

Thioketone und Enthiolate durch 1,3-anionische Cycloreversion von Dithiolan-Derivaten

Ernst Schaumann* und Gerd Rührer

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 18. Dezember 1987

Die reaktiven (ar)aliphatischen Thioketone **3a–c** lassen sich durch Cycloreversion der Anionen **2** von 1,3-Dithiolan-4,5-dicarbonsäureestern **1** freisetzen und mit Mesitronitriloxid (**5**) in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu **7** abfangen. Aus der Fragmentierung der Anionen **12** von 1,3-Dithiolan-1,1-dioxiden **11** lassen sich Thiobenzophenon (**3d**) und Thiocampher (**3e**) isolieren, während die Thioketone **3a,c** mit α -Wasserstoff in situ zu Enthiolaten **13** deprotoniert werden. Die Anionen **13** reagieren mit dem Nitriloxid **5** unter Addition zu Thiohydroximsäureestern **8**.

Thioketone sind aufgrund ihrer energiereichen C=S-Bindung sehr reaktiv¹⁾. Der breiten synthetischen Anwendung stehen jedoch die Tendenz zur Oligo- oder sogar Polymerisation, die Oxidationsempfindlichkeit und die vor allem bei einfachen aliphatischen Vertretern extreme Geruchsintensität²⁾ entgegen. Vor diesem Hintergrund sind Darstellungsmethoden von Interesse, bei denen Thioketone unter milden thermischen Bedingungen erzeugt werden und sich in situ weiter umsetzen lassen. Wir haben unter diesem Aspekt die [3 + 2]-Cycloreversion von 1,3-Dithiolan-Derivaten geprüft³⁾, die sich auch zur Freisetzung von Thioaldehyden⁴⁾ und Thioketonen⁵⁾ eignet. Es war bekannt, daß die 4-Anionen von 2,2-disubstituierten 1,3-Dithiolanen leicht zu Thioketonen und einem anionischen Dreierfragment zerfallen, jedoch determiniert die zur Deprotonierung erforderliche starke Base die Folgechemie: Butyllithium reduziert freigesetzte aliphatische Thioketone⁶⁾ oder führt zu thiophilem Angriff am Schwefel⁷⁾, während LDA über Radikal-anionen ablaufende Folgereaktionen auslöst⁸⁾; nur für araliphatische Thioketone ist das Verfahren präparativ interessant⁹⁾ und läßt sich in Kombination mit einer anschließenden Hydrolyse benutzen, um eine als 1,3-Dithiolan maskierte Ketocarbonyl-Funktion zu entschützen¹⁰⁾.

Allgemeiner geeignete Vorstufen für Thioketone sollten 1,3-Dithiolan-Derivate mit stärker acidem 4- bzw. 5-H sein. Hierzu liegt es nahe, in 4- bzw. 5-Position des Ringes einen elektronenziehenden und so acidifizierenden Substituenten vorzusehen (vgl. **1**) oder die gegenüber Sulfiden erhöhte Acidität von Sulfonen auszunutzen, also einen Ring-Schwefel zu oxidieren (vgl. **11**)¹¹⁾; diese Modifizierungen sollten gleichzeitig auch zu einer besseren Abgangsgruppe im Dreierfragment der 1,3-anionischen Cycloreversion führen¹²⁾.

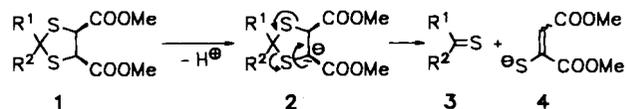
Thioketone **3a–c** aus 1,3-Dithiolan-4,5-dicarbonsäureestern **1**

Für die Darstellung von 1,3-Dithiolanen sind zahlreiche Methoden bekannt; besonders einfach ist in der Regel die Umsetzung von Carbonyl-Verbindungen bzw. Acetalen mit 1,2-Alkandithiolen¹³⁾. Ein gut zugängliches¹⁴⁾ Bis-Thiol mit elektronenziehenden α -Substituenten ist *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure-dimethylester. Wie mit Aldehyden⁴⁾

Thioketones and Enthiolates by 1,3-Anionic Cycloreversion of Dithiolane Derivatives

The reactive (ar)aliphatic thioketones **3a–c** are generated by cycloreversion of the anions **2** of 1,3-dithiolane-4,5-dicarboxylates **1** and are trapped by mesitronitrile oxide (**5**) in a 1,3-dipolar cycloaddition to give **7**. From the fragmentation of anions **12** of 1,3-dithiolane 1,1-dioxides **11**, thiobenzophenone (**3d**) and thiocampher (**3e**) are isolated, whereas thioketones **3a,c** with α -hydrogen are deprotonated in situ to provide enethiolates **13**. Anions **13** add nitrile oxide **5** to yield thiohydroximates **8**.

reagiert die Verbindung unter Säurekatalyse glatt mit Ketonen bzw. deren Acetalen zu *cis*-1,3-Dithiolan-4,5-dicarbonsäureestern **1**. Die Deprotonierung der Produkte gelingt bei 0°C mit LDA. Die resultierenden Carbanionen **2** zerfallen offenbar sofort zu Thioketonen **3** und dem Enthiolat **4**. Denn wenn die Reaktion in Gegenwart von Mesitronitriloxid (**5**), einem für Thiocarbonyl-Derivate besonders geeigneten Abfänger^{4,15)}, durchgeführt wird, werden die durch [2 + 3]-Cycloaddition von **3** mit **5** entstehenden Heterocyclen **7** isoliert. Ein Parallelprodukt ist das Isothiocyanat **6**, das wahrscheinlich – analog zur Reaktion von **5** mit Thiocyanat¹⁶⁾ – aus der Reaktion des Enthiolats **4** mit einem zweiten Äquivalent **5** resultiert. Tatsächlich ist für einen glatten Reaktionsverlauf überschüssiges **5** erforderlich: ausgehend von **1a** wurde mit der äquimolaren Menge **5** neben **7a** auch das Additionsprodukt **8a** erhalten. Danach ist bei verlangsamer Abfangreaktion eine Protonenübertragung von **3a** auf **4** möglich, und das entstehende Enthiolat **13a** kann



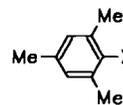
1–3, 7 a: R¹ = R² = Me

b: R¹ + R² = (CH₂)₅

c: R¹ = Me, R² = Ph

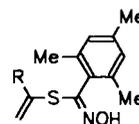
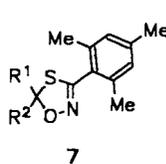
3, 7 d: R¹ = R² = Ph

e: R¹ + R² =



5: X = CNO

6: X = NCS



8 a: R = Me

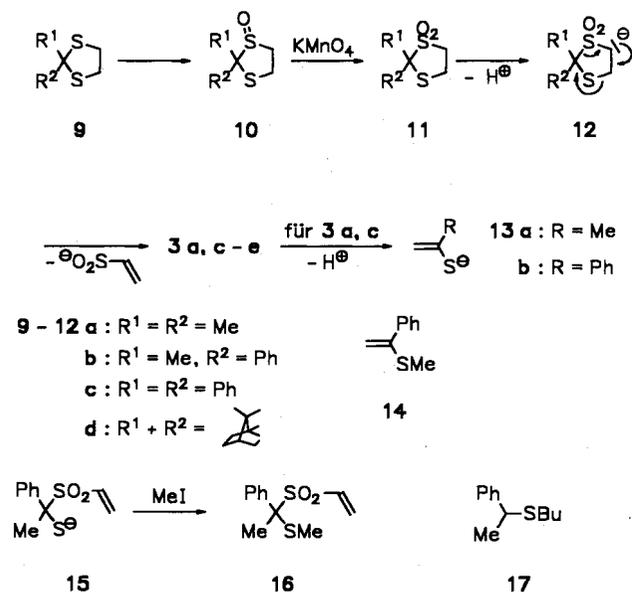
b: R = Ph

mit **3a** um den Abfänger **5** konkurrieren. In geringer Menge wurde ein entsprechendes Produkt **8b** ausgehend von **1c** sogar in Gegenwart von überschüssigem Nitriloxid **5** nachgewiesen, da Thioacetophenon (**3c**) weniger reaktiv als **3a, b** ist und so eher die Chance zur Protonenübertragung auf **4** bietet.

Die Reaktionssequenz $1 \rightarrow 3 \rightarrow 7$ verläuft ohne Bildung von Thioketon-Oligomeren, ohne oxidative Entschwefelung von **3** zu den entsprechenden Ketonen sowie ohne merklichen „Thioketon-Geruch“⁽²⁾ und belegt so, daß die Dithiolane **1** sich ohne Komplikationen als Quelle für aliphatische und araliphatische Thioketone nutzen lassen. Als nachteilig kann gewertet werden, daß das Thioenolat **4** ein zusätzliches Äquivalent des Abfängers **5** erfordert und daß mit LDA eine relativ starke Base eingesetzt werden muß. Versuche, die Acidität von **1** durch *S*-Methylierung⁽⁴⁾ oder durch Oxidation (vgl. unten) weiter zu steigern, verliefen nicht befriedigend⁽¹⁷⁾.

Thioketone **3d, e** bzw. Enthiolate **13a, b** aus 1,3-Dithiolan-1,1-dioxiden **11**

Die 1,3-Dithiolane **9a–d** lassen sich wie einfache Sulfide mit *m*-Chlorperbenzoesäure problemlos in die *S*-Oxide **10a–d** überführen. Die selektive Weiteroxidation zum Sulfon **11** erfolgt am besten mit Kaliumpermanganat⁽¹⁸⁾ unter Phasentransferkatalyse. Die Deprotonierung von **11** zu **12** gelingt mit unterschiedlichen Basen. Für das Diphenyl-Derivat **11c** ist Kalium-*tert*-butoxid besonders geeignet. Bei 0°C zeigt der Ansatz bereits bei Beginn der Basenzugabe die intensiv blaue Farbe von Thiobenzophenon (**3d**), und durch Destillation wird eine sehr gute Ausbeute dieses relativ stabilen Thioketons erhalten. Das als Parallelprodukt der Cycloreversion gebildete Vinylsulfinat⁽¹⁹⁾ polymerisiert offenbar im Laufe der Aufarbeitung.



Im Gegensatz zum Sulfon **11c** gelingt die Fragmentierung des *S*-Oxids **10c** mit verschiedenen Basen nur unbefriedigend^(8b).

Die in 2-Stellung aliphatisch oder araliphatisch substituierten Anionen **12a, b, d** lassen sich mit LDA in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erhalten und zeigen dann ebenfalls die gewünschte Cycloreversion. Allerdings sind die resultierenden Thioketone **3a, c, e** stärker acid als die Vorstufen **11**, so daß gebildetes **3** gegenüber **11** bevorzugt zu **13** deprotoniert wird. Setzt man nur die äquimolare Menge der Base ein, so bleibt die Hälfte des Edukts **11** unumgesetzt zurück; gleichzeitig gelingt es nicht, **3a** durch überschüssigen Abfänger **5** in das Cycloaddukt **7a** zu überführen. Vielmehr resultiert das Addukt **8a** aus dem Enthiolat **13a** und dem Nitriloxid **5**. Für einen glatten Reaktionsverlauf werden daher besser zwei Äquivalente LDA eingesetzt und **11a, b, d** so über die Thioketon-Zwischenstufe vollständig in die Enthiolate **13** übergeführt. Nur Thiocampher (**3e**) als sterisch stabilisiertes und relativ zu **3a, c** wahrscheinlich wenig acides Thioketon läßt sich durch wäßrige Aufarbeitung in Substanz fassen. Die Enthiolate **13a, b** werden mit **5** zum Additionsprodukt **8** oder für **13b** mit Iodmethan zum Vinylsulfid **14** abgefangen. Daneben läßt sich bei Fragmentierung in Gegenwart von Iodmethan das Vinylsulfon **16** nachweisen. Dieses Produkt entsteht offenbar durch Methylierung des Thiols **15**, des Zwischenprodukts der Cycloreversion von **12** zu **3**. Danach ist wie bei der analogen Thioketen-Synthese⁽⁵⁾ die 1,3-anionische Cycloreversion von **12** ein zweistufiger Prozeß.

Die Deprotonierung von **11b** mit überschüssigem Butyllithium führt nicht zum Enthiolat **13b**, sondern zu **17**. Hier wird das intermediär gebildete Thioacetophenon (**3c**) durch die Organometall-Verbindung also nicht deprotoniert, sondern das Thioketon oder bereits die Vorstufe **11b** reagiert unter thiophiler Addition.

Mit der Deprotonierung von 1,3-Dithiolan-1,1-dioxiden **11** zu Enthiolaten **13** steht ein Weg zu diesen präparativ wertvollen Anionen offen, ohne daß übelriechende Thioketone gehandhabt werden müssen^(1,20). Zudem ist die Methode nicht auf spezielle Substituenten beschränkt⁽²¹⁾ und umgeht die sonst für einfache Enthiolate erforderlichen Reduktionsbedingungen⁽²²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Scha 231/5-1 und 5-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit und der Firma Chemetall, Langelsheim, für Chemikalienspenden. Frau cand. chem. S. Kerstan schulden wir Dank für ihre Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Elektrothermal-Schmelzpunkt-Apparatur. — IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 297 und 399. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T60, EM360 sowie Bruker WH 270 und WM 400. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 400. — Massenspektren (MS): Varian-MAT CH 7. — SC und PSC wurden an Kieselgel durchgeführt.

1,3-Dithiolan-4,5-dicarbonsäureester 1a–c: In eine Lösung von 30.0 mmol Keton und 6.30 g (30.0 mmol) *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure-dimethylester⁽¹⁴⁾ in 100 ml Methanol wurde bei 0°C während 30 min Chlorwasserstoff geleitet. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen. Nach Waschen mit 100 ml 10proz.

Tab. 1. Elementaranalysen und physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summen-		Analyse			
			formel	(Molmasse)	C	H	N	S
<u>1b</u>	<i>cis</i> -1,4-Dithiaspiro[4.5]decan-2,3-dicarbon- säure-dimethylester	68-69	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	Ber. 49.63	6.25	-	22.08	
			(290.4)	Gef. 49.77	6.19	-	21.94	
<u>1c</u>	<i>cis</i> -2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolan-4,5- dicarbonsäure-dimethylester	Ø1	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ S ₂	Ber. 53.83	5.16	-	20.53	
			(312.4)	Gef. ^{a)} 53.63	5.38	-	20.44	
<u>7a</u>	5,5-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)- -1,4,2-oxathiazol	65	C ₁₃ H ₁₇ NOS	Ber. 66.35	7.28	5.95	13.62	
			(235.4)	Gef. 67.04	7.33	5.97	13.44	
<u>7b</u>	3'-(2,4,6-Trimethylphenyl)spiro[cyclo- hexan-1,5'-[1,4,2]oxathiazol]	70	C ₁₆ H ₂₁ NOS	Ber. 69.78	7.69	5.09	11.64	
			(275.4)	Gef. 69.77	7.73	5.09	11.53	
<u>7c</u>	5-Methyl-5-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl- phenyl)-1,4,2-oxathiazol	110	C ₁₈ H ₁₉ NOS	Ber. 72.69	6.44	4.71	10.78	
			(297.4)	Gef. 72.70	6.47	4.73	10.93	
<u>8a</u>	2,4,6-Trimethylbenzthiohydroxim- säure-S-(1-methylvinylester	154	C ₁₃ H ₁₇ NOS	Ber. 66.35	7.28	5.95	13.62	
			(235.4)	Gef. 66.29	7.35	5.90	13.73	
<u>8b</u>	2,4,6-Trimethylbenzthiohydroxim- säure-S-(1-phenylvinylester	119-120	C ₁₈ H ₁₉ NOS	Ber. 72.69	6.44	4.71	10.78	
			(297.4)	Gef. 72.53	6.37	4.71	10.99	
<u>10b</u>	2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolan-1-oxid	54-55	C ₁₀ H ₁₂ OS ₂	Ber. 56.57	5.70	-	30.20	
			(212.3)	Gef. ^{b)} 56.47	5.74	-	29.94	
<u>10d</u>	1,7,7-Trimethylspiro[bicyclo[2.2.1]hep= tan-2,2'-[1,3]dithiolan]-1-oxid	65-66	C ₁₂ H ₂₀ OS ₂	Ber. 58.97	8.25	-	26.24	
			(244.4)	Gef. ^{b)} 58.87	8.26	-	26.02	
<u>11a</u>	2,2-Dimethyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid	99-100	C ₅ H ₁₀ O ₂ S ₂	Ber. 36.12	6.06	-	38.57	
			(166.3)	Gef. 36.13	6.11	-	38.53	
<u>11b</u>	2-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolan-1,1-dioxid	99-100	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S ₂	Ber. 52.60	5.30	-	28.09	
			(228.3)	Gef. 52.53	5.31	-	28.37	
<u>11d</u>	1,7,7-Trimethylspiro[bicyclo[2.2.1]hep= tan-2,2'-[1,3]dithiolan-1',1'-dioxid	100-101	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂	Ber. 55.35	7.74	-	24.62	
			(260.4)	Gef. 55.31	7.73	-	24.50	

^{a)} Überwiegendes Diastereomer. — ^{b)} Isomerengemisch.

Natriumcarbonat-Lösung sowie mit 100 ml Wasser wurde mit Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und durch SC (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:1) 79% **1a** (Schmp. 58–60°C, Lit.¹⁴⁾ 62–63°C) isoliert. Zur Darstellung von **1c** (Ausb. 79%) wurden zunächst Acetophenon-Reste bei 100°C/2 Torr entfernt und das Produkt durch SC (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:3) gereinigt (Tab. 1, 2).

Alternativ wurden 2.0 mmol Keton mit 420 mg (2.0 mmol) des Diesters und zwei Spateln wasserfreiem Zinkchlorid 20 h in 20 ml absol. Ether verrührt. Der Ansatz wurde dann mit je 20 ml gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. SC (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:3) gab ca. 100% **1b** bzw. nach Abdestillieren von unumgesetztem Acetophenon 45% **1c** (Tab. 1, 2).

Deprotonierung und Cycloreversion von 1a–c in Gegenwart von Mesitonitriloxid (5): Zu 2.0 mmol **1** und 644 mg (4.0 mmol) **5**²³⁾ in 50 ml absol. THF wurden bei 0°C 2.0 mmol LDA in 20 ml absol.

THF getropft. Nach 2 h Rühren wurde wenig Wasser zugegeben, THF abdestilliert, in 50 ml Ether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und eine Beimengung von Mesitonitril durch Kugelrohr-Destillation (80°C/2 Torr) abgetrennt. Ausgehend von **1a** wurden durch SC oder PSC am Chromatotron (Laufmittel Essigester/Petrolether-Gemische) 68% **6** und 32% **7a** isoliert. Bei Verwendung von je 2.0 (4.0) mmol LDA und **5** resultierten 34% (65%) **6** und 25% (23%) **7a** sowie 15% (0%) **8a**, die chromatographisch nicht vollständig von 6% unumgesetztem **1a** trennbar waren. Aus **1b** wurden 73% **6** und 50% **7b** sowie aus **1c** 76% **6** neben 81% **7c** und 12% **8b** gewonnen (Tab. 1, 2).

Oxidation der 1,3-Dithiolane 9 zu S-Oxiden 10: Zu 20.0 mmol **9a**²⁴⁾, **b**^{6,25)}, **c**²⁴⁾ oder **d**^{25,26)} in 100 ml Dichlormethan wurden während 2 h unter Eis/Natriumchlorid-Kühlung (< –10°C) 4.06 g (20.0 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 100 ml Dichlormethan getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei –20°C gehalten (Tiefkühltruhe), dann mit je 100 ml 10proz. Natriumcarbonat- und ge-

Tab. 2. Charakteristische IR- (cm^{-1} , in KBr, wenn nicht anders angegeben) sowie $^1\text{H-NMR}$ - (CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets; die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben; δ -Werte)

1b	IR: 1730 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: 1.15–2.20 (m; CH_2), 3.72 (OCH_3), 4.56 (4-H, 5-H)
1c	IR (Film): 1730 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (Isomerengemisch): 2.07 und 2.21 (CCH_3), 3.68 und 3.74 (OCH_3), 4.48 und 4.80 (4,5-H), 7.15–7.43 und 7.60–7.87 (m; Aryl-H)
7a	IR: 1610 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$: 1.86 (5- CH_3), 2.24 (4'- CH_3), 2.33 (2'-,6'- CH_3), 6.83 (3',5'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: 155.0 (C-3), 139.6, 137.5, 128.4, 124.3 (Aryl-C), 102.2 (C-5), 29.4 (5- CH_3), 21.1 (4'- CH_3), 19.6 (2'-,6'- CH_3)
7b	IR: 1620 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$: 1.13–2.43 (m; CH_2), 2.25 (4'- CH_3), 2.32 (2'-,6'- CH_3), 6.90 (Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: 154.2 (C-3), 139.5, 137.4, 128.4, 124.3 (Aryl-C), 107.1 (C-5), 38.9 (Cyclohexan-C-2,6), 24.9 und 24.8 (Cyclohexan-C-3 bis -C-5), 21.1 (4'- CH_3), 19.6 (2'-,6'- CH_3)
7c	IR: 1620 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$: 2.17 und 2.20 (5-,4'- CH_3), 2.23 (2'-,6'- CH_3), 6.77 (3',5'-H), 7.18–7.68 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: 155.3 (C-3), 143.5, 139.6, 137.5, 128.4, 128.2, 124.8, 123.7 (Aryl-C), 104.8 (C-5), 29.2 (5- CH_3), 21.1 (4'- CH_3), 19.3 (2'-,6'- CH_3)
8a	IR: 3250 (OH), 1620 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$: 1.57 (breites s; = CCH_3), 2.27 (breites s; Aromaten- CH_3), 5.14–5.28 (m; =CH), 5.37 (=CH), 6.79 (Aromaten-H), 9.3 (sehr breit; OH)
8b	IR: 3250 (OH), 1610 (C=N). — $^1\text{H-NMR}$: 1.93 (2'-,6'- CH_3), 2.18 (4'- CH_3), 5.49 und 5.75 (=CH $_2$), 6.57 (3',5'-H), 6.87–7.27 (m; Ph), 9.83 (breit; OH)
10b	IR: 1055 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.02 (2- CH_3), 2.57–4.00 (CH_2), 7.20–7.83 (m; Aromaten-H)
10d	IR: 1035 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 0.54–2.70 (aliph. Gerüst), 2.70–3.95 (4,5-H)
11a	IR: 1285 und 1090 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 1.63 (2- CH_3), 2.97–3.65 (CH_2)
11b	IR: 1300 und 1135 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 2.12 (2- CH_3), 2.98–3.63 (4,5-H), 7.22–7.95 (m; Aromaten-H)
11d	IR: 1295 und 1125 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 0.53–2.68 (m; aliph. Gerüst) mit 0.86, 1.01, 1.12 (CH_3), 2.88–3.63 (4,5-H)
16	IR (Film): 1305 und 1135 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 2.10 (CCH_3), 2.35 (SCH_3), 6.04 und 6.19 (je d, $J = 10$ bzw. 16; = CH_2), 6.50 (dd, $J = 10$ und 16; =CH), 7.30–7.74 (m; Aromaten-H)

sätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch SC (Laufmittel Essigester) wurden 80% **10a** (Öl; Lit.²⁷), 85% **10b** als Isomerengemisch (Tab. 1, 2), 72% **10c** (Schmp. 131–132°C; Lit.²⁸) 131–132°C) bzw. 61% **10d** (Tab. 1, 2) isoliert.

Oxidation der S-Oxide 10 zu 1,3-Dithiolan-1,1-dioxiden 11: 15.0 mmol **10** in 100 ml Dichlormethan wurden mit 50 ml Wasser, ca. 5 g Magnesiumsulfat und ca. 1 ml Methyltriocetylammmonium-chlorid als Phasentransferkatalysator versetzt und innerhalb 2 h unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. 1.58 g (10.0 mmol) Kaliumpermanganat in 120 ml Wasser zugetropft. Nach Rühren über Nacht wurde bis zur Entfärbung Natriumhydrogensulfid zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 100 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, i.Vak. eingeengt und das Produkt durch SC (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:1) von unumgesetztem **10** abgetrennt: Ausb. 81% **11a**, 44% **11b** neben 45% zurückgewonnenem **10b**, 50% **11c** (Schmp. 158–159°C; Lit.²⁸) 162–163°C) neben 25% **10c** bzw. 24% **11d** neben 36% **10d** (Tab. 1, 2).

Fragmentierung von 11a,b in Gegenwart von 5: Unter Stickstoff wurden zu je 2.0 mmol **11a** oder **b** und 322 mg (2.0 mmol) **5** in 60

ml absol. THF und 20 ml HMPT bei -78°C während 30 min 4.0 mmol LDA in 20 ml absol. THF getropft. Nach 4 h wurde wenig Wasser zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde THF i.Vak. entfernt und in 100 ml Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 4×100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. 65% **8a** bzw. 71% **8b** wurden durch SC (Essigester/Petrolether 1:3) isoliert (Tab. 1, 2).

Die ausgehend von **11a** bei 0°C mit der äquimolaren Menge LDA und zwei Äquivalenten **5** analog durchgeführte Reaktion lieferte neben 51% unumgesetztem **11a** 26% **8a** sowie, bezogen auf **5**, 2% **6** und 17% Mesitonitril. Ausgehend von **11b** wurden bei -78°C mit der äquimolaren Menge LDA nur 32% **8b** neben 19% Mesitonitril isoliert, aber 32% **11b** zurückerhalten. Die gleiche Reaktionsfolge ohne HMPT-Zusatz gab 89% Edukt **11b** und 6% **8b**.

Fragmentierung von 11b in Gegenwart von Iodmethan: Es wurde wie bei der Darstellung von **8b** vorgegangen, jedoch statt **5** 852 mg (0.374 ml, 6.0 mmol) Iodmethan eingesetzt. SC des Produktgemisches (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:3) lieferte 180 mg (60%) **14** (Öl; Lit.²⁹), 60 mg (12%) durch die spektroskopischen Daten charakterisiertes, öliges **16** (Tab. 2) und 50 mg (11%) unumgesetztes **11b**.

Fragmentierung von 11b durch Butyllithium: Zu 228.3 mg (1.0 mmol) **11b** in 100 ml absol. Ether wurden bei Raumtemp. zügig 4.0 mmol Butyllithium (2.59 ml einer 15proz. Lösung in Hexan) in 20 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht wurde mit 100 ml 2 N NaOH und mit 2×100 ml Wasser gewaschen. In den vereinigten wäßrigen Phasen war 1-Phenylethanthiol nicht nachzuweisen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, und 73.8 mg (38%) **17** (Sdp. ca. $120^\circ\text{C}/0.5$ Torr; Lit.³⁰) 69–71°C/0.25 Torr) wurden durch Kugelrohr-Destillation isoliert.

Darstellung von Thiobenzophenon (3d): Die experimentellen Einzelheiten wurden bereits publiziert¹².

Darstellung von Thiocampher (3e): Bei 0°C wurden 260.4 mg (1.0 mmol) **11d** in 20 ml absol. THF und 10 ml HMPT innerhalb 30 min mit 2.0 mmol LDA in 10 ml absol. THF versetzt. Dann wurde noch 3 h bei 0°C und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Aus der blaugrünen Lösung wurde THF i.Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether verdünnt und mit 4×150 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat, Einengen i.Vak. und SC (Laufmittel Petrolether) wurden 47% langsam kristallisierendes **3e** mit Schmp. 119°C (Lit.³¹) 119°C) isoliert.

Versuche zur Fragmentierung des S-Oxids 10c durch verschiedene Basen in Gegenwart von 5: Unter Stickstoff wurden bei 0°C 3.0 mmol Base (s.u.) in 20 ml absol. THF zu 823 mg (3.0 mmol) **10c** und 484 mg (3.0 mmol) **5** in 50 ml absol. THF getropft. An der Eintropfstelle war vorübergehend blaues **3d** sichtbar. Nach 3 h bei 0°C wurde THF i.Vak. abgedampft, in Ether aufgenommen, HMPT gegebenenfalls durch Waschen mit Wasser entfernt (s.u.), mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Produkte wurden durch PSC (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:9) isoliert. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe^{15b}) wurde **7d**, das sich schlecht von Mesitonitril trennen ließ, identifiziert. Im einzelnen wurden mit Kalium-*tert*-butoxid (LDA; LDA/20 ml HMPT) 86% (61%; 56%) Edukt **10c**, 4% (Spuren; 5%) Benzophenon und 6% (32%; 9%) **7d** neben 17% (2%; 14%) Mesitonitril nachgewiesen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 113475-82-4 / **1b:** 113475-83-5 / **1c** (Isomer 1): 113475-84-6 / **1c** (Isomer 2): 113475-92-6 / **3e:** 7519-74-6 / **5:** 2904-57-6 / **6:** 6095-82-5 / **7a:** 113475-85-7 / **7b:** 113475-86-8 / **7c:** 113475-87-9 / **8a:**

- 113475-88-0 / **8b**: 84065-85-0 / **9a**: 6008-78-2 / **9b**: 5769-02-8 / **9c**: 6317-10-8 / **9d**: 6787-91-3 / **10a**: 59176-95-3 / **10b** (Isomer 1): 89614-17-5 / **10b** (Isomer 2): 89614-16-4 / **10c**: 92548-83-9 / **10d**: 113475-89-1 / **11a**: 113475-90-4 / **11b**: 84065-89-4 / **11c**: 84065-87-2 / **11d**: 84065-88-3 / **14**: 18624-64-1 / **16**: 113475-91-5 / **17**: 79403-80-8 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Acetophenon: 98-86-2 / meso-2,3-dimercaptobernsteinsäure-dimethylester: 27887-85-0
- ¹⁾ Übersichten: F. Duus in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Bd. 3, S. 373, Pergamon Press, Oxford 1979; E. Vedé, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 358; J. Voß in *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 188, Thieme, Stuttgart 1985.
- ²⁾ E. Baumann, E. Fromm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22** (1889) 2592.
- ³⁾ Übersichten: E. Schaumann, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95** (1986) 995; *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur* (B. Zwanenburg, A. J. H. Klunder, Ed.), S. 251, Elsevier, Amsterdam 1987.
- ⁴⁾ E. Schaumann, G. Rührter, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5265.
- ⁵⁾ E. Schaumann, S. Scheiblich, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985), S. 5269; E. Schaumann, S. Scheiblich, U. Wriede, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1165, nachstehend.
- ⁶⁾ S. R. Wilson, G. M. Georgiadis, H. N. Khatri, J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3577; S. R. Wilson, P. Caldera, M. A. Jester, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3319; S. R. Wilson, G. M. Georgiadis, *Org. Synth.* **61** (1983) 74.
- ⁷⁾ H. Ikehira, S. Tanimoto, T. Oida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 1223.
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Ikehira, S. Tanimoto, T. Oida, M. Okano, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1120. — ^{8b)} Vgl. Y. Inoue, S. Tanimoto, T. Oida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3897.
- ⁹⁾ H. Ikehira, S. Tanimoto, T. Oida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 2537.
- ¹⁰⁾ H. Ikehira, S. Tanimoto, T. Oida, M. Okano, *Synthesis* **1982**, 1087.
- ¹¹⁾ W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCollum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7006; F. G. Bordwell, M. Van Der Puy, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1885.
- ¹²⁾ Kurzmitteilung: E. Schaumann, U. Wriede, G. Rührter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 52; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 55 (1983).
- ¹³⁾ G. C. Barrett in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Bd. 3, S. 55, Pergamon Press, Oxford 1979.
- ¹⁴⁾ M. Gerecke, E. A. H. Friedheim, A. Brossi, *Helv. Chim. Acta* **44** (1961) 955.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} C. Grundmann, *Synthesis* **1970**, 344; vgl. R. Huisgen, W. Mack, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2815. — ^{15b)} A. Battaglia, A. Dondoni, G. Mazzanti, *Synthesis* **1971**, 378.
- ¹⁶⁾ C. Grundmann, H.-D. Frommeld, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 157.
- ¹⁷⁾ G. Rührter, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1986.
- ¹⁸⁾ Vgl. H. B. Henbest, S. A. Khan, *Chem. Commun.* **1968**, 1036; S. A. Khan, J. B. Lambert, O. Hernandez, F. A. Carey, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1468; E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, *ibid.* **98** (1976) 5715; K. Ogura, M. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 1414; F. A. Carey, O. D. Dailey jr., *Phosphorus Sulfur* **10** (1981) 169; R. Schork, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1415.
- ¹⁹⁾ K. Schank, R. Wilmes, G. Ferdinand, *Int. J. Sulfur Chem.* **8** (1973) 397.
- ²⁰⁾ Vgl. P. Metzner, R. Rakotonirina, *Tetrahedron* **41** (1985) 1289.
- ²¹⁾ M. Pulst, L. Beyer, M. Weissenfels, *J. Prakt. Chem.* **324** (1982) 292; W. Walter, C. R. Saha, *Phosphorus Sulfur* **17** (1983) 367; J. Butera, J. Rini, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3676; T. Oida, S. Tanimoto, H. Terao, M. Okano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1715; M. Ishida, T. Iwata, M. Yokoi, K. Kaga, S. Kato, *Synthesis* **1985**, 632.
- ²²⁾ L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **89** (1970) 593; P. Gosselin, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5495.
- ²³⁾ C. Grundmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 846, Thieme, Stuttgart 1965.
- ²⁴⁾ H. Fasbender, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21** (1888) 1473, 1475.
- ²⁵⁾ E. E. Reid, A. Jelinek, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 448.
- ²⁶⁾ S. Ranganathan, H. Raman, C. V. Srinivasan, *Tetrahedron* **34** (1978) 3129.
- ²⁷⁾ C. H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 25; J. W. A. M. Janssen, H. Kwart, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1530.
- ²⁸⁾ R. Kuhn, F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2629.
- ²⁹⁾ L. Leger, M. Saquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **42** (1975) 657.
- ³⁰⁾ W. E. Bacon, W. M. LeSuer, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 670.
- ³¹⁾ J. Houben, H. Doescher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39** (1906) 3503.