Analogie zu einem von *Arens* und Mitarbb. beschriebenen Verfahren<sup>14)</sup> synthetisiert.

Die Bildung von **10** aus **5a** ist mit der Oxydation von Alkylhalogeniden zu Aldehyden<sup>15)</sup> bzw. der Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen<sup>16)</sup> mit Dimethylsulfoxid vergleichbar. Wir nehmen als ersten Schritt eine intramolekulare Alkylierung des Sauerstoffs der Sulfoxidgruppe durch den  $\alpha$ -Halogenäther zu **11** an<sup>17)</sup>, das sich über **12** zu **10** stabilisiert. Der Weg über **12a** ist wegen der im Vergleich zu **12** schlechteren Anion-Stabilisierung in **12a** wenig wahrscheinlich. Weder **11** noch **12** können isoliert werden. Für einen intramolekularen Ablauf der Reaktion spricht, daß kein Bis-[äthoxycarbonyl-methyl]-sulfid entsteht.



Aus **5a** entsteht mit Äthanol beim Einleiten von Ammoniakgas zu 83% das Bis-[ $\beta,\beta$ -diäthoxy-äthyl]-sulfoxid (**13**).



<sup>14)</sup> J. F. *Arens*, A. C. *Hermans* und J. H. S. *Weiland*, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. Sec. B. **58**, 78 (1955); C. A. **50**, 1582b (1956).

<sup>15)</sup> N. *Kornblum*, W. J. *Jones* und G. J. *Anderson*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4113 (1959).

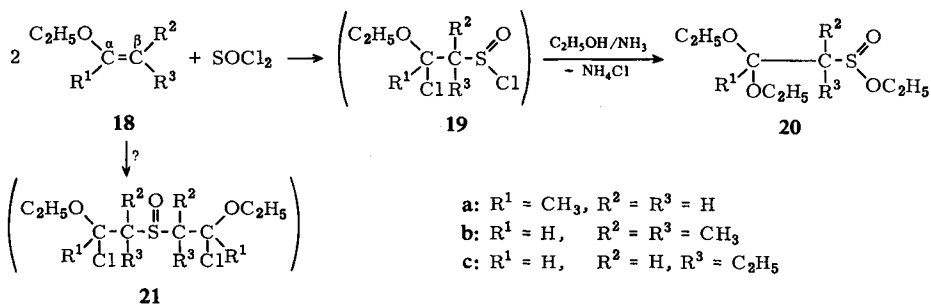
<sup>16)</sup> D. J. *Albright* und L. *Goldman*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4214 (1956).

<sup>17)</sup> C. R. *Johnson* und W. G. *Phillips*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2101.

Mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther gelingt dessen Reduktion zum Sulfid **14**, das mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in saurer Lösung das Hydrazon **15** liefert. Das Sulfoxid **13** reagiert dagegen mit saurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung über eine *Pummerer*-Umlagerung<sup>18)</sup> zu **16**, dem Osazon des Glyoxals. Diese Reaktion von Sulfoxiden mit DNPH in saurer Lösung haben wir schon früher beobachtet<sup>5)</sup>. **17**, das bei der Spaltung ebenfalls entstehen muß, haben wir nicht isoliert. Der Geruch nach Mercaptan läßt jedoch auf seine Bildung schließen.

### C. Umsetzungen C-substituierter Vinyläther mit Thionylchlorid

Substituenten am  $\alpha$ - oder  $\beta$ -C-Atom von Vinyläthern ( $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in **18**) können das Reaktionsverhalten sterisch beeinflussen, einmal durch Mesomeriebehinderung der Alkoxygruppe und zum anderen durch Erschwerung eines elektrophilen Angriffs am  $\beta$ -C-Atom.



Wir haben verschieden substituierte Vinyläther **18** mit Thionylchlorid umgesetzt. Die beobachtete Wärmetönung ist kleiner als die bei der Umsetzung des nichtsubstituierten Vinyläthers. Auch mit Überschuß an Enoläther lassen sich keine **5** entsprechenden Sulfoxide **21** isolieren.

Die primären flüssigen Reaktionsprodukte zersetzen sich bei der Destillation. Mit Natriumalkoholat oder Äthanol/Ammoniak gehen sie in die Äthoxyverbindungen **20** über, woraus auf die primäre Bildung von **19** geschlossen werden kann.

Die Ausbeute an **20a** und **20c** beträgt 23 bzw. 18%, jedoch verbleibt in beiden Fällen ein großer Destillationsrückstand. Es könnte sich bei diesem Rückstand um nichtdestillierbare 1:2-Additionsprodukte **21** bzw. um deren Äthoxyderivate handeln. Für diese Annahme spricht, daß der am stärksten sterisch gehinderte Äthylisobutenyläther (**18b**:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ) zu 72% **20b** gibt. In diesem Fall ist die Weiterreaktion von **19b** mit einem weiteren Mol **18b** zu **21** wenig wahrscheinlich, während dieser Reaktionsweg für **19a** und **19c** weniger erschwert ist.

Herrn Professor Dr. *H. Bredereck* danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie e. V.* gilt unser Dank für Sachbeihilfen.

<sup>18)</sup> *R. Pummerer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2282 (1909); **43**, 1401 (1910).

## Beschreibung der Versuche

### A. Bis- $[\beta$ -chlor- $\beta$ -alkoxy-äthyl]-sulfoxide 5

1. Bis- $[\beta$ -chlor- $\beta$ -äthoxy-äthyl]-sulfoxid (**5a**): 29.8 g (0.25 Mol) *Thionylchlorid* werden in 75 ccm absol. Äther vorgelegt und unter Kühlung 54 g (0.75 Mol) *Äthylvinyläther* zugetropft. Anschließend wird noch 3 Stdn. auf 40° erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausb. 63.9 g (97%), Zers.-P. in trockenem Zustand ca. 20°.

$C_8H_{16}Cl_2O_3S$  (263.2) Ber. Cl 26.94 S 12.18 Gef. Cl 27.01 S 11.00, 13.38  
Mol.-Gew. 262 (kryoskop. in Benzol)

2. Bis- $[\beta$ -chlor- $\beta$ -sek.-butyloxy-äthyl]-sulfoxid (**5b**): 11.9 g (0.1 Mol) *Thionylchlorid* und 30 g (0.3 Mol) *sek.-Butyl-vinyl-äther* werden in 75 ccm absol. Äther wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Ausb. 26.5 g (80%); Zers.-P. 30–33°.

$C_{12}H_{24}Cl_2O_3S$  (319.3) Ber. C 45.14 H 7.57 S 10.04 Gef. C 45.28 H 7.66 S 9.73

3. Bis- $[\beta$ -chlor- $\beta$ -*n*-butyloxy-äthyl]-sulfoxid (**5c**): 11.9 g (0.1 Mol) *Thionylchlorid* und 30 g (0.3 Mol) *n-Butyl-vinyl-äther* werden in 75 ccm absol. Äther wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Ausb. 28.75 g (90%); Zers.-P. 42–44°.

$C_{12}H_{24}Cl_2O_3S$  (319.3) Ber. C 45.14 H 7.57 Cl 22.21  
Gef. C 44.64 H 7.67 Cl 21.15, 23.37

### B. Reaktionen des Bis- $[\beta$ -chlor- $\beta$ -äthoxy-äthyl]-sulfoxids (**5a**)

1. Bis- $[\beta$ -benzylamino-vinyl]-sulfoxid (**7a**): 7.5 g **5a** werden in 100 ccm absol. Benzol gelöst und bei –30° unter starkem Rühren zu einer Lösung von 12.2 g *Benzylamin* in 50 ccm absol. Äther gegeben. Nach 5 Stdn. wird das Benzylamin-hydrochlorid abgesaugt, im Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit 20 ccm Äther angerieben. Es fallen farblose Kristalle aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 7.3 g (84%), Schmp. 90–92°.

$C_{18}H_{20}N_2OS$  (312.4) Ber. C 69.20 H 6.45 N 8.97 S 10.26  
Gef. C 69.27 H 6.56 N 8.98 S 10.24

IR (KBr):  $\nu_{N-H}$  3292,  $\nu_{C=C}$  1590, 1580/cm.

2. Bis- $[\beta$ -piperidino-vinyl]-sulfoxid (**7b**): 13.1 g **5a** werden in 100 ccm absol. Benzol gelöst und dazu 17.0 g *Piperidin*, in 20 ccm absol. Benzol gelöst, während 2 Stdn. eingetroppt. Durch Kühlung wird die Reaktionstemperatur unter 50° gehalten. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird vom Piperidin-hydrochlorid abgesaugt, das Filtrat auf die Hälfte eingeeengt und mit 50 ccm absol. Äther versetzt, um das restliche Piperidin-hydrochlorid auszufällen. Das eingeengte Filtrat wird mit wenig Äther versetzt. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich farblose Kristalle ab, die aus Äther umkristallisiert werden. Ausb. 10.46 g (79%), Schmp. 80–82°.

$C_{14}H_{24}N_2OS$  (268.4) Ber. C 62.65 H 9.02 N 10.44 S 11.95  
Gef. C 62.76 H 9.04 N 10.38 S 12.05

IR (KBr):  $\nu_{N-H}$  3048,  $\nu_{C=C}$  1620, 1595/cm.

3. Bis- $[\beta$ -morpholino-vinyl]-sulfoxid (**7c**): 10.4 g **5a** und 13.8 g *Morpholin* werden in 100 ccm absol. Benzol, wie unter 2. beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 7.2 g (50%), Schmp. 79–81° (aus Benzol).

$C_{12}H_{20}N_2O_3S$  (272.4) Ber. C 52.94 H 7.40 N 10.28 S 11.97  
Gef. C 52.52 H 7.46 N 10.42 S 11.93

IR (KBr):  $\nu_{N-H}$  3045,  $\nu_{C=C}$  1625, 1595/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  3.25 (d,  $J = 13$  Hz), 4.75 (d,  $J = 13$  Hz), 6.30 (m), 6.85 (m).

4. *Bis-[\beta-phenylhydrazono-äthyl]-sulfoxid (8)*: Zu 10.0 g **5a** in 75 ccm absol. Benzol gibt man bei 0° 16.45 g *Phenylhydrazin* und läßt 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Vom ausgefallenen Phenylhydrazin-hydrochlorid wird abgesaugt, das Benzol i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit wenig Äther versetzt. Die ausfallenden farblosen Kristalle werden aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 8.6 g (72%), Schmp. 117–118°.

$C_{16}H_{18}N_4OS$  (314.4) Ber. C 61.12 H 5.77 N 17.82 S 10.20  
Gef. C 60.98 H 5.95 N 17.60 S 10.48

5. *Umsetzung von 5a mit Triäthylamin*: Zu 21.5 g **5a** in 100 ccm absol. Chloroform wird bei –10° eine Lösung von 17.3 g *Triäthylamin* in 20 ccm absol. Chloroform während 30 Min. getropft, 2 Stdn. bei –10° gerührt und anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Einengen und Zugabe von absol. Benzol wird das Triäthylamin-hydrochlorid vollständig ausgefällt, abfiltriert und der verbleibende ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert.

1. Fraktion: 1.5 g (9.6%) *S-[\beta-Äthoxy-vinyl]-thioglykolsäure-äthylester (10)*, Sdp.<sub>0.005</sub> 58°,  $n_D^{20}$  1.4869.

$C_8H_{14}O_3S$  (190.3) Ber. C 50.48 H 7.42 S 16.85 Gef. C 50.41 H 7.37 S 17.40

IR (fl. Kap.):  $\nu_{C=O}$  1730,  $\nu_{C=C}$  1615, 1598/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  3.25 (d,  $J = 12.0$  Hz, *trans*), 3.75 (d,  $J = 5.0$  Hz, *cis*), 4.70 (d,  $J = 12.0$  Hz, *trans*), 5.08 (d,  $J = 5.0$  Hz, *cis*), 5.7–6.4 (m), 6.78 (s, *cis*), 6.90 (s, *trans*), 8.75 (t,  $J = 7.0$  Hz). Die Intensitäten der einzelnen Peaks entsprechen den angenommenen Strukturen.

2. Fraktion: 5.8 g (37%) *Bis-[\beta-äthoxy-vinyl]-sulfoxid (9)*, Sdp.<sub>0.005</sub> 123–126°,  $n_D^{20}$  1.5069.

$C_8H_{14}O_3S$  (190.3) Ber. C 50.48 H 7.42 S 16.85 Gef. C 50.18 H 7.21 S 17.14

IR (fl. Kap.):  $\nu_{C=C}$  1620, 1600/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  3.05 (d,  $J = 12.5$  Hz), 4.35 (d,  $J = 12.5$  Hz), 6.10 (q,  $J = 7.0$  Hz), 8.65 (t,  $J = 7.0$  Hz).

6. *S-[\beta-Äthoxy-vinyl]-thioglykolsäure-äthylester (10)*: 7.0 g (0.01 Mol) *Äthoxyacetylen*<sup>19)</sup> und 12.0 g (0.01 Mol) *Thioglykolsäure-äthylester* werden in 40 ccm absol. Äther gelöst. Nach kurzer Zeit tritt Selbsterwärmung ein. Zur Beendigung der Reaktion wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert. Ausb. 16.1 g (85%), Sdp.<sub>0.005</sub> 58°,  $n_D^{20}$  1.4815.

$C_8H_{14}O_3S$  (190.3) Ber. C 50.48 H 7.42 S 16.85 Gef. C 50.54 H 7.24 S 16.95

7. *Bis-[\beta,\beta-diäthoxy-äthyl]-sulfoxid (13)*: Durch die Lösung von 23.0 g **5a** in 100 ccm absol. Äther und 75 ccm absol. *Äthanol* wird bei –5° 2 Stdn. getrocknetes *Ammoniak* durchgeleitet. Es wird vom ausgefallenen Ammoniumchlorid abgesaugt, im Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei –30° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 20.4 g (83%), Schmp. 15–18°.

$C_{12}H_{26}O_5S$  (282.4) Ber. C 51.07 H 9.28 S 11.36 Gef. C 50.87 H 9.18 S 11.29  
Mol.-Gew. 281 (osmometr. in HCCl<sub>3</sub>)

8. *Umsetzung von 13 mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin*: 0.5 g **13** werden mit einer schwefelsauren Lösung von 0.8 g *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*<sup>20)</sup> bei Raumtemp. umgesetzt. Ausb. 0.6 g (81%) *Glyoxal-[2.4-dinitro-phenylosazon] (16)*, Schmp. 210°, nach Umkrist. aus Nitrobenzol Ausb. 0.35 g (47%), Schmp. 312° (Lit.<sup>21)</sup>: Schmp. 323°). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem Spektrum authent. Materials.

<sup>19)</sup> E. R. H. Jones, G. Eglinton, M. C. Whitin und B. L. Shaw, *Org. Syntheses* **34**, 46 (1954).

<sup>20)</sup> R. L. Shriner und R. C. Fuson in „The Systematic Identification of Organic Compounds“ 3. Aufl., S. 171, John Wiley & Sons, London 1948.

<sup>21)</sup> H. J. Lucas und W. T. Stewart, *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1794 (1940).

9. *Bis-[\beta,\beta*-diäthoxy-äthyl]-sulfid (**14**): Zu 0.95 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 30 ccm absol. Äther wird unter Rühren eine Lösung von 14.1 g **13** in 20 ccm absol. Äther eingetroppt. Es wird 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend mit 30 ccm Wasser versetzt, ausgefallenes Aluminiumhydroxid abgesaugt und die wäßrige Phase mit Äther extrahiert. Ausb. 4.5 g (34%), Sdp.<sub>0.005</sub> 73° (Lit.<sup>22</sup>): Sdp.<sub>11</sub> 143–147°.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S (266.4) Ber. C 54.10 H 9.84 S 12.03 Gef. C 54.12 H 9.98 S 12.28

*Bis-[\beta*-(2,4-dinitro-phenylhydrazono)-äthyl]-sulfid (**15**): Zu einer Lösung von 0.8 g **14** in 25 ccm Äthanol wird eine schwefelsaure Lösung von 2 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin<sup>20</sup> gegeben und nach 24 Stdn. abgesaugt. Ausb. 1.4 g (98%), Schmp. 190°, nach Umkrist. aus Nitrobenzol Schmp. 211–212°.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S (478.4) Ber. C 40.17 H 2.96 N 23.42 S 6.70  
Gef. C 40.39 H 3.08 N 22.93 S 6.91

### C. Umsetzungen C-substituierter Vinyläther mit Thionylchlorid

1. 2,2-Diäthoxy-propylsulfinsäure-äthylester (**20a**): 2.95 g (0.025 Mol) *Thionylchlorid* werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 6.45 g (0.075 Mol) *Äthyl-isopropenyl-äther*<sup>23</sup> in 30 ccm absol. Äther gegeben. Man rührt 12 Stdn. bei –40°, versetzt mit 25 ccm absol. Äthanol und leitet durch die Lösung 2 Stdn. lang *Ammoniak*. Das ausgefallene Ammoniumchlorid wird abgesaugt und das Filtrat destilliert. Ausb. 1.3 g (23%), Sdp.<sub>0.001</sub> 59–60°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4518.

C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S (224.3) Ber. C 48.18 H 8.99 S 14.30 Gef. C 48.46 H 8.67 S 14.76

2. 2,2-Diäthoxy-1,1-dimethyl-äthylsulfinsäure-äthylester (**20b**): Zu 15.0 g (0.15 Mol) *Äthyl-isobutenyl-äther*<sup>24</sup> in 25 ccm absol. Äther werden 8.9 g (0.075 Mol) *Thionylchlorid*, gelöst in 75 ccm absol. Äther, getropft. Unter Rückfluß wird 5 Stdn. gerührt und anschließend mit einer *Natriumäthylat*-Lösung (3.45 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol) versetzt, weitere 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, Natriumchlorid abgesaugt und das Filtrat destilliert. Ausb. 12.8 g (72%), Sdp.<sub>0.001</sub> 55–56°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4440.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S (238.4) Ber. C 50.37 H 9.31 S 13.46 Gef. C 50.13 H 9.39 S 13.19

3. 1-Äthyl-2,2-diäthoxy-äthylsulfinsäure-äthylester (**20c**): 2.97 g (0.025 Mol) *Thionylchlorid* in 10 ccm absol. Äther werden zur Lösung von 7.5 g (0.075 Mol) *Äthyl-[buten-(1)-yl]-äther*<sup>24</sup> in 20 ccm absol. Äther getropft, 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend 4.6 g *Äthanol* zugegeben und 2 Stdn. lang *Ammoniak* durchgeleitet. Vom ausgefallenen Ammoniumchlorid wird abgesaugt und die Lösung destilliert. Ausb. 1.1 g (18%), Sdp.<sub>0.005</sub> 70–72°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4492.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S (238.2) Ber. C 50.37 H 9.31 S 13.46 Gef. C 50.36 H 9.18 S 13.20

<sup>22</sup> E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1070 (1909).

<sup>23</sup> M. L. Sherril und G. F. Walter, J. Amer. chem. Soc. **58**, 744 (1936).

<sup>24</sup> M. G. Voronkov, J. allg. Chem. (russ.) **20**, 2131 (1950), C. A. **46**, 11097d (1952).