

Anwendungen der Magnesiumderivate von Thioacrolein-Dianionen zur Synthese schwefelfreier Verbindungen (Vinyl- und Divinylepoxide, Acylcyclopentene)^{1,2)}

Manat Pohmakotr, Karl-Heinz Geiss und Dieter Seebach³⁾*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen, und
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
ETH-Zentrum, Universitätsstr. 16, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 11. August 1978

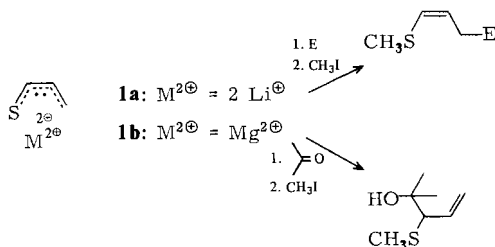
Die Magnesiumderivate des Thioacrolein-Dianions (**1b**) und des doppelt deprotonierten Methallylmercaptans werden aus den entsprechenden Lithioverbindungen und Magnesiumbromid-Etherat erhalten und reagieren mit normalen und α, β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu α -1,2-Produkten **2–5** (nach der Methylierung), siehe Tab. 1 und 2. – Aus den Diastereomeren-gemischen **2, 3** entstehen durch *S*-Methylierung und Eliminierung *E/Z*-isomere Vinyl-(**6**) und Divinylloxirane (**7**). – Oxid-Cope-Umlagerung der Methylthio-hexadienole **3, 5** mit Kaliumhydrid in THF oder THF/HMPT führt zu Thioenolethern **8** von 6-Ketoaldehyden (s. Tab. 3 und 4). Durch die in Schema 1 gezeigten Versuche wird bewiesen, daß die Umlagerung konstitutions- und stereoselektiv verläuft, also nicht über äquilibrierende Dissoziation/Rekombination. – Über die Dicarbonylverbindungen **12** werden aus **8a–c** die Cyclopentenylketone **14a–c** hergestellt. Zur Hydrolyse von Thioenolethern wird ein zweistufiges Verfahren (Mercaptanaddition zum Thioacetal und dessen Hg^{II}-Spaltung) empfohlen (**8** → **13** → **12**). – In Schema 2 ist die Synthese-äquivalenz des Organometalloreagens **1b** mit Allyliden und Propionaldehyd-*d*³-Synthon als Zusammenfassung der hier beschriebenen Umsetzungen verdeutlicht.

Applications of Magnesium Thioacrolein Dianions to the Synthesis of Sulfur-free Compounds (Vinyl- and Divinylepoxides, Acylcyclopentenes)^{1,2)}

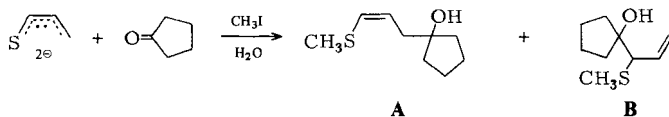
Doubly lithiated allyl (**1a**) and methallylmercaptan and MgBr₂·etherate furnish reagents (cf. **1b**) which add to aldehydes and ketones, including α, β -unsaturated ones, to give the α -1,2-products **2–5** after methylation (see tables 1 and 2). The isolated hydroxythioethers contain less than 10% γ -adducts (cf. **A** in table 1); with enones no Michael-addition occurs; if there are two centers of chirality in **2–5**, diastereomeric mixtures are formed. – With CH₃I or Meerwein reagent the hydroxysulfonium salts **G** (OH instead of O[⊖]) are generated which give *E/Z* mixtures of vinyl and divinyl oxiranes **6** and **7**, respectively, upon treatment with aqueous base in a two-phase system. – Oxide-Cope rearrangement of the potassium alkoxides of the 1,5-hexadienes **3, 5** in THF, HMPT, or mixtures of the two solvents produces ketoaldehyde thioenol ethers **8** in good yields (tables 3 and 4). The α - and γ -1,2-adducts (**3d, 10**) rearrange with high constitutional and stereochemical selectivity to the ketones (**8b, 11**), see scheme 1. This provides evidence for a pericyclic rather than ionic (dissociation/recombination) mechanism of the oxide-Cope rearrangement of the alkoxides **3, 5** (O[⊖] instead of OH). – Hydrolysis of the products **8** of rearrangement and aldol ring closure leads to cyclopentenyl ketones **14** in modest overall yields. For the thioenol ether hydrolysis a two step procedure (**8** → **13** → **12**) is recommended. – Scheme 2 demonstrates the synthetic equivalence of the organometallic reagent **1b** with allylidene and propionaldehyde *d*³-synthon.

A) Herstellung von methylierten Carbonyladdukten 2–5 aus doppelt deprotonierten Allylmercaptanen

Alkylthio- und Arylthio-allyllithium-Verbindungen reagieren mit Elektrophilen in der Regel überwiegend in α -Stellung zum Schwefelatom⁴⁾. Wir hatten vor kurzem berichtet⁵⁾, daß das Dilithiumderivat **1a** des Thioacrolein-Dianions („LUMO-gefülltes π -System“^{4,2,5,6)}) mit den verschiedensten Elektrophilen unter geeigneten Bedingungen bis zu 90% bevorzugt γ -Addukte liefert. Wir beschreiben hier die Reaktionen der Magnesiumverbindung **1b**, die sich mit Carbonylverbindungen in α -Stellung vereinigt.



Gibt man zur gelben Lösung von **1a** (in Tetrahydrofuran, THF, in Gegenwart von 2 Äquivalenten *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, TMEDA) bei 0°C steigende Mengen Magnesiumbromid-Etherat, so nimmt der Anteil an α -Addukt bei anschließender Umsetzung mit Cyclopentanon bei –80 bis –100°C von 35% bis auf 97% zu (siehe Tab. 1). Über die strukturelle Veränderung, die diese drastische Verschiebung der *Ambidoselektivität* bewirkt, kann man allenfalls spekulieren⁷⁾.



Tab. 1. Optimierung der α -Addition von Cyclopentanon an das Thioacrolein-Dianion in THF

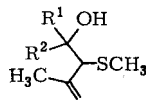
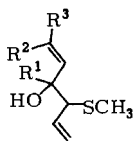
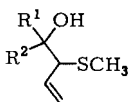
Äquivalenter Zusatz zu 1a	Temp. [°C]	Verhältnis A/B	RoHAusb. [%]
–	– 80	65/35	92
0.25 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	– 80	64/36	91
0.50 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	– 80	35/65	89
1.0 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	– 80	12/88	94
1.0 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	– 100	3 – 7/97 – 93	94 – 97
1.0 $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O} + \text{HMPT}$	– 100	18/82	100

Wie Tab. 2 zeigt, reagieren alle getesteten Carbonylverbindungen auf die gleiche Weise mit **1b**, man erhält fast ausschließlich die α -Addukte **2**, im Falle von α,β -ungesättigten Aldehyden (z.B. Crotonaldehyd) und Ketonen nur die 1,2-Additionsprodukte **3**; dies gilt auch, wenn man statt vom doppelt deprotonierten Allylmercaptan

Tab. 2. Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse der Verbindungen 2, 3 und 4, 5 aus 1b bzw. dem entsprechenden Methallylderivat $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHSMg}$ und Carbonylverbindungen

Elektrophil	Produkt			Ausb. [%]		Verhältnis der beiden Diastereomeren	
	R ¹	R ²	R ³	Rohprodukt ^{a)}	nach Dest. oder Chromatogr.		
$\text{CH}_2\text{CHCHS}^{2\ominus}$ (1b) und							
Propanal	2a	H	C ₂ H ₅	91	75		
2-Methylpropanal	2b	H	i-C ₃ H ₇	98	87		
Cyclopentanon	2c	-[CH ₂] ₄ -		94	76		
Acetophenon	2d	CH ₃	C ₆ H ₅	89	76	23/77	
Crotonaldehyd	3a	H	H	CH ₃	95	80	
Methylvinylketon	3b	CH ₃	H	H	84	76	50/50
Mesityloxid	3c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95	71	20/80
ω-Benzylidenacetophenon	3d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	-	70	27/73
ω-(α-Methylbenzyliden)acetophenon	3e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	-	82	35/65
2-Cyclohexen-1-on	3f	-[CH ₂] ₃ -		H	90	73	
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHS}^{2\ominus}$ und							
Propanal	4a	H	C ₂ H ₅		75		
Acetophenon	4b	CH ₃	C ₆ H ₅		70		
Cyclopentanon	4c	-[CH ₂] ₄ -			89		
Crotonaldehyd	5a	H	-CH=CHCH ₃		75		
Methylvinylketon	5b	CH ₃	-CH=CH ₂		73		
ω-Benzylidenacetophenon	5c	C ₆ H ₅	-CH=CHC ₆ H ₅		47		

^{a)} Diese Ausb. wurden aus Rohproduktauswaage und ¹H-NMR-Spektren-Vergleich mit analysenreinen Proben ermittelt.

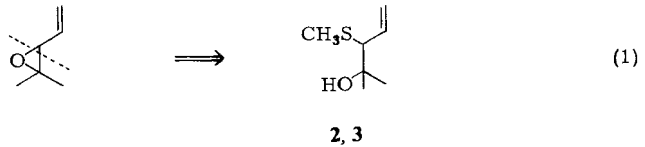


	R ¹	R ²		R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²
2a	H	C ₂ H ₅	3a	H	H	CH ₃	4a	H	C ₂ H ₅
b	H	i-C ₃ H ₇	b	CH ₃	H	H	b	CH ₃	C ₆ H ₅
c	-[CH ₂] ₄ -		c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	c	-[CH ₂] ₄ -	
d	CH ₃	C ₆ H ₅	d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	5a	H	-CH=CHCH ₃
			e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	b	CH ₃	-CH=CH ₂
			f	-[CH ₂] ₃ -		H	c	C ₆ H ₅	-CH=CHC ₆ H ₅

1 von Methallylmercaptan⁵⁾ ausgeht, wobei die Alkohole **4** und **5** entstehen. Die in guten Ausbeuten isolierten Verbindungen **2–5** wurden durch ihre spektroskopischen Daten (¹H-NMR) identifiziert (s. exp. Teil); wenn das Carbinol-C-Atom ein Chiralitätszentrum ist (**2** und **4**, R¹ ≠ R², **3**, **5**), fallen sie als Diastereomeregemische an (Verhältnis in den meisten Fällen um 3:2, siehe auch S. 1426), die nicht aufgetrennt wurden. Der Gehalt destillierter Proben an γ-Addukten⁵⁾ (siehe oben, Reaktion von **1a**) lag oft unterhalb der NMR-Nachweisgrenze. Einige Derivate **2** und **3** waren schon früher aus metalliertem Allylmethylthioether erhalten worden^{4b)}, die physikalischen Daten stimmen mit denen unserer Proben überein.

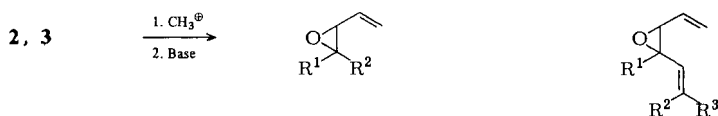
B) Vinyl- und Divinyloxirane **6** und **7** aus den Alkoholen **2** und **3**

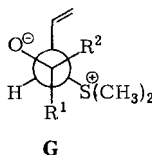
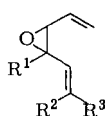
Über die Hydroxythioether **2** und **3** sollten nach (1) letztlich Vinylepoxide aus Carbonyl-Verbindungen und dem Thioacrolein-Dianion zugänglich sein, also nach dem gleichen Aufbauprinzip wie bei der Reaktion von Allylidensulfuranen mit Carbonylderivaten⁸⁾; wenn ein Enon oder α,β-ungesättigter Aldehyd eingesetzt wird, müßten Divinylepoxide (3,4-Epoxy-1,5-hexadiene) resultieren⁹⁾. Beim Versagen der S-Ylidmethode⁸⁾ zur Herstellung von Epoxiden wegen zu großer sterischer Behinderung des elektrophilen Zentrums der Carbonylgruppe oder wegen zu großer Tendenz zur Ausbildung von Enolaten hat man in vielen Fällen den Umweg über die einfachen Addukte von α-thiolierten oder α-selenierten Organolithiumverbindungen gewählt¹⁰⁾.

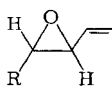
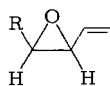
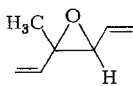
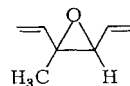


Entsprechend haben wir die Thioether **2** und **3** entweder mit Methyljodid (Methode A, 1.2–1.5 Äquivalente, ohne Lösungsmittel) oder mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat (Methode B, Meerwein-Reagenz, 1.2 Äquivalente, in Methylenechlorid) am Schwefel methyliert und durch anschließendes Behandeln mit 0.5 N NaOH (Methylenechlorid, 2-Phasensystem) in die bei maximal 80°C im Vakuum destillierbaren Epoxide **6** bzw. **7** übergeführt (Ausbeuten nach Methode A/B siehe Formelbild). Alle Verbindungen **6** und **7** sind wie die Vorläufer **2** und **3** Diastereomeregemische. Im Falle der disubstituierten Oxirane läßt sich das *E/Z*-Verhältnis aus den ¹H-NMR-Spektren bestimmen, wenn man wie üblich¹¹⁾ die kleinere (2.5–3.0 Hz) vicinale Kopplung dem *E*-, die größere (4.5–5.0 Hz) dem *Z*-Isomeren zuordnet. Danach überwiegt jeweils das *trans*-disubstituierte Oxiran **6a, b** und **7a**; das dreifach substituierte Produkt **7b** aus Methylvinylketon und **1b** liegt als 1:1-Gemisch von *E*- und *Z*-Form vor; von den anderen Epoxiden **6d**, **7c** konnte das Diastereomerenverhältnis ebenfalls bestimmt werden (s. exp. Teil), jedoch ohne Zuordnung. Aus diesen Ergebnissen könnte man die Konfiguration der Betaine **G** und damit den stereochemischen Verlauf der C–C-Verknüpfungsreaktion [1 b + R¹R²CO → **G**, S(CH₃)₂[⊕] anstatt S[⊖]] ableiten. Wir halten dies jedoch für verfrüht, weil wir nur in zwei Fällen das Verhältnis der isomeren Alkohole **2**, **3** kennen (s. exp. Teil) und weil die Möglichkeit der Dissoziation/Rekom-

bination von **G** – wie bei Ylidreaktionen nachgewiesen⁸⁾ – und damit der Isomerisierung nicht auszuschließen ist.

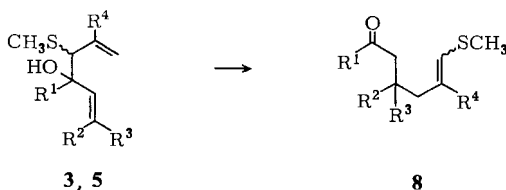


	R ¹ R ²		Methode		R ¹ R ² R ³			Methode
	A/B[%]	A/B[%]	A/B[%]					
6a	H	C ₂ H ₅	48/69	7a	H	H	CH ₃	47/53
b	H	CH(CH ₃) ₂	63/82	b	CH ₃	H	H	52/71
c	-[CH ₂] ₄ -		76/-	c	-[CH ₂] ₃ -		H	63/-
d	C ₆ H ₅	CH ₃	70/-					

*E*-6a, b, 7a*Z*-6a, b, 7a*E*-7b*Z*-7b

C) Oxid-Cope-Umlagerung der 1,5-Hexadiene **3** und **5** und Überführung von Produkten **8** in Cyclopentylketone **14**

Die aus den Magnesiumderivaten von doppelt deprotonierten Allyl- und Methallylmercaptan und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen erhaltenen Produkte **3** und **5** sind 1,5-Hexadiene und sollten damit durch eine Cope-Umlagerung¹²⁾ in die Methylthioenolether **8** von 1,6-Ketoaldehyden überführbar sein. Man nennt Cope-Umlage-

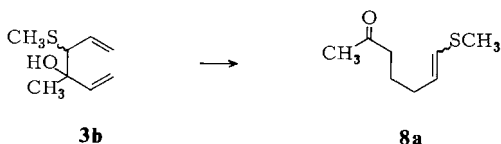
**3, 5****8**

runge von Molekülen mit OH-Gruppe in 3- oder 4-Position des Hexadiensystems Oxy-Cope-Umlagerungen^{12a,b)}; sie verlaufen normalerweise nicht viel leichter als wenn die OH-Gruppe fehlt. *Evans* und *Golob*^{12c)} fanden, daß die Reaktion bis zu 10¹⁷-fach beschleunigt wird, wenn man das entsprechende Alkoholat erzeugt, ein möglichst elektropositives Gegenion (Na[⊕], K[⊕]) wählt und es durch Komplexierung (Kronenether) oder Solvataion (HMPT) vom O[⊖]-Zentrum „fernhält“. Ähnliche Effekte waren schon früher bei der Claisen-Umlagerung beobachtet worden^{12d)}.

Die Hydroxythioether **3** und **5** sind bis über 100°C stabil und lassen sich unverändert destillieren. Versetzt man dagegen ihre Lösung in HMPT oder HMPT-haltigem THF

mit Basen wie Natriumhydrid, so lagern sie sich in die Ketone **8** um. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen ist für die Umlagerung von **3b** aus Tab. 3 ersichtlich, die durchgeführten Beispiele für die Reaktion sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Oxid-Cope-Umlagerung von **3b** zu **8a** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen



Base	Äquivv. Zusatz	Bedingungen		Ausb. [%] an 8a
NaH	1 KO-t-Bu	THF	4 h, Rückfluß	41
NaH	1 KO-t-Bu	THF/HMPT (4:1)	1.5 h, Raumtemp.	63
NaH	—	THF	4 h, Rückfluß	30
KH	—	THF/HMPT (4:1)	1.5 h, Raumtemp.	63

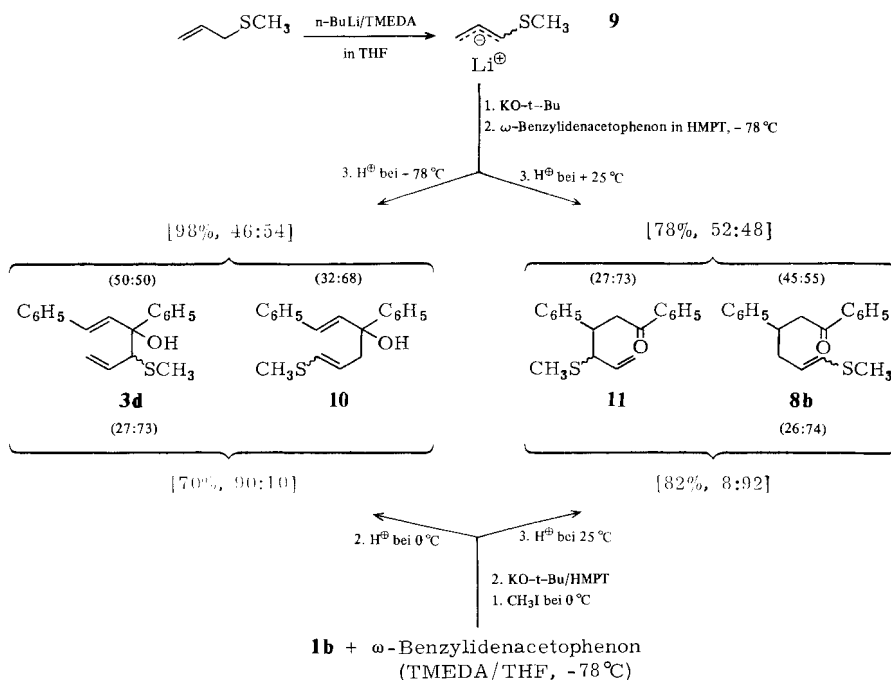
Tab. 4. Oxid-Cope-Umlagerungen von Verbindungen **3** und **5** zu den Ketonen **8** mit Kaliumhydrid bei Raumtemperatur. Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch gereinigte *E/Z*-Gemische von **8**

(Methylthio)-alkohol	Bedingungen		Ketoaldehydderivat 8	Ausb. [%]
	Lösungsmittel	Reaktionszeit [h]		
3b	THF/HMPT (4:1)	1.5	8a	63
3d	HMPT	3	8b	56
3e	HMPT	6	8c	63
3f	THF/HMPT (4:1)	7	8d	30–36
5b	HMPT	1	8e	65
5c	HMPT	5	8f	73

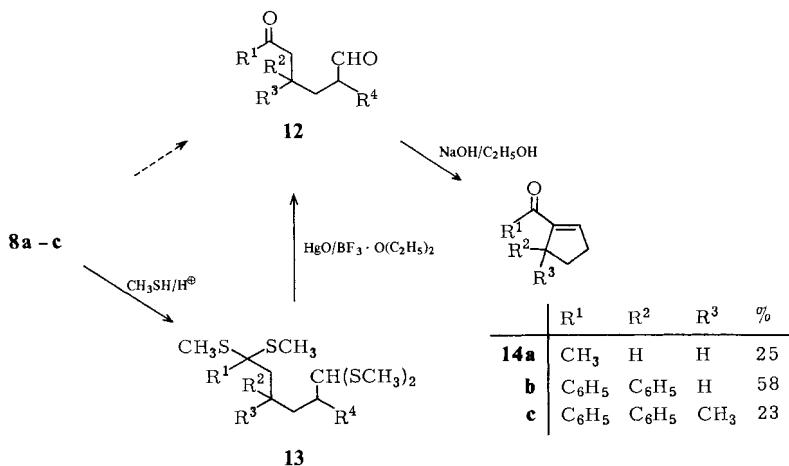
Wie man sieht, ist die Ausbeute beim Cyclohexenon-Addukt **3f** am niedrigsten. Während das aus ω -(α -Methylbenzyliden)acetophenon hergestellte Hexadien **3e** glatt umlagert (s. Tab. 4), konnte bei einem analogen Versuch mit dem ebenfalls endständig

doppelt substituierten Mesityloxidderivat **3c** kein Produkt vom Typ **8** isoliert werden. Um zu prüfen, ob schlechte Ausbeute oder Ausbleiben der Umlagerung dadurch verursacht werden, daß diese nicht als pericyclische [3.3]-Verschiebung, sondern über eine Dissoziation des Alkoholats von **3** oder **5** zum Thioallyl-Anion **9** (Na^\oplus oder K^\oplus statt Li^\oplus) und dem Enon verläuft, die zu anderen Produkten als **8** reagieren könnten, führten wir die in Schema 1 skizzierten Versuche durch. Die Allyllithiumverbindung **9^{ab}** wurde mit BuLi/TMEDA in THF aus Allylmethylsulfid erzeugt und nach Zugabe von einem Äquivalent Kalium-*tert*-butylat bei -78°C mit der Lösung einer äquimolaren Menge von ω -Benzylidenacetophenon in HMPT versetzt. Protolyse des Ansatzes bei der tiefen Temperatur lieferte die unumgelagerten α - und γ -1,2-Addukte **3d** und **10**; ließ man vor der Säurezugabe auf Raumtemperatur aufwärmen, isolierte man die Produkte **8b** und **11** der Oxid-Cope-Umlagerung; das α/γ -Verhältnis **3d**:**10** und das γ/α -Verhältnis **8b**:**11** waren innerhalb der Fehlergrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Rohproduktgemische gleich. Andererseits wurde das methylierte Reaktionsgemisch aus ω -Benzylidenacetophenon und dem Magnesiumderivat **1b**, das bei direkter Aufarbeitung **3d** und **10** im Verhältnis 90:10 lieferte, vor Säurezugabe und Aufarbeitung mit Kalium-*tert*-butylat/HMPT versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, was wiederum zur Isolierung der umgelagerten Produkte **8b** und **11** praktisch im gleichen Verhältnis (92:8) führte.

Schema 1. Versuche zum Mechanismus der Oxid-Cope-Umlagerung **3d** \rightarrow **8b**







Wie aus Schema 1 ersichtlich, ist nicht nur das Verhältnis der Konstitutionsisomeren (Angaben in eckigen Klammern), sondern auch das der Diastereomeren (*p*, *n* oder *E*, *Z*; Angaben in runden Klammern) vor und nach der Umlagerung gleich. Da in allen vier Fällen zudem die chemischen Ausbeuten (eckige Klammern in Schema 1) zwischen 70 und 98% lagen, zeigen diese Versuche eindeutig, daß sich die Alkoholate von **3d** und **10** mit hoher *konstitutioneller* und *Diastereo-Selektivität* in die Enolate von **8b** bzw. **11** umlagern. Dies spricht gegen eine Dissoziation/Rekombination und für den pericyclischen Mechanismus der Umlagerung.




In drei Fällen haben wir aus den Thioenolthern **8** (**a**, **b** und **c**) über die Ketoaldehyde **12** die Acylcyclopentene **14a–c** hergestellt. Da Versuche, **8b** direkt zum Aldehyd zu hydrolysieren, mit vier der gängigen Hydrolysemethoden (HgCl₂, HgO/BF₃·OEt₂, TiCl₄, CH₃CO₂H/H₂SO₄)^{4a)} nicht erfolgreich waren, überführten wir den Thioenolther zunächst durch Addition von Methylmercaptan in ein Thioacetal, um dieses dann zu hydrolysieren. Hierzu wurden die Verbindungen **8a–c** in trockenem Benzol bei 0°C mit MeSH/HCl-Gas umgesetzt. Da überschüssiges Mercaptan verwendet wurde, bildeten sich die Bis-thioacetale **13**, die als Öle quantitativ anfielen und nach der *Vedejs*-Methode¹³⁾ ohne vorherige Reinigung hydrolysiert wurden. Die Cyclisierung zu **14a–c** wurde mit Natronlauge in Ethanol bewerkstelligt. Die Gesamtausbeuten **8** → **14** nach Chromatographie der Endprodukte sind im Formelbild angegeben. Das Verfahren, zur Hydrolyse eines Alkyl-thioenolthers über das Thioacetal zu gehen (**8** → **13** → **12**), welches wir 1974 erstmals empfahlen⁵⁾, hat sich inzwischen auch in anderen Fällen bewährt¹⁴⁾.

D. Diskussion

Die Aufstellung zeigt die „Selektivitätsüberlegenheit“ des doppelt metallierten Allylmercaptans (Lit. ⁵⁾ und diese Arbeit) im Vergleich zu einfachen, schwefelsubstituierten Allyllithiumderivaten.

Reaktion	bevorzugter Angriffspunkt des Reagenz	
	α -oder 1-Stellung	γ -oder 3-Stellung
Alkylierung	 Li^{\oplus}	 2Li^{\oplus}
Hydroxyalkylierung	 $\text{Mg}^{2\oplus}$	 2Li^{\oplus}

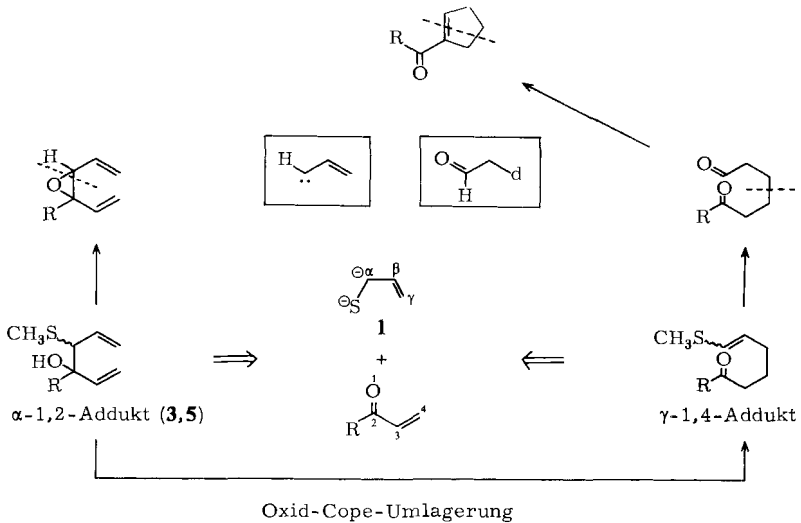


 Li^{\oplus}

 (70-5% α , je nach Carbonylverbindung)

In Schema 2 sind die Umwandlungen der aus dem Magnesiouthioacrolein **1b** erhaltenen α -1,2-Addukte **3** und **5** nochmals zusammengefaßt. Wie man sieht, überführt die Oxid-Cope-Umlagerung die α -1,2-Addukte in γ -1,4-Addukte. Aus den Strukturen der schwefelfreien Verbindungen ergibt sich, daß das Reagenz **1b** synthetisch als Allyliden oder als Propionaldehyd-d³-Synthon fungiert.

Schema 2. Syntheseäquivalentbetrachtungen über das Reagenz **1b**



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bzw. für ein Stipendium an M. P. Frau I. Sauerwein, Herrn W. Kreiling und Herrn A. Schönke (Universität Giessen) danken wir für die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Zur Reinigung der Lösungsmittel, zum allgemeinen Reaktionsaufbau, zur Durchführung der Metallierungen und zu den Geräten zur Aufnahme der Spektren siehe z. B. Lit. ^{5,15}). *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurde ca. 2 h bei 85 °C unter vermindertem Druck über LiAlH₄ unter Rückfluß gekocht und nach Destillation (Sdp. 72 °C/150 Torr) in einer mit Serumkappe verschlossenen Flasche über Molekularsieb aufbewahrt. Das für alle Metallierungsversuche als Lösungsmittel verwendete Tetrahydrofuran (THF) wurde vor der Verwendung frisch von LiAlH₄ unter Argon-Atmosphäre destilliert. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde über Calciumhydrid im Vakuum unter Rückfluß gekocht und über Molekularsieb aufbewahrt.

Allylmercaptan und Kaliumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) wurden von der Firma Fluka AG bezogen. Allylmercaptan wurde wie früher beschrieben⁵) gereinigt, Kaliumhydrid (KH) nach Brown¹⁶) vom Paraffinöl befreit.

1. *Doppelmetallierung von Allylmercaptan zu 1a (Standardansatz)*⁵): Eine Lösung von 0.8 ml (10 mmol) Allylmercaptan und 3.2 ml (20 mmol) TMEDA in 28 ml THF wurde mit 13.2 ml 1.60 N n-BuLi-Lösung (21.0 mmol) 4 h bei 0 °C gerührt, wobei man eine orangefarbene Lösung des Dilithioacroleins erhielt.

1.1. *Herstellung des Magnesiumbromid-Ether-Komplexes*: 2.43 g Magnesiumspäne (100 Äquivalente) wurden in einem Rundkolben mit seitlichem Ansatz (mit Serumkappe) und Rückflußkühler unter Argonatmosphäre mit 50 ml absol. Ether übergossen und zunächst mit 0.5 ml 1,2-Dibromethan versetzt; die Reaktion sprang nach kurzer Zeit an, während des weiteren Zutropfens wurde gelegentlich gekühlt. Nach Zugabe von insgesamt 8.4 ml (97.4 mmol) Dibromid wurde noch ca. 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. hatten sich zwei Phasen gebildet, eine untere, bräunliche (2.62 N MgBr₂-Lösung) und eine obere farblose von Ether. Die gewünschte Menge des Komplexes (1.90 ml = 5.0 mmol) wurde mit einer Spritze entnommen und sofort zur Lösung von **1a** gegeben.

1.2. *Herstellung des Magnesium-Derivates 1b des Thioacrolein-dianions und Umsetzungen mit Carbonylverbindungen*

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV I): Eine Lösung von 10 mmol Dilithiothioacrolein (**1a**) in THF wurde bei 0 °C mit 3.8 ml Magnesiumbromid-Etherat (10 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung verfärbte sich dabei nach hellbraun. Es wurde noch 10–15 min gerührt, worauf man bei –78 °C 10 mmol der Carbonylverbindungen zutropfte. Nach 1 h Rühren bei –78 °C ließ man auf 0 °C aufwärmen und versetzte mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid. Nach 1–2 h bei 0 °C fiel ein farbloser Niederschlag aus. Zur Aufarbeitung (nach 2 h) wurde in Pentan oder Ether/Wasser gegossen, die wäbr. Phase mit 0.1 N HCl neutralisiert und zweimal mit Pentan oder Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Destillation oder Filtrieren über Silicagel gereinigt.

4-Methylthio-5-hexen-3-ol (2a): Eine THF-Lösung von **1b** wurde bei –78 °C mit 0.58 g Propanal (10 mmol, frisch destilliert) versetzt. Nach 1 h wurde die Mischung mit 0.7 ml Methyljodid (10 mmol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1.32 g Rohprodukt (91%; α/γ -Addukt = 91:9), das bei 80 °C/0.02 Torr destilliert wurde; 1.18 g (75%). – ¹H-NMR (CCl₄) (Diastereomerenmischung): δ = 0.93 (breites t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₃CH₂), 1.43 (m; 2H, CH₃CH₂), 1.96 (s; 3H, SCH₃), 2.9 (breites s; 1H, OH), 3.07 (m; 1H, SCH), 3.5 (m; 1H, CHO), 5.06 (m; 2H, CH₂=), 5.7 (m; 1H, CH=C). – IR (Film): 3460, 3090, 2980, 2940, 2890, 1630, 1460, 1440, 1420, 1320, 1240, 1090, 1000, 970, 920, 810, 790 cm⁻¹.

C₇H₁₄OS (146.25) Ber. C 57.49 H 9.65 Gef. C 57.86 H 9.67

2-Methyl-4-methylthio-5-hexen-3-ol (2b): Die THF-Lösung von 10 mmol **1b** wurde bei -78°C mit 0.72 g (10 mmol) 2-Methylpropanal und nach 1 h bei 0°C mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid umgesetzt. Man erhielt nach der Aufarbeitung 1.5 g Rohprodukt (98%; α/γ -Addukt = 92:8), welches bei $80^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr destilliert wurde; 1.4 g (87%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomeren-gemisch): $\delta = 0.9$ [m; 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.7 [m; 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.96 (s; 3H, SCH_3), 2.2 (breites s; 1H, OH), 3.2 (m; 2H, CHS, CHO), 5.1 und 5.6 (m; 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). – IR (Film): 3500, 2970, 2930, 2880, 1630, 1470, 1430, 1400, 1250, 1070, 1000, 920, 800 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$ (160.3) Ber. C 59.95 H 10.06 Gef. C 59.81 H 9.99

1-(1-Methylthio-2-propenyl)cyclopentanol (2c): Die THF-Lösung von **1b** (10 mmol) wurde bei -78°C mit 0.84 g (10 mmol) Cyclopentanon versetzt. Nach der Derivatisierung mit 0.7 ml (10 mmol) Methyljodid isolierte man 1.67 g (97%) Rohprodukt (91% α -Anteil); 1.31 g (76%) destilliertes Produkt, Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.64$ (m; 8H, $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$), 1.93 (s; 3H, SCH_3), 2.50 (breites OH), 3.06 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, CHS), 5.0 und 5.8 (m; 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). – IR (Film): 3470, 3080, 2960, 2915, 2870, 1630, 1435, 1420, 1355, 1320, 1205, 1180, 995, 925 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ (172.3) Ber. C 57.49 H 9.65 Gef. C 57.86 H 9.67

3-Methylthio-2-phenyl-4-penten-2-ol (2d): Die THF-Lösung von 10 mmol **1b** wurde bei -78°C (1 h) mit 1.2 g (10 mmol) Acetophenon umgesetzt. Nach Derivatisierung mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid (0°C , 2 h) lieferte die Aufarbeitung 1.85 g (89%) Rohprodukt (89% α -Anteil, Sdp. $100^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr); 1.61 g (76%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomeren-gemisch $\approx 23:77$): $\delta = 1.5$ und 1.6 (2s; 3H, CH_3C), 1.86 und 1.9 (2s; 3H, SCH_3), 3.06 (breites OH), 3.23 und 3.3 (2d, $J = 9$ Hz; 1H, CHS), 4.96 und 5.6 (m; 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.3 (m; 5H, arom. H). – IR (Film): 3480, 3080, 2980, 2920, 1630, 1600, 1490, 1445, 1370, 1150, 1100, 1065, 1030, 990, 915, 760, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208.3) Ber. C 69.18 H 7.74 Gef. C 68.94 H 7.88

3-Methylthio-1,5-heptadien-4-ol (3a): Die THF-Lösung von 10 mmol **1b** wurde bei -78°C mit 0.7 g (10 mmol) Crotonaldehyd umgesetzt, nach 1 h bei -78°C wurde bei 0°C mit 0.7 ml Methyljodid (11 mmol) versetzt (2 h). Nach der Aufarbeitung erhielt man 1.5 g Rohprodukt (95%) (α/γ -Addukt = 95:5), welches bei $70^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr destilliert wurde; 1.29 g (80%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomeren-gemisch): $\delta = 1.76$ (breites d, $J = 5$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.0 (s, 3H, SCH_3), 2.56 (breites OH), 3.13 (m; 1H, CHS), 4.10 (m; 1H, CHO), 5.1 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.43–6.16 (m; 3H, $\text{CH}=\text{C}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$). – IR (Film): 3460, 3100, 3000, 2930, 1670, 1630, 1450, 1430, 1385, 1320, 1240, 1090, 1000, 980, 930, 815 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}$ (158.3) Ber. C 60.71 H 8.91 S 20.25 Gef. C 60.98 H 9.17 S 19.89

3-Methyl-4-methylthio-1,5-hexadien-3-ol (3b): 0.70 g (10 mmol) Methylvinylketon (frisch destilliert) wurden bei -78°C mit einer THF-Lösung von **1b** versetzt. Nach 1 h wurde mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid derivatisiert. Man erhielt 1.33 g (84%) Rohprodukt (90% α -Anteil); Sdp. $60^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; 1.2 g (76%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomeren-gemisch $\approx 1:1$): $\delta = 1.16$ (s; 3H, CH_3C), 1.96 (s; 3H, SCH_3), 2.98 (2d, $J = 9$ Hz; 1H, SCH), 2.7 (breites OH), 4.8–6.2 (m; 6H, olefin. H). – IR (Film): 3470, 3080, 2980, 2920, 1630, 1420, 1370, 1335, 1170, 995, 920, 800, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}$ (158.3) Ber. C 60.71 H 8.91 S 20.25 Gef. C 60.74 H 9.04 S 20.30

4,6-Dimethyl-3-methylthio-1,5-heptadien-4-ol (3c): Aus 25 mmol **1b**, 2.45 g (25 mmol) Mesityloxid und 1.75 ml (27.5 mmol) CH_3I erhielt man 4.42 g (95%; 92% α -Anteil) rohes **3c**, das bei $80^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr destilliert; 3.32 g (71%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomeren-gemisch $\approx 20/80$): $\delta = 1.29$ (s; 3H, CH_3C), 1.63 und 1.76 (2s; $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, 3H), 1.83 und 1.86 (2s; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$),

1.96 (s; 3 H, SCH₃), 2.5 (breites OH), 2.86 und 3.0 (2d, $J = 9$ Hz; 1 H, CHS), 4.76 – 6.30 (m; 4 H, olefin. H). – IR (Film): 3480, 3105, 3000, 2950, 1460, 1400, 1160, 1100, 1015, 980, 940, 825 cm⁻¹.

C₁₀H₁₈OS (186.2) Ber. C 64.45 H 9.74 Gef. C 64.63 H 9.77

4-Methylthio-1,3-diphenyl-1,5-hexadien-3-ol (3d): Aus 20 mmol **1b**, 4.16 g ω -Benzylidenacetophenon (20 mmol) und 1.4 ml (22 mmol) Methyljodid erhielt man **3d** (90% α -Anteil), das an Silicagel (200 g, 15% Benzol in Pentan als Eluierungsmittel) gereinigt wurde. Man erhielt 3.83 g (70%) gelbes, zähes Öl. – ¹H-NMR (CCl₄) (Diastereomerengemisch = 27:73): $\delta = 1.91$ (s; 3 H, SCH₃), 2.65 und 3.06 (2s, OH), 3.52 und 3.56 (2d, $J = 9$ Hz; 1 H, SCH), 5.0 und 5.66 (m; 3 H, CH₂=CH), 6.66 (d, $J = 15$ Hz; 2 H, –CH=CH–), 7.3 (m; 10 H, arom. H). – IR (Film): 3440, 3065, 3040, 2980, 2880, 1630, 1600, 1580, 1500, 1450, 1350, 1220, 1125, 1075, 980, 925, 750, 700 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀OS (296.4) Ber. C 76.98 H 6.80 Gef. C 76.86 H 6.84

3-Methylthio-4,6-diphenyl-1,5-heptadien-4-ol (3e): 20 mmol **1b**, 4.44 g (20 mmol) ω -(α -Methylbenzyliden)acetophenon und 1.4 ml (20 mmol) Methyljodid ergaben 6.35 g Rohprodukt (88% α -Anteil), das an 200 g Silicagel chromatographiert wurde (5% Ether in Pentan), wobei man 5.12 g (82%) **3e** als zähes Öl erhielt. – ¹H-NMR (CCl₄) (Diastereomerengemisch = 35:65): $\delta = 1.84$ und 2.12 (2s; 3 H, CH₃C=C), 2.04 (s; 3 H, SCH₃), 2.76 und 2.96 (2 breites s; OH, 1 H), 3.20 und 3.28 (2d, $J = 9$ Hz; 1 H, SCH), 4.88 und 5.68 (m; 3 H, CH₂=CH), 6.22 und 6.44 (m; 1 H, CH=C), 7.24 (m; 10 arom. H). – IR (Film): 3500, 3090, 3060, 3040, 2920, 1630, 1600, 1500, 1450, 1350, 1175, 1035, 1000, 930, 760, 700 cm⁻¹.

C₂₀H₂₂OS (310.5) Ber. C 77.37 H 7.14 Gef. C 77.08 H 7.27

1-(1-Methylthio-2-propenyl)-2-cyclohexen-1-ol (3f): Aus 30 mmol **1b**, 2.88 g (30 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und 2.1 ml (33 mmol) Methyljodid erhielt man 5.88 g (90%) Rohprodukt mit 91% α -Anteil. Destillation bei 80°C/0.05 Torr ergab 4.03 g (73%) **3f**. – ¹H-NMR (CCl₄) (Diastereomerengemisch): $\delta = 1.66$ (breites m; 6 H, –[CH₂]₃–), 1.96 (s; 3 H, SCH₃), 2.33 (breites OH), 2.96 (d, $J = 9.0$ Hz; 1 H, SCH), 4.73 – 5.26 (m; 2 H, CH₂=C), 5.36 – 6.0 (m; 3 H, olefin.). – IR (Film): 3460, 3090, 3040, 2940, 2880, 2840, 1635, 1450, 1330, 1175, 1090, 1000, 970, 925, 800, 740 cm⁻¹.

C₁₀H₁₆OS (184.3) Ber. C 65.17 H 8.75 Gef. C 65.22 H 8.91

2. Umsetzungen des Methallylmercaptan-Dianion-Magnesium-Derivates mit Carbonylverbindungen zu den Produkten **4** und **5**

2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Doppelmetallierung von Methallylmercaptan und zur Umsetzung mit Magnesiumbromid-Etherat*: Eine Lösung von 0.88 g Methallylmercaptan^{4d,17)} (10 mmol) in 20 ml THF wurde in Gegenwart von 3.2 ml (20 mmol) TMEDA bei 0°C mit 6.4 ml n-BuLi-Lösung (1.6 N in Hexan, 10.2 mmol) bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung versetzt. Nach ca. 5 min wurden weitere 6.6 ml (10.4 mmol) n-BuLi zugefügt. Nach 5 h gab man 3.8 ml (10 mmol) Magnesiumbromid-Etherat zu und ließ 10–20 min rühren, bis die Lösung homogen wurde.

2.2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der H₂CC(CH₃)CHSMg-Lösung mit Carbonylverbindungen (AAV II)*: Bei –78°C wurden 10 mmol Carbonylverbindung zur Lösung von 10 mmol des vorstehend beschriebenen Magnesiumorganyls gegeben. Nach 1 h ließ man die Reaktionsmischung auf 0°C aufwärmen und versetzte mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid. Zur Aufarbeitung (nach 2 h) wurde in Pentan oder Ether/Wasser gegossen, die wäbr. Phase mit 0.1 N HCl neutralisiert und zweimal mit Pentan oder Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt durch Chromatographie oder Destillation gereinigt.

5-Methyl-4-methylthio-5-hexen-3-ol (4a): Nach AAV II erhielt man aus 0.58 g (10 mmol) Propanal und 0.7 ml (11 mmol) Methylidiod 1.42 g rohes **4a** (89%, 88% α -Anteil), welches bei 80°C/0.5 Torr destilliert wurde: 1.2 g (75%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomergemisch): $\delta = 1.0$ (m; 3 H, CH_3CH_2), 1.48 (m; 2 H, CH_3CH_2), 1.76 (m; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.92 (s; 3 H, SCH_3), 2.76 (breites s; OH), 3.04 (m; 1 H, SCH), 3.72 (m; 1 H, CHO), 4.84 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$). – IR (Film): 3480, 2980, 2940, 2900, 1645, 1450, 1385, 1240, 1130, 985, 900, 810 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$ (160.3) Ber. C 59.95 H 10.06 Gef. C 60.01 H 10.15

4-Methyl-3-methylthio-2-phenyl-4-penten-2-ol (4b): In einem 10-mmol-Ansatz nach AAV II isolierte man aus 1.2 g (10 mmol) Acetophenon und 0.7 ml (11 mmol) Methylidiod 2.18 g Rohprodukt, welches bei 75°C/0.01 Torr destilliert wurde; 1.56 g (70%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.60$ (s; 3 H, CCH_3), 1.65 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.96 (s; 3 H, SCH_3), 2.56 (breites s; OH), 3.48 (s; 1 H, SCH), 4.60 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 7.28 (m; 5 H, arom. H). – IR (Film): 3080, 3060, 3025, 2980, 2920, 1640, 1600, 1500, 1450, 1380, 1070, 1030, 900, 760, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}$ (222.35) Ber. C 70.22 H 8.16 Gef. C 70.25 H 8.18

1-(2-Methyl-1-methylthio-2-propenyl)cyclopentanol (4c): 10 mmol einer nach AAV II hergestellten Lösung von $\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CHSMg}$ wurden mit 0.84 g (10 mmol) Cyclopentanon versetzt und dann mit 0.7 ml (11 mmol) Methylidiod derivatisiert. Das Rohprodukt (1.92 g, 90% α -Anteil) wurde bei 100°C/0.05 Torr destilliert; 1.66 g (89%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.64$ (breites m; 8 H, $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$), 1.82 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.92 (s; 3 H, CH_3S), 2.16 (breites s; OH), 3.12 (s; 1 H, CHS), 4.8 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$). – IR (Film): 3480, 3080, 2970, 2920, 2880, 1640, 1450, 1380, 1290, 1030, 1005, 910, 820 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OS}$ (186.3) Ber. C 64.46 H 9.73 Gef. C 64.88 H 9.79

2-Methyl-3-methylthio-1,5-heptadien-4-ol (5a): Das aus 10 mmol Mg-Derivat, 0.7 g (10 mmol) Crotonaldehyd und 0.7 ml (11 mmol) Methylidiod erhaltene Rohprodukt (1.65 g) wurde an 60 g SiO_2 (5% Ether in Pentan) chromatographiert. Man isolierte 1.29 g (75%) **5a**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (Diastereomergemisch): $\delta = 1.72$ (m; 6 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.86 (s; 3 H, SCH_3), 2.12 (breites OH), 3.0 und 3.02 (2d, $J = 8$ Hz; SCH), 4.0 (m; 1 H, CHO), 4.86 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.56 (m; 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$). – IR (Film): 3460, 3090, 2980, 2930, 2870, 1680, 1650, 1450, 1380, 1130, 1090, 1020, 970, 900, 860, 815 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ (172.3) Ber. C 62.74 H 9.36 Gef. C 62.47 H 9.35

3,5-Dimethyl-4-methylthio-1,5-hexadien-3-ol (5b): Nach AAV II isolierte man aus 0.7 g (10 mmol) Methylvinylketon (frisch destilliert) und 0.7 ml (11 mmol) Methylidiod nach Chromatographie über Silicagel (60 g, 5% Ether in Pentan) 1.26 g (73%) **5b**. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.3$ (s; 3 H, CH_3CO), 1.78 (s; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.92 (s; 3 H, SCH_3), 2.28 (breites s; 1 H, OH), 3.12 (s; 1 H, CHS), 4.80 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.12 und 5.88 (m; 3 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). – IR (Film): 3480, 3090, 3000, 2930, 1640, 1450, 1380, 1340, 1170, 1000, 930, 810 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ (172.3) Ber. C 62.74 H 9.36 Gef. C 62.54 H 9.49

5-Methyl-4-methylthio-1,3-diphenyl-1,5-hexadien-3-ol (5c): Aus 20 mmol einer nach AAV II hergestellten Lösung der Magnesiumverbindung, 4.16 g (20 mmol) ω -Benzylidenacetophenon und 1.4 ml (22 mmol) Methylidiod resultierten 2.92 g (47%) chromatographiertes (150 g Silicagel, 10% Ether in Pentan) **5c** als viskoses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.7$ (m; 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1.93 (s; 3 H, SCH_3), 2.73 (breites s; OH), 3.66 (s; 1 H, CHS), 4.7–4.9 (m; 2 H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 6.56 (m; 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.23 (m; 10 H, arom. H). – IR (Film): 3500, 3080, 3040, 3000, 2930, 1630, 1600, 1500, 1450, 1175, 1130, 1080, 975, 900, 800, 750, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OS}$ (310.5) Ber. C 77.37 H 7.14 Gef. C 77.32 H 6.75

3. Herstellung der Vinylepoxide 6 und 7. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV III)

Methode A: Eine Mischung von 10 mmol β -Hydroxyvinylsulfid **2** bzw. **3** und 13 mmol Methyljodid wird bei Raumtemp. ca. 20 h gerührt, wobei ein dunkelbraunes, zähes Öl entsteht, das in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen wird. Man versetzt mit 40 ml 0.5 N NaOH, trennt nach 15–20 h Rühren die Schichten, extrahiert die wäbr. Phase mit Methylenchlorid, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung und trocknet über Na_2SO_4 . Das Lösungsmittel wird über eine kurze Vigreuxkolonne abdestilliert und der Rückstand vakuumdestilliert.

Methode B: Zu einer Lösung von 10 mmol β -Hydroxyvinylsulfid in 30 ml CH_2Cl_2 gibt man 1.76 g (12 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat (Me_3OBF_4). Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird mit 40 ml 0.5 N NaOH versetzt und über Nacht weitergerührt. Man trennt die Schichten und extrahiert die wäbr. Phase zweimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine kurze Vigreuxkolonne abdestilliert, der Rückstand i. Vak. kurzwegdestilliert (angegebene Siedepunkte sind Badtemp.).

Alle hergestellten Vinylepoxide besitzen einen intensiven Geruch und sind hitze- und luftempfindlich. Bei der Destillation darf nicht über 80°C erwärmt werden.

Die *cis/trans*-Verhältnisse wurden NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch (3% SE 30, 4 mm \times 4 m, Chromabsorb G, 100°C) bestimmt.

2-Ethyl-3-vinylloxiran (6a): AAV III A: 0.73 g (5 mmol) **2a**, 0.45 ml (7 mmol) CH_3I , 15 ml CH_2Cl_2 , 20 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.24 g (48%). AAV III B: 1.46 g (10 mmol) **2a**, 1.76 g (12 mmol) Me_3OBF_4 , 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.67 g (68.5%); Sdp. 80°C/80 Torr; $n_D^{21} = 1.4234$. – GC: $t_R = 2.5$ und 2.78 min. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (*E/Z* = 69:31): $\delta = 1.0$ (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH_3CH_2), 1.53 (m; 2H, CH_2CH_3), 2.63 und 2.83 (m; 1H, CH_2CHO , *E* und *Z*), 2.83 (*E*) (dd, *J* = 3, 6 Hz, 1H, $\text{OCHCH}=\text{C}$), 3.23 (*Z*) (dd, *J* = 5, 6 Hz; 1H, $\text{OCHCH}=\text{C}$), 5.0–5.86 (m; 3H, vinyl. H). – IR (Film): 3090, 2970, 2940, 2880, 1640, 1460, 1405, 1380, 1310, 1230, 1130, 985, 920, 880, 800, 755 cm^{-1} . – MS: *m/e* (%) = 41 (88), 57 (100), 69 (83), 83 (46), 98 (9, M^{\oplus}).

2-Isopropyl-3-vinylloxiran (6b): AAV III A: 1.6 g (10 mmol) **2b**, 0.8 ml (12.5 mmol) Methyljodid, 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.61 g (63%). – AAV III B: 1.6 g (10 mmol) **2b**, 1.76 g (12 mmol) Me_3OBF_4 , 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.92 g (82%). Sdp. 80°C/70 Torr; $n_D^{21} = 1.4227$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (*E/Z* = 73:27): $\delta = 1.0$ [m; 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.2–1.76 (m; 1H, CHMe_2), 2.42 (*E*) (dd, *J* = 2.5, 6 Hz; OCHCH), 2.95 (dd, *J* = 2.5, 6 Hz; = CHCHO), 2.55 (*Z*) (dd, *J* = 4.5, 6 Hz; $\text{OCHCH}=\text{C}$), 3.2 (*Z*) (dd, *J* = 4.5, 6 Hz; OCHCH), 5.03–5.83 (m; 3H, olefin. H). – IR (Film): 3090, 2960, 2870, 1640, 1470, 1405, 1380, 1365, 1275, 1240, 985, 965, 925, 890, 760 cm^{-1} . – MS: *m/e* (%) = 41 (71), 56 (100), 69, (16), 83 (5), 97 (6), 112 (1, M^{\oplus}).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.77 H 10.64

2-Vinyl-1-oxaspiro[2.4]heptan (6c): AAV III A: 3.44 g **2c** (20 mmol), 1.8 ml Methyljodid (27 mmol), 40 ml CH_2Cl_2 , 60 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 1.85 g (75%). Sdp. 80°C/22 Torr; $n_D^{21} = 1.4677$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.70$ (m; 8H, $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$), 3.22 (d, *J* = 6 Hz; 1H, CHO), 5.37 (m; 3H, vinyl. H). – IR (Film): 3085, 3015, 2960, 2870, 1640, 1450, 1435, 1390, 1160, 985, 950, 930, 920, 880, 790 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.04 H 10.07

2-Methyl-2-phenyl-3-vinylloxiran (6d): AAV III A: 1.04 g (5 mmol) **2d**, 0.4 ml (6 mmol) Methyljodid, 20 ml CH_2Cl_2 , 20 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.54 g (67.5%). Sdp. 60°C/0.1 Torr; $n_D^{22} = 1.5299$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (*E/Z* oder *Z/E* = 70/30): $\delta = 1.60$ und 1.62 (2s, *E/Z*; 3H, CH_3C), 3.16

und 3.36 (2d, $J = 7$ Hz; 1H, CHO), 5.0–6.0 (m; 3H, vinyl. H), 7.34 (m; 5H, arom. H). – IR (Film): 3100, 3080, 3040, 3000, 2940, 1640, 1600, 1500, 1450, 1390, 1320, 1290, 1070, 1040, 1000, 930, 765, 705, 670 cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.54 Gef. C 82.41 H 7.57

2-(1-Propenyl)-3-vinylloxiran (7a): AAV III A: 1.58 g (10 mmol) **3a**, 0.8 ml (12.5 mmol) Methyljodid, 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.5 g (47%). – AAV III B: 1.58 g (10 mmol) **3a**, 1.76 g (12.5 mmol) Me_3OBF_4 , 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.58 g (53%). Sdp. $70^\circ\text{C}/12$ Torr; $n_D^{21} = 1.4607$. – GC: $t_R = 3.3$ und 3.6 min. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) ($E/Z = 71/29$): $\delta = 1.73$ (d, $J = 6$ Hz; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 3.03 (m; 2H, CHO, E), 3.35 (m; 2H, CHO, Z), 5.0–6.1 (m; 5H, olefin. H). – IR (Film): 3090, 3020, 2990, 2960, 2920, 2860, 1670, 1640, 1440, 1395, 1375, 1100, 985, 965, 925, 870, 765 cm^{-1} . – MS: m/e (%) = 41 (20), 55 (100), 67 (24), 81 (56), 95 (20), 110 (24, M^{\oplus}).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.16 H 9.14

2-Methyl-2,3-divinylloxiran (7b): AAV III A: 1.58 g (10 mmol) **3b**, 0.8 ml (12.5 mmol) Methyljodid, 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.57 g (52%). – AAV III B: 1.58 g (10 mmol) **3b**, 1.76 g (12 mmol) Me_3OBF_4 , 30 ml CH_2Cl_2 , 40 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.78 g (71%). Sdp. $80^\circ\text{C}/45$ Torr; $n_D^{21} = 1.4481$. – GC: $t_R = 3.0$ und 4.4 min. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.33$ und 1.43 (2s; 3H, CH_3C , $E/Z = 1:1$), 3.1 und 3.2 (2d, $J = 6$ Hz; 1H, CHO), 5.03–5.86 (m; 6H, vinyl. H). – IR (Film): 3090, 2960, 1635, 1440, 1410, 1380, 1210, 1065, 990, 920, 865, 810, 680 cm^{-1} . – MS: m/e (%) = 39 (93), 43 (83), 55 (76), 67 (96), 81 (100), 95 (52), 110 (78, M^{\oplus}).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.15) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.06 H 9.03

2-Vinyl-1-oxaspiro[2.5]oct-4-en (7c): AAV III A: 0.92 g (5 mmol) **3f**, 0.4 ml (6 mmol) Methyljodid, 20 ml CH_2Cl_2 , 20 ml 0.5 N NaOH; Ausb. 0.45 g (63%). Sdp. $75^\circ\text{C}/0.5$ Torr; $n_D^{22} = 1.4983$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) (E/Z oder $Z/E = 31:69$): $\delta = 1.5$ –2.36 (breites m; 6H, $-\text{[CH}_2\text{]}_3-$), 3.14 und 3.23 (2d, $J = 4.5$; 1H, CHO), 5.0–6.2 (m; 5H, olefin. H). – IR (Film): 3200, 3040, 2950, 2880, 2850, 1650, 1450, 1410, 1270, 1220, 1160, 1140, 1000, 910, 800, 750 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.04 H 9.13

4. Umwandlungen von **3b**, **d**, **e**, **f** und **5b**, **c** zu **8a**–**f** durch Oxid-Cope-Umlagerung

7-Methylthio-6-hepten-2-on (8a): Zu einer Suspension von 0.28 g (7 mmol) KH in einem Gemisch aus 10 ml THF und 3 ml HMPT tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.95 g (6 mmol) **3b** in 2 ml THF, wobei sich die Reaktionsmischung braunrot färbte. Nach 1.5 h wurde in Pentan/Wasser gegossen und mit 0.1 N HCl neutralisiert. Man extrahierte die wäßr. Phase zweimal mit je 50 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 0.91 g Rohprodukt, das an Silicagel chromatographiert wurde (30 g SiO_2 , 5% Ether in Pentan); Ausb. 0.61 g (63%); $n_D^{21} = 1.4968$.

Die Umsetzung von **3b** mit NaH in THF oder NaH/Kalium-*tert*-butylat in THF oder THF/HMPT (4:1) wurde auf gleiche Weise durchgeführt (Tab. 3). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) ($E/Z = 63:37$): $\delta = 1.60$ (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.04 (s; 3H, CH_3CO), 2.16 (E) und 2.2 (Z) (2s; 3H, SCH_3), 2.08 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2.14 (t, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CO), 5.32 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.84 (d, $J = 10$ Hz; Z , $\text{CH}=\text{CHS}$), 5.90 (d, $J = 16$ Hz; E , $\text{CH}=\text{CHS}$). – IR (Film): 2920, 1715, 1615, 1440, 1370, 1160, 940 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}$ (158.3) Ber. C 60.71 H 8.91 S 20.25 Gef. C 60.53 H 9.11 S 20.17

6-Methylthio-1,3-diphenyl-5-hexen-1-on (8b): Zu einer Suspension von KH (0.1 g, 2.5 mmol) in 5 ml HMPT tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.59 g (2 mmol) **3d** in 5 ml HMPT.

Die tiefrote Lösung wurde nach 3 h in Wasser/Ether gegossen und mit 0.1 N HCl neutralisiert. Die wäbr. Phase wurde zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser und einmal mit NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand (0.45 g, zähes Öl) an Silicagel (20 g, 20% Ether in Pentan) chromatographiert. Man erhielt ein schwach gelbes, kristallines Produkt, Ausb. 0.33 g (56%), Schmp. 78–80°C (aus Ether/Pentan 1:1). – ¹H-NMR (CCl₄) (*E/Z* = 30:70): δ = 2.05 (*E*) und 2.15 (*Z*) (2s; 3H, SCH₃), 2.46 (m; 2H, CH₂C=), 3.17 (m; 2H, CH₂CO), 3.45 (m; 1H, CH), 5.0–5.55 (m; 1H, CH=C), 5.83 und 5.98 (2d; *J_Z* = 9 Hz bzw. *J_E* = 15 Hz; 1H, =CHS), 7.20 (breites s; 5H, arom. H), 7.37 und 7.85 (m; 5H, arom. H). – IR (CCl₄): 3060, 3030, 2930, 1695, 1600, 1580, 1495, 1450, 1350, 700, 690 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀OS (296.4) Ber. C 76.98 H 6.80 Gef. C 76.75 H 6.66

3-Methyl-6-methylthio-1,3-diphenyl-5-hexen-1-on (**8c**): Zu einer Suspension von 0.13 g (3.2 mmol) KH in 5 ml HMPT tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.93 g (3 mmol) **3e** in 15 ml HMPT. Nach 6 h Rühren wurde die braune Reaktionsmischung wie üblich aufgearbeitet. 0.76 g Rohprodukt wurden über Silicagel (25 g, 5% Ether/Pentan) filtriert; 0.59 g (63%) **8c** als viskoses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄) (*E/Z* = 23:77): δ = 1.5 und 1.56 (2s; 3H, CH₃C), 2.06 (*E*) und 2.23 (*Z*) (2s; 3H, SCH₃), 2.63 (m; 2H, CH₂C=C), 3.3 (dd, *J* = 15 Hz; 2H, CH₂CO), 5.23 (m; 1H, CH=), 5.86 und 5.92 (2d; *J_E* = 15 Hz bzw. *J_Z* = 9 Hz; 1H, =CHS), 7.3 und 7.8 (m; 10H, arom. H). – IR (Film): 3060, 3030, 2920, 1680, 1600, 1580, 1500, 1450, 1355, 1220, 1010, 760, 730, 700 cm⁻¹.

C₂₀H₂₂OS (310.5) Ber. C 77.37 H 7.14 Gef. C 77.72 H 6.77

3-(3-Methylthio-2-propenyl)cyclohexanon (**8d**): Zu einer Suspension von 0.1 g (2.5 mmol) KH in 10 ml THF und 2 ml HMPT tropfte man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.37 g (2 mmol) **3f** in 2 ml THF. Nach 16 h goß man die braune Reaktionsmischung in Wasser/Pentan und arbeitete wie üblich auf. Nach dem Filtrieren über Silicagel (10 g, 10% Ether in Pentan) erhielt man 0.13 g (35%) **8d**.

Bei der Umsetzung von **3f** (0.37 g, 2 mmol) mit je 1 Äquivalent NaH (50 mg, 2.1 mmol) und Kalium-*tert*-butylat (0.26 g, 2.2 mmol) in 10 ml THF/2 ml HMPT wurde nach 7 h bei Raumtemp. aufgearbeitet. Das Rohprodukt (0.22 g) wurde über Silicagel (10 g, 50% Ether/Pentan) filtriert; 0.12 g (33%) **8d**. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.3–2.55 (m; Methylen-H), 2.23 (s; SCH₃), 5.30 (m; 1H, CH=C), 5.96 (d, *J* = 16 Hz; 1H, =CHS) [Lit. ^{4b}): δ = 2.12 und 2.21 (2s), 5.29 (dd), 5.97 (d)]. – IR (Film): 2920, 1710, 1620, 1450, 1350, 1315, 1225, 1060, 945, 870, 800 cm⁻¹.

6-Methyl-7-methylthio-6-hepten-2-on (**8e**): Aus 1.72 g (10 mmol) **5b** und 0.5 g (12.5 mmol) KH in 30 ml HMPT. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet (braune Lösung). Die 1.55 g Rohprodukt wurden an SiO₂ (50 g, 10% Ether in Pentan) chromatographiert; Ausb. 1.11 g (65%), *n_D²²* = 1.4998. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.72 (m; 3H, CH₃C=), 1.68 (m; 2H, CH₂), 2.06 (s; 3H, SCH₃), 2.08 (m; 2H, CH₂C=C), 2.18 (s; 3H, CH₃CO), 2.34 (t, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂CO), 5.58 (m; 1H, =CHS). – IR (Film): 2920, 1720, 1640, 1440, 1370, 1300, 1230, 1170, 900, 800 cm⁻¹.

C₉H₁₆OS (172.3) Ber. C 62.74 H 9.36 Gef. C 62.71 H 9.28

5-Methyl-6-methylthio-1,3-diphenyl-5-hexen-1-on (**8f**): Zur Suspension von 0.13 g (3.2 mmol) KH in 5 ml HMPT wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 0.93 g (3 mmol) **5c** in 10 ml HMPT getropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich braun und wurde nach 5 h wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (0.81 g) wurde an Silicagel (30 g; 5% Ether in Pentan) chromatographiert; 0.68 g (73%) **8f** als viskoses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄) (*E/Z*-Gemisch): δ = 1.67 (m; 3H, CH₃C=C), 1.96 (*E*) und 2.06 (*Z*) (2s; 3H, SCH₃), 2.03–2.63 (m; 2H, CH₂C=), 3.16 (m; 2H, CH₂CO), 3.33 (m; 1H, CH), 5.44 (m; 1H, =CHS), 7.16, 7.2 und 7.8 (m; 10H, arom. H). –

IR (Film): 3060, 3040, 2920, 2860, 1690, 1600, 1580, 1500, 1450, 1380, 1270, 1010, 990, 750, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OS}$ (310.5) Ber. C 77.37 H 7.14 Gef. C 77.04 H 7.14

5. Umsetzungen nach Schema 1

Die von **1b** und ω -Benzylidenacetophenon zu **3d** führende Reaktion ist oben schon beschrieben.

Eintopfreaktion von 1b zu den Ketonen 8b und 4-Methylthio-1,3-diphenyl-5-hexen-1-on (11): Zur THF-Lösung von **1b** (10 mmol) gab man bei -78°C 2.08 g (10 mmol) ω -Benzylidenacetophenon (in 5 ml THF). Nach 1 h Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt und mit 0.7 ml (11 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 1 h wurden nacheinander 30 ml HMPT und 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat (in 5 ml THF) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, in Wasser/Ether gegossen und mit 0.1 N HCl neutralisiert. Man extrahierte die wäßr. Phase zweimal mit Ether und die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit Wasser und einmal mit NaCl-Lösung. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels verblieben 3.03 g Rohprodukt, das an Silicagel chromatographiert wurde (100 g, 10% Ether in Pentan). Man erhielt 2.44 g (82.5%) einer Mischung von **8b** ($E/Z = 26:74$) und **11** im Verhältnis von 92:8 [NMR-spektroskopisch bestimmt, und zwar das E/Z -Verhältnis aus der Integration der beiden SCH_3 -Singulets ($\delta = 2.05$ von E und 2.15 von Z), das Verhältnis **8b/11** durch Vergleich der Intensitäten der Summe dieser Signale mit der des SCH_3 -Singulets von **11** bei $\delta = 1.92$ (s. u., Beschreibung dieser Verbindung)].

Erzeugung von lithiertem Allylmethylsulfid 9 und Umsetzung mit ω -Benzylidenacetophenon in Gegenwart von $\text{KO-}t\text{-C}_4\text{H}_9/\text{HMPT}$ bei verschiedenen Temperaturen

Herstellung der 9/tert-Butylat-Mischung: Zu einer auf 0°C abgekühlten, gerührten Lösung von 0.88 g (10 mmol) Allylmethylsulfid und 1.6 ml (10 mmol) TMEDA in 20 ml THF tropfte man 6.3 ml (10 mmol) einer 1.65 N Lösung von BuLi in Hexan. Nach 3.5 h bei 0°C gab man zum gelben Reaktionsgemisch 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml THF.

Alkohole 3d und 6-Methylthio-1,3-diphenyl-1,5-hexadien-3-ol (10) aus 9/KO- $t\text{-C}_4\text{H}_9$ und ω -Benzylidenacetophenon: Zur vorstehend beschriebenen Mischung (je 5 mmol der Komponenten, 10 ml THF, 3.1 ml Hexan) gab man bei -78°C unter Rühren 1.04 g (5 mmol) ω -Benzylidenacetophenon (in 10 ml THF/HMPT 1:1). Nach 2 h bei -78°C wurde eine Mischung von 0.1 N HCl/THF zugespritzt und wie üblich aufgearbeitet. Auswaage und Vergleich des Rohprodukt-NMR-Spektrums mit denen der Komponenten zeigen, daß sich mit 98% Ausb. ein 46:54-Gemisch der beiden Konstitutionsisomeren **3d** (Diastereomerenverhältnis 1:1) und **10** (E/Z -Diastereomerenverhältnis 32:68) gebildet hat. Nach der Säulenchromatographie an 60 g Silicagel (Ether/Pentan 1:1) erhielt man 0.37 g **3d** (Charakterisierung siehe oben), 0.60 g **10** und 0.43 g einer Mischung der beiden.

10 ist ein hochviskoses Öl; $-^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.1$ (E) und 2.16 (Z) (2s; 3H, SCH_3), 2.76 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.46 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.93 und 6.05 (2d, $J = 9$ und 15 Hz; 1H, $\text{C}=\text{CHS}$), 6.5 (d, $J = 15$ Hz; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.26 (m; 10H, arom. H). $- \text{IR}$ (CCl_4): 3480, 3090, 3085, 3040, 2930, 2840, 1950, 1880, 1810, 1680, 1600, 1500, 1450, 1320, 1210, 1035, 970, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{OS}$ (296.4) Ber. C 77.02 H 6.75 S 10.81 Gef. C 77.20 H 6.76 S 10.68

Direkte Herstellung der Ketone 8b und 11 aus 9/KO- $t\text{-C}_4\text{H}_9$ und ω -Benzylidenacetophenon: Eine Lösung von 2.08 g (10 mmol) Benzylidenacetophenon in 20 ml THF/HMPT (1:1) wurde bei -78°C zur THF-Suspension von 10 mmol **9** und 10 mmol Kalium-*tert*-butylat getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemp. erwärmt, 3 h gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 2.31 g (78.4%) einer 48:52-Mischung von **8b** ($E/Z = 45:55$) und **11**

(Diastereomerenverhältnis 27:73) nach Chromatographie an Silicagel (120 g, 10% Ether in Pentan).

Das Keton **11** wurde durch Kristallisation aus Ether/Pentan (1:1) gewonnen; Schmp. 78–80°C; $R_F = 0.60$ (Silicagel-Fertigplatte, 40% Ether in Pentan als Laufmittel), laut Dünnschichtchromatogramm einheitlich; laut NMR-Spektrum noch immer ein Diastereomerenmisch, jetzt im Verhältnis 16:84. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.85$ und 1.92 (2s; 3H, SCH_3), 3.0–3.83 (m; 4H, CHS, CHC_6H_5 und CH_2CO), 4.86 (m; 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.46 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.16, 7.4 und 7.85 (m; 10H, arom. H). – IR (CCl_4): 3090, 3060, 3040, 2920, 1690, 1630, 1600, 1580, 1500, 1450, 1420, 1220, 1180, 990, 920, 700, 690 cm^{-1} . – MS: m/e (%) = 296 (1, M^\oplus), 249 (14), 176 (59), 129 (46), 105 (100), 87 (54), 77 (59).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{OS}$ (296.4) Ber. C 77.02 H 6.72 S 10.74 Gef. C 76.98 H 6.75 S 10.62

6. Umwandlungen von Vinylsulfiden **8** in Cyclopentenylketone **14**.

1-(1-Cyclopenten-1-yl)ethanon (14a): Wie nachstehend (für die Herstellung von **14b**) genau beschrieben, wurden 0.39 g (2.5 mmol) **8a** über das Bis-dithioacetal und den Ketoaldehyd in **14a** übergeführt. Nach Chromatographie an SiO_2 erhielt man 70 mg (25%) **14a** als gelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.90$ (m; 2H, CH_2), 2.2 (s; 3H, CH_3CO), 2.5 (m; 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2$), 6.56 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$) [Lit. ¹⁸⁾: $\delta = 2.20$ (s; 3H, CH_3CO), 1.7 und 2.8 (m; 6H), 6.52 (breites s; 1H)]. – IR (Film): 2960, 1670, 1615, 1580, 1430, 1375, 1300, 1265, 1045, 970, 930 cm^{-1} [Lit. ¹⁸⁾: 1663, 1616 cm^{-1}].

1-Benzoyl-5-phenyl-1-cyclopenten (14b): In eine Lösung von 0.89 g (3 mmol) **8b** in 10 ml Benzol wurden ca. 20 min bei 0°C gleichzeitig Methylmercaptan und Chlorwasserstoff eingeleitet. Man goß die Reaktionsmischung in 80 ml Pentan, wusch zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknete über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 1.16 g (92%) rohes Bis-dithioacetal **13** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$), das mit 2.6 g (12 mmol) rotem Quecksilberoxid und 20 ml THF/ H_2O (4:1) vermischt wurde. Dazu tropfte man bei 0°C 2.65 g (18 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und rührte bei Raumtemp., bis die Reaktionsmischung homogen wurde (5–10 h). Zur Aufarbeitung wurde in 100 ml Ether gegossen, mehrmals mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung, einmal mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhielt man 0.65 g (89%) Ketoaldehyd **12** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$), Schmp. 67–69°C (aus Ether/Pentan 1:1); das Rohprodukt versetzte man mit 5 ml der Lösung von 2% NaOH in 15 ml Ethanol¹⁹⁾ und kochte 30–40 min unter Rückfluß. Danach wurde in Ether/1 N HCl gegossen, die wäbr. Phase einmal mit Ether extrahiert, die organische Phase zweimal mit Wasser, einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0.60 g Rohprodukt, das an Silicagel schichtchromatographiert wurde (Ether/Pentan 1:1). Ausb. 0.29 g (58%), Schmp. 73–74°C (aus Ether/Pentan 1:1; $R_F = 0.22$, 10% Ether in Pentan, Merck-Fertigplatten, SiO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.0$ und 2.66 (m; 4H, CH_2CH_2), 4.55 (m; 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$), 6.63 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.23 (breites s; 5H, arom. H), 7.46 und 7.8 (m; 5H, arom. H). – IR (CCl_4): 3080, 3040, 2950, 2850, 1700, 1610, 1600, 1580, 1490, 1450, 1355, 1340, 1290, 1275, 1180, 1130, 1080, 1030, 970, 720, 700 cm^{-1} . – MS: m/e (%) = 248 (71, M^\oplus), 171 (8.5), 143 (100), 128 (21), 115 (14), 105 (83), 71 (40.5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.3) Ber. C 87.09 H 6.45 O 6.44 Gef. C 86.89 H 6.54 O 6.63

1-Benzoyl-5-methyl-5-phenyl-1-cyclopenten (14c): Aus 0.62 g (2 mmol) **8c** wurden, wie vorstehend beschrieben, 0.12 g (23%) **14c** erhalten. Schmp. 97–99°C (aus Ether/Pentan 1:5; $R_F = 0.62$, 40% Ether in Pentan, Merck-Fertigplatten, SiO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.72$ (s; 3H, CH_3C), 2.15 (m; 2H, CH_2C), 2.55 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 6.45 (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 7.2, 7.4 und 7.66

(m; 10H, arom. H). – IR (CCl₄): 3060, 3030, 2960, 1680, 1600, 1580, 1495, 1450, 1340, 1300, 1265, 1030, 950, 720, 700 cm⁻¹.

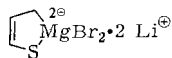
C₁₉H₁₈O (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 86.91 H 6.91

Literatur

- 1) Aus der Dissertation *K.-H. Geiss*, Univ. Gießen 1975, und *M. Pohmakotr*, Univ. Gießen 1978.
- 2) Vorläufige Mitteilung: *D. Seebach, K.-H. Geiss* und *M. Pohmakotr*, *Angew. Chem.* **88**, 449 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 437 (1976).
- 3) Korrespondenzautor, ETH Zürich.
- 4) Siehe die in den folgenden Übersichten zitierten Arbeiten:
 - 4a) *D. Seebach*, *Synthesis* **1969**, 17; *D. Seebach* und *K.-H. Geiss*, *J. Organomet. Chem. Library*, Bd. 1, S. 1–92, *D. Seyferth*, Ed., Elsevier Amsterdam 1976; *D. Seebach, K.-H. Geiss, M. Kolb* und *A. K. Beck* in *Modern Synthetic Methods* 1976, S. 173, Schweiz. Chemiker-Verband, Zürich 1976; *B.-T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Synthesis* **1977**, 357. –
 - 4b) *B. W. Erickson*, Doktorarbeit, Harvard University, Cambridge 1970. –
 - 4c) *D. A. Evans* und *G. C. Andrews*, *Acc. Chem. Res.* **7**, 147 (1974). –
 - 4d) *K.-H. Geiss*, Doktorarbeit, Univ. Giessen 1975.
- 5) *K.-H. Geiss, D. Seebach* und *B. Seuring*, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977); *K.-H. Geiss, B. Seuring, R. Pieter* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **86**, 484 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 479 (1974).
- 6) *N. Meyer* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **88**, 484 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 436 (1976); *F. Lehr* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **88**, 540 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 505 (1976); *M. Pohmakotr* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **89**, 333 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 320 (1977); *R. Henning, F. Lehr*, und *D. Seebach*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2213 (1976); *D. Seebach, F. Lehr, R. Henning* und *J. Gonnermann*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1161.
- 7) Auch die Struktur der Dilithiumverbindung **1a** kennen wir nicht. Zugabe des Magnesiumsalzes könnte zu einem cyclischen Derivat **C** oder **D** führen, es könnte ein Metall austausch am weniger elektronegativen Ende des Dianions eintreten (→**E**), oder veränderte Koordination in einem π-System **F** könnte die Selektivität verändern.



C



D



E



F

- 8) Siehe Literatur zitiert in *A. W. Johnson*, *Ylid Chemistry*, Academic Press, London, New York 1966; *B. M. Trost* und *L. S. Melvin jr.*, *Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, London, New York 1975.
- 9) Siehe die neueren Arbeiten über diese interessante Substanzklasse: *J. C. Paladini* und *J. Chucho*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 197; *J. Chucho* und *N. Manisse*, *Tetrahedron* **33**, 2399 (1977); *W. Eberbach* und *U. Trostmann*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3569; *H. Hasegawa, H. Saito* und *K. Tsuchitani*, *Chem. Lett.* **1977**, 797.
- 10) *J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger* und *R. M. Coates*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3429 (1973); vgl. *E. J. Corey* und *D. Seebach*, *J. Org. Chem.* **31**, 4097 (1966); *D. Van Ende* und *A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 457; s. auch *D. Seebach, N. Meyer* und *A. K. Beck*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 846.
- 11) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2nd Edition, S. 270, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 12) ^{12a}) Übersichten über Claisen-Cope-Umlagerungen und Substituenteneinflüsse: *D. S. Tarbell*, *Org. React.* **2**, 2 (1944); *S. J. Rhoads* und *N. R. Raulins*, ebenda **22**, 1 (1975); *B. K. Carpenter*, *Tetrahedron* **34**, 1877 (1978). –
^{12b}) Oxy-Cope-Umlagerung: *J. A. Berson* und *M. Jones jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5017, 5019 (1964); *J. A. Berson* und *E. J. Walsh jr.*, ebenda **90**, 4729, 4730, 4732 (1968). –
^{12c}) Oxid-Cope-Umlagerung: *D. A. Evans* und *A. M. Golob*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4765 (1975); *D. A. Evans, D. J. Baillargeon* und *J. V. Nelson*, ebenda **100**, 2242 (1978); *M. E. Jung* und *J. P. Hudspeth*, ebenda **100**, 4309 (1978). –

- ^{12d)} Oxid-Claisen-Umlagerung: *S. Julia, M. Julia* und *G. Linstrumelle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2693; *R. T. Arnold* und *C. Hoffman*, *Synth. Commun.* **2**, 27 (1972); *R. E. Ireland* und *R. H. Mueller*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5897 (1972); *R. E. Ireland* und *A. K. Wilard*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3975; *S. R. Wilson* und *R. S. Myers*, *J. Org. Chem.* **40**, 3309 (1975).
- ¹³⁾ *E. Vedejs* und *P. L. Fuchs*, *J. Org. Chem.* **36**, 366 (1971).
- ¹⁴⁾ *A. J. Mura, G. Majetich, P. A. Grieco* und *T. Cohen*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4437.
- ¹⁵⁾ *D. Seebach* und *D. Enders*, *Chem. Ber.* **108**, 1293 (1975).
- ¹⁶⁾ *C. A. Brown*, *J. Org. Chem.* **39**, 3913 (1974).
- ¹⁷⁾ *B. Seuring*, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1974.
- ¹⁸⁾ *A. Takeda, K. Shinhama* und *S. Tsuboi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1831 (1977).
- ¹⁹⁾ Vgl. *S. Julia, B. Cazes, C. Huynh, V. Ratovelomanana* und *O. Ruel*, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 68.

[305/78]