

Doppelmetallierung von Benzyl- und Allylmercaptanen; das Thiobenzaldehyd- und Thioacrolein-Dianion^{1,2)}

Karl-Heinz Geiß, Dieter Seebach* und Bernhard Seuring

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 29. Juli 1976

Thiocarbonyl-Dianionen lassen sich quantitativ durch doppelte Deprotonierung aus Benzyl- ($\rightarrow 2$), Allyl- ($\rightarrow 12$) und 2-Methylallylmercaptan ($\rightarrow 15$) erzeugen. Die neuen Nucleophile setzen sich mit Alkylhalogeniden, Epoxiden und Carbonylverbindungen in guten Ausbeuten zu Produkten vom Typ 3, 13/14 bzw. 16/17 um. Die doppelt metallierten Allylmercaptane reagieren mit allen bisher getesteten Elektrophilen bevorzugt in γ -Stellung (60/40–90/10 für γ/α) zu *cis*-Vinylsulfiden 13 und 16, die in guten Ausbeuten in schwefelfreie Propionaldehydderivate 22–26 übergeführt werden konnten. 12 entspricht damit synthetisch dem nicht direkt zugänglichen 3-Lithio-propionaldehyd (18', Homo-enolat).

Double Metallation of Benzyl- and Allylmercaptanes; the Thiobenzaldehyde and Thioacrolein Dianions^{1,2)}

Double deprotonation of benzyl, allyl and 2-methylallyl mercaptane furnishes thiocarbonyl dianions 2, 12, and 15, respectively. The novel nucleophiles react with alkyl halides, epoxides, and carbonyl derivatives to give good yields of products of type 3, 13/14, and 16/17, respectively. The doubly lithiated allyl mercaptanes are preferentially attacked by all of the employed electrophiles in the γ -position (60/40–90/10 γ/α -ratio) to lead to *cis*-vinyl sulfides 13 and 16. These can be converted into sulfur-free propanal derivatives 22–26 in high yields. 12 resembles synthetically the otherwise not available 3-lithiopropionaldehyde (18', homo-enolate).

Normalerweise werden Carbonylverbindungen und ihre Analogen A von Nucleophilen am Kohlenstoffatom angegriffen, wobei sich Addukte A' bilden. Eine Umpolung³⁾ dieser Reaktivität würde bedeuten, daß sich ein Elektrophil an das Carbonyl-C-Atom addiert oder ein Nucleophil an das Heteroatom X. Eine klassische Methode, um dies zu bewirken, ist die Reduktion der Carbonylverbindung auf die Stufe des Ketyls B, das zu B' reagieren kann. Derartige Umsetzungen verlaufen meist nicht sehr einheitlich⁴⁾. Bei nicht enolisierbaren Thiocarbonylverbindungen beobachtet man andererseits die Addition von Magnesium- und Lithiumorganen an den Schwefel gemäß $C \rightarrow C'$ ⁵⁾. Um radikalische Komplikationen, wie sie in B $\rightarrow B'$ auftreten, zu vermeiden, wäre es

¹⁾ Aus der Dissertation von K.-H. Geiß, Univ. Gießen 1975, und der Diplomarbeit von B. Seuring, Univ. Gießen 1974.

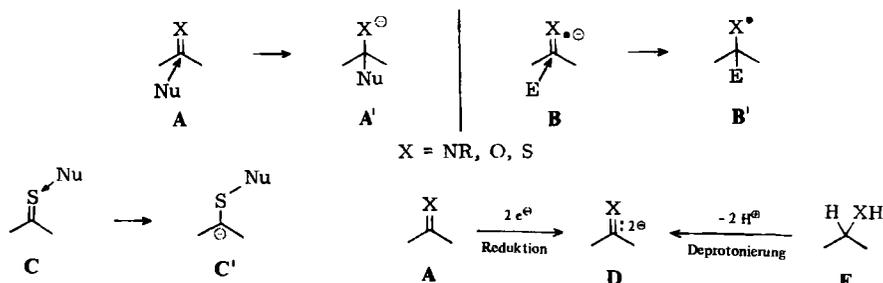
²⁾ Vorläufige Mittel.: D. Seebach und K.-H. Geiß, *Angew. Chem.* **86**, 202 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 202 (1974); K.-H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter und D. Seebach, *Angew. Chem.* **86**, 484 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 479 (1974).

³⁾ D. Seebach und M. Kolb, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 687.

⁴⁾ J. F. Garst und C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1520 (1976); C. G. Screttas und D. G. Georgiou, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 417.

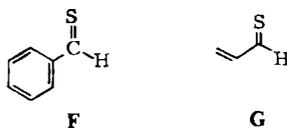
⁵⁾ D. Seebach, *Chem. Ber.* **105**, 487 (1972); P. Beak und J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 597 (1972); P. Beak, J. Yamamoto und C. J. Upton, *J. Org. Chem.* **40**, 3052 (1975); M. Dagonneau und J. Vialle, *Tetrahedron* **30**, 3119 (1974); *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1434; L. Leger und M. Saquet, ebenda **1975**, 657; E. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3562 (1974); A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama und S. Oka, *Chem. Lett.* **1975**, 983.

schön, wenn man Ketyl-Dianionen **D** allgemein erzeugen könnte. Dies ist prinzipiell durch Alkalimetall- oder elektrochemische Reduktion der Carbonylvorläufer **A** möglich. Weil die Redoxpotentiale zu hoch liegen^{6a)} und/oder der durchlaufene Ketyl-Anionradikal-Vorläufer **B** schon Folgereaktionen eingeht, bevor er zu **D** weiter reduziert wird, gibt es jedoch nur wenige Beispiele, in denen zudem anionstabilisierende Gruppen an das Carbonylsystem gebunden sein müssen. So wurden z. B. Benzophenon⁶⁾, Benzalanilid⁷⁾ und Benzophenon-anilid⁷⁾, sowie Thiobenzophenon⁸⁾ mit Alkalimetallen zu Dianionen **D**, X = O, NR, S reduziert.



Eine ganz andere Möglichkeit, zu Spezies **D** zu kommen, besteht in der doppelten Deprotonierung von hydrierten Vorläufern **E** der Carbonylssysteme **A**. Ein erster Hinweis auf einen derartigen Prozeß findet sich wiederum mit einem anionstabilisierend substituierten Vertreter **E**, nämlich Benzhydrol⁹⁾. Daneben gibt es ein mit normaler Laboratoriumsausüstung nicht nachvollziehbares, in einem Patent beschriebenes Verfahren¹⁰⁾, das auch mit aliphatischen Alkoholen **E**, X = O, funktionieren soll.

Im Vertrauen in die anionstabilisierende Kraft von RS-Substituenten versuchten wir vor vier Jahren Mercaptane **E**, X = S, in Thiocarbonyldianionen **D**, X = S, zu überführen. Wir beschreiben im folgenden diese Reaktion für Benzyl- und Allylmercaptane – andere primäre und sekundäre Mercaptane konnten wir bisher nicht doppelt deprotonieren.



Es ist interessant festzustellen, daß in diesen beiden Fällen eine reduktive Erzeugung wohl nicht möglich wäre, weil Thiobenzaldehyd (**F**) und Thioacrolein (**G**) nach neueren Untersuchungen nur bis 110 K bzw. 77 K stabil sind¹¹⁾.

^{6a)} J. W. Stinnett, M. M. Vora und N. L. Holy, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3821, und dort zit. Lit. –

^{6b)} W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 473 (1914); P. J. Hamrick jr. und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 493 (1959); S. Selman und J. F. Eastham, *J. Org. Chem.* **30**, 3804 (1965); W. S. Murphy und D. J. Buckley, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2975.

⁷⁾ J. G. Smith, I. Ho und G. E. F. Simpson, *J. Org. Chem.* **40**, 495 (1975), und dort zit. Lit.

⁸⁾ Y. Minoura und S. Tsuboi, *J. Org. Chem.* **37**, 2064 (1972).

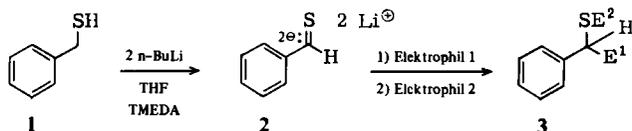
⁹⁾ C. B. Wooster, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1388 (1928); vgl. auch die Doppelmetallierung von Benzhydrolamin: M. L. Aleksandrova und D. V. Ioffe, *Zh. Org. Khim.* **10**, 2580 (1974) [*C. A.* **82**, 72593 m (1975)].

¹⁰⁾ *Ethyl Corporation, New York* (Erf. D. O. DePree und J. D. Johnston), US-Pat. 3239568 (9. Aug. 1960) [*C. A.* **64**, 15921 e (1966)]. – Hier wird die doppelte Deprotonierung von Alkoholen zu **D** in einer heizbaren (50–200°C), evakuierbaren Kugelmühle (Korngröße < 100 µm) mit Alkalimetallen, Alkalimetallamiden oder -hydriden in Gegenwart von NaCl beschrieben.

¹¹⁾ H. G. Giles, R. A. Marty und P. de Mayo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 409; *Can. J. Chem.* **54**, 537 (1976).

A. Doppelte Deprotonierung von Benzylmercaptan

Gibt man zu einer in einem Eisbad gerührten Lösung von Benzylmercaptan (**1**) in THF 2.1 Äquivalente *n*-Butyllithium, so bildet sich eine orangerote Suspension^{1,2)}, die nach 2 h (bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart von einem Äquivalent *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)) oder nach 4 h (ohne TMEDA) auf -80°C abgekühlt und mit zwei Äquivalenten Methyljodid versetzt wurde. Man isoliert 76% Dimethylderivat **3a**. Daraus kann man schließen, daß die Metallierung von **1** zum Dilithiumderivat **2** geführt hat. Ähnlich erhält man mit *n*-Heptyliodid, Isobutylenoxid und Trimethylchlor-silan die Produkte **3b, c** bzw. **d**.



	E ¹	E ²		E ¹	E ²
3a	CH ₃	CH ₃	3l		CH ₃
b	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	m		CH ₃
c	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂	n		CH ₃
d	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	o		CH ₃
e		H	p	C ₆ H ₅ CH(OH)	CH ₃
f	C ₆ H ₅ CH(OH)	H	q	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)	CH ₃
g	(CH ₃) ₃ Si	H	r	-[CH ₂] ₃ -	
h	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	s	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -	
i	H ₂ C=CHCH ₂	CH ₃	t	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃
j	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂	H ₂ C=CHCH ₂	u	CH ₃ S	C ₆ H ₅ CH ₂
k	<i>n</i> -C ₄ H ₉ CH(OH)	CH ₃			

Um sicherzustellen, daß nicht einfach das Lithium-benzylmercaptid vorgelegen hat, welches mit zugegebenem Elektrophil am Schwefel reagiert, von überschüssigem Butyllithium in der Benzylstellung metalliert und auf diesem Wege in **3a–d** übergeführt wurde, gaben wir darauf nur ein mol Elektrophil (Cyclohexanon, Benzaldehyd, Trimethylchlor-silan) zu und arbeiteten auf. Wir erhielten so die Produkte **3e–g** in guten Ausbeuten. Das heißt, daß das zuerst addierte Elektrophil sich mit dem Kohlenstoff verbindet und damit, daß das Dilithiumderivat **2** vorgelegen hat.

Dies geht auch aus folgenden Beobachtungen hervor: a) Neben den Produkten **3a, i** und **q** (s. u.) isoliert man aus dem Rückstand der Destillationen das Dimere **4**; b) Methyljodid erzeugt bei 0°C ca. 35% **4**; c) mit Cadmiumiodid entsteht ein Niederschlag von Cad-

^{1,2)} Mischungen, die man durch Vereinigen von Benzylmercaptan mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Hexan oder Toluol erhalten hatte, wurden als anionische Polymerisationskatalysatoren eingesetzt: *Phillips Petroleum Co.* (Erf. *W. J. Trepka*), Belg. Pat. 663 321 (3. Nov. 1965) [C. A. 65, 4079f. (1966)]; US-Pat. 3 324 099 (24. März 1965) [C. A. 67, 65 236j (1967)]. Vgl. auch *T. J. Wallace, H. Pobiner, J. E. Hofmann* und *A. Schriesheim*, *J. Chem. Soc.* 1965, 1271.

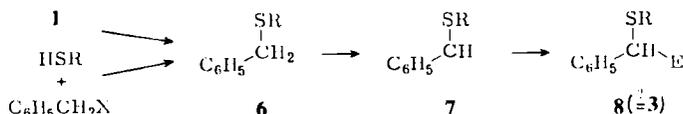
miummetall in der Lösung, und die anschließende Methylierung mit Methyljodid führt zur Isolierung von 90% **4**; d) bewahrt man die THF-Suspension von **2** zwei Wochen im Kühlschrank auf, kühlt auf -80°C und versetzt mit Methyljodid, so isoliert man neben **3a** und Benzylmethylsulfid ca. 20% des durch Etherspaltung von THF entstandenen Alkohols **5**. Diese Befunde beweisen, daß wir es mit dem sehr scharfen Reduktionsmittel und etherspaltenden Reagenz **2** zu tun haben.



Wenn man zwei verschiedene Alkylgruppen an die zwei nucleophilen Zentren bringen will, Produkte **3h–i**, empfiehlt sich aus den im vorigen Abschnitt genannten Gründen für den ersten Schritt der Einsatz weniger reaktiver Alkylierungsmittel (Chloride und Epoxide statt Bromiden und Iodiden). Aufeinanderfolgende Zugabe von Carbonylverbindung und Methyljodid liefert ohne Schwierigkeiten die Produkte **3k–q**. Mit 1,3-Dibrompropan und Epichlorhydrin erhält man die Cyclen **3r** und **s**. Schließlich können wir auch Heteroatome mit dem C-Atom von **2** verknüpfen, siehe **3d, g, t** und **3u** (unsymmetrisch substituiertes Thioacetal). Wie man aus Tab. 3 im experimentellen Teil ersieht, erhält man alle Produkte **3** in hohen Ausbeuten; selbst die sterisch behinderte Carbonylgruppe des Camphers reagiert zu 34% unter Addition (\rightarrow **3n**).

B. Diskussion der synthetischen Bedeutung von **2**

Es erhebt sich die Frage, ob **2** außer ungewöhnlicher Struktur und Herkunft auch präparative Bedeutung besitzt, und ob man nicht Produkte vom Typ **3** ökonomischer dadurch herstellen kann, daß man Benzylmercaptan mit einer „billigeren“ Base am Schwefel zu **6** alkyliert oder **6** aus Mercaptan und Benzylhalogenid herstellt, mit einem mol *n*-Butyllithium zu **7** metalliert und daraus Produkte **8** synthetisiert. Hierzu ist zu sagen, daß bisher noch nicht sehr viele Verbindungen vom Typ **6** metalliert wurden¹³⁾, so daß ein Vergleich der Nucleophilie von **2** mit **7** nicht möglich ist. Weiterhin ist ersichtlich, daß viele der Gruppen E^2 (R in **6**) in unseren Produkten **3** nicht mit einer Metallierung vereinbar wären (z. B. **3j**^{13b)}, **3r** und **s**).

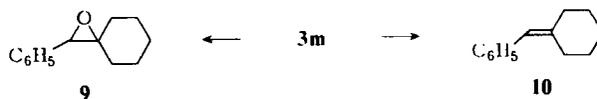


Die möglichen Umwandlungen der Produkte **3** in schwefelfreie Verbindungen sind nahelegend. Wir haben bisher lediglich **3m** durch Methylierung am Schwefel und Umsetzung mit Base¹⁴⁾ in das Epoxid **9** (86%) und mit TiCl_4/Zn ¹⁵⁾ in das Olefin **10** (86%) übergeführt.

¹³⁾ ^{13a)} **7**, R = C_6H_5 : C. A. Kingsbury, J. Org. Chem. **37**, 102 (1972); **7**, R = C_6H_5 oder 2-Pyridyl: T. Mukaiyama, S. Yamamoto und M. Shiono, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2244 (1972); **7**, R = C_6H_5 , 2-Pyridyl-, 2-Thiazolyl-, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}-$: C. R. Johnson, A. Nakanishi, N. Nakanishi und K. Tanaka, Tetrahedron Lett. **1975**, 2865. — ^{13b)} **7**, R = Allyl: J. F. Biellmann und J. B. Ducep, ebenda **1971**, 33; V. Rautenstrauch, Helv. Chim. Acta **54**, 739 (1971).

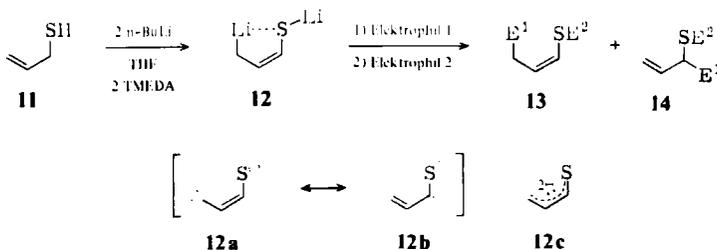
¹⁴⁾ J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger und R. M. Coates, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3429 (1973).

¹⁵⁾ S. Song, M. Shiono und T. Mukaiyama, Chem. Lett. **1974**, 1161.

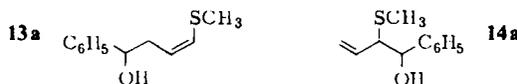


C. Doppelte Deprotonierung von Allylmercaptanen und Umsetzung mit Elektrophilen

Die CH-Acidität von Lithium-allylmercaptid ist offensichtlich geringer als die des Lithium-benzylmercaptids: Zur Erzeugung von Lösungen des Dilithiumderivates **12**¹⁶⁾ aus **11** sind unter ähnlichen Bedingungen doppelte Metallierungszeiten nötig. Die Lösungen von **12** sind bei 0°C gelborange, bei -80°C zitronengelb. **12** ist in THF wesentlich



besser löslich als **2**. Die Umsetzung mit Elektrophilen verläuft auch hier stets so, daß das zuerst zugegebene Elektrophil an einem Kohlenstoffatom des 1-Thiabutadien-Dianion-Systems **12c** angreift. Es entstehen Gemische der Produkte **13** (γ -Angriff) und **14** (α -Angriff). **13** fällt immer stereoselektiv als *cis*-Isomeres (>97%) an¹⁷⁾. So liefert die Reaktion mit Benzaldehyd und Methyljodid die beiden Isomeren **13a** und **14a**. Das Verhältnis, in dem sich die beiden bilden, hängt deutlich von den Reaktionsbedingungen ab. Die Lösung von 5.0 mmol **12** in 14 ml THF, 7 ml Hexan und 1.6 ml (= 10 mmol) TMEDA wurde bei



Bedingungen bei der Umsetzung von 12	Temperatur		HMPTA		1 Äquiv. t-But-OK	15% HMPTA + 1 Äquiv. t-But-OK	Pentan
	0°C	-100°C	15%	50%			
13a/14a	63/37	67/33	76/24	81/19	75/25	83/17	55/45

verschiedenen Temperaturen sowie nach Zusatz von HMPTA, Kalium-*tert*-butoxid oder beiden bei -80°C mit Benzaldehyd versetzt; in einem Versuch wurden auch die Lösungs-

¹⁶⁾ Nach Erscheinen unserer Kurzmitteilung²⁾ veröffentlichten auch J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser [Helv. Chim. Acta 57, 2261 (1974)] die Erzeugung von **12** (mit n-BuLi/TMEDA) und eine Umsetzung mit Allylbromid.

¹⁷⁾ Vgl. auch die *syn*-Stereospezifität von doppelt deprotonierten Oximen: M. E. Jung, P. A. Blair und J. A. Lowe, Tetrahedron Lett. 1976, 1439, und die *cis*-Konfiguration der γ -Addukte (= Enol-ether) metallierter Allylether: D. A. Evans, G. C. Andrews und B. Buckwalter, J. Am. Chem. Soc. 96, 5560 (1974); W. C. Still und T. L. MacDonald, ebenda 96, 5561 (1974); s. a. R. C. Bingham, ebenda 98, 535 (1976).

Tab. 1. Reaktionen des doppelt deprotonierten Allylmercaptans **12** mit Elektrophilen in THF bei -80°C in Gegenwart von zwei Äquivalenten TMEDA und von verschiedenen Zusätzen

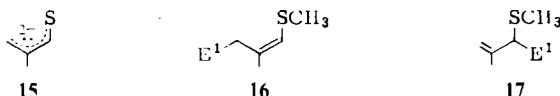
Elektrophil 1	Elektrophil 2	ohne Zusätze		30% HMPTA		1 Äquiv. t-But-OK + 12% HMPTA		$^1\text{H-NMR-Spektrum}$	
		13/14	Ausb. ^{a)} [%]	13/14	Ausb. ^{a)} [%]	13/14	Ausb. ^{a)} [%]	δ [ppm]	SCH ₃ od. SCH ₂ C ₆ H ₅
H ⁺ (CH ₃ OH)	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	84/16	90	81/19	86	92/8	85	3.72	3.47
n-C ₈ H ₁₇ Cl	CH ₃ I od. n-C ₈ H ₁₇ Cl	73/27	81			88/12 ^{b)}	80	2.18	1.90
n-C ₆ H ₁₃ Br	CH ₃ I	64/36 ^{c)}	80					2.17	1.87
i-C ₃ H ₇ Cl	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	59/41	85	22/78 ^{c)}	82	35/65 ^{c)}	50	3.70	3.50
(CH ₃) ₂ C(=O)CH ₂	CH ₃ I od. (CH ₃) ₂ C(=O)CH ₂	64/36	60	76/24	45	86/14	60	2.20	1.92
	CH ₃ I	72/28 ^{c)}	73	52/48	80	80/20 ^{c)}	35	2.14	1.90
(C ₆ H ₅) ₂ C=O	CH ₃ I	77/23	88			90/10 ^{c)}	76	2.04	1.81
(CH ₃) ₃ SiCl	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	79/21	89	82/18	80			3.77	3.60

^{a)} Gesamtausbeute **13** + **14**, NMR-spektroskop. bestimmt.

^{b)} 1 Äquiv. t-But-OK + 30% HMPTA.

^{c)} T = -100°C .

13 aus den Umsetzungen des doppelt deprotonierten Allylmercaptans mit 65–90% Regioselektivität zu erhalten und zu isolieren. Für die Synthese von reinen α -Produkten 14 mit $E^1 = RR'(OH)$ aus 12 und Carbonylverbindungen steht ein modifiziertes Reagenz (Mg^{2+} statt $2Li^+$) zur Verfügung²²⁾.



Tab. 2. Umsetzungen des doppelt deprotonierten 2-Methylallylmercaptans (15) mit Elektrophilen (THF, 2 Äquiv. TMEDA, $-80^\circ C$)

Produkte 16, 17	E^1	ohne Zusätze		1 Äquiv. <i>t</i> -But-OK +15% HMPTA	
		16/17	Gesamtausb. ^{a)} [%]	16/17	Gesamtausb. ^{a)} [%]
a	$n-C_8H_{17}$	47/53	80	69/31	68
b	$C_2H_5CH(OH)$	54/46	80		
c		66/34	80		
d	$C_6H_5CH(OH)$	49/51	95	73/27	80
e	$(C_6H_5)_2C(OH)$	61/39	90	82/18 ^{b)}	75

^{a)} NMR-spektroskopisch bestimmt.

^{b)} 30% HMPTA, jedoch ohne *t*-But-OK.

Andere Allylmercaptane lassen sich ebenfalls zweifach deprotonieren. 2-Methylallylmercaptan ergibt dabei 15, welches mit Alkylhalogenid und Carbonylverbindungen wiederum an den γ - und α -Kohlenstoffatomen reagiert. Anschließende Methylierung des Mercaptans führt zu Gemischen aus 16 und 17. Die γ/α -Verhältnisse liegen ohne und mit Zusätzen etwas niedriger als bei 12²³⁾, die chemischen Ausbeuten sind ähnlich hoch (s. Tab. 2).

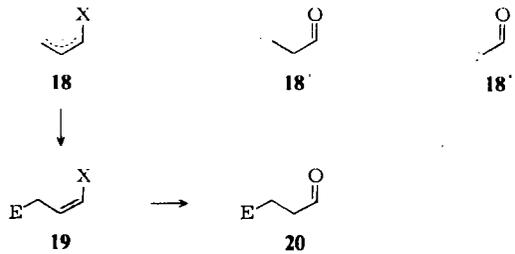
D. Zum Problem der E^3 -Bausteine für Synthesen, Verwendung von 12

Die γ -Addukte 13 und 16 sind von besonderem synthetischem Interesse. Ganz allgemein ist nämlich ein in 3-Stellung reagierendes 1-heterosubstituiertes Allyl-Anion 18 (\rightarrow 19 \rightarrow 20) einem Homoenolat-Anion 18' äquivalent. Dieses ist als solches natürlich nicht zugänglich²⁴⁾, denn normalerweise zeigen Carbonylverbindungen E^2 -Reaktivität (18'').

²²⁾ D. Seebach, K.-H. Geiß und M. Pohmakotr, *Angew. Chem.* **88**, 449 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 437 (1976).

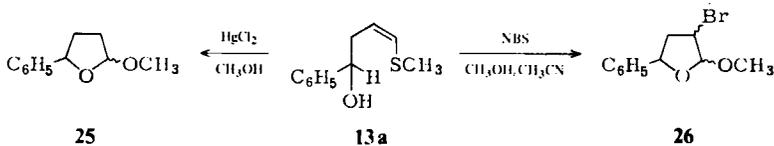
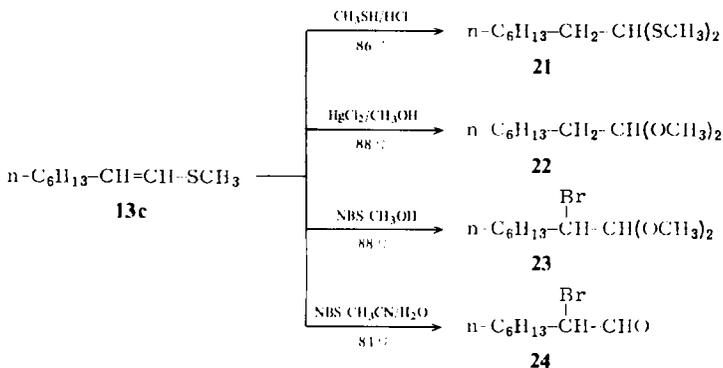
²³⁾ Um zu sehen, ob die γ/α -Verhältnisse bei Addition von Carbonylverbindungen an Dilithiumderivate wie 12 und 15 aus kinetischer oder thermodynamischer Steuerung resultieren, erhitzten wir die Lösung des Adduktes von Cyclopentanon an 15 vor Zugabe von Methyljodid 24 h unter Rückfluß. Dies änderte nichts am γ/α -Verhältnis im anschließend isolierten 16c/17c-Gemisches.

²⁴⁾ Vgl. „Homoenolatisierung“ unter Ringschluß oder Isomerisierung: A. Nickon, J. L. Lambert, J. E. Oliver, D. F. Covey und J. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2593 (1976), und darin zit. Lit.



In den letzten Jahren fand förmlich ein „run“ auf Reagenzien mit dieser Art der Umpolung statt²⁵⁾. Von den Propanal-Homoenolat-Anion-Äquivalenten sind bisher die hier beschriebenen Dilithiumderivate diejenigen mit der zuverlässigsten γ -Präferenz bei Umsetzungen von Carbonyl- und Alkylierungselektrophilen.

Am Beispiel der Produkte **13a** und **c** haben wir gezeigt, daß man leicht zu Carbonylverbindungen (vgl. **20**) oder deren Acetalen gelangen kann. Da es für die Hydrolyse von Thioacetalen viele gut ausgearbeitete Methoden gibt^{25b)}, suchten wir zunächst nach einem einfachen Weg zur Umwandlung von **13c** in **21**. Dies ist durch säurekatalysierte Methylmercaptan-Addition (86%)²⁶⁾ möglich. Die Überführung in das Acetal **22** gelingt glatt



²⁵⁾ Bis Anfang 1976 vollständige Sammlungen der Arbeiten auf diesem Gebiet sind in folgenden beiden Übersichten zitiert: ^{25a)} D. Seebach und K.-H. Geiß, in D. Seyferth, *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, S. 1–92, J. of Organomet. Chem. Library 1, Elsevier, Amsterdam 1976. — ^{25b)} B.-Th. Gröbel und D. Seebach, Umpolung of the Reactivity of Carbonyl Compounds through Sulfur-Containing Reagents, *Synthesis* 1977, im Druck, s. a. Lit.¹⁷⁾.

²⁶⁾ Nach diesem Vorschlag²⁾ haben inzwischen A. J. Mura, G. Majetich, P. A. Grieco und T. Cohen (*Tetrahedron Lett.* 1975, 4437) eine Reihe von Vinylthioethern über die Dithioacetale hydrolysiert.

mit Quecksilberchlorid in Methanol (88%)²⁷⁾, während mit NBS in Methanol in ebenso hoher Ausbeute das α -Bromacetal **23**²⁸⁾ entsteht. Das zuletzt genannte Reagenz überführt **13c** in wäßrigem Acetonitril in 2-Bromoctanal (**24**, 81%). Aus dem Hydroxyvinylthioether **13a** erhält man wie erwartet bei der Quecksilbersolvolyse in Methanol das cyclische Acetal **25**, bei der NBS-Reaktion das α -Bromacetal **26** (81 bzw. 52%).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Kronenberger, Frau B. Reinshagen, Frau E. Sauerwein, Herrn W. Kreiling und Herrn A. Schöнке danken wir für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen und osmometrischen Mol.-Massebestimmungen.

Experimenteller Teil

Die Reinigung von Lösungsmitteln, der allgemeine Reaktionsaufbau zur Durchführung der Metallierungen und die Geräte zur Aufnahme der Spektren siehe z. B. Lit.²⁹⁾. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurde ca. 2 h bei 85°C unter vermindertem Druck über LiAlH₄ unter Rückfluß gekocht und nach der Destillation (Sdp. 72°C/150 Torr) in einer mit einer Serumkappe verschlossenen Flasche über Molekularsieb aufbewahrt.

Alle Versuche mit Mercaptanen sowie die Aufarbeitungen der Reaktionslösungen wurden in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt. Alle Geräte, die mit Mercaptanen verunreinigt waren, wurden mit konz. Salpetersäure oder alkalischer Kaliumpermanganatlösung behandelt und nach 1 bzw. 12 h wie üblich gereinigt.

1. Reinigung und Herstellung der Mercaptane

Benzylmercaptan (Phenylmethanthiol) (**1**) (Fa. Fluka) wurde durch Vakuumdestillation (Sdp. 76°C/10 Torr) gereinigt. — Das polymerisationsfreudige *Allylmercaptan (2-Propen-1-thiol)* wurde durch Überkondensieren aus einem Rundkolben (+20°C) in ein Schlenk-Rohr (-80°C) bei 20 Torr von Oligomeren befreit. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, SH); 3.02 (dt, *J* = 1 und 7 Hz, CH₂); 4.7–5.1 (m, 2H); 5.4–6.1 ppm (m, 1H). — *2-Methyl-2-propen-1-thiol*: Die Synthese von reinem 2-Methylallylmercaptan gelang durch Spaltung des Trithiokohlensäurebis(2-methylallylesters) mit 1,2-Diaminoethan³⁰⁾.

Trithiokohlensäure-bis(2-methylallylester): Mit 72% Ausb. aus Natriumtrithiocarbonatlösung und 2-Methylallylchlorid³¹⁾. Sdp. 105°C/0.05 Torr; n_D^{20} = 1.6115. — IR (Film): 3080 (R₂C=CH₂), 1647 (C=C), 1068 (C=S), 895 (R₂C=CH₂) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.75 (d, *J* = 1.5 Hz, CH₃), 3.94 (s, CH₂S), 4.77 (mc, 2H), 4.87 ppm (mc, 2H).



²⁷⁾ Vgl. die quantitative Bestimmung von Vinylsulfiden mit HgCl₂/C₂H₅OH: M. F. Shostakovskii und E. N. Prilezhaeva, Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel Khim. Nauk **1954**, 517 [C. A. **49**, 9483a (1955)]; M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva und N. I. Uvarova, ebenda **1954**, 526 [C. A. **49**, 9483e (1955)]; ebenda **1955**, 906 [C. A. **50**, 9278e (1956)].

²⁸⁾ Vgl. die Reaktion von Enolethern mit NBS zu α -Bromacetalen [E. M. Gaydou, Tetrahedron Lett. **1972**, 4055] und zu α -Bromketonen [J. Hooz und J. N. Bridson, Can. J. Chem. **50**, 2387 (1972)]. Nach dieser Methode können aus Ketenthioacetalen α -Bromester hergestellt werden: B.-Th. Gröbel, R. Bürstinghaus und D. Seebach, Synthesis **1976**, 121.

²⁹⁾ D. Seebach und D. Enders, Chem. Ber. **108**, 1293 (1975).

³⁰⁾ Vgl. die Spaltung von Kohlensäurederivaten mit 2-Aminoethanol: T. Taguchi, Y. Kiyoshima, O. Komori und M. Mori, Tetrahedron Lett. **1969**, 3631, und die Spaltung von Xanthogensäureestern mit einem Überschuß 1,2-Diaminoethan: K. Mori und Y. Nakamura, J. Org. Chem. **34**, 4170 (1969).

³¹⁾ D. J. Martin und C. C. Greco, J. Org. Chem. **33**, 1275 (1968); Dr. Spiess GmbH (F. W. Krockow), Belg. Pat. 668 463 (16. Dez. 1965) [C. A. **65**, 5418h (1966)].

2-Methyl-2-propen-1-thiol: In einem 100-ml-Rundkolben mit seitlichem Ansatz, der über Quickfit-Verbindungen und ein kurzes U-förmig gebogenes Glasrohr mit einem Schlenckrohr verbunden war, wurden zu 21.8 g (100 mmol) Trithiokohlensäure-bis(2-methylallylester) bei 10°C im Verlauf von 10 min unter heftigem Rühren 6.4 ml (99 mmol) 1,2-Diaminoethan gespritzt. Nach weiteren 10 min wurde das gebildete Thiol bei 20 Torr/30°C Badtemp. in das Schlenckrohr (-80°C) kondensiert. Das NMR-spektroskopisch reine Thiol ist bei -70°C über eine Woche haltbar. -¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz, SH), 1.77 (d, J = 1 Hz, CH₃); 3.00 (d, J = 7 Hz, CH₂), 4.62 (mc, 1 H), 4.77 ppm (mc, 1 H).

2. Erzeugung und Umsetzungen des doppelt deprotonierten Benzylmercaptans 2

A. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Doppelmetallierung von Benzylmercaptan

A. 1. 0.6 ml (5.0 mmol) Benzylmercaptan wurden in 7 ml THF mit 7.0 ml einer 1.58 N n-BuLi-Lösung in Hexan (11.0 mmol) in 4 h bei 0°C doppelt deprotoniert.

A. 2. 0.6 ml (5.0 mmol) Benzylmercaptan wurden in 7 ml THF und 0.8 ml (5.0 mmol) TMEDA mit 7.0 ml 1.58 N n-BuLi-Lösung in Hexan (11.0 mmol) bei 0°C in 2 h doppelt metalliert.

B. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung des Thiobenzaldehyd-Dianions 2 mit Elektrophilen

B. 1. E¹ = E² (→ 3a-d); E¹ - E² = bifunktionelle Elektrophile (→ 3r, s): Die Suspension des Dianions wurde bei -80°C mit 2.2 Äquiv. eines Alkyljodids (→ 3a, b), von Isobutenoxid (→ 3c) oder von Trimethylchlorsilan (→ 3d), bzw. mit 1.1 Äquiv. 1,3-Dibrompropan (→ 3r) oder Epichlorhydrin (→ 3s) umgesetzt. Man ließ die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen und arbeitete auf (s. C).

B. 2. E¹ ≠ E² (→ 3e-q, t): 1.0-1.1 Äquiv. des ersten Elektrophils [n-Butylchlorid (→ 3h), Allylbromid (→ 3i), Isobutenoxid (→ 3j), einer Carbonylverbindung (→ 3e, f, k-q) oder Trimethylchlorsilan (→ 3g, t)] wurden zur -80°C kalten Suspension von 2 in THF gespritzt. Nach dem Aufwärmen über Nacht auf 0-20°C wurde entweder direkt (→ 3e-g) oder nach Zusatz von 1.1 Äquiv. Methyljodid oder Allylbromid (→ 3h-q, t) und weiteren 2-4 h Reaktionszeit aufgearbeitet.

B. 3. E¹ = CH₃S, E² = C₆H₅CH₂ (→ 3u): Während der Zugabe von 1.05 Äquiv. Dimethyldisulfid bei -80°C hellte sich die Farbe der Dianionsuspension auf. Die nach vollständigem Zusatz gelbe, klare Lösung ließ man nach 3 min bei -80°C mit 2.1 Äquiv. Benzylbromid reagieren. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde wie unten beschrieben aufgearbeitet.

Bei der Umsetzung mit Alkyljodiden, Allylbromid, Dimethyldisulfid und mit Carbonylverbindungen entfärbte sich die Lösung bei -80°C, während bei der Reaktion mit n-Butylchlorid, Isobutenoxid und mit Trimethylchlorsilan die typische Dianionfarbe erst bei höheren Temperaturen verschwand.

C. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Aufarbeitung der Reaktionslösungen

C. 1. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte von 2 mit Alkylhalogeniden und mit Dimethyldisulfid (→ 3a, b, h, i, r, u): Die Lösung wurde in ein Pentan/Wasser-Gemisch gegossen. Nach zweimaliger Extraktion der wäßr. Phase mit Pentan wurden die vereinigten organischen Lösungen zweimal mit 7proz. Kalilauge und einmal mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden die Produkte durch Destillation gereinigt.

C. 2. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte von 2 mit Carbonylverbindungen, Epoxiden (3c, e, f, j-q, s) und mit Trimethylchlorsilan, Elektrophil 2 = H⁺ (→ 3g): Die Reaktionslösungen wurden in Pentan/Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure auf pH 6-7 eingestellt. Die wäßr. Phasen wurden noch zweimal mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Lösungen zweimal mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden die Produkte destilliert.

Tab. 3. Reaktionen des doppelt deprotonierten Benzylmercaptans 2 mit Elektrophilen; Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Elementaranalysen sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften^{a)}

Verbindung	Reaktions- bedingungen ^{b)}	Ausb. dest. Prod. [%]	Sdp. ^{c)} [°C/Torr] _{n₂₀}	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Spektrum (CCl ₄) δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)
1-(Methylthio)-1-phenyl- ethan (3a)	A2/B1/C1	76	64–66(2,5 ^{d)} 1.5495 ^{b)}	C ₉ H ₁₂ S (152.3)	Ber. 71.00 7.94 Gef. 71.00 7.91	1.53 (d, J = 8 Hz, CH ₃), 1.80 (s, CH ₃ S), 3.75 (q, J = 8 Hz, CH), 7.25 (mc, arom. H)
1-Heptylthio-1-phenyl- octan (3b)	A1/B1/C1	60	170/0.005	C ₂₁ H ₃₆ S (320.6)	Ber. 78.68 11.32 Gef. 78.89 11.02	0.86 (mc, 6H, CH ₃), 1.23 (mc, 20H), 1.78 (mc, 2H), 2.16 (mc, 2H, SCH ₂), 3.62 (t, J = 7 Hz, CHS), 7.16 (mc, 5 arom. H)
4-(2-Hydroxy-2-methyl- propylthio)-2-methyl-4- phenyl-2-butanol (3c)	A1/B1/C2	64	170/0.4 1.5402	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ S (268.4)	Ber. 67.12 9.01 Gef. 66.68 9.06	1.08 (s, 3H, CH ₃), 1.17 (s, 9H, CH ₃), 2.05 (d, J = 6 Hz, 2H, CH ₂), 2.34 (s, 2H, SCH ₂), 3.04 (br. s, 2H, OH), 4.13 (t, J = 6 Hz, 1H, CHS), 7.3 (mc, 5H)
Phenyl(trimethylsilyl)- (trimethylsilylthio)- methan (3d)	A1/B1/C3	93 ^{e)}	f)			0.03 (s, 9H), 0.10 (s, 9H), 3.13 (s, 1H), 7.15 (mc, 5H)
1-(α-Mercaptobenzyl)- cyclohexanol (3e)	A1/B2/C2	65	140/0.2	C ₁₃ H ₁₈ OS (222.3)	Ber. 70.22 8.16 Gef. 69.79 8.25	0.83–2.17 (m, 10H), 1.73 (d, J = 6 Hz, 1H, SH), 1.93 (s, 1H, OH), 3.86 (d, J = 6 Hz, 1H, CHS), 7.22 (mc, 5 arom. H)
2-Mercapto-1,2-diphenyl- ethanol (3f)	A1/B2/C2	70	145(0.02 ^{g)} 1.6096	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S (230.3)	Ber. 73.01 6.13 Gef. 73.19 6.33	1.61 (d, J = 5 Hz, erythro-SH), 2.08 (d, J = 6 Hz, threo-SH), 2.84 (br. s, OH), 4.08 (mc, CHS), 4.69 (d, J = 7 Hz, CHO, threo); 4.78 (d, J = 8 Hz, CHO, erythro); 7.06 (s, C ₆ H ₅ , threo), 7.18 (s, C ₆ H ₅ , ery- thro); erythro/threo = 3.17 ^{h)}
Phenyl(trimethylsilyl)- methanthiol (3g)	A2/B2/C2	73	45–55(0.1 ⁱ⁾ 1.5413 ^{l)}	C ₁₀ H ₁₆ SSi (196.4)	Ber. 61.16 8.21 Gef. 61.31 8.11	0.04 (s, 9H, CH ₃), 1.63 (d, J = 6.5 Hz, 1H, SH), 3.26 (d, J = 6.5 Hz, 1H, CH), 7.1 (mc, 5 arom. H) ^{j)}
1-Methylthio-1-phenyl- pentan (3h)	A1/B2/C1	75	95/0.5	C ₁₂ H ₁₈ S (194.3)	Ber. 74.16 9.34 Gef. 74.14 9.68	0.87 (mc, 3H, CCH ₃), 1.25 (mc, 4H, CH ₂ CH ₂), 1.73 (s, 3H, SCH ₃), 1.78 (mc, 2H), 3.57 (t, 1H, J = 7.5 Hz, ArCHS), 7.20 (s, 5H)
4-Methylthio-4-phenyl- 1-buten (3i)	A1/B2/C1	55 ^{k)}	70/0.13	C ₁₁ H ₁₄ S (178.3)	Ber. 74.10 7.91 Gef. 74.23 8.15	1.77 (s, 3H, SCH ₃), 2.57 (mc, 2H, CH ₂ C=), 3.67 (t, J = 6 Hz, 1H, CHS), 4.9 (mc, 2H, CH ₂ =), 5.6 (mc, 1H, CH=), 7.25 (mc, 5 arom. H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Reaktionsbedingungen ^{b)}	Ausb. dest. Prod. [%]	Sdp. ^{a)} [°C/Torr] <i>n</i> _D ²⁰	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Spektrum (CCl ₄) δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)
4-Allylthio-2-methyl-4-phenyl-2-butanol (3j)	A1/B2/C2	63	90/0.1	C ₁₄ H ₂₀ OS (236.4)	Ber. 71.14 8.53 Gef. 71.33 8.97	1.07, 1.10 (2s, zusammen 6H, CH ₃), 1.97 (d, J = 7 Hz, 2H, >CCH ₂ C), 2.30 (br. s, 1H, OH), 2.78 (d, J = 7.5 Hz + Feinaufspaltung, 2H, SCH ₂), 3.93 (t, J = 7.7 Hz, 1H, C ₆ H ₅ CH-), 4.93 (mc, 2H, CH ₂ =), 5.7 (mc, 1H, CH=), 7.20 (mc, 5 arom. H)
1-Methylthio-1-phenyl-2-hexanol (3k)	A2/B2/C2	90	110/0.05 1.5358	C ₁₃ H ₂₀ OS (224.4)	Ber. 69.59 8.98 Gef. 69.33 8.97	0.85 (mc, 3H, CH ₃), 1.30 (mc, 6H, [CH ₂] ₃), 1.79 und 1.83 (2s, zusammen 3H, SCH ₃), 2.41 (s, 1H, OH), 3.7 (mc, 2H, CH + CHS), 7.18 (mc, 5H)
1-[α-(Methylthio)benzyl]-cyclopentanol (3l)	A2/B2/C2	72	120/0.9 1.5651	C ₁₃ H ₁₈ OS (222.3)	Ber. 70.22 8.16 Gef. 70.27 8.30	1.7 (mc, 9H), 1.78 (s, 3H, SCH ₃), 3.74 (s, 1H, CHS), 7.30 (mc, 5 arom. H)
1-[α-(Methylthio)benzyl]-cyclohexanol (3m)	A2/B2/C2	85	140/0.1	C ₁₄ H ₂₀ OS (236.4)	Ber. 71.14 8.53 Gef. 70.86 8.68	0.8-2.0 (m, 11H), 1.86 (s, 3H, SCH ₃), 3.96 (s, 1H, CHS), 7.27 (mc, 5 arom. H)
2-[α-(Methylthio)benzyl]-borneol (3n)	A2/B2/C2	34	140/0.03	C ₁₉ H ₂₆ OS (290.5)	Ber. 74.43 9.02 Gef. 74.03 9.14	0.75-2.30 (m), 0.87, 1.05, 1.15 (je s, CH ₃), 1.58 (s, SCH ₃); 0.75-2.30 (17H), 3.80, 3.92 (je s zusammen 1H, CHS, 22/78), 7.27 (m, 5H)
1-[α-(Methylthio)benzyl]-2-cyclohexen-1-ol (3o)	A1/B2/C2	60 ^{b)}	130/0.08	C ₁₄ H ₁₈ OS (234.4)	Ber. 71.75 7.74 Gef. 71.80 8.06	1.27-2.60 (m), 1.80 (s, SCH ₃), 3.63, 3.70 (je s, CHS), 5.77 (mc, vinyl H), 7.23 (mc, arom. H)
2-Methylthio-1,2-diphenylethanol (3p)	A2/B2/C2	82 ^{m)}	155/0.12 1.6025	C ₁₅ H ₁₆ OS (244.4)	Ber. 73.73 6.60 Gef. 73.76 6.79	1.75 und 1.90 (2s, zusammen 3H, SCH ₃ <i>threo/erythro</i>), 2.83 (br. s, 1H, OH), 3.78 (d, J ≈ 8 Hz, CHS), 4.72 (d, J ≈ 8 Hz, 1H, CHO), 7.07 (mc, 10 arom. H) ⁿ⁾
2-Methylthio-1,1,2-triphenylethanol (3q)	A2/B2/C2	48 ^{o)}	Schmp. 109.4 -110.4 (Pentan/ Methanol)	C ₂₁ H ₂₀ OS (320.4)	Ber. 78.71 6.29 Gef. 78.87 6.25	1.67 (s, 3H, SCH ₃), 3.25 (s, 1H, CHS), 4.83 (s, 1H, OH), 7.3 (mc, 15 arom. H)
2-Phenyltetrahydrothiophen (3r)	A1/B1/C1	67	80/2 ^{p)} 1.5839 ^{p)}	C ₁₀ H ₁₂ S (164.3)	Ber. 73.12 7.36 Gef. 73.03 7.71	2.05 und 2.25 (mc, je 2H, CCH ₂ CH ₂ C), 3.13 (mc, 2H, SCH ₂), 4.43 (dd, 1H), 7.25 (mc, 5H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Reaktionsbedingungen ^{b)}	Ausb. dest. Prod. [%]	Sdp. ^{c)} [°C/Torr] n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Spektrum (CCl ₄) δ [ppm] (Multiplizität, Zuordnung)
5-Phenyltetrahydrothio-phen-3-ol (3s)	A1/B1/C2	44	130/0.5 1.6004	C ₁₀ H ₁₂ OS (180.3)	Ber. 66.63 6.71 Gef. 66.26 6.66	1.94 (mc, 1H), 2.42 (mc, 1H), 3.1 (mc, 2H), 3.52 (s, 1H), 4.5 (mc, 2H), 7.2 (mc, 5H)
(Methylthio)phenyl(tri-methylsilyl)methan (3t)	A1/B2/C3	62	80/0.2 1.5313 ^{q)}	C ₁₁ H ₁₈ SSi (210.4)	Ber. 62.79 8.62 Gef. 63.10 9.07	0.02 (s, 9H, CH ₃ Si), 1.82 (s, 3H, SCH ₃), 3.07 (s, 1H, CH), 7.13 (mc, 5 arom. H) ^{r)}
(Benzylthio)methylthio-phenylmethan (3u)	A2/B3/C1	73	140/0.3 1.6195	C ₁₄ H ₁₆ S ₂ (260.4)	Ber. 69.18 6.19 Gef. 69.34 6.24	1.92 (s, 3H, SCH ₃), 3.54 und 3.76 (2d, AB-System, $J_{AB} = 13$ Hz, CH ₂ S), 4.39 (s, 1H, CHS ₂), 7.1 (mc, 10H, arom. H)

^{a)} IR-Spektrum (Film): OH in 3c, e, f, j, k, l, m, o, p, s 3400–3490, in 3n, q 3550; CH=CH₂ in 3i: 3080, 1640, 995, 915 cm⁻¹, in 3j: 3080, 1630, 990, 915; –CH=CH– in 3o: 1640, 705; SH in 3e–g: 2540–2560; C–Si(CH₃)₃ in 3d, g, t: 1255–1260 cm⁻¹. – ^{b)} Allgemeine Arbeitsvorschrift für Doppelmetallierung/Umsetzung mit Elektrophilen/Aufarbeitung siehe Exp. Teil, Abschnitt 2. – ^{c)} Ölbadtemp. bei Kurzwegedestillation. – ^{d)} Lit. ³²⁾ Sdp. 70°C/4 Torr, $n_D^{20} = 1.5497$. – ^{e)} NMR-spektroskopisch bestimmt. – ^{f)} Substanz zersetzte sich bei der Destillation. – ^{g)} Lit. ³³⁾ Sdp. 153°C/0.04 Torr. – ^{h)} Zuordnung durch Vergleich mit den bekannten NMR-Spektren der Diastereomeren ³⁴⁾. – ⁱ⁾ Lit. ³⁵⁾ Sdp. 79°C/0.135 Torr, $n_D^{20} = 1.5393$. – ^{j)} Lit. ³⁵⁾ ¹H-NMR (CCl₄, C₆H₁₂): $\delta = 0.04$ (s, 9H), 1.62 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 3.27 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 7.14 ppm (s, 5H). – ^{k)} Außerdem wurden 24% 4 isoliert. – ^{l)} Außerdem bildeten sich 15% des 1,4-Adduktes 3-[α -(Methylthio)benzyl]cyclohexanon. ¹H-NMR $\delta = 1.27$ –2.60 (m), 1.80 (s, SCH₃), 3.65 (d, CHS), 7.23 ppm (mc, arom. H); IR (Film): 1705 cm⁻¹ (C=O). – ^{m)} *erythro/threo* = 3/7, vgl. ^{b)}. – ⁿ⁾ Lit. ³⁶⁾ *threo*: $J = 7.5$ Hz, *erythro*: 9.5–9.9 Hz. – ^{o)} 12% 4 im Rohprodukt. – ^{p)} Lit. ³⁷⁾ Sdp. 105–106°C/3 Torr; $n_D^{20} = 1.5839$. – ^{q)} Lit. ³⁵⁾ $n_D^{20} = 1.5284$. – ^{r)} ¹H-NMR-Spektrum im Einklang mit den publizierten Werten ³⁵⁾.

³²⁾ W. E. Bacon und W. M. LeSuer, J. Am. Chem. Soc. 76, 670 (1954).

³³⁾ C. Djerassi, M. Gorman, F. X. Markley und E. B. Oldenburg, J. Am. Chem. Soc. 77, 568 (1955).

³⁴⁾ J. M. Lalancette und A. Fréche, Can. J. Chem. 49, 4047 (1971).

³⁵⁾ A. Wright und R. West, J. Am. Chem. Soc. 96, 3222 (1974).

³⁶⁾ M. Oki und A. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 682 (1965).

³⁷⁾ R. D. Obolentsev und V. G. Bakharov, Khim. Sersorg. Soedin., Soderzh. Neftyakh Nefteprod., Akad. Nauk SSSR, Bashkir. Filial, Doklady 3-e [Tret'e] Nauch. Sessii, Ufa 1957, 9 [C. A. 55, 25907 g (1961)].

C. 3. Isolierung der Produkte **3d**, **t**: Nach Eingießen in Pentan/Wasser wurden die wäbr. Phasen zweimal mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, und die Produkte wurden destilliert. Dabei wurde jedoch teilweise die S–Si-Bindung von **3d** gespalten, so daß in diesem Fall kein sauberes, analysenreines Produkt isoliert werden konnte.

D. Oxidative Kupplung von **2**

Umsetzung von **2** mit Methyljodid bei -10°C zu 1-Methylthio-1-phenylethan (**3a**) und 1,2-Bis(methylthio)-1,2-diphenylethan (**4**): Die Reaktion von Methyljodid mit 5.0 mmol **2** wurde nach den allgemeinen Vorschriften A2, B1, C1 durchgeführt mit einer Abänderung: die Temperatur bei der Zugabe war -10°C statt -80°C . Das größtenteils kristalline Rohprodukt (685 mg, 90%) wurde aus 25 ml Pentan umkristallisiert: 217 mg **4** (32%) vom Schmp. $98.2-99.6^{\circ}\text{C}$ (Diastereomeregemisch 87/13 laut NMR-Spektrum). Aus der Mutterlauge wurden durch Destillation 258 mg **3a** (34%), Sdp. $65^{\circ}\text{C}/1$ Torr, erhalten.

4: $^1\text{H-NMR}$: Diastereomeres I: $\delta = 1.68$ (s, 3 H, SCH_3), 4.05 (s, 1 H, CHS), 7.02 (s, 5 arom. H); Diastereomeres II: 1.57 (s, 3 H, SCH_3), 3.98 (s, 1 H, CHS), 7.23 ppm (mc, 5 arom. H), Verhältnis I/II = 87/13. – IR (KI): 3060, 3020, 2920, 2890, 1600, 1485, 1455, 1435, 1420, 1160, 1075, 750, 720, 705, 695 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (274.4) Ber. C 70.02 H 6.61

Gef. C 70.28 H 6.37 Mol.-Masse 275 (kryoskop. in Benzol)

Dimerisierung von **2** mit Cadmiumjodid/Methyljodid zu **4**: Während des Zuspritzens einer Lösung von 1.91 g (5.2 mmol) Cadmiumjodid in 20 ml THF zu 10 mmol einer Suspension von **2** (Arbeitsvorschrift A2) bei -60°C änderte sich die Farbe der Suspension von orangerot nach dunkelbraun. Man ließ die Temp. über Nacht auf $+15^{\circ}\text{C}$ steigen, wobei sich ein grauer metallischer Niederschlag bildete. Nach Zugabe von 0.9 ml (13.6 mmol) Methyljodid (1 h bei 20°C) wurde in Pentan/Wasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels ergab 1.21 g (89%) kristallines, NMR-spektroskopisch sauberes Ethan **4**. Umkristallisation aus Pentan lieferte 750 mg (55%) **4** vom Schmp. $99.3-101.0^{\circ}\text{C}$. Spektroskopische Daten und Elementaranalyse siehe vorstehend.

E. Stabilität von **2** in THF: 1.6 ml (13.4 mmol) Benzylmercaptan wurden in 15 ml THF in Gegenwart von 1.6 ml (10.0 mmol) TMEDA mit 16.0 ml 1.55 N n-BuLi-Lösung (24.8 mmol) in 2 h bei 0°C doppelt metalliert. Die Suspension wurde 14 Tage im Kühlschrank ($+5^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt und dann bei -75°C mit 1.8 ml (27.3 mmol) Methyljodid versetzt. Nach Aufarbeitung (Arbeitsvorschrift C2) und Destillation des Rohproduktes (2.32 g) wurden 334 mg (21%) Benzylmethylsulfid, 370 mg (25%) 1-Methylthio-1-phenylethan (**3a**), 125 mg (12%) Stilben und 586 mg (25%) 5-Methylthio-5-phenyl-1-pentanol (**5**) isoliert.

5: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.0-2.0$ (m, 6H, $[\text{CH}_2]_3$), 1.73 (s, 3H, SCH_3), 3.03 (breites s, 1H, OH), 3.5 (mc, 3H, CHS und CHO), 7.2 ppm (m, 5 arom. H). – IR (Film): 3600 (OH), 1605, 1495, 710 (Aryl) cm^{-1} .

F. Umsetzungen von **3m** zu den schwefelfreien Produkten **9** und **10**

2-Phenyl-1-oxaspiro[2.5]octan (**9**): 1.19 g (5.02 mmol) **3m** wurden in 14 ml wasserfreiem Methylchlorid mit 785 mg (5.3 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat umgesetzt. Nach 80 min wurden 20 ml 0.5 N NaOH zugegeben, die Farbe der Lösung wechselte dabei von rot nach gelb. Es wurde über Nacht gerührt und in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ gegossen. Nach zweimaliger Extraktion der wäbr. Phase mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer

(20°C/15 Torr) wurde das Rohprodukt (917 mg, 97%, NMR-spektroskopisch rein) bei 0.45 Torr und 95°C Badtemp. (Lit.³⁸⁾ 140–142°C/15 Torr) destilliert: 812 mg (86%) **9**. IR- und ¹H-NMR-Spektren wie in Lit.³⁹⁾ angegeben.

Benzylidencyclohexan (10): 626 mg (2.65 mmol) **3m** wurden in 6 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und bei 0°C zu einer gelben Suspension von 0.55 ml TiCl₄ (5.1 mmol, frisch destilliert, 40°C/20 mm) in 8 ml Pyridin getropft. Die Reaktionsmischung wurde dunkel (braun mit rötlichem Stich). Nach ca. 25 min wurden 1.20 g (18.4 Grammatome) Zinkpulver zugegeben. Die jetzt schwarze Lösung wurde 3 h bei 120°C gehalten, nach Abkühlen mit 20 ml 1.2 N NaOH versetzt und aufgearbeitet: Nach Eingießen in Pentan/Wasser wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und die wäbr. Lösung dreimal mit Ether extrahiert, die organischen Phasen wurden einmal mit verd. Salzsäure, je zweimal mit 7proz. Kalilauge und gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt (432 mg, 92%) bei 0.5 Torr und 80°C Badtemp. destilliert (Lit.⁴⁰⁾ 82–84°C/2 Torr): 390 mg (86%) reines **10**. – ¹H-NMR-Spektrum wie in Lit.⁴¹⁾ angegeben. – IR (Film): 3080, 3050, 3020, 2930, 2850, 1650, 1595, 1570, 1490, 1485, 1440, 1340, 1235, 1070, 1025, 985, 930, 915, 860, 840, 775, 730, 695 cm⁻¹.

3. Erzeugung und Umsetzungen des doppelt deprotonierten Allylmercaptans **12**

Doppelmetallierung von Allylmercaptan, Standardansatz: Eine Lösung von 0.40 ml (5.0 mmol) Allylmercaptan (**11**) und 1.6 ml (10 mmol) TMEDA in 14 ml THF wurde mit 6.6 ml 1.6 N n-BuLi-Lösung (10.5 mmol) versetzt und 4 h bei 0°C gerührt.

*Umsetzung von **12** mit Elektrophilen*: Nach Abkühlen auf –80°C wurde die Lösung von **12** entweder direkt oder nach Zusatz von HMPTA (3 ml ≙ 12%, 10 ml ≙ 30%, 20 ml ≙ 50%), t-But-OK [560 mg (5.0 mmol) als Suspension in 2 ml THF] oder von HMPTA und t-But-OK [560 mg (5.0 mmol) t-But-OK + 2 ml THF + 3 ml HMPTA] ca. 10 min bei –50 bis –60°C gerührt und bei –80°C mit Elektrophilen umgesetzt (wie für die Reaktionen von **2** unter den Arbeitsvorschriften B1 und B2, s. Abschnitt 2, beschrieben). Die Aufarbeitungen wurden ebenfalls wie oben für die Produkte von **2** angegeben [Arbeitsvorschrift C1 (alkylierte Produkte) und C2 (hydroxyalkylierte Produkte)] durchgeführt. Die γ/α -Verhältnisse wurden aus den NMR-Spektren bestimmt: der Unterschied der chemischen Verschiebungen der SCH₃-Singulets von **13** und **14** beträgt ca. 0.2 ppm, gleiches gilt für die SCH₂C₆H₅-Signale (s. Tab. 1), außerdem können die Verhältnisse **13/14** aus den Integrationen der Signale der vinylicischen Protonen bestimmt werden. Diese so unabhängig bestimmten Werte der γ/α -Verhältnisse stimmten in allen Fällen befriedigend überein. γ/α -Verhältnisse bei Reaktionen mit verschiedenen Elektrophilen, Ausbeuten und ¹H-NMR-Spektren siehe Tab. 1.

4-Methylthio-1-phenyl-3-buten-1-ol (13a): Eine Lösung von 50 mmol des Dianions **12** (s. oben) wurde in Gegenwart von 30 ml HMPTA bei –80°C mit 5.0 ml (50 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Man ließ die Lösung über Nacht aufwärmen, spritzte 4.0 ml (60 mmol) Methyljodid zu und arbeitete nach 2 h nach Arbeitsvorschrift C2 (s. Abschnitt 2) auf: 8.09 g (83%) des Gemisches **13a/14a** im Verhältnis 82/18.

3.61 g dieses Gemisches wurden über eine Säule ($l = 8$ cm, $d = 2.8$ cm) aus 30 g Kieselgel/3% Silbernitrat⁴²⁾ mit Ether filtriert. Eine gelbe, das gewünschte γ -Addukt **13a** enthaltende Zone

³⁸⁾ W. H. Puterbaugh und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1394 (1964).

³⁹⁾ G. Cainelli, N. Tangari und A. U. Ronchi, Tetrahedron **28**, 3009 (1972).

⁴⁰⁾ D. Klamann und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **97**, 2534 (1964).

⁴¹⁾ D. Seyferth, W. B. Hughes und J. K. Heeren, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2847 (1965).

⁴²⁾ Zu einer Lösung von 6.0 g AgNO₃ in 100 ml Acetonitril/300 ml Methanol wurden 200 g Kieselgel (für Säulenchromatographie) gegeben. Die Mischung wurde kurz geschüttelt und nach 1 h im Rotationsverdampfer (90°C, 20 Torr) vom Lösungsmittel befreit. Das fertige Säulenmaterial wurde gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.

wanderte fast mit der Lösungsmittelfront, aus zwei Fraktionen (je 150 ml Eluat) wurden 2.61 g bzw. 0.12 g reines **13a** erhalten, insgesamt also 2.73 g (92% des im eingesetzten Gemisch enthaltenen **13a**). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.12$ (s, 3 H, SCH_3), 2.42 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2), 3.77 (br. s, OH), 4.57 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH-O), 5.37 (mc, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.79 (d, $J = 9$ Hz, $=\text{CH-S}$), 7.11 ppm (mc, 5 arom. H), übereinstimmend mit dem von *Erickson*⁴³⁾ angegebenen Spektrum. — IR (Film): 3400, 3080, 3060, 3025, 2920, 2830, 1603, 1492, 1486, 1450, 1430, 1350, 1313, 1195, 1080, 1050, 910, 870, 750, 700 cm^{-1} .

Beim Versuch der Destillation (115°C/0.005 Torr) zersetzte sich das Hydroxybutenylsulfid teilweise (wahrscheinlich verursacht durch Spuren von Silbersalzen). Das chromatographierte Produkt besitzt jedoch bereits eine hohe Reinheit und kann direkt weiterverarbeitet werden (s. u.).

1-Butylthio-1-hepten (13b): 50 mmol des Dianions **12** (s. o.) wurden in Gegenwart von 30 ml HMPTA bei -80°C mit 11.0 ml (105 mmol) *n*-Butylchlorid umgesetzt. Man ließ die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen und arbeitete entsprechend der Vorschrift C1 (s. Abschnitt 2) auf: 8.21 g (88%) des Gemisches aus **13b/14b** (Verhältnis 55/45). 500 mg dieses Rohproduktgemisches wurden auf einer Säule von 7.5 g Kieselgel/3% Silbernitrat ($l = 8$ cm, $d = 1.5$ cm) mit Pentan chromatographiert. Fraktionen 1–4 (20; 40; 60 bzw. 150 ml) enthielten insgesamt 216 mg reines **13b** (78% des im ursprünglichen Gemisch enthaltenen **13b**). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.93$ (mc, 6 H, CH_3), 1.40 (mc, 8 H), 2.10 (mc, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.60 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H), 5.45 (dt, $J = 10$ und 6.5 Hz), 5.80 ppm (d, $J = 10$ Hz, $=\text{CHS}$).

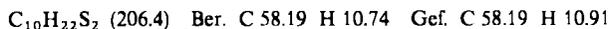
1-Methylthio-1-octen (13c): Eine Lösung von 100 mmol **12** (s. o.) wurde bei -80°C mit 12.5 ml (103 mmol) *n*-Pentylchlorid und nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemp. mit 6.8 ml (103 mmol) Methyljodid versetzt. Aufarbeitung nach Arbeitsvorschrift C1 lieferte 13.32 g (84%, spektroskop. Ausb. 80%) des Gemisches **13c/14c** im Verhältnis 65/35. 3.00 g des Rohproduktes wurden auf einer Säule von 32 g Kieselgel/3% AgNO_3 ($l = 16$ cm, $d = 2$ cm) aufgetragen und mit Pentan rasch eluiert ($\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ der maximalen Tropfgeschwindigkeit). Fraktion 1 (470 ml) ergab 1.33 g, Fraktion 2 (70 ml) nur noch 0.03 g **13c** (70% des im Rohgemisch vorhandenen γ -Adduktes). Sdp. $41^\circ\text{C}/5$ Torr (Lit.⁴⁴⁾ 88 – $89^\circ\text{C}/14$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (m, CH_3), 1.33 (m, 8 H), 2.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.21 (s, SCH_3), 5.45 (dt, $J = 10$; 6.5 Hz, 1 H, $\text{CH}=\text{}$), 5.80 ppm (d, $J = 10$ Hz, $=\text{CHS}$).

4. Erzeugung und Reaktionen des doppelt deprotonierten 2-Methylallylmercaptans 15

Doppelmetallierung von 2-Methylallylmercaptan: Eine Lösung von 441 mg (0.50 ml, 5.0 mmol) 2-Methylallylmercaptan und 1.6 ml (10 mmol) TMEDA in 14 ml THF wurde mit 3.2 ml *n*-BuLi-Lösung (1.59 N in Hexan, 5.1 mmol) bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung bei 0°C versetzt. Nach 5 min wurden weitere 3.3 ml (5.2 mmol) Butyllithiumlösung zugespritzt und nach 4.5 h die orangefarbene Lösung auf -80°C abgekühlt. Die Umsetzung mit Elektrophilen, die Reaktionen in Gegenwart von Zusätzen und die Aufarbeitungen wurden — wie bei den Reaktionen des Thioacrolein-Dianions **12** beschrieben — durchgeführt. γ/α -Verhältnisse und Ausbeuten siehe Tab. 2, physikalische Daten, NMR-Spektren und Elementaranalysen der **16/17**-Gemische siehe Tab. 4.

5. Umwandlungen der Vinylsulfide **13a** und **13c** in Propionaldehydderivate

1,1-Bis(methylthio)octan (21): In eine Lösung von 485 mg (3.07 mmol) **13c** in 9 ml Benzol wurden gleichzeitig Methylmercaptan und Chlorwasserstoffgas ca. 20 min bei 0 – 20°C eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt (633 mg, 100%) bei 0.4 Torr und 100°C Badtemp. destilliert: 546 mg reines **21** (86%). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ (m, 3 H, CH_3), 1.4 (m, 12 H), 2.02 (s, 6 H, SCH_3), 3.53 ppm (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, CHS_2). — IR (Film): 2960, 2930, 2875, 2860, 1465, 1455, 1435, 1420, 1380, 1310, 1290, 1270, 955, 775, 755, 720, 700 cm^{-1} .



⁴³⁾ B. Erickson, Thesis, Harvard-Universität, Cambridge, Mass. 1970.

⁴⁴⁾ L. Bateman, J. I. Cuneen und J. Ford, J. Chem. Soc. 1956, 3056.

Tab. 4. Physikalische Daten, Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren der Produkte 16/17

Pro- dukte 16/17	Ausb. an dest. Prod. 16 + 17 [%]	Siedepunkt ^{a)} [°C/Torr]	Elementaranalyse ^{b)}		NMR-Spektren (CCl ₄), δ [ppm]			
			Summenformel (Mol.-Masse)		SCH ₃		vinyl. H	
			Ber.	C	H	16	17	16
a	71	100/4	C ₁₃ H ₂₆ S	(214.4)	2.13	1.82	5.50	4.73
			72.82	12.22				
			72.92	12.10				
b	65	80/1.3	C ₈ H ₁₆ OS	(160.3)	2.17	1.91 u.	5.67	4.83
			59.95	10.06		1.95		
			60.04	10.15				
c	68	95–100/0.06	C ₁₀ H ₁₈ OS	(186.3)	2.13	1.90	5.63	4.83
			64.47	9.74				
			64.20	9.76				
d	67	110–120/0.35	C ₁₂ H ₁₆ OS	(208.3)	2.03	1.80 u.	5.50	4.80
			69.19	7.74		1.86		
			69.23	7.92				
e	61	120/0.005	C ₁₈ H ₂₀ OS	(284.4)	2.03	1.75	5.60	4.76
			76.01	7.09				
			76.32	7.10				

^{a)} Badtemp. bei Kurzwegdestillation.

^{b)} Analyse der Gemische 16 + 17.

Octanal-dimethylacetal (22): 795 mg (5.02 mmol) 13c wurden mit 23.8 g 20proz. Quecksilberchloridlösung in absol. Methanol (17.5 mmol HgCl₂) versetzt. Die Lösung trübte sich und wurde 18 h verschlossen bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde vom ausgefallenen Quecksilbermercaptid dekantiert und der Niederschlag mit Pentan gewaschen. Die wäbr. Phase wurde zweimal mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt (869 mg, 99%) wurde mikrodestilliert (95°C Badtemp./19 Torr; Lit.⁴⁵⁾ 88–89°C/20 Torr); Ausb. 770 mg (88%). – ¹H-NMR- und IR-Spektren übereinstimmend mit der Lit.⁴⁶⁾.

2-Bromoctanal-dimethylacetal (23): Man ließ eine Lösung von 797 mg (5.03 mmol) 13c in 20 ml absol. Methanol in eine 0°C kalte Lösung von 4.45 g (25.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 100 ml Methanol/16 ml Acetonitril fließen. 2 min nach beendeter Zugabe wurde die braune Reaktionslösung in Pentan/Wasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit gesätt. NaHCO₃-Lösung und einmal mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Destillation (85°C/1 Torr, Lit.⁴⁷⁾ Sdp. 140–142°C/26 Torr) des Rohproduktes (1.20 g, 95%) lieferte 1.10 g (87.5%) reines 23. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.92 (m, 3H, CH₃), 1.10–2.10 (m, 10H, [CH₂]₅), 3.30 und 3.33 (je s, 6H, OCH₃), 3.83 (mc, 1H, CHBr), 4.33 ppm (d, *J* = 6 Hz, 1H, CHO₂). – IR (Film): 2990, 2960, 2930, 2870, 2860, 2830, 1465, 1455, 1375, 1350, 1185, 1165, 1135, 1115, 1075, 1055, 960 cm⁻¹.

C₁₀H₂₁BrO₂ (253.2) Ber. C 47.44 H 8.36 Gef. C 47.19 H 8.47

2-Bromoctanal (24): Eine Lösung von 800 mg (5.05 mmol) 13c in 10 ml Acetonitril ließ man in eine Lösung von 4.00 g (22.5 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 40 ml Acetonitril/10 ml Wasser einfließen. Es trat sofort eine bleibende braune Farbe (freies Brom) auf. Zur Aufarbeitung wurde nach 2 min

⁴⁵⁾ S. Wakayama, J. Chem. Soc. Jpn. 72, 275 (1951) [C. A. 46, 2483 g (1952)].

⁴⁶⁾ G. Stork und E. Colvin, J. Am. Chem. Soc. 93, 2080 (1971).

⁴⁷⁾ P. Z. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc. 79, 889 (1957).

in Pentan/Wasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zur Entfernung geringer Mengen freien Broms zweimal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt (1.02 g, 97.5%) wurde bei 85°C Badtemp./6.5 Torr destilliert (Lit. ⁴⁸⁾ 110–111°C/23 Torr): 841 mg (80.5%) reines **24**. – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 0.90$ (mc, 3 H, CH_3), 1.33 (mc, 8 H, $[\text{CH}_2]_4$), 1.90 (mc, 2 H, CH_2CBr), 4.13 (dt, $J_{\text{CHBr}-\text{CHO}} = J_{\text{CHBr}-\text{CH}_2} = 7$ Hz, 1 H, CHBr), 9.40 ppm (d, $J = 3$ Hz, 1 H, CHO). – IR (Film): 2955, 2920, 2865, 2850, 2710, 1725, 1465, 1455, 1425, 1375, 1160, 1120, 1065, 720, 680 cm^{-1} .

2-Methoxy-5-phenyltetrahydrofuran (25): 890 mg (4.58 mmol) **13a** wurden mit 24.12 g 20proz. Quecksilberchloridlösung in absol. Methanol (17.7 mmol HgCl_2) 19 h bei Raumtemp. umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde in Pentan/Wasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Pentan extrahiert, und die organischen Phasen wurden einmal mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Destillation des Rohproduktes (80°C Badtemp./1 Torr; Lit. ⁴⁹⁾ 85°C/0.8 Torr) ergab 666 mg (81%) reines **25**. – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.40$ –2.53 (m, 4 H, $[\text{CH}_2]_2$), 3.30 und 3.33 (je s, 3 H, OCH_3), 5.00 (mc, 2 H, CHO), 7.20 ppm (mc, 5 arom. H). – IR (Film): 3080, 3060, 3025, 2980, 2950, 2925, 2900, 2825, 1725, 1600, 1490, 1460, 1360, 1285, 1200, 1095, 1080, 1035, 1025, 950, 895, 845, 755, 695 cm^{-1} .

3-Brom-2-methoxy-5-phenyltetrahydrofuran (26): Eine Lösung von 910 mg (4.68 mmol) **13a** in 5 ml Acetonitril wurde zur Lösung von 4.60 g (25.8 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 55 ml Methanol/20 ml Acetonitril gegossen, wobei die typische Bromfarbe auftrat. Es wurde sofort in einen Scheidetrichter mit Pentan/Wasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2CO_3 getrocknet. Das Rohprodukt (824 mg, 68.5%) wurde bei 108°C Badtemp./0.5 Torr destilliert; Ausb. 624 mg (52%). – ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 1.9$ –3.3 (m, 2 H, CH_2), 3.35 und 3.39 (je s, 3 H, OCH_3), 4.0–4.35 (m, 1 H, CHBr), 4.8–5.5 (m, 2 H, CHO), 7.23 ppm (s, 5 arom. H). – IR (Film): 3085, 3060, 3030, 2990, 2950, 2930, 2910, 2830, 1725, 1685, 1605, 1490, 1465, 1450, 1440, 1430, 1355, 1335, 1310, 1270, 1230, 1215, 1180, 1095, 1075, 1060, 1035, 990, 940, 920, 905, 800, 755, 695 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (257.1) Ber. C 51.38 H 5.10 Gef. C 51.39 H 5.46

⁴⁸⁾ L. A. Yanovskaya und A. P. Terent'ev, Zh. Obshch. Khim. **22**, 1598 (1952) [C. A. **47**, 9258h (1953)].

⁴⁹⁾ P. C. Loewen, L. P. Makhubu und R. K. Brown, Can. J. Chem. **50**, 1502 (1972).