

**Bis-(1-chlor-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfane – Nucleophile Substitution und Regiochemie, Diastereomerentrennung und -zuordnung. Synthese diastereomerenreiner Trithiacyclen**J. Heinicke, Th. Ristau, S. Jelonek<sup>1)</sup> und M. Mühlstädt

Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität

Eingegangen am 29. August bzw. 20. Dezember 1995

**Bis-(1-chloro-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfanes – Nucleophilic Displacement and Regiochemistry. Separation and Assignment of Diastereomers. Synthesis of Diastereomerically Pure Trithiacycles**

**Abstract.** The title compounds **1** were substituted by a series of O-, N- and S-nucleophiles (H<sub>2</sub>O solvolysis, AgOAc, NaN<sub>3</sub>, KSCN, NaSPh, thiourea). A strong tendency to β-elimination of HCl depending on the kind of the attacking nucleophile was found. In most cases no regioisomerization could be detected in the isolated products of the nucleophilic displacement. Best results were obtained with sulfur nucleophiles. The separation of the diastereomeric mixture of the *p*-kresyl derivative **1b** into the individual diastereomers **1bA** and **1bB** in a preparative scale was achieved. These 3-thia-

1,5-dichlorides and several products of substitution could be assigned to the meso- or (±)-form by examination of the stereochemistry and symmetry of the corresponding sulfoxides.

The 1,5-dimercapto derivatives **8** are convenient as structural units for the synthesis of diastereomerically pure *cis*- or *trans*-disubstituted trithiacycles e.g. **15bA**, **15bB**. The (±)-form of the 4,6-disubstituted 2,5,8-trithia[9]-(2,6)-pyridinophane **16bA** was characterized by X-ray crystal structure determination.

Die 1,5-Dichlor-3-thiapentane-Derivate **1** als speziell substituierte Bis-(β-chlorethyl)-sulfane zeigen eine Reihe interessanter struktureller bzw. synthetischer Aspekte. So enthalten die **1** das Phenoxy-Analogon der nichtpeptidischen schwefelhaltigen Zentraleinheit -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>Ph)-S-CH(CH<sub>2</sub>Ph)-CH<sub>2</sub>-, die bei der Synthese von C<sub>2</sub>-symmetrischen potentiellen HIV-Protease-Inhibitoren stereospezifisch (ausgehend von Phenylalanin) erhalten wurde [1]. Als Träger eines variablen Struktursegmentes sollten die Dichloride **1** die vorteilhafte Darstellung anderweitig nur schwer zugänglicher thiaaliphatischer und thiacyclischer Verbindungen ermöglichen.

Im gegebenen Zusammenhang interessierte uns die Abwandlung der **1** durch nucleophile Substitution an den beiden β-Chlorethyl-Anordnungen. Die nucleophile Substitution an β-Chlorethylthio-Gruppen ist generell durch komplexe Reaktionsverhältnisse gekennzeichnet. Kinetische Untersuchungen dazu haben meist den starken S-3-Nachbargruppeneffekt [2] des bivalenten Schwefels (Verlauf der Substitutionsreaktionen über intermediäre Thiiraniumionen) bzw. dessen Unterdrückung (Erzwingen der S<sub>N</sub>2-Reaktion) zum Gegenstand [3].

Mit präparativ synthetischen Zielstellungen wurden nur verhältnismäßig wenige Arbeiten [4] an meist einfacheren, monofunktionellen Verbindungen durchgeführt. Bei den Umset-

zungen der **1** waren die Auswirkungen auf zu erwartende Konkurrenzreaktionen zu prüfen. Außerdem war es im Hinblick auf weitere Umsetzungen, z.B. Cyclisierungen, von besonderem Interesse, ob die Konstitution isolierter Substitutionsprodukte den Regioisomeren **1** entspricht. Nachfolgend teilen wir präparative Ergebnisse der Reaktion der **1** mit O-Nucleophilen (basisches Medium bzw. Solvolyse; AgOAc), NaCN, N-Nucleophilen und S-Nucleophilen mit.

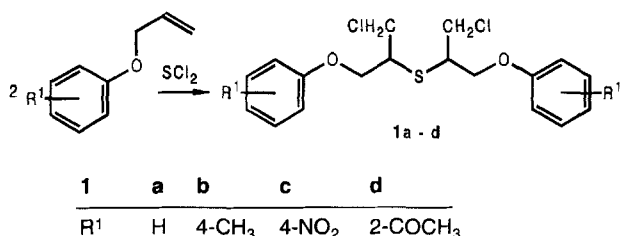
Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Bis-(β-chlorethyl)-sulfane **1** (anti-MARKOVNIKOV-Konstitution) werden aus Allylphenylethern<sup>2)</sup> und SCl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Molekülverknüpfung (Einschubaddition) bei tiefen Temperaturen in regioselektiver Reaktion erhalten [6] und liegen als Diastereomerengemische aus *meso*- und (±)-Form vor. Die Versuche zur nucleophilen Substitutionen wurden an Diastereomerengemischen der **1** vorgenommen. Zur Diastereomerentrennung derartiger Verbindungen wurden bisher nur wenige Untersuchungen publiziert [7].

Neben isolierten einzelnen Diastereomeren waren Paare reiner Diastereomere der **1** bisher nicht bekannt.

<sup>1)</sup> Durchführung der Kristallstrukturanalyse des Pyridinophans **16bA**

<sup>2)</sup> β-Methallylphenylether mit freier *o*-Position ergeben nach 1:1 Addition des SCl<sub>2</sub> und intramolekularer Sulfonylierung 3-Chlormethyl-3-methyl-2,3-dihydro-1,4-benzoxathiine [5].

Wir beschreiben für das *p*-Methyl-Derivat **1b** die Gewinnung der reinen *meso*- und ( $\pm$ )-Form sowie deren Zuordnung. Die von den **1** abgeleiteten 1,5-Dimercaptane **8** mit definierter Regiochemie wurden mit geeigneten Reaktionspartnern zu 1,3,5-Trithiacyclen umgesetzt.



### Nucleophile Substitution und Regiochemie der Produkte

Bisherige Beobachtungen weisen im wesentlichen auf drei Schwierigkeiten hin, die eine „glatte“ Reaktion der **1** zu den gewünschten Substitutionsprodukten beeinträchtigen können:

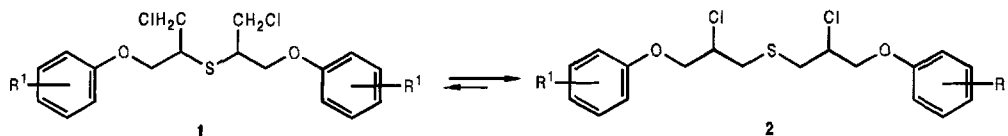
- Die Methinprotonen (CHS) bedingen eine starke Tendenz zur  $\beta$ -Eliminierung von HCl<sup>3)</sup>.
- Die Verbindungen **1** besitzen eine ausgeprägte Tendenz zur Umlagerung in die thermodynamisch stabilere MARKOVNIKOV-Regioisomere **2** [9].
- Nucleophile Substitutionen an  $\beta$ -Chlorethylthio-Strukturen verlaufen nur in Ausnahmefällen ohne Isomerisierungen d.h., auch unter vorgegebenen S<sub>N</sub>2-Bedingungen ist ein Ablauf unter Konstitutionserhalt nicht garantiert [3].

Bei einer Reihe von Substitutionsversuchen mit verschiedenen O-Nucleophilen (Alkoholaten, Phenolaten) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Dioxan, DMF, DMSO) stellten wir lediglich HCl-Eliminierung fest. Durch die Wahl solvolytischer Reaktionsbedingungen (Aceton/H<sub>2</sub>O zur Darstellung des Diols **3a**) gelang die Substitution ohne Anzeichen von Eliminierung. Die

<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung des Produktes zeigte aber neben der erwarteten Dihydroxyverbindung **3a** ca. 15% des regioisomeren Substitutionsproduktes mit MARKOVNIKOV-Konstitution (formal ableitbar von **2**). Die bei den isolierten Produkten sonst nur anhand von Spuren nachgewiesene Regioisomerisierung gewinnt somit unter solvolytischen Bedingungen an Bedeutung und verursacht schwierige, für präparative Zwecke kaum zu überwindende Trennprobleme. Aus der Anzahl der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum folgt, daß es sich um symmetrische, d.h. in den Molekülhälften beidseitig des Schwefels identisch konstituierte Verbindungen handelt<sup>4)</sup>. Mit Silberacetat in DMSO/Aceton wurde ein regioisomerenreines Produkt **4a** erhalten.

Unter Eliminierung verliefen auch Substitutionsversuche mit verschiedenen Aminen (Anilin, Diethylamin, Morpholin). Während auch die Umsetzung mit NaCN zur Eliminierung führte, konnte mit NaN<sub>3</sub> das Substitutionsprodukt **5a** erhalten werden. Dessen Reduktion zum entsprechenden Diamin gelang mit LiAlH<sub>4</sub> in THF [10].

Bei Umsetzungen der **1** mit S-Nucleophilen wurden keine Anzeichen von Eliminierung und in den isolierten Produkten (s. Tab. 1) in den Fehlergrenzen der NMR-Spektroskopie jeweils eine einheitliche Regiochemie gefunden. Die Zuordnung zu der den **1** entsprechenden *anti*-MARKOVNIKOV Konstitution erwies sich aber, mit Ausnahme der Dimercaptane (CH<sub>2</sub>-SH-Kopplung), infolge von Strukturelementen der Form OCH<sub>2</sub>-CHS-CH<sub>2</sub>S in beiden regioisomeren Produkten als schwierig. Neben der in einigen Fällen möglichen Auswertung weiterer analytischer Merkmale, teilweise nach synthetischer Abwandlung, bestimmte die folgende Überlegung die Zuordnung zur *anti*-MARKOVNIKOV-Konstitution: Produkte einheitlicher Regiochemie würden im Fall der MARKOVNIKOV-Konstitution die vollständige Umlagerung und eine genügend schnelle Substitution voraussetzen. In Anbetracht des an ein primäres C-Atom gebundenen Halogens der *anti*-MARKOVNIKOV-Form und der Anwesenheit eines starken Nucleophils erachten wir das als wenig wahrscheinlich<sup>5)</sup>.



<sup>3)</sup> Zu Verlauf der Eliminierung und der Konfiguration der Produkte siehe [8].

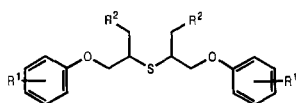
<sup>4)</sup> Nur einseitig isomerisierte Strukturen konnten bei derartigen, offenkettigen Verbindungen bisher nicht nachgewiesen werden und würden zusätzliche „*anti*-MARKOVNIKOV-Signale“ bedingen.

<sup>5)</sup> HPLC-Untersuchungen [10] bei der Dimercaptansynthese zeigten außerdem, daß die für S-Nucleophile gefundenen guten Ausbeuten und Reinheiten der Produkte nicht nur aus der Art des Nucleophils, sondern auch aus einer deutlich geringeren Reaktivität der „*secundären*“ Halogene der MARKOVNIKOV-Regioisomere **2** resultierten, welche sich in den Rückständen der Aufarbeitung anreicherten.

Aussagen zum Reaktionsverlauf können anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden<sup>6)</sup>. Als allgemein für weitere synthetische Zielstellungen günstigste Variante (Funktionalität, Reinheit, Ausbeute) einer Abwandlung der **1** erwies sich die Überführung über die Isothiuroniumsalze in die Dimercaptane **8**.

Aus den fast ausnahmslos als Öle angefallenen Diastereomergemischen der Substitutionsprodukte gelang in einigen Fällen die Gewinnung reiner Diastereomere (s. Tab. 1) als Feststoffe.

**Tab. 1** Produkte der nucleophilen Substitution der **1**



Nr.	3a	4a	5a	6a	7c	8a	8b
R <sup>1</sup>	H	H	H	H	4-NO <sub>2</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	OH	OAc	N <sub>3</sub>	SCN	SPh	SH	SH
Diast. <sup>a)</sup>	+	-	+	+	+	-	++

<sup>a)</sup> Isolierung eines reinen Diastereomers aus dem Gemisch der diastereomeren Produkte (+) bzw. Synthese aus diastereomerenreinen Dihalogeniden **1** (++)

### Diastereomerentrennung und -zuordnung<sup>7)</sup>

Die Gewinnung diastereomerenreiner offenkettiger bifunktionaler Sulfane mit einer den **1** vergleichbaren Grundstruktur wurde bisher nur selten beschrieben [7]. Über die Trennung diastereomerer Sulfone (abgeleitet von den Sulfanen **1**) haben wir bereits berichtet [11]. Die Abwandlung (S-Oxidation, Substitution) der Sulfane **1** vergrößert allgemein die (auch in den NMR-Spektren sichtbaren) Unterschiede zwischen den beiden diastereomeren Formen. Für die weitere Verwendung so erhaltener diastereomerenreiner Verbindungen ergeben sich jedoch Einschränkungen. So blockiert die S-Oxidation die Donoreigenschaften des Schwefelatoms, und durch die Substitution wurden nur in einigen Fällen reine Diastereomere in z.T. geringeren Ausbeuten erhalten.

Die Isolierung eines der beiden diastereomeren Dichloride gelang bei einer *o*-NO<sub>2</sub>-Verbindung des Typs **1**. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte das Vorliegen der *meso*-Form gesichert werden [12]. Bei der

Reaktion von *o*-Allyloxyacetophenon mit SCl<sub>2</sub> kristallisierte ein bereits weitgehend diastereomerenreines Dichlorid **1dB** aus der Reaktionslösung [13]. Im Falle des 1,5-Dichlor-3-thiapentan-Derivates **1b** konnte aufgrund verschiedener erst in den 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>8)</sup> sichtbarer Anzeichen die Anreicherung eines Diastereomers von **1b** festgestellt werden. Weitere Untersuchungen führten schließlich zur Gewinnung beider reiner Diastereomere **1bA** und **1bB** in befriedigenden präparativen Ausbeuten. Damit eröffnete sich auch der beste Zugang zu diastereomerenreinen Substitutionsprodukten.

Die Zuordnung isolierter diastereomerenreiner Sulfane (*meso*- bzw. (±)-Form) wurde nach ihrer Überführung in die entsprechenden Sulfoxide durch Überlegungen zur Stereochemie, Symmetrie und spektroskopischen Eigenschaften der Diastereomeren möglich. Voraussetzung ist die Schaffung eines Pseudoasymmetrie-zentrums [14] in den *meso*-Sulfoxiden. Die unter diesen Bedingungen (3-Chlorperbenzoesäure 1:1 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Eiskühlung) selektive Bildung von Sulfoxiden [15] konnte bestätigt werden. Weiterhin wurde durch Voruntersuchungen sichergestellt, daß unter den angewandten Bedingungen keine Isomerisierungen<sup>9)</sup> stattfinden. Vorteil der nachfolgend am Beispiel der Sulfane **1bA/1bB** beschriebenen Vorgehensweise ist die Möglichkeit der Zuordnung von *meso*- bzw. (±)-Form auch ohne hochreine Substanzen und für nichtkristalline Verbindungen.

Die stereochemischen Verhältnisse der von den **1** (oder analogen Verbindungen) abgeleiteten Sulfoxide können analog zu den bekannten Beispielen der Pentite und der 2,3,4-Trihydroxyglutarsäuren verstanden werden [14]. Im *meso*-Sulfan **1bB** sind die zwei freien Elektronenpaare des Schwefels diastereotop, so daß die Sulfoxidierung von **1bB** zu zwei diastereomeren *meso*-Sulfoxiden **9bB/9bC** mit pseudoasymmetrischen S-Atomen führt. Die (±)-Form liegt nach der Überführung in die Sulfoxide **9bA** weiterhin als Enantiomerenpaar vor. Der direkte Nachweis eines *meso*-Sulfans kann durch die Trennung der entsprechenden diastereomeren Sulfoxide erfolgen. In anderen Fällen wird mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine Zuordnung möglich.

Aufgrund des Vorliegens zweier Diastereomeren (*meso*-Formen) bzw. diastereotoper Molekülhälften (durch Symmetrieebnen bei den (±)-Formen)

<sup>6)</sup> Es könnten außer einer S<sub>N</sub>2-Reaktion (vgl. [3]) auch sterische bzw. elektronische Substituenteneffekte an einem intermediären Thiiraniumion einen regiochemisch weitgehend einheitlichen Verlauf bedingen (Bevorzugung des primären C-Atoms im verbrückten Intermediat durch das angreifende Nucleophil).

<sup>7)</sup> Reine Diastereomere werden als (±)-Formen mit **A**, als *meso*-Formen mit **B/C** und ohne Zuordnung mit \* bezeichnet. Abbildungen von (±)-Formen zeigen jeweils nur ein Enantiomer

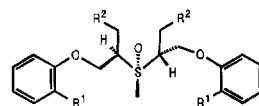
<sup>8)</sup> Bereits in den 200 MHz Spektren der **1b** werden nur noch gering aufgelöste Signale mit sehr starker Linienverbreiterung sichtbar.

<sup>9)</sup> Isomerisierungen wurden mit MCPBA bei Raumtemperatur, besonders aber mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Eisessig gefunden.

werden sowohl für die *meso*- wie auch die ( $\pm$ )-Sulfoxide je zwei komplette Signalsätze ( $R^1PhOCH_2-CHS-CH_2R^2$ ) in den NMR-Spektren gefunden. Allein anhand von Signallagen und Kopplungen ist eine Zuordnung vorliegender Verbindungen nicht möglich. Entscheidend ist es daher im Falle der *meso*-Sulfoxide, ein Diastereomer zumindest anzureichern, falls eine Form nicht schon bevorzugt gebildet wurde<sup>10</sup> (ungleiche Integrale), bzw. für die ( $\pm$ )-Form zu zeigen, daß auch nach mehrfacher Reinigung das Verhältnis der Integrale ( $^1H$ -NMR) beider Signalsätze konstant 1:1 beträgt.

Das Produkt der Sulfoxidation des tiefer-schmelzenden Sulfans **1bB** wies in den  $^1H$ -NMR-Spektren zwei Signalsätze mit einem Integralverhältnis (Signale der Molekülhälften) von 58:42 (**9bB**:**9bC**) auf. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnte eines der diastereomeren *meso*-Sulfoxide (**9bB**) rein gewonnen werden. Erwartungsgemäß zeigten die  $^1H$ -NMR-Spektren der ( $\pm$ )-Sulfoxide bei konstantem Schmelzpunkt ein Integralverhältnis der Signale der Molekülhälften von 1:1. Die weitere Oxidation führte in beiden Fällen zu einheitlichen Sulfonen **10bA**/**10bB** [11], deren Zuordnung hierdurch möglich wurde. Auch die diastereomerenreinen Sulfane **1dA**, **5aA** und **6aA** wurden in die entsprechenden Sulfoxide **9dA**, **11aA** und **12aA**<sup>11</sup>) überführt. Es wurden so in allen drei Fällen einheitliche Verbindungen erhalten, die auch nach mehrfacher Reinigung ein konstantes Integralverhältnis von 1:1 zeigten. Die beobachtete Konstanz der Integralverhältnisse in allen

drei Fällen läßt uns für **1dA**, **5aA** und **6aA** die Zuordnung zur ( $\pm$ )-Konfiguration treffen. Demgegenüber wurden von uns deutliche Unterschiede bei der Trennung von Diastereomeregemischen, z.B. der abgeleiteten Sulfone [11], gefunden. Auch wurde im Unterschied zu **1bB** (*meso*) keine Selektivität bei der MCPBA-Oxidation gefunden, welche mit wenigen Ausnahmen auf rein sterische Effekte zurückgeführt wird [16].



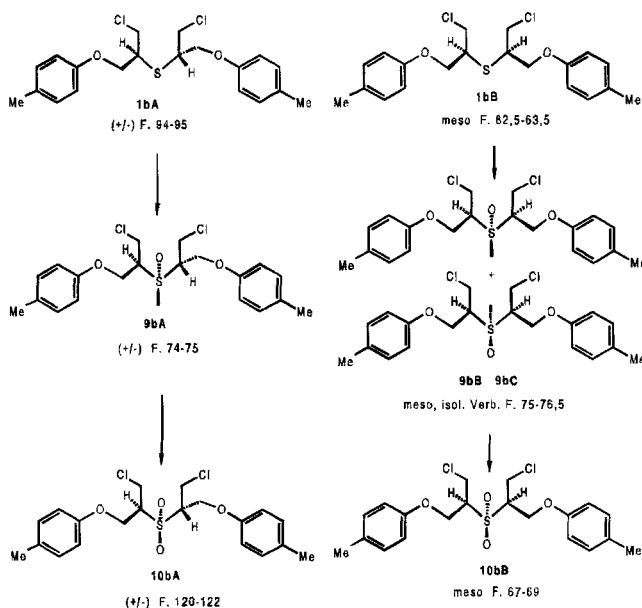
Nr.	9dA	11aA	12aA
R <sup>1</sup>	COCH <sub>3</sub>	H	H
R <sup>2</sup>	Cl	N <sub>3</sub>	SCN

Die Sulfoxide zeigten allgemein in ihren NMR-Spektren die deutlich größte Signalaufspaltung und stärkste Ausprägung der Unterschiede zwischen den diastereomeren Molekülen bzw. diastereotopen Molekülteilen im Vergleich zu allen anderen in diesem Zusammenhang von uns untersuchten Verbindungen. Speziell bei dem Dirhodanid **12aA** haben die Signale der beiden SOCH-Protonen eine Verschiebungsdifferenz von über 0,4 ppm, und von den insgesamt zehn Protonen überlagern sich nur zwei anteilig (s. experimenteller Teil).

### Cyclisierungsreaktionen der 1,5-Dimercaptosulfane **8**

Die Dimercaptane **8** stellen als Donorsegmente mit 1,3,5-Stellung der bivalenten Schwefelatome interessante Synthesebausteine, besonders für cyclische Derivate dar. Auch sollten Effekte der unterschiedlichen, durch die **8** einzubringenden Stereochemie (*meso* bzw.  $\pm$ ) im Falle cyclischer Zielverbindungen stärker hervortreten. Wir beschränken unsere Darlegungen nachfolgend auf einige Vertreter dieser Cyclisierungsprodukte.

Als Beispiel für die Bildung entsprechender Dithioacetale bzw. -ketale wurde das Diastereomeregemisch der Dimercaptane **8a** mit Benzaldehyd umgesetzt. Nach Säulen chromatographie und Kristallisation gelang die Isolierung eines diastereomerenreinen Produktes **13aA**. Interessant beim Einsatz von Aldehyden bzw. unsymmetrischen Ketonen ist die bei den Produkten aus den *meso*-Formen der Dimercaptane zu erwartende Pseudoasymmetrie (am ursprünglichen Carbonylkohlen-



<sup>10</sup>) Bei einer Reihe von Sulfanen wurde für MCPBA eine Stereoselektivität bei der Bildung diastereomerer Sulfoxide nachgewiesen [16].

<sup>11</sup>) Die ebenfalls oxidable SCN-Funktion [15b] wurde, wie auch für andere Fälle bekannt [16] unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Die deutliche Unterscheidbarkeit der NMR-Signale von CHSO, CH<sub>2</sub>SCN gegenüber CH<sub>2</sub>SO, CHSCN bestätigt hier die Zuordnung der Regiochemie von **6aA**/**12aA**.

stoffatom) bzw. die Bildung der ( $\pm$ )-Form des Cyclus aus dem ( $\pm$ )-Dimercaptan als Ergebnis der cyclisierenden Kondensationsreaktion. Unter Berücksichtigung der in Zusammenhang mit den Sulfoxiden (vgl. oben) dargestellten Überlegungen zur Konstitution, Symmetrie bzw. Pseudoasymmetrie wird auch hier die Zuordnung des Diastereomers **13aA** möglich. Signifikant in den NMR-Spektren von **13aA** ist das Auftreten zweier Signalsätze für Ph-OCH<sub>2</sub>-CHS-CH<sub>2</sub>S, sowohl in den <sup>13</sup>C- wie auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, während für den aus dem Benzaldehyd stammenden Molekülteil CHPh nur ein Signalsatz erhalten wird. Analog den ( $\pm$ )-Sulfoxiden sind die Molekülhälften Ph-OCH<sub>2</sub>-CHS-CH<sub>2</sub>S diastereotop und liefern je einen Signalsatz (im <sup>1</sup>H-Spektrum mit dem Integralverhältnis 1:1). Die CHPh-Gruppe ist nicht stereogen. Somit handelt es sich bei **13aA** um die ( $\pm$ )-Form. Der nicht kristalline Teil dieser Fraktion zeigt den einfachen, kompletten Signalsatz einer der entsprechenden *meso*-Formen. Die zweite *meso*-Form konnte nicht isoliert werden. Auf die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte wurden keine Hinweise erhalten.

Für die besonders in Zusammenhang mit den Synthesen von Thiakronenethern und Cyclophanen bedeutenden Reaktionen der Dimercaptane **8** mit Dihalogeniden beschreiben wir nachfolgend drei Beispiele. In allen Fällen wurden  $\alpha,\omega$ -Dihalogenide ausgewählt, die wegen der Entfernungen der Halogenatome bzw. deren Anordnung aufgrund "starrer Gruppen" günstige Voraussetzungen für Cyclisierungen 1:1 bieten sollten. Bei den Umsetzungen wurde weitgehend nach Standardverfahren (s. experimenteller Teil) verfahren.

Ausgehend von dem Diastereomergemisch des Dimercaptans **8a** erhielten wir mit *cis*-1,4-Dichlor-*but*-2-*en* die Verbindung **14a**. Durch fraktionierte Kristallisation gelang die Isolierung eines diastereomerenreinen Produktes **14a**\*. Eine Zuordnung zur *meso*- bzw. ( $\pm$ )-Form konnte hier nicht getroffen werden, da der Weg über die Sulfoxidierung wegen des Vorliegens dreier sulfidischer Schwefelatome ausschied. Das Diastereomergemisch der Dimercaptane **10b** wurde mit *o*-Xylendibromid umgesetzt. Danach konnten durch frak-

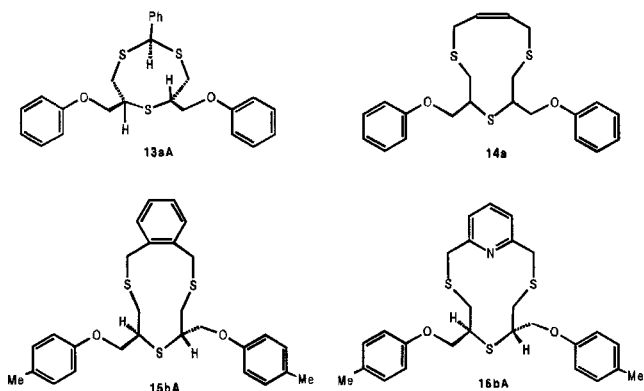
tionierte Kristallisation in unterschiedlichen Lösungsmitteln die beiden Diastereomere **15bA** und **15bB** gewonnen werden. Hauptprodukt war **15bA**, wofür wir hauptsächlich eine schon auf der Stufe der Dichloride bei der Kristallisation stattfindende Anreicherung von **1bA** verantwortlich machen. In den NMR-Spektren (s. experimenteller Teil) sichtbare Unterschiede reichten auch bei diesen cyclischen Verbindungen nicht für eine Identifizierung der *meso*- bzw. ( $\pm$ )-Diastereomere aus. Nach der (später erfolgten) Trennung und Zuordnung der entsprechenden diastereomeren Dichloride **1a** gelang dann durch Resynthese auch die Zuordnung der Cyclen **15b**. Ausgehend von der höherschmelzenden ( $\pm$ )-Form **1bA** wurde so der tieferschmelzende Cyclus **15bA** erhalten. Die zu **14a**, **15b** nächsthöhere Ringgröße (12) wird zugänglich bei der Umsetzung der Dimercaptane **8** mit 1,5-Dihalogeniden wie z.B. 2,6-Bis-(brommethyl)-pyridin. So erhielten wir durch die Reaktion des diastereomerenreinen ( $\pm$ )-Dimercaptans **8bA** das Pyridinophan **16bA**.

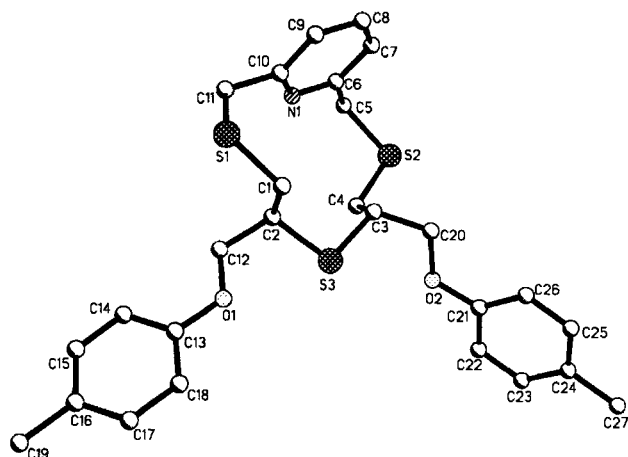
Wie vorstehend beschrieben, wird der gezielte Aufbau von Cyclen mit ausgewählter Ringgröße und einheitlicher, definierter Stereochemie möglich, die aufgrund ihrer Substitution, Konfiguration und unterschiedlichen Vorzugskonformationen auch interessante Differenzierungen zwischen *meso*- und ( $\pm$ )-Formen bei Komplexierungen und Metallextraktionen erwarten lassen.

### Röntgenkristallstrukturanalyse des Pyridinophans **16bA**

Die unsubstituierten Grundstrukturen speziell von **15** und **16** sind bekannt [17] und zeigen interessante Komplexierungseigenschaften [17c, 18] gegenüber thiophilen Metallen. Im Hinblick darauf, sowie zur umfassenden Charakterisierung, wurde vom Pyridinophan **16bA** als ausgewählter Verbindung eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt [19].

Die Verbindung liegt in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n und mit 4 Molekülen pro Elementarzelle vor. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle drei S-Atome zeigen die für Thiakronenether typische exodentate Orientierung [20] entsprechend der bevorzugten hier ebenfalls vorliegenden *gauche*-Anordnungen der C-C-S-C- und *anti*-Anordnungen der S-C-C-S-Bindungen. Deutlich erkennbar ist auch die sog. „bracket“-Struktur [17c, 20] des S-C-C-S-C-C-S-Segmentes. Die (fehlgeordnete) Grundverbindung, das 2,5,8-Trithia[9]-(2,6)-pyridinophan, liegt zu 84% in einer Sessel-Konformation vor [17b]. Demgegenüber nimmt die hier vorliegende Verbindung **16bA** eine lediglich sesselähnliche, deutlich verdrillte Kon-





**Abb. 1** (5*R,S*, 7*R,S*)-5,7-Bis-*p*-tolylloxymethylen-3,6,9-trithia-15-aza-bicyclo[9.3.1]pentadeca-1(14),11(15),12-trien **16bA**, dargestellt in der Form des (5*S*,7*S*)-Enantiomers nach Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturuntersuchung

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle und materielle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche <sup>12)</sup>

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch BOËTIUS (korr. Werte) bestimmt. Die Massenspektren wurden mit den Geräten Varian MAT CH6, VG 12–250 und VG ZAB-HSQ aufgenommen. Elementaranalysen wurden mit einem CHN-O-Rapid (Fa. Heraeus) durchgeführt. Die Bestimmung der Schwefel- und Halogenwerte erfolgte nach SCHÖNIGER <sup>13)</sup>. IR-Spektren (Werte in  $\text{cm}^{-1}$ ) wurden mit dem Spektralphotometer UR 20, Fa. Carl-Zeiss-Jena und UV-Spektren mit einem DU-64 (Fa. Beckmann) aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in  $\text{CDCl}_3$  mit dem Gerät Varian Unity 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz) gegen TMS. Abweichungen hiervon sind angegeben;  $\delta$ -Skala ([ppm], Kopp-

**Tab. 2** Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel zur Kristallstrukturanalyse des ( $\pm$ )-Pyridinophans (**16bA**)

Atome	Bindungslängen [Å]	Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Diederwinkel [°]
N(1)-C(6)	1,337 (6)	N(1)-C(6)-C(5)	115,7 (6)	C(10)-N(1)-C(6)-C(5)	-178,7 (5)
C(6)-C(5)	1,506 (7)	C(6)-C(5)-S(2)	114,4 (4)	N(1)-C(6)-C(5)-S(2)	104,7 (6)
C(5)-S(2)	1,824 (6)	C(5)-S(2)-C(4)	99,9 (3)	C(6)-C(5)-S(2)-C(4)	-68,7 (5)
S(2)-C(4)	1,815 (6)	S(2)-C(4)-C(3)	113,1 (4)	C(5)-S(2)-C(4)-C(3)	-96,5 (5)
C(4)-C(3)	1,512 (7)	C(4)-C(3)-S(3)	110,3 (4)	S(2)-C(4)-C(3)-S(3)	-172,0 (4)
C(3)-S(3)	1,840 (5)	C(3)-S(3)-C(2)	99,9 (3)	C(4)-C(3)-S(3)-C(2)	83,6 (4)
S(3)-C(2)	1,822 (5)	S(3)-C(2)-C(1)	110,0 (4)	C(3)-S(3)-C(2)-C(1)	-84,2 (4)
C(2)-C(1)	1,510 (7)	C(2)-C(1)-S(1)	117,1 (4)	S(3)-C(2)-C(1)-S(1)	-178,3 (4)
C(1)-S(1)	1,819 (5)	C(1)-S(1)-C(11)	102,2 (3)	C(2)-C(1)-S(1)-C(11)	56,6 (4)
S(1)-C(11)	1,817 (6)	S(1)-C(11)-C(10)	115,3 (4)	C(1)-S(1)-C(11)-C(10)	-45,2 (4)
C(11)-C(10)	1,503 (7)	C(11)-C(10)-N(1)	115,5 (6)	S(1)-C(11)-C(10)-N(1)	-113,2 (5)
C(10)-N(1)	1,342 (6)	C(10)-N(1)-C(6)	118,2 (5)	C(11)-C(10)-N(1)-C(6)	-177,8 (5)

formation ein, die Resultat der großen Substituenten, verbunden mit der durch diese gegebenen Konfiguration an C2/C3, sein dürfte. Die Konformation des Cyclo **16bA** kann auch – ausgehend von N(1)–C(6) – mit  $\text{ag}^+\text{g}^-\text{g}^+\text{ag}^+\text{g}^-\text{g}^+\text{g}^-\text{a}$  beschrieben werden, während der Hauptanteil der unsubstituierten Grundverbindung durch  $\text{aag}^-\text{g}^-\text{ag}^+\text{g}^+\text{g}^+\text{g}^+\text{a}$  [18a] charakterisiert wird. Bei der unsubstituierten Grundverbindung sind für Komplexbildungen größere Konformationsänderungen nötig [18a]. Im Falle von Verbindungen wie **16bA** ist zu vermuten, daß diese deutlich durch die Substitution und die daraus resultierenden stereochemischen Verhältnisse beeinflusst werden.

lungskonstanten in [Hz], Werte gerundet). Die Molmassebestimmungen wurden mit einem Knauer Dampfdruckosmometer durchgeführt. Für die Chromatographie wurde Merck Kieselgel 60 (präp. 0,063–0,2 mm) eingesetzt.

### Bis-(1-chlor-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfane (1)

Die Darstellung sämtlicher Bis-( $\beta$ -chlorethyl)-sulfane 1 erfolgte entsprechend einer allgemeinen Vorschrift in [6]. Die Verbindungen **1a**, **b** [6] und **1c** [11] wurden bereits beschrieben.

### Diastereomerentrennung der Bis-(1-chlor-3-*p*-methylphenoxy-prop-2-yl)-sulfane (1b)

Aus der Lösung des entsprechend [6] erhaltenen öligen Roh-

<sup>12)</sup> Wir beschränken uns hier bei der ausführlichen Beschreibung analytischer Daten auf ausgewählte, speziell diastereomerenreine Verbindungen.

<sup>13)</sup> Bei Übereinstimmung der übrigen Werte wurden in Einzelfällen auch nach mehrmaliger Bestimmung um max. 1% abweichende S-Werte angegeben.

produktes in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert mit Ethanol die hochschmelzende ( $\pm$ )-Form **1bA**. Diese wird durch mehrfache Umkristallisation aus EtOH gereinigt. Der verbliebene Rückstand wird in Essigester gelöst und mit Petrolether (80–120) bis zur beginnenden Trübung versetzt. Daraufhin kristallisiert (evtl. noch mit öligen Verunreinigungen) das *meso*-Dichlorid **1bB**. Dieses wird durch mehrfache Umkristallisation aus Petrolether gereinigt. Aus 29,6 g (0,2 mol) *p*-Kresylallylether und 10,2 g (0,1 mol)  $\text{SCl}_2$  werden 34,5 g (87% d. Th.) Rohprodukt erhalten, daraus wiederum, nach obiger Vorschrift: 12,1 g (30,3% d. Th.) ( $\pm$ )-Dichlorid **1bA**, F. 94–95 °C (EtOH) und 6,6 g (16,5% d. Th.) *meso*-Dichlorid **1bB**, F. 62,5–63,5 °C (Petrolether). –  $^1\text{H-NMR}$ : **1bA** u. **1bB**: 7,18 (d) u. 6,91 (d, arom. H), 4,38–4,27 (2dd,  $\text{OCH}_2$ ), 4,0 (d,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3,5 (m, CHS), 2,4 (s,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : **1bA**: 156,3 (*i*), 130,9 (*p*), 130,2 (*m*), 114,7 (*o*), 68,6 ( $\text{OCH}_2$ ), 47,4 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45,3 (CHS), **1bB**: 156,3 (*i*), 130,9 (*p*), 130,2 (*m*), 114,7 (*o*), 68,7 ( $\text{OCH}_2$ ), 47,0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45,2 (CHS).

( $\pm$ )-Bis-(1-chlor-3-*o*-acetylphenoxy-prop-2-yl)-sulfan (**1dA**)

Aus 30 g (0,17 mol) *o*-Allyloxyacetophenon und 8,78 g (0,085 mol)  $\text{SCl}_2$  werden nach [6, 13] 22,4 g (29,0% d. Th.) eines farblosen, mikrokristallinen Pulvers erhalten, welches sich noch während der Reaktion diastereomerenrein abschied. Die Umkristallisation des sehr schwer löslichen Produktes erfolgt aus einem Gemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / EtOH/ Xylol, F. 168–170 °C. –

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$  (455,4). Ber./Gef.: C 58,02/57,62, H 5,31/5,07, Cl 15,57/16,02, O 14,05/14,61, S 7,04/6,19, – MS (*m/e*): 454 (0,1%,  $\text{M}^+$ ), 320 [16%, ( $\text{M}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$ ) $^+$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,70–6,97 (m, arom. H), 4,45 (dd) u. 4,34 (dd,  $\text{OCH}_2$ ), 3,91 (2dd,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 3,47 (m, CHS), 2,61 (s,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : 199,3 (CO), 157,0 ( $\text{C}1'$ ), 133,6 ( $\text{C}2'$ ), 130,6 ( $\text{C}3'$ ), 128,7 ( $\text{C}6'$ ), 121,5 ( $\text{C}4'$ ), 112,6 ( $\text{C}5'$ ), 68,5 ( $\text{OCH}_2$ ), 47,1 (CHS), 44,9 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 31,8 ( $\text{CH}_3$ ).

Bis-(1-hydroxy-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfan (**3a\***)

2 g (0,0054 mol) Dichlorid **1a** werden mit 40 ml Wasser/Aceton 1:3 40 h unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, das Produkt mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und wiederum im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende Öl wird mit *n*-Heptan/Aceton 10:3 an Kieselgel chromatographiert. Die Abtrennung geringerer Anteile an MARKOVNIKOV-Diol (NMR) gelingt dabei nicht. Produkt 1,3 g (72% d. Th.) farbloses Öl. Nach der Zugabe von Petrolether (bis zur Trübung) zur Lösung des Öls in wenig Methylenchlorid kristallisiert ein Diastereomer **3a\***, das durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt wird. 350 mg (19,4% d. Th.), farblose Nadeln F. 91–92,5 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / Petrolether),  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$  (334,42). Ber./Gef.: C 64,64/64,23, H 6,63/6,54, S 9,59/10,36, – MS (*m/e*): 241 [100%, ( $\text{M}-\text{OPh}$ ) $^+$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (**3a\***): 7,28–6,57 (m, arom. H), 4,14 (dd) u. 4,09 (dd,  $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{AB}}$  7,  $^3\text{J}_{\text{AX}}$  6,  $^3\text{J}_{\text{BX}}$  7), 3,95 (dd) u. 3,78 (dd,  $\text{HO}-\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{CD}}$  11,5,  $^3\text{J}_{\text{CX}}$  5,  $^3\text{J}_{\text{DX}}$  7), 3,31 (m, CHS), 3,1 (s, OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (**3a\***): 158,3 (*i*), 129,6 (*m*), 121,4 (*p*), 114,6 (*o*), 68,9 ( $\text{PhOCH}_2$ ), 63,1 ( $\text{HOCH}_2$ ), 47,5 (CHS).

Bis-(1-acetoxy-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfan (**4a**)

2 g (0,0054 mol) Dichlorid **1a** und 2,25 g (0,0135 mol) Silberacetat werden in 20 ml DMSO und 5 ml Aceton 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird das Produkt mit Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende Öl wird mit  $\text{CHCl}_3$ / Heptan 2:7 an Kieselgel chromatographiert. 1,38 g (61% d. Th.) farbloses, zähes Öl.  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$  (418,49). Ber./Gef.: C 63,14/63,26, H 6,26/6,38, S 7,66/8,01. – MS (*m/e*): 419 (1%,  $\text{MH}^+$ ), 359 [100%, ( $\text{M}-\text{OCOCH}_3$ ) $^+$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz): 7,23–6,81 (m, arom. H), 4,35–4,07 (m,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCO}$ ), 3,42–3,22 (m, CHS), 1,99 (s,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz): 172,0 (CO), 158,3 (*i*), 129,6 (*m*), 121,4 (*p*), 114,7 (*o*), 68,57/68,49 ( $\text{OCH}_2$ ), 64,48/64,37 ( $\text{CH}_2-\text{OCO}$ ), 44,1/44,0 (CHS), 20,7 ( $\text{CH}_3$ ).

( $\pm$ )-Bis-(1-azido-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfan (**5aA**)

5 g (0,0135 mol) Dichlorid **1a** und 4 g KI werden 3 h in 30 ml Aceton bei 50 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden 50 ml DMF zugegeben, sowie 1,95 g (0,03 mol)  $\text{NaN}_3$ , welches in wenig Wasser gelöst wurde. Es wird 40 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 250 ml Wasser wird das Produkt mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Heptan/ Essigester 15:3) wird das Öl zur Gewinnung der ( $\pm$ )-Form in sehr wenig Essigester gelöst und mit *i*-Propanol bis zur Trübung versetzt. Teilweise setzt erst nach mehrmaligem Verreiben des Öls mit *i*-Propanol und längerem Stehen die Kristallisation ein. **5aA** 800 mg (15,4% d. Th.), farblose Nadeln, F. 53–54 °C (EtOH), –  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}$  (384,50). Ber./Gef.: C 56,22/56,02, H 5,24/5,25, N 21,86/21,73, S 8,34/8,76. – MS (*m/e*): 384 (1,5%  $\text{M}^+$ ), 291 [100% ( $\text{M}-\text{OPh}$ ) $^+$ ]. – IR (KBr): 2100 ( $\text{N}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ : 7,35–6,85 (m, arom. H), 4,20 (dd) u. 4,12 (dd  $\text{OCH}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{AB}}$  10,  $^3\text{J}_{\text{AE}}$  5,  $^3\text{J}_{\text{BE}}$  7), 3,77–3,67 (2 dd,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 3,33 (m, CHS). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : 158,1 (*i*), 129,7 (*m*), 121,5 (*p*), 114,7 (*o*), 68,7 ( $\text{OCH}_2$ ), 53,3 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 45,4 (CHS).

( $\pm$ )-Bis-(1-thiocyanato-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfan (**6aA**)

Zu 20 g (0,054 mol) Dichlorid **1a** werden 58 g  $\text{KSCN}$ /Kieselgel-Adsorbat [21] in 100 ml trockenem Aceton gegeben und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Kieselgel wird anschließend mehrfach mit heißem Aceton behandelt. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingengt und in heißem Ethanol gelöst. Daraus kristallisiert beim langsamen Eindunsten die ( $\pm$ )-Form **6aA**. Verbleibendes Öl wird nochmals zur Kristallisation angesetzt. Nach mehrmaliger Umkristallisation werden erhalten: 8,1 g (36% d. Th.) **6aA** als farblose Nadeln F. 81,5–82,5 °C (EtOH), –  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$  (416,55). Ber./Gef.: C 57,66/57,71, H 4,84/5,10, N 6,72/6,77, S 23,09/23,16, – FD-MS (*m/e*): 416 ( $\text{M}^+$ ); 364 [( $\text{M}-2\text{CN}$ ) $^+$ ]. – IR (KBr): 2152 (SCN). –  $^1\text{H-NMR}$  (**6aA**): 7,5–6,9 (m, arom. H), 4,3 (dd) u. 4,13 (dd,  $\text{OCH}_2$ ,  $^2\text{J}_{\text{AB}}$  10,  $^3\text{J}_{\text{AC}}$  4,5,  $^3\text{J}_{\text{BC}}$  5,7), 3,47 (m, CHS), 3,45 (*m*) u. 3,32 (dd,  $\text{CH}_2\text{SCN}$ ,  $^2\text{J}_{\text{DE}}$  12,8,  $^3\text{J}_{\text{EC}}$  6). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (**6a**): 112,1 (SCN), 157,9 (*i*), 129,9 (*m*), 122,0 (*p*), 114,8 (*o*), 69,3/69,1 ( $\text{OCH}_2$ ), 45,86/45,82 (CHS), 36,85/36,82 ( $\text{CH}_2\text{SCN}$ ).

**Bis-(1-*p*-nitrophenoxy-3-phenylthio-prop-2-yl)-sulfan (7c\*)**

Zu 5 g (0,0011 mol) Dichlorid **1c**, gelöst in 100 ml Ethanol, tropft man bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub> innerhalb 2 h die Lösung von 2,6 g (0,024 mol) Thiophenol in 30 ml EtOH, die zuvor mit ethanolischer KOH auf pH 8–9 eingestellt wurde. Danach wird noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert, das Produkt mit CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mit Petrolether/Aceton 5:3 an Kieselgel chromatographiert. Es werden 4,6 g (69% d. Th.) **7c** als oranges Öl erhalten. Dieses wird in heißem Ethanol gelöst. Nach Abdekantieren von sich zuerst abscheidendem Öl kristallisiert ein Diastereomer **7c\*** als zunächst gelber Feststoff. 880 mg (13% d. Th.) farblose Nadeln, F. 89–91,5 °C (EtOH), C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (608,72). Ber./Gef.: C 59,19/58,78, H 4,64/4,62, N 4,60/4,88, S 15,80/16,68. – MS (*m/e*): 608 (100%, M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (**7c\***): 8,14–6,81 (m, arom. H), 4,32 (dd) und 4,25 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 9,6, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 4,5, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 4,8), 3,38–3,26 (m, CHS/CH<sub>2</sub>S). – <sup>13</sup>C-NMR (**7c\***): PhO: 163,2 (*i*), 114,7 (*o*), 126,1 (*m*), 142,1 (*p*), PhS: 135,3 (*i'*), 130,0/129,4 (*o'/m'*), 127,1 (*p'*), 70,5 (OCH<sub>2</sub>), 45,3 (CHS), 37,0 (CH<sub>2</sub>S).

**Darstellung der Dimercaptane (8) - Allgemeine Vorschrift**

Zu 3,8 g (0,05 mol) in siedendem Ethanol gelöstem Thioharnstoff werden 0,01 mol Dichlorid **1** gegeben. Der Verbrauch des Dichlorids kann dünnschichtchromatographisch (Heptan/Aceton 7:3) verfolgt werden. Nach 4 h Sieden unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und 2 mal zur Reinigung mit Ether extrahiert. Danach wird unter N<sub>2</sub> mit verd. NaOH pH 10 eingestellt, bei starker Trübung nochmals mit Ether extrahiert und nach dem Ansäuern mit konz. HCl das Dimercaptan mit Essigester extrahiert. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum und Erkalten (Kühlschrank) werden meist wachsartige Feststoffe erhalten: aus 4,5 g (0,012 mol) **1a** 3,7 g (0,01 mol) **8a**, (84% d. Th.), Schmelzbereich: 51–54 °C (EtOH), aus 4 g (0,01 mol) **1b** 3,4 g (86 mmol) **8b**, 86% d. Th., Schmelzbereich: 73–78 °C (EtOH).

**(±)-Bis-(1-mercapto-3-*p*-methylphenoxy-prop-2-yl)-sulfan (8bA)**

Aus 4 g (0,01 mol) **1bA** werden 2,4 g (61 mmol) **8bA**, 61% d. Th., F. 81–83 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH) erhalten. – C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (394,59) Ber./Gef.: C 60,87/60,45, H 6,64/6,55. – MS (*m/e*): 394 (10%, M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,08–6,79 (m, arom. H), 4,21 (dd) u. 4,13 (dd, OCH<sub>2</sub>), 3,29 (m, CHS), 3,05–2,85 (m, CH<sub>2</sub>S), 2,28 (s, CH<sub>3</sub>), 1,80 (m, SH). – <sup>13</sup>C-NMR: 156,2 (*i*), 130,6 (*p*), 130,1 (*m*), 114,5 (*o*), 69,5 (OCH<sub>2</sub>), 48,5 (CHS), 27,4 (CH<sub>2</sub>S), 20,5 (CH<sub>3</sub>).

**Darstellung der Sulfoxide 9bA/B/C, 9dA, 11aA, 12aA - Allgemeine Vorschrift**

Zu 0,01 mol in 50 ml Methylenechlorid gelöstem Sulfan werden unter Eiskühlung 0,011 mol 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Methylenechlorid innerhalb 2 h zugetropft. Nach weiteren 2 h Rühren unter Eiskühlung wird durch Kühlung mit Trok-

keneis/MeOH die 3-Chlorbenzoesäure zur Kristallisation gebracht und abgetrennt. Anschließend wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Heptan/Aceton 5:1,3) werden geringe Reste Sulfan abgetrennt.

**(±)-Bis-(1-chlor-3-*p*-methylphenoxy-prop-2-yl)-sulfoxid (9bA)**

Aus 4 g (0,01 mol) **1bA** werden 3,24 g (0,0078 mol) **9bA** (78% d. Th.) als farblose Nadeln F. 74–75,5 °C (EtOH/Petrolether) erhalten. Auch nach dreimaliger Umkristallisation zeigt der Schmelzpunkt keine Veränderung. Das Verhältnis der Integrale beider Signalfolgen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum blieb konstant 1:1, d. h. Zuordnung der (±)-Form. – C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (415,36) Ber./Gef.: C 57,83/57,54, H 5,82/5,87, Cl 17,07/17,50, S 7,72/8,20. – MS (*m/e*): 414 (0,1%, M<sup>+</sup>), 307 [0,2%, (M–OPh–CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]. – IR (KBr): 1030 (S=O). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,10–6,75 (m, arom. H), 4,61 (dd) u. 4,25 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10,7, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 7, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 4), 4,38 (dd) u. 4,32 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10,5, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 4, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 7), 4,04 (m, CHSO), 4,04 (m) u. 3,94 (m, CH<sub>2</sub>Cl), 3,94 (m, CH<sub>2</sub>Cl) u. 3,87 (dd, CH<sub>2</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 11,7, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 7), 3,75 (m, CHSO), 2,37 (CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: 155,6 (*i*), 131,3/131,1 (*p*), 130,1 (*m*), 114,56/114,57 (*o*), 64,8/61,4 (OCH<sub>2</sub>), 60,4/59,3 (CHSO), 40,6/39,2 (CH<sub>2</sub>Cl), 20,5 (CH<sub>3</sub>). Die weitere Oxidation von **9bA** liefert nach Umkristallisation (75% d. Th.) das S-Dioxid **10bA** [11].

**meso-Bis-(1-chlor-3-*p*-methyl-phenoxy-prop-2-yl)-sulfoxide (9bB/9bC)**

Aus 4 g (0,01 mol) **1bB** werden 3 g (0,0072 mol) **9bB/9bC** (72% d. Th.) als mikrokristalliner, farbloser Feststoff erhalten, Schmelzbereich 58–65 °C (<sup>1</sup>H-Integralverhältnis **9bB:9bC** ca. 60:40), woraus sich durch frakt. Kristallisation ein Diastereomer **9bB**, farblose Nadeln, F. 75–76,5 °C (EtOH), in geringer Menge gewinnen läßt, Zuordnung zur *meso*-Form. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (415,36) Ber./Gef.: C 57,83/57,77, H 5,82/5,82, Cl 17,07/17,52, S 7,72/7,74. – MS (*m/e*): 414 (13%, M<sup>+</sup>), 308 [10%, (M–HO–Ph–CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]. – IR (KBr): 1030 (S=O), – <sup>1</sup>H-NMR (**9bB**): 7,08–6,78 (m, arom. H), 4,44 (dd) u. 4,34 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10,4, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 4, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 7), 4,13 (dd) u. 3,95 (dd, CH<sub>2</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 11,6, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 4, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 7), 3,84 (m, CHSO), 2,28 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (**9bC** im Gemisch mit **9bB**): 7,1–6,8 (m, arom. H), 4,54 (dd) u. 4,33 (m, OCH<sub>2</sub>), 3,95 (m, CH<sub>2</sub>Cl), 3,75 (m, CHSO), 2,28 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (**9bB/C**): 155,6/155,5 (*i*), 131,3/131,1 (*p*), 130,1 (*m*), 114,6/114,5 (*o*), 64,6/61,3 (OCH<sub>2</sub>), 59,8/59,5 (CHSO), 40,0/38,7 (CH<sub>2</sub>Cl), 20,5 (CH<sub>3</sub>). Die Oxidation des Gemischs liefert ausschließlich das Sulfon **10bB** [11].

**(±)-Bis-(1-chlor-3-*o*-acetylphenoxy-prop-2-yl)-sulfoxid (9dA)**

Aus 0,57 g (1,25 mmol) **1dA** gelöst in 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0,54 g (92% d. Th.) **9eA**, F. 118–120 °C (EtOH) erhalten. Die Konstanz der Integralverhältnisse beider Signalfolgen, speziell für CH<sub>3</sub> und OCH<sub>2</sub> in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, führte zur Zuordnung zur (±)-Form. – C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (471,4) Ber./Gef.: C 56,06/55,93, H 5,13/4,90, Cl 15,04/15,96, O 16,97/17,09, S 6,80/7,44. – IR (KBr): 1060 (S=O). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,68–7,06



(m, arom. H), 4,72 (dd) u. 4,56 (m) u. 4,43 (dd, OCH<sub>2</sub>, Verhältnis 1:2:1), 4,11 (m, CH<sub>2</sub>Cl), 3,00 (m, CHS), 2,59 (s) u. 2,58 (s, CH<sub>3</sub>, Verhältnis 1:1). – <sup>13</sup>C-NMR: 199,1 (CO), 156,5 (C1'), 133,7 (C5'), 130,7/130,5 (C3'), 128,7 (C2'), 121,7 (C4'), 113,3/113,1 (C6'), 65,5/62,3 (OCH<sub>2</sub>), 59,6/59,5 (CH<sub>2</sub>Cl), 40,6/38,7 (CHS), 31,2/31,0 (CH<sub>3</sub>).

(±)-Bis-(1-azido-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfoxid (**11aA**)

Analog der allg. Vorschrift werden aus 770 mg (0,002 mol) **5aA** 610 mg (1,52 mmol, 76% d. Th.) **11aA** als farbloses Öl erhalten. Gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether gelingt bei Trockeneiskühlung die Kristallisation eines bereits unterhalb Raumtemperatur wieder schmelzenden Stoffes, der in der Kälte abgetrennt und dieser Prozedur erneut unterzogen wird. Aufgrund der konstanten Integralverhältnisse speziell der OCH<sub>2</sub>-Signale (<sup>1</sup>H) von exakt 1:2:1 wird auf das Vorliegen der (±)-Form geschlossen. – C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S (400,44). – MS (FAB, *m/e*): 402 (1%, MH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 225 [1%, (MH- N<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O)<sup>+</sup>]. – IR (Film): 2108 (N<sub>3</sub>), 1070 (SO). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,30–6,84 (m, arom. H), 4,53 (dd) u. 4,20 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10,6, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 6, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 4), 4,26 (m, OCH<sub>2</sub>); 3,89 (dd, CH<sub>2</sub>Cl, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 15, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 7), 3,85–3,76 (m, CH<sub>2</sub>Cl/CHSO), 3,62 (m, CHSO). – <sup>13</sup>C-NMR: 157,74/157,69 (*i*), 129,7 (*m*), 122,0/121,8 (*p*), 114,67/114,58 (*o*), 64,7/61,3 (OCH<sub>2</sub>), 57,7/56,9 (CHSO), 48,6/46,1 (CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>).

(±)-Bis-(1-thiocyanato-3-phenoxy-prop-2-yl)-sulfoxid (**12aA**)

Aus 4,17 g (0,01 mol) **7aA** werden 3,37 g (7,8 mmol, 78% d. Th.) **12aA** als farbloses Öl erhalten, welches aus Ethanol kristallisiert. Aufgrund der Integralverhältnisse in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (z.B. OCH<sub>2</sub> 1:2:1, CHSO 1:1) wird **12aA** die (±)-Form zugeordnet. Farblose Kristalle, F. 71,5–73,5 °C (EtOH), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (432,55) Ber./Gef.: C 55,53/55,33, H 4,66/4,47, N 6,48/6,44, S 22,24/22,23. – MS (FAB, *m/e*): 433 (36%, MH<sup>+</sup>). – IR (KBr): 2156 (N<sub>3</sub>), 1040 (SO). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,33–6,90 (m, arom. H), 4,64 (dd) u. 4,34 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10,8, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 6,5, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 3,1), 4,46 (2dd, OCH<sub>2</sub>'), 4,19 (m, CHSO'), 3,77 (m, CHSO), 3,62 (dd) u. 3,33 (dd, CH<sub>2</sub>SCN', <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 14,3, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 4,6, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 8), 3,47 (dd) u. 3,39 (dd, CH<sub>2</sub>SCN, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 13,9, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 6, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 9,6). – <sup>13</sup>C-NMR: 157,35/157,28 (*i*), 129,8 (*m*), 122,4/122,3 (*p*), 114,74/114,67 (*o*), 111,8/110,8 (SCN), 65,1/61,3 (OCH<sub>2</sub>), 59,4/57,6 (CHSO), 30,8/29,6 (CH<sub>2</sub>SCN).

(±)-5,7-Bis-(phenoxy-methylen)-2-phenyl-1,3,6-trithia-cyclooctan (**13aA**)

Zu 1,5 g (0,0041 mol) Dimercaptan **8a** in 50 ml mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Dioxan werden unter Eiskühlung 0,435 g Benzaldehyd in 30 ml Dioxan langsam zugepöft. Man läßt 2 h rühren, wobei nochmals 5 min trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene orange Öl mit *n*-Heptan/Essigester 15:3 an Kieselgel chromatographiert. Es werden zwei Hauptprodukte abgetrennt: (1) 580 mg (R<sub>f</sub> 0,26), (2) 200 mg (R<sub>f</sub> 0,19). Aus (1) kristallisiert mit Essigester/Petrolether **15aA** 240 mg (12,9% d. Th.), farblose Kristalle F. 102–104 °C (Essigester/Petrolether). – C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (454,64) Ber./Gef.: C 66,04/65,76, H 5,76/5,75, S 21,16/21,53. – MS (*m/e*): 454 (20%, M<sup>+</sup>), 361 [10%, (M-O)<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR: 7,42–6,85 (m, arom. H), 6,23 (s, CHPh), 4,24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4) u. 4,07

(dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5,2), 4,02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 8) u. 3,86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4, OCH<sub>2</sub>, alle <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 9,6), 3,70 (m, CHS/CH<sub>2</sub>S, 2H), 3,38 (m, CHS, 1H), 3,35–3,28 (m, CH<sub>2</sub>S, 2H); 2,82 (dd, CH<sub>2</sub>S, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 15, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 11). – <sup>13</sup>C-NMR: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O: 158,3/158,2 (*i*), 129,7 (*m*), 121,5 (*p*), 114,72/114,68 (*o*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH: 142,2 (*i*), 128,8 (*m*), 128,1 (*p*), 127,4 (*o*), 72,2/71,4 (OCH<sub>2</sub>), 58,2 (CHPh), 49,2/45,6 (CHS), 38,0/34,5 (CH<sub>2</sub>S).

Cyclisierung der Dimercaptane **8** mit α,ω-Dihalogeniden

Die Reaktionen wurden unter Verwendung von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in trockenem DMF entsprechend einer Literaturvorschrift [22] durchgeführt, die Produkte zur Reinigung an Kieselgel chromatographiert und/oder fraktioniert kristallisiert.

3,5-Bis-(phenoxy-methylen)-1,4,7-trithia-cycloundec-9-en (**14a\***)

Aus 3,5 g (0,011 mol) Dimercaptan **8a** und 1,33 g *cis*-1,4-Dichlor-but-2-en wird nach obiger Vorschrift ein gelbliches Öl erhalten. Die Reinigung durch Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Heptan 2:5) gelingt nur unvollständig. Aus der Lösung des Rohproduktes in sehr wenig Essigester kristallisiert nach Zusatz von Petrolether und längerem Stehen ein Feststoff **14a\***, der durch weitere Umkristallisation gereinigt wird. 620 mg (13,5% d. Th.) **14a\***, farblose Kristalle, F. 149–151,5 °C (Essigester/Petrolether). – C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (418,61). – MS (*m/e*): 418 (5%, M<sup>+</sup>), 333 [5%, (M-HS-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]. – <sup>1</sup>H-NMR: 7,33–6,94 (m, arom. H), 5,60 (m, =CH), 4,33–4,26 (2dd, 7 Signale OCH<sub>2</sub>), 3,43 (dd) u. 3,15 (dd, CH=CH-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 15, beide <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 5), 3,23 (m, CHS), 2,95 (dd) u. 2,87 (dd, CHS-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 15, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 10,7, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 2,5). – <sup>13</sup>C-NMR: 157,2 (*i*), 132,0 (CH=), 130,9 (*m*), 121,2 (*p*), 114,9 (*o*), 67,7 (OCH<sub>2</sub>), 43,1 (CHS), 33,7/29,5 (CH<sub>2</sub>S).

(±)-meso-4,6-Bis-(*p*-methyl-phenoxy-methylen)-2,5,8-trithia-[9]-*o*-benzenophane (**15bA** u. **15bB**)

Ausgehend von 3,95 g (0,01 mol) Diastereomergemisch der Dimercaptane **8b** und 2,64 g (0,01 mol) Dibrom-*o*-xylol wird nach der allgemeinen Vorschrift mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF ein braunes Öl erhalten, dieses in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit ca. 200 ml Diisopropylether/Petrolether bis zur Trübung versetzt. Bei Trockeneiskühlung kristallisiert **15bB**. Das Produkt wird abgetrennt und durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt. Der verbliebene Hauptteil des Produktes wird vom Lösungsmittel befreit, in 50 ml Aceton gelöst und mit ca. 100 ml Ethanol versetzt. Daraus kristallisiert langsam **15bA**. **15bA** (±): 1,30 g (26% d. Th.) farbl. Nadeln, F. 136–139 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether), F. 143,5–145 °C (CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O), **15bB** (*meso*): 600 mg (12,1% d. Th.) farbl. Nadeln, F. 161,5–165 °C (Aceton). Bei der Synthese ausgehend von 1,8 g (0,00456 mol) diastereomerenreinem (±)-Dimercaptan **8bA** wurden 850 mg (37,5% d. Th.) **15bA** als farblose Nadeln mit identischen Daten erhalten. – C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (496,72), Ber.: C 67,70, H 6,49, S 19,36, Gef. (**15bA**): C 67,61, H 6,71, S 19,69, Gef. (**15bB**): C 68,14, H 6,53, S 20,39. – MS (**15bB**, FD): 496 (einziges Signal, M<sup>+</sup>). – MS (**15bA**, EI): 496 (12%, M<sup>+</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (**15bA**): 7,51–6,75 (m, arom. H), 4,08 (dd) u. 3,95 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 4), 4,04 (d) u. 3,72 (d, Ph-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 14,8), 3,07 (m, CHS), 2,95 (dd), u. 2,75 (dd, CH-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 14,8, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 8,8, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 4), 2,25 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-

NMR(**15bB**): 7,35–6,75 (m, arom. H), 4,44 (d) u. 4,07 (d, Ph-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> 12,1), 4,21 (dd) u. 3,98 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 9,6, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 5,3, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 6,9), 3,27 (dd) u. 2,86 (dd, CH-CH<sub>2</sub>S, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 14,5, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 5,3, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 8,5), 3,20 (m, CHS), 2,28 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (**15bA**): PhO: 156,7 (*i*), 130,5 (*p*), 130,0 (*m*), 114,8 (*o*), Xyl.: 136,8 (1), 130,6 (3), 127,9 (2), 69,3 (OCH<sub>2</sub>), 43,1 (CHS), 34,3 (CH-CH<sub>2</sub>S), 32,5 (Ph-CH<sub>2</sub>), 20,7 (CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (**15bB**): PhO: 156,4 (*i*), 130,5 (*p*), 130,0 (*m*), 114,5 (*o*), Xyl.: 136,8 (1), 131,0 (3), 127,8 (2), 71,5 (OCH<sub>2</sub>), 51,7 (CHS), 35,7/34,3 (CH<sub>2</sub>S), 20,6 (CH<sub>3</sub>).

(±)-4,6-Bis-(*p*-methylphenoxymethylen)-2,5,8-trithia[9]-(2,6)-pyridinophan (**16bA**)  
{(5*R*, 7*R*, *S*)-5,7-Bis-*p*-tolylloxymethylen-3,6,9-trithia-15-aza-bicyclo[9.3.1]pentadeca-1(14),11(15),12-trien}

Aus der Lösung des nach der allg. Vorschrift aus 0,01 mol Dimercaptan **10bA** erhaltenen Öls in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisieren nach Versetzen mit *n*-Heptan 2,18 g (43,8% d. Th.) eines gelblichen mikrokrist. Pulvers, Schmelzbereich: 144–149 °C (*n*-Heptan). – C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (497,7). Ber./Gef.: C 65,19/65,39, H 6,24/6,17, O 6,44/6,48, N 2,82/2,98, S 19,31/18,71, – MS (FAB, *m/e*): 497 (25%, M<sup>+</sup>), Osmometrisch-ebullioskopische Molmassebestimmung (CHCl<sub>3</sub>): 498,2 (σ = 0,18). – <sup>1</sup>H-NMR: 7,72–6,77 (m, arom. H), 4,29 (dd) u. 4,10 (dd, OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> 10, <sup>3</sup>J<sub>AC</sub> 4,6, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> 2,9), 3,86 (m, Py-CH<sub>2</sub>S), 2,95 (dd) u. 2,83 (dd, CH<sub>2</sub>S-CHS, <sup>2</sup>J<sub>DE</sub> 14,5, <sup>3</sup>J<sub>DC</sub> 11,8, <sup>3</sup>J<sub>EC</sub> 3,5), 2,75 (m, CHS). – <sup>13</sup>C-NMR: 157,8/156,6 (*i* bzw. 2Py), 130,3 (*p*), 129,8 (*m*), 124,8 (3Py), 122,2 (4Py), 114,7 (*o*), 68,1 (OCH<sub>2</sub>), 42,4 (CHS), 37,5 (Py-CH<sub>2</sub>), 32,7 (CHS-CH<sub>2</sub>S), 20,5 (CH<sub>3</sub>).

## Literatur

- [1] A. Spaltstein, J. J. Lebon, E. S. Furfine, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 1457
- [2] B. Capon, S. P. McManus, *Neighboring group participation*, Vol. 1, Plenum Press, New York, London, 1976
- [3] M. R. Sedaghat-Herati, S. P. McManus, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2539 und dort zitierte Literatur
- [4] a) V. Rosnati, A. Saba, A. Agnius, D. Casarini, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4094; b) D. Martinetz, K. Lohs, *Z. Chem.* **25** (1985) 400; c) H. Chautar, M. Curci, I. L. Mieloszynski, D. Paquer, *Sulfur Lett.* **15** (1992) 213
- [5] M. Mühlstädt, J. Heinicke, A. Seifert, M. Rack, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 283 u. dort zit. Lit.
- [6] M. Mühlstädt, N. Stransky, E. Kleinpeter, H. Meinhold, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 107
- [7] a) S. N. Lewis, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3572; b) G. A. Tolstikov, N. N. Novitskaya, R. G. Kanynkova, L. V. Spirikhin, *Tetrahedron* **34** (1978) 2655
- [8] K. Hollmann, B. Habermann, I. Schwöpe, M. Ecke, M. Mühlstädt, *J. Prakt. Chem.* **335** (1993) 669
- [9] K. Hollmann, M. Möder, M. Mühlstädt, E. Kleinpeter, B. Habermann, *J. Prakt. Chem.* **332** (1990) 503
- [10] J. Heinicke, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 1994
- [11] M. Mühlstädt, J. Heinicke, J. Sieler, R. Kempe, *J. Prakt. Chem.* **336** (1994) 369
- [12] I. Schwöpe, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 1992
- [13] Th. Ristau, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 1994
- [14] a) V. Prelog, G. Helmchen, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 2581; b) K. O'Loane, *Chem. Rev.* **80** (1980) 41; c) K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3319
- [15] a) F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Magnini (Ed.), *Studies in Organic Chemistry No. 19, Organic Sulfur Chemistry*, Amsterdam 1985; b) H. Hagemann in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. E4, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983, S. 970ff.
- [16] G. Kresze in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. E11, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1985, S. 721ff.
- [17] a) E. Weber, Dissertation, Bayr. Julius-Maximilians-Universität, Würzburg, 1976; b) G. Weber, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C39** (1983) 389; c) B. de Groot, S. I. Loeb, *Inorg. Chem.* **28** (1990) 4084; d) J. C. Lockhart, D. P. Mousley, M. N. Hill, N. D. Tomkinson, F. Texidor, M. P. Almajano, L. Escriche, I. F. Cosubio, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2889 und jeweils dort zitierte Lit.
- [18] a) P. J. Reddy, V. Ravichandran, K. K. Chacko, E. Weber, W. Saenger, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 1871, b) M. E. Sobhia, K. Panneerselvam, K. K. Chacko, I. Suh, E. Weber, C. Reutel, *Inorg. Chim. Acta* **194** (1992) 93 u. dort zit. Lit.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-40 40 29 angefordert werden.
- [20] R. E. Wolf jr., J. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4328
- [21] M. Kodomari, *Synthesis* **2** (1983) 141
- [22] J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4483

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. M. Mühlstädt

Fakultät für Chemie und Mineralogie der

Universität Leipzig

Talstraße 35

D-04103 Leipzig, Germany