

211. Eine neue 1,3-Oxathiolan-Synthese: Spirocyclische 1,3-Oxathiolane aus der Lewis-Säure katalysierten Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen mit Oxiranen¹⁾

von Peter-Claus Tromm²⁾ und Heinz Heimgartner*

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

(24.X.90)

A New 1,3-Oxathiolane Synthesis: Spirocyclic 1,3-Oxathiolanes from the Lewis-Acid-Catalyzed Reaction of 1,3-Thiazole-5(4H)-thiones and Oxiranes

The $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -catalyzed reaction of 2,4,4-trisubstituted 1,3-thiazole-5(4H)-thiones **13** with alkyl- and phenyl-substituted oxiranes **7** in CH_2Cl_2 at room temperature leads, in very good yields, to 1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-enes **14** and **15**.

1. Einleitung. – Die meisten bis heute bekannten 1,3-Oxathiolan-Synthesen gehen von 2-Mercaptoethanol und seinen Derivaten aus [1][2]. Dabei wird in der Regel ein 2-Mercaptoalkan-1-ol unter Säurekatalyse (TsOH, Mineralsäure oder Lewis-Säure) bzw. in Gegenwart von P_2O_5 mit Aldehyden oder Ketonen zum 1,3-Oxathiolan, einem gemischten O,S-Acetal, umgesetzt (s. z.B. [3]).

Statt der Carbonyl-Verbindung können unter gleichen Bedingungen auch Alkyl- und Trimethylsilyl-enoether mit 2-Mercaptoethanol umgesetzt werden [4][5]. Bei der Reaktion von 2-Mercaptoethanol mit $\text{HC}(\text{OEt})_3$ in Gegenwart von AcOEt wird 2-Ethoxy-1,3-oxathiolan erhalten [6], welches mit BuMgBr in das entsprechende 2-Butyl-Derivat übergeführt werden kann. In einigen Fällen sind 1,3-Oxathiolane unter Säurekatalyse mit Carbonyl-Verbindungen, insbesondere mit höheren Ketonen, umgesetzt worden [7]. Dabei erfolgt ein Austausch der Carbonyl-Komponenten *via* eine Umacetalisierung.

Eine Alternative zu den säurekatalysierten Reaktionen stellt die basenkatalysierte Umsetzung von 2-Mercaptoethanol mit Dihalogen- oder (Alkoxyhalogen)methan-Derivaten dar. Dies ist z.B. die einfachste Synthese des 1,3-Oxathiolans [8]. Auch das Benzo-Derivat wird auf diese Weise aus 2-Mercaptophenol und CH_2Br_2 durch Behandlung mit NaOH unter Phasentransfer-Bedingungen erhalten [9].

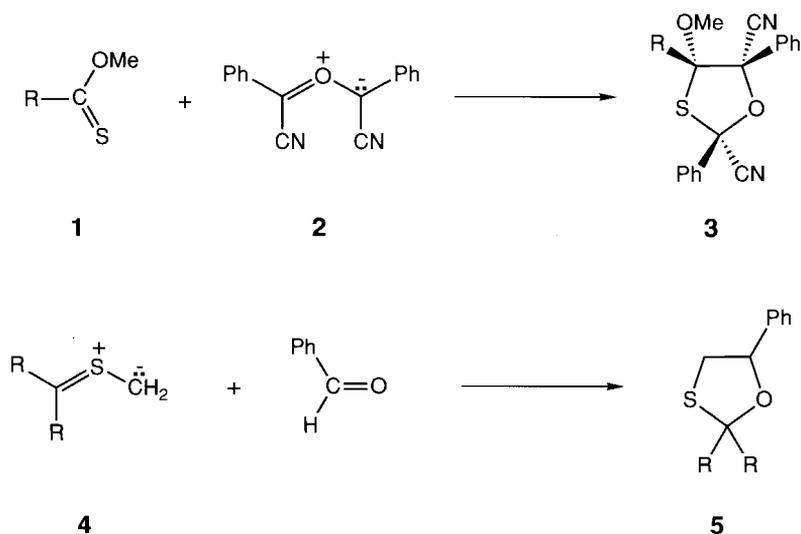
1) Vorgetragen (H. H.) am 14th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 2.–7. Sept. 1990, Lodz (Polen).

2) Teil der Dissertation von P.-C. T., Universität Zürich, 1990.

Einen grundsätzlich anderen Zugang zu 1,3-Oxathiolanen ermöglichen 1,3-dipolare Cycloadditionen von Carbonyl- und Thiocarbonyl-yliden an (C=S)- bzw. (C=O)-Gruppen. So ist z.B. aus Thiosäure-*O*-methylestern **1** und dem Carbonyl-ylid **2**, das thermisch aus *trans*-2,3-Diphenyloxiran-2,3-dicarbonitril erzeugt wurde, das 1,3-Oxathiolan **3** (*Schema 1*) hergestellt worden [10]. Andererseits liefert die Reaktion von Thiocarbonyl-yliden vom Typ **4**, die durch Thermolyse von 2,5-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen gebildet werden, an (C=O)-Gruppen ebenfalls Verbindungen vom Typ **5** [11].

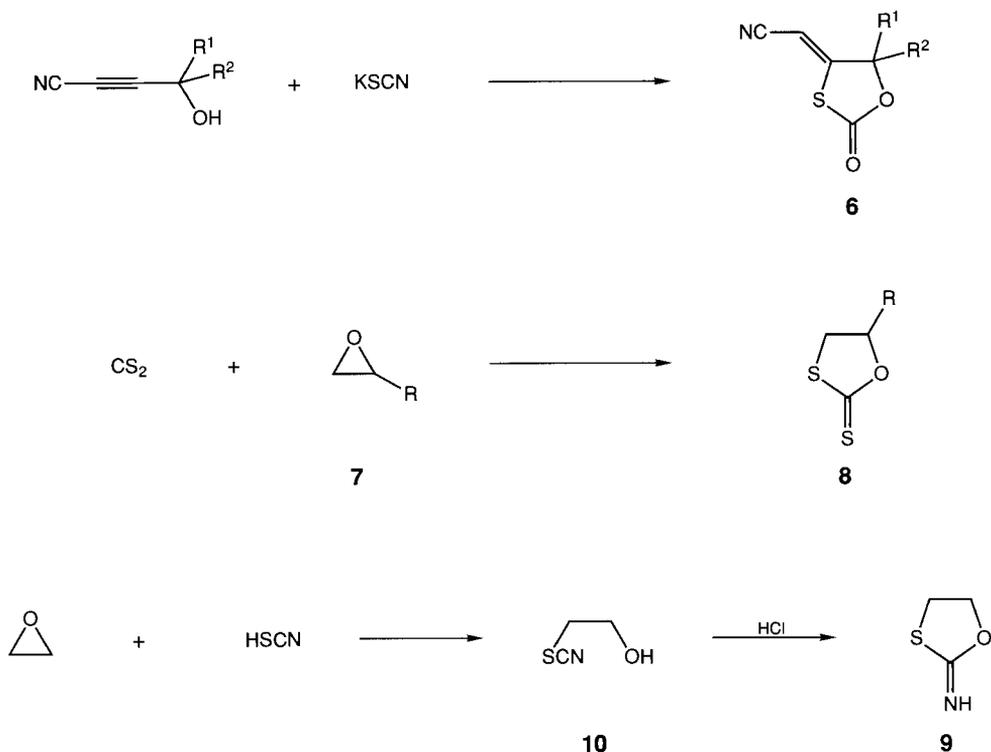
Zur Synthese von 1,3-Oxathiolanonnen, -thionen, -iminen und -alkylyden-Derivaten sind z.T. analoge Reaktionswege besprochen worden (s. [1][2]). Von den übrigen beschriebenen Methoden sollen hier nur zwei erwähnt werden: Einerseits liefert die Umsetzung von acetylenischen Alkoholen mit KSCN 1,3-Oxathiolan-Derivate vom Typ **6** [12], andererseits führen Reaktionen von CS₂ und HSCN mit Oxiranan **7** zu den Verbindungen **8** bzw. **9** [13][14] (*Schema 2*). Bei der Bildung von **9** tritt als Zwischenprodukt 2-Hydroxyethylthiocyanat (**10**) auf; der Ringschluss erfolgt säurekatalysiert. Die Umsetzungen mit Oxiranan sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse.

Schema 1

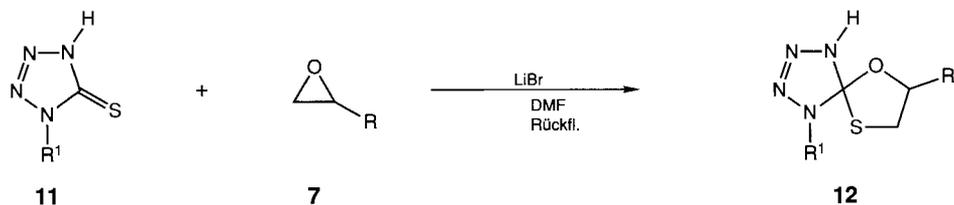


In einer kürzlich erschienenen Arbeit [15] wird die Umsetzung von 1,4-Dihydrotetrazol-5-thionen **11** mit Oxiranan **7** als neuer Zugang zu spirocyclischen 1,3-Oxathiolanen **12** beschrieben (*Schema 3*). Diese Mitteilung veranlasst uns, unsere eigenen Ergebnisse zu diesem neuen Syntheseweg, dessen Anwendungsbreite und Reaktionsmechanismus z. Zt. von uns untersucht werden, zu veröffentlichen.

Schema 2



Schema 3



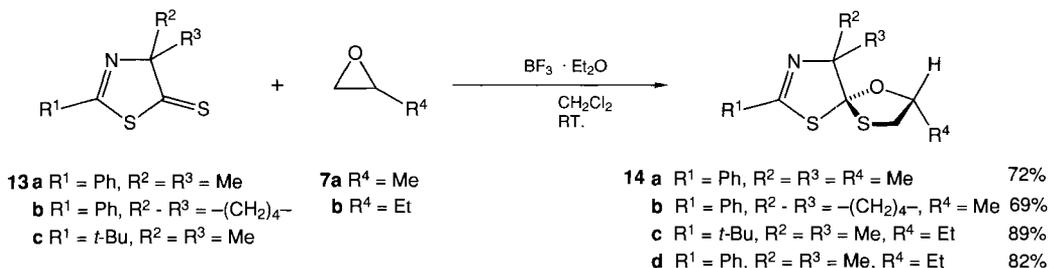
2. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen mit Oxiranen. – Beim Zutropfen von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zu einer Lösung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**13a**) und (\pm)-2-Methyloxiran (**7a**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur entfärbte sich die rote Lösung rasch. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde in 72% Ausbeute die spirocyclische Verbindung **14a**, das 7-Phenyl-2,9,9-trimethyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en, erhalten (Schema 4). Das Produkt erwies sich als isomerenrein; weder regioisomere Produkte mit der Me-Gruppe an C(3) noch die an C(2) epimere Verbindung konnten nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft offenbar mit hoher Regio- und Stereoselektivität.

Die Zuordnung der Struktur von **14a** erfolgte mit Hilfe von NMR-Daten. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt bei *ca.* 4,4 ppm ein feinstrukturiertes *m* für H-C(2) auf, während die Protonen an C(3) jeweils als *dd* bei 3,11 und 2,64 ppm erscheinen. Letztere zeigen typische Werte für eine geminale (9,7 Hz) sowie für die *cis*- und *trans*-Kopplung (10,3 bzw. 4,8 Hz) in 5gliedrigen Ringen. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden das *s* bei 117,1 ppm dem Spiro-C-Atom, das *d* bei 79,5 ppm C(2) und das *t* bei 38,2 ppm C(3) zugeordnet. Alle diese Werte stimmen sehr gut mit Vergleichsdaten [16][17] überein.

Analog zu **13a** wurden 2-Phenyl-4,4-tetramethylen-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**13b**) und 2-(*tert*-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**13c**) mit **7a** zu **14b** bzw. **14c** umgesetzt. Die entsprechenden NMR-Daten stimmen sehr gut überein mit denjenigen von **14a**; daher nehmen wir an, dass auch hier lediglich die an C(2) Me-substituierten Verbindungen gebildet worden sind.

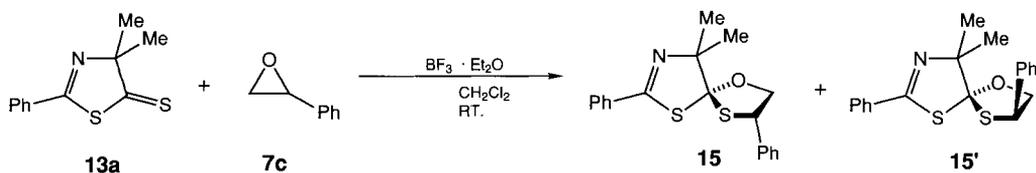
Zur Verallgemeinerung der Reaktion wurden zwei weitere Oxirane mit dem 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thion **13a** umgesetzt: Mit 2-Ethylloxiran (**7b**) wurde unter gleichen Bedingungen der zu **14a** homologe Spiro-Heterocyclus **14d** (Schema 4) in 82% Ausbeute gebildet. Die Et-Gruppe befindet sich wiederum an C(2), was durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren mit denjenigen von **14a–c** belegt wird. Auch die Kopplungskonstanten von 9,7 Hz für die geminale, 10,3 Hz für die *cis*- und 4,9 Hz für die *trans*-Kopplung stimmen mit denjenigen von **14a** überein. Die Reaktion von **13a** mit **7b** verläuft offenbar mit der gleichen Regioselektivität wie mit **7a**.

Schema 4



Für die vollständige Umsetzung von **13a** mit 2-Phenylloxiran (**7c**) unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde eine längere Reaktionszeit benötigt. Nach 3 Tagen wurde in 88% Gesamtausbeute ein Gemisch der isomeren Verbindungen **15** und **15'** erhalten (Schema 5). Die beiden Isomeren wurden mittels Chromatographie aufgetrennt und in Ausbeuten von 49% (**15**) bzw. 39% (**15'**) als farblose Öle isoliert.

Schema 5



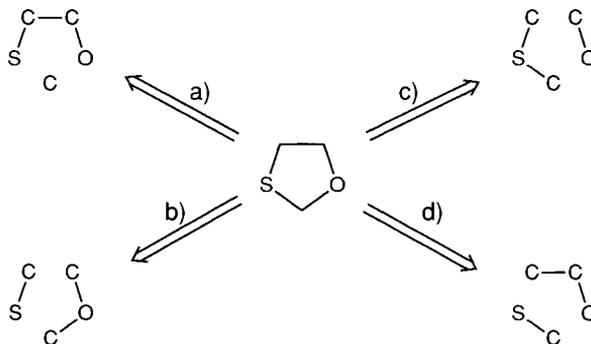
Anhand der NMR-Spektren der Diastereoisomeren **15** und **15'** (*Schema 5*) kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um zwei regioisomere Addukte handelt. In beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheinen jeweils alle drei Protonen des (OCH_2CHS) -Fragments zwischen 5 und 4 ppm. Schon aus dieser Tieffeld-Verschiebung gegenüber der entsprechenden Gruppierung in **14a** (Signale bei 4,5–2,6 ppm) folgt, dass keine CH_2S -Gruppe vorliegen kann. Nur unter der Annahme, dass C(3) den Ph-Substituenten trägt, lässt sich erklären, dass alle drei Protonen δ -Werte > 4 ppm aufweisen. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **15** und **15'** zeigen jeweils ein *t* im Bereich von 77 ppm und ein *d* bei ca. 53 bzw. 51 ppm.

Dreiding-Modelle von **15** und **15'** weisen darauf hin, dass die Abstände zwischen den Me-Gruppen an C(9) und der (CHCH_2) -Brücke recht gross sind. Deshalb erwiesen sich NOE-Experimente, mit Hilfe derer eine eindeutige Zuordnung der Diastereoisomeren getroffen werden sollte, als schwierig (*s. Exper. Teil*). Einstrahlung in die Me-Gruppe von **15'** bei 1,57 ppm lieferte NOE-Signale für die zweite Me-Gruppe und für alle 10 arom. Protonen; die Einstrahlung in die zweite Me-Gruppe bei 1,88 ppm ergab zusätzlich noch ein NOE-Signal bei 4,1 ppm (CH_2 -Gruppe). Aufgrund dieses NOE-Experimentes müssen im Isomeren **15'** die Ph-Gruppe an C(3) und $\text{Me}_2\text{C}(9)$ auf der gleichen Seite des 1,3-Oxathiolan-Ringes liegen.

Im 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum traten auch markante Unterschiede in den Kopplungskonstanten der (CH_2CH) -Gruppe der beiden Isomeren **15** und **15'** auf. Das Hauptprodukt **15** zeigt praktisch die gleichen Werte wie **14a**, nämlich 9,6 Hz für die geminale, 10,4 Hz für die *cis*- und 6,2 Hz für die *trans*-Kopplung, während für **15'** die entsprechenden Werte 9,8, 5,5 und 2,1 Hz betragen. Diese Daten lassen auf eine verdrehte Geometrie der (CH_2CH) -Brücke in **15'** mit atypischen *cis*- und *trans*-Kopplungen der jeweiligen Protonen schliessen. Diese Verdrehung ist am ehesten mit der *cis*-Stellung der Ph-Gruppe an C(3) und $\text{Me}_2\text{C}(9)$ vereinbar.

3. Diskussion. – Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse (*s. a.* [15]) eröffnen einen neuen, ergiebigen Syntheseweg für spirocyclische 1,3-Oxathiolane. Die bis jetzt bekannten Synthese-Konzepte sind in *Schema 6* zusammengestellt.

Schema 6

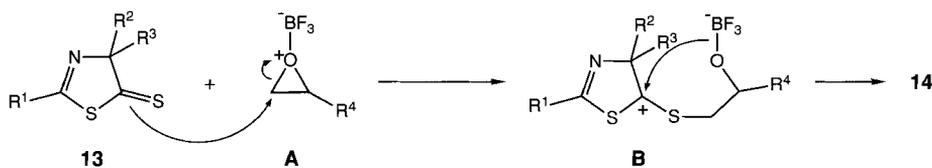


Weg *a* entspricht dem am längsten bekannten und am häufigsten verwendeten Zugang *via* Kondensation eines 2-Mercaptoalkan-1-ols und einer Carbonyl-Verbindung, Weg *b* der 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Carbonyl-ylids und einer Thiocarbonyl-Verbindung und Weg *c* derjenigen eines Thiocarbonyl-ylids und einer Carbonyl-Verbindung. Die spirocyclischen 1,3-Oxathiolane **12**, **14** und **15** sind *via* Weg *d* aufgebaut worden, wobei Oxirane an $(\text{C}=\text{S})$ -Bindungen addieren. Erwähnenswert ist, dass sowohl bei *b* als auch bei *d* ein Oxiran als 3-Atom-Komponente dient, wobei im ersten Falle in einer thermischen Ringöffnung die $(\text{C}-\text{C})$ -Bindung gespalten wird, während im zweiten Falle unter dem Einfluss der Lewis-Säure eine $(\text{C}-\text{O})$ -Bindung bricht (*vgl. z.B.* [18][19]).

Die schon lange bekannte (C–O)-Ringöffnung von Oxiranen ist auch zur Synthese cyclischer Acetale (1,3-Dioxolane) verwendet worden. Beispielsweise setzen sich Oxirane mit Aceton unter neutralen Bedingungen zu 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolanen um [20]. Analoge Reaktionen von Oxiranen mit (C=S)-Bindungen sind dagegen offenbar auf wenig Interesse gestossen. Wie in der Einleitung erwähnt, war bis vor kurzem lediglich die Umsetzung mit CS₂ bekannt [13]. Die in neuerer Zeit beschriebenen Reaktionen von Oxiranen und Carbonyl-Derivaten in Gegenwart von *Lewis*-Säuren erlangten jedoch präparative Bedeutung zur Synthese cyclischer Acetale [21]; als *Lewis*-Säuren wurden u.a. SnCl₄ und BF₃·Et₂O verwendet.

Für die *Lewis*-Säure katalysierte Addition von Oxiranen an (C=O)-Bindungen ist ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen worden [22], bei dem das Oxiran-O-Atom durch die *Lewis*-Säure (*L*-*S*.) komplexiert wird, wodurch positive Partialladungen auf den beiden C-Atomen des Oxirans entstehen. Dies erleichtert die nucleophile Addition des Carbonyl-O-Atoms. In einem zweiten Schritt wird dann der 5gliedrige Heterocyclus durch den Angriff des Oxiran-O-Atoms an das Carbonyl-C-Atom gebildet. Ein analoger Mechanismus kann für die Bildung der 1,3-Oxathiolane **14** und **15** angenommen werden (*Schema 7*).

Schema 7



Noch nicht in allen Einzelheiten klar sind z. Zt. die Substituenten-Effekte, die für die Regioselektivität der Ringöffnung der Oxirane **7** (R⁴ = Me, Et bzw. Ph) bei der Bildung der 1,3-Oxathiolane **14** und **15** verantwortlich sind. Dagegen dürfte die ausschliessliche Bildung nur eines Diastereoisomeren **14** im Falle von R⁴ = Me und Et auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Elementaranalysen und die Aufnahme von Spektren, insbesondere den Herren *M. Hofer*, *M. Vöhler* und *D. Nanz* für NMR- und Frau *Dr. A. Lorenzi* für Massenspektren. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [23].

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer Lsg. von 1 mmol 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thion **13** in 10 ml CH₂Cl₂ unter N₂ wurde 1,1 mmol BF₃·Et₂O gegeben und nach 15 min Rühren bei RT. 1,5 mmol des Oxirans **7** zugegeben. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde mit H₂O ausgeschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄), i. RV. eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Hexan/Et₂O-Gemische).

1. 2,9,9-Trimethyl-7-phenyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en (**14a**): 221 mg (1 mmol) **13a**, 87 mg (1,5 mmol) Methyloxiran (Propylen-oxid, **7a**), 12 h; Hexan/Et₂O 20:1; 201 mg (72%) **14a**. Farblose Kristalle. Schmp. 69,5–70,5°. IR: 3000w, 2980m, 2940m, 1595m, 1575m, 1490w, 1455w, 1445m, 1380m, 1360m, 1330w, 1310w, 1265m, 1175w, 1140m, 1090m, 1060s, 1025w, 970m, 955s, 935m, 875m, 690m, 675m, 620m. ¹H-NMR:

7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,3 (*m*, 3 arom. H); 4,5–4,35 (*m*, *M*-Teil von *ABM*, OCH); 3,11 (*dd*, *B*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(BM) = 4,8$ (*trans*), SCH₂); 2,64 (*dd*, *A*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(AM) = 10,3$ (*cis*), SCH₂); 1,57, 1,45 (2 *s*, (CH₃)₂C); 1,44 (*d*, $J = 6$, CH₃–C(2)). ¹³C-NMR: 165,3 (*s*, C=N); 133,6 (*s*, 1 arom. C); 131,1, 128,4, 128,0 (3 *d*, 5 arom. C); 117,1 (*s*, C(5)); 81,2 (*s*, (CH₃)₂C); 79,5 (*d*, OCH); 38,2 (*t*, SCH₂); 25,0, 20,2 (2 *q*, (CH₃)₂C); 18,3 (*q*, CH₃–C(2)). CI-MS: 280([*M*+1]⁺). Anal. ber. für C₁₄H₁₇NOS₂ (279,43): C 60,18, H 6,13, N 5,01, S 22,95; gef.: C 60,28, H 6,33, N 4,86, S 22,51.

2. 2-Methyl-12-phenyl-1-oxa-4,13-dithia-11-azadispiro[4.0.4.3]tridec-11-en (**14b**): 248 mg (1 mmol) **13b**, 87 mg (1,5 mmol) **7a**, 12 h; Hexan/Et₂O 20:1: 211 mg (69%) **14b**. Farbloses Öl. IR: 3005w, 2965m, 2940m, 2875w, 1595m, 1575m, 1490w, 1450m, 1440w, 1385w, 1335w, 1325w, 1315w, 1260m, 1205w, 1175w, 1150w, 1090m, 1060w, 1045m, 1030m, 1000m, 960s, 950m, 910s, 690m. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,3 (*m*, 2 arom. H); 4,5–4,4 (*m*, *M*-Teil von *ABM*, OCH); 3,11 (*dd*, *B*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(BM) = 4,8$ (*trans*), SCH₂); 2,64 (*dd*, *A*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,8$, $J(AM) = 10,1$ (*cis*), SCH₂); 2,35–1,55 (*m*, 4 CH₂); 1,42 (*d*, $J = 6$, CH₃–C(2)). ¹³C-NMR: 164,4 (*s*, C=N); 133,8 (*s*, 1 arom. C); 130,8, 128,3, 127,9 (3 *d*, 5 arom. C); 116,6 (*s*, C(5)); 92,0 (*s*, C(9)); 79,1 (*d*, OCH); 39,2, 38,3 (2 *t*, 2 CH₂); 31,9 (*t*, SCH₂); 25,4, 25,1 (2 *t*, 2 CH₂); 18,3 (*q*, CH₃–C(2)). CI-MS: 306([*M*+1]⁺).

3. 7-(tert-Butyl)-2,9,9-trimethyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en (**14c**): 201 mg (1 mmol) **13c**, 87 mg (1,5 mmol) **7a**, 12 h; Hexan/Et₂O 15:1: 230 mg (89%) **14c**. Farbloses Öl. IR: 2970s, 2935m, 2900w, 2870w, 1605m, 1475w, 1460m, 1440w, 1390w, 1380m, 1365m, 1330w, 1265w, 1225w, 1205w, 1140m, 1090m, 1060m, 1045m, 1025w, 1005m, 995m, 965w, 930w, 910w, 880m, 820m, 655m. ¹H-NMR: 4,4–4,3 (*m*, *M*-Teil von *ABM*, OCH); 3,02 (*dd*, *B*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(BM) = 4,8$ (*trans*), SCH₂); 2,58 (*dd*, *A*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(AM) = 10,3$ (*cis*), SCH₂); 1,44, 1,31 (2 *s*, (CH₃)₂C); 1,42 (*d*, $J = 6$, CH₃–C(2)); 1,19 (*s*, (CH₃)₃C). ¹³C-NMR: 176,8 (*s*, C=N); 116,5 (*s*, C(5)); 80,6 (*s*, (CH₃)₂C); 79,3 (*d*, OCH); 38,4 (*t*, SCH₂); 38,1 (*s*, (CH₃)₃C); 29,0 (*q*, (CH₃)₃C); 25,4, 20,7 (2 *q*, (CH₃)₂C); 18,6 (*q*, CH₃–C(2)). CI-MS: 294([*M*+1]⁺).

4. 2-Ethyl-9,9-dimethyl-7-phenyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en (**14d**): 221 mg (1 mmol) **13a**, 108 mg (1,5 mmol) Ethyloxiran (1,2-Butylen-oxid, **7b**) 12 h; Hexan/Et₂O 15:1: 241 mg (82%) **14d**. Farbloses Öl. IR: 3000w, 2980m, 2940m, 2880w, 1590m, 1575m, 1490w, 1460w, 1450m, 1380w, 1360m, 1265m, 1175w, 1090w, 1065s, 1040w, 1010w, 970m, 960m, 910m, 875m, 690m, 675m, 620m. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,3 (*m*, 3 arom. H); 4,3–4,2 (*m*, *M*-Teil von *ABM*, OCH); 3,08 (*dd*, *B*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(BM) = 4,9$ (*trans*), SCH₂); 2,68 (*dd*, *A*-Teil von *ABM*, $J(AB) = 9,7$, $J(AM) = 10,3$ (*cis*), SCH₂); 1,9–1,7 (*m*, CH₂CH₂); 1,57, 1,44 (2 *s*, (CH₃)₂C); 0,97 (*t*, $J = 7,5$, CH₃CH₂). ¹³C-NMR: 165,1 (*s*, C=N); 133,7 (*s*, 1 arom. C); 131,0, 128,3, 127,9 (3 *d*, 5 arom. C); 117,0 (*s*, C(5)); 84,4 (*d*, OCH); 80,6 (*s*, (CH₃)₂C); 35,9 (*t*, SCH₂); 25,8 (*t*, CH₃CH₂); 25,0, 20,7 (2 *q*, (CH₃)₂C); 9,7 (*q*, CH₃CH₂). CI-MS: 294([*M*+1]⁺).

5. 9,9-Dimethyl-3,7-diphenyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en (**15**). 221 mg (1 mmol) **13a**, 180 mg (1,5 mmol) Phenylloxiran (**7c**), 3 d; Hexan/Et₂O 15:1: 168 mg (49%) **15** und 134 mg (39%) **15'**.

Daten von **15**: Farbloses Öl. IR: 3065w, 3020w, 3005w, 2980m, 2935w, 2870w, 1595m, 1575w, 1495w, 1455w, 1450m, 1380w, 1360w, 1310w, 1265m, 1225w, 1205w, 1175w, 1070s, 1040w, 1030w, 1010w, 975w, 960m, 910m, 875m, 700m, 690m, 665m, 620w. ¹H-NMR: 7,85–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,25 (*m*, 8 arom. H); 4,70 (*dd*, *C*-Teil von *ABC*, $J(AC) = 10,4$ (*cis*), $J(BC) = 6,2$ (*trans*), SCH); 4,56 (*dd*, *B*-Teil von *ABC*, $J(AB) = 9,6$ (*gem*), $J(BC) = 6,2$ (*trans*), OCH₂); 4,13 (*dd*, *A*-Teil von *ABC*, $J(AB) = 9,6$ (*gem*), $J(AC) = 10,4$ (*cis*), OCH₂); 1,65, 1,49 (2 *s*, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 164,8 (*s*, C=N); 136,0, 133,5 (2 *s*, 2 arom. C); 131,1, 128,8, 128,4, 128,3, 128,2, 127,9 (6 *d*, 10 arom. C); 119,4 (*s*, C(5)); 81,4 (*s*, (CH₃)₂C); 77,4 (*t*, OCH₂); 53,0 (*d*, SCH); 25,1, 20,6 (2 *q*, (CH₃)₂C). CI-MS: 342([*M*+1]⁺).

Daten von **15'**: Farbloses Öl. IR: 3065w, 3020w, 3005w, 2980m, 2940w, 2875w, 1595m, 1575w, 1495w, 1465w, 1455w, 1450m, 1380w, 1360w, 1265m, 1225w, 1205w, 1175w, 1080m, 1070s, 1040w, 1025w, 955m, 925w, 910m, 870m, 700m, 665m, 620w. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,2 (*m*, 8 arom. H); 4,71 (*dd*, *C*-Teil von *ABC*, $J(AC) = 4,8$, $J(BC) = 2,9$, SCH); 4,95–4,45 (*m*, *A*- und *B*-Teil von *ABC*, OCH₂); 1,72, 1,48 (2 *s*, (CH₃)₂C). ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): u.a. 4,748 (*dd*, *C*-Teil von *ABC*, $J(BC) = 5,5$, $J(AC) = 2,1$, SCH); 4,585 (*dd*, *B*-Teil von *ABC*, $J(AB) = 9,8$ (*gem*), $J(BC) = 5,5$, OCH₂); 4,547 (*dd*, *A*-Teil von *ABC*, $J(AB) = 9,8$ (*gem*), $J(AC) = 2,1$, OCH₂). ¹H-NMR (400 MHz; D₆Benzol): 7,98–7,93 (*m*, 2 arom. H); 7,18–7,15 (*m*, 2 arom. H); 7,10–7,01 (*m*, 6 arom. H); 4,25–4,20 (*m*, SCH); 4,17–4,15 (*m*, 1 H, OCH₂); 4,08–4,06 (*m*, 1 H, OCH₂); 1,88, 1,57 (2 *s*, (CH₃)₂C). NOE: eingestrahlt bei 1,57 ppm: NOE bei 1,88 ppm, 7,18–7,15 und 7,98–7,93 ppm; eingestrahlt bei 1,88 ppm: NOE bei 1,57, 4,08–4,06, 7,18–7,15 und 7,98–7,93 ppm. ¹³C-NMR: 164,9 (*s*, C=N); 142,1, 133,5 (2 *s*, 2 arom. C); 131,2, 128,7, 128,4, 127,9, 127,5, 127,1 (6 *d*, 10 arom. C); 119,6 (*s*, C(5)); 81,2 (*s*, (CH₃)₂C); 76,9 (*t*, OCH₂); 51,0 (*d*, SCH); 25,3, 20,9 (2 *q*, (CH₃)₂C). CI-MS: 342([*M*+1]⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. L. Rakhmankulov, V. V. Zorin, F. N. Latypova, S. S. Zlomskii, R. A. Karakhanov, *Russ. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 350.
- [2] A. J. Elliott, in 'Compr. Heterocycl. Chem.'. Eds. A. R. Katritzky and C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 6, S. 749.
- [3] J. Mattay, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 47; K. Pihlaja, A. Nikkilä, K. Neuvonen, R. Keskinen, *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30*, 457; R. Keskinen, A. Nikkilä, K. Pihlaja, F.G. Riddell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 466; R. A. Wilson, S. V. Pascale, M. H. Vock, US Patent 4031257, 1976 (CA: **1977**, *87*, 102347); G. E. Wilson, M. G. Huang, W. W. Schloman, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2133; vgl. auch S. Afaque, M. H. Ansari, M. S. Ahmad, M. S. Siddiqui, *Chem. Ind. (London)* **1987**, 656; S. Ahmad, M. Kahn, F. Ahmad, Nasirullah, S. M. Osman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1343 (CA: **1986**, *106*, 196300); S. R. Husain, F. Ahmad, M. Ahmad, *Acta Chim. Hung.* **1985**, *120*, 29; H. A. Shafiullah, M. A. Ghaffari, S. Husain, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 155; H. A. Shafiullah, H. Ogura, H. Takayanagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3006.
- [4] J. W. Copenhaver, Brit. Patent 642253, 1950 (CA: **1951**, *45*, 4746).
- [5] G. L. Larson, A. Hernandez, *Synth. Commun.* **1974**, *4*, 61; *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3935.
- [6] S. Tanimoto, T. Miyake, M. Okano, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **1977**, *55*, 276 (CA: **1978**, *88*, 62315).
- [7] C. Djerassi, M. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3704.
- [8] G. E. Keyser, J. D. Bryant, J. R. Barrio, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3263.
- [9] S. Cabiddu, A. Maccioni, M. Secci, *Synthesis* **1976**, 797.
- [10] R. Huisgen, S. Sustmann, *Heterocycles* **1976**, *5*, 141.
- [11] R. Huisgen, G. Mloston, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1049; R. Huisgen, G. Mloston, C. Fulka, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2207; vgl. auch A. Hosomi, S. Hayashi, K. Hoashi, S. Kohra, Y. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1442; R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 844; P. K. Claus, in 'Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl', Ed. D. Klamann, G. Thieme, Stuttgart, 1985, Bd. E11, S. 1344.
- [12] B. A. Trofimov, Yu. M. Skvortsov, E. I. Moshchevitina, A. Mal'kina, V. K. Bel'skii, USSR SU 1468901, 1989 (CA: **1989**, *111*, 134131); B. A. Trofimov, Yu. M. Skvortsov, A. Mal'kina, E. I. Moshchevitina, USSR SU 1413107, 1988 (CA: **1989**, *110*, 59914); vgl. auch T. Mizuno, F. Nakamura, Y. Ishino, I. Nishiguchi, T. Hirashima, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *Synthesis* **1989**, 770.
- [13] Y. Taguchi, M. Yasumoto, I. Shibuya, Y. Suhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 474; Y. Taguchi, K. Yanagiya, T. Shibuya, Y. Suhara, Jap. Patent 63218672, 1988 (CA: **1989**, *110*, 212827).
- [14] D. S. Breslow, H. Skolnik, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1966**, *21*, 76.
- [15] M. H. Ansari, M. T. Saeed, M. Ahmad, *J. Chem. Res. (S)* **1990**, 126.
- [16] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, '13C-NMR-Spektroskopie', G. Thieme, Stuttgart, 1984.
- [17] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [18] M. Bartok, K. L. Lang, in 'Small Ring Heterocycles', Ed. A. Hassner, Vol. 42/3 von 'Heterocyclic Compounds', Ed. A. Weissberger und E. C. Taylor, J. Wiley, New York, 1985, S. 1; M. Bartok, K. L. Lang, in 'The Chemistry of Functional Groups', Suppl. A/1 of 'The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues', Ed. S. Patai, J. Wiley, New York, 1980, S. 609.
- [19] G. Bianchi, C. DeMicheli, R. Gandolfi, in 'The Chemistry of Functional Groups', Suppl. A/1 of 'The Chemistry of Double-bonded Functional Groups', Ed. S. Patai, J. Wiley, New York, 1977, S. 497ff; E. Schaumann, in 'The Chemistry of Functional Groups', Suppl. A/2/2 of 'The Chemistry of Double-bonded Functional Groups', Ed. S. Patai, J. Wiley, New York, 1989, S. 1269ff.
- [20] T. Takeda, S. Yasuhara, S. Watanabe, *Yukagaku* **1981**, *30*, 486 (CA: **1981**, *95*, 187126).
- [21] E. G. Mesropyan, G. B. Ambartsumyan, Yu. A. Bunyatyan, M. T. Dangyan, *Arm. Khim. Zh.* **1979**, *32*, 124 (CA: **1979**, *91*, 175242); S. Watanabe, T. Fujita, K. Suga, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1977**, *35*, 290 (CA: **1977**, *87*, 135271); S. E. Kurbanov, I. M. Akhmedov, F. G. Gasanov, D. T. Radzhabov, *Dokl. Akad. Nauk Az. SSR* **1977**, *33*, 23 (CA: **1978**, *88*, 62095); O. N. Bubel, I. G. Tishchenko, G. Z. Stasevich, I. L. Romanko, A. F. Abramov, E. D. Skakovskii, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1979**, 888 (CA: **1979**, *91*, 157639).
- [22] V. C. Dryuk, V. J. Avramenko, V. N. Yandovskii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1526.
- [23] P. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2071; P. Wipf, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 1153.