

267. Methylthiofurane: Herstellung und Reaktionen

von Conrad Hans Eugster, Markus Balmer, Roland Prewé und Jost H. Bieri

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(21. IX. 81)

Preparation and Reactions of Methylthiofurans

Summary

By lithiation of 3,4-dimethoxyfuran, 2-methylfuran and furan, followed by reaction with dimethyldisulfide, the methylthiofurans **2**, **8**, and **10** have been prepared. Reaction of **8** with maleic anhydride has yielded 6-methyl-3-(methylthio)phthalic anhydride (**9**), a yellow substance with a strong greenish fluorescence, obviously formed by elimination of H₂O from an unstable cycloadduct. An analogous reaction of **2** resulted in an unexpected mixture from which the following yellow compounds were isolated: 3-hydroxy-4,5-dimethoxy-6-(methylthio)phthalic anhydride (**3**), 4-hydroxy-5-methoxy-3,6-bis(methylthio)phthalic anhydride (**4**), and bis(*S*-methyl)(2*Z*,4*E*,6*Z*)-2,3,6,7-tetramethoxy-4,5-bis(methylthio)-2,4,6-octatrienethioate (**5**). Compound **5** is also formed on standing of **2** at RT. Mild acid hydrolysis of **2** results in ring-opening accompanied by an intramolecular oxido-reduction to yield *S*-methyl(3*Z*)-3-methoxy-4-(methylthio)-2-oxo-3-butenethioate (**6a**). The structures of compounds **5** and **6a** have been determined by X-ray analysis.

1. Dieser Arbeit lag die Absicht zugrunde, mit 3,4-Dimethoxy-2,5-bis(methylthio)furan Cycloadditionen auszuführen, um polysubstituierte Benzol- und Naphthalinderivate zugänglich zu machen.

Als Ausgangsmaterial diente 3,4-Dimethoxyfuran¹⁾ (**1**), das mit Butyllithium in die 2,5-Dilithioverbindung umgewandelt [1] und anschliessend mit Dimethyldisulfid²⁾ umgesetzt wurde. 3,4-Dimethoxy-2,5-bis(methylthio)furan (**2**) entstand dabei als blassgelbes Öl in einer Ausbeute von ca. 80%. Die anschliessenden Versuche zeigten, dass **2** nur in beschränktem Mass als Dien verwendet werden kann, da die Verbindung unerwartete Nebenreaktionen eingeht.

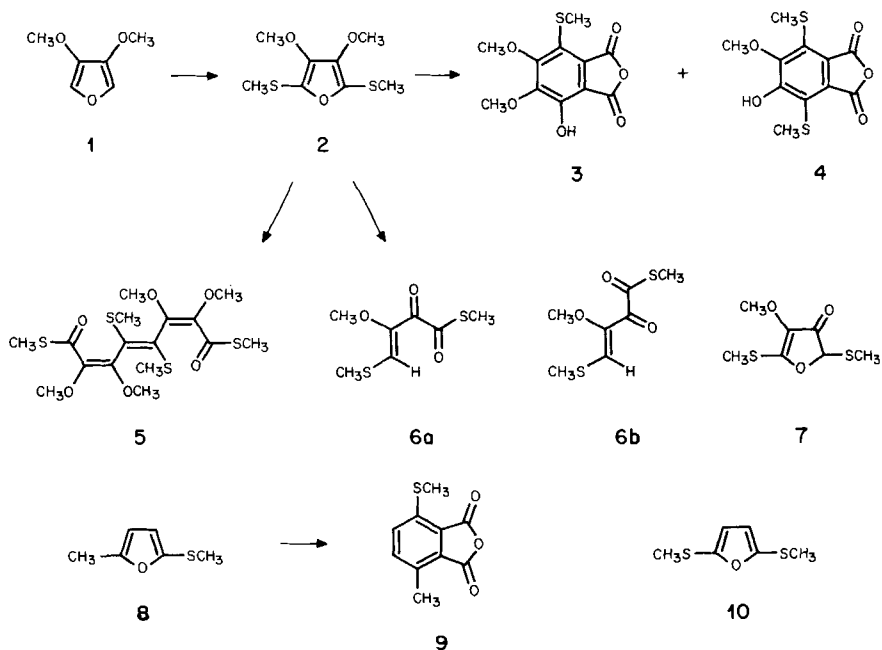
Wurde **2** mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Benzol umgesetzt, so entstand ein komplexes Gemisch von Produkten, aus dem sich drei Verbindungen isolieren liessen: 1) 3-Hydroxy-4,5-dimethoxy-6-(methylthio)phthalsäureanhydrid (**3**), hellgelbe Kristalle, Smp. 174–180° in 25–30proz. Ausbeute (Lösungen dieser Verbindung

¹⁾ Herstellung [1]; Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäureester [2], mit Maleinsäureanhydriden und Acrylestern [3] und Benzochinonen [4].

²⁾ Methode von [5].

zeichnen sich durch intensive hellgrüne Fluoreszenz bei Anregung durch langwelliges UV. aus: Emissionsmaximum um 490 nm, Schulter um 540 nm; gegenüber 3-Hydroxy-4,5-dimethoxy-phthalsäureanhydrid [2] hat **3** wegen der zusätzlichen Substitution durch die Methylthiogruppe ein um *ca.* 60 nm bathochrom verschobenes λ_{\max} bei 375 nm in Äther); 2) 4-Hydroxy-5-methoxy-3,6-bis(methylthio)phthalsäureanhydrid (**4**), gelbe Nadeln, Smp. 123,1–125,5°, Ausbeute 5%; die breite langwellige Bande zeigt Maxima bei 355 und 385; die Fluoreszenz ist sehr stark, mit einem Emissionsmaximum bei 525 nm; 3) eine weitere, hellgelbe Substanz, $C_{16}H_{24}O_6S_4$, Smp. 226–228°, *ca.* 10–15%. Aus Massen- und NMR.-Spektren musste auf eine dimeren und C_2 - oder S_2 -symmetrische Struktur geschlossen werden. Doch konnte das chromophore System mit dem intensiven Maximum bei 294 nm nicht mit einem bekannten verknüpft werden. Die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 2) ergab den unerwarteten Befund, dass der (2*Z*,4*E*,6*Z*)-2,3,6,7-Tetramethoxy-4,5-bis(methylthio)-2,4,6-octatrien-bis(thiosäure)-*S*-dimethylester (**5**) vorlag. Ähnliche Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und voller Substitution der *sp*²-C-Atome durch CH_3O - und CH_3S -Gruppen scheinen noch nicht bekannt zu sein³⁾.

Schema 1

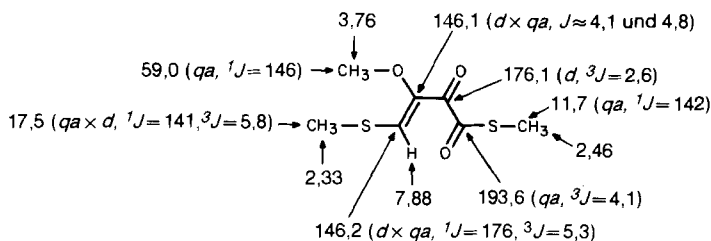


Der Thiosäureester **5** bildet sich auch, wenn **2** in dünner Schicht bei RT. stehen gelassen wird.

³⁾ Poly(organylthio)butadiene und verwandte Verbindungen, s. [6].

Eine weitere Reaktionsweise von **2** wurde bei Hydrolyseversuchen gefunden: kurzes Rühren einer verdünnten Lösung von **2** in Tetrahydrofuran mit dem gleichen Volumen an 5proz. wässriger Trifluoressigsäure lieferte eine dunkelgelbe Verbindung, Smp. 63–64°, von der wir zunächst, in Analogie zum entsprechenden Hydrolyseexperiment an **1** [1], annahmen, dass das Furenidon **7** (3-Methoxy-2,5-bis(methylthio)-3(2*H*)-furanon) vorliege. Unentkoppelte ¹³C-NMR.-Spektren (s. *Schema 2*) und die Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall (s. *Kap. 2*) zeigten jedoch, dass nicht nur eine Ringöffnung, sondern auch eine Oxydoreduktion eingetreten ist; denn es liegt (3*Z*)-3-Methoxy-4-(methylthio)-2-oxo-3-buten-thiosäure-S-methylester (**6a**) vor.

Schema 2. ¹H-, ¹³C-NMR.-Daten von **6a**



Durch Lithiierung von 2-Methylfuran und anschliessende Reaktion mit Dimethyldisulfid liess sich 5-Methyl-2-(methylthio)furan (**8**) in ca. 50proz. Ausbeute als hellgelbes Öl gewinnen. Es reagierte leicht mit Maleinsäureanhydrid und lieferte unter Eliminierung 6-Methyl-3-(methylthio)phthalsäureanhydrid (**9**), hellgelbe Kristalle, Smp. 218–220°, in einer Ausbeute von ca. 70%. Es absorbiert im UV. etwas längerwellig als **3** und fluoresziert in Lösung intensiv türkisblau mit einem Haupt-Emissionsmaximum bei 440 nm.

Analoge Cycloadditionen mit dem aus Furan leicht zugänglichen 2,5-bis(Methylthio)furan (**10**, s. *Exper. Teil*) haben noch zu keinen einheitlichen Verbindungen geführt.

Cycloadditionen von 2-(Alkylthio)furanen mit Maleinsäureanhydrid sind, wie wir erst nach Abschluss dieser Untersuchung festgestellt haben, bereits früher von russischen Autoren untersucht worden [7]. Die Eigenschaften des in jener Arbeit ebenfalls beschriebenen 6-Methyl-3-(methylthio)phthalsäureanhydrids stimmen mit denen von **9** gut überein.

2. Röntgenstrukturanalysen von **5 und **6a**⁴** (s. *Tab. 1*). – Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisautodiffraktometer im ω -scan Modus durchgeführt. Die Intensitäten der Referenzreflexe schwankten bei beiden Datensätzen unsystematisch maximal ca. 5% um ihre Mittelwerte. Die Intensitäten der übrigen Reflexe wurden den üblichen Korrekturen unterzogen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 4,6 \text{ cm}^{-1}$ für **5** und $4,9 \text{ cm}^{-1}$ für **6a**). Die Strukturaufklärungen durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [8]. Da im Verlaufe der Verfeinerung von **5** nur zwei Drittel der H-Atome mit einer Differenz-Fourierechnung lokalisiert werden konnten, wurden sie unter Berücksichtigung der Bindungsgeometrie berechnet und als starre Methylgruppen mit festen C,H-Bindungsabständen (0,96 Å), festen H–C–H-Bindungswinkeln (109,5°)

⁴) Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei *J. H. B.* angefordert werden.

und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor mitgeführt. Bei **6a** wurden alle H-Atome mit einer Differenz-Fourierrechnung lokalisiert und anschliessend mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren frei variiert. Die übrigen Atome wurden in beiden Strukturen anisotrop verfeinert. Beide Verfeinerungen wurden mit geblockter Matrix (ca. 100 Variablen/Block) bis zur vollständigen Konvergenz geführt.

 Tabelle 1. Kristalldaten der Verbindungen **5** und **6a**

	5	6a
Kristallisiert aus	CH ₂ Cl ₂	Pentan
Kristallfarbe	hellgelb	gelb
Kristallgrösse (ca.)	0,5 × 0,4 × 0,2 mm	0,5 × 0,15 × 0,1 mm
Kristalltemperatur (ca.)	22°	22°
Raumgruppe	P ₁	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten ^{a)}		
<i>a</i>	7,594 (1)	4,080 (1)
<i>b</i>	7,803 (1)	12,839 (4)
<i>c</i>	10,328 (1)	19,425 (5)
α	80,59 (1)	90
β	82,07 (1)	106,85 (3)
γ	61,03 (1)	90
<i>Z</i>	1	4
Röntgenstrahlung	MoK _α	MoK _α
2θ (max)	50°	60°
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1857	2844
Winkelbereich Δω	1°	0,8°
Messgeschwindigkeit	3–29,3°/Min.	2–29,3°/Min.
Zahl der Referenzreflexe	3	3
Intervall zwischen den Referenzreflexen	100	100
Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe	1638	2844
Kriterium dafür	I > 2,5σ (I)	–
R ^{b)}	0,048	0,059
R _w ^{c)}	0,065	0,044
Gewichtsschema	(σ ² (F) + 0,0006 F ²) ⁻¹	(σ ² (F) + 0,0002 F ²) ⁻¹

a) In Å und Grad, Standardabweichungen in Klammern. Zur Berechnung wurden bei **5** 25 automatisch zentrierte Reflexe einer asymmetrischen Einheit mit 35 < 2θ < 45° verwendet, bei **6a** 48 einer Hemisphäre mit 30 < |2θ| < 36°.

$$b) R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad c) R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w F_o^2}}$$

Die Orts- und Temperaturkoordinaten der C-, O- und S-Atome von **5** sind in *Tabelle 2*, von **6a** in *Tabelle 3* aufgeführt. Eine Molekelzeichnung mit dem Nummerungsschema der C-, O- und S-Atome ist für **5** in *Figur 1*, für **6a** in *Figur 2* wiedergegeben. Bindungslängen (ohne Korrektur für thermische Bewegung und ohne H-Atome findet man in den *Figuren 3* und *4*.

Tabelle 2. Koordinaten der C-, O- und S-Atome von **5**. Ortskoordinaten in Zellkantenbruchteilen mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle in Klammern. Temperaturfaktoren in \AA^2 gemäss $T = \exp [-2\pi(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$, Standardabweichungen unter $0,003 \text{\AA}^2$.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1m)	0,6282 (6)	0,0984 (5)	0,0669 (3)	0,100	0,074	0,059	-0,020	0,002	-0,056
S(1)	0,7544 (1)	0,2416 (1)	0,0729 (1)	0,053	0,060	0,045	-0,017	0,005	-0,028
O(1)	0,4478 (3)	0,3776 (3)	0,2492 (2)	0,061	0,099	0,052	-0,029	0,015	-0,057
C(1)	0,5989 (3)	0,3852 (4)	0,1996 (2)	0,041	0,053	0,030	-0,003	-0,001	-0,026
C(2)	0,6724 (3)	0,5135 (3)	0,2356 (2)	0,033	0,047	0,033	-0,001	0,001	-0,022
O(2)	0,8080 (3)	0,5390 (3)	0,1426 (2)	0,046	0,069	0,034	-0,003	0,007	-0,036
C(2m)	1,0037 (4)	0,4779 (5)	0,1850 (3)	0,047	0,096	0,055	-0,010	0,007	-0,044
C(3)	0,6090 (3)	0,6047 (3)	0,3456 (2)	0,034	0,038	0,037	-0,002	-0,001	-0,020
O(3)	0,6675 (3)	0,7419 (3)	0,3541 (2)	0,068	0,055	0,050	-0,009	0,010	-0,046
C(3m)	0,7134 (5)	0,7560 (4)	0,4808 (3)	0,072	0,067	0,066	-0,017	-0,003	-0,048
C(4)	0,4701 (3)	0,5782 (3)	0,4539 (2)	0,031	0,033	0,033	-0,008	0,001	-0,016
S(4)	0,2223 (1)	0,7763 (1)	0,4670 (1)	0,034	0,040	0,045	-0,004	0,001	-0,009
C(4m)	0,1784 (5)	0,8791 (5)	0,2986 (3)	0,062	0,068	0,054	0,008	-0,012	-0,001

Tabelle 3. Koordinaten der C-, O- und S-Atome von **6a** (wie Tabelle 2, jedoch Standardabweichungen der U_{ij} unter $0,002 \text{\AA}^2$)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1m)	0,4982 (7)	0,3460 (2)	0,48195 (9)	0,076	0,062	0,041	-0,009	0,009	-0,004
S(1)	0,2742 (1)	0,24475 (3)	0,42386 (2)	0,068	0,056	0,038	0,000	0,017	-0,010
C(1)	0,2993 (4)	0,2948 (1)	0,34179 (8)	0,052	0,042	0,036	0,003	0,007	-0,003
O(1)	0,4460 (4)	0,3736 (1)	0,33581 (6)	0,123	0,058	0,041	0,001	0,010	-0,041
C(2)	0,1159 (4)	0,2225 (1)	0,27915 (8)	0,046	0,042	0,039	0,003	0,007	-0,006
O(2)	-0,0200 (4)	0,1446 (1)	0,29427 (6)	0,083	0,059	0,048	0,003	0,016	-0,030
C(3)	0,1103 (4)	0,2464 (1)	0,20550 (7)	0,042	0,040	0,035	0,000	0,006	-0,000
O(3)	-0,0304 (3)	0,1724 (1)	0,15434 (6)	0,058	0,044	0,041	-0,005	-0,000	-0,004
C(3m)	0,1582 (6)	0,0766 (2)	0,16121 (11)	0,069	0,044	0,065	-0,010	0,016	-0,002
C(4)	0,2058 (4)	0,3374 (1)	0,18304 (8)	0,046	0,040	0,035	-0,000	0,012	0,001
S(4)	0,1718 (1)	0,35918 (3)	0,09402 (2)	0,070	0,047	0,037	0,001	0,020	0,000
C(4m)	0,3420 (7)	0,4890 (2)	0,09740 (12)	0,074	0,049	0,061	0,008	0,032	-0,001

Die im Kristall von **5** eingenommene Konformation besitzt ein Inversionszentrum zwischen C(4) und C(4'). Obwohl die Molekel ein durchkonjugiertes System von Doppelbindungen besitzt, ist sie nicht planar, wohl als Folge des hohen Substitutionsgrades. Die (Z)-Endioläthergruppen lassen aus sterischen Gründen, wie Modelle zeigen, keine coplanare Konformation zu. Während die Torsionswinkel um die Doppelbindungen maximal $ca. 10^\circ$ und die um die C(1), C(2)-Einfachbindung maximal $ca. 18^\circ$ von ihren planaren Werten (0° bzw. 180°) abweichen, ist der Torsionswinkel C(2)–C(3)–C(4)–C(4') = $78,4^\circ$ (C(4') bezeichnet hierbei das zu C(4) symmetrieäquivalente Atom). Eine Verdrehung um die C(3), C(4)-Bindung hat gegenüber der um die C(1), C(2)-Bindung den Vorteil, dass auch die Wechselwirkungen zwischen S(4) und O(3') vermindert werden. Aus der S_2 -Symmetrie folgt, dass die beiden Enon-Gruppen in parallelen Ebenen liegen.

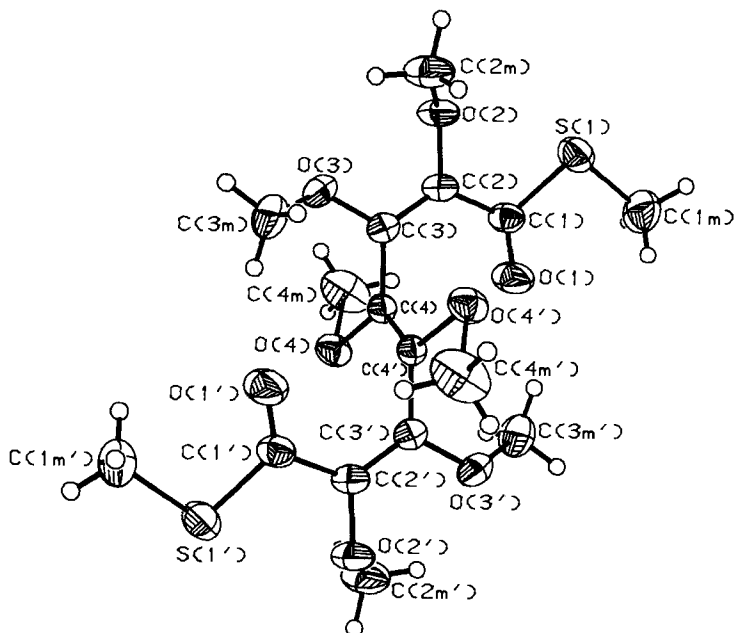


Fig. 1. Röntgen-Diagramm der Verbindung 5. Die C-, O- und S-Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt, während die H-Atome mit willkürlichem Radius gezeichnet wurden. Die apostrophierten C-, O- und S-Atome und deren H-Atome lassen sich aus den anderen durch Spiegelung am Inversionszentrum generieren.

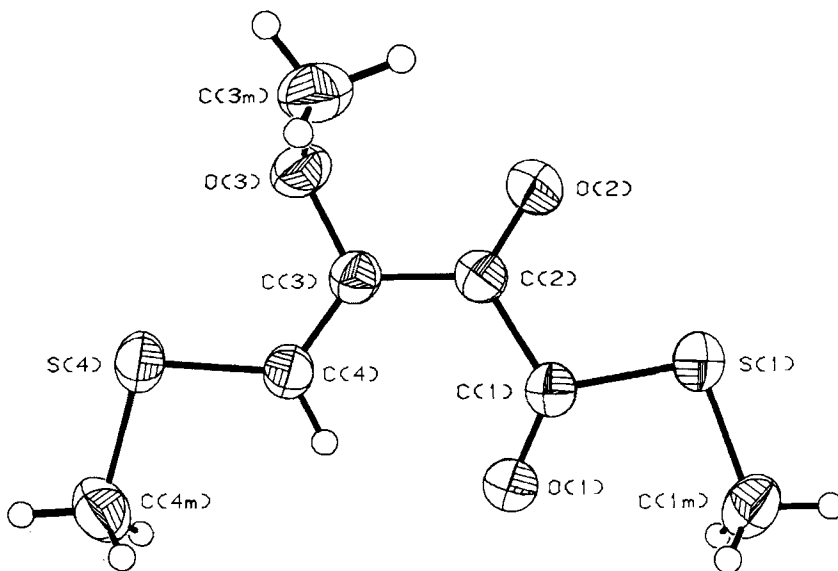


Fig. 2. Röntgen-Diagramm der Verbindung 6a. Die C-, O- und S-Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für die H-Atome wurden willkürliche Radien angewendet.

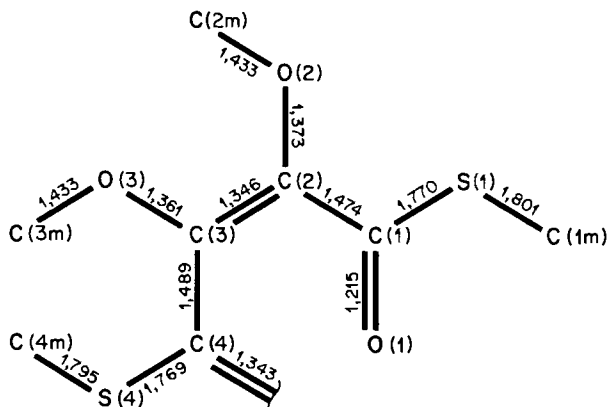


Fig. 3. Bindungslängen der Verbindung **5** (in Å, ohne Korrektur für thermische Bewegung, Standardabweichungen 0,002–0,005 Å)

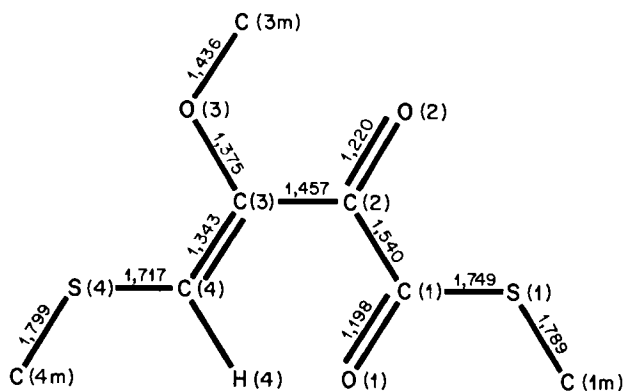


Fig. 4. Bindungslängen der Verbindung **6a** (in Å, ohne Korrektur für thermische Bewegung, Standardabweichungen 0,002 Å)

Abgesehen von der Methylgruppe an O(3) und einigen H-Atomen ist die Verbindung **6a** weitgehend, aber nicht völlig planar. Der Torsionswinkel C(1)–C(2)–C(3)–C(4) ist $-11,6^\circ$. Überraschend ist, dass die Molekel im Kristall Konformation **6a** und nicht **6b** einnimmt. Eine H-Brücke zwischen O(1) und H(4) halten wir für unwahrscheinlich. Der Abstand O(1)–H(4) ist 2,22 Å (C(4)–H(4) = 0,93 Å). O...H–O-Abstände sind bei vorliegender 6-Ring-Geometrie üblicherweise *ca.* 1,4–1,7 Å [9]. Selbst wenn man O...H–C-Brücken damit nicht ohne weiteres vergleichen kann, würden wir im Falle einer bindenden Wechselwirkung einen kürzeren Abstand erwarten. Diese Auffassung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass der Winkel C(4)–H(4)–O(1) nur *ca.* 127° beträgt.

Besonders O(1), aber auch O(2) und einige andere Atome zeigen in **6a** unerwartet grosse thermische Bewegung senkrecht zur Molekelebene. Ein Versuch, für O(1) zwei verschiedene Lagen anzunehmen, führte jedoch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. P. Rüedi für Aufnahmen und Interpretation von

unentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren und den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Verbrennungsanalysen und Spektren.

Experimenteller Teil

1. *3,4-Dimethoxy-2,5-bis(methylthio)furan* (**2**). Zu einer Lösung von 2,10 g **1** (16,4 mmol) [1] in 5,72 g (= 7,38 ml, 49,2 mmol) trockenem TMEDA wurden unter N_2 und Rühren 30 ml 15proz. BuLi-Lösung in Hexan (ca. 49,2 mmol) getropft. Nach Stehenlassen während 1 Std. bei RT. und anschliessendem Erhitzen unter Rückfluss (1 Std.) wurde auf 0° gekühlt. Zur hellbraunen Suspension wurden hierauf 4,64 g (= 4,35 ml, 49,2 mmol) Dimethyldisulfid langsam und unter Kühlung tropfenweise gegeben. Anschliessend wurde das Gemisch während 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, dann erneut gekühlt, mit etwas Wasser versetzt und mit 30 ml Äther verdünnt. Nach Ansäuern auf pH 5 mit eiskalter, verd. Phosphorsäure wurde die organische Phase abgetrennt, die Wasserphase erneut mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherphasen mit gesättigter NaCl-Lösung gründlich gewaschen, darauf über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 3,77 g gelbbraunes Öl, das bei 100%/0,05 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Ausbeute 2,89 g (79,9% bezogen auf **1**), hellgelbes Öl. – UV. (Hexan): 196 (3,93), 211 *S*, ca. 225 *S*, 273 (3,91). – IR. (CHCl_3): 3000*m*, 2930*m*, 2850*w*, 1605*w*, 1545*s*, 1390*s*, 1315*m*, 1245*m* br., 1145*m*, 1065*s* br., 1000*m*, 970*m*. – ^1H -NMR. (CDCl_3 , 90 MHz): 2,34 (*s*, $\text{H}_3\text{C-S}$); 3,97 (*s*, $\text{H}_3\text{C-O}$). – ^{13}C -NMR. (CDCl_3 , 25,2 MHz): 19,51 (*qa*, $\text{H}_3\text{C-S}$); 60,44 (*qa*, $\text{H}_3\text{C-O}$); 133,47 (*s*, C(2)); 144,30 (*s*, C(3)). Daten von **1** zum Vergleich: 58,16 (*qa*, $\text{CH}_3\text{-O}$); 123,46 (*d*, C(2)); 142,10 (*s*, C(3)).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2$ (220,30) Ber. C 43,62 H 5,49 S 29,10% Gef. C 43,44 H 5,26 S 28,94%

2. *5-Methyl-2-(methylthio)furan* (**8**). Analog zu *Kap. 1* wurden 3 g 2-Methylfuran (36,5 mmol) mit 22,25 ml 15proz. BuLi-Lösung in Hexan (36,5 mmol), 4,24 g TMEDA (36,5 mmol) und 3,44 g Dimethyldisulfid (36,5 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 2,5 g (53%) leicht bewegliches, hellgelbes Öl, Sdp. 80°/50 Torr (Kugelrohr). – UV. (Hexan): 225 (3,78), 251 (3,76). – IR. (CCl_4): 2930*s*, 1597*m*, 1503*m*, 1449*m*, 1220*m*, 1195*m*, 1115*ss* br., 1020*s*, 653*m*. – ^1H -NMR. (CDCl_3 , 90 MHz): 2,29 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}$); 2,35 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-S}$); 5,95 (*m*, 1 H, H-C(4)); 6,32 (*d*, 1 H, H-C(3)).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$ (128,19) Ber. C 56,22 H 6,29% Gef. C 56,09 H 6,28%

3. *2,5-bis(methylthio)furan* (**10**). Aus 3 g Furan (44,1 mmol) wurden mit 53,8 ml 15proz. BuLi-Lösung (88,2 mmol), 10,25 g TMEDA (88,2 mmol) und 8,3 g Dimethyldisulfid (88,2 mmol) analog zu *Kap. 1* 1,6 g **10** (22,6%), Sdp. ca. 80°/12 Torr (Kugelrohr) erhalten. – UV. (Hexan): 224 (3,74), 271 (3,99). – IR. (CHCl_3): 3000*s*, 2930*s*, 1550*m*, 1460*s*, 1435*s*, 1424*s*, 1315*s*, 1185*m-s*, 1080*s* br., 1010*ss*, 976*ss*, 937*ss*. – ^1H -NMR. (CCl_4 , 90 MHz): 2,41 (*s*, 6 H, 2 $\text{H}_3\text{C-S}$); 6,34 (*s*, 2 H, H-C(3) und H-C(4)).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}_2$ (160,25) Ber. C 44,97 H 5,03% Gef. C 45,02 H 4,99%

4. *3-Hydroxy-4,5-dimethoxy-6-(methylthio)phthalsäureanhydrid* (**3**). Eine Mischung von 400 mg (1,82 mmol) **2** und 360 mg Maleinsäureanhydrid (3,67 mmol) wurde über Nacht im verschlossenen Gefäss verrührt. Der festgewordene Ansatz wurde anschliessend mit wenig CH_2Cl_2 digeriert (Abtrennung vom 38 mg schwerlöslichen Maleinsäureanhydrid). Das Filtrat wurde an 50 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Insgesamt wurden 10 Fraktionen (UV.-Kontrolle) aufgefangen: Fr. 1 (unpolar): 37 mg bräunlichgelbes Öl; Fr. 2: 47 mg bräunlichgelbe Kristalle; Fr. 3: 190 mg dunkelgelbe Kristalle; Fr. 4: 20 mg gelbe Kristalle mit starker Fluoreszenz bei 365 nm; Fr. 5: 12 mg hellgelbe Kristalle; Fr. 6: 65 mg gelbe Kristalle; Fr. 7: 24 mg gelbes Öl mit Kristallen; Fr. 8: 95 mg gelbe Kristalle mit Öl; Fr. 9: 29 mg hellgelbe Kristalle; Fr. 10: 75 mg hellgelbe Kristalle mit starker Fluoreszenz bei 365 nm. Aus Fraktionen 5 und 6 wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 50 mg **5** erhalten (s. *Kap. 6*). Aus Fraktion 10 resultierten durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan und Sublimation bei 150–160°/0,01 Torr 75 mg (15,2%) **3**, hellgelbe Kristalle, Smp. 174–180° (Zers. und Sublimation). – UV. (Äther): 238 (4,35), 274 (4,00), 375 (3,56). – IR. (KBr): 3415*m* br., 1834*s*, 1770*ss*, 1426*m*, 1376*m*, 1250*s*, 988*m*, 906*m*, 750*m*. – ^1H -NMR. (CDCl_3): 2,53 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-S}$); 3,99 und 4,05 (je *s*, je 3 H, $2\text{H}_3\text{C-O}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ (270,26) Ber. C 48,89 H 3,73 S 11,86% Gef. C 49,17 H 3,93 S 11,70%

5. *4-Hydroxy-5-methoxy-3,6-bis(methylthio)phthalsäureanhydrid* (**4**). Zu einer Lösung von 600 mg Maleinsäureanhydrid in 20 ml trockenem Benzol wurde unter Schutzgas eine solche von 600 mg 3,4-Dimethoxyfuran (2,73 mmol) in 10 ml Benzol langsam und unter Rühren getropft. Hierauf wurde während 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, dann nochmals eine Lösung von 600 mg Maleinsäureanhydrid in 30 ml Benzol zugegeben und die Mischung 72 Std. weitererhitzt. Nach Abkühlen wurde die klare, gelbbraune Lösung eingedampft und der Rückstand an 4 × 30 cm Kieselgel (*Merck* 7744 nach *Stahl*) mit CH_2Cl_2

unter N_2 -Überdruck chromatographiert. Es wurden acht Fraktionen anhand der UV-Fluoreszenz aufgefangen. Fr. 1: 20 mg hellgelbes Öl; Fr. 2: 200 mg gelbes Öl mit Kristallen; Fr. 3: 142 mg gelbes Öl mit Kristallen; Fr. 4: 37 mg dunkelgelbes Öl mit Kristallen, starke Fluoreszenz im langwelligen UV.; Fr. 5: 41 mg gelbes Öl; Fr. 6: 20 mg farbloses Öl; Fr. 7: 20 mg farbloses Öl; Fr. 8: 244 mg gelbe Kristalle mit starker Fluoreszenz im langwelligen UV. Fraktionen 1–3 enthielten viel Maleinsäureanhydrid und das Dimere **5**; Fraktionen 5–7 wurden nicht aufgearbeitet; aus Fraktion 8 wurden nach Umkristallisation aus $CHCl_3$ 194 mg reines **3** erhalten. Fraktion 4 wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert; 15 mg feine, gelbe Nadeln, Smp. 123,1–125,5°. – UV. (Äther): 268 (4,09), 354 (3,71), 385 (3,68). – IR. (KBr): 3290 m -s br., 2930 m , 1840 ss , 1770 ss , 1605 m , 1575 s , 1450 s , 1410 ss , 1345 ss , 1320 m , 1240 s , 1175 ss , 1095 s , 1005 s , 955 s , 910 ss , 820 m , 775 m , 755 s , 740 m , 675 m , 660 s , 635 m . – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 2,50 und 2,55 (je s , je 3 H, 2 H_3C-S); 4,04 (s , 3 H, H_3C-O); ca. 7,9 (1 H, OH).

$C_{11}H_{10}O_5S_2$ (286,32) Ber. C 46,14 H 3,52 S 22,40% Gef. C 45,95 H 3,60 S 22,77%

6. (2Z, 4E, 6Z)-2,3,6,7-Tetramethoxy-4,5-bis(methylthio)-2,4,6-octatrien-bis(thiosäure)-S,S-dimethylester (**5**). In dünner Schicht wurden auf einem Uhrglas bei RT. und während 2½ Tagen 200 mg **2** stehen gelassen. Das gebildete hellgelbe kristalline Dimer wurde durch Digerieren mit einigen Tropfen kalten Äthers von anhaftendem Öl befreit und darauf aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert. Ausbeute 50 mg (25%), hellgelbe rhombische Plättchen, Smp. 226–228°. – UV. (Äther): 205 (3,99), 294 (4,41). – IR. (KBr): 2925 s , 1670 s , 1595 s , 1454 s , 1429 s , 1242 ss , 1124 ss , 997 s , 976 m -s, 845 s , 800 s , 753 s , 679 m . – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 90 MHz): 2,14 und 2,20 (je s , je 3 H, 2 H_3C-S); 3,87 und 4,02 (je s , je 3 H). – ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): 11,12 und 14,72 (je qa , je 2 CH_3S); 57,34 und 61,57 (je qa , je 2 CH_3O); 130,40 (s , sp^2-C-S); 140,02 und 145,19 (je s , sp^2-C-O); 189,38 (s , $C=O$).

$C_{16}H_{24}O_6S_4$ (440,60) Ber. C 43,62 H 5,49 S 29,11% Gef. C 43,40 H 5,70 S 29,21%

7. 3-Methoxy-4-(methylthio)-2-oxo-4-butenthiosäure-S-methylester (**6a**). Die Lösung von 100 mg **2** (0,454 mmol) in 20 ml THF wurde 5 Min. mit 20 ml 5proz. wässriger Trifluoressigsäure geschüttelt. Rasches Eindampfen i. V. und Destillation des Rückstandes (Sdp. 70–90°/0,05 Torr, Kugelrohr) ergab ein gelbes Öl, das aus Äther/Petroläther bei –20° kristallisiert wurde. Ausbeute 24 mg feine, gelbe Nadeln, Smp. 59–63°. Die Mutterlaugen wurden an Kieselgel chromatographiert und gaben weitere 22 mg Kristalle, Smp. 63–64°. – UV. (Äther): 242 (3,67), 346 (4,11). – IR. (KBr): 2940 m , 2923 m , 1680 ss , 1635 ss br., 1553 ss , 1433 s , 1330 s , 1341 s , 1090 ss , 1009 s , 968 m , 879 m , 825 ss br. – NMR.-Spektren s. *Schema 2*.

$C_7H_{10}O_3S_2$ (206,28) Ber. C 41,45 H 4,87 S 31,08% Gef. C 41,38 H 4,90 S 31,30%

8. 6-Methyl-3-(methylthio)phthalsäureanhydrid (**9**). Die Lösung von 1,32 g **8** (10,3 mmol) und 1,50 g Maleinsäureanhydrid in 50 ml Benzol wurde unter N_2 41 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 0,5 g Maleinsäureanhydrid wurde weitere 95 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen i. V. und Chromatographie des Rückstandes mit CH_2Cl_2 an 140 g Kieselgel (*Merck* nach *Stahl*) wurde die stark UV-aktive Zone isoliert. Aus Essigester (unter Druck) 1,47 g (69%) hellgelbe flache Nadeln, Smp. 218–220°. (Nach [7]: zitronengelbe Kristalle, Smp. 217,5–218,5°; Ausbeute 74%). – UV. ($CHCl_3$): 257 (4,19), 283 (4,07), 381 (3,62). – IR. (CH_2Cl_2): 1841 m , 1740 ss , 1475 m , 1213 s , 1169 w , 1132 w , 909 s , 864 m , 825 w . – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 200 MHz): 2,583 (s , 3 H, H_3C-S); 2,663 (s , 3 H, H_3C-C); 7,55 und 7,46 (*AB*-System, J_{AB} = 8,1, 2 H).

$C_{10}H_8O_3S$ (208,23) Ber. C 57,68 H 3,87 S 15,40% Gef. C 57,63 H 3,63 S 15,01%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. X. Iten, A. A. Hofmann & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61**, 430 (1978).
- [2] P. X. Iten & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1134 (1978).
- [3] P. X. Iten, A. A. Hofmann & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2202 (1979).
- [4] A. A. Hofmann, I. Wyrsch-Walraf, P. X. Iten & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2211 (1979).
- [5] A. Schönberg, A. Stephenson, H. Kaltschmitt, E. Petersen & H. Schulten, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **66**, 237 (1933).
- [6] A. Roedig & G. Zaby, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1614; *ibidem* *Chem. Ber.* **113**, 3342 (1980).
- [7] Ya. L. Danyushevskii, M. A. Marakatkina & Ya. L. Gol'dfarb, *Zh. Org. Khim.* **4**, 474 (1968).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL, an integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data, Revision 2.5. (1980).
- [9] J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1122 (1977).