

238. 2-Stannyl-1,3-dithiane Herstellung, Sn/Li-Transmetallierung und Verwendung für Cyclisierungen

Dieter Seebach¹⁾, Ingrid Willert²⁾, Albert K. Beck und Bengt-Thomas Gröbel³⁾

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, D-6300 Giessen
und Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
CH-8092 Zürich

(18. VII. 78)

2-Stannyl-1,3-dithianes. Preparation, Sn/Li-Transmetallation, and Use for Cyclizations

Summary

In order to test the possibility of generating nucleophilic 2-lithio-1,3-dithiane centers in the presence of electrophilic groups in the same molecule, the stannylated dithianes **1–3** were prepared or generated. Solutions of the lithio derivatives **2a** and **2b** could either be obtained by metallation of **1** with lithiumdiisopropylamide (LDA) or by transmetallation of **3** with alkylolithium reagents. Alkylations of **2** led to the alkyl-stannyl-dithianes **4–7**. Additions of the trimethylstannylated lithiodithiane **2a** to aldehydes and ketones at low temperature led – after hydrolysis – to the adduct alcohols **8**; warming up to room temperature before hydrolysis furnished keten thioacetals **9** only with acetone (\rightarrow **9b**) and cyclohexanone (\rightarrow **9c**) as carbonyl component, while still the simple adducts **8a** and **8d** were isolated with benzaldehyde and cyclohexenone, respectively. Methyl benzoate and benzoic acid anhydride reacted with **2a** to produce the tin-free derivatives **12** and **14**, respectively.

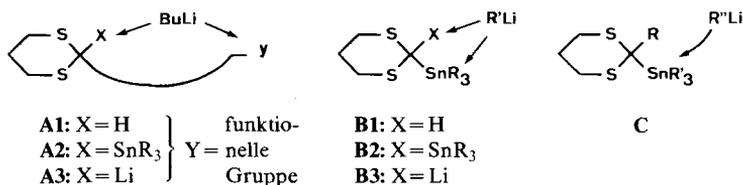
It is shown that the Sn/Li-exchange at the 2-position of dithianes **4–7**, **15** and **16** takes place within minutes at -78° , whereas H/Li-metallation does not occur at all at this temperature. *In situ* preparation of the cyclization products **17–19** from halo-epoxides is described. The overall yields of Sn/Li-exchange (**3** \rightarrow **2**), epoxy-alkylation (**2** \rightarrow **15** and **16**, respectively), Sn/Li-exchange in **15** and **16**, and cyclization (\rightarrow **17–19**) are twice as high (up to 80%) with the tributyltin than with the trimethyltin derivatives. The intramolecular 1, 3 nucleophilic reaction **20a** \rightarrow **17** is complete within 5 min at -78° . The total yields of cyclization products by the tin route (**3b** \rightarrow **16** \rightarrow **20b** \rightarrow **18+19**) and by direct metallation (1,3-dithiane \rightarrow **21b** \rightarrow **20b** \rightarrow **18+19**) are 63 and 30%, respectively.

¹⁾ Korrespondenzautor, ETH, Zürich.

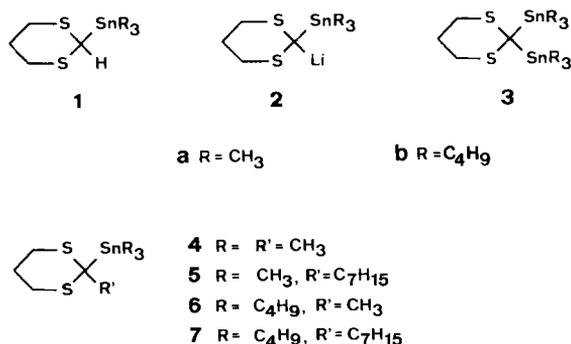
²⁾ Teilweise aus der Staatsexamensarbeit von I. Willert, Universität Giessen 1973.

³⁾ Hoechst AG, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt-Hoechst.

Bei der Verwendung von 2-metallierten 1,3-Dithianen (**A3**) in Synthesen mit höher funktionalisierten Molekeln müssen sämtliche gegen das Metallierungsmittel empfindliche Gruppen *y* geschützt werden (**A1**) [1]. Da die Sn/Li-Transmetallierung [2] [3] auch und gerade unter Bildung von α -heterosubstituierten Lithiumalkaniden [4] sehr viel schneller abläuft als die H/Li-Metallierung, sollte die Erzeugung von Lithiumdithianiden **A3** aus stannylierten Vorläufern **A2** *eher* in Gegenwart funktioneller Gruppen möglich sein. Um dies zu prüfen, mussten (a) verschiedene Derivate **A2**, **B1**, **B2** und **C** hergestellt⁴⁾ werden, (b) Wege zur Erzeugung der bisher nicht beschriebenen stannylierten Lithiumdithianide⁵⁾ **B3** (aus **B1** oder **B2** durch H/Li bzw. Sn/Li-Austausch) gefunden werden und (c) nach möglichst milden Methoden für den Austausch gemäss **C** gesucht werden.



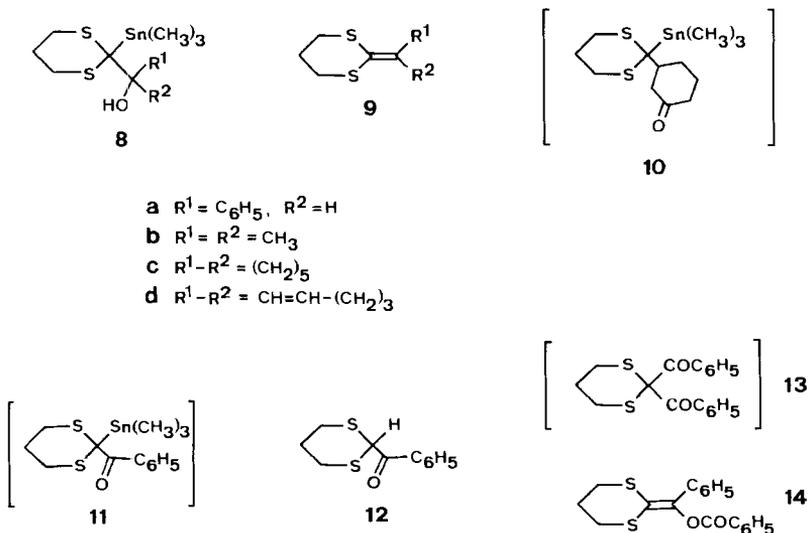
Wir fanden, dass die Trialkylstannyldithiane **1a** und **1b** im (100–200 mmol)-Ansatz durch Zugabe von Lithiumdithianid-Lösung zu äquimolaren Mengen Trimethyl- bzw. Tributylchlorstannan in hohen Ausbeuten zugänglich sind. Mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei -40° lassen sich **1a** und **1b** in die entsprechenden Li-Sn-Alkanide **2** überführen; unter ähnlichen Bedingungen hatten wir schon früher offenkettige Analoga erzeugt [9]. Die Lithiumverbindungen **2** wurden mit Trimethyl- und Tributylchlorstannan, Methyljodid und 1-Jodheptan in die 2,2-disubstituierten Dithiane **3–7** umgewandelt. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 90%.



⁴⁾ Bisher sind nur 2-Triphenylstannyl-1,3-dithiane bekannt [5], die durch Stannylierung von Lithiumdithianiden erhalten wurden.

⁵⁾ Nur wenige α -Stannyl-methylithium-Verbindungen sind bisher beschrieben [1] [6–8].

Bei Umsetzungen von **2a** und **2b** mit Carbonylverbindungen stellten wir fest, dass Benzaldehyd nur mit dem Lithium-trimethylstannyldithianid (**2a**) ein Produkt lieferte, während bei Verwendung des Tributyl-derivates **2b** unter gleichen Bedingungen die Ausgangskomponenten zurückerhalten wurden; daher beschränkten wir die weiteren Untersuchungen zunächst auf **2a**. Die nach Zugabe (-78°) von Benzaldehyd zu **2a**, Aufwärmen (in 14 Std.) auf Raumtemperatur und Aufarbeiten mit Pentan isolierte Verbindung ist der Alkohol **8a**. Entsprechende Versuche mit Aceton und Cyclohexanon führten dagegen zu den Keten-thioacetalen **9b** bzw. **9c**, während mit Cyclohexanon wiederum das Addukt, nämlich **8d**, anfiel, welches sich erst bei der Destillation ($126^\circ/0,01$ Torr) in **9d** umwandelte. Kurze Reaktionsdauer (10-15 Min.) bei -78° und Versetzen mit Methanol ohne vorheriges Aufwärmen lieferte andererseits auch mit Aceton und Cyclohexanon die Addukt-Alkohole **8b** bzw. **8c**. Die Isolierbarkeit von Alkoholen **8** war insofern zu erwarten, als wir schon mit anderen Derivaten gezeigt hatten [9b], dass die R_3SiOR' -Eliminierung (*Peterson-Olefinierung* [4]) viel leichter erfolgt als die R_3SnOR' -Abspaltung [10]⁶⁾). Überraschend ist der Befund, dass die Keten-thioacetal-Bildung bei der Reaktion des Lithiumdithianids **2a** mit gesättigten Ketonen (Aceton, Cyclohexanon) leichter eintritt als bei der Umsetzung mit ungesättigten Derivaten (Benzaldehyd, Cyclohexanon), obwohl im zweiten Fall ja Keten-thioacetale mit konjugierter Doppelbindung entstehen. Ebenfalls überraschend ist die Tatsache, dass sich das Lithiumdithianid **2a** an Cyclohexanon bevorzugt in 1,2-Stellung addiert (\rightarrow **8d** bzw. **9d** und *nicht* **10**, s. exper. Teil), während die sehr ähnlichen offenkettigen Lithiumverbindungen $(CH_3S)_2(R_3Sn)CLi$ die *Michael*-Addition ein-



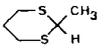
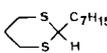
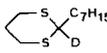
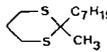
6) Bei gleicher Durchführung der Versuche wie mit den Sn-Derivaten (Aufwärmen auf Raumtemperatur) wurden im Falle der Silylverbindungen [Primäraddukte **8**: $Si(CH_3)_3$ statt $Sn(CH_3)_3$ und OLi statt OH] mit allen Carbonylverbindungen die Keten-Thioacetale **9** isoliert [1] [11].

7) Methylithium-Verbindungen $(RS)(Me_3Si)(Me_3Sn)CLi$ lieferten mit Carbonylderivaten unter Me_3SiOR' -Eliminierung Vinyl-stannane [9b].

gehen [9a]⁸). Aus Benzoesäure-methylester und **2a** erhielten wir *nicht* das Stannylketon **11**, sondern in etwa 70% Ausbeute 2-Benzoyl-1,3-dithian (**12**). Die Umsetzung von **2a** mit Benzoesäure-anhydrid (mol-Verhältnis 1:1) ergab eine zinnfreie Substanz, der die Struktur **13** oder **14** zuzuordnen war, und die sich mit methanolischer NaOH-Lösung leicht zum Benzoyldithian **12** spalten liess. Aufgrund der Spektren, vor allem des ¹³C-NMR.-Spektrums (s. exper. Teil), muss es sich um **14** handeln. Für die Entstehung der Produkte **12** und **14** unter Verlust der Trimethylstannylgruppe lassen sich plausible Mechanismen formulieren⁹).

Während also die doppelt metallierten Dithiane **2a** und **2b** durch Deprotonierung von **1a** bzw. **1b** mittels LDA leicht zugänglich sind, wird mit Methyl- und Butyllithium in allen von uns untersuchten Fällen die R₃Sn-Gruppe von 2-Stannylidithianen unter Bildung von 2-Lithio-1,3-dithianen abgespalten. Auch bei den monosubstituierten Dithianen **1a** und **1b** kann somit die H/Li-Metallierung nicht mit der Sn/Li-Transmetallierung durch Alkylolithium konkurrieren. Die grosse Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den beiden Prozessen geht aus den Daten der *Tabelle 1* hervor. Es ist ersichtlich, dass der Sn/Li-Austausch bei -78° in wenigen

Tabelle 1. Metallierungs- und Transmetallierungsgeschwindigkeiten von Trialkylstannylidithianen in THF bei -78° (Badtemp.); ca. 0,3M Lösungen der Dithiane in THF wurden mit der Alkylolithiumlösung (1,6M in Hexan) versetzt. Die Ausbeuten sind NMR.-spektroskopisch bestimmt

Ausgangs- verbindung	Alkylolithium	Elektrophil	Produkt	Reaktionsdauer vor Zugabe des Elektrophils [Min.]	Ausbeute [%]
1b	BuLi	CH ₃ I		10	> 90
3a	MeLi	H ₂ O	1a	20	> 90
3b	BuLi	H ₂ O	1b	1 15	90 > 90
		CH ₃ OH		1 10	57 70
5	BuLi	CH ₃ OD		30	77
		CH ₃ I		1 10	73 90

⁸) Nach einem Vorschlag von Dr. Tse-Lok Ho (Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y., USA) könnte das nucleophile C-Atom von **2a** mehr *s*-Charakter haben und damit nach dem 'HSAB'-Prinzip «härter» sein als das des offenkettigen Analogons. Letzteres würde das «weichere», in β -Stellung zur Carbonylgruppe stehende C-Atom des Enons, ersteres das «härtere» Carbonyl-C-Atom angreifen (Privatmitteilung an D.S., November 1977). Ohne Informationen über die Struktur der Lithiumalkanide und die Anordnungen in den Übergangszuständen muss dies jedoch eine Hypothese bleiben [9a].

⁹) In beiden Fällen könnte das im Acylierungsschritt abgespaltene Nucleofuge (CH₃O⁻ oder C₆H₅COO⁻) eine nucleophile Substitution am Zinn bewirken [\rightarrow Enolat + CH₃OSn(CH₃)₃ bzw. C₆H₅COOSn(CH₃)₃]. Das entstandene Enolat würde im Falle des Benzoesäure-stannylesters von diesem benzyliert.

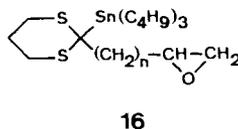
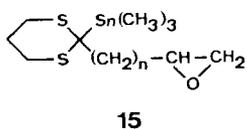
Minuten abgeschlossen ist: unter den gleichen Bedingungen, unter denen sich 2-Heptyl-2-lithio-1,3-dithian aus **5** und **7** in ca. 10 Minuten bildet, entsteht es aus 2-Heptyl-1,3-dithian und *t*-Butyllithium nach 10 Stunden laut NMR.-Analyse nicht einmal in Spuren. Aus der *Tabelle 1* ist auch ersichtlich, dass die Abspaltung der *Tributylstannyl*-Gruppe (aus **7**) unter deutlich höheren Ausbeuten erfolgt als diejenige der *Trimethylstannyl*-Gruppe (aus **5**). Ob dieser Unterschied durch die verschiedene Lage des Transmetallierungsgleichgewichtes [2] [3] oder durch Folgereaktionen des aus **5** gebildeten Trimethylbutylstannans verursacht wird, die beim Tetrabutylstannan nicht auftreten, haben wir nicht untersucht; er ist aber von grosser praktischer Bedeutung, wie die im folgenden beschriebenen Cyclisierungsversuche mit 2-Stannyl-2-(ω -epoxyalkyl)dithian zeigen.

Die für den Sn/Li-Austausch an Stannyldithianen notwendigen, oben ermittelten Bedingungen erschienen uns geeignet zur Erzeugung des nucleophilen 2-Lithio-2-dithian-Zentrums in Gegenwart von elektrophilen Gruppen, die die normale H/Li-Metallierung nicht intakt überstehen würden. Wir wählten als intramolekulares Elektrophil die bei tiefer Temperatur gegen Lithiumalkanide *relativ* stabile [1] [12] Epoxidgruppe¹⁰⁾11). Zur Herstellung der Vorläufer **15** und **16** setzten wir die Lithiumdithianide **2** mit Epichlorhydrin (\rightarrow **15a** bzw. **16a**) oder 1-Brom-4,5-epoxy-pentan (\rightarrow **15b** bzw. **16b**) um. Die Alkylierungen verliefen zwar leicht, aber die spektroskopisch identifizierten Produkte zersetzten sich teilweise beim Versuch zur Reinigung durch Destillation oder Chromatographie an Silicagel. Daher wurde eine *in-situ*-Weiterreaktion notwendig. Um dabei Komplikationen durch das während der Erzeugung von **2** mit LDA entstehende Diisopropylamin zu vermeiden, wurden *aminfreie* Lösungen von **2a** und **2b** aus **3a** bzw. **3b** und Methyl- bzw. Butyllithium (15 Minuten/ -78°) hergestellt und mit dem Halogenepoxid versetzt. Nach erfolgter Alkylierung (-78° bis $+20^\circ$) wurde wieder Alkylolithium zugegeben (-78°) und zur Cyclisierung der so erzeugten 2-(ω -Epoxyalkyl)-2-lithio-1,3-dithiane **20** auf -35 bis $+5^\circ$ aufwärmen gelassen. Dies führte zur Isolierung der Alkohole **17** aus Epichlorhydrin und **18** und **19** (ca. 2:3) aus dem C₅-Bromepoxid. Die Gesamtausbeuten an Cyclisierungsprodukt(en) aus dieser Eintopfreaktion lagen bei maximal 65% beim Verwenden des Bis-(*trimethylstannyl*)dithians (**3a**) und bei 85% im Falle des *Tributyl*derivates **3b** (bezogen auf das jeweils eingesetzte Halogenepoxid). Die Strukturzuordnung von **17** (Dreiring, nicht Vierring) und die Identifizierung der chromatographisch getrennten [4.5]- und [5.5]-Spirane **18** und **19** gelang mit Hilfe der ¹³C-NMR.-Spektren.

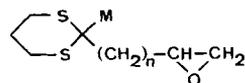
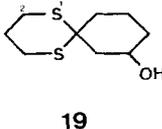
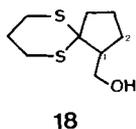
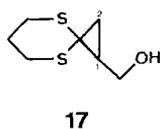
Das aus **16a** entstehende Li-Derivat **20a** cyclisierte sich so schnell, dass die Hydrolyse eines Ansatzes 5 Minuten nach Zugabe von Butyllithium zu **16a** bereits in über 80% Ausbeute das Cyclopropan-Derivat **17** lieferte; laut GC.-Analyse lagen neben **17** maximal 1,5% **21a** vor, das zum Vergleich unabhängig hergestellt worden war (aus 2-Lithio-1,3-dithian und Epichlorhydrin).

¹⁰⁾ Cyclisierungen von ω -Chloralkyl-dithianen durch H/Li-Metallierung und intramolekulare Alkylierung sind lange bekannt [1] [13].

¹¹⁾ Ein (Epoxyalkyl)dithian wurde bereits mit Butyllithium direkt umgesetzt [14]; die dabei erzielte Ausbeute an Cyclisierungsprodukten betragen ca. 40%. Ein (Phenylthio)allyllithiumderivat wurde mit Butyllithium erzeugt und addierte sich an eine in derselben Molekel vorhandene Epoxidgruppe unter Bildung eines 14-Ringes, Ausbeute 60% [15].



a n = 1
b n = 3



20 a M = Li, n = 1
20 b M = Li, n = 3
21 a M = H, n = 1
21 b M = H, n = 3

Tabelle 2. Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten **17-19** unter verschiedenen Bedingungen

Ausgangsprodukt	Metallierungsreagens	Elektrophil	Transmetallierungsmittel	Produkt(e) [Verhältnis]	Ausbeute [%]
1a	LDA		MeLi	17	39,0
3a	MeLi		1,5 äquiv. MeLi/HMPT	17	65,3
3b	BuLi		BuLi	17	84,0
3a	MeLi		1,5 äquiv. MeLi/HMPT	18/19 [57:43]	48,2
3b	BuLi		BuLi	18/19 [58,6:41,4]	62,8
21b	BuLi	-	-	18/19 [55:45]	32,3

Um das eingangs formulierte Konzept, dass die Erzeugung eines nucleophilen Zentrums mittels hochreaktiven Organolithiumderivaten in Gegenwart einer für eine intramolekulare Verknüpfung vorgesehenen elektrophilen funktionellen Gruppe selektiver durch Sn/Li-(A2)¹² als durch H/Li-Austausch (A1) möglich ist, zu bestätigen, stellten wir auch das 2-(4,5-Epoxy-pentyl)-1,3-dithian (**21b**) her. Seine Lösung in THF wurde bei -78° mit Butyllithium versetzt; nach allmählichem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden 32% der Spirane **18** und **19** erhalten, über das Zinnderivat betrug die Ausbeute 63% (jeweils nach zweimaliger Chromatographie über Silicagel). Die Ergebnisse der Cyclisierungsversuche sind in *Tabelle 2* zusammengestellt.

Wir danken dem *Fonds der Chem. Industrie* für grosszügige Unterstützung und ein Stipendium für I. W. Den folgenden Firmen sind wir für kostenlose Überlassung von Chemikalien zu Dank ver-

¹²⁾ Entsprechendes gilt für den Br/Li-Austausch, siehe z. B. [16].

pflichtet: C.F. Spiess & Söhne, D-6719 Kleinkarlbach (Propandithiol), Schering AG, D-4619 Bergkamen-I (Zinnverbindungen) und Metallgesellschaft AG, D-3394 Langelsheim-I (Li-Derivate). Den Herren Dr. H.-O. Kalinowski, W. Kreiling, A. Schönke & Frau E. Sauerwein (Giessen) sowie Herrn D. Manser (Zürich) danken wir für die Aufnahme von Spektren und die Ausführung von Elementaranalysen. Für die Hilfe bei der Durchführung einiger Versuche danken wir Frl. S. Brauer (Giessen) & Frl. D. Leuthard (Zürich).

Experimenteller Teil

1. Arbeitstechnik, verwendete Geräte, unabhängige Herstellung von Ausgangsprodukten und Vergleichssubstanzen. – Die Arbeitsweise beim Umgang mit lithiumorganischen Verbindungen haben wir früher ausführlich beschrieben [17]. Alle Arbeiten mit Zinnverbindungen wurden in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt, da diese Verbindungen toxisch sind und Kopfschmerzen verursachen. – Folgende Abkürzungen werden benutzt: THF (Tetrahydrofuran), HMPT (Hexamethylphosphorsäure-triamid), LDA (Lithium-diisopropylamid), BuLi (Butyllithium als ca. 1,6M Lösung in Hexan, frisch titriert [18]), MeLi (Methylolithium, ca. 2,2M in Diäthyläther), RV. (Rotationsverdampfer), RT. (Raumtemperatur). Folgende Apparate wurden benutzt: *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparat (*Büchi*) mit 50°-Bereichs-Anschütz-Thermometern, Kugelrohröfen GKR-50 (*Büchi*, Angabe der Temp. des Luftbades), Kurzwegdestillationsapparat (Sdp. sind Ölbadtemp.), IR.-Spektrometer (Angaben in cm^{-1}) *Perkin-Elmer-225*- oder 283-Spektrophotometer, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer *Varian-T-60* oder -EM-390, *Jeol-Minimar-100*, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrometer *Varian-XL-100* oder -CFT-20, Gas-Chromatograph *Fraktovap 2457* (*Carlo Erba*), Säule 2 m \times 4 mm Glas 3% Carbowax 20M. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm bezogen auf den inneren Standard Tetramethylsilan (=0 ppm), die Kopplungskonstanten *J* in Hz angegeben. Bei Signalen von CH- in *a*-Stellung zu Sn sind die Satelliten der $J_{\text{H,Sn}}$ -Kopplung nicht mit angegeben, wurden aber bei der Integration berücksichtigt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Trimethylstannyl-derivate wurden zunächst ohne TMS registriert. – Bei der Destillation der hochsiedenden Tributylstannyl-derivate tritt Zersetzung ein, daher sind die Ausbeuten an reinem Produkt häufig nicht repräsentativ für die durchgeführte Reaktion.

1-Brom-4,5-epoxypentan [20b]. Zur Lösung von 20,5 g (137 mmol) 5-Brom-1-penten (aus dem entsprechenden Alkohol [19] und PBr_3 [20a]) in 100 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung in schneller Tropfenfolge 30 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (140 mmol) in 400 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei RT. über Nacht wird filtriert, das Filtrat mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und im RV. zu 23,0 g hellgelbem Öl eingedampft. Nach Destillation (Sdp. 75–83°/25 Torr) 18,7 g farbloses Öl (82%). – IR. (Film): 3000, 2900, 1725, 1475, 1425, 1400, 1280, 1275, 1200, 1180, 1125, 1075, 1030, 990, 915, 860, 855, 830, 785, 750. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 3,4 (*t*, *J* = 6, 2 H, 2 H–C(1)); 2,7 (*m*, 2 H); 2,35 (*d* \times *d*, *J* = 5 und 3, 1 H); 1,1–2,2 (*m*, 4 H); vgl. [20b].

$\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}$ (165,04) Ber. C 36,39 H 5,50 Br 48,42% Gef. C 36,05 H 5,42 Br 48,05%

2-Heptyl-1,3-dithian. Die Lösung von 6,00 g (50 mmol) 1,3-Dithian [21] in 100 ml THF wird wie üblich [12a] mit BuLi versetzt, nach 2 Std. bei –20 bis –30° auf –78° gekühlt, mit 8,20 ml (11,31 g, 50 mmol) 1-Jodheptan versetzt und der gut verschlossene Kolben für 18 Std. bei –30° im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Nach Aufwärmen auf RT. wird in Wasser gegossen, mit CHCl_3 extrahiert, die organische Phase mit 7proz. KOH-Lösung und mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i.V. destilliert. Nach einer Spur unumgesetztem Dithian, das vom Kühlfinger entfernt wird, gehen 9,38 g (86%) Heptyldithian vom Sdp. 86°/0,15 Torr über. – IR. (Film): 2920, 2850, 1455, 1425, 1420, 1410, 1375, 1270, 1240, 1175, 1120, 1110, 1050, 905, 865, 770, 760, 720, 680, 660. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,88 (deg. *t*, 3 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$); 2,80 (*m*, 4 H, 2 H–C(4), 2 H–C(6)); 3,97 (*t*, *J* = 6, 1 H, H–C(2)).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (218,43) Ber. C 60,49 H 10,15% Gef. C 60,59 H 9,95%

2-Heptyl-2-methyl-1,3-dithian. Zur Lösung von 1,34 g (10 mmol) 2-Methyl-1,3-dithian und 20 ml THF werden bei –70° 6,5 ml (10 mmol) BuLi gespritzt, dann wird 3 Std. bei –30 bis –20° gerührt, auf –78° abgekühlt (Bildung eines weissen Niederschlags) und mit 1,64 ml (10 mmol) 1-Jodheptan versetzt

(Niederschlag geht kurzfristig in Lösung). 15 Min. nach der Elektrophil-Zugabe, wird das Gemisch in 100 ml Wasser gegossen, 4mal mit je 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigte organische Phase 1mal mit 50 ml 7proz. KOH-Lösung sowie 4mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im RV. eingedampft. Destillation des Rohprodukts im Kugelrohrföfen (155–160°/0,4 Torr) liefert 1,80 g (77,4%) 2-Heptyl-2-methyl-1,3-dithian als hellgelbes Öl. - IR. (Film): 2960, 2930, 2860, 1460, 1445, 1420, 1370, 1275, 1240, 1145, 1120, 1070, 910, 865, 815, 725, 680, 670, 605. - 1H -NMR. (CCl_4): 0,90 (deg. t, 3 H, $CH_3(CH_2)_6$); 1,56 (s, 3 H, $H_3C-C(2)$); 2,75 (m, 4 H, 2 H-C(4), 2 H-C(6)).

$C_{12}H_{24}S_2$ (232,48) Ber. C 61,99 H 10,41 S 27,59% Gef. C 61,94 H 10,42 S 27,37%

Die für Vergleichszwecke benötigten Ketten-thioacetale **9** sowie 2-Methyl- (s. Tab. 1) und 2-Benzoyl-1,3-dithian (**12**) wurden nach Literaturangaben erhalten [11] [12a] [21]. Die Alkylierung von Dithian mit Epichlorhydrin (\rightarrow **21a**) und 1-Brom-4,5-epoxypentan (\rightarrow **21b**) ist in Kap. 5 beschrieben.

2. Herstellung der Stannyldithiane 1 und 3–7 und Erzeugung der Lithiumverbindungen 2. - 2-Trimethylstannyl-1,3-dithian (**1a**). Eine -30° kalte Lösung von 120 mmol 2-Lithio-1,3-dithian (aus 14,4 g Dithian in 140 ml THF und 126 mmol BuLi), wird zu einer bei -78° gerührten Mischung aus 23,3 g (120 mmol) Trimethylzinnchlorid und 20 ml THF getropft. Es wird während 14 Std. auf RT. kommen gelassen, in H_2O gegossen und 5mal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im RV. eingedampft: 35,0 g rohes **1a**. Destillation bei 79–81°/0,6 Torr liefert 29,4 g (86,8%) reines Produkt. - IR. (Film): 2980, 2940, 2890, 2820, 2800, 1430, 1420, 1410, 1290, 1265, 1235, 1185, 1175, 1030, 990, 910, 870, 815, 770, 710, 665, 645, 550, 530, 510, 460. - 1H -NMR. (CCl_4): 3,87 (s, 1 H, H-C(2)); 3,0–2,4 (m, 4 H, 2 H-C(4), 2 H-C(6)); 2,2–2,0 (m, 2 H, 2 H-C(5)); 0,24 (s, 9 H, $(CH_3)_3Sn$).

$C_7H_{16}S_2Sn$ (283,05) Ber. C 29,70 H 5,70% Gef. C 30,55 H 5,72%

2-Tributylstannyl-1,3-dithian (**1b**). Eine -78° kalte 2-Lithio-1,3-dithian-Lösung [24 g (200 mmol) 1,3-Dithian in 200 ml THF bei -40° und 140 ml (217 mmol) BuLi, 3 Std. Rühren bei -40 bis -30°] wird zu 61,8 g (200 mmol) Tributylzinnchlorid bei -78° gespritzt und wie bei der Herstellung von **1a** weiterbehandelt (trocknen über Na_2SO_4): 79,71 g (97%) **1b** als Öl. Destillation bei 129°/0,02 Torr liefert 54,5 g (66%) **1b** als farblose, viskose Flüssigkeit. - IR. (Film): 2940, 1460, 1420, 1375, 1355, 1340, 1290, 1270, 1245, 1235, 1170, 1070, 1045, 1020, 990, 960, 910, 870, 690, 670, 595, 545, 510, 460. - 1H -NMR. (CCl_4): 0,65–1,80 (m, 27 H, $(C_4H_9)_3Sn$); 1,80–3,20 (m, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 3,90 (s, 1 H, H-C(2)).

$C_{16}H_{34}S_2Sn$ (409,27) Ber. C 46,95 H 8,38% Gef. C 47,04 H 8,59%

Herstellung von Lösungen von 2-Lithio-2-trimethylstannyl- (**2a**) und 2-Lithio-2-tributylstannyl-1,3-dithian (**2b**) aus **1a** bzw. **1b** und LDA. Zur Lösung von 1,01 g (10 mmol) Diisopropylamin in 20 ml THF werden bei -40° 6,47 ml (10 mmol) BuLi mit einer Spritze gegeben. Nach 1,5–2 Std. Rühren bei -30 bis -20° ist die Metallierung des Amins beendet. Nun wird die LDA-Lösung mit einer Spritze aus dem Kolben genommen und in einen zweiten, auf -78° abgekühlten Kolben gegeben, in dem sich 10 mmol **1a** bzw. **1b** in 10 ml THF befinden. Dann wird 4 Std. bei -40° metalliert, bevor wiederum auf -78° abgekühlt und mit den Elektrophilen umgesetzt wird.

2,2-Bis(trimethylstannyl)-1,3-dithian (**3a**). Zu einer Lösung von 24,0 g (200 mmol) 1,3-Dithian in 250 ml THF werden bei -78° 130 ml (200 mmol) BuLi gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei -30 bis -20° wird auf -78° abgekühlt, Trimethylzinnchlorid (40,3 g, 200 mmol) in THF (50 ml) zugespritzt, und innerhalb von 18 Std. auf 0° aufwärmen gelassen. Nun wird abermals auf -78° abgekühlt und eine separat hergestellte LDA-Lösung [30,0 ml (215 mmol) Diisopropylamin/50 ml THF/140 ml (215 mmol) BuLi (s. oben)] mit einer Spritze zugegeben. Nach 4,5 Std. Metallieren bei -30 bis -20° , Abkühlen auf -78° und Zugabe von 200 mmol Trimethylzinnchlorid in 50 ml THF wird innerhalb von 22 Std. auf RT. aufwärmen gelassen, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Zum Aufarbeiten wird in Wasser gegossen und die wässrige Phase mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 7proz. KOH-Lösung und Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im RV. eingedampft: 83 g gelber Kristallbrei. Umkristallisation aus Pentan ergibt 58,0 g (67%) farbloses **3a** vom Smp. 39,8–40,4°. - IR. (CCl_4): 2980, 2920, 2830, 2800, 1430, 1420, 1410, 1270, 1230, 1190, 1120, 910,

880, 710, 660, 640, 600. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,24 (s, 18 H, $2(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$); 2,05 (m, 2 H, 2 H-C(5)); 2,60 (m, 4 H, 2 H-C(4), 2 H-C(6)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (445,80) Ber. C 26,94 H 5,43% Gef. C 26,96 H 5,43%

2,2-Bis(tributylstannyl)-1,3-dithian (3b). Eine Lösung von 3,60 g (30 mmol) 1,3-Dithian in 40 ml THF wird bei -78° mit 20 ml (31,3 mmol) BuLi versetzt, nach 3 Std. Rühren bei -30 bis -20° wird auf -78° abgekühlt und 8,1 ml (30 mmol) Tributylzinnchlorid in 10 ml THF werden zugegeben. Es wird noch 2 Std. bei -78° gerührt, über Nacht auf RT. aufwärmen gelassen und wieder auf -78° abgekühlt. Die so erhaltene Lösung von **1b** wird innerhalb von 20 Min. in einen zweiten, auf -78° gekühlten Kolben gegeben, der eine separat hergestellte LDA-Lösung [4,2 ml (30 mmol) Diisopropylamin/30 ml THF/20 ml (31,3 mmol) BuLi (s. oben)] enthält. Nach 3,5 Std. Rühren bei -30 bis -20° , Abkühlen auf -78° und Zuspitzen von 30 mmol Tributylzinnchlorid wird über Nacht auf RT. aufwärmen gelassen. Zum Aufarbeiten wird die gelbe Lösung in 200 ml Wasser gegossen, wobei sie sich entfärbt, und 5mal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 5mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im RV. eingedampft. Das so erhaltene, hellgelbe Öl wird mehrere Std. i.HV. (10^{-3} Torr) von Lösungsmittelresten befreit und liefert 20,45 g (97,4%) **3b**. - IR. (Film): 2940, 2920, 2860, 2840, 1460, 1410, 1370, 1335, 1285, 1260, 1180, 1145, 1070, 1040, 1015, 1000, 955, 905, 870, 860, 810, 765, 650. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,95 (m aus 2 überlagerten t, 30 H, $6\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$, $6\text{CH}_2\text{Sn}$); 1,4 (m, 24 H, $6\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,1 (m, 2 H, 2 H-C(5)); 2,52 (m, 4 H, 2 H-C(4), 2 H-C(6)).

$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{S}_2\text{Sn}_2$ (698,27) Ber. C 48,16 H 8,66 S 9,18% Gef. C 48,16 H 8,74 S 8,89%

Herstellung von Lösungen von 2-Lithio-2-trimethylstannyl- (2a) und 2-Lithio-2-tributylstannyl-1,3-dithian (2b) aus 3a bzw. 3b und MeLi bzw. BuLi (Transmetallierung). Zu einer Lösung von 4,46 g (10 mmol) **3a** in 20 ml THF bzw. 6,98 g (10 mmol) **3b** in 50 ml THF werden bei -78° im Falle von **3a** 7,0 ml (10 mmol) MeLi, im Falle von **3b** 6,0 ml (10 mmol) BuLi gegeben. Nach 30 Min. bei -78° ist die Metallierung laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von hydrolysierten Proben vollständig (s. auch Tab. 1 und Kap. 4).

2-Methyl-2-trimethylstannyl-1,3-dithian (4). Zu einer bei -78° gerührten Lösung von 5 mmol **2a** (aus **1a**) werden 5 mmol (0,8 g) Methyljodid gegeben. Das Gemisch wird innerhalb von 14 Std. auf RT. aufwärmen gelassen, in Wasser gegossen, mit Pentan extrahiert, die vereinigte organische Phase mehrmals mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im RV. eingedampft. Der gelbliche ölige Rückstand wird bei 130° Badtemp./0,4 Torr destilliert und ergibt 1,44 g (96%) hellgelbes **4**. - IR. (Film): 2970, 2920, 2890, 2840, 2820, 1445, 1440, 1415, 1405, 1360, 1280, 1260, 1230, 1180, 1160, 1050, 910, 870, 810, 775, 700, 670, 635, 525, 505. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,25 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$); 2,04 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 2,0-3,3 (m, 6 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(6)).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Sn}$ (298,07) Ber. C 32,34 H 6,08% Gef. C 33,13 H 6,07%

2-Heptyl-2-trimethylstannyl-1,3-dithian (5). Aus 10 mmol **2a** (aus **1a**) und 10 mmol (2,25 g) 1-Jodheptan (wobei LiI ausfällt) wie bei der Herstellung von **4**: 3,46 g (91%) rohes **5**; Destillation bei $140^\circ/0,1$ Torr ergibt 1,84 g (48%) sauberes **5**. - IR. (Film): 2920, 2840, 1460, 1425, 1415, 1405, 1370, 1260, 1225, 1180, 905, 870, 810, 765, 715, 670, 655, 635, 530. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,25 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$); 0,9 (deg. t, 3 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$); 1,35 (br. s, 10 H, $(\text{CH}_2)_5$); 1,8-3,4 (m, 8 H, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(6), $\text{H}_2\text{C-C}(2)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Sn}$ (380,51) Ber. C 44,19 H 7,94% Gef. C 44,60 H 7,24%

2-Methyl-2-tributylstannyl-1,3-dithian (6). Aus 10 mmol **2b** (aus **1b**) und 10 mmol (1,41 g) Methyljodid (beim Aufwärmen auf RT. fällt LiI aus) wie bei der Herstellung von **4**: 2,88 g (68%) rohes **6**, das durch Destillation bei $154^\circ/0,16$ Torr 1,06 g (25%) reines Produkt liefert. - IR. (Film): 2960, 2920, 2860, 2840, 1460, 1440, 1420, 1375, 1365, 1335, 1290, 1260, 1230, 1180, 1160, 1070, 1055, 1020, 1000, 960, 910, 870, 815, 685, 665, 640, 590, 510. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,7-1,8 (m, 27 H, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$); 2,08 (s, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(2)$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{S}_2\text{Sn}$ (422,59) Ber. C 48,32 H 8,58% Gef. C 48,66 H 8,32%

2-Heptyl-2-tributylstannyl-1,3-dithian (7). Aus 15 mmol **2b** (aus **1b**) und 15 mmol (3,37 g) 1-Jodheptan wie bei der Herstellung von **4**: 7,14 g (94%) rohes **7**, welches sich bei der Destillation zum grössten Teil zersetzt. Es werden 1,12 g (14,7%) analysenreines Produkt vom Sdp. 192°/0,004 Torr erhalten. - IR. (Film): 2960, 2900, 2850, 2720, 2650, 1460, 1425, 1420, 1370, 1355, 1335, 1290, 1260, 1230, 1190, 1175, 1160, 1150, 1120, 1100, 1070, 1045, 1015, 995, 960, 910, 870, 840, 810, 765, 745, 720, 685, 660, 595, 500, 465, 450. - ¹H-NMR. (CCl₄): 0,95 (*m* aus 3 überlagerten *t*, pseudo-*qa*, 18 H, CH₃(CH₂)₆, (CH₃(CH₂)₃)₃Sn, 3 CH₂Sn); 1,15-3,30 (*m*, 30 H).

C₂₃H₄₈S₂Sn (506,75) Ber. C 54,51 H 9,54% Gef. C 54,58 H 9,51%

3. Umsetzungen der aus **1a und LDA erzeugten Sn/Li-Verbindung **2a** mit Carbonylderivaten zu **8**, **9**, **12** und **14**.** - *α*-(2'-Trimethylstannyl-1',3'-dithian-2'-yl)benzylalkohol (**8a**). Zu einer Lösung von 10 mmol **2a** werden bei -78° 10 mmol (1,06 g) Benzaldehyd gegeben. Nach Aufwärmenlassen auf RT. innerhalb von 14 Std. wird die Lösung in Wasser gegossen und mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft: 3,10 g (80%) rohes **8a** als farblose, kristalline Substanz. Umkristallisation aus Methanol ergibt 1,75 g (45%) reines **8a** vom Smp. 73,0-73,8°. - IR. (KBr): 3440 (OH), 3060, 3020, 2980, 2900, 1490, 1450, 1430, 1420, 1410, 1375, 1320, 1265, 1225, 1185, 1035, 1020, 1000, 910, 760, 705, 695, 590, 530, 510, 465. - ¹H-NMR. (CCl₄): 0,24 (*s*, 9 H, (CH₃)₃Sn); 1,7-2,7 (*m*, 6 H, 2 H-C(4'), 2 H-C(5'), 2 H-C(6')); 3,20 (*d*, *J* = 5, 1 H, HO); 5,0 (*d*, *J* = 5, 1 H, C₆H₅CH); 7,2 (*m*, 3 H, 3 arom. H); 7,6 (*m*, 2 H, 2 arom. H).

C₁₄H₂₂OS₂Sn (388,44) Ber. C 43,28 H 5,70% Gef. C 43,22 H 5,68%

2-(2'-Trimethylstannyl-1',3'-dithian-2'-yl)-2-propanol (**8b**). Eine Lösung von **2a** (10 mmol) wird bei -78° mit 10 mmol (0,58 g) Aceton versetzt. Nach 15 Min. wird bei -78° mit Methanol/THF hydrolysiert und über Nacht auf RT. aufwärmen gelassen. Aufarbeitung wie bei der Herstellung von **8a**: 2,95 g (87%) rohes **8b** als Öl. Das Produkt kann nicht gereinigt werden, da beim Erwärmen über 60° Zersetzung zu 2-Isopropyliden-1,3-dithian (**9b**) eintritt (s. unten). - IR. (Film): 3430 (OH), 2900, 1460, 1420, 1380, 1360, 1330, 1270, 1240, 1190, 1170, 1120, 990, 960, 900, 780, 720, 530, 510.

2-Isopropyliden-1,3-dithian (**9b**). Zur THF-Lösung von 10 mmol **2a** werden wie vorstehend bei -78° 10 mmol (0,58 g) Aceton gespritzt. Nach dem Aufwärmen auf RT. innerhalb von 14 Std. wird wie bei der Herstellung von **8a** aufgearbeitet: laut NMR.-Spektrum ((CH₃)₂C-Signal) besteht das Rohprodukt zum grössten Teil aus **9b**. Destillation ergibt reines Keten-Thioacetal **9b**, identisch mit einer authentischen Probe [11].

1-(2'-Trimethylstannyl-1',3'-dithian-2'-yl)cyclohexanol (**8c**). Aus 10 mmol **2a** und 10 mmol (0,98 g) Cyclohexanon, Hydrolyse nach 10 Min. bei -78° mit Methanol/THF und Erwärmenlassen auf RT. wie bei der Herstellung von **8b**: 3,30 g (87%) rohes **8c**, das nicht weiter gereinigt werden kann, da beim Erwärmen Zersetzung zu **9c** eintritt (s. unten). - IR. (Film): 3500 (OH), 2950, 2900, 1720, 1460, 1430, 1380, 1360, 1320, 1280, 1265, 1245, 1180, 1160, 1140, 1080, 1060, 1045, 1005, 980, 925, 895, 865, 845, 780, 710, 620, 510.

2-Cyclohexyliden-1,3-dithian (**9c**). Aus 10 mmol **2a** und 10 mmol (0,98 g) Cyclohexanon wie bei der Herstellung von **9b**. Das Rohprodukt ist kristallin und enthält laut ¹H-NMR.-Spektrum nur noch Spuren trimethylstannyl-haltiger Verbindungen. Das Spektrum ist praktisch identisch mit dem einer Vergleichsprobe von **9c** [11]. Durch Umkristallisation aus Methanol wurden 650 mg (31%) reines **9c** isoliert, Smp. 92,4-93,4° ([11]: Smp. 93,6-94,0°).

1-(2'-Trimethylstannyl-1',3'-dithian-2'-yl)-2-cyclohexen-1-ol (**8d**) und *2-(2-Cyclohexen-1-yliden)-1,3-dithian* (**9d**) aus **2a** und Cyclohexanon. Eine auf -78° gekühlte, 10 mmol **2a** enthaltende Lösung wird mit 10 mmol (0,93 g) 2-Cyclohexanon versetzt und noch weitere 20 Std. bei -78° gerührt. Zum Aufarbeiten wird die kalte Lösung in 100 ml Wasser gegossen, 4mal mit je 50 ml Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden 5mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über K₂CO₃ im Kühlschrank getrocknet und ohne zu erwärmen im RV. eingedampft: 3,15 g farblosler Kristallbrei, der mehrmals mit Pentan digeriert wird. Nach dem Trocknen verbleiben 2,1 g (55%) **8d** als farblose Kristalle vom Smp. 75,6-77,8° (aus Pentan). - IR. (CCl₄): 3600 (OH), 3500, 3030, 2930, 2840, 2670, 2350, 1640, 1455, 1435, 1425, 1410, 1390, 1360, 1345, 1310, 1270, 1235, 1190, 1170, 1100, 1080, 1050, 1000, 965, 915, 885, 870,

850, 715, 705. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,25 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$); 1,6–2,4 (m, 11 H); 3,17 (m, 2 H); 5,95 (m, 2 H, H–C(2), H–C(3)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Sn}$ (379,14) Ber. C 41,18 H 6,38 S 16,91% Gef. C 41,26 H 6,37 S 16,45%

Wird nach der Cyclohexanon-Zugabe innert 14 Std. auf RT. aufwärmen gelassen und genau wie oben aufgearbeitet, besteht das Rohprodukt laut NMR.-Analyse noch immer zu > 80% aus dem Alkohol **8d**.

In einem weiteren Ansatz wird aufwärmen gelassen, dann aber mit Methylenechlorid aufgearbeitet, und beim Trocknen und Eindampfen nicht auf möglichst tiefe Temperatur geachtet. Das entstandene Öl wird direkt bei 126°/0,01 Torr destilliert, wobei der Inhalt der Vorlage kristallisiert. Das Produkt ist das Ketten-Thioacetal **9d**, Ausbeute 93%, Smp. 55,2° (aus Methanol; [11]: Smp. 58,5–59,5°), identisch mit einer authentischen Probe [11].

2-Benzoyl-1,3-dithian (**12**). Aus 10 mmol **2a** und 10 mmol (1,36 g) Benzoesäure-Methylester wie bei der Herstellung von **8a** (Trocknen über K_2CO_3). Der gelbliche Feststoff wird aus Pentan umkristallisiert: 1,53 g (68%) reines **12** vom Smp. 96–97° ([22]: Smp. 80–83°). Im Gegensatz zum Smp. stimmen die NMR.-Daten mit den Literaturwerten überein. – IR. (KJ): 3060, 2940, 2910, 2830, 1675, 1595, 1580, 1445, 1425, 1410, 1340, 1320, 1275, 1245, 1205, 1180, 1145, 1100, 1075, 1000, 935, 915, 890, 815, 795, 765, 720, 690, 655, 630. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 2,1 (m, 2 H, 2 H–C(5)); 2,5–3,6 (m, 4 H, 2 H–C(4), 2 H–C(6)); 5,14 (s, 1 H, H–C(2)); 7,5 (m, 3 H, 3 arom. H); 7,9 (m, 2 H, 2 arom. H).

Benzoesäure-[-a-(1',3'-dithian-2'-yliden)benzyl]ester (**14**). Aus 10 mmol **2a** und 10 mmol (2,2 g) Benzoesäure-Anhydrid, gelöst in 5 ml THF, wie bei der Herstellung von **8a**: 2,95 g gelblicher Kristallbrei, der laut NMR.-Spektrum aus **14** (Hauptbestandteil), **1a**, **3a** und **12** besteht. Durch Digerieren mit Pentan und Umkristallisation des kristallinen Anteils aus Pentan werden analysenreine Proben des sehr hydrolyseempfindlichen Enolesters **14** isoliert, Smp. 116,4–116,8°. – IR. (Nujol): 3060, 2950, 2920, 2850, 1740, 1595, 1575, 1550, 1490, 1460, 1445, 1410, 1325, 1315, 1300, 1240, 1080, 1065, 1040, 1025, 1015, 1000, 870, 855, 805, 760, 740, 705, 690, 635. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 2,15 (pent., 2 H, 2 H–C(5')); 2,9 (m, 4 H, 2 H–C(4), 2 H–C(6')); 7,25 (m, 3 H, 3 arom. H); 7,45 (m, 5 H, 5 arom. H); 8,15 (m, 2 H, 2 arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 24,27, 28,54, 29,49 (3t, C(4'), C(5'), C(6')); 122,02, 129,48, 134,28, 142,63 (4s, 2 substit. arom. C, C(α), C(2')); 127,96, 128,35, 128,52, 129,29, 130,21, 133,46 (arom. C); 164,12 (s, C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ (328,44) Ber. C 65,82 H 4,91 S 19,53% Gef. C 65,95 H 4,98 S 19,72%

Verseifung von 14 zu 12. 0,3 g **14** werden in 5 ml Methanol gelöst, mit 0,4 g NaOH versetzt und 1 Tag bei RT. gerührt. Dann wird in Wasser gegossen und mit Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 0,09 g **12** als gelblich kristalline Substanz erhalten, identisch mit der im vorstehend beschriebenen Versuch isolierten Verbindung.

Die wässrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 0,15 g farblose, kristalline Benzoesäure erhalten.

4. Versuche zur Geschwindigkeit der Sn/Li-Transmetallierung. – *2-Methyl-1,3-dithian aus 1b*. 0,82 g (2 mmol) **1b** in 4 ml THF werden bei -78° mit 1,29 ml (2 mmol) BuLi versetzt. 10 Min. später werden 0,28 g (2 mmol) Methyljodid zur Lösung gespritzt, wobei LiI ausfällt. Es wird innerhalb von 14 Std. auf RT. aufwärmen gelassen. Aufarbeiten mit Wasser, Extrahieren mit Pentan, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im RV. ergeben ein Rohprodukt, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausser den Signalen von Tetra-butylzinn nur das Vorhandensein von Methylidithian anzeigt.

Transmetallierungsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von 3a und 3b mit Alkylolithium. Zur THF-Lösung von **3a** oder **3b** (20 mmol/10 mmol) wird innerhalb von 1 Min. bei -78° die äquiv. Menge MeLi bzw. BuLi gegeben. Im ersten Fall werden nach 20 Min., im zweiten Fall nach 1 Min. und 15 Min. mit einer vorgekühlten Spritze Proben entnommen, die in Wasser gespritzt werden. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nach Aufarbeitung isolierten Rohprodukte werden durch Integration in allen Proben max. 10% **3** nachgewiesen, d. h. die Transmetallierung $3 \rightarrow 2$ ist zu $\geq 90\%$ erfolgt.

2-Heptyl- und 2-Deuterio-2-heptyl-1,3-dithian aus 5. Zur Lösung von **5** in THF wird bei -78° die äquiv. Menge BuLi gegeben und in drei Parallelansätzen nach 1 Min. und 10 Min. Methanol sowie nach

30 Min. Methanol- d_1 zugespritzt. Aufarbeitung mit Pentan liefert Proben, die neben **5** im ersten und zweiten Fall 57 bzw. 70% 2-Heptyl-1,3-dithian, im dritten Fall 77% 2-Deuterio-2-heptyl-1,3-dithian enthalten. Das Heptyldithian wird durch Destillation abgetrennt und ist identisch mit der oben beschriebenen Probe (s. Kap. 1).

2-Heptyl-2-methyl-1,3-dithian aus **7**. Das Tributylderivat **7** wird wie oben für **5** beschrieben im 10-mmol-Ansatz mit BuLi versetzt. 1 Min. und 10 Min. nach beendeter BuLi-Zugabe wird Methyljodid zugespritzt. 10 Min. später wird in Wasser gegossen und aufgearbeitet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigt, dass 73 bzw. 90% Heptylmethylidithian entstanden sind (vgl. oben, Kap. 1, unabhängige Herstellung).

5. Cyclisierungen von 1a bzw. 3 zu 17-19. - Eintropreaktionen 1a oder 3 \rightarrow 17-19. (4,8-Dithiaspiro[2.5]oct-1-yl)-methanol (17) aus 1a und Epichlorhydrin. Zu einer Lösung von 2,83 g (10 mmol) **1a** in 20 ml THF werden bei -78° 11 mmol einer separat hergestellten LDA-Lösung [1,6 ml (11 mmol) Diisopropylamin/20 ml THF/6,8 ml (11 mmol) BuLi (s. oben)] gegeben. Nach 4 Std. Rühren bei -30 bis -20° wird auf -78° abgekühlt und Epichlorhydrin (0,79 ml, 10 mmol) zugespritzt. Dann wird 14,5 Std. bei -35° (Tiefkühltruhe) und 7 Std. bei 0° (Eisbad) stehen gelassen, bevor erneut auf -78° abgekühlt wird. Nach Zugabe von 6,0 ml (10 mmol) MeLi wird 17 Std. bei -35° stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, und 4mal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im RV. eingedampft; 1,67 g zähes dunkelgelbes Öl. Kurzwegdestillation bei 140/0,02 Torr ergibt 0,69 g (39%) reines **17**. - IR. (Film): 3400, 2995, 2930, 2900, 2830, 1420, 1275, 1240, 1125, 1110, 1040, 1015, 945, 905, 870, 860, 820, 760, 675, 650. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,77 (*t*-artiges $d \times d$, $J = 5,5$, 1 H, $\text{H-C}(2)$ *cis* zu CH_2OH); 1,15 ($d \times d$, $J_{\text{gem}} = 5,5$, $J(2,1) = 9,0$, 1 H, $\text{H-C}(2)$ *trans* zu CH_2OH); 1,60 ($d \times d \times d \times d$, 1 H, $\text{H-C}(1)$); 3,53 ($d \times d$, $J = 11,5$ und $8,5$, 1 H von CH_2OH); 3,86 ($d \times d$, $J = 11,5$ und $4,5$, 1 H von CH_2OH); 1,8-3,3 (*m*, restliche 7 H). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 21,19 (*t*, C(2)); 26,07 (*t*, C(6)); 30,24 (*s*, C(3)); 30,45 und 30,76 (*2t*, C(5) und C(7)); 33,36 (*d*, C(1)); 62,81 (*t*, CH_2OH).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (176,30) Ber. C 47,69 H 6,86 S 36,38% Gef. C 47,13 H 7,08 S 35,61%

17 aus 3a und Epichlorhydrin. Eine Lösung von 2,23 g (5 mmol) **3a** in 10 ml THF wird bei -78° mit 4,6 ml (5 mmol) MeLi und 50 Min. später mit 0,39 ml (5 mmol) Epichlorhydrin versetzt. Innerhalb von 16 Std. wird auf RT. aufwärmen gelassen, dann wird auf -78° abgekühlt und es werden 7,0 ml (7,6 mmol) MeLi zugespritzt. 5 Min. nach der MeLi-Zugabe wird die Lösung mit 2,0 ml HMPT versetzt und noch weitere 7 Std. bei -78° gerührt. Innerhalb von 15 Std. wird auf RT. aufwärmen gelassen und die rotbraune Lösung zum Aufarbeiten in Wasser gegossen. Nach 5maligem Extrahieren mit Methylenchlorid werden die vereinigten organischen Phasen 1mal mit 7proz. KOH-Lösung sowie 7mal mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und im RV. eingedampft. Die so erhaltenen 0,985 g rotbraunen Öls werden durch Säulenchromatographie (100 g Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, Akt. III; Äther) gereinigt, was 0,575 g (65,3%) reines **17** liefert.

17 aus 3b und Epichlorhydrin. Zu 3,50 g (5 mmol) **3b** in 20 ml THF werden bei -78° 3,3 ml (5,5 mmol) BuLi und 35 Min. später eine äquiv. Menge Epichlorhydrin gegeben. Es wird noch 2 Std. bei -78° , dann 1,5 Std. bei RT. gerührt, bevor wieder auf -78° abgekühlt und erneut 3,3 ml (5,5 mmol) BuLi zugespritzt werden. 5 Min. und 10 Min. nach der BuLi-Zugabe werden jeweils 1-ml-Proben mit einer vorgekühlten Spritze entnommen, in Wasser gespritzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Der restliche Ansatz wird nach 30 Min. in Wasser gegossen, mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im RV. werden 4,06 g zweier nicht mischbarer Öle erhalten, die leicht durch Chromatographie (60 g Kieselgel; Pentan, dann Äther) getrennt werden: 2,95 g (85%) Tetrabutylzinn und 0,74 g (84%) **17**, das bei 110/0,015 Torr im Kugelrohr destilliert wird.

Um Informationen über die Cyclisierungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden die 5-Min.- und 10-Min.-Probe sowie **21a** (Herstellung s. unten) und **17** im GC. analysiert (Säulentemp. 215° , 1,55 atm. N_2 , FID 1 atm. N_2 /1 atm. H_2 , Retentionszeiten: **21a** 312 s., **17** 713 s.). Danach ist schon nach 5 Min. $> 98\%$ Cyclisierung eingetreten.

6,10-Dithiaspiro[4.5]dec-1-yl-methanol (18) und 1,5-Dithiaspiro[5.5]undecan-8-ol (19) aus 3a und 1-Brom-4,5-epoxypentan. Aus 2,23 g (5 mmol) **3a** in 10 ml THF, 4,6 ml (5 mmol) MeLi (55 Min. bei -78°), 0,834 g (5 mmol) Bromepoxypentan, 7,0 ml (7,6 mmol) MeLi und 2,0 ml HMPT (7 Std. bei -78° ,

innerhalb 17 Std. auf RT. aufwärmen lassen) wie bei der Herstellung von **17** aus **3a**: 1,02 g hellbraunes Öl, das durch Säulenchromatographie (100 g Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, Akt. III; Äther) in 213 mg **18** und 278 mg **19** getrennt wird (Gesamtausbeute an **18** und **19** 48,2%). **18** wird bei 110–120°/0,0005 Torr destilliert, farbloses Öl. - IR. (Film): 3500, 2900, 1430, 1420, 1270, 1220, 1160, 1050, 1025, 1000, 910, 890, 870. - ¹H-NMR. (CCl₄): 1,3–2,7 (m); 2,8 (m, 4 H, 2 H–C(7), 2 H–C(8)); 3,6 (m, 2 H, CH₂OH). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 22,12 (t, C(3)); 25,82, 27,12, 27,29, 28,63 (C(2), C(7), C(8), C(9)); 42,19 (t, C(4)); 52,89 (d, C(1)); 63,74 (t, CH₂OH).

C₉H₁₆OS₂ (204,35) Ber. C 52,89 H 7,89% Gef. C 52,90 H 7,96%

19 fällt bei der Chromatographie kristallin an und wird aus Pentan/Aceton umkristallisiert, Smp. 67,0–68,6°. - IR. (Film): 3200, 2850, 1425, 1410, 1330, 1270, 1250, 1225, 1180, 1150, 1120, 1100, 1050, 995, 960, 935, 905, 880, 865, 855, 815, 805, 755. - ¹H-NMR. (CCl₄): 1,0–2,5 (m); 2,75 (m, 4 H, 2 H–C(4), 2 H–C(6)); 3,8 (m, 1 H, H–C(8)). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 19,61 (t, C(10)); 25,88 (t, 2 CH₂); 26,39 (t); 34,91 (t); 37,58 (t); 45,16 (t, C(7)); 49,56 (s, C(6)); 66,84 (d, C(8)).

C₉H₁₆OS₂ (204,35) Ber. C 52,87 H 7,89% Gef. C 52,94 H 7,91%

18 und **19** aus **3b** und 1-Brom-4,5-epoxypentan. 7,0 g (10 mmol) **3b** in 50 ml THF werden bei –78° mit 6,0 ml (10 mmol) BuLi versetzt, 20 Min. danach werden 1,68 g (10 mmol) Bromepoxypentan zugespritzt. Nach weiteren 3 Std. Rühren bei –78° wird innerhalb von 14 Std. auf RT. aufwärmen gelassen, dann wieder auf –78° abgekühlt und nochmals mit 6,0 ml (10 mmol) BuLi versetzt. Nach 45 Min. bei –78° wird 7 Std. bei –35° (Tiefkühltruhe) und 16 Std. bei +4° (Kühlschrank) stehen gelassen und dann noch 45 Min. bei RT. gerührt. Danach wird in Wasser gegossen und 4mal mit je 50 ml Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 4mal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft: 8,4 g zweier nicht mischbarer Öle, die durch Säulenchromatographie (50 g Kieselgel; Pentan, dann Äther) getrennt werden in 6,25 g (90%) Tetrabutylzinn und 1,75 g dunkelgelbes Öl, das noch 2mal chromatographiert wird (100 g Aluminiumoxid, Akt. III; Chloroform): 0,53 g **18** und 0,75 g **19** (Gesamtausbeute 62,8%).

Herstellung der Epoxyalkyl-dithiane 21 und Cyclisierung von 21b. - 2-(2',3'-Epoxypropyl)-1,3-dithian (**21a**). Zur Lösung von 1,20 g (10 mmol) 1,3-Dithian in 20 ml THF werden bei –78° 6,5 ml (11 mmol) BuLi gespritzt; nach 3 Std. Metallierungsdauer bei –30 bis –20° wird auf –78° abgekühlt. Bei der Zugabe von 0,78 ml (10 mmol) Epichlorhydrin färbt sich die hellgelbe Lösung leicht rosa. Es wird noch 2 Std. bei –78° und 1 Std. bei RT. gerührt (Entfärbung), dann in 100 ml Wasser gegossen und 5mal mit je 30 ml Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 5mal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und im RV. eingedampft: 1,77 g dunkelgelbes Öl. Bei der Kugelrohrdestillation (145°/0,02 Torr) gehen zuerst 0,11 g Dithian über, dann 0,61 g (34,7%) farbloses **21a**. - IR. (Film): 3150, 3090, 3030, 3000, 2920, 1530, 1470, 1330, 1310, 1295, 1235, 1180, 1140, 1055, 1030, 1015, 1000, 960, 920, 910, 885, 850, 820, 800, 720. - ¹H-NMR. (CCl₄): 2,0 (m, 4 H); 2,42 (d×d, J=3,0 und 5,4, 1 H); 2,8 (m, 6 H); 4,13 (d×d, J=6,0 und 7,5, 1 H, H–C(2)).

C₇H₁₂OS₂ (176,30) Ber. C 47,69 H 6,86 S 36,38% Gef. C 47,66 H 6,92 S 36,22%

2-(4',5'-Epoxypropyl)-1,3-dithian (**21b**). 1,20 g (10 mmol) 1,3-Dithian in 20 ml THF werden bei –70° mit 6,5 ml (11 mmol) BuLi versetzt, 3 Std. bei –30 bis –20° gerührt und dann auf –78° abgekühlt. Dazu werden 1,67 ml (10 mmol) 1-Brom-4,5-epoxypentan gespritzt. Nach Aufwärmenlassen auf RT. innerhalb 15 Std. wird wie bei der Herstellung von **21a** aufgearbeitet: 2,09 g rohes **21b** als hellgelbes, trübes Öl; Kugelrohrdestillation bei 165°/0,03 Torr ergibt 1,60 g (78,3%) **21b** als farbloses Öl. - IR. (Film): 3040, 2940, 2900, 2860, 1690, 1480, 1445, 1420, 1410, 1275, 1240, 1180, 1130, 1040, 910, 870, 855, 845, 830, 790, 770, 685, 660. - ¹H-NMR. (CCl₄): 1,3–2,2 (m); 2,33 (d×d, J=5,4 und 3,0, 1 H); 2,5–3,0 (m); 3,95 (t-artig, 1 H, H–C(2)).

C₉H₁₆OS₂ (204,35) Ber. C 52,89 H 7,89 S 31,38% Gef. C 52,76 H 7,99 S 31,11%

Cyclisierung von 21b zu 18 und 19. 1,0 g (5 mmol) **21b** in 20 ml THF werden bei –78° mit 3,3 ml (5,5 mmol) BuLi versetzt. Es wird noch 1 Std. bei –78° gerührt, dann 13,5 Std. bei –35° (Tiefkühltruhe)

und 4 Std. bei +4° (Kühlschrank) stehen gelassen, auf RT. aufwärmen gelassen, dann in Wasser gegossen und mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im RV. eingedampft: 0,98 g braunes Öl, das 2mal säulenchromatographiert wird (95 g Kieselgel; Chloroform). Es werden 0,33 g (32,3%) **18** und **19** erhalten, deren Verhältnis aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ('reversed pulse decoupling') bestimmt wird (s. Tab. 2).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Neuere Übersicht: *B.-Th. Gröbel & D. Seebach*, *Synthesis* 1977, 357.
- [2] Beispiel: *D. Seyferth, L. G. Vaughan & R. Suzuki*, *J. organometal. Chemistry* 1, 441 (1964); *D. Seyferth & M. A. Weiner*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 361 (1962).
- [3] Übersicht: *U. Schöllkopf*, in *Houben-Weyl-Müller*, «Methoden der Organischen Chemie», Bd. XIII/1, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [4] *D. J. Peterson*, *J. organometal. Chemistry* 21, P63 (1970); Übersicht: *D. J. Peterson*, *Organometal. Chem. Rev. A* 7, 295 (1972); *D. J. Peterson*, *J. org. Chemistry* 33, 780 (1968).
- [5] *A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones & N. R. Davis*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 431 (1967).
- [6] *D. Seyferth, F. M. Ambrecht, Jr. & E. M. Hanson*, *J. organometal. Chemistry* 10, P25 (1967).
- [7] *D. Seyferth, F. M. Ambrecht, Jr., R. L. Lambert, Jr. & W. Tronich*, *J. organometal. Chemistry* 44, 299 (1972).
- [8] *Th. Kauffmann, R. Kriegesmann & A. Woltermann*, *Angew. Chem.* 89, 900 (1977).
- [9] a) *D. Seebach & R. Bürstinghaus*, *Angew. Chem.* 87, 37 (1975); *idem*, *Chem. Ber.* 110, 841 (1977); b) *B.-Th. Gröbel & D. Seebach*, *Chem. Ber.* 110, 852, 867 (1977).
- [10] *D. D. Davis & C. E. Gray*, *J. organometal. Chemistry* 18, P1 (1969).
- [11] *D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun & K.-H. Geiss*, *Angew. Chem.* 84, 476 (1972); *D. Seebach, M. Kolb & B.-Th. Gröbel*, *Chem. Ber.* 106, 2277 (1973).
- [12] a) *D. Seebach & E. J. Corey*, *J. org. Chemistry* 40, 231 (1975); b) *M. Braun & D. Seebach*, *Chem. Ber.* 109, 669 (1976); c) *D. Seebach, B. Seuring, H.-O. Kalinowski, W. Lubosch & B. Renger*, *Angew. Chem.* 89, 270 (1977).
- [13] *D. Seebach, N. R. Jones & E. J. Corey*, *J. org. Chemistry* 33, 300 (1968).
- [14] *S. Torii, Y. Matuyama, M. Ishihara & K. Uneyama*, *Chem. Letters* 1973, 947.
- [15] *M. Kodama, K. Shimada & S. Itô*, *Tetrahedron Letters* 1975, 3065; *idem*, *ibid.* 1976, 1121; *idem*, *ibid.* 1977, 2763; *V. Rautenstrauch*, *Chem. Commun.* 1978, 519.
- [16] *W. E. Parham, L. D. Jones & Y. A. Sayed*, *J. org. Chemistry* 41, 1184 (1976); *W. E. Parham, Ch. K. Bradsher & D. A. Hunt*, *J. org. Chemistry* 43, 1606 (1978).
- [17] *D. Seebach & A. K. Beck*, *Org. Synth.* 51, 76 (1971).
- [18] *W. G. Kofron & L. M. Baclawski*, *J. org. Chemistry* 41, 1879 (1976).
- [19] *M. S. Kharasch & C. F. Fuchs*, *J. org. Chemistry* 9, 359 (1944).
- [20] a) *F. B. La Forge, N. Green & W. A. Gersdorff*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3707 (1948); b) *P. A. Cruickshank & M. Fishman*, *J. org. Chemistry* 34, 4060 (1969).
- [21] *E. J. Corey & D. Seebach*, *Org. Synth.* 50, 72 (1970).
- [22] *G. A. Russel & L. A. Ochrymowycz*, *J. org. Chemistry* 34, 3618 (1969).