

## Überraschende Reaktion von 5-(Phenylthio)- und 5-(Methylthio)pent-2-en-4-inal mit HCl

von Christian Bacilieri<sup>1)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

### Surprising Reaction of 5-(Phenylthio)- and 5-(Methylthio)pent-2-en-4-inal with HCl

Contrary to expectations (*Scheme 1*), 5-(phenylthio)-(1a) as well as 5-(methylthio)pent-2-en-4-inal (1b) react with a slight excess of HCl to give 2-[bis(phenylthio)methyl]furan (17a, 77% yield) and 2-[bis(methylthio)methyl]furan (17b, 61% yield), respectively. Structures 17a and 17b are supported by the results of an X-ray crystal-structure analysis, by spectroscopic data in comparison to those of model compounds, and by synthesis of 17a. This surprising reaction is tentatively explained by a mechanism (*Scheme 4*), including a special pyran → furan ring-contraction sequence, which is in agreement with a labelling experiment.

**1. Einleitung**<sup>2)</sup>. – In der vorhergehenden Arbeit [2] haben wir über eine Verallgemeinerung der ‘Aminopentadienal-Umlagerung’ berichtet und gezeigt, dass sich die HCl-Addukte an 5-Ethoxy- sowie 5-Phenoxy-pent-2-en-4-inal selbst bei tiefen Temperaturen sehr leicht zu 5-Chloropenta-2,4-diensäure-estern umlagern. Wir haben die höhere Reaktivität von 5-Chloro-5-ethoxypenta-2,4-dienal mit der höheren freien Energie der intermediär gebildeten 2-Ethoxy-pyrylium-chloride in Verbindung gebracht, während sich die aus 5-Amino-5-chloropenta-2,4-dienal gebildeten, stabilen 2-Aminopyrylium-chloride [3] nur in Ausnahmefällen umlagern lassen<sup>3)</sup> [4][5].

Da bekanntlich die Donor-Qualitäten von Heteroatom-Substituenten an  $\pi$ -Systemen in der Reihe  $X = R_2N \gg RO > RS$  abnehmen<sup>4)</sup> (wobei RS ein schwächerer  $\pi$ -Donor ist als RO<sup>4)</sup>), erwarteten wir für die Thio-Derivate ein ähnliches reaktives Verhalten (*Schema 1*) wie für die O-analogen Verbindungen: Demnach müssten sich die kürzlich synthetisierten ‘Push-Pull’-Enine 1a und 1b<sup>5)</sup> [7] mit HCl zu 5-Chloro-PP-dienen 2a bzw. 2b umsetzen lassen, welche sich bei Säure-Katalyse nach ((E)  $\rightleftharpoons$  (Z))-Äquilibrierung 2  $\rightleftharpoons$  3 und Ringschluss 3  $\rightarrow$  4 zu 2-(Phenylthio)- (4a) bzw. 2-(Methylthio)pyrylium-chlorid (4b)<sup>6)</sup> cyclisieren könnten. Nach dem Wiedereintritt von Cl an

1) Teil der Dissertation [1].

2) Ausführliche Einleitung zur ‘Aminopentadienal-Umlagerung’ und ausführliche Zitierung der Literatur vgl. [2].

3) Da die freie Energie von 2-Aminopyrylium-chloriden wegen der starken  $\pi$ -Donor-Gruppe vergleichsweise klein ist, sollte die freie Aktivierungsenthalpie der Folgereaktion (vgl. 4  $\rightarrow$  5 mit R<sub>2</sub>N statt RS) vergleichsweise gross sein.

4) Man vergleiche z.B. die Reihe der Substituentenkonstanten  $\delta^+$  für R<sub>2</sub>N (–1,7), MeO (–0,78) und MeS (–0,60), welche qualitativ die  $\pi$ -Donor-Qualitäten der Substituenten wiedergeben [6].

5) Im folgenden wird ‘Push-Pull’ mit PP abgekürzt.

6) Man beachte die Grenzform 4B mit aromatischem Ring.



*Schema 1* verlaufen<sup>7)</sup>, lässt sich ein plausibler Disproportionierungsmechanismus vorschlagen, welcher zu Cl-freien Folgeprodukten mit zwei RS-Gruppen führt und für PhS-Derivate formuliert wird (*Schema 2*). Ohne Zweifel steht 2-(Phenylthio)pyryliumchlorid (**4a**) mit **7a** im Gleichgewicht<sup>8)</sup>, welches nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen dürfte. Falls sich **7a** unter Verdrängung von Phenyl-thiolat auch mit **8a** ins Gleichgewicht setzen kann, so könnte ein gegenseitiger Anionenaustausch von **8a** und **4a** einerseits zu 2-Chloropyryliumchlorid (**9a**) und andererseits zu 2-(Phenylthio)pyrylium-phenylthiolat (**10a**) führen. Wenn zumindest eines dieser Pyrylium-Salze **9a** und **10a** in Folgereaktionen abreagiert, so würde ein (1:1)-Gemisch (z. B. von **9a** sowie dem Folgeprodukt von **10a**) entstehen. Da **10a** ein Pyrylium-Salz mit relativ nucleophilem Gegenion darstellt, sollte die Addition von Phenyl-thiolat an den partiell positiven C-Atomen von **10a** zu den Primäraddukten **11a**, **12a** oder **13a** führen. Dabei dürfte **12a** thermisch kaum stabil sein<sup>9)</sup>, während sich **13a** u. a. mit **14a** ins Gleichgewicht setzen kann.

Vergleicht man die spektroskopischen Daten des chromatographisch isolierten Reaktionsproduktes mit 2 PhS-Gruppen<sup>10)</sup> mit den Strukturen **11a**–**14a**, so lassen sich **11a**, **12a** und **13a** aufgrund der NMR-Daten eliminieren, während der Strukturvorschlag **14a** in Frage kommt, wobei typische <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signal-Lagen sowie <sup>3</sup>J-Werte von **14a** gut mit denjenigen der Vergleichsverbindung **15** [9] übereinstimmen und auch NOE-Experimente mit der Struktur **14a** im Einklang stehen<sup>11)</sup>.

Gegen den Strukturvorschlag **14a** sprechen vor allem D-Markierungsexperimente<sup>12)</sup>: Bei der Umsetzung von **1a** mit DCl erwartet man eine Deuterierung von C(4) von **2a**, und nach der Umlagerung **3a**→**4a** müsste C(3) von **4a** deuteriert vorliegen (*Schema 1*); dies hätte zur Folge, dass nach *Schema 2* C(5) von **14a** Deuterium tragen müsste. Experimentell stellt man jedoch fest, dass nach Umsetzung von **1a** mit DCl und chromatographischer Trennung des isolierbaren Produkts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Signal bei 5,49 ppm verschwindet, welches H–C(6) von **14a** entsprechen würde.

2.2. *Zweiter revidierter Strukturvorschlag.* Aufgrund der Deuterierungsexperimente musste der mechanistisch plausible Strukturvorschlag **14a** verworfen werden. Zur Bestimmung der Struktur wurde das ölige Produkt zum kristallinen Disulfon oxidiert

7) Die Tatsache, dass weder die HCl-Addukte **2** noch die Pyrylium-Salze **4** spektroskopisch beobachtet werden, spricht nicht *a priori* gegen deren Bildung. Einmal verläuft die Umsetzung von **1a, b** mit HCl recht langsam (Halbwertszeit *ca.* 1 h), so dass **2** und **4** bei schnellen Folgereaktionen nicht zu sehen sind. Zudem sind viele Säure-Addukte an PP-Acetylene nicht nachweisbar, obwohl sie mit Sicherheit durchlaufen werden [8]. Schliesslich lagern sich 5-Alkoxy-5-chloropenta-2,4-dienale (vgl. **2**, mit RO statt RS) über Pyrylium-Salze (vgl. **4**, mit RO statt RS) um, welche normalerweise NMR-spektroskopisch nicht erfasst werden.

8) **7a** ist (die in *Schema 1* nicht gezeichnete) Vorstufe auf dem Weg von **3a** zu **4a**.

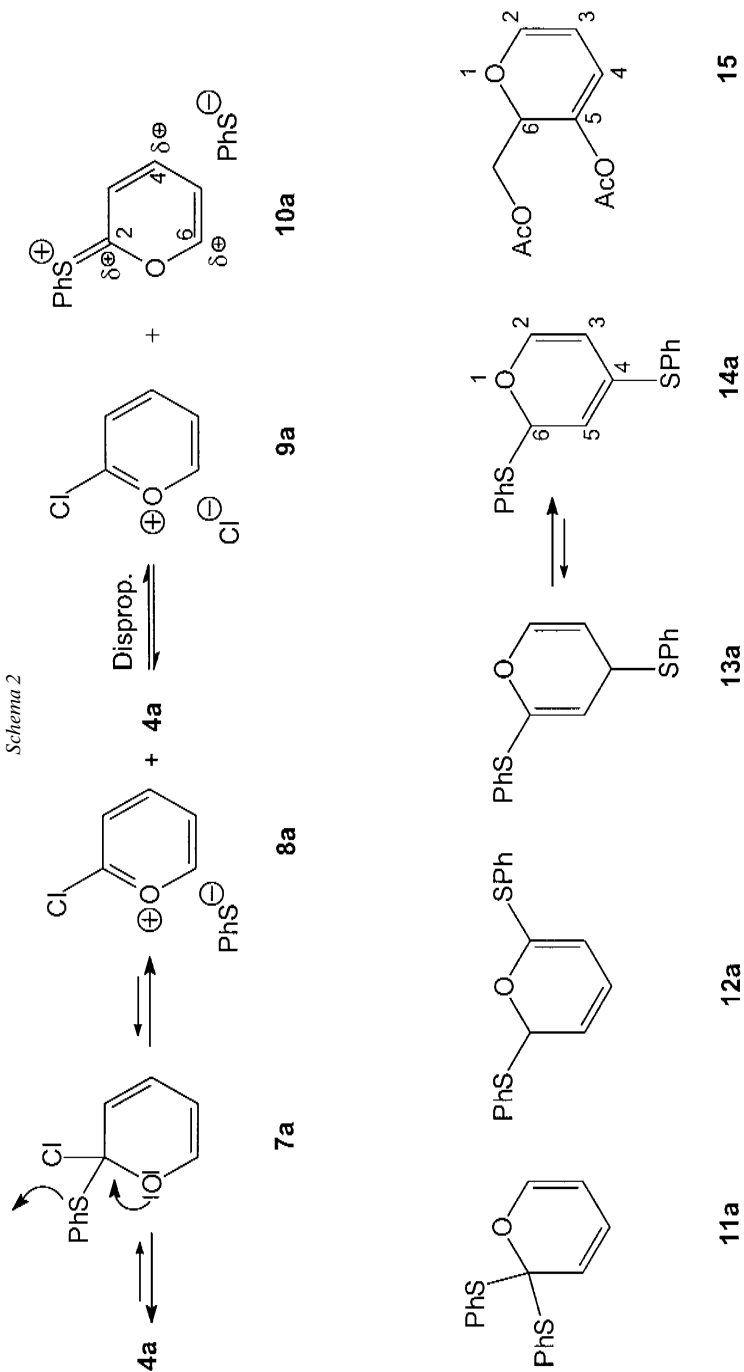
9) **12a** dürfte sich durch 'Pentadienal-Umlagerung' zu S-Phenyl-5-(phenylthio)penta-2,4-dienoat umsetzen.

10) Das Reaktionsprodukt mit zwei MeS-Gruppen weist ähnliche Daten auf. Da jedoch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 300 MHz zwei zentrale Vinyl-H-Atome zufällig fast äquivalent sind, lassen sich keine korrekten *J*-Werte entnehmen.

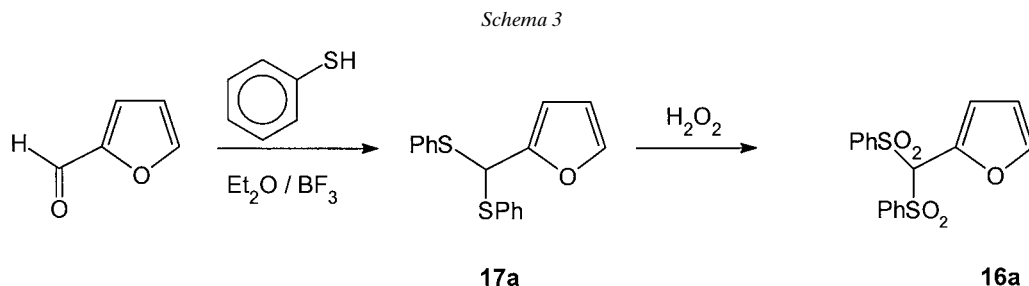
11) Einige typische NMR-Daten des Vorschlags **14a** (vgl. mit **15** [9]): <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): H–C(2): 7,40 *dd* (7,40 *dd*); H–C(3): 6,26, *dd* (6,35, *dd*); *J*(2,3) = 1,84 (1,90); C(2): 142,5 (142,9); C(3): 110,5 (110,3).

12) Ebenso überrascht, dass aufgrund der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der isolierten Verbindung die beiden (laut Vorschlag **14a** nicht äquivalenten) Ph-Ringe äquivalent sind.

Schema 2



und eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt<sup>13</sup>), welche überraschenderweise die Struktur **16a** ergab. Demnach weist die durch Umsetzung von **1a** mit HCl nach Disproportionierung gebildete Verbindung die Struktur **17a** auf. **17a** lässt sich sehr einfach durch 'Thioacetalisierung' von Furfural synthetisieren [10] (*Schema 3*).



**3. Spekulation über den Bildungsmechanismus von 17a,b.** – Bei der Reaktion der PP-Enine **1a** und **1b** (mit PhS- (**1a**) bzw. MeS-Gruppen (**1b**) als  $\pi$ -Donor-Gruppen) mit 1,1 mol-equiv. HCl werden weder die Produkte **6** der 'Pentadienal-Umlagerung' noch die dabei intermediär durchlaufenen Pyrylium-Salze **4** sondern überraschenderweise Thioacetale **17a,b** von Furfural gebildet. Ein zweites durch Disproportionierung einer Vorstufe im (1:1)-Verhältnis zu **17a,b** entstehendes Produkt kann nur in den Rohprodukt-NMR-Spektren beobachtet werden; die vorliegenden Daten reichen zum Strukturnachweis nicht aus.

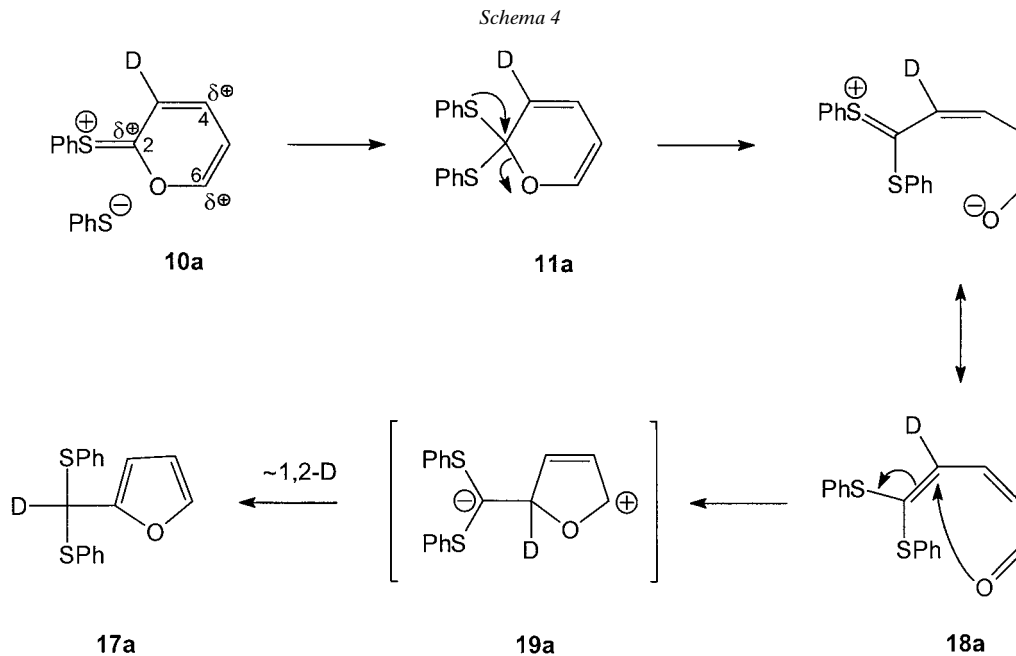
Zur Erklärung der überraschenden Bildung von **17a**<sup>14</sup>) gehen wir von dem durch Anionenaustausch zwischen **4a** und **8a** nach *Schema 2* gebildeten 2-(Phenylthio)pyrylium-phenylthiolat **10a** aus, welches an C(2), C(4) und C(6) positive Partialladungen trägt und mit  $\text{PhS}^-$  über ein relativ nucleophiles Gegenion verfügt. Ein Angriff von  $\text{PhS}^-$  an C(2) von **10a**<sup>15</sup>) führt zum Pyran **11a**, welches sich durch Ring-Öffnung ins delokalisierte PP-Dien **18** umlagern kann (*Schema 4*). Zur Bildung von **17a** ist ein zunächst überraschend wirkender intramolekularer Angriff des Carbonyl-O-Atoms an C(4) von **18a** erforderlich. Man beachte allerdings, dass die beiden S-Atome an C(5) leere d-Orbitale aufweisen, so dass ein 'Michael-ähnlicher' Angriff an C(4) nicht ausgeschlossen erscheint. Die dipolare Zwischenstufe **19a** könnte sich dann sehr leicht durch 1,2-H-Verschiebung **19a**  $\rightarrow$  **17a** stabilisieren. Dieser Mechanismus ist mit D-Markierungsexperimenten in Übereinstimmung: Bei der Umsetzung von **1a** mit DCl

<sup>13</sup>) Wir danken Frau Prof. Helen Stoeckli-Evans, Universität Neuchâtel, für die Durchführung der Röntgen-Strukturanalyse. Die Röntgen-Strukturdaten werden andernorts publiziert werden. Sie wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre gespeichert.

<sup>14</sup>) Der gleiche Mechanismus lässt sich natürlich auch zur Erklärung der Entstehung von **17b** heranziehen.

<sup>15</sup>) Weshalb im Falle der Thiopyrylium-Salze **10** ein nucleophiler Angriff an C(2) zum Erfolg führt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Wir nehmen an, dass die Umsetzungen von **1a,b** mit Nucleophilen Gleichgewichtsreaktionen sind, wobei möglicherweise alle Primäraddukte **11**, **12** und **13** in kleinen Konzentrationen gebildet werden. Entscheidend ist dann, welches Primäraddukt am schnellsten abreagiert. Während für **13** nur Tautomerisierungen des Typs **13**  $\rightarrow$  **14** möglich sind (vgl. *Schema 2*), könnte **12** eine 'Pentadienal-Umlagerung' eingehen. Wenn jedoch die Ring-Öffnung **11**  $\rightarrow$  **18** wesentlich schneller ist, welche zum delokalisierten PP-Dien **18** führt, so könnte diese Ring-Öffnung der 'Pentadienal-Umlagerung' den Rang ablaufen.

nach *Schema 1* findet sich das D-Atom an C(4) von **2a**, nach dem Ringschluss zu **4a** (*Schema 1*) bzw. dem Anionenaustausch zu **10a** (*Schema 2*) sitzt D an C(3) von **10a** (vgl. *Schema 4*), und nach der abschliessenden 1,2-D-Verschiebung erscheint D am exocyclischen C-Atom, was zur Folge hat, dass im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal bei 5,94 ppm verschwindet.



**4. NMR-Spektren von **17a**<sup>16)</sup>.** – Die spektroskopischen Daten des durch Umsetzung des PP-Enins **1a** mit HCl erhaltenen Produkts sind mit dem durch ‘Thioacetalisierung’ von Furfural erhaltenen **17a** identisch. Besonders strukturrelevant sind die NMR-Daten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17a** (*Fig.*) absorbiert H–C(4) als *dd* bei 6,26 und koppelt mit H–C(5) ( $J=1,8$ ) und H–C(3) ( $J=3,3$  Hz)<sup>16)</sup>, welches bei 6,17 ppm absorbiert und als approximatives *dt* vorliegt, weil  $J(3,5)$  und  $J(3,6)$  mit *ca.* 0,75 Hz<sup>16)</sup> ähnlich gross sind. Wie COSY-Experimente zeigen, absorbiert H–C(5) bei 7,4 ppm und wird durch eines der beiden *m* der H-Atome der PhS-Gruppe (welche bei 7,4 und 7,3 ppm erscheinen) verdeckt. Der grosse Signallageunterschied von rund 1,2 ppm erklärt sich mit der unterschiedlichen Polarisierung von Furanen<sup>16)</sup>. Schliesslich liegt das exocyclische H–C(6) als verbreitertes *s* bei 5,94 ppm.

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von **17a** lassen sich einfach durch ( $^{13}\text{C},^1\text{H}$ )-Verschiebungskorrelation zuordnen. Dabei absorbiert C(6) wie erwartet bei 53,2 ppm. Die schon im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbare Polarisierung des Furan-Rings äussert sich besonders markant in der hohen Frequenz der direkt mit O verknüpften C(2) bei 151,3 ppm und

<sup>16)</sup> Diese Werte sind typisch für Furane ähnlicher Struktur. So weist 2-(Sulfanylmethyl)furan (vgl. **17**, mit HS–CH<sub>2</sub> an C(2)) folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ring-H-Atome auf: H–C(3): 6,17; H–C(4): 6,29; H–C(5): 7,37 ppm;  $J(3,4)=3,25$ ;  $J(4,5)=1,91$ ;  $J(3,5)=0,73$  [10].

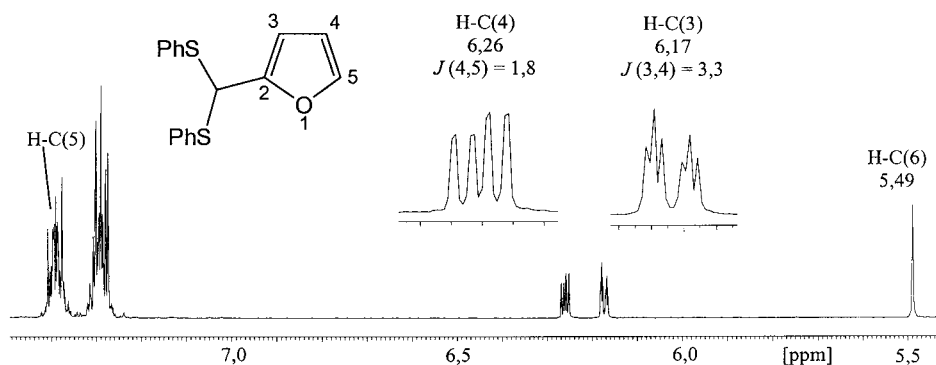


Fig.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von **17a** (Eingetrückt: Dehnungen der *Multiplets* von H–C(3) und H–C(4))

C(5) bei 142,5 ppm, während die negativ polarisierten C(3) (109,0 ppm) und C(4) (110,5 ppm) bei vergleichsweise kleiner Frequenz absorbieren. Entsprechend der Struktur von **17a** sind die beiden Ph-Ringe äquivalent.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass sich PhS- und MeS-PP-Enine, **1a** bzw. **1b**, bei der Reaktion mit HCl anders verhalten als die entsprechenden Phenoxy- und Alkoxy-Derivate [2], obwohl bei der Umsetzung nach *Schema 1* aller Voraussicht nach zunächst dieselben Produkte **2**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **4** durchlaufen werden. Die Gründe für das abweichende Verhalten sind bislang nicht geklärt, könnten jedoch in den unterschiedlichen Substituenteneffekten von RO und RS auf  $\pi$ -Systeme (und Pyrylium-Salze **4** im speziellen) liegen: Schwefel ist ein schwächerer  $\pi$ -Donor als Sauerstoff, kann andererseits aufgrund der leeren d-Orbitale bereits als  $\delta$ -Akzeptor wirken und die Polarisierung der Pyrylium-Salze sowie von Folgeprodukten verändern<sup>17)</sup>. Insbesondere hat das durch Phenyl-thiolat-Addition an C(2) des Pyrylium-Salzes **10** entstehende Pyran **11** nach *Schema 4* eine sowohl kinetisch wie thermodynamisch sehr günstige Möglichkeit zur Pyran-Ringöffnung **11**  $\rightarrow$  **18**, welche offensichtlich der erwarteten 'Pentadienal-Umlagerung' **2**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **6** den Rang ablaufen kann und letztlich zu einer überraschenden (Pyran  $\rightarrow$  Furan)-Ringverengung führt.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Verwendete Geräte zur Aufnahme der Spektren sowie allgemeine Bemerkungen zur Durchführung von Reaktionen bzw. zur Aufarbeitung empfindlicher Substanzen vgl. [7].

*Synthese der PP-Enine 1a und 1b:* s. [7].

<sup>17)</sup> Die unterschiedliche Polarisierung von  $\pi$ -Systemen durch RO- und RS-Gruppen zeigt sich z.B. beim Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Absorptionslagen der Aromaten-C-Atome von Methoxybenzol mit Thiophenolen (z.B. **17a**). Wie erwartet erfahren die *m*-C-Atome keine Substituenteneffekte und liegen in beiden Fällen bei rund 130 ppm. Im Falle von Methoxybenzol absorbieren die *o*-C-Atome wegen der negativen Partialladung bei vergleichsweise kleiner Frequenz (113 ppm); im Spektrum von **17a** liegen die *o*-C-Atome dagegen bereits bei 133 ppm, also bei etwas höherer Frequenz als die *m*-C-Atome!

**Umsetzung von 1a mit HCl:** 2-[Bis(phenylthio)methyl]furan (**17a**). In einem ausgeheizten 100-ml-Zweihalsrundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung und Magnetrührer wurden 782,5 mg (4,16 mmol) **1a** in 40 ml abs. THF gelöst und bei –20° tropfenweise mit 11 ml 0,435M HCl-Lsg. in THF (4,785 mmol) versetzt. Die Lsg. wurde 10 min bei –20° und 2 Tage bei RT. gerührt, dann im Tieftemp.-RV. bei –20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt. Der Rückstand<sup>18)</sup> wurde mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1 bei 10° über Alox (neutral III) chromatographiert. Die Hauptfraktion (R<sub>f</sub> 0,78 auf Alox-DC-Plättchen in Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1) wird im Tieftemp.-RV. bei –20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt: 0,48 g (77%)<sup>19)</sup> gelbes Öl **17a**. UV/VIS (MeCN): 230 (6540), 265 (sh, 2100), Ausläufer bis über 400 nm. IR (Film)<sup>20)</sup>: 3058w, 1675m, 1582m, 1480m–s, 1438m–s, 1024m, 1011m, 737s, 689s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,42–7,36 (m, 5 H)<sup>21)</sup>; 7,32–7,27 (m, 6 H); 6,26 (dd, J = 3,3, 1,8, 1 H); 6,17 (dt, J = 3,3, 0,75, 1 H); 5,49 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 151,3 (s); 142,5 (d); 133,7 (s); 133,0 (d); 128,9 (d); 128,1 (d); 110,5 (d); 109,0 (d); 53,2 (d). MS<sup>20)</sup>: 298 (5, M<sup>+</sup>), 220 (10), 219 (15), 218 (91), 191 (13), 190 (37), 189 (100), 185 (12), 154 (15), 128 (13), 109 (41), 65 (12), 55 (15). HR-MS: 298,0491 (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 298,0486)<sup>22)</sup>.

**Umsetzung von 1a mit DCl.** Analog zur Umsetzung von **1a** mit HCl (vgl. oben), wurden 54 mg (0,287 mmol) **1a** in 1 ml abs. CDCl<sub>3</sub> mit 0,05 ml einer 38% Lsg. von DCl in D<sub>2</sub>O (2,3 mol-equiv.) umgesetzt.

**Umsetzung von 1b mit HCl:** 2-[Bis(methylthio)methyl]furan (**17b**). In einem ausgeheizten 25-ml-Zweihalsrundkolben mit Septum, N<sub>2</sub>-Überleitung und Magnetrührer wurden 95,7 mg (0,76 mmol) **1b** in 4 ml CDCl<sub>3</sub> bei RT. tropfenweise mit einer Lsg. von 1,8 ml 0,43M HCl in THF (0,78 mmol) versetzt. Die Lsg. wurde drei Tage bei RT. gerührt, sodann im Tieftemp. RV. bei –20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt. Der Rückstand<sup>18)</sup> wurde mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1 bei 10° über Alox (neutral III) chromatographiert. Die Hauptfraktion (R<sub>f</sub> 0,86 auf Alox-DC-Plättchen in Hexan/Et<sub>2</sub>O = 2:1) wurde im Tieftemp. RV. bei –20°/10<sup>–3</sup> Torr eingengt: 40 mg (61%)<sup>19)</sup> gelbes Öl **17b**. UV/VIS (MeCN): 226 (10130), 288 (2574), Ausläufer bis über 400 nm. IR (CS<sub>2</sub>)<sup>20)</sup>: 3117w, 2917m, 1498m, 1435m, 1420m, 1159m, 1012s, 959m, 936m, 886m, 739s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>23)</sup>: 7,38 (m, 1 H); 6,34 (m, 1 H); 6,33 (m, 1 H), 4,92 (s, 1 H); 2,14 (s, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 151,5 (s); 142,3 (d); 110,3 (d); 107,8 (d); 48,7 (d); 14,0 (q). MS<sup>20)</sup>: 174 (8, M<sup>+</sup>), 128 (12), 127 (100), 65 (6), HR-MS: 174,0162 (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 174,0173)<sup>22)</sup>.

**Oxidation von 17a:** 2-[Bis(phenylsulfonyl)methyl]furan **16a**. Zu einer Lsg. von 474 mg (1,59 mmol) **17a** in 6,5 ml Eisessig wurden bei RT. in einem Guss 2,6 ml (25,45 mmol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30° in H<sub>2</sub>O) gegeben. Nach 16 h Rühren bei RT. wurde die zunächst milchig-trübe, später klare Lsg. mit 15 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt und portionenweise mit 3,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt (Aufschäumen!). Sodann wurde vorsichtig eine Lsg. von 5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Man trennte die Phasen, wusch die org. Phase mit 3 × 20 ml verdünnter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., trocknete (MgSO<sub>4</sub>), filtrierte und engte i. RV. bei RT. ein. Der blassgelbe Rückstand (107 mg) wurde bei –30° aus Et<sub>2</sub>O umkristallisiert: 60 mg (10%) farblose Kristalle **16a** mit Schmp. 141,5°, die zur Durchführung der Röntgen-Strukturanalyse<sup>13)</sup> benötigt wurden. UV/VIS (MeCN): 224 (12550). IR<sup>20)</sup>: 1350m, 1159w–m, 785s, 764m, 556w–m, 523m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,85 (m, 4 H); 7,68 (m, 2 H); 7,55 (m, 4 H); 7,30 (m, 1 H); 6,66 (dd, J = 3,3; 0,75, 1 H); 6,38 dd, J = 3,3; 1,8, 1 H); 5,68 (s, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 145,2 (d); 139,1 (s); 137,9 (s); 134,8 (d); 129,7 (d); 129,1 (d); 115,8 (d); 111,8 (d); 82,6 (d). MS<sup>20)</sup>: 362 (4, M<sup>+</sup>), 221 (59), 125 (65), 77 (13), 60 (10), 44 (100). HR-MS: 362,0284 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>; ber.: 362,0283)<sup>22)</sup>.

## LITERATURVERZEICHNIS<sup>2)</sup>

- [1] C. Bacilieri, Dissertation, Universität Bern, 1999.
- [2] C. Bacilieri, S. Reic, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1182.
- [3] F. Fischer, D. Berger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1792.
- [4] F. Fischer, D. Berger, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2214; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2138.
- [5] F. Fischer, D. Berger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1792.

<sup>18)</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung des Rohprodukts zeigt, dass durch Disproportionierung zwei Produkte im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Davon überlebt nur **17a** die Chromatographie über Alox. Die Struktur des andern Produkts ist nicht bekannt.

<sup>19)</sup> Ausbeute unter Berücksichtigung der Disproportionierung.

<sup>20)</sup> Nur wichtigste IR-Banden und MS-Fragmente.

<sup>21)</sup> Unter diesem *m* versteckt sich das *dd* von H–C(5) von **17a**.

<sup>22)</sup> Weitere spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren vgl. [1].

<sup>23)</sup> Degeneriertes Spektrum höherer Ordnung, da H–C(3) und H–C(4) fast äquivalent sind.



- [6] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979.
- [7] C. Bacilieri, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 641.
- [8] A. Niederhauser, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 1318.
- [9] J. Fuentes, M. A. Pradera, I. Robina, *Tetrahedron* **1991**, *39*, 3951.
- [10] R. J. Abraham, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 905.

*Eingegangen am 28. Januar 2000*