

5. Umlagerungen der Phenylthiogruppe in Trimethylsilyl-enoläthern von α, α -Dialkyl- α -phenylthio-ketonen

von Ulrich Gerber¹⁾, Ulrich Widmer²⁾, Rudolf Schmid und Hans Schmid †

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

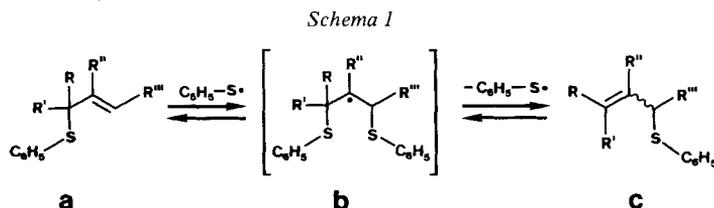
(16.XI.77)

Rearrangements of the Phenylthio Group of Trimethylsilyl-enolethers of α, α -Dialkylated α -Phenylthio-ketones

Summary

Trimethylsilyl-enolethers of α, α -dialkylated α -phenylthio-ketones undergo a photochemically induced 1,3-phenylthio shift leading to isomeric enolethers in high yields. The rearrangement can also be carried out under thermal conditions, but the results are less satisfying.

Allylphenylsulfide gehen unter milden Bedingungen photochemisch und thermisch induzierte reversible 1,3-Umlagerungen ein [1] [2]. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen, die nach *Brownbridge & Warren* [1] über einen radikalischen Additions-Eliminierungsmechanismus verlaufen³⁾, liegt dabei auf der Seite des höher substituierten Olefins **c** (Schema 1).



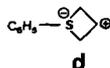
Beispielsweise ergibt Photolyse von (1,1-Dimethylallyl)-phenylsulfid (**a**: $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$) in 93% Ausbeute das 3,3-Dimethylisomere **c** ($\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$) [1].

Die synthetischen Möglichkeiten dieser Phenylthio-Verschiebungen wurden offenbar noch wenig erforscht. Im folgenden berichten wir über entsprechende

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

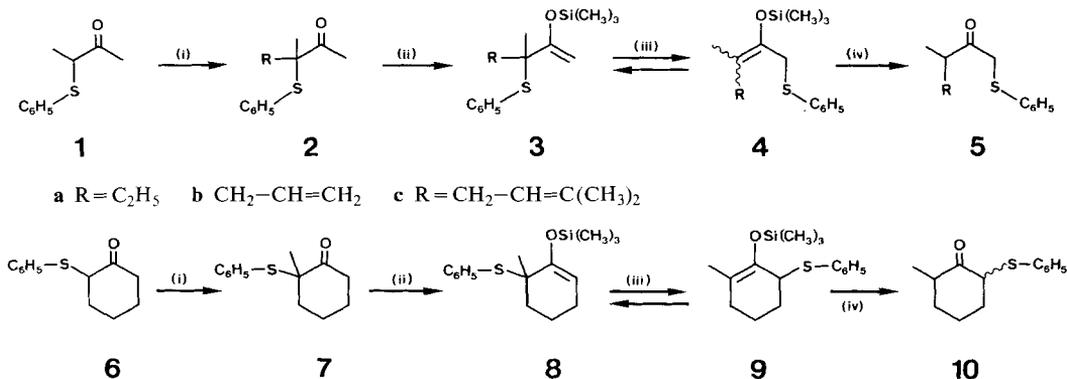
²⁾ Neue Adresse: Pharmazeutische Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, CH-4002 Basel.

³⁾ Für diese Umlagerungen wird von *Kwart* [2] ein assoziativer Mechanismus *via* Zwischenprodukte des Typs **d** diskutiert.



Umlagerungen in Trimethylsilyl-enoläthern von α, α -Dialkyl- α -phenylthio-ketonen (Schema 2).

Schema 2



a R = C₂H₅ b CH₂-CH=CH₂ c R = CH₂-CH=C(CH₃)₂

(i) 1) NaH/1,2-Dimethoxyäthan. 2) R-Br bzw. CH₃I; vgl. [3]

(ii) CF₃SO₃Si(CH₃)₃/(C₂H₅)₃N/1,2-Dimethoxyäthan, 20°; vgl. [4]

(iii) hν oder Δ/Benzol

(iv) Aceton/Wasser/NaF; vgl. [5]

Spezifische Alkylierung der α -Phenylthio-ketone **1** und **6** mit Äthyl-, Allyl- oder 3,3-Dimethylallylbromid bzw. Methyljodid führte in Ausbeuten von 83–92% zu den Ketonen **2a–2c** bzw. **7** (vgl. [3] [6]). Diese wurden durch Behandlung mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester [4] in die Enoläther **3a–3c** und **8** übergeführt (Ausbeuten 87–91%). Bestrahlung einer 0,1M benzolischen Lösung von **3a** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Pyrex) bei RT. während 60 Min. lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute den Silyl-enoläther **4a** ((*E/Z*)-Isomeren-

Tabelle 1. Umlagerung der Silyl-enoläther

Ausgangs- substanz	Bedingungen ^{a)}	Pro- dukt	Ausbeute %		<i>(E/Z)</i> -Verhältnis ^{c)}	
			GC. ^{b)}	präp. ^{a)}	NMR.	(GC.)
3a	hν/15°/60 Min.	4a	97	96	7:3	(73:27)
	Tageslicht/80°/3 Std.		80	63		
	Lichtausschluss/160°/5 Std., Zu- satz von 10 mol-% (C ₆ H ₅ S) ₂		92	–		
3b	hν/15°/75 Min.	4b	98	94	7:3	(74:26)
	Tageslicht/80°/3,5 Std.		49	–		
	Lichtausschluss/150°/10 Std.		40	–		
3c	hν/15°/45 Min.	4c	98	94	3:1	
	Tageslicht/80°/13 Std.		56	48		
8	hν/15°/2 Std.	9	99	96		
	Tageslicht/80°/24 Std.		–	56		

a) Alle Umlagerungsexperimente erfolgten in benzolischer Lösung.

b) Gas-chromatographische Ausbeutebestimmung mittels Octadecan oder Docosan als internem Standard.

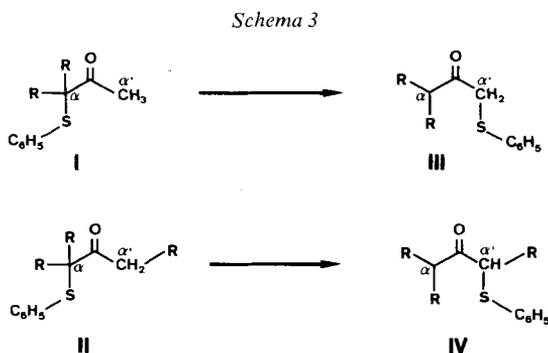
c) Bestimmung des Isomerenverhältnisses aus den ¹H-NMR.-Spektren (Integralverhältnisse der Signale von H₃C–C(3) für **4a**, von H₃C–C(4) für **4b** bzw. von H₂C(4) für **4c**; eine Zuordnung wurde nicht getroffen.

gemisch, vgl. *Tabelle 1*)⁴). Hydrolyse ergab das Keton **5a** in 81% Ausbeute bezogen auf das Ausgangsketon **2a**. Durch analoge Reaktionsfolgen wurden aus **3b**, **3c** und **8** über **4b**, **4c** bzw. **9** die Ketone **5b** (79%), **5c** (76%) bzw. **10** (71%) [7] erhalten (vgl. *Tabelle 1* und exper. Teil).

Weniger einheitlich erfolgten die Umlagerungen der Silyl-enoläther **3a-c** und **8** am Tageslicht in siedendem Benzol (Reaktionsdauer 3–24 Std.), denn die präparativen Ausbeuten betragen für **4a** 63%, **4c** 48% und **9** 56% (vgl. *Tabelle 1*)⁵).

Bei Lichtausschluss liess sich auch in siedendem Benzol keine Umlagerung von **3a** feststellen. Wurde eine benzolische Lösung von **3a** 8 Std. im Bombenrohr unter Lichtausschluss auf 120° erhitzt, bildete sich der Enoläther **4a** nur in 42% Ausbeute. Daneben waren noch 30% Ausgangssubstanz **3a** vorhanden. Wurde hingegen **3a** in Gegenwart von 10 mol-% Diphenyldisulfid 2 Std. auf 120° erhitzt, so führte dies zu einem (5:95)-Gleichgewichtsgemisch von **3a** und **4a** in 92% Ausbeute (GC.). Die Zugabe von 10 mol-% 2,6-Di(*t*-butyl)-*p*-kresol bewirkte dagegen eine erhebliche Verlangsamung der Umlagerung von **3a**: nach 8 Std. (120°) waren im Reaktionsgemisch immer noch 47% Enoläther **3a** zugegen. Ganz allgemein wird die Geschwindigkeit der thermischen Umlagerung schon durch geringe Verunreinigungen im Ausgangsmaterial oder dem Lösungsmittel stark beeinflusst.

Die beschriebene Reaktionsfolge (Silylierung, Umlagerung, Hydrolyse) ermöglicht eine einfache α, α' -Verschiebung der Phenylthiogruppe bei Ketonen vom Typ I und II, wobei ohne Isolierung eines Zwischenproduktes die Isomeren III bzw. IV in hohen Ausbeuten entstehen. (*Schema 3*).



Die resultierenden α' -phenylthio-substituierten Ketone können ihrerseits die bekannten selektiven Reaktionen dieser Klasse von Verbindungen eingehen [6]. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die aktivierende und dirigierende Wirkung der Phenylthiogruppe neben einer Carbonylfunktion zweimal auszunützen. Die Untersuchungen über diese Reaktion werden fortgesetzt.

Wir danken den analytischen Abteilungen für Spektren und Analysen sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen, Fribourg, sei für die wertvollen Hinweise und die kritische Durchsicht des Manuskriptes gedankt.

- 4) Die Reaktionslösung enthielt noch 3% **3a**, welches auch bei längerer Bestrahlungsdauer nicht verschwand; es liegt demnach ein Gleichgewicht vor. Dieser Sachverhalt wurde auch bei der Bestrahlung von **3b**, **3c** und **8** festgestellt.
- 5) Bei vollständiger Umsetzung der Ausgangsmaterialien entstanden neben einigen nicht identifizierten Nebenprodukten bereits beträchtliche Anteile harzartiger Produkte.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. mit einem Mettler FP-2-Gerät. IR. als Film, Angaben in cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 100 MHz in CCl_4 , Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm); s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett und m = Multipllett; Kopplungskonstanten J in Hz. Massenspektren an einem CEC-Gerät, Typ 21-110 B, Angabe der Pike in m/e (%). Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Polygram-Fertigfolien (Kieselgel, Sil N-HR/UV₂₅₄, Macherey-Nagel), präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an PSC-Fertigplatten Merck (Kieselgel F₂₅₄) und Säulenchromatographie an Kieselgel 60 Merck, 70-230 mesh. Analytische Gas-Chromatographie an einem C. Erba-Gerät vom Typ Fractovap C mit einer XE-60-Glaskapillarkolonne nach Grob [8], 17 m \times 0,34 mm. Kleinere Substanzmengen wurden im Kugelrohr destilliert unter Angabe der Luftbadtemp. Das Abdampfen von Lösungsmitteln erfolgte im Rotationsverdampfer bei 15-50°/12 Torr. Für die präp. Bestrahlung wurde als Lösungsmittel Benzol (krist. zur Analyse, Merck) verwendet. Vor Beginn der Bestrahlungsversuche wurden die Lösungen $\frac{1}{4}$ Std. mit Argon gespült. Es wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe des Typs TQ-150 (Quarzlampengesellschaft m.b.H., Hanau) bei 15° in zylindrischen Gefäßen hinter Pyrex bestrahlt. Die thermischen Umlagerungsexperimente wurden mit Benzol als Lösungsmittel im Bombenrohr (Pyrex) nach Entgasung durchgeführt.

1. Alkylierung der α -Phenylthio-ketone 1 und 6. - 1.1. *3-Methyl-3-phenylthio-2-pentanon (2a)*. Umsetzung von 3-Phenylthio-2-butanon (**1**) [9] mit Äthylbromid nach [3] (20°, 12 Std., 1,2-Dimethoxyäthan anstelle von Dioxan als Lösungsmittel) ergab 89% **2a**, Sdp. 85-90°/0,01 Torr. - IR.: 1702 (C=O), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,23 (s, 5 arom. H); 2,30 (s, 3 H-C(1)); 2,0-1,5 (m, 2 H-C(4)); 1,26 (s, H₃C-C(3)); 0,93 (t, $J=7,5$, 3 H-C(5)). - MS.: 208 (M^+ , 17), 165 (100), 138 (73), 123 (61), 110 (65), 55 (38), 43 (63).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208,32) Ber. C 69,19 H 7,74 S 15,39% Gef. C 68,93 H 7,47 S 15,27%

1.2. *3-Methyl-3-phenylthio-5-hexen-2-on (2b)*. Allylierung von **1** mit Allylbromid (vgl. 1.1.) führte zu 83% **2b**, Sdp. 90-95°/0,001 Torr. - IR.: 1702 (C=O), 1640 (C=C), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,24 (s, 5 arom. H); 5,95-5,40 (m, 1 H-C(5)); 5,2-4,9 (m, 2 H-C(6)); 2,46 (d, $J=7$, 2 H-C(4)); 2,30 (s, 3 H-C(1)); 1,30 (s, H₃C-C(3)). - MS.: 220 (M^+ , 7), 205 (3), 177 (43), 135 (25), 109 (48), 65 (43), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$ (220,33) Ber. C 70,86 H 7,31 S 14,55% Gef. C 70,94 H 7,43 S 14,60%

1.3. *3,6-Dimethyl-3-phenylthio-5-hepten-2-on (2c)*. Umsetzung von **1** mit 3,3-Dimethylallylbromid [10] nach 1.1. ergab 84% **2c**, Sdp. 95-100°/0,001 Torr. - IR.: 1705 (C=O), 1673 (C=C), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,21 (s, 5 arom. H); 5,04 (t mit Feinstr., $J=7$, H-C(5)); 2,5-2,3 (m, mit s bei 2,38, 2 H-C(4) und 3 H-C(1)); 1,72 und 1,60 (je s, 2 H₃C-C(6)); 1,25 (s, H₃C-C(3)). - MS.: 248 (M^+ , 1), 180 (4), 137 (18), 109 (66), 77 (25), 43 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}$ (248,38) Ber. C 72,53 H 8,11 S 12,90% Gef. C 72,43 H 8,31 S 12,74%

1.4. *2-Methyl-2-phenylthio-cyclohexanon (7)* [3]. Umsetzung von 2-Phenylthio-cyclohexanon (**6**) [11] nach 1.1. ergab 92% **7** [3], Sdp. 95-100°/0,001 Torr. - IR.: 1705 (C=O), 1580 (Aromat). - NMR.: 7,21 (s, 5 arom. H); 3,30 (t \times d, $J=14$ und 6, H_{ax}-C(6), vgl. [7]); 2,40-1,5 (m, 7 H); 1,14 (s, H₃C-C(2)). - MS.: 220 (M^+ , 75), 176 (6), 163 (6), 135 (8), 115 (9), 110 (100), 83 (50), 55 (63).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$ (220,33) Ber. C 70,86 H 7,31 S 14,55% Gef. C 70,74 H 7,38 S 14,73%

2. Herstellung der Trimethylsilyl-enoläther der α -Phenylthio-ketone 3a-c und 8. - Die α -Phenylthio-ketone **2a-c** und **7** wurden nach [4] durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester und Triäthylamin in 1,2-Dimethoxyäthan bei RT. und Lichtausschluss in die entsprechenden Trimethylsilyl-enoläther **3a-c** und **8** umgewandelt.

2.1. *3-Methyl-3-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-1-penten (3a)*. Ausbeute 90%, Sdp. 80-85°/0,01 Torr. - IR.: 1640 (C=C), 1587 (Aromat). - NMR.: 7,45-7,1 (m, 5 arom. H); 4,03 und 3,94 (AB-System, $J=2$, 2 H-C(1)); 2,1-1,2 (m, mit s bei 1,26, 2 H-C(4), H₃C-C(3)); 0,94 (t, $J=6$, 3 H-C(5)); 0,28 (s, 3 H₃C-Si). - MS.: 280 (M^+ , 13), 265 (3), 252 (1), 171 (41), 155 (22), 81 (44), 73 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OSSi}$ (280,51) Ber. C 64,23 H 8,62 S 11,43% Gef. C 64,49 H 8,66 S 11,20%

2.2. *3-Methyl-3-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-1,5-hexadien (3b)*. Ausbeute 91%, Sdp. 95-100°/0,001 Torr. - IR.: 1640, 1620 (C=C), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,5-7,1 (m, 5 arom. H); 5,9-5,5 (m, H-C(5));

5,2-4,9 (*m*, 2 H-C(6)); 4,02 und 3,9 (*AB*-System, $J=2$, 2 H-C(1)); 2,7-2,1 (*m*, 2 H-C(4)); 1,24 (*s*, H₃C-C(3)); 0,14 (*s*, 3 H₃C-Si). - MS.: 292 (M^+ , 16), 277 (2), 251 (4), 183 (28), 190 (10), 93 (43), 73 (100).

C₁₆H₂₄OSSi (292,51) Ber. C 65,69 H 8,27 S 10,96% Gef. C 65,66 H 8,03 S 10,67%

2.3. *3,6-Dimethyl-3-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-1,5-heptadien (3c)*. Ausbeute 88%, Sdp. 95-100°/0,001 Torr. - IR.: 1620 (C=C), 1590 (Aromat). - NMR.: 7,5-7,1 (*m*, 5 arom. H); 5,08 (*t* mit Feinstr., $J=7$, H-C(5)); 4,02 und 3,9 (*AB*-System, $J=2$, 2 H-C(1)); 2,65-2,1 (*m*, 2 H-C(4)); 1,74 und 1,62 (2*s*, 2 H₃C-C(6)); 1,21 (*s*, H₃C-C(3)); 0,29 (*s*, 3 H₃C-Si). - MS.: 320 (M^+ , 17), 305 (10), 285 (11), 251 (50), 211 (74), 195 (51), 121 (49), 109 (29), 73 (100).

C₁₈H₂₈OSSi (320,57) Ber. C 67,44 H 8,80 S 10,00% Gef. C 67,71 H 8,99 S 9,81%

2.4. *3-Methyl-3-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (8)*. Ausbeute 87%, Sdp. 95-105°/0,001 Torr. - IR.: 1655 (C=C), 1590 (Aromat). - NMR.: 7,5-7,0 (*m*, 5 arom. H); 4,82 (*t*, $J=4$, H-C(1)); 2,2-1,35 (*m*, mit *s* bei 1,40, 3 CH₂ und H₃C-C(3)); 0,32 (*s*, 3 H₃C-Si). - MS.: 292 (M^+ , 16), 277 (3), 257 (1), 183 (100), 167 (10), 109 (23), 73 (82).

C₁₆H₂₄OSSi (292,51) Ber. C 65,69 H 8,27 S 10,96% Gef. C 65,52 H 8,13 S 11,24%

3. Photochemisch induzierte Umlagerungen. - 3.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* 0,1M benzolische Lösungen der Enoläther **3a-c** und **8** wurden 45-120 Min. (vgl. *Tabelle 1*) bestrahlt, bis sich das Gleichgewicht mit den Umlagerungsprodukten **4a-c** und **9** eingestellt hatte. Zur Identifizierung wurden diese mittels Säulenchromatographie an der 30fachen Menge Kieselgel mit Hexan/Äther (9:1 für **4a-c** bzw. 4:1 für **9**) gereinigt. Nach dem Entfernen des Eluierungsmittels wurden die Produkte bei 25°/0,001 Torr 6 Std. von restlichem Lösungsmittel befreit. Die präparativen Ausbeuten beziehen sich auf chromatographiertes, lösungsmittelfreies (NMR.), aber nicht destilliertes Material⁶⁾.

3.2. *Hydrolyse der Trimethylsilyl-enoläther 4a-c und 9.* Die Bestrahlungsprodukte **4a-c** und **9** (vgl. 3.1.) wurden in der 30fachen Gewichtsmenge einer Aufschlammung von NaF in Wasser/Aceton (1,3% NaF) unter Lichtausschluss bei RT. 10 Std. hydrolysiert (vgl. [4]). Das Gemisch wurde 3mal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde, wie unter 3.1. beschrieben, mittels Säulenchromatographie gereinigt. Die anschließende Kugelrohrdestillation erfolgte bei 0,01-0,001 Torr.

3.3. *Umlagerung von 3a.* *3-Methyl-1-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-2-penten (4a)*. Die Bestrahlung von **3a** (60 Min.) führte zu einem Gleichgewichtsgemisch von **3a** und **4a** im Verhältnis von 3:97⁷⁾. **4a** lag als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis von 3:7 (NMR.) bzw. 27:73 (GC.) vor⁸⁾. Ausbeute⁹⁾: präp. 96%, GC. 97% (Octadecan als interner Standard. - IR.: 1668 (C=C), 1588 (Aromat). - NMR.: 7,45-7,05 (*m*, 5 arom. H); 3,55 und 3,5 (2 *s*, 2 H-C(1)); 2,2-1,85 (*m*, 2 H-C(4)); 1,58 und 1,44 (2 *s*, H₃C-C(3)); 0,94 (*t*, $J=7$, 3 H-C(5)); 0,28 (*s*, 3 H₃C-Si). - MS.: 280 (M^+ , 11), 265 (3), 208 (4), 171 (46), 155 (48), 91 (8), 73 (100).

C₁₅H₂₄OSSi (280,51) Ber. C 64,23 H 8,62 S 11,43% Gef. C 64,48 H 8,50 S 11,36%

Umsetzung von **3a** in siedendem Benzol (3 Std.) am Tageslicht führte zu einem analogen Gemisch von **3a** und **4a**, Ausbeute an **4a**: 80% (GC.), 63% (präp.).

3-Methyl-1-phenylthio-2-pentanone (5a). Ausbeute 81% bezüglich **2a**, Sdp. 85-90°/0,001 Torr. - IR.: 1705 (C=O), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,35-7,05 (*m*, 5 arom. H); 3,57 (*s*, 2 H-C(1)); 2,82 (*sext.*, $J=6$, 1 H-C(3)); 1,9-1,2 (*m*, 2 H-C(4)); 1,02 (*d*, $J=6$, H₃C-C(3)); 0,82 (*t*, $J=7$, 3 H-C(5)). - MS.: 208 (M^+ , 29), 180 (2), 165 (8), 138 (34), 123 (36), 110 (44), 85 (27), 57 (100).

C₁₂H₁₆OS (208,32) Ber. C 69,19 H 7,74 S 15,39% Gef. C 68,89 H 7,92 S 15,67%

6) Auf eine Destillation der Produkte wurde verzichtet, da bei deren Siedetemp. eine teilweise Zersetzung auftrat.

3.4. Umlagerung von **3b**. 4-Methyl-6-phenylthio-5-trimethylsilyloxy-1,4-hexadien (**4b**). Die Bestrahlung von **3b** (75 Min.) führte zu einem Gleichgewichtsgemisch von **3b** und **4b** im Verhältnis von 2:98⁷⁾. **4b** lag als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis von 7:3 (NMR.)⁸⁾ bzw. 74:26 (GC.) vor. Ausbeute⁹⁾: präp. 94%, GC. 98% (Octadecan als interner Standard); Sdp. 95–100°/0,001 Torr. - IR.: 1668, 1640 (C=C), 1586 (Aromat). - NMR.: 7,45–7,05 (*m*, 5 arom. H); 5,8–5,4 (*m*, 1 H–C(2)); 5,1–4,85 (*m*, 2 H–C(1)); 3,56 (*s*, 2 H–C(6)); 2,8 und 2,61 (2 *d* mit Feinstr., *J* (2,3) = 6, 2 H–C(3)); 1,64 und 1,46 (2 *s*, H₃C–C(4)); 0,28 (*s*, 3 H₃C–Si). - MS.: 292 (*M*⁺, 9), 227 (2), 182 (45), 167 (20), 104 (13), 93 (4), 73 (100).

C₁₆H₂₄OSSi (292,51) Ber. C 65,69 H 8,27 S 10,96% Gef. C 65,98 H 8,38 S 10,84%

Umsetzung von **3b** in siedendem Benzol (3,5 Std.) am Tageslicht führte in 49% Ausbeute (GC.) zu **4b**. Dabei wurde ein (*E/Z*)-Verhältnis von 7:3 (GC.) beobachtet.

3-Methyl-1-phenylthio-5-hexen-2-on (**5b**). Ausbeute 79% bezüglich **2b**, Sdp. 95–100°/0,001 Torr. - IR.: 1710 (C=O), 1645 (C=C), 1588 (Aromat). - NMR.: 7,4–7,0 (*m*, 5 arom. H); 5,85–5,4 (*m*, H–C(5)); 5,1–4,85 (*m*, 2 H–C(6)); 3,57 (*s*, 2 H–C(1)); 2,92 (*sext.*, *J*=7, 1 H–C(3)); 2,5–1,85 (*m*, 2 H–C(4)); 1,02 (*d*, *J*=7, H₃C–C(3)). - MS.: 220 (*M*⁺, 23), 177 (2), 123 (33), 97 (20), 96 (100), 47 (44).

C₁₃H₁₆OS (220,33) Ber. C 70,86 H 7,31 S 14,55% Gef. C 71,11 H 7,12 S 14,26%

3.5. Umlagerung von **3c**. 3,6-Dimethyl-1-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-2,5-heptadien (**4c**). Die Bestrahlung von **3c** (45 Min.) führte zu einem Gleichgewichtsgemisch von **3c** und **4c** im Verhältnis von 2:98⁷⁾. **4c** lag als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis von 25:75 (NMR.) vor⁸⁾. - Ausbeute⁹⁾: präp. 94%, GC. 98% (Docosan als interner Standard); Sdp. 95–100°/0,001 Torr. - IR.: 1666 (C=C), 1590 (Aromat). - NMR.: 7,4–7,0 (*m*, 5 arom. H); 5,01 (*t* mit Feinstr., *J*=7, H–C(5)); 3,6 und 3,55 (2 *s*, 2 H–C(1)); 2,74 und 2,57 (2 *d* mit Feinstr., *J*=7, 2 H–C(4)); 1,73 und 1,66 (2 *s*, 2 H₃C–C(6)); 1,58 und 1,44 (2 *s*, H₃C–C(3)); 0,28 (*s*, 3 H₃C–Si). - MS.: 320 (*M*⁺, 2), 291 (4), 251 (9), 210 (30), 135 (36), 147 (20), 123 (27), 110 (29), 73 (100).

Umsetzung von **3c** in siedendem Benzol (13 Std.) bei Tageslicht führte zu einem analog zusammengesetzten Gemisch von **3c** und **4c**, Ausbeute **4c**: 56% (GC.), 48% (präp.).

3,6-Dimethyl-1-phenylthio-5-hepten-2-on (**5c**). Ausbeute 76% bezüglich **2c**, Sdp. 95–100°/0,001 Torr. - IR.: 1710 (C=O), 1585 (Aromat). - NMR.: 7,45–7,0 (*m*, 5 arom. H); 4,95 (*t* mit Feinstr., *J*=7, H–C(5)); 3,55 (*s*, 2 H–C(1)); 2,89 (*sext.*, *J*=7, H–C(3)); 2,5–1,8 (*m*, 2 H–C(4)); 1,62 und 1,56 (2 *s*, 2 H₃C–C(6)); 1,01 (*d*, *J*=7, H₃C–C(3)). - MS.: 248 (*M*⁺, 31), 127 (7), 139 (11), 123 (30), 110 (4), 97 (100), 69 (6), 55 (8).

C₁₅H₂₀OS (248,38) Ber. C 72,53 H 8,11 S 12,90% Gef. C 72,76 H 8,11 S 12,63%

3.6. Umlagerung von **8**. 1-Methyl-3-phenylthio-2-trimethylsilyloxy-1-cyclohexen (**9**). Die Bestrahlung von **8** (120 Min.) führte zu einem Gleichgewicht von **8** und **9** im Verhältnis von 2:98. Ausbeute⁹⁾ 96% (präp.), Sdp. 95–100°/0,001 Torr. - IR.: 1678 (C=C), 1590 (Aromat). - NMR.: 7,4–7,0 (*m*, 5 arom. H); 3,68 (*br. s.*, H–C(3)); 2,3–1,3 (*m* mit *s* bei 1,58, 3 CH₂ und H₃C–C(1)); 0,31 (*s*, 3 H₃C–Si). - MS.: 292 (*M*⁺, 18), 220 (58), 183 (100), 110 (95), 91 (23), 83 (45), 75 (95).

2-Methyl-6-phenylthio-1-cyclohexanon (**10**). Ausbeute 71% bezüglich **7**, *trans/cis*-Diastereomeren-gemisch im Verhältnis von 3:1, Sdp. 95–100°/0,001. - IR.: 1712 (C=O), 1590 (Aromat). - Die NMR.- und MS.-Daten von **10** stimmen mit den in [7] angegebenen Werten überein.

C₁₃H₁₆OS (220,33) Ber. C 70,86 H 7,31 S 14,55% Gef. C 70,59 H 7,21 S 14,27%

4. Thermische Umlagerung von **3a**. - 4.1. Analytische Experimente. Aus 348 mg (1,24 mmol) **3a** und 116 mg Octadecan als internem Standard wurde eine Stammlösung hergestellt. Zu je 10 ml dieser Lösung wurden 5,45 mg (0,025 mmol) und 2,7 mg (0,012 mmol) Diphenyldisulfid bzw. 5,5 mg (0,025 mmol) 2,6-Di(*t*-butyl)-*p*-kresol (BHT) gegeben. Von diesen drei Lösungen sowie der Stammlösung wurden je 2 ml in Pyrex-Bombenröhrchen 1, 2, 3 und 8 Std. bei 120° unter Lichtausschluss erhitzt. Die Bestimmung der Konzentrationen an **3a** und **4a** erfolgte gas-chromatographisch (Tabelle 2).

7) Auch bei längerer Bestrahlung blieb dieses Verhältnis konstant.

8) Eine Konfigurationszuordnung wurde nicht getroffen.

9) Auf die Umlagerungsreaktion bezogen.

Tabelle 2. Thermische Umlagerung von **3a** unter Lichtausschluss

Erhitzungs- dauer in Std.	Prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches ^{a)}							
	ohne Zusatz		5 mol-% (C ₆ H ₅ S) ₂		10 mol-% (C ₆ H ₅ S) ₂		10 mol-% BHT	
	3a	4a	3a	4a	3a	4a	3a	4a
0	100	0	100	0	100	0	100	0
1	46	48	23	66	16	80	76	23
2	32	58	23	66	5	87	73	23
3	–	–	21	76	6	84	53	42
8	30	42	12	80	5	85	47	50

^{a)} Interner Standard für GC-Auswertung: Octadecan.

4.2. Präparative Herstellung von **5a** aus **3a** durch thermische Umlagerung. 0,5 g (1,8 mmol) **3a** wurden unter Zusatz von 38 mg (0,18 mmol) Diphenyldisulfid in 20 ml Benzol gelöst und 5 Std. unter Lichtausschluss auf 160° erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wie unter 3.2. hydrolysiert. Es wurden 0,23 g **5a** (54% bezogen auf **2a**) erhalten, in welchem gas-chromatographisch 3% **2a** (Edukt-Keton) nachgewiesen wurden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Brownbridge & S. Warren, Chem. Commun. 1977, 1131 und dort zitierte Lit.
- [2] H. Kwart & T. J. George, J. Amer. chem. Soc. 99, 5214 (1977) und dort zitierte Lit.; H. Kwart & N. A. Johnson, J. org. Chemistry 42, 2855 (1977).
- [3] R. M. Coates, H. D. Pigott & J. Ollinger, Tetrahedron Letters 1974, 3955.
- [4] G. Simchen & W. Kober, Synthesis 1976, 259.
- [5] M. E. Jung & C. A. McCombs, Tetrahedron Letters 1976, 2935.
- [6] D. Seebach & M. Teschner, Chem. Ber. 109, 1601 (1976) und dort zitierte Lit.
- [7] B. M. Trost, T. N. Salzman & K. Hiroi, J. Amer. chem. Soc. 98, 4887 (1976).
- [8] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).
- [9] P. Held, M. Gross & A. Jumar, Z. Chem. 10, 187 (1970).
- [10] L. Claisen, J. prakt. Chemistry 105, 79 (1922).
- [11] M. Mousseron, R. Jacquier & A. Fontaine, Bull. Soc. chim. France 19, 767 (1952).