

50. 1,4-Dithiafulvene aus der Umsetzung von 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit Acetylenclenderivaten¹⁾

von Christjohannes Jenny²⁾ und Heinz Heimgartner*

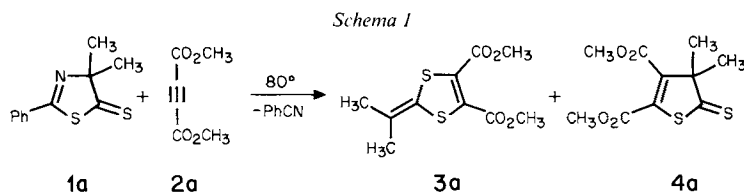
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(20.I.86)

1,4-Dithiafulvenes, Products of the Reaction of 4,4-Disubstituted 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thiones and Acetylenic Compounds

On heating in toluene, 4,4-disubstituted 1,3-thiazol-5(4*H*)-thiones **1** and acetylenecarboxylates or acetylenecarbonitriles **2** undergo a cyclosubstitution reaction to yield 2-methylidene-1,3-dithiol derivatives **3** (1,4-dithiafulvenes) and a nitrile. Further heating of **3a** and **3b** in the presence of excess **2a** leads to the isomeric 2,3-dihydrothiophene-2-thiones **4a** and **4b**, respectively. The benzodithiafulvene **14** has been formed in a similar reaction from **1a** and *in situ* generated benzyne.

1. Einleitung. – Vor einiger Zeit haben wir in einer vorläufigen Mitteilung über einige Ergebnisse der Reaktion von 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit Acetylendicarbonsäure-estern **2** berichtet [1] (vgl. auch [2]). So setzen sich z. B. **1a** und **2a** bei 80° zum 1,4-Dithiafulven-diester (= 2-Isopropyliden-1,3-dithiol-diester) **3a** und dem 4,5-Dihydro-5-thioxothiophen-diester **4a** um (*Schema 1*), die in 78 bzw. 2% Ausbeute isoliert wurden. Das Auftreten von Benzonitril als drittes Produkt ist mittels GC nachgewiesen worden.



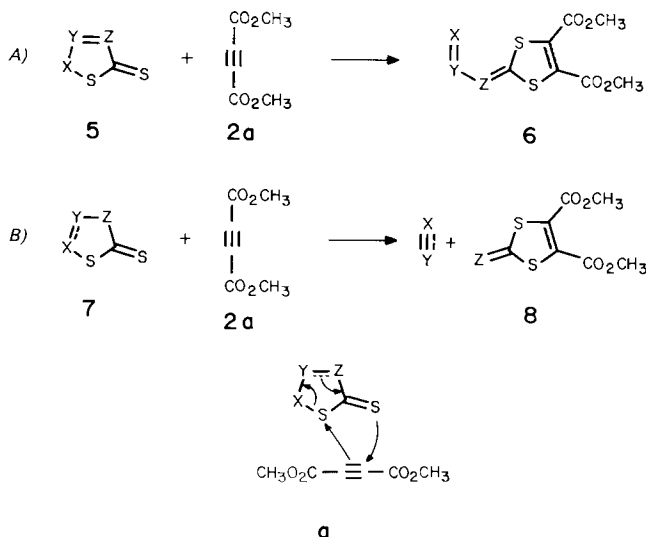
In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel fassten Drozd und Zefirov [3] die bis anhin bekannten Umsetzungen dieses Typs zusammen (*Schema 2*). Dabei betrachten sie die *Reaktionstypen A* und *B* als konzertierte, pericyclische Reaktionen, nämlich als sogenannte 'isodesmische, sigmatrope 8-Zentren Cycloaddition' (**5**→**6**) bzw. als 'isodesmische 8-Zentren Cyclodismutation' (**7**→**8**)³⁾. Für beide Reaktionen wird im Prinzip der gleiche Mechanismus postuliert (s. **a**): während im Fall *B*, mit einer *Y,Z*-Einfachbindung in **7**, eine Fragmentierung des ursprünglichen Heterocyclus eintritt, erleidet im Fall *A*, mit

¹⁾ Vorläufige Mitteilung s. [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von Ch. J.

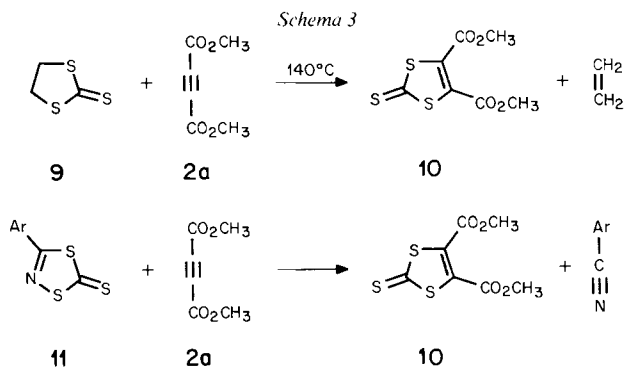
³⁾ In [1] sind für die beiden *Reaktionstypen A* und *B* ionische Mechanismen mit einem Zwitterion als Zwischenprodukt formuliert worden.

Schema 2



einer Y,Z-Doppelbindung in **5**, der Heterocyclus zwar eine Ringöffnung, die Atome X,Y und Z bleiben aber als Seitenkette mit dem neu gebildeten Ring verknüpft.

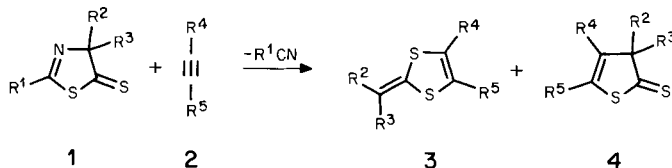
Für den *Reaktionstyp A* sind viele Beispiele bekannt, die in [2] ausführlich diskutiert werden (vgl. auch [4] [5]). Umsetzungen vom Typ *B* treten dagegen viel seltener auf. Unseres Wissens sind die ersten dieser Reaktionen von *Easton* und *Leaver* [6] [7] und von *Noël* und *Vialle* [8] beschrieben worden (*Schema 3*): Die Umsetzung des 1,3-Dithiolan-2-thions **9** mit **2a** bei 140° lieferte in quantitativer Ausbeute 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (**10**) und Ethylen [6]. Analoge Reaktionen von **9** sind auch mit Propiolsäureestern und Benzyn beobachtet worden [9], während Diphenylacetylen (Tolan) erst nach photochemischer Anregung [10] mit **9** reagiert. Für die ebenfalls zu **10** führende Cyclosubstitution der 2*H*-1,3,4-Dithiazol-2-thione **11** und **2a** sind in [8] keine experimentellen Daten angegeben. Diese Reaktion, die von *Behringer* und Mitarbeitern nicht reproduziert werden konnte [11], ist kürzlich von *Paton* und Mitarbeitern erneut beschrieben worden [12]. Bei 135° ist die Reaktion innerhalb von 10 min beendet; **10** wird



in 85% Ausbeute, das Arennitril quantitativ gebildet. In analoger Weise reagiert **11** mit der C,N-Dreifachbindung von Cyanameisensäure-ethylester zu 2-Thioxo-2*H*-1,3,4-dithiazol-5-carbonsäure-ethylester [12].

2. Reaktion von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit Acetylderivaten. – Die Thermolyse der 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1a-g** [13] und der elektronenarmen Acetylderivate in Toluol wurde im Bombenrohr bei Temperaturen von 80–300° durchgeführt. Die Ergebnisse sind in *Tab. 1* zusammengestellt. Als Hauptprodukt wurde in der Regel ein 1,4-Dithiafulven vom Typ **3** isoliert. Bei der Reaktion des 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thions **1d** (R¹, R² = Ph, R³ = CH₃) mit Propiolsäure-ethylester (**2b**) bildete sich ein (1:1)-Gemisch von (*Z*)-**3f** und (*E*)-**3f** (*Schema 4*). In den Beispielen mit **1a** und **1d-g** wurde die

Tab. 1. Reaktion von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit Acetylderivaten **2**



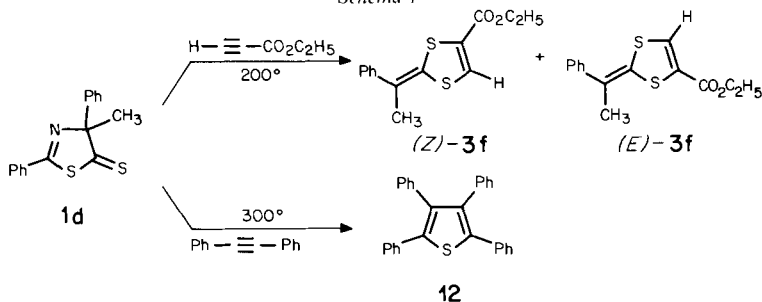
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Reaktions- temp.	Reaktions- zeit	Produkte (Ausbeute [%] ^a)		
1a	Ph	CH ₃	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	80°	10 h	3a (78)	4a (2)	1a (15)
	Ph	CH ₃	CH ₃	2b CO ₂ C ₂ H ₅	H	145°	14 h	3b (20)	4b (45)	1a (26)
	Ph	CH ₃	CH ₃	2c CO ₂ C ₂ H ₅	Ph	200°	14 h	3c (19)	–	1a (67)
	Ph	CH ₃	CH ₃	2d CN	CN	100°	8 h	3d (34)	–	1a (63)
1b	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	60°	14 h	3a (80)	–	1b (15)
1c	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	60°	14 h	3a (80)	–	1c (15)
1d	Ph	Ph	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	100°	10 h	3e (95)	–	–
	Ph	Ph	CH ₃	2b CO ₂ C ₂ H ₅	H	200°	4 h	3f (53) ^b	–	1d ^c
1e	Ph	Ph	Ph	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	110°	4 h	3g (79)	–	1e (14)
	Ph	Ph	Ph	2b CO ₂ C ₂ H ₅	H	180°	14 h	3h (79)	–	1e ^c
	Ph	Ph	Ph	2d CN	CN	100°	8 h	3i (76)	–	1e ^c
1f	Ph	CH ₂ =CH	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	100°	3 h	3k (54)	–	1f (12)
1g	Ph	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	2a CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	140°	2 h	3l (50)	–	1g ^c

^a) Ausbeute an isoliertem Material.

^b) (1:1)-Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren.

^c) Menge nicht bestimmt.

Schema 4



Bildung von Benzonitril im GC nachgewiesen. Überraschenderweise zeigte bei der Reaktion mit **2a** weder die Anwesenheit eines Elektronenakzeptors ($p\text{-NO}_2$) noch diejenige eines Donators ($p\text{-CH}_3\text{O}$) im abzuspaltenden Benzonitril einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch die Substituenten R^2 und R^3 beeinflussten die Reaktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich. Dagegen war ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit von der Substitution des eingesetzten Acetylen zu erkennen: Diester und Dinitril (**2a** bzw. **2d**) sind reaktiver als die Monoester; von den letzteren erfordert der Phenylpropionssäure-ester **2c** höhere Reaktionstemperaturen als der Propionssäure-ester **2b**.

Einen Sonderfall stellt die Umsetzung von **1a** oder **1b** mit Diphenylacetylen (Tolan) dar. Erst bei Temperaturen um 300° trat eine Reaktion ein. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte als einziges Produkt Tetraphenylthiophen (**12**, *Schema 4*) in ca. 70% Ausbeute isoliert werden. Der Bildungsmechanismus dieses Produktes ist noch unklar, doch ist **12** als Endprodukt von Reaktionen verschiedenster Schwefelverbindungen mit Diphenylacetylen bekannt (vgl. z. B. [14]).

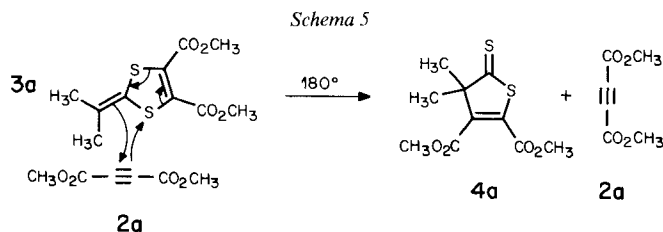
Tab. 2. Abhängigkeit des Verhältnisses 3/4 von der Reaktionstemperatur

	Reaktionstemp.	Reaktionszeit	Produkte (Ausbeute [%] ^{a)})			
1a + 2a	75°	10 h	3a	(74)	4a	(–)
	80°	10 h		(78)		(2)
	150°	1 h		(40)		(40)
	167°	1,5 h		(25)		(52)
	180°	4 h		(–)		(80)
1a + 2b	145°	14 h	3b	(20)	4b	(45)
	160°	16 h		(10)		(67)

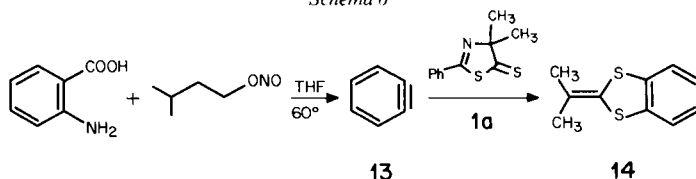
^{a)} Ausbeute an isolierten Produkten bezogen auf eingesetztes **1a**.

Spezielle Beachtung verdienen die Umsetzungen von **1a** mit **2a** und **2b**. In diesen Fällen wurde als zweites Produkt jeweils ein 2,3-Dihydrothiophen-2-thion vom Typ **4** gebildet (*Tab. 1* und *2*). Wie die Ergebnisse in *Tab. 2* zeigen, nahm die Ausbeute an **4** bei höheren Reaktionstemperaturen zu. Kontrollexperimente zeigten, dass **3a** und **3b** bei 180° in Toluol stabil sind. Erhitzen von **3a** in Gegenwart von 0,1 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) in Toluol auf 180° lieferte dagegen **4a** in guten Ausbeuten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bildete sich aus **4a** sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von **2a** kein **3a**. Damit ist erwiesen, dass es sich bei **4** jeweils um ein Folgeprodukt von **3** handelt, für dessen Bildung der in *Schema 5* formulierte Reaktionsmechanismus zutreffen dürfte.

Neben den elektronenarmen Acetylenen reagiert auch Benzyn (**13**) als stark gespanntes Acetylen mit **1a**. Die Behandlung einer Lösung von **1a** und Anthranilsäure in THF mit

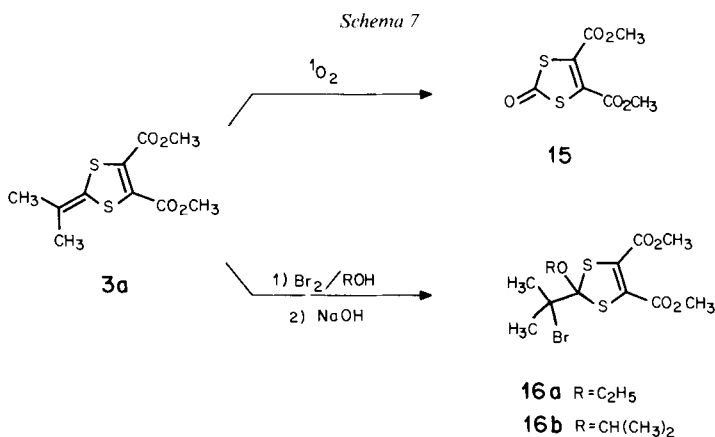


Schema 6



Isopentylnitrit bei 60° lieferte in 45% Ausbeute das Benzodithiafulven **14** (Schema 6). Für die Bildung von **14** ist in Analogie zu den bisher beschriebenen Reaktionen eine Cyclosubstitution des Benzyns mit der Dithiolacton-Gruppe von **1a** wahrscheinlich.

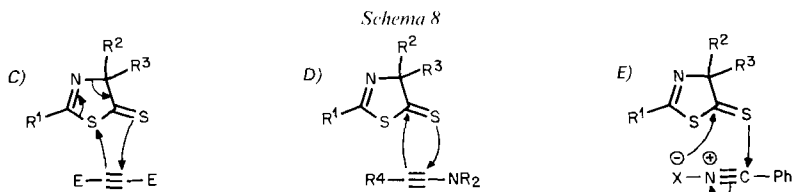
3. Umsetzungen des 1,4-Dithiafulvens 3a. – Neben der im Kap. 2 beschriebenen Isomerisierung zu **4a** sind einige weitere Umsetzungen mit **3a** versucht worden. Zwei dieser Reaktionen sind im Schema 7 wiedergegeben. Die Umsetzung von **3a** in MeOH/Aceton mit Singulett-Sauerstoff (vgl. z. B. [15]) lieferte in 75% Ausbeute das bekannte



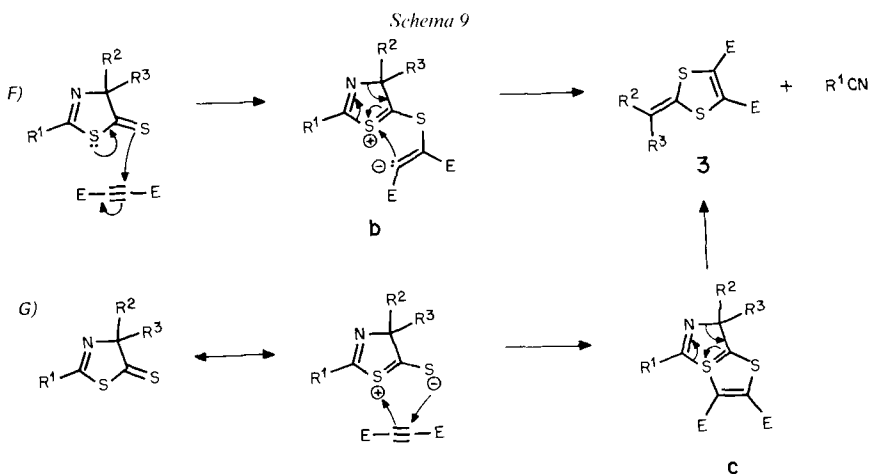
1,3-Dithiol-2-on **15** [16]. Die Behandlung von **3a** in CHCl₃/EtOH mit Br₂ führte in mässigen Ausbeuten (50–60%) zum Addukt **16a**, das durch Abfangen eines intermediär gebildeten Bromonium-ions bzw. des entsprechenden Carbenium-ions mit Alkohol entstanden sein muss. Wurde statt EtOH *i*-PrOH verwendet, fiel **16b** in 25% Ausbeute an, während mit *t*-BuOH keine Reaktion beobachtet wurde. Beide Additionsprodukte erwiesen sich als recht instabil: Schon beim Stehen in CHCl₃ bei RT. trat innerhalb von 3 h weitgehende Zersetzung ein, wobei als Hauptprodukt wiederum **3a** nachgewiesen wurde.

4. Diskussion. – Die in Kap. 2 beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione des Typs **1** mit elektronenarmen Acetylenen eine [3 + 2]-Cyclosubstitution eingehen, wobei die Dithiolacton-Gruppe als 3-Zentrensystem an der Reaktion teilnimmt (Schema 8, C). Im Gegensatz dazu fungiert die C,S-Doppelbindung von **1** bei den schon früher publizierten [2 + 2]-Cycloadditionen mit Inaminen [17a] und den [2 + 3]-Cycloadditionen mit Nitrilium-betainen [17b] als 2-Zentrensystem (Schema 8, D bzw. E).

Wie in der Einleitung erwähnt, sind einige thermische [3 + 2]-Cyclosubstitutionen zwischen Heterocyclen mit Thiocarbonyl-Gruppen und Acetylderivaten bekannt (vgl.



[2] [3]), während mit Olefinen offenbar nur nach photochemischer Anregung eine entsprechende Reaktion eintritt (vgl. [10] [18] und in [3] zit. Lit.). Für die Bildung der 1,4-Dithiafulvene **3** sind in Analogie zu den in [2] [3] erwähnten Reaktionen drei verschiedene Reaktionsmechanismen in Betracht zu ziehen: 1) Die Addition des Acetylen erfolgt konzertiert mit der Abspaltung des Nitrils (*Schema 8, C*). Für diesen einer pericyclischen Reaktion entsprechenden Mechanismus (sigmatrope Cyclosubstitution) wurde der Begriff 'isodesmische Cycloaddition' vorgeschlagen (vgl. [3] [7]). Schwer vereinbar mit diesem einstufigen Mechanismus ist der Befund, wonach eine Variation von R^1 (C_6H_5 , $p\text{-NO}_2\text{-C}_6H_4$ bzw. $p\text{-CH}_3O\text{-C}_6H_4$) zu keiner signifikanten Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.



2) Als Alternative zu *C* ist in *Schema 9* unter *F* ein zweistufiger Mechanismus postuliert [1], der *via* das Zwitterion **b**, welches im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet werden müsste, führt. Die Abspaltung des Nitrils und der Ringschluss zum 1,4-Dithiafulven **3** würde in diesem Falle erst im zweiten Reaktionsschritt erfolgen.

3) Der Reaktionsmechanismus *G* ist als Cycloaddition/Cycloelimination zu bezeichnen. Dabei müsste das Thiazol-5(4*H*)-thion mit dem Acetylen *via* eine 1,3-dipolare Cycloaddition das bicyclische Zwischenprodukt **c** bilden, welches dann eine Cycloelimination zu **3** und dem Nitril eingehen sollte. Zwischenstufen vom Typ **c** mit 'hypervalentem Schwefel', sind bekannt (vgl. z. B. die in [3] [5] zit. Lit.) und mehrfach als Zwischenprodukte bei Umsetzungen von Heterocyclen mit Thiocarbonylgruppen und Acetylenen postuliert worden (z. B. [12] [19–22]; vgl. auch [23] [24]).

Es ist überraschend, dass bisher mit keinem elektronenarmen Olefin eine analoge sigmatrope Cyclosubstitution realisiert werden konnte, wie sie mit Acetylenen beobach-

tet worden sind. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund bietet einzig der Reaktionsmechanismus *G* an: Beim neugebildeten Heterocyclus des Zwischenproduktes *c* handelt es sich um eine aromatische Struktur, was im analogen Zwischenprodukt der Reaktion mit einem Olefin nicht der Fall ist.

Wir danken Herrn *H. Frohofer* für IR-Spektren und Elementaranalysen, Frau Dr. *A. Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren und Dr. *R. W. Kunz* für ^{13}C -NMR-Spektren, sowie Herrn Dr. *D. Obrecht* für Vorversuche und viele Diskussionen. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und von der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel*, unterstützt. *Ch. J.* dankt dem *Stipendienfonds der Schweizerischen Chemischen Industrie* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [13]. Die Bildung der Produkte **3a** und **3e** bei der Umsetzung von **1a** bzw. **1d** mit **2a** ist erstmals in [1] erwähnt worden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione 1 mit Acetylenen. Eine Lsg. von ca. 0,5 mmol **1** und 0,6 mmol Acetylderivat **2** in 2 ml Toluol in einer Glasbombe wurde mit flüssigem N_2 ausgefroren, die Bombe bei 18 Torr zugeschmolzen und im Bombenofen auf die angegebene Temp. erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan/ Et_2O chromatographiert.

1. Umsetzungen der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione 1 mit Acetylenen 2. – 1.1. *2-Isopropyliden-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (3a)* und *4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-thioxothiophen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (4a)*. Im Bombenrohr wurden 3,1 g (14 mmol) 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1a**) [25] und 2,4 g (16,9 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) 10 h auf 75° erhitzt. Nach Chromatographie (Pentan/ Et_2O 30:1) wurden neben 730 mg (23%) **1a** als Hauptprodukt 2,7 g (74%) **3a** als rote Kristalle vom Schmp. $58\text{--}60^\circ$ isoliert. UV: 405 (320), 330 (sh, 170), 242 (2700); min. 292 (30). IR: 2955w, 2900w, 2840w, 1730s, 1720s, 1705s, 1620m, 1575m, 1440m, 1370w, 1195w, 1135w, 1098m, 1040s, 925w, 770w, 762w, 755w, 700m. $^1\text{H-NMR}$: 3,77 (s, 2 CH_3O); 1,67 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 160,3 (2 COOCH_3); 130,7, 120,0 (C(2), C(4), C(5)); 119,1 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$); 53,0 (2 COOCH_3); 22,7 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$). MS: 260 (91, M^+), 259 (31), 247 (10), 246 (12), 245 (100), 229 (11), 86 (21), 85 (49), 71 (43), 59 (18), 45 (20), 41 (13). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (260,33): C 46,14, H 4,65, S 24,63; gef.: C 45,89, H 4,89, S 24,41.

Nach 4 h bei 180° und Chromatographie mit Pentan/ Et_2O 5:1 wurden aus 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 160 mg (1,13 mmol) **2a** 95 mg (80%) **4a** als oranges Öl vom Sdp. $100^\circ/0,1$ Torr erhalten. UV: 346 (10100), 280 (3550), 228 (4900); min. 306 (1400), 254 (1600). IR: 2980w, 2960m, 2930w, 1730s, 1620m, 1605w, 1452m, 1435s, 1380w, 1358w, 1135s, 1088m, 1030s, 1000m, 930w, 870w. $^1\text{H-NMR}$: 3,90, 3,85 (2s, 2 CH_3O); 1,48 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$). $^{13}\text{C-NMR}$: 243,0 (C(5)); 163,5, 160,4 (2 COOCH_3); 147,6, 131,6 (C(2), C(3)); 70,6 (C(4)); 53,1, 52,7 (2 COOCH_3); 28,3 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$). MS: 260 (100, M^+), 229 (44), 228 (17), 227 (18), 213 (18), 201 (61), 196 (10), 195 (51), 185 (40), 173 (18), 171 (12), 170 (22), 169 (40), 157 (12), 142 (20), 116 (13), 113 (10), 112 (14), 111 (91), 85 (25), 83 (32), 82 (11), 75 (11), 73 (10), 71 (17), 69 (12), 67 (16), 59 (85), 53 (12), 52 (11), 45 (16), 43 (11), 41 (24). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (260,33): C 46,14, H 4,65, S 24,63; gef.: C 46,05, H 4,53, S 24,41.

1.2. *2-Isopropyliden-1,3-dithiol-4-carbonsäure-ethylester (3b)* und *4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-thioxothiophen-3-carbonsäure-ethylester (4b)*. Aus 50 mg (0,23 mmol) **1a** und 27 mg (0,27 mmol) Propiolsäure-ethylester (**2b**) wurden nach 14 h bei 145° 13 mg (26%) **1a** und ein Gemisch von **3b** und **4b** erhalten. Erneute Chromatographie (Pentan/ Et_2O 50:1) ergab 10 mg (20%) **3b** und 22 mg (45%) **4b**. **3b**: Rötliches Öl. UV: 388 (310), 316 (190), 296 (180), 254 (3100); min. 342 (170), 300 (170), 288 (170). IR: 2985m, 2940w, 2910w, 2850w, 1705s (br.), 1620w, 1552m, 1462w, 1445w, 1368m, 1095w, 1060m, 1010w, 957w, 880w, 843w. $^1\text{H-NMR}$: 7,18 (s, H-C(5)); 4,22 (q, $J = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,67 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$); 1,27 (t, $J = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 159,7 (COOEt); 131,2 (C(5)); 127,0, 124,1 (C(2), C(4)); 117,9 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$); 61,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 23,4, 22,9 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$); 14,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$). MS: 216 (71, M^+), 201 (15), 188 (33), 187 (29), 173 (100), 86 (14), 85 (21), 71 (28), 45 (31), 43 (63), 42 (11), 41 (21).

Aus 150 mg (0,68 mmol) **1a** und 80 mg (0,8 mmol) **2b** wurden nach 16 h bei 160° und Chromatographie mit Pentan/ Et_2O 50:1 15 mg (10%) **1a**, 15 mg (10%) **3b** und 96 mg (67%) **4b** als gelbe Kristalle vom Schmp. $70,5\text{--}71^\circ$ erhalten. UV: 345 (900), 272 (300), 227 (550); min. 302 (60), 250 (130). IR: 2970w, 2930w, 2860w, 1615s, 1612m, 1463w, 1445w, 1370m, 1125s, 1095m, 1050s, 962m, 862w, 848w. $^1\text{H-NMR}$: 7,10 (s, H-C(2)); 4,31 (q, $J = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,34 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$) und 1,30 (t, $J = 7,5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$; Gesamtintegral 9 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 247,0 (C(5));

160,4 (COOEt); 148,1 (C(2)); 130,7 (C(3)); 69,1 (C(4)); 62,0 (CH₃CH₂O); 28,2 ((CH₃)₂C(4)); 14,1 (CH₃CH₂O). MS: 216 (84, M⁺), 183 (13), 173 (12), 171 (17), 155 (13), 145 (19), 144 (49), 143 (100), 111 (31), 99 (52), 97 (11), 85 (14), 83 (13), 70 (18), 69 (13), 67 (26), 65 (11), 45 (13), 41 (14). Anal. ber. für C₉H₉O₂S₂ (216,32): C 49,97, H 5,59, S 29,64; gef.: C 50,12, H 5,56, S 29,37.

1.3. 2-Isopropyliden-5-phenyl-1,3-dithiol-4-carbonsäure-ethylester (3c). Aus 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 95 mg (0,54 mmol) Phenylacetylen-carbonsäure-ethylester (**2e**) wurden nach 14 h bei 200° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 20:1 67 mg (67%) **1a** und 25 mg (19%) **3c** erhalten: Gelbrote Kristalle, Schmp. 65–66°. UV: 400 (2360), 340 (sh, 1000), 248 (14200); min. 306 (560). IR: 3005w, 2990w, 2935w, 2910w, 2850w, 1720s, 1693s, 1620m, 1565m, 1445m, 1370m, 1100m, 1070m, 1032m, 1022w, 910w, 695m. ¹H-NMR: 7,75–7,3 (m, 5 arom. H); 4,05 (q, J = 7,5, CH₃CH₂O); 1,68, 1,65 (2s, (CH₃)₂C=); 1,05 (t, J = 7,5, CH₃CH₂O). ¹³C-NMR: 159,7 (s, COOEt); 131,9, 130,4, 129,8 (C(4), C(5), 1 arom. C); 129,0, 128,6, 127,9 (5 arom. C); 120,3, 116,8 (C(2), (CH₃)₂C=); 61,1 (t, CH₃CH₂O); 22,6 (q, (CH₃)₂C=); 13,8 (q, CH₃CH₂O). MS: 292 (100, M⁺), 277 (20), 264 (44), 263 (26), 250 (12), 249 (83), 235 (13), 206 (19), 199 (16), 129 (12), 118 (31), 103 (21), 89 (27), 86 (23), 85 (41), 77 (20), 71 (47), 69 (14), 59 (21), 57 (19), 55 (14), 51 (11), 45 (34), 43 (18), 41 (31). Anal. ber. für C₁₅H₁₆O₂S₂ (292,42): C 61,61, H 5,52, S 21,93; gef.: C 61,59, H 5,41, S 21,68.

1.4. 2-Isopropyliden-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**3d**). Aus 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 50 mg (0,65 mmol) Acetylendicarbonitril (**2d**) [26] wurden nach 8 h bei 100° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 20:1 63 mg (63%) **1a** und 30 mg (34%) **3d**⁴⁾ als intensiv rote Kristalle vom Schmp. 123–125° erhalten. UV: 444 (2200), 334 (1030), 242 (12500); min. 368 (860), 300 (300). IR: 3030w, 2960w, 2915w, 2850w, 2242w, 2222m, 2218m, 1622w, 1528m, 1440w, 1375m, 1180s, 1060m, 960w, 870w, 858w, 833w. ¹H-NMR: 1,68 (s, (CH₃)₂C=). ¹³C-NMR: 125,9 (s, C(4), C(5)); 117,4, 117,1, 109,2 (3s, 2 CN, C(2), (CH₃)₂C=); 23,6 (q, (CH₃)₂C=). MS: 194 (67, M⁺), 193 (23), 181 (10), 180 (10), 179 (100), 153 (10), 71 (11), 70 (10), 45 (18), 41 (16). Anal. ber. für C₈H₆N₂S₂ (194,29): C 49,46, H 3,11, N 14,41, S 33,00; gef.: C 49,51, H 3,35, N 14,21, S 32,70.

1.5. 2-(1-Phenylethyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**3e**). Aus 150 mg (0,53 mmol) 4-Methyl-2,4-diphenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1d**) [13] und 100 mg (0,7 mmol) **2a** wurden nach 10 h bei 100° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 5:1 162 mg (95%) **3e** als rote Kristalle vom Schmp. 65–68° erhalten. UV: 408 (1510), 304 (7350), 228 (11400); min. 366 (580), 265 (3570). IR (KBr): 2950w, 1725m, 1715s, 1708s, 1585m, 1440m, 1285s, 1260s, 1098w, 1043m, 1030w, 925w, 760w, 700m. ¹H-NMR (60 MHz): 7,4–7,2 (m, 5 arom. H); 3,83, 3,77 (2s, 2 CH₃O); 2,05 (s, CH₃–C(Ph)=). ¹³C-NMR: 160,2 (2 COOCH₃); 141,5, 128,6, 127,4, 126,5 (6 arom. C); 131,0, 129,8 (C(4), C(5)); 125,2, 123,0 (C(2), (CH₃)PhC=); 53,2 (2 COOCH₃); 23,0 (CH₃–C(Ph)=). MS: 322 (100, M⁺), 321 (30), 245 (26), 224 (11), 219 (11), 207 (14), 203 (11), 148 (27), 147 (41), 121 (12), 115 (29), 107 (11), 105 (68), 104 (56), 103 (49), 97 (18), 95 (20), 93 (11), 91 (22), 89 (11), 85 (33), 83 (23), 81 (32), 79 (19), 78 (23), 77 (64), 71 (14), 69 (35), 67 (34), 65 (11), 63 (10), 59 (15), 57 (23), 55 (70), 53 (14), 51 (28). Anal. ber. für C₁₅H₁₄O₄S₂ (322,41): C 55,88, H 4,38, S 19,89; gef.: C 55,60, H 4,29, S 19,65.

1.6. 2-(1-Phenylethyliden)-1,3-dithiol-4-carbonsäure-ethylester (**3f**). Aus 100 mg (0,35 mmol) **1d** und 42 mg (0,42 mmol) **2b** wurden nach 4 h bei 200° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 30:1 52 mg (53%) **3f** als (1:1)-Gemisch (GC) des (E)- und (Z)-Isomeren erhalten. Rotes Öl, dest. bei 160°/0,1 Torr. UV: 392 (850), 334 (sh, 2300), 309 (2950), 224 (5700); min. 362 (740), 265 (1200). IR: 2990m, 2970w, 2930m, 2875w, 2860w, 1705s (br.), 1598m, 1568m, 1550m, 1490w, 1442m, 1370m, 1100m, 1058s, 1030m, 880w, 843w, 695w. ¹H-NMR (60 MHz): 7,5–7,2 (m, 5 arom. H); 7,13 (s, H–C(5)); 4,25, 4,20 (2q, J = 7,5, CH₃CH₂O); 2,08 (s, CH₃–C(Ph)=); 1,5–1,1 (m, CH₃CH₂O). ¹³C-NMR: 159,5 (COOEt); 142,1, 141,9, 130,9, 130,1, 129,8, 128,4, 127,9, 126,9, 126,5, 126,4, 121,9, 121,5 (6 arom. C, 4 Olefin-C der (E/Z)-Isomeren); 61,6 (CH₃CH₂O); 23,6, 23,0 (CH₃–C(Ph)=); 14,2 (CH₃CH₂O). MS: 278 (100, M⁺), 251 (14), 250 (62), 249 (35), 205 (14), 173 (22), 161 (10), 148 (18), 147 (24), 115 (25), 111 (20), 105 (26), 104 (40), 103 (26), 97 (31), 85 (21), 84 (13), 83 (36), 82 (11), 81 (14), 77 (28), 71 (34), 70 (23), 69 (38), 67 (12), 57 (63), 56 (21), 55 (49), 51 (14). Anal. ber. für C₁₄H₁₄O₂S₂ (278,40): C 60,40, H 5,07, S 23,03; gef.: C 60,65, H 5,23, S 22,79.

1.7. 2-Diphenylmethyliden-1,3-dithiol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**3g**). Aus 100 mg (0,29 mmol) 2,4,4-Triphenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1e**) [13] und 50 mg (0,35 mmol) **2a** wurden nach 4 h bei 110° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 5:1 14 mg (14%) **1e** und 88 mg (79%) **3g** erhalten. Rote Kristalle vom Schmp. 129–129,5°⁵⁾. UV: 408 (750), 322 (6000), 230 (sh, 10800); min. 388 (670), 278 (3450). IR: 3030w, 3010w, 2955w, 1730s (br.), 1585s, 1495w, 1435m, 1095m, 1030m, 915w, 695m. ¹H-NMR: 7,35–7,2 (m, 10 arom. H); 3,78 (s, 2 CH₃O). ¹³C-NMR:

⁴⁾ Unter den Reaktionsbedingungen zersetzte sich ein grosser Teil des Acetylens. Bezogen auf umgesetztes **1a** betrug die Ausbeute an **3d** 92%.

⁵⁾ Verbindung **3g** kristallisiert in einer roten und einer gelben Modifikation, die sich nur im IR-Spektrum (KBr) unterscheiden.

159,9 (*s*, 2 COOCH₃); 140,7, 128,8, 128,1, 127,5 (12 arom. C); 130,0, 129,6, 127,6 (C(4), C(5), C(2), Ph₂C=); 53,1 (*g*, 2 COOCH₃). MS: 384 (100, M⁺), 221 (12), 210 (38), 209 (11), 178 (25), 166 (15), 165 (54), 69 (11), 57 (11), 41 (12). Anal. ber. für C₂₀H₁₆O₄S₂ (384,48): C 62,48, H 4,19, S 16,68; gef. C 62,30, H 4,14, S 16,41.

1.8. *2-Diphenylmethyliden-1,3-dithiol-4-carbonsäure-ethylester (3h)*. Aus 50 mg (0,145 mmol) **1e** und 15 mg (0,15 mmol) **2b** wurden nach 14 h bei 180° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 30:1 39 mg (79%) **3h** erhalten. Gelbes Öl, dest. bei 190°/0,01 Torr; erstarrt zu roten Kristallen vom Schmp. 73–74°. UV: 390 (sh, 510), 324 (4700), 224 (sh, 8200); min. 264 (770). IR: 3060_w, 3030_w, 3005_w, 2985_w, 2930_w, 1705_s, 1598_w, 1575_m, 1565_s, 1493_w, 1440_w, 1368_w, 1055_m, 1000_w, 880_w, 842_w, 698_m. ¹H-NMR: 7,4–7,1 (*m*, *s* bei 7,20, 10 arom. H, H–C(5)); 4,23 (*q*, *J* = 7,5, CH₃CH₂O); 1,26 (*t*, *J* = 7,5, CH₃CH₂O). ¹³C-NMR: 159,4 (*s*, COOEt); 141,5, 141,4 (2*s*, 2 arom. C); 134,1, 130,2, 130,1, 126,4 (C(4), C(5), C(2), Ph₂C=); 128,8, 128,6, 128,5, 128,1, 127,3, 127,1 (10 arom. C); 61,7 (*t*, CH₃CH₂O); 14,3 (*q*, CH₃CH₂O). MS: 340 (30, M⁺), 312 (39), 209 (11), 205 (19), 191 (18), 190 (10), 182 (23), 178 (13), 165 (24), 145 (38), 144 (12), 129 (22), 125 (11), 117 (34), 116 (14), 115 (37), 111 (23), 109 (15), 105 (81), 104 (32), 103 (70), 102 (15), 99 (15), 97 (36), 96 (10), 95 (24), 92 (24), 91 (66), 86 (12), 85 (39), 84 (18), 83 (35), 82 (11), 81 (26), 77 (59), 69 (44), 67 (22), 57 (100), 55 (50), 51 (18), 50 (19), 45 (21), 43 (59), 42 (13), 41 (54). Anal. ber. für C₁₉H₁₆O₂S₂ (340,47): C 67,03, H 4,75, S 18,84; gef.: C 66,77, H 4,88, S 18,86.

1.9. *2-Diphenylmethyliden-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (3i)*. Aus 50 mg (0,145 mmol) **1e** und 30 mg (0,4 mmol) **2d** wurden nach 8 h bei 100° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 10:1 35 mg (76%) **3i** erhalten. Rote Kristalle vom Schmp. 138–147°. UV: 450 (1800), 308 (8750), 241 (17650); min. 392 (700), 298 (7600). IR: 3080_w, 3060_m, 3025_m, 3005_m, 2965_m, 2925_m, 2855_w, 2240_w, 2220_m, 1600_m, 1580_m, 1555_m, 1528_w, 1492_s, 1442_s, 1180_s, 1075_m, 1062_m, 1032_m, 1001_m, 875_w, 695_s, 640_s. ¹H-NMR: 7,45–7,15 (*m*, arom. H). MS: 318 (100, M⁺), 178 (47), 176 (13), 166 (31), 165 (85), 164 (11), 163 (10), 152 (11), 126 (11), 98 (11), 91 (18), 89 (11), 77 (11), 69 (12), 68 (11), 63 (12), 51 (14), 43 (14), 41 (11).

1.10. *2-(1-Methyl-2-propenyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril-dimethylester (3k)*. Aus 200 mg (0,86 mmol) 4-Methyl-2-phenyl-4-vinyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1f**) [13] und 140 mg (0,99 mmol) **2a** wurden nach 3 h bei 100° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 15:1 bei 0,5 bar⁶⁾ 24 mg (12%) **1f** und 127 mg (54%) **3k** als rote Kristalle vom Schmp. 59–60° erhalten. UV: 416 (1400), 306 (17900), 229 (11600); min. 372 (1050), 268 (4600). IR: 3040_w, 3015_w, 2960_m, 2855_w, 1735_s (br.), 1610_s, 1585_s, 1440_s, 1380_w, 1100_m, 1072_w, 1032_m, 1000_w, 980_w, 902_m, 695_w. ¹H-NMR: 6,5–6,1 (*m*, CH=CH₂); 5,25–4,95 (*m*, CH=CH₂); 3,85 (*s*, 2 CH₃O); 1,77 (*s*, CH₃C=). MS: 272 (61, M⁺), 232 (16), 130 (100), 98 (16), 95 (52), 59 (12), 58 (26), 53 (10). Anal. ber. für C₁₁H₁₂O₄S₂ (272,35): C 48,51, H 4,44, S 23,55; gef.: C 48,78, H 4,63, S 23,30.

1.11. *2-(1,2-Dimethylpropyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril-dimethylester (3l)*. Aus 178 mg (0,71 mmol) 4-Isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1g**) [13] und 142 mg (1,0 mmol) **2a** wurden nach 2 h bei 140° und Chromatographie mit Pentan/Et₂O 20:1 neben wenig **1g** 102 mg (50%) **3l** als rotes Öl erhalten. IR: 2950_m, 1720_s (br.), 1605_m, 1570_m, 1434_m, 1130_m, 1095_m, 1025_m, 992_w. ¹H-NMR: 3,82 (*s*, 2 CH₃O); 2,42 (*sept.*, *J* = 7, (CH₃)₂CH); 1,53 (*s*, CH₃C=); 0,96 (*d*, *J* = 7, (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR: 160,5 (2 COOCH₃); 130,7, 130,3 (C(4), C(5)); 128,1, 119,2 (C(2), CH₃C=); 53,0 (2 COOCH₃); 35,2 ((CH₃)₂CH); 19,5 ((CH₃)₂CH); 15,3 (CH₃C=). MS: 288 (19, M⁺), 275 (11), 274 (13), 273 (100), 99 (12).

1.12. *2-Isopropyliden-1,3-benzodithiol (14)*. In 20 ml THF wurden 500 mg (2,3 mmol) **1a** und 630 mg (4,6 mmol) Anthranilsäure gelöst. Zur siedenden Lsg. wurden 538 mg (4,6 mmol) in 10 ml gelöstes Isopentyl-nitrit getropft [7] [28]. Nach beendeter Eintropfen wurde noch 10 min unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen über Kieselgel filtriert, das Filtrat eingedampft und mit Pentan/Et₂O 40:1 chromatographiert: 200 mg (45%) **14** als farblose Kristalle vom Schmp. 97,5–99°. UV: 316 (3140), 257 (sh, 9680), 240 (26800); min. 278 (1570). IR: 3010_w, 2975_w, 2915_w, 2860_w, 1625_w, 1452_s, 1438_w, 1375_w, 1130_m, 1092_w, 1050_w, 1035_w. ¹H-NMR: 7,3 6,95 (*m*, 4 arom. H); 1,77 (*s*, (CH₃)₂C=). ¹³C-NMR: 136,9, 125,0, 121,1 (6 arom. C); 124,7, 117,7 (2 olef. C); 23,1 ((CH₃)₂C=). MS: 194 (73, M⁺), 193 (40), 180 (11), 179 (100), 153 (17), 108 (11), 96 (12), 91 (25), 83 (17), 77 (22), 69 (16), 45 (22), 41 (15). Anal. ber. für C₁₀H₁₀S₂ (194,32): C 61,81, H 5,19, S 33,00; gef.: C 62,08, H 5,38, S 32,75.

1.13. *2,3,4,5-Tetraphenylthiophen (12)*. Aus 50 mg (0,23 mmol) **1a** und 96,5 mg (0,54 mmol) Diphenylacetylen (**2e**) wurden nach 14 h bei 290° und Kristallisation 61 mg (70%) **12** vom Schmp. 184–185° erhalten [14].

Die Umsetzung von 50 mg (0,18 mmol) **1d** mit 63 mg (0,35 mmol) **2e** bei 320° (14 h) lieferte 51 mg (74%) **12**.

2. Isomerisierungs- und Kontrollversuche. – 2.1. *Umsetzung von 1a und 2a bei verschiedenen Temperaturen.* Erhitzen eines (1:1,2)-Gemisches **1a/2a** in Toluol (Bombenrohr) lieferte nach 10 h bei 80° 78% **3a** und 2% **4a**, nach 1 h bei 150° 40% **3a** und 40% **4a** und nach 1,5 h bei 167° 25% **3a** und 52% **4a** (Tab. 2).

⁶⁾ In Lsg. ist **3k** nicht stabil. Bei der Chromatographie und beim Abdampfen des Lsgm. trat Polymerisation ein. Mittels 'flash'-Chromatographie [27], schonendem Einengen auf 10 ml und Stehenlassen bei –20° wurden stabile Kristalle gewonnen.

2.2. *Isomerisierung 3a* → *4a*. Ein (1:2)-Gemisch *3a/4a* in Toluol wurde in Gegenwart von 1,3-Moläquiv. *2a* im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach 2 h konnte nur noch *4a* nachgewiesen werden, das in 80% Ausbeute isoliert wurde.

Bei einem analogen Experiment in Abwesenheit von *2a* veränderte sich das (1:2)-Gemisch nicht.

2.3. *Umsetzungen von 4,4-Dimethyl-2-(p-nitrophenyl)- und 2-(p-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1b bzw. 1c) mit 2a*. In je einem Bombenrohr wurden 133 mg (0,5 mmol) *1b*, 126 mg (0,5 mmol) *1c* bzw. 111 mg (0,5 mmol) *1a* und jeweils 86 mg (0,6 mmol) *2a* in Toluol 60 h auf 50° erwärmt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurden aus allen drei Proben (80 ± 5%) *3a* gewonnen.

3. *Umsetzung von 3a mit Singulett-Sauerstoff*. – Eine Lsg. von 46 mg (0,18 mmol) *3a* und 10 mg Methylenblau in 100 ml MeOH/Aceton 1:1 wurde bei RT. unter Durchleiten von O₂ mit einer 500W-Lampe 7 min bestrahlt (vgl. [15]). Darauf wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan/Et₂O chromatographiert: 31 mg (75%) *2-Oxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (15)* vom Schmp. 63–65° ([16]: 66–67°). IR: 2955w, 2845w, 1730s, 1680s, 1640m, 1560m, 1434m, 1103m, 1027m, 995w, 915w, 895w. ¹H-NMR: 3,90 (s, 2 COOCH₃). ¹³C-NMR: 186,4 ((S)₂C=O); 159,3 (2 COOCH₃); 129,3 (C(4), C(5)); 53,7 (2 COOCH₃). MS: 234 (56, M⁺), 206 (50), 203 (18), 178 (45), 175 (14), 147 (11), 119 (27), 103 (31), 88 (47), 84 (15), 75 (19), 59 (100), 56 (11), 44 (15).

4. *Umsetzung von 3a mit Brom und Alkoholen*. – 4.1. *2-(1-Brom-1-methylethyl)-2-ethoxy-1,3-dithiol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (16a)*. Zu einer Lsg. von 100 mg (0,38 mmol) *3a* in 10 ml CHCl₃ und 1 ml EtOH wurden 80 mg (0,5 mmol) Br₂ in 1 ml CHCl₃ getropft. Dann wurde bei RT. gerührt, bis die rote Farbe verschwunden war, mit 100 mg gepulvertem NaOH versetzt und weitere 10 min gerührt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand mit Et₂O ausgewaschen, der Et₂O-Extrakt eingengt und mit Pentan/Et₂O chromatographiert: 85 mg (57%) *16a* als farbloses, zähes Öl, aus welchem stetig *3a* zurückgebildet wurde. IR: 2975w, 2950w, 1730s (br.), 1570m, 1432m, 1384w, 1368w, 1120m, 1108m, 1082s, 1025m, 962m. ¹H-NMR: 3,80 (s, 2 CH₃O); 3,73 (q, J = 7,5, CH₃CH₂O); 1,95 (s, (CH₃)₂CBr); 1,30 (t, J = 7,5, CH₃CH₂O). ¹³C-NMR: 160,9 (2 COOCH₃); 127,7 (C(4), C(5)); 118,2 (C(2)); 69,4 ((CH₃)₂CBr); 62,5 (CH₃CH₂O); 53,1 (2 CH₃O); 32,5 ((CH₃)₂CBr); 14,4 (CH₃CH₂O). MS: 386/384 (3, M⁺), 263 (77), 237 (10), 235 (100), 123 (11), 121 (11), 70 (11), 59 (26), 43 (18), 42 (18), 41 (62).

4.2. *2-(1-Brom-1-methylethyl)-2-isopropoxy-1,3-dithiol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (16b)*. Analog zu 4.1 wurden 50 mg (0,19 mmol) *3a* in CHCl₃/i-PrOH 9:1 mit Br₂ umgesetzt. Nach Chromatographie mit Pentan/Et₂O 5:1 wurden 19 mg (25%) *16b* als farbloses, zähes Öl erhalten. IR: 2980w, 2950w, 2930w, 1720s (br.), 1570m, 1450w, 1432w, 1382w, 1368w, 1115m, 1077m, 1028m, 965w, 918w. ¹H-NMR: 4,35–4,05 (m, (CH₃)₂CH); 3,82 (s, 2 CH₃O); 1,93 (s, (CH₃)₂CBr); 1,26 (d, J = 6, (CH₃)₂CH). MS: 400/398 (2, M⁺), 277 (17), 260 (12), 237 (11), 236 (10), 235 (100), 207 (15), 175 (12), 170 (10), 123 (16), 121 (20), 91 (14), 85 (11), 70 (19), 69 (10), 59 (32), 57 (16), 45 (11), 43 (68), 42 (18), 41 (61).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Jenny, D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2583.
- [2] H. Heimgartner, *Croatica Chem. Acta*, im Druck.
- [3] V. N. Drozd, N. S. Zefirov, *Sulfur Reports* **1981**, *1*, 271.
- [4] A. Dibo, M. Stavaux, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, II-539; T. Nishiaki, E. Kawamura, N. Abe, H. Kochi, Y. Sasaoka, K. Soneda, *Heterocycles* **1981**, *16*, 595; Z. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3473.
- [5] C. Th. Pedersen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *31*, 63.
- [6] D. B. J. Easton, D. Leaver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 585.
- [7] D. B. J. Easton, D. Leaver, T. J. Rawlings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1972**, 41.
- [8] D. Noël, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2239.
- [9] C. Gueden, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 270.
- [10] V. N. Drozd, G. S. Bogomolova, Yu. M. Udachin, *J. Org. Chem. USSR* **1978**, *14*, 2267.
- [11] H. Behringer, D. Deichmann, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1013; H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1428.
- [12] D. J. Greig, M. McPherson, M. Paton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1985**, 1205.
- [13] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374.
- [14] S. V. Amosova, N. N. Skatova, O. A. Tarasova, B. A. Trofimov, *J. Org. Chem. USSR* **1979**, *15*, 1841; B. J. Yager, W. L. Wootan, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1043; W. Kirmse, L. Horner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *614*, 4; s. auch H. Bühl, B. Seitz, H. Meier, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 449.

- [15] H. E. Zimmerman, G. E. Keck, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3527; H. E. Zimmerman, G. E. Keck, J. L. Pflederer, *ibid.* **1976**, *98*, 5574.
- [16] B. R. O'Connor, F. N. Jones, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2002.
- [17] a) Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 174; b) Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *ibid.* **1984**, *67*, 534.
- [18] V. N. Drozd, Yu. M. Udachin, G. S. Bogomolova, V. V. Sergeichuk, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 775.
- [19] H. Behringer, R. Wiedenmann, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3705.
- [20] H. Davy, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1435.
- [21] K. Akiba, M. Ochiomi, T. Tsuchiya, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 459; K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, *ibid.* **1976**, 1877.
- [22] M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 879.
- [23] G. L'abbé, A. Timmerman, C. Martens, S. Toppet, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4951.
- [24] M. Baudy, A. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 912.
- [25] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825.
- [26] A. J. Saggiomo, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1171.
- [27] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2939.
- [28] D. Paquer, R. Pou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 120.