

Thioketen-Synthesen, VIII¹⁾

Thioketene durch [3 + 2]-Cycloreversion von 1,3-Dithiolan-Derivaten

Ernst Schaumann^a, Stefan Scheiblich^a, Ulrich Wriede^a und Gunadi Adiwidjaja^bInstitut für Organische Chemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg^b,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 18. Dezember 1987

2-Alkyliden-1,3-dithiolane werden in *S,S*-Dioxide **1** und *S*-Ethyl-**2** oder *S*-Arylsulfonium-Salze **3** übergeführt. Nach Deprotonierung an C-5 bilden sich in einer [3 + 2]-Cycloreversion Thioketene **5**, die als Thioamide **17**, **18** abgefangen werden können. Die stabilisierten Thioketene **5e**, **i**–**k** liefern mit Azomethinen 1:1-Cycloaddukte **24a**, **b**, **27a**–**d**; das Thioketen **5j** reagiert daneben zu einem Dimeren **28j**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

Thioketene Synthesen, VIII¹⁾. – Thioketenes by [3 + 2] Cycloreversion of 1,3-Dithiolane Derivatives

2-Alkylidene-1,3-dithiolanes are transformed into *S,S*-dioxides **1** and *S*-ethyl-**2** or *S*-arylsulfonium salts **3**. After deprotonation at C-5 they form in a [3 + 2] cycloreversion thioketenes **5**, which can be trapped as thioamides **17**, **18**. The stabilized thioketenes **5e**, **i**–**k** afford 1:1 cycloadducts **24a**, **b**, **27a**–**d** with azomethines; in addition, thioketene **5j** provides a dimer **28j**, which was characterized by an X-ray structural investigation.

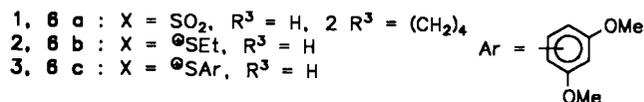
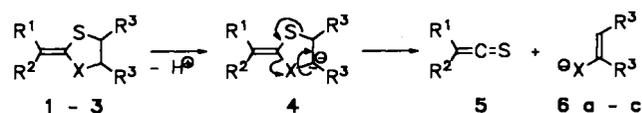
Nachdem Thioketene lange Zeit eher theoretisches Interesse erweckten, gewinnen sie neuerdings zunehmende Bedeutung als Synthesebausteine beim Aufbau von α -Thiolactonen²⁾, β -Thiolactamen³⁾ und verschiedenen Fünfring-Heterocyclen⁴⁾. Einer routinemäßigen Anwendung steht jedoch die begrenzte Auswahl an Darstellungsmethoden für diese reaktive Stoffklasse entgegen⁵⁾. So führt die für andere Thiocarbonyl-Verbindungen gebräuchliche Schwefelung⁶⁾ entsprechender Sauerstoff-Derivate nur ausgehend von sterisch gehinderten Acylchloriden zu Thioketenen⁷⁾. Allylische Vertreter sind über die Thia-Cope-Umlagerung von Alkynyl(allyl)-sulfiden zugänglich⁸⁾, andere Derivate durch Blitz-Vakuum-Thermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen⁹⁾.

Anknüpfend an die erfolgreiche Anwendung der [3 + 2]-Cycloreversion von 1,3-Dithiolan-Derivaten^{5,10)} zur in-situ-Darstellung von Thioaldehyden¹¹⁾, Thioketonen^{12,13)} und eines Thiochinons¹⁰⁾ berichten wir jetzt über die entsprechende Fragmentierung der durch Deprotonierung von 1–3 zugänglichen Anionen bzw. Ylide **4** zu Thioketenen **5**^{12,14)}. Die Sulfone **1** bzw. Salze **2**, **3** wurden gewählt, da die Gruppe X durch ihren Elektronenzug die Deprotonierung an C-5 des Heterocyclus zu **4** erleichtert und dem Fragment **6** gleichzeitig hinreichende Nucleofugie zur Freisetzung der energiereichen Species **5** verleihen sollte.

Darstellung von 2-Alkyliden-1,3-dithiolanen **10**

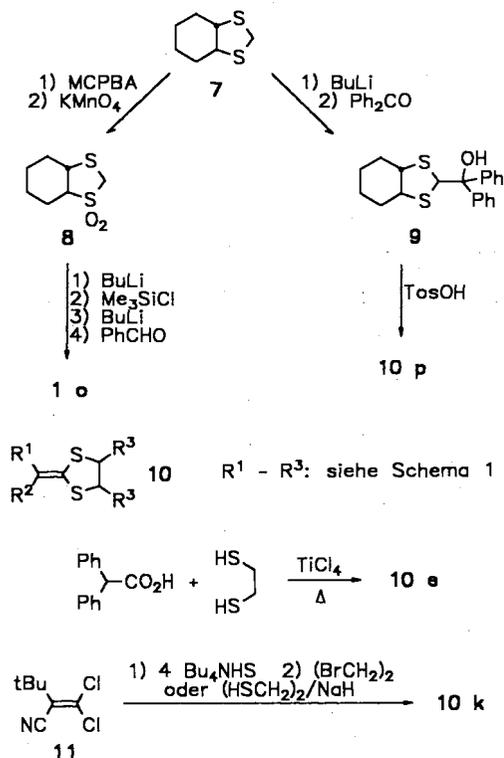
Die als Edukte für 1–3 benötigten 2-Alkyliden-1,3-dithiolane **10** sind in der Regel mit den für Ketendithioacetale üblichen Verfahren zugänglich¹⁵⁾. Bei Synthesen mit an C-2 metallierten 1,3-Dithiolanen ist jedoch zu berücksichtigen, daß diese Carbanionen ähnlich wie 1–3 zur [3 + 2]-Cycloreversion unter Freisetzung von Dithiocarboxylat neigen (vgl. **20** \rightarrow **21**)¹⁶⁾. Eine Ausnahme macht das in 2-Stellung deprotonierte *trans*-Hexahydrobenzodithiol (**7**)¹⁷⁾. Denn hier ist eine antiperiplanare Anordnung des freien Elektronenpaares und der zu brechenden Bindung nicht möglich und eine Grob-Fragmentierung¹⁸⁾ somit erschwert; bei konzer-

Schema 1



1 - 5, 10, 12, 14, 17, 18, 28	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	H	H	H		Ph		
R ²	H	NO ₂	PhSO ₂		Ph		
R ³	H	H	H	H	H	H	H
1 - 5, 10, 12, 14, 17, 18, 28	h	i	j	k	l	m	
R ¹		tBu	Ph	tBu	Ph	Ph	
R ²		PhCO	EtCO	CN	CN	C(O)NH ₂	
R ³	H	H	H	H	H	H	
1 - 5, 10, 12, 14, 17, 18, 28	n	o	p				
R ¹	Cl	H	Ph				
R ²	Cl	Ph	Ph				
R ³	H	2 R ³ = (CH ₂) ₄	2 R ³ = (CH ₂) ₄				

tiertem Verlauf der Cycloreversion müßte überdies energetisch ungünstiges *trans*-Cyclohexen entstehen. Wie andere Thioacetale¹⁹⁾ kann **7** daher lithiiert und zu **10p** umgesetzt werden oder ist nach der selektiven Oxidation zum Sulfon **8** einer Peterson-Olefinierung zu **1o** zugänglich.



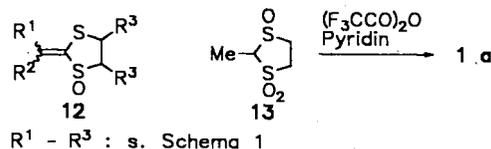
In 4,5-Stellung unsubstituiertes 2-(Diphenylmethyl)-1,3-dithiolan (**10e**) ist am besten in einer Titan-unterstützten Synthese aus Diphenyllessigsäure und 1,2-Ethandithiol erhältlich.

3,3-Dichloracrylnitrile wie **11** können mit Tetraethylammonium-hydrogensulfid zu Dithiolaten geschwefelt und weiter zu Dithiolanen **10** alkyliert^{20,21)} werden, oder man substituiert das olefinisch gebundene Halogen direkt mit dem Dinatriumsalz von 1,2-Ethandithiol¹⁵⁾.

Darstellung der Sulfoxide **12** und der Sulfone **1**

Die Dithiolane **10b–l, p** werden zunächst problemlos mit 3-Chlorperbenzoesäure in die entsprechenden *S*-Monoxide **12** übergeführt; nur zur Darstellung von **12n** geht man vorteilhaft von der gesättigten Trichlormethyl-Verbindung aus und dehydrohalogeniert erst nach der Oxidation. Die selektive Weiteroxidation zu den Monosulfonen **1e, f, h, i, k, l, p** gelingt in variablen Ausbeuten mit Kaliumpermanganat²²⁾ unter Phasentransfer-Katalyse. Insbesondere *S*-Oxide **12** mit sterisch wenig anspruchsvollen oder elektronenspendenden Resten R^1 , R^2 neigen unter diesen Bedingungen jedoch zur oxidativen Spaltung der exocyclischen C=C-Bindung, wie z. B. die Bildung von 9,10-Anthrachinon aus **12g** zeigt. Es kann daher vorteilhaft sein, alternativ von gesättigten 1,3-Dithiolan-trioxiden wie **13** auszugehen, das aus Acetaldehyd durch Reaktion mit 1,2-Ethandithiol und nachfolgende Oxidation mit Wasserstoffperoxid unter Vanadium-

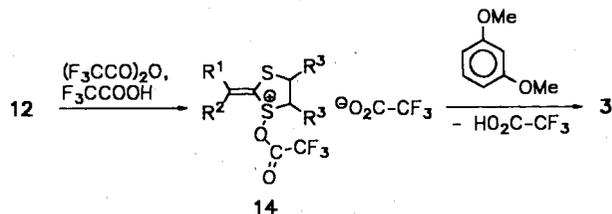
oxid-Katalyse leicht zugänglich ist. Eine Pummerer-Reaktion mit Eliminierung liefert dann aus der *S*-Oxid- die gewünschte Vinylsulfid-Funktion²³⁾. Diese Reaktionssequenz gelingt analog mit Valeraldehyd²⁴⁾.



Darstellung der Sulfoniumsalze **2**, **3**

Die beschriebenen Probleme des Oxidationsschrittes **10** → **1** entfallen bei der Verwendung der Sulfonium-Salze **2**, **3** als Thioketen-Vorstufen. Alkylsulfoniumsalze wie **2** sind im einfachsten Fall durch Alkylierung elektronenreicher Dithiolane **10** mit Oxonium-Salzen zugänglich. Während *S*-Methyl-Sulfoniumsalze vermutlich wegen der hohen CH-Acidität der exocyclischen Methylgruppe nicht zur Cycloreversion gebracht werden können²⁴⁾, gelingt die Reaktion mit den entsprechenden Ethyl-Derivaten **2**. Ihre Darstellung verläuft jedoch nur für **2d, e** durch Alkylierung von **10d, e** glatt. Die hydrolyseempfindlichen Tetrafluorborate fallen hier praktisch quantitativ an und lassen sich ohne weitere Reinigung der Cycloreversion unterwerfen (s.u.).

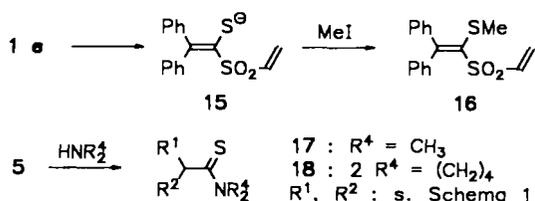
Breiter zugänglich sind dagegen *S*-Aryl-Sulfoniumsalze **3** aus den *S*-Oxiden **12b–d, j–l, n**. Über die Acylierung zum *S*-Trifluoroacetoxy-Sulfoniumsalz **14** reagieren sie mit Resorcin-dimethylether als Nucleophil zu einem Gemisch vermutlich der 2'- und 4'-Arylsulfonium-trifluoroacetate.



Das Sulfoxid **12l** läßt sich auch ohne Aktivierung durch Anhydrid in Trifluoressigsäure praktisch quantitativ arylieren. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt dabei gleichzeitig Addition des Reaktionswassers an die Nitrilfunktion zum Amid **3m**. Die Salze **3l, m** können als schwerlösliche Perchlorate isoliert werden, doch lassen sich für die weiteren Umsetzungen die Trifluoroacetate **3** ohne Nachteil als Rohprodukte verwenden.

Cycloreversion der Sulfone **1** in Gegenwart von sekundären Amin

Die Sulfone **1** werden durch Butyllithium oder Kalium-*tert*-butylat bei -78°C an C-5 deprotoniert und erleiden dann beim langsamen Erwärmen Ringöffnung (Schema 1). Durch Zugabe von Dimethylamin oder Pyrrolidin lassen sich die entstehenden Thioketene **5** abfangen (Tab. 1). Die Cycloreversion verläuft wahrscheinlich zweistufig; denn bei Zugabe von Iodmethan wird offensichtlich durch Reaktion mit der anionischen Zwischenstufe **15** das Ketenthioacetal **16** isoliert.



Tab. 1. Cycloreversion der aus **10** oder **12** (wenn nicht anders angegeben) dargestellten Edukte **1–3** und Abfangprodukte der Thioketene **5**

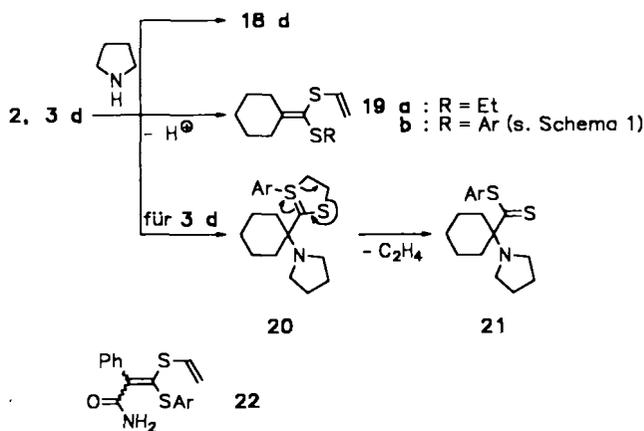
Edukt	Base	Abfänger	Produkte (% Ausb.)
1a^{a)}	KOtBu	Pyrrolidin	18a (37)
3b	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18b (53), 6c (69)
3c	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18c (38), 6c (39)
3c	KH	Pyrrolidin	18c (53), 6c (57)
2d	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18d (36), 19a (25)
3d	KH	Pyrrolidin	18d (15), 6c (27), 19b (50), 21 (23)
3d	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18d (26), 6c (27), 19b (56), 21 (12)
1e	KOtBu	Me ₂ NH	17e (83)
2e	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18e (78)
1f	KOtBu	-	28f (98)
1h	KOtBu	Me ₂ NH	17h (30) ^{b)}
1i	KOtBu	23a	27b (56)
1i	KOtBu	23b	27c (97)
1i	KOtBu	23d	27d (78)
3j	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18o^{c)} (60), 6c (99)
3j	KH	23b	27a (25), 28j (12)
1k	KOtBu	23a	24b (47)
1k	BuLi	23a	24b (11), 26 (30), 28k (6)
3k	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18k (91), 6c (95)
3k	KH	23a	26 (86)
3k	NaH (20°C)	23a	24b (38), 26 (19)
3k	NaH (90°C)	23a	24b (9)
1l	KOtBu	Me ₂ NH	17l (90)
3l	KH	Pyrrolidin	18l (82), 6c (99)
3m^{d)}	Pyrrolidin	Pyrrolidin	18m (61), 6c (80), 22 (16)
3n	Pyrrolidin	Pyrrolidin	6c (99)
3n	NaOEt	-	oligomeres 5n (39), 6c (71)
1n	Li[N(SiMe ₃) ₂]	Pyrrolidin	- ^{e)}
1o^{f)}	BuLi	Me ₂ NH	17o (52)
1p	BuLi	23b	24a (37)

^{a)} Aus **13**. — ^{b)} Das Produkt liegt in der tautomeren 4-Hydroxythiobenzamid-Form vor (Tab. 3, 4). — ^{c)} Durch Spaltung von **18j** (s. Text). — ^{d)} Aus **12l**. — ^{e)} Kein definiertes Produkt erhalten. — ^{f)} Aus **8**.

Das als Parallelprodukt der Cycloreversion von **1** freigesetzte Vinylsulfinat **6a** ($R^3 = \text{H}$) kann isoliert werden²⁵⁾, greift aber in keinem Fall in die Thioketen-Chemie ein.

Cycloreversion der Sulfoniumsalze **2, 3** in Gegenwart von sekundären Aminen

Zur Deprotonierung der Sulfoniumsalze **2, 3** ist bereits Pyrrolidin ausreichend basisch. Bei langsamer Erwärmung von -78°C auf Raumtemperatur treten jedoch Nebenreaktionen wie eine nucleophile Addition des Amins mit nachfolgender Fragmentierung des resultierenden C-2-Ylids wie **20** und vor allem β -Eliminierung der Sulfonium-Gruppe zu Produkten des Typs **19, 22** auf. Wenn Pyrrolidin bei erhöhter Temperatur zugegeben oder bei -78°C durch Kaliumhydrid irreversibel deprotoniert wird, lassen sich in der Regel hohe Ausbeuten an Aryl(vinyl)sulfid **6c** als Monitor für eine erfolgreiche Cycloreversion sowie *N*-(1-Thioalkyl)pyrrolidine **18** als Abfangprodukte der freigesetzten Thioketene **5** isolieren. Damit steht neben der Sulfon-Methode (s.o.) ein zweiter Weg zur Freisetzung von Thioketenen **5** zur Verfügung, der wegen der guten Zugänglichkeit der Vorstufen **12** und der Variabilität in den Substituenten Vorteile bietet. Nur für **2, 3d** dominieren unter den Fragmentierungsbedingungen Deprotonierung an C-4 zu **19** und Addition von Pyrrolidin zu **20** mit nachfolgender Cycloreversion zum α -Pyrrolidinodithioester **21**.

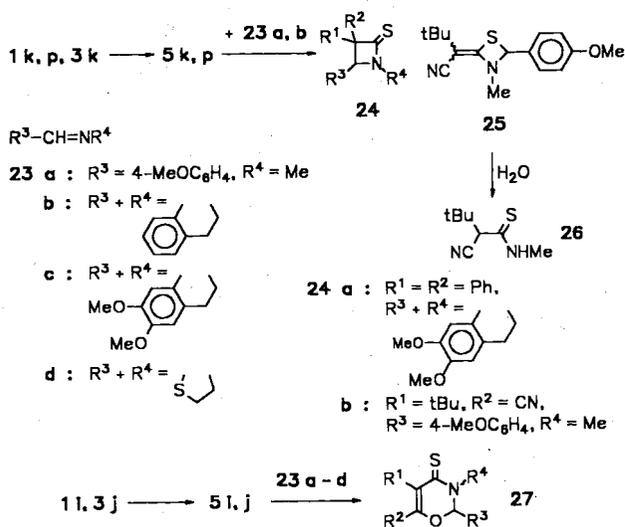


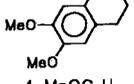
Ausgehend von **3j** wurde nur das Phenylessigsäurethioamid **18o** erhalten, da im primär entstehenden β -Oxothioamid die Propionyl-Gruppe offenbar durch überschüssiges Pyrrolidin unter Säurespaltung angegriffen wird. Dichlorthioketen (**5n**) reagiert mit Pyrrolidin komplex; Verwendung von Natrium-ethanolat führt zu einem Oligomergemisch.

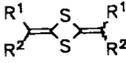
Cycloreversion in Gegenwart von C=N-Komponenten

Freisetzen der durch *tert*-Butyl- oder Phenyl-Gruppen stabilisierten Thioketene **5i–k, p** aus den entsprechenden Dithiolan-Derivaten **1, 3** erlaubt Cycloadditionen mit C=N-Systemen (Tab. 1). So reagieren **5k, p** mit den elektronenreichen Azomethinen **23a, b** zu β -Thiolactamen **24a, b**. Wenn **5k** bei tiefen Temperaturen aus **3k** oder mit Butyllithium aus **1k** freigesetzt wird, resultiert mit **23a** je-

doch auch das Thioamid **26**. Danach ist hier offenbar unter kinetischer Reaktionskontrolle die sonst nur für Bis(trifluormethyl)thioketen beobachtete⁴⁾ Addition an die C=S-Bindung von **5** zu **25** möglich, das bei der Aufarbeitung leicht zu **26** hydrolysiert.



27	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Ph	Et		
b	tBu	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Me
c	tBu	Ph		
d	tBu	Ph		



28
 (R¹, R² : siehe Schema 1)

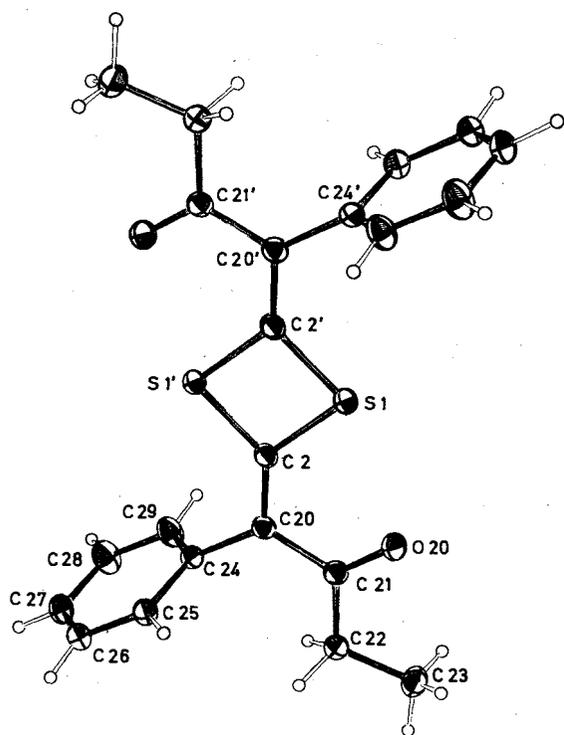


Abb. 1. Molekülstruktur von **28j** mit Numerierung der Atome

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (mit Standardabweichungen) in **28j** (zur Numerierung der Atome s. Abb. 1)

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
S1 - C2	176.6(3)	C2 - S1 - C2'	81.4(1)
S1 - C2'	175.9(1)	S1 - C2 - S1'	98.6(2)
S1 - O20	267.8(3)	S1 - C2 - C20	129.8(3)
O20 - C21	122.3(4)	C20 - C2 - S1'	131.5(2)
C2 - C20	133.3(4)	C2 - C20 - C21	117.6(3)
C20 - C21	148.1(4)	C2 - C20 - C24	119.8(3)
C20 - C24	148.8(4)	C21 - C20 - C24	122.6(3)
C21 - C22	149.5(5)	O20 - C21 - C20	119.4(3)
		O20 - C21 - C22	122.2(3)
		C20 - C21 - C22	118.4(3)

Die α -Oxothioketene **5i**²⁶⁾, **j** reagieren mit den C=N-Systemen **23** unter Einbeziehung der Carbonyl-Funktion in einer [4 + 2]-Cycloaddition zu Dihydro-1,3-oxazinthion-Derivaten **27**. Diese Konstitution ergibt sich vor allem aus dem Fehlen einer Carbonyl-Absorption in den IR- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3).

Bei der Umsetzung von **3j** mit **27c** entsteht als Nebenprodukt, aus **1f, l** sogar jeweils als einzige isolierbare Verbindung, ein Dimeres des erzeugten Thioketens **5** mit der 1,3-Dithietan-Konstitution **28**. Dabei zeigt **28j** im IR-Spektrum nur eine sehr schwache Carbonyl-Bande und die ¹³C-NMR-Resonanz eines quartären Kohlenstoffatoms bei $\delta = 199.5$ (Tab. 3); diese Daten scheinen eher auf die Konstitution eines durch [4 + 4]-Cycloaddition zweier Thioketen-Moleküle resultierenden Achtring-Thionolactons zu deuten. Eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 2) belegte jedoch das Vorliegen eines Dithietans und erklärt die spektroskopischen Anomalien mit einem in dieser und ähnlichen Verbindungsklassen nicht ungewöhnlichen verkürzten S—O-Abstand von 267.8 pm gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von 325 pm²⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Scha 231/5-1 und 5-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit sowie der Fa. Chemetall, Langelsheim, für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Hinweise früherer Mitteilungen dieser Reihe¹⁾ gelten auch für diese Arbeit (Schmelzpunkte sind unkorrigiert). Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Aufnahme von IR-Spektren für Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten, für Feststoffe als KBr-Preßling, von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard; nicht näher bezeichnete Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen. — MS: Direktinlaß, 70 eV. — PSC- und SC-Trennungen erfolgten an Kieselgel.

(*trans*-7,9-Dithiobicyclo[4.3.0]nona-8-yl)diphenylmethanol (**9**) wurde analog Lit.¹⁹⁾ aus **7**¹⁷⁾ dargestellt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. Ausb. 48% (Tab. 3, 4).

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden (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 Singulett; die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen), $^{13}\text{C-NMR}$ - (CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben; δ -Werte) und MS-Daten [70 eV, m/z (%)]

1a	IR: 3010 (=CH), 1595 (C=C), 1310, 1150 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 3.32 (Ring- CH_2), 5.65 und 6.02 (jeweils d, $J = 3$; =CH)	5n^d	IR: 850, 870. — MS: Es treten mit abnehmender Intensität bis $m/z = 904$ Signale mit dem Cl-Isotopenmuster auf, darunter 378 (4, trimeres 5n), 252 (61, dimeres 5n), 126 (100, 5n)
1e	IR: 1600 und 1575 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C), 1310, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 3.23 (mc; Ring- CH_2), 7.33 (mc; Aromaten-H)	6c	IR: 2820 (OCH_3), 1585 (C=C), 1205 (CO). — $^1\text{H-NMR}$: 3.74, 3.77, 3.81 (OCH_3), 5.05 (d, $J_{\text{trans}} = 16$; =CH), 5.17 (d, $J_{\text{cis}} = 10$; =CH), 6.28–6.62 (m; SCH =, 2 Aromaten-H), 7.20–7.41 (m; 1 Aromaten-H)
1f	IR: 1605 (Aromaten-C=C), 1540 (C=C), 1315, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 3.57 (breites s; Ring- CH_2), 7.33, 7.60, 7.92 (jeweils mc; Aromaten-H)	9	IR: 3450 (OH), 1590 (C=C), 1160 (CO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.00–2.20 (m; CH_2), 3.00–3.23 (m; CH_2CH), 3.67 (OH), 5.87 (S_2CH), 7.00–7.83 (m; Aromaten-H)
1h	IR: 1610 (C=O), 1505 (C=C), 1320, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 1.33 (CH_3), 3.55 (mc; Ring- CH_2), 6.97, 7.95 (jeweils d, $J = 3$; =CH)	10d	IR (Film): 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: 1.3–1.9 (m; CH_2), 2.0–2.5 (m; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.29 (SCH ₂). — MS: 186 (100, M^+), 158 (62, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$)
E-1i	IR: 1665 (C=O), 1590 und 1580 (Aromaten-C=C), 1555 (C=C), 1310, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 1.27 (CH_3), 3.23 (mc; Ring- CH_2), 7.52, 7.93 (jeweils mc; Aromaten-H)	10j	IR: 1640 (C=O), 1480 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: 0.95 (t, $J = 7.3$; CH_3), 2.23 (q, $J = 7.3$; CH_2), 3.27 (m; SCH ₂), 7.38 (m; Aromaten-H)
Z-1i	IR: 1665 (C=O), 1590 und 1580 (Aromaten-C=C), 1310, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 1.41 (CH_3), 3.33 (mc; Ring- CH_2), 7.58, 7.98 (jeweils mc; Aromaten-H)	10p	IR: 1590, 1570, 1550 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: 1.00–2.33 (m; CH_2), 3.20–3.53 (m; CH), 7.30 (Aromaten-H)
1k	IR: 2200 (C≡N), 1540 (C=C), 1315, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 1.29 (CH_3), 3.47 (mc; Ring- CH_2)	12b	IR: 3140 (=CH), 1570, 1320 (NO_2), 1480 (C=C), 1090, 1070 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.80–4.35 (m; CH_2), 7.83 (=CH)
1l	IR: 2225 (C≡N), 1580 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C), 1320, 1140 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 3.52 (mc; Ring- CH_2), 7.60 (mc; Aromaten-H)	12c	IR: 1540 (C=C), 1310, 1140 (SO_2), 1050, 1030 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.49–4.23 (m; CH_2), 6.67 und 6.85 (64:36; =CH), 7.2–7.7 und 7.7–8.18 (m; Aromaten-H)
1n	IR: 1570 (C=C), 1330, 1150 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 3.43 (mc; Ring- CH_2). — MS: 218 (18, M^+), 126 (100, $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{S}$), 91 (33, ClC_2S)	12d	IR: 1600 (C=C), 1030 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.4–2.0 (m; CH_2), 2.0–2.47 (m; =CCH ₂), 2.47–2.9 (m; =CCH ₂ , 1 5-H); 3.17–4.27 (m; 4-H, 1 5-H)
1o	IR: 1600 (Aromaten-C=C), 1565 (C=C), 1315, 1145 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 1.20–2.95 (m; Ring-SCH, – CH_2), 3.23–3.68 (m; SO_2CH), 7.33 (=CH), 7.47 (mc; Aromaten-H)	12e	IR: 1590, 1570 (Aromaten-C=C), 1540 (C=C), 1030 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.58 (m, 1H; 5-H), 3.43 (m; 4-H), 4.10 (mc, 1H, 5-H), 7.28 (Aromaten-H)
1p	IR: 1595, 1575 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C), 1305, 1130 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 0.99–2.57 (m; Ring- CH_2), 2.89–3.29 (m; CH), 7.25 (mc; Aromaten-H)	12f	IR: 1540 (C=C), 1035 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.58–4.27 (m; CH_2), 7.23, 7.57, 7.85, 8.20 (jeweils m, 4:2:1:1; Aromaten-H)
2d	$^1\text{H-NMR}$: 1.2–2.0 (m; Cyclohexan- CH_2), 1.50 (t; $J = 7$; CH_3), 2.1–2.8 (m; =CCH ₂), 3.0–3.55 (m; SCH ₂), 3.55–4.15 (m; S^+CH_2)	12g	IR: 1660 (C=O), 1590 (Aromaten-C=C), 1525 (C=C), 1035 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.48–2.93 (m, 1H; S(O)CH), 3.41–3.86 (m; SCH ₂), 4.06–4.55 (m, 1H; S(O)CH), 7.40–8.20 (m; Aromaten-H)
2e	$^1\text{H-NMR}$: 1.17 (t; $J = 7$; CH_3), 2.74–3.40 (m; SCH ₂), 3.40–4.15 (m; S^+CH_2), 7.22 (breites s; Aromaten-H)	12h	IR: 1600 (C=O), 1580 (C=C), 1040 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.32 (tBu), 2.68–3.12 (m, 1H; S(O)CH), 3.58–4.37 (m, 3H; SCH ₂ und S(O)CH), 7.12, 7.67 (jeweils d, $J = 3$; =CH)
3b^a	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$): 3.8–4.25 (m; SCH ₂), 3.97, 4.05 (OCH_3), 4.28–4.7 (m; S^+CH_2), 6.7–7.0, 7.4–7.8 (jeweils m; Aromaten-H), 7.95 (=CH)	12i	IR: 1660 (C=O), 1590, 1570 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C), 1040 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.30, 1.45 (E/Z–tBu), 2.27–4.13 (m; CH_2), 7.57, 8.00 (jeweils m; Aromaten-H)
3c^a	$^1\text{H-NMR}$: 3.0–4.7 (m; SCH ₂), 3.70, 3.80, 3.83, 3.93 (OCH_3), 6.82 (E- oder Z-CH), 7.0–8.03 (m; Aromaten-H, Z- oder E-CH)	12j	(E-Isomer) IR: 1660 (C=O), 1520 oder 1485 (C=C), 1040 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.03 (t, $J = 7$; CH_3), 2.1–2.9 (m, 1H; S(O)CH), 2.40 (q, $J = 7$; CH_2), 3.1–4.5 (m, 3H; SCH ₂ und S(O)CH), 7.40 (br.; Aromaten-H)
3d^a	$^1\text{H-NMR}$: 1.1–2.0 und 2.0–2.8 (m; Cyclohexan- CH_2), 2.88–4.42 (m; SCH ₂), 3.88, 4.00 (OCH_3), 6.55–6.95, 7.05–7.50 (jeweils m; Aromaten-H)	12j	(Z-Isomer) IR: 1660 (C=O), 1520 oder 1485 (C=C), 1040 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 0.97 (t, $J = 6.9$; CH_3), 2.1–2.9 (m, 1H; S(O)CH), 2.37 (q, $J = 6.9$; CH_2), 3.07–4.5 (m, 3H; SCH ₂ und S(O)CH), 7.42 (br.; Aromaten-H)
3j^a	IR: 1690 ($\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$), 1680 (C=O), 1595 (C=C), 1205, 1195 (CO). — $^1\text{H-NMR}$: 0.92 (t, $J = 7$; CH_3), 2.1–2.8 (m; COCH_2), 2.80–3.61 (m; SCH ₂), 3.64–4.80 (m; S^+CH_2), 3.87, 4.05 (OCH_3), 6.6–7.0, 7.10–7.40 (jeweils m; Aromaten-H), 7.50 (Ph)	12k	IR: 2190 (C≡N), 1535 (C=C), 1035 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.33 (CH_3), 3.37–4.52 (m; CH_2)
3k^a	$^1\text{H-NMR}$: 1.38 (tBu), 3.30–4.43 (m; SCH ₂), 3.88, 3.98 (OCH_3), 6.5–6.9, 7.15–7.50 (jeweils m; Aromaten-H)	12l	IR: 2215 (C≡N), 1590 und 1570 (Aromaten-C=C), 1520 (C=C), 1030 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 2.87 (mc, 1H; S(O)CH), 3.77 (m; SCH ₂), 4.46 (mc, 1H; S(O)CH), 7.65 (mc; Aromaten-H)
3l^a	IR: 2210 (C≡N), 1740 ($\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$), 1600 (C=C), 1220 (CO), 1160 (CF). — $^1\text{H-NMR}$: 3.6–4.2 (m; SCH ₂), 3.88, 4.00 (OCH_3), 4.2–4.55 (m; S^+CH_2), 6.6–6.8, 7.10–7.70 (jeweils m; Aromaten-H und Ph)	12n	IR: 1550 (C=C), 1040 (SO), 970 (CCl). — $^1\text{H-NMR}$: 2.5–3.2 (m, 1H; S(O)CH), 3.2–3.89 (m; SCH ₂), 3.89–4.5 (m; 1H; S(O)CH)
3l^b	IR: 2210 (C≡N), 1600 (C=C), 1220 (CO), 1120 (ClO)	12p	IR: 1590 und 1570 (Aromaten-C=C), 1545 (C=C), 1040, 1035 (SO). — $^1\text{H-NMR}$: 1.15–2.58 (m; CH_2), 2.95–3.32 (m; SCH), 7.35, 7.38 (Aromaten-H)
3m^a	IR: 3700–2850, 3450 (NH), 1695 ($\text{CF}_3\text{C}=\text{O}$), 1670 (H_2NCO), 1595 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: 2.9–4.6 (m; SCH ₂), 3.88, 4.02 (OCH_3), 6.0–6.3 (br.; NH_2), 6.6–7.8 (m; Aromaten-H und Ph)	13	IR: 1310, 1150, 1130 (SO_2), 1050, 1030 (SO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): 1.56 und 1.58 (jeweils d, $J = 7.2$ bzw. 7.8; CH_3), 3.20–4.22 (m; CH_2 , CH)
3m^b	IR: 3700–2900 (NH), 1660 (H_2NCO), 1580 (C=C), 1210 (CO), 1110 (ClO)	16	IR: 1605 und 1580 (Aromaten-C=C), 1535 (C=C), 1300, 1125 (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$: 2.22 (CH_3), 5.73–6.88 (m; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.33 (Aromaten-H)
3n^a	$^1\text{H-NMR}$: 3.4–4.17 (m; SCH ₂), 3.90, 4.02 (OCH_3), 4.17–4.80 (m; S^+CH_2), 6.70 (br.; 1 Aromaten-H), 6.65–6.95 (m; Aromaten-H), 7.37 (br. d, $J = 8.2$; Aromaten-H)		

Tab. 3 (Fortsetzung)

18b	IR: 1555, 1380 (NO ₂); 1500 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.73–2.53 (m; CCH ₂), 3.47–4.20 (m; NCH ₂), 5.52 (O ₂ NCH ₂)	24b	IR: 2240 (C≡N); 1615 (Aromaten-C=C), 1520 (Thioamid-B), 1260 (CO). — ¹ H-NMR: 1.23 (tBu), 3.00 (NCH ₃), 3.77 (OCH ₃), 4.93 (CH), 6.86 und 7.12 (AA'BB'-Typ, J = 9; Aromaten-H). — ¹³ C-NMR: 194.5 (C=S), 160.7 (Aromaten-C-4), 128.6 (Aromaten-C-2,6), 123.4 (Aromaten-C-1), 115.5 (C≡N), 114.5 (Aromaten-C-3,5), 68.4 (C-3), 68.1 (C-4), 55.2 (OCH ₃), 35.6 (CMe ₃), 29.8 (NCH ₃), 25.4 (tBu). — MS: 288 (52, M ⁺), 200 (85, M - CH ₃ - H ₃ CNCS), 121 (100, 23a - CH ₃)
18c	IR: 1480 (Thioamid-B), 1310, 1300, 1140 (SO ₂). — ¹ H-NMR: 1.7–2.4 (m; CCH ₂), 3.58–4.10 (m; NCH ₂), 4.60 (O ₂ SCH ₂), 7.14–8.01 (m; Aromaten-H)	26	IR: 3270, 3240 (NH), 2250 (C≡N), 1560, 1545 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.18 (tBu), 3.13 (d, J = 5; NCH ₃), 3.80 (CH), 7.82 (br.; NH)
18d	IR: 1490, 1440 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.00–2.37 (m; CCH ₂), 2.37–3.00 (m; CH), 3.79 (mc; NCH ₂)	27a	IR: 2840 (OCH ₃), 1610, 1590 (Aromaten-C=C), 1515 (C=C), 1410 (Thioamid-B), 1260 (CO). — ¹ H-NMR: 1.12 (t, J = 7.8; Et-CH ₃), 2.25 (q, J = 7.8; Et-CH ₂), 2.39–3.22 (m; Aryl-CH ₂), 3.22–4.20 (NCH ₂), 3.98 (br.; OCH ₃), 6.1 (CH), 6.83 und 7.05 (je 1H; Aromaten-H), 7.1–7.6 (m; Ph). — ¹³ C-NMR: 191.4 (C=S), 162.7 (C-2), 150.2 und 148.4 (C-9,10), 136.7 (quart. Phenyl-C), 129.1 (C-3), 131.5, 127.7, 127.4 (andere Phenyl-C), 121.8 und 121.5 (C-11a,7a), 110.7, 110.8 (Aromaten-CH), 84.1 (CH), 56.0 und 56.2 (OCH ₃), 45.2 (NCH ₂), 28.1 (Aryl-CH ₃), 25.1 (Et-CH ₃), 11.6 (Et-CH ₃)
18e	IR: 1460, 1440 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.80–2.43 (m; CCH ₂), 3.43–3.80 und 3.80–4.27 (m; NCH ₂), 5.57 (br.; CH), 7.33 (br.; Aromaten-H)	27b	IR: 1610, 1580 (Aromaten-C=C), 1560 (C=C), 1510 (Thioamid-B), 1260, 1245 (OCH ₃), 1050 (CO). — ¹ H-NMR: 1.23 (tBu), 3.40 (NCH ₃), 3.85 (OCH ₃), 6.12 (CH), 6.99 und 7.38 (AA'BB'-Typ, J = 9; Aromaten-H), 7.38 (Ph). — ¹³ C-NMR: 190.4 (C=S), 160.5 (2-Aryl-C-4), 153.6 (C-6), 135.6 (6-Phenyl-C-1), 130.3, 130.1, 129.9, 128.6, 127.8, 126.4 (2-Aryl-C-1, 2,6-Phenyl-C-2,3,4,5), 114.0 (2-Aryl-C-3), 88.2 (C-2), 55.3 (OCH ₃), 38.9 (NCH ₃), 34.6 (CMe ₃), 32.7 (tBu-C)
18k	IR: 2230 (C≡N), 1490 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.20 (tBu), 1.80–2.35 (m; CCH ₂), 3.33–4.15 (m; NCH ₂), 3.99 (CH)	27c	¹ H-NMR: 1.42 (CH ₃), 2.99 (mc; Aryl-CH ₂), 4.45 (mc; NCH ₂), 5.77 (CH), 7.45 (mc; Aromaten-H und Ph)
18l	IR: 2240 (C≡N), 1500 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.60–2.35 (m; CCH ₂), 3.20–4.05 (m; NCH ₂), 5.47 (CH), 6.9–7.7 (m; Aromaten-H)	27d	IR: 1600 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C), 1480 (Thioamid-B), 1050 (CO). — ¹ H-NMR: 1.32 (tBu), 2.88–4.10 (CH ₂), 6.12 (CH), 7.47 (Aromaten-H). — ¹³ C-NMR: 188.4 (C=S), 156.4 (C-2), 134.7, 131.3, 130.5, 127.9 (Aromaten-C und C-3), 92.2 (C-5), 53.9 (C-6), 34.5 (CMe ₃), 32.5 (tBu-CH ₃), 28.6 (C-7)
18m	IR: 3650–3050 (NH), 1670 (C=O), 1600 (Amid II), 1490 (Thioamid-B). — ¹ H-NMR: 1.7–2.3 (m; CCH ₂), 3.16–4.14 (m; NCH ₂), 5.08 (CH), 5.6–7.1 (br.; NH ₂), 7.17–7.70 (m; Aromaten-H)	28f	IR: 1600 (Aromaten-C=C), 1580 (C=C). — MS: 416 (18, M ⁺), 208 (100, 5f)
19a	IR: 3090 (=CH), 1585 (C=C). — ¹ H-NMR: 1.17 (t, J = 7.3; CH ₃), 1.40–1.80 (m, 6H; CCH ₂), 2.36–2.98 (m; =CCH ₂), 2.73 (q, J = 7.3; SCH ₂), 5.13 (d, J _{trans} = 16.6, 1H; =CH ₂), 5.18 (d, J _{cis} = 9.7, 1H; =CH ₂), 6.45 (dd, J = 16.6 und 9.7; SCH=)	28j	IR: 1650 (C=O), 1520 (C=C). — ¹ H-NMR: 1.02 (t, J = 7; Et-CH ₃), 2.41 (q, J = 7; Et-CH ₂), 7.20–7.48 (m; Aromaten-H). — ¹³ C-NMR: 199.54 (C=O), 150.05 (CS ₂), 133.2 (quart-Aromaten-C), 129.21 (C=CS ₂), 129.50, 128.99, 128.47 (Aromaten-CH), 33.95 (CH ₂), 7.90 (CH ₃). — MS: 380 (75, M ⁺), 351 (66, M - C ₂ H ₅), 133 (17, PhC ₂ S), 57 (100, C ₂ H ₅ CO), 29 (67, C ₂ H ₅)
19b	IR (Film): 2850 (OCH ₃), 1590 (C=C), 1210 (CO). — ¹ H-NMR: 1.30–1.95 (m, 6H; CCH ₂), 2.25–3.00 (m; =CCH ₂), 3.73 und 3.77 (CH ₃), 5.00 (d, J _{trans} = 16.8, 1H; =CH ₂), 5.10 (d, J _{cis} = 13.8, 1H; =CH ₂), 6.17–6.67 (m, 3H; SCH= und Aromaten-H), 7.12 (d, J = 9, 1H; Aromaten-H)	28k	IR: 2200 (C≡N), 1565 bzw. 1570 (C=C im überwiegenden bzw. im untergeordnet auftretenden Isomer). — ¹ H-NMR: 1.23 (tBu)
21	IR: 2850 (OCH ₃), 1205 (CO). — ¹ H-NMR: 1.30–1.93 (m, 10H; CCCH ₂), 1.93–2.40 (m, 4H; NCCH ₂), 2.63–3.10 (m; NCH ₂), 3.68 und 3.80 (CH ₃), 6.43–6.70 (m, 2H; Aromaten-H), 7.13 (d, J = 9, 1H; Aromaten-H)	28l	IR: 2230 (C≡N), 1580 (Aromaten-C=C), 1550 (C=C). — ¹ H-NMR: 7.47 (Aromaten-H)
22	IR: 3550–3050 (NH), 2860 (OCH ₃), 1670 (C=O), 1600 (Amid II und C=C), 1220 (CO). — ¹ H-NMR: 3.90 und 3.97 (CH ₃), 5.10 (d, J _{trans} = 16.6, 1H; =CH ₂), 5.15 (d, J _{cis} = 10, 1H; =CH ₂), 6.3–6.7 (m, 5H; SCH=, NH ₂ und Aromaten-H), 7.24–7.58 (m, 6H; Ph und Aromaten-H)		
24a	IR: 1610, 1580 (Aromaten-C=C), 1515 (Thioamid-B), 1260 (CO). — ¹ H-NMR: 2.59–4.68 (m; CH ₂), 3.47 und 3.75 (CH ₃), 5.72 (NCH), 5.97 und 6.55 (je 1H; Aromaten-H), 6.92–7.97 (m; Ph). — ¹³ C-NMR: 206.1 (C=S), 148.2 (C-7), 147.5 (C-8), 139.8 und 138.5 (quart. Phenyl-C), 128.7, 128.5, 127.52, 127.47, 126.9 (andere Phenyl-C), 126.3 und 124.0 (quart. C-5a und C-9a), 111.6 (C-6), 109.9 (C-9), 71.2 (C-11b), 67.5 und 55.8 (CH ₃), 40.1 (C-4), 27.6 (C-5); quart. C-1 nicht beobachtet. — MS: 401 (4, M ⁺), 210 (98, 5k), 191 (100, 23e), 176 (78, Isochinolin - CH ₃)		

^{a)} Trifluoroacetat. — ^{b)} Perchlorat. — ^{c)} Oligomergemisch.

2-Cyclohexyliden-1,3-dithiolan (10d)²⁸⁾: Unter Stickstoff wurden zu 150.0 mmol Cyclohexylmagnesiumbromid und ca. 2 g Kupferiodid in 250 ml absol. THF bei -70°C 9.0 ml (150 mmol) CS₂ gegeben. Es wurde noch 15 min bei dieser Temp. gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zusatz von 75 ml HMPA wurden bei 0°C 150 mmol LDA in 50 ml THF zugeetropt und noch 2 h gerührt. Anschließend wurden bei -70°C 12.9 ml (150 mmol) 1,2-Dibromethan schnell zugegeben, und über Nacht wurde auf Raumtemp. erwärmt. Es wurde i. Vak. eingengt, der Rückstand in Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurden 6.14 g (22%) **10d** durch Destillation über eine Kolonne isoliert (Tab. 3, 4).

2-(Diphenylmethyl)-1,3-dithiolan (10e): Unter Stickstoff wurden 16.16 g (75.4 mmol) Diphenyllessigsäure und 6.33 ml (75.4 mmol)

1,2-Ethandithiol in 200 ml Tetrachlorethen mit 8.3 ml (75.5 mmol) Titan-tetrachlorid versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach ca. 30 min war die Gasentwicklung beendet, und die Lösung wurde von polymeren Anteilen dekantiert. Es wurde mehrmals mit Wasser, dann mit Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat sowie Aktivkohle geschüttelt. Das nach Filtrieren und Einengen verbleibende Öl kristallisierte aus Ether und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol rein erhalten. Ausb. 7.12 g (35%), Schmp. 105°C (Lit.²⁹⁾ 106–108°C).

1-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-1-phenyl-2-butanon (10j): Unter Stickstoff wurden zu 12.0 g (0.4 mol) 80proz. Natriumhydrid-Suspension in 150 ml absol. DME bei 0°C 30.0 ml (0.20 mol) 1-Phenyl-2-butanon getropft. Nach 20 min Rühren wurden 12.05 ml (0.20 mol) CS₂ zugeetropt. Um ausgefallenes Dithiolat wieder zu lösen, mußten

Tab. 4. Elementaranalysen und physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		C	Analyse H	Cl/N	S
1a	2-Methylen-1,3-dithiolan- <i>S,S</i> -dioxid	78–80	C ₄ H ₆ O ₂ S ₂ (150.2)	Ber. 31.98 Gef. 32.06	4.03 4.05	—	—	42.69 41.93
1e	2-(Diphenylmethylen)-1,3-dithiolan- <i>S,S</i> -dioxid	134–136	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S ₂ (302.4)	Ber. 63.55 Gef. 63.32	4.67 4.62	—	—	21.20 21.28
1f	2-(9-Fluorenyliden)-1,3-dithiolan- <i>S,S</i> -dioxid	188–189	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S ₂ (300.4)	Ber. 63.98 Gef. 63.62	4.03 3.90	—	—	21.35 21.47
1h	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-cyclohexadien-1-on- <i>S,S</i> -dioxid	138–141 (Zers.)	C ₁₇ H ₂₄ O ₃ S ₂ (340.5)	Ber. 59.97 Gef. 59.93	7.10 7.13	—	—	18.83 18.53
1i	2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanon- <i>S,S</i> -dioxid	176–177 ^{a)} 156–157 ^{b)}	C ₁₅ H ₁₈ O ₃ S ₂ (310.4)	Ber. 58.04 Gef. 57.98 Gef. 58.07	5.84 5.90 5.92	—	—	20.66 20.94 20.78
1k	(<i>Z</i>)-2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethylbutannitril- <i>S,S</i> -dioxid	171–172	C ₉ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (231.3)	Ber. 46.73 Gef. 46.70	5.66 5.72	6.06 5.83	27.72 27.62	
1l	2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-2-phenylacetonitril- <i>S,S</i> -dioxid	155–157	C ₁₇ H ₉ NO ₂ S ₂ (251.3)	Ber. 52.57 Gef. 52.45	3.61 3.40	5.57 5.55	25.51 25.74	
1n	2-(Dichlormethylen)-1,3-dithiolan- <i>S,S</i> -dioxid	79–80	C ₄ H ₄ Cl ₂ O ₂ S ₂ (219.1)	Ber. 21.93 Gef. 22.09	1.84 1.89	32.36 32.56	29.27 29.35	
1o	<i>trans</i> -8-Benzyliden-7,9-dithiabicyclo[4.3.0]nonan-7,7-dioxid	166–168	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ S ₂ (280.4)	Ber. 59.97 Gef. 59.73	5.75 5.82	—	—	22.87 22.67
1p	<i>trans</i> -8-(Diphenylmethylen)-7,9-dithiabicyclo[4.3.0]nonan-7,7-dioxid	201–203	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ S ₂ (356.5)	Ber. 67.38 Gef. 67.17	5.65 5.72	—	4.04	17.99 17.79
3l	(<i>E/Z</i>)-2-(Cyanphenylmethylen)-1-(dimethoxyphenyl)-1,3-dithiolanium-perchlorat	177	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₆ S ₂ (456.0)	Ber. 50.06 Gef. 49.84	3.98 3.90	7.78 7.79	14.06 14.05	
3m	(<i>E/Z</i>)-2-(Carbamoylphenylmethylen)-1-(dimethoxyphenyl)-1,3-dithiolanium-perchlorat	254	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₇ S ₂ (474.0)	Ber. 48.15 Gef. 48.12	4.25 4.24	7.48 7.72	13.53 13.69	
5n	Dichlorthioketen (oligomer)	138–142	(C ₂ Cl ₂ S) _x (127.0) _x	Ber. 18.92 Gef. 19.10	—	55.84 55.65	25.25 25.31	
6c	(2,4-Dimethoxyphenyl)vinylsulfid	Öl	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S (196.3)	Ber. 61.20 Gef. 60.88	6.16 6.18	—	—	16.34 16.53
9	(<i>trans</i> -7,9-Dithiabicyclo[4.3.0]nonan-8-yl)-diphenylmethanol	122–124	C ₂₀ H ₂₂ OS ₂ (342.5)	Ber. 70.13 Gef. 70.03	6.47 6.48	—	—	18.72 18.77
10d	2-Cyclohexyliden-1,3-dithiolan	33–34	C ₉ H ₁₄ S ₂ (186.3)	Ber. 58.02 Gef. 57.67	7.57 7.50	—	—	34.41 34.23
10j	1-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-1-phenyl-2-butanon	75	C ₁₃ H ₁₄ OS ₂ (250.4)	Ber. 62.36 Gef. 62.43	5.64 5.65	—	—	25.61 25.63
10p	<i>trans</i> -8-(Diphenylmethylen)-7,9-dithiabicyclo[4.3.0]nonan	116–117	C ₂₀ H ₂₀ S ₂ (324.5)	Ber. 74.03 Gef. 74.75	6.21 6.56	—	—	19.76 19.69
12b	(<i>E</i>)- oder (<i>Z</i>)-2-(Nitromethylen)-1,3-dithiolan-1-oxid	95	C ₄ H ₅ NO ₃ S ₂ (179.2)	Ber. 26.81 Gef. 27.00	2.81 2.80	7.81 7.68	35.78 35.87	
12c	(<i>E/Z</i>)-2-(Phenylsulfonylmethylen)-1,3-dithiolan-1-oxid	146	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ S ₃ (274.4)	Ber. 43.78 Gef. 43.90	3.67 3.60	—	—	35.06 35.12
12d	2-Cyclohexyliden-1,3-dithiolan-1-oxid	82–83	C ₉ H ₁₄ OS ₂ (202.3)	Ber. 53.43 Gef. 53.47	6.97 6.96	—	—	31.69 31.55
12e	2-(Diphenylmethylen)-1,3-dithiolan-1-oxid	152–153	C ₁₆ H ₁₄ OS ₂ (286.4)	Ber. 67.10 Gef. 67.21	4.93 4.93	—	—	22.39 22.19
12f	2-(9-Fluorenyliden)-1,3-dithiolan-1-oxid	189–191	C ₁₆ H ₁₂ OS ₂ (284.4)	Ber. 67.57 Gef. 67.37	4.25 4.15	—	—	22.55 22.54
12g	10-(1,3-Dithiolan-2-yliden)anthron- <i>S</i> -oxid	234–237	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ S ₂ (312.4)	Ber. 65.36 Gef. 65.08	3.87 3.80	—	—	20.52 20.44
12h	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-(1,3-dithiolan-2-yliden)-2,5-cyclohexadien-1-on- <i>S</i> -oxid	163–164	C ₁₇ H ₂₄ O ₂ S ₂ (324.5)	Ber. 62.92 Gef. 62.81	7.46 7.14	—	—	19.76 19.56
12i	(<i>E/Z</i>)-2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-butanon- <i>S</i> -oxid	147–150	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ S ₂ (294.4)	Ber. 61.19 Gef. 61.31	6.16 6.12	—	—	21.78 21.59
12j	1-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-1-phenyl-2-butanon- <i>S</i> -oxid	90 ^{a)} 120 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ S ₂ (266.4)	Ber. 58.62 Gef. 58.89 Gef. 58.99	5.30 5.27 5.36	—	—	24.07 23.90 24.00
12k	(<i>Z</i>)-2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethylbutannitril- <i>S</i> -oxid	98–100	C ₉ H ₁₃ NOS ₂ (215.3)	Ber. 50.20 Gef. 49.91	6.09 6.10	6.50 6.36	29.78 29.77	
12l	2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-2-phenylacetonitril- <i>S</i> -oxid	119–121	C ₁₁ H ₉ NOS ₂ (235.3)	Ber. 56.15 Gef. 56.20	3.85 3.66	5.95 5.93	27.25 27.51	
12n	2-(Dichlormethylen)-1,3-dithiolan-1-oxid	70	C ₄ H ₄ Cl ₂ OS ₂ (203.1)	Ber. 23.66 Gef. 23.88	1.99 1.96	34.91 34.89	31.57 31.77	

Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
				C	H	ClN	S	
12p	<i>trans</i> -8-(Diphenylmethylen)-7,9-dithia-bicyclo[4.3.0]nonan-7-oxid	167–168	C ₂₀ H ₂₀ OS ₂ (340.5)	Ber.	70.55	5.92	—	18.83
				Gef.	70.31	5.87	—	18.80
13	2-Methyl-1,3-dithiolan-1,1,3-trioxid	129–132	C ₄ H ₈ O ₃ S ₂ (168.2)	Ber.	28.56	4.79	—	38.12
				Gef.	28.33	4.75	—	38.10
16	[1-(Methylthio)-2,2-diphenylvinyl]vinylsulfon	112–113	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ S ₂ (316.4)	Ber.	64.53	5.10	—	20.26
				Gef.	64.29	5.08	—	20.15
18b	1-(2-Nitro-1-thioxoethyl)pyrrolidin	81	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (174.2)	Ber.	41.37	5.79	16.08	18.40
				Gef.	41.27	5.81	15.93	18.53
18c	1-[2-(Phenylsulfonyl)-1-thioxoethyl]pyrrolidin	159	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ S ₂ (269.4)	Ber.	53.51	5.61	5.20	23.80
				Gef.	53.06	5.67	5.19	24.02
18d	1-(Cyclohexylthioxomethyl)pyrrolidin	106	C ₁₁ H ₁₉ NS (197.3)	Ber.	66.95	9.71	7.10	16.25
				Gef.	67.26	9.76	7.19	16.08
18e	1-(2,2-Diphenyl-1-thioxoethyl)pyrrolidin	164	C ₁₈ H ₁₉ NS (281.4)	Ber.	76.82	6.81	4.98	11.39
				Gef.	77.10	6.90	5.01	11.36
18k	1-(2-Cyan-3,3-dimethyl-1-thioxobutyl)pyrrolidin	112	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ S (210.3)	Ber.	62.82	8.63	13.32	15.24
				Gef.	62.80	8.64	13.26	15.43
18l	1-(2-Cyan-2-phenyl-1-thioxoethyl)pyrrolidin	87	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ S (230.3)	Ber.	67.79	6.13	12.16	13.92
				Gef.	67.33	6.10	11.97	13.64
18m	1-(2-Carbamoyl-2-phenyl-1-thioxoethyl)pyrrolidin	181	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OS (248.3)	Ber.	62.87	6.49	11.28	12.91
				Gef.	62.82	6.55	11.34	12.87
19a	[Cyclohexyliden(ethylthio)methyl]vinylsulfid	Öl	C ₁₁ H ₁₈ S ₂ (214.4)	Ber.	61.63	8.46	—	29.91
				Gef.	61.84	8.47	—	29.74
19b	2/4-[Cyclohexyliden(vinylthio)methylthio]-1,3-dimethoxybenzol	55	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ S ₂ (322.5)	Ber.	63.32	6.88	—	19.88
				Gef.	63.71	6.94	—	20.00
21	1-(1-Pyrrolidinyl)cyclohexandithiocarbonsäure-2,4/2,6-dimethoxyphenylester	95	C ₁₉ H ₂₇ NO ₂ S ₂ (365.6)	Ber.	62.43	7.45	3.83	17.54
				Gef.	62.84	7.77	3.94	17.72
22	<i>(E)</i> - oder <i>(Z)</i> -3-(2,4/1,3-Dimethoxyphenylthio)-2-phenyl-3-(vinylthio)propenamid	Öl	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ S ₂ (373.5)	Ber.	61.10	5.13	3.75	17.17
				Gef.	60.05	5.15	3.76	16.94
24a	1,4,5,9b-Tetrahydro-7,8-dimethoxy-1,1-diphenyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion	164	C ₂₅ H ₂₃ NO ₂ S (401.5)	Ber.	74.78	5.77	3.49	7.98
				Gef.	73.98	5.96	3.31	7.89
24b	3- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-4-thioxo-3-azetidincarboxitril	127	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS (288.4)	Ber.	66.63	6.99	9.71	11.12
				Gef.	66.44	7.06	9.76	11.20
26	2-Cyan-3,3- <i>N</i> -trimethylbutanthioamid	81–82	C ₈ H ₁₄ N ₂ S (170.3)	Ber.	56.43	8.29	16.45	18.83
				Gef.	56.43	8.24	16.44	18.79
27a	2-Ethyl-7,11b-dihydro-9,10-dimethoxy-3-phenyl-4 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -[1,3]oxazino[2,3- <i>a</i>]isochinolin-4-thion	126	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃ S (381.5)	Ber.	69.27	6.08	3.67	8.40
				Gef.	69.27	6.14	3.67	8.30
27b	5- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-6-phenyl-2 <i>H</i> -1,3-oxazin-4(3 <i>H</i>)-thion	122–123	C ₂₂ H ₂₅ NO ₂ S (367.5)	Ber.	71.90	6.86	3.81	8.72
				Gef.	72.04	6.91	3.81	8.65
27c	2- <i>tert</i> -Butyl-7,11b-dihydro-3-phenyl-4 <i>H</i> ,6 <i>H</i> -[1,3]oxazino[2,3- <i>a</i>]isochinolin-4-thion	170–171 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₃ NOS (349.5)	Ber.	75.61	6.63	4.01	9.17
				Gef.	74.97	6.55	3.93	9.17
27d	6- <i>tert</i> -Butyl-2,3-dihydro-7-phenyl-5 <i>H</i> -thiazolo[2,3- <i>b</i>][1,3]oxazin-5-thion	126–128	C ₁₆ H ₁₉ NOS ₂ (305.5)	Ber.	62.91	6.27	4.59	20.99
				Gef.	62.78	6.15	4.60	21.13
28j	<i>(E)</i> -1,1'-(1,3-Dithietan-2,4-diyliden)bis(1-phenyl-2-butanon)	198	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ S ₂ (380.5)	Ber.	69.44	5.30	—	16.85
				Gef.	69.49	5.35	—	17.00
28k	2,2'-(1,3-Dithietan-2,4-diyliden)bis(3,3-dimethylbutannitril)	140 ^{o)} 140–142 ^{d)}	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₂ (278.4)	Ber.	60.39	6.52	10.06	23.03
				Gef.	60.32	6.62	9.88	23.29
				Gef.	60.43	6.87	9.90	23.15
28l	2,2'-(1,3-Dithietan-2,4-diyliden)bis(2-phenyl-acetonitril)	165–166	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ S ₂ (318.4)	Ber.	67.90	3.66	8.80	20.14
				Gef.	67.97	4.36	8.78	— ^{e)}

^{a)} *Z*-Isomer. — ^{b)} *E*-Isomer. — ^{c)} Untergeordnet auftretendes Isomer. — ^{d)} Überwiegendes Isomer. — ^{e)} Nicht bestimmt.

30 ml abs. DMSO zugesetzt werden. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde mit Eis gekühlt, und 17.25 ml (0.20 mol) 1,2-Dibromethan wurden zugetropt. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann in ca. 500 ml Wasser gegossen. Der mit Dichlormethan erhaltene Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und destilliert. Die bei 130–160°C/0.005 Torr übergende Fraktion wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 29.0 g (58%) **10j** (Tab. 3, 4).

Dehydratisierung von 9 zu 10p: 17.1 g (50 mmol) **9** in 50 ml Toluol wurden mit 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 7 h am Wasserabscheider

gekocht und 3.89 g (24%) **10p** durch SC (Essigester/Petrolether 1:9) isoliert (Tab. 3, 4).

Die 2-Alkyliden-1,3-dithiolan-*S*-oxide **12b–l, p** wurden analog Lit.¹⁷⁾ aus den 2-Alkyliden-1,3-dithiolanen **10b**³⁰⁾, **c**³¹⁾, **d**, **e**, **f**³²⁾, **g**³³⁾, **h**³³⁾, **i**¹²⁾, **j**, **k**²⁰⁾, **l**³⁴⁾, **p** dargestellt und durch SC gereinigt [Laufmittel für **12b** (Ausb. 60%): nacheinander *tert*-Butylmethylether und Essigester; **12c** (Ausb. 53%), **e** (auf umgesetztes **10** bezogene Ausb. 81%), **f** (korrigierte Ausb. 88%), **g** (korrigierte Ausb. 94%), **h** (korrigierte Ausb. 75%), **i** (korrigierte Ausb. 89%), **k** (korrigierte Ausb. 78%), **l** (korrigierte Ausb. 95%), **p** (korrigierte Ausb. 86%): Essigester; **12d**

(Ausb. 62%): nacheinander *tert*-Butylmethyl ether und *tert*-Butylmethyl ether/Aceton (1:1); **12j** (Ausb. 63%): nacheinander Essigester und Essigester/Aceton (1:1), wobei *E*- und *Z*-Isomer sich trennen ließen (2:1), für die weiteren Reaktionen jedoch als Gemisch eingesetzt wurden]. Für **12d,j** wurde bei -40°C oxidiert. Bei der Isolierung von **12b** wurde nur mit einem geringen Überschuß wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gründlich gewaschen, da das Produkt hierin bereits merklich löslich ist.

2-(Dichlormethylen)-1,3-dithiolan-*S*-oxid (**12n**): 1.42 g (6.35 mmol) 2-(Trichlormethyl)-1,3-dithiolan³⁵⁾ wurden in 13 ml *tert*-Butylalkohol unter Kühlung im Wasserbad tropfenweise mit 0.65 ml (6.35 mmol) Perhydrol in 4 ml *tert*-Butylalkohol versetzt, noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann i. Vak. eingengt. Anschließend wurde über eine kurze Säule an basischem Aluminiumoxid chromatographiert (Laufmittel: nacheinander Dichlormethan und *tert*-Butylmethyl ether). Ausb. 1.02 g (79%; Tab. 3, 4).

2-Alkyliden-1,3-dithiolan-*S,S*-dioxide **1e, f, h, i, k, l, n, p**: 10.0 mmol **12** in 65 ml Dichlormethan und 25 ml Wasser wurden mit ca. 1 ml Methyltriethylammonium-chlorid (Merck) und 1.5 g Magnesiumsulfat versetzt. Dazu tropfte man bei Raumtemp. langsam je nach Grad der Mangandioxidbildung unter kräftigem Rühren 6.7 mmol Kaliumpermanganat in 120 ml Wasser; nur bei der Oxidation von **12n** wurde unter DC-Kontrolle ein Überschuß Kaliumpermanganat eingesetzt. Anschließend wurde noch 0.5 h gerührt und festes Natriumhydrogensulfid bis zum Lösen des Mangandioxids zugesetzt. Aus der i. Vak. eingengten organischen Phase wurde **1** (Tab. 3, 4) durch SC isoliert [Laufmittel für **1e** (auf umgesetztes **12** bezogene Ausb. 89%), **h** (korrigierte Ausb. 45%), **i** (korrigierte Ausb. 58% *Z*-, 30% *E*-Form) Essigester/Petrolether (1:1), für **1f** (korrigierte Ausb. 31%) Dichlormethan, für **1k** (korrigierte Ausb. 69%), **l** (korrigierte Ausb. 28%) Essigester, für **1p** (korrigierte Ausb. 92%) Essigester/Petrolether (1:3). Zur Reinigung von **1n** wurde eine Lösung in Dichlormethan nur über Kiesegel filtriert und der eingengte Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert; Ausb. 42%.

Die präparativen Einzelheiten der Darstellung von **1o** aus **8**¹⁷⁾ haben wir bereits mitgeteilt¹⁵⁾; Daten in Tab. 3, 4.

2-Methyl-1,3-dithiolan-*S,S,S'*-trioxid (**13**): Die Oxidation von 2-Methyl-1,3-dithiolan erfolgte analog zur Darstellung von **12n**, jedoch mit 3 Äquivalenten Perhydrol und Rühren über Nacht; zur Reinigung durch SC wurde mit viel Chloroform aufgetragen und mit Chloroform/Aceton (1:1) eluiert. Ausb. 1.38 g (82%). Daten für das resultierende Diastereomergemisch in Tab. 3, 4.

Darstellung von **1a**³⁶⁾ aus **13**: 1.30 g (7.73 mmol) **13** in 60 ml absol. Dichlormethan wurden bei -15°C mit 1.87 ml (23.2 mmol) absol. Pyridin und dann tropfenweise mit 1.36 ml (9.5 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 8 ml Dichlormethan versetzt. Es wurde noch über Nacht bei Raumtemp. gerührt, i. Vak. eingengt und in *tert*-Butylmethyl ether über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das Produkt [Ausb. 1.77 g (67%)] ist für weitere Umsetzungen rein genug; eine analytische Probe wurde unter großen Substanzverlusten durch Sublimation erhalten (Tab. 3, 4).

2-Cyclohexylden-1-ethyl-1,3-dithiolanium-tetrafluoroborat (**2d**): Unter Stickstoff wurden 0.186 g (1.0 mmol) **10d** in 5 ml absol. Dichlormethan mit 0.19 g (1.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat **1d** bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen i. Vak. wurde der rote ölige Rückstand dann einmal mit Cyclohexan gewaschen. Aus der Waschlösung wurden 0.028 mmol **10d** zurückgewonnen. Der Rückstand bestand nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums aus reinem **2d** (Tab. 3).

2-(Diphenylmethyl)-1-ethyl-1,3-dithiolanium-tetrafluoroborat (**2e**): Unter Stickstoff wurden 0.211 g (0.785 mmol) **10e** und 0.19 g

(1.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat in 2 ml absol. Nitromethan **3d** bei Raumtemp. gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum des eingengten Ansatzes zeigte vollständigen Umsatz an (Tab. 3).

1-(Dimethoxyphenyl)-2-alkylden-1,3-dithiolanium-trifluoroacetat **3b–d, j–n**: (*E*- oder *Z*-)-1-(Dimethoxyphenyl)-2-(nitromethyl)- (**3b**), (*E/Z*-)-1-(Dimethoxyphenyl)-2-(phenylsulfonylmethyl)- (**3c**), 2-Cyclohexylden-1-(dimethoxyphenyl)- (**3d**), (*E/Z*-)-1-(Dimethoxyphenyl)-2-(1-phenyl-2-oxobutyliden)- (**3j**), (*Z*-)-2-(1-Cyan-2,2-dimethylpropyliden)-1-(dimethoxyphenyl)- (**3k**), und 2-(Dichlormethylen)-1-(dimethoxyphenyl)-1,3-dithiolanium-trifluoroacetat (**3n**) wurden, wie in Lit.¹⁴⁾ beschrieben, dargestellt (Tab. 3). Luftstabile Perchlorate von **3l, m** konnten mit Perchlorsäure aus wäßrigen Lösungen gefällt werden (Tab. 3, 4).

Fragmentierung der 2-Alkyliden-1,3-dithiolan-*S,S*-dioxide **1e, f, h, i, k, l, n–p**: Die Umsetzungen wurden analog der in Lit.¹²⁾ gegebenen Vorschrift durchgeführt (Basen, Abfangreagentien und Ausb. in Tab. 1). Zur Darstellung der Thioamide **17e, h, l, o** wurde in die -78°C kalte Lösung Dimethylamin im Überschuß geleitet und nach Aufarbeitung durch PSC gereinigt. Laufmittel für **17e** (Schmp. $124–126^{\circ}\text{C}$, Lit.³⁷⁾ $125–127^{\circ}\text{C}$) Essigester/Petrolether (1:3), für **17h** (Schmp. $163–165^{\circ}\text{C}$, Lit.³⁸⁾ $164–165^{\circ}\text{C}$) Essigester/Petrolether (1:5), für **17l** (Schmp. $106–108^{\circ}\text{C}$, Lit.³⁹⁾ $109–109.5^{\circ}\text{C}$, IR- und ¹H-NMR-Daten wie in Lit.⁴⁰⁾ und für **17o** (Schmp. $75–76^{\circ}\text{C}$, mit Lit.⁴¹⁾ übereinstimmende ¹H-NMR-Daten) Essigester/Petrolether (1:2). Die Reinigung der Cycloaddukte bzw. deren Neben- und Folgeprodukte erfolgte für **24a, b**, **26**, **27b–d**, **28l** durch SC bzw. PSC mit Essigester/Petrolether (1:1 bis 1:3); nur **28f** fiel als schwerlöslicher Niederschlag an (Schmp. $>350^{\circ}\text{C}$, Lit.⁴²⁾ Schmp. ca. 376°C , Tab. 3). Verbindung **24a** wurde durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether nachgereinigt. Daten in Tab. 1, 3, 4.

Fragmentierung von **1a**: Unter Stickstoff wurden zu 0.15 g (1.0 mmol) **1a** in 1 ml absol. THF bei -78°C eine Mischung von 1.3 ml Pyrrolidin und 0.145 g (1.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2 ml THF getropft. Es wurde dann langsam auf Raumtemp. erwärmt, noch 2 h gerührt und schließlich in Wasser gegossen. Der mit Dichlormethan erhaltene Extrakt wurde mit eiskalter verd. Salzsäure gewaschen und **18a** durch PSC (*tert*-Butylmethyl ether/Petrolether 1:1) gereinigt. Ausb. 48 mg (37%) mit Schmp. 64°C (Lit.⁴³⁾ 66°C).

[1-(Methylthio)-2,2-diphenylvinyl]vinylsulfon (**16**) wurde aus **1e** erhalten, wenn 10 min nach der Basenzugabe bei -78°C 1 Äquivalent Iodmethan zugesetzt wurde. Das Produkt wurde durch PSC mit Essigester/Petrolether (1:3) gereinigt; Ausb. 80% (Tab. 3, 4).

Fragmentierung von **2d**: Unter Stickstoff wurde die **2d** enthaltende Reaktionslösung (s.o.) mit 10 ml absol. Dichlormethan verdünnt und bei -75°C mit 3 ml Pyrrolidin versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Einengen i. Vak. führte zu einem leicht beweglichen Öl, aus dem mit Petrolether bei -30°C bereits die Hauptmenge an **18d** auskristallisierte. Aus der Mutterlauge wurden durch SC (Petrolether/Essigester 1:9) weiteres **18d** sowie **19a** isoliert (Tab. 1, 3, 4).

Fragmentierung von **2e**: Unter Stickstoff wurden 0.785 mmol **2e** in 1 ml absol. THF und 0.5 ml absol. Acetonitril zu 2.5 ml Pyrrolidin getropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann i. Vak. eingengt und durch SC (Chloroform/Petrolether 1:1) **18e** erhalten (Tab. 1, 3, 4).

Fragmentierung der 2-Alkyliden-1-(dimethoxyphenyl)-1,3-dithiolanium-Salze **3b–d, j–n** in Gegenwart von Pyrrolidin: Es wurde wie in Lit.¹⁴⁾ beschrieben vorgegangen. Zur Reinigung durch SC wurden die folgenden Laufmittelsysteme (beim abschließenden Umkristal-

lisieren benutzte Lösungsmittel) herangezogen: für **18b** nacheinander *tert*-Butylmethylether/Petrolether 1:3, 1:2 und *tert*-Butylmethylether (Chloroform/Ether), für **18c** nacheinander Chloroform/Petrolether (1:1) und Chloroform (Dichlormethan/Ether), für **18d** und gleichzeitig entstandenes **19b**, **21** nacheinander Chloroform/Petrolether (1:1), Dichlormethan und *tert*-Butylmethylether (Petrolether, Ether/Petrolether bzw. Pentan), für aus **5j** entstandenes **18o** Chloroform (Chloroform/Ether; Schmp. 73°C, Lit.⁴²⁾ 75°C), für **18k** nacheinander *tert*-Butylmethylether/Petrolether (2:3) und *tert*-Butylmethylether (Chloroform/Petrolether), für **18l** *tert*-Butylmethylether/Petrolether (1:1) (Chloroform/Petrolether), für **18m** und gleichzeitig entstandenes **22** nacheinander *tert*-Butylmethylether/Petrolether (1:1) und Essigester (Aceton). Bei der Isolierung von neben **18d** gebildetem **19b** ließ sich aus der ersten Chromatographiefraktion durch Kugelrohrdestillation (Ofentemp. 150°C/0.2 Torr) **6c** abdestillieren. Auch in den anderen Ansätzen bzw. ausgehend von **3n** als einziges definiertes Produkt (Tab. 1) wurde als eine der ersten Chromatographiefraktionen **6c** isoliert.

Oligomeres Dichlorthioketen aus 3n: Unter Stickstoff wurde aus 1.0 mmol **12n** dargestelltes **3n** in 5 ml Ethanol gelöst. Unter Kühlung im Wasserbad wurde bei Raumtemp. tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumethanolat in Ethanol versetzt. Anschließend wurde in Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, um hochpolymere Anteile abzutrennen. Nach Konzentrieren der Lösung i. Vak. wurde mit Ether das Oligomergemisch von **5n** als amorphes Pulver ausgefällt (Tab. 1, 3, 4).

Fragmentierung von 3j in Gegenwart von 23c: 0.40 g (1.1 mmol) 20proz. Kaliumhydrid-Suspension wurden entölt und unter Stickstoff in 10 ml THF bei ca. 0°C mit 1.0 mmol **23c** versetzt. Nach Kühlung auf -78°C wurde unter starkem Rühren aus 1.0 mmol **12j** erhaltenes **3j** in 5 ml THF zuge tropft und die Mischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 h Rühren wurde in wäßriges Natriumhydrogencarbonat gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die Produkte **27a**, **28j** wurde durch Chromatographie am Chromatron (Chloroform/Petrolether 1:1, dann *tert*-Butylmethylether/Petrolether 1:1) isoliert (Tab. 1, 3, 4).

Fragmentierung von 3k in Gegenwart von 23a: Die Umsetzung erfolgte wie vorstehend, jedoch wurde vor der wäßrigen Aufarbeitung mit Essigsäure neutralisiert und **26** durch SC (Chloroform/Petrolether 1:1) isoliert (Tab. 1, 3, 4).

Zur Umsetzung bei Raumtemp. wurden zunächst aus 1.22 mmol **12k** wie oben dargestelltes Trifluoracetat **3k** in Dichlormethan durch Zugabe einer äquivalenten Menge Trifluormethansulfonsäure und anschließendes Einengen in das Trifluormethylsulfonat übergeführt. Zur Lösung in 18 ml absol. Sulfolan wurden dann unter Rühren 0.206 g (1.3 mmol) **23a** und portionsweise 40 mg (1.3 mmol) 80proz. Natriumhydrid-Suspension gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht wurde wie oben aufgearbeitet und in Ether über wenig Kieselgel filtriert. Mit Natriumhydrogensulfid wurde der freigesetzte Aldehyd ausgeschüttelt, die organische Phase eingeeengt und aus dem Rückstand mit Pentan 206 mg (86%) **6c** ausgewaschen. Die verbliebene Kristallmasse enthielt nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums (in C₆D₆) 19% **26** und 38% **24b**²⁰⁾.

Wenn wie vorstehend gearbeitet, jedoch das Natriumhydrid bei 90°C zugegeben wurde, war **26** nicht mehr nachweisbar. Aus dem Produktgemisch kristallisierten mit Ether/Pentan 26 mg (9%) **24b**, Schmp. 127°C (Lit.²⁰⁾ 123–124°C).

Röntgenstrukturanalyse von 28j⁴⁴⁾: Die Messung am Diffraktometer CAD-4-SDP der Fa. Enraf Nonius mit Cu-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) im Bereich 2° ≤ θ ≤ 70° ergab folgende

Kristalldaten: *a* = 989.4(2) pm, *b* = 788.4(1) pm, *c* = 1264.3(2) pm, β = 103.69(2)°, *V* = 9.58 · 10⁸ pm³, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.32 g · cm⁻³, μ = 25.68 cm⁻¹.

Tab. 5. Atomkoordinaten von **28j** mit den Standardabweichungen in Klammern. Die isotropen Temperaturfaktoren *B* [Å²] sind aus den verfeinerten anisotropen Koeffizienten berechnet worden über die Beziehung $B = 4/3[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos\alpha)\beta(1,2) + ac(\cos\beta)\beta(1,3) + bc(\cos\alpha)\beta(2,3)]$. Die mit einem Stern (*) versehenen Werte wurden isotrop verfeinert

Atom	x	y	z	B
S1	0.44187(7)	0.07037(9)	0.90380(5)	3.53(1)
O20	0.5416(2)	0.3814(3)	0.8834(2)	4.30(4)
O2	0.5684(3)	0.1181(3)	1.0240(2)	3.23(5)
C20	0.6491(3)	0.2553(3)	1.0457(2)	3.18(5)
C21	0.6335(3)	0.3914(3)	0.9870(2)	3.35(5)
C22	0.7347(3)	0.5354(4)	0.9881(2)	3.95(6)
C23	0.7287(4)	0.6505(5)	0.8912(3)	5.28(8)
C24	0.7505(3)	0.2844(3)	1.1567(2)	3.09(5)
C25	0.7260(3)	0.3872(4)	1.2398(2)	3.61(6)
C26	0.8216(3)	0.3708(4)	1.3396(2)	4.11(6)
C27	0.9397(3)	0.2764(4)	1.3591(2)	4.53(7)
C28	0.9652(3)	0.1741(5)	1.2763(3)	5.99(8)
C29	0.8700(3)	0.1694(4)	1.1764(2)	4.81(7)
H25	0.642(3)	0.437(4)	1.222(2)	4.1(6)*
H26	0.814(3)	0.447(4)	1.382(3)	6.9(8)*
H27	1.016(3)	0.279(4)	1.428(2)	4.8(7)*
H28	1.052(3)	0.104(5)	1.282(3)	7.2(9)*
H29	0.981(3)	0.095(5)	1.125(3)	7.2(9)*
H221	0.834(3)	0.491(4)	1.021(2)	4.2(6)*
H222	0.729(3)	0.600(4)	1.054(2)	6.2(8)*
H231	0.637(4)	0.701(5)	0.866(3)	8(1)*
H232	0.806(4)	0.743(5)	0.913(3)	9(1)*
H233	0.755(4)	0.594(5)	0.938(3)	10(1)*

Für die abschließende Verfeinerung standen 1628 Strukturamplituden mit *I* > 3σ(*I*) zur Verfügung. Die Struktur wurde mittels Direktmethode über das Rechenprogramm MULTAN⁴⁵⁾ gelöst. Die Verfeinerung der erhaltenen Atomlagen konvergierte bei *R* = 0.042 bzw. *R*_w = 0.045 (Atomkoordinaten s. Tab. 5).

CAS-Registry-Nummern

1a: 78787-18-5 / **1e:** 113354-09-9 / **1f:** 113354-10-2 / **1h:** 113378-73-7 / (*E*)-**1i:** 84065-90-7 / (*Z*)-**1i:** 84065-93-0 / **1k:** 113378-74-8 / **1l:** 113354-11-3 / **1n:** 113354-12-4 / **1o:** 113354-13-5 / **1p:** 113354-14-6 / **2d:** 113354-16-8 / **2e:** 102861-90-5 / (*E*)-**3b:** 113354-40-8 / (*Z*)-**3b:** 113429-30-4 / (*E*)-**3c:** 113354-42-0 / (*Z*)-**3c:** 113429-28-0 / **3d:** 113354-44-2 / (*E*)-**3j:** 113354-46-4 / (*Z*)-**3j:** 113329-32-6 / **3k:** 113354-48-6 / **3l** (Trifluoracetat): 113471-53-7 / (*E*)-**3l** (Perchlorat): 113429-35-9 / (*Z*)-**3l** (Perchlorat): 113354-57-7 / **3m** (Trifluoracetat): 113354-50-0 / (*E*)-**3m** (Perchlorat): 113429-37-1 / (*Z*)-**3m** (Perchlorat): 113429-26-8 / **3n:** 113354-52-2 / **5a:** 18282-77-4 / **5n:** 102862-11-3 / **6c:** 102862-16-8 / **9:** 113354-17-9 / **10b:** 2080-45-7 / **10c:** 41317-65-1 / **10d:** 51857-29-5 / **10e:** 67951-97-7 / **10f:** 19607-

47-7 / **10g**: 2957-41-7 / **10h**: 3152-80-5 / **10i**: 84065-94-1 / **10j**: 102861-59-6 / **10k**: 91529-41-8 / **10l**: 19607-43-3 / **10p**: 113354-18-0 / **12b**: 102861-60-9 / (*E*)-**12c**: 113354-19-1 / (*Z*)-**12c**: 113378-75-9 / **12d**: 102861-62-1 / **12e**: 113354-20-4 / **12f**: 113354-21-5 / **12g**: 113354-22-6 / **12h**: 113354-23-7 / (*E*)-**12i**: 113354-24-8 / (*Z*)-**12i**: 113354-38-4 / (*E*)-**12j**: 102861-67-6 / (*Z*)-**12j**: 102861-65-4 / **12k**: 113354-25-9 / **12l**: 102861-64-3 / **12n**: 113354-26-0 / **12p**: 113354-27-1 / **13**: 113354-28-2 / **16**: 113354-29-3 / **17e**: 54191-80-9 / **17h**: 113354-37-3 / **17l**: 36553-10-3 / **17o**: 17709-95-4 / **18a**: 18732-60-0 / **18b**: 102861-81-4 / **18c**: 102861-82-5 / **18d**: 102861-83-6 / **18e**: 102861-91-6 / **18k**: 102861-84-7 / **18l**: 102861-85-8 / **18m**: 102861-86-9 / **19a**: 113354-30-6 / **19b**: 113354-53-3 / **21**: 113354-54-4 / (*E*)-**22**: 113354-55-5 / (*Z*)-**22**: 113429-33-7 / **23a**: 13114-23-3 / **23b**: 3230-65-7 / **23d**: 504-79-0 / **24a**: 113354-31-7 / **24b**: 84065-86-1 / **26**: 91529-76-9 / **27a**: 113354-32-8 / **27b**: 113354-33-9 / **27c**: 84073-45-0 / **27d**: 113354-34-0 / **28f**: 55705-25-4 / **28j**: 113354-35-1 / **28k**: 113354-36-2 / **28l**: 79680-52-7 / ($\text{Ph}_2\text{CHCO}_2\text{H}$: 117-34-0 / $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$: 540-63-6 / EtCOCH_2Ph : 1007-32-5 / 2-Methyl-1,3-dithiolan: 5616-51-3 / 2-(Trichlormethyl)-1,3-dithiolan: 5616-59-1 / Cyclohexylmagnesiumbromid: 931-50-0

- ¹⁾ VII. Mitteilung: E. Schaumann, J. Lindstaedt, *Chem. Ber.* **116**, (1983) 1728.
- ²⁾ E. Schaumann, U. Behrens, *Angew. Chem.* **89** (1977) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 722; E. Schaumann, B. Lange, K. Reinholdt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 797.
- ³⁾ E. Schaumann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 906; E. Schaumann, J. Ehlers, *ibid.* **112** (1979) 1000; E. Schaumann, J. Ehlers, F.-F. Grabley, *ibid.* **113** (1980) 3010; E. Schaumann, F.-F. Grabley, *ibid.* **113** (1980) 3024.
- ⁴⁾ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3470; E. Schaumann, J. Ehlers, U. Behrens, *Angew. Chem.* **90** (1978) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 455; E. Schaumann, H. Behr, J. Lindstaedt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 66.
- ⁵⁾ E. Schaumann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. E11, S. 233ff., Thieme, Stuttgart 1985.
- ⁶⁾ M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5061.
- ⁷⁾ E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett, K. C. Brannock, *J. Org. Chem.* **33**, 2738 (1968); E. Schaumann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2755.
- ⁸⁾ E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4307; *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1746; R. S. Sukhai, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **98** (1979) 55.
- ⁹⁾ G. Seybold, C. Heibl, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1225; E. Schaumann, J. Ehlers, H. Mrotzek, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1734.
- ¹⁰⁾ Zusammenfassungen: E. Schaumann, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95** (1986) 995; E. Schaumann in *Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur* (B. Zwanenburg, A. J. H. Klunder, Ed.), S. 251, Elsevier, Amsterdam 1987.
- ¹¹⁾ E. Schaumann, G. Rührter, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5265.
- ¹²⁾ Kurzmitteil.: E. Schaumann, U. Wriede, G. Rührter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 52; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 55.
- ¹³⁾ E. Schaumann, G. Rührter, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1159, vorstehend.

- ¹⁴⁾ Kurzmitteil.: E. Schaumann, S. Scheiblich, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5269.
- ¹⁵⁾ E. Schaumann in Lit.⁵⁾, S. 260ff.
- ¹⁶⁾ E. Vedejs, M. J. Arnost, J. M. Dolphin, J. Eustache, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2601.
- ¹⁷⁾ F. A. Carey, O. D. Dailey, *Phosphorus Sulfur* **10** (1981) 169.
- ¹⁸⁾ C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81** (1969) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 535.
- ¹⁹⁾ D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- ²⁰⁾ E. Schaumann, U. Wriede, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2205.
- ²¹⁾ E. Schaumann, U. Wriede, J. Ehlers, *Synthesis* **1980**, 907.
- ²²⁾ Vgl. H. B. Henbest, S. A. Khan, *Chem. Commun.* **1968**, 1036.
- ²³⁾ H. Sugihara, R. Tanikaga, A. Kaji, *Synthesis* **1978**, 881; P. J. Brown, D. N. Jones, M. A. Khan, N. A. Meanwell, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 405.
- ²⁴⁾ S. Scheiblich, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1987.
- ²⁵⁾ K. Schank, R. Wilmes, G. Ferdinand, *Int. J. Sulfur Chem.* **8** (1973) 397.
- ²⁶⁾ Vorversuch: J. Ehlers, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1978.
- ²⁷⁾ T. R. Lynch, I. P. Mellor, S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 1948; J. A. Kapecki, J. E. Baldwin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5800.
- ²⁸⁾ Bei der von E. R. Squibb & Sons (Erf. H. L. W. Chang), US-Pat. 3792043 [*Chem. Abstr.* **80** (1974) 120544] erwähnten Substanz handelt es sich vermutlich nicht um **10d**, sondern um 2,5-Dithiaspiro[4,5]decan.
- ²⁹⁾ H. Kohn, P. Charumilind, Y. Gopichand, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4961.
- ³⁰⁾ R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **100** (1967) 591.
- ³¹⁾ D. Ladurée, P. Rioult, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 637.
- ³²⁾ E. Ericsson, T. Marnung, J. Sandström, I. Wennerbeck, *J. Mol. Struct.* **24** (1975) 373.
- ³³⁾ R. Gompper, R. R. Schmidt, E. Kutter, *Liebigs Ann. Chem.* **684** (1965) 37.
- ³⁴⁾ R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2861.
- ³⁵⁾ Stauffer Chem. Co. (Erf. R. H. Jones, G. E. Lukes, J. T. Bashour), US-Pat. 2690988 (5.10.1954) [*Chem. Abstr.* **49** (1955) 9868e]; Takeda Chem. Ind. (Erf. T. Toyosato, K. Kishini, T. Okutani), Jpn. Pat. 73 30379 (19.9.1973) [*Chem. Abstr.* **81** (1974) 46384d].
- ³⁶⁾ Sagami Chem. Res. Center, Jpn. Kokai Tokkyokoho 8102956 (13.1.1981) [*Chem. Abstr.* **95** (1981) 97062].
- ³⁷⁾ Eli Lilly & Co. (Erf. A. Pohland), US-Pat. 3 120434 (4.2.1964) [*Chem. Abstr.* **60** (1964) 9208].
- ³⁸⁾ U. Berg, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **30** (1976) 695.
- ³⁹⁾ N. H. Nilsson, A. Senning, *Synthesis* **1972**, 314.
- ⁴⁰⁾ E. Ericsson, J. Sandström, I. Wennerbeck, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3102.
- ⁴¹⁾ J. Chauvin, Y. Mollier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **268** (1969) 294.
- ⁴²⁾ A. Schönberg, E. Frese, K. H. Brosowski, *Chem. Ber.* **95** (1962) 3077.
- ⁴³⁾ P. Reynaud, R. C. Moreau, P. Fodor, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **266** (1968) 632.
- ⁴⁴⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52687, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ⁴⁵⁾ G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.

[354/87]