

## 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze. IX [1] Reaktionen von 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroboraten mit C-Nucleophilen

Michael Linker, Gert Reuter, Gerlinde Frenzen, Martin Maurer, Jürgen Gosselck und Ingfried Stahl

Kassel, Fachbereich 19 der Universität Gesamthochschule, Bereich Organische Chemie

Eingegangen am 27. Mai bzw. 24. September 1997

### 1,3-Dithienium and 1,3-Dithiolonium Salts. IX. Reactions of 1,3-Dithiane-2-ylum Tetrafluoroborates with C-Nucleophiles

**Abstract.** 1,3-Dithian-2-ylum tetrafluoroborates (**1**), which can be easily obtained by variable methods, react in good to excellent yields with variable C-nucleophiles to new geminal disubstituted 1,3-dithianes. The latter compounds are potential precursors of interesting synthetic building blocks. Reactions are described with 2-lithio-1,3-dithianes **2**, sodium cyano-

nide **4**, sodium salts of the nitro alkanes **7** and CH-acids of the type of the 1,3-dicarbonyl compounds **9**. The reduction of 3-oxo-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)-ethoxybutanoat – following a diastereoselective pathway – leads to the Cram product **11**. Further presented is the crystal structure of 2-phenyl-1,3-dithiane-2-ylum tetrafluoroborate (**1b**).

1,3-Dithian- und 1,3-Dithiolan-2-ylum-Salze sind eine synthetisch leicht erhältliche Verbindungsklasse. In besonders effizienter Weise erfolgt ihre Darstellung durch C–S-Aufbaureaktionen (Cyclokondensation) aus 1, $\omega$ -Dithiolen und Carbonsäurederivaten wie Carbonsäurechloriden [2, 3], Orthocarbonsäureestern [4] und Acetanhydrid [5]. Daneben sind auch Synthesen unter Heterolyse einer  $\alpha$ -C–X-Bindung des präformierten cyclischen Sulfans von präparativer Bedeutung, so z. B. durch Oxidation (C-2-Hydridabstraktion) mit Trityltetrafluoroborat [6] oder durch Umsetzung mit S-halogenierenden Agenzien wie Sulfurylchlorid [7] und Brom [8] unter den Bedingungen der Pummerer-Reaktion. Einen weiteren Zugangsweg bietet schließlich die Protonierung der C,C-Doppelbindung von 2-Alkyliden-1,3-dithianen bzw. -dithiolanen [2, 9].

Als "Acykationen-Äquivalente" stellen diese Carbenium-Salze präparativ wertvolle Elektrophile dar und sind somit synthetische Pendanten zu den schon lange bekannten 2-Lithio-1,3-dithianen mit nucleophilen C-2-Zentren [10]. Infolge ihrer hohen Polarität und niedrigen  $\pi$ -Bindungsordnung reagieren die Salze gegenüber schwachen Nucleophilen empfindlicher als Carbonylgruppen und lassen sich daher u. a. auch mit Silylenolethern [11, 12] und elektronenreichen Arenen [3, 9, 13] abfangen. Da die S-Acetal-Schutzgruppe durch geeignete Methoden hydrolytisch entfernt werden kann [14], sind präparativ interessante Funktionalisierungen möglich, so zu 1,3-Diketonen [11, 12], 1-Deuterioaldehyden [15], homologisierten Ketonen [16] und 2-Cyclopentenonen [6]. In der neueren Literatur schließlich werden in zunehmendem Maße Verwendungsmöglichkeiten von 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-2-

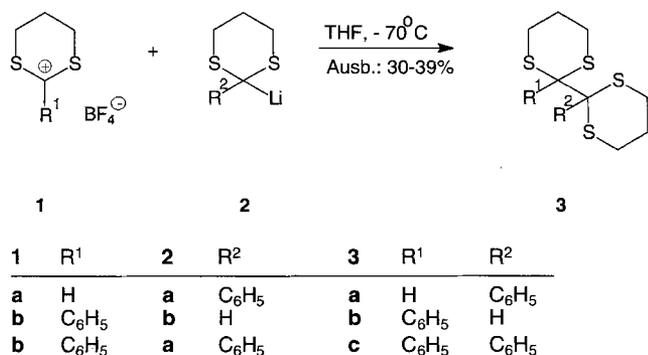
ylum-Salzen in der stereoselektiven [17] und Naturstoffsynthese [18] beschrieben, ihr Einsatz als Vorläufer für die Synthese chiraler Synthons ist ebenfalls dokumentiert [19, 20, 21]. Die von H. Mayr *et al.* [22] kürzlich vorgenommene Quantifizierung der Elektrophilien dieser Carbenium-Ionen liefert in diesem Zusammenhang einen wichtigen Beitrag zur Evaluation der Reaktivitäten und insbesondere des synthetischen Potentials dieser Carbenium-Ionen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, den präparativen Einsatzbereich von 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-2-ylum-Salzen durch Umsetzung mit verschiedenen C-Nucleophilen weiter auszubauen, eine exemplarisch durchzuführende Kristallstrukturanalyse eines Carbenium-Salzes **1** sollte ferner insbesondere die bislang nicht bekannte Geometrie im Bereich des Carbokation-Zentrums aufklären.

Als C-Nucleophile lassen sich auch 2-Lithio-1,3-dithiane, die bekanntermaßen gute nucleophile Acylierungs-Reagenzien darstellen [10], mit den o. a. Carbenium-Salzen unter C-2-C-2'-Verknüpfung und Bildung von 2,2'-Bis-1,3-dithianen umsetzen. Für die Synthese dieser Dimercaptale von 1,2-Dicarbonylverbindungen stehen bislang nur wenige Methoden zur Verfügung [9, 23, 24]. Die bisher einzige C–C-Knüpfungsvariante, die ein nucleophiles und ein elektrophiles C-2-Atom des 1,3-Dithian-Systems zu verbinden gestattet, beschreiben C. G. Kruse *et al.* [25], die 2,2'-Bis(1,3-dithian) als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3-dithian mit *t*-Butylmagnesiumchlorid erhielten.

Während die o. a. Verfahren infolge des Dimerisierungsprinzips stets "symmetrische" Bis-dithiane ergeben, ist andererseits durch S-Acetalisierung von 2-Methyl-2-formyl-1,3-di-

thian mit 1,3-Propanedithiol bisher nur ein Vertreter "unsymmetrischer" Bis-1,3-dithiane synthetisiert worden [26].

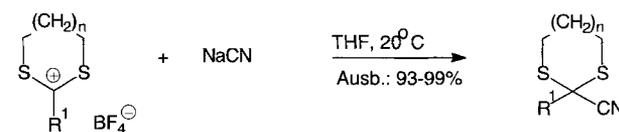
Die Umsetzung von 1,3-Dithian-2-ylum-Ionen mit 2-Lithio-1,3-dithianen erschließt nunmehr sowohl "symmetrische" als auch "unsymmetrische" Bis-1,3-dithiane durch Nucleophil-Elektrophil-Kombinationsreaktion. Repräsentativ wurde sowohl mit dem unsubstituierten und mithin elektrophilsten Vertreter, dem 1,3-Dithienium-tetrafluorborat (**1a**), als auch dem 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborat (**1b**), einem deutlich reaktionsträgeren Carbenium-Salz, durch *quasi* "Überkreuz-Reaktion" das entsprechende unsymmetrische Bis-1,3-dithian (**3a**, strukturgleich mit **3b**) synthetisiert. Mit der Umsetzung der beiden 2-Phenyl-substituierten Edukte zu **3c** ließ sich außerdem belegen, daß sowohl die Steigerung der sterischen Hinderung an den C-2-Atomen als auch die Verminderung der Carbeniumsalz-Elektrophilie unter den gewählten Reaktionsbedingungen keinen signifikanten Einfluß auf den Reaktionsablauf ausüben.



Bei der Darstellung der Bis-dithiane **3 a–c** war es wichtig, die 1,3-Dithian-2-ylum-Salze **1** über einen schutzgasgespülten Feststofftrichter mit Dosierschnecke zu der frisch hergestellten Lösung des 2-Lithio-Derivates **2** in THF zu geben. Wählt man den umgekehrten Weg, legt man also eine Lösung des Salzes **1** in Nitromethan vor, so erfolgt aufgrund der Basizität des 2-lithiierten Eduktes **2** Deprotonierung des Lösungsmittels zu nucleophilen Nitromethyl-Carbanionen und durch deren Sekundärreaktion Bildung von 2-Nitromethyl-2-phenyl-1,3-dithian.

Mit dem ausgeprägt nucleophilen ambidenten Cyanid-Ion – eingesetzt als Natriumcyanid (**4**) – reagieren 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborate **1** in hohen Ausbeuten unter regioselektiver C–C-Verknüpfung zu den 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-2-carbonitrilen **5a–h** (Tab. 1), die als "maskierte Acylcyanide" und aufgrund der Tatsache, daß einerseits S-Acetale eine ausgeprägte Säure- bzw. Basenresistenz aufweisen und andererseits die Nitrilfunktion variabel

modifiziert werden kann, von erheblicher synthetischer Bedeutung sind.



n = 0, 1			5a-h		
1	4	5a-h	5	n	R <sup>1</sup>
<b>a</b>	1	H	<b>a</b>	1	H
<b>b</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	<b>c</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)
<b>d</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	<b>d</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)
<b>e</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	<b>e</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)
<b>f</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	<b>f</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)
<b>g</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(3)	<b>g</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(3)
<b>h</b>	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>h</b>	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>i</b>	1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(3)			
<b>j</b>	0	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-(4)			

Die Darstellung von S-Acetalen des Typs **5** ist durch verschiedene Methoden möglich. Ein relativ breit anwendbares Verfahren bedient sich des Isocyanid-Metallaustausches der Umsetzung 2-lithierter 1,3-Dithiane mit Tritylisocyanid zu 1,3-Dithian-2-carbonitril, das nach Deprotonierung an C-2 mit verschiedenen Halogenalkanen unter Substitution an C-2 umgesetzt werden kann [27]. Andere Darstellungsmethoden dürften infolge des möglichen Eduktspektrums von geringerer präparativer Bedeutung sein [28, 29]. Bislang ist dagegen lediglich eine Carbonitril-Synthese unter nucleophiler Verknüpfung mit dem C-2-Atom des 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-Fragmentes bekannt. Page *et al.* synthetisierten in glatter Reaktion das 1,3-Dithian-2-carbonitril durch Umsetzung von 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluorborat mit dem kovalenten Cyanidierungsreagenz Trimethylsilylcyanid [30].

Die Synthesen der Produkte **5a–h** zeichnen sich durch eine sehr einfache Versuchsführung unter Verwendung des kommerziell leicht erhältlichen Natriumcyanids **4** aus und gestatten somit die direkte nucleophile Cyanidierung am C-2 des S-Cyclus.

In DMSO verlaufen die Umsetzungen zwar außerordentlich schnell, die Regioselektivität ist allerdings sehr gering. Es werden nur sehr aufwendig trennbare Gemische aus Nitrilen (ca. 30% C-Selektivität) und Isonitrilen (ca. 70% N-Selektivität) erhalten. In trockenem THF, in dem die Carbenium-Salze als Suspension umgesetzt wurden, werden dagegen praktisch quantitative Ausbeuten an C-Substitutionsprodukt erzielt. Die Resultate lassen sich als orbitalkontrollierte Reaktionen des ambidenten Cyanid-Iones mit dem Carbenium-Zentrum des S-Heterocyclus interpretieren. Beim Wechsel zum stär-

**Tab. 1** 2-substituierte 1,3-Dithiane und 1,3-Dithiolane **5, 8** und **10**

	F. (°C)	IR <sup>a)</sup>	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (ber./gef.)		
						C	H	N
<b>5a</b>	88 91 [47]	2222 <sup>b)</sup> 905 <sup>c)</sup>	18	97	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub> (145,25)	41,36 41,57	4,85 4,77	
<b>5b</b>	103 – [29]	2225 <sup>b)</sup> 905 <sup>c)</sup>	36	75	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> (221,34)	59,69 59,59	5,01 4,88	6,33 6,32
<b>5c</b>	86	2225 <sup>b)</sup> 905 <sup>c)</sup>	36	99	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub> (235,37)	61,24 61,30	5,57 5,55	5,95 5,95
<b>5d</b>	99		36	93	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NOS <sub>2</sub> (251,37)	57,34 57,15	5,21 5,13	
<b>5e</b>	195 194–195 [28]	2230 <sup>b)</sup> 908 <sup>c)</sup>	36	99	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> CINS <sub>2</sub> (255,78)	51,65 51,29	3,94 3,91	
<b>5f</b>	184	2225 <sup>b)</sup> 1520 <sup>d)</sup> 1350 <sup>d)</sup> 905 <sup>c)</sup>	18	69	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (266,34)	49,61 49,40	3,78 3,69	10,52 10,35
<b>5g</b>	83	2220 <sup>b)</sup> 910 <sup>c)</sup>	72	99	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> CINS <sub>2</sub> (255,78)	51,65 51,78	3,94 3,79	5,48 5,46
<b>5h</b>	65 152–157 <sup>e)</sup> [48]	2210 <sup>b)</sup>	18	99	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>2</sub> (207,32)	57,93 57,91	4,38 4,41	6,76 6,79
<b>8a</b>	91	1545 <sup>d)</sup> 1370 <sup>d)</sup> 905 <sup>c)</sup>		82	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (269,39)	53,50 53,38	5,61 5,42	5,20 5,17
<b>8b</b>	82		1,5	74	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (285,39)	50,50 50,60	5,30 5,20	4,91 4,89
<b>8c</b>	67	1545 <sup>d)</sup> 1370 <sup>d)</sup> 905 <sup>c)</sup>		98	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (289,81)	45,59 45,95	4,17 4,05	4,83 4,83
<b>8d</b>	79	1565 <sup>d)</sup> 1370 <sup>d)</sup>		70	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (241,33)	49,77 49,94	4,59 4,56	5,80 5,80
<b>8e</b>	114	1558 <sup>d)</sup> 1352 <sup>d)</sup> 903 <sup>c)</sup>		65	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (269,39)	53,51 53,74	5,61 5,48	5,20 5,30
<b>8f</b>	76	1558 <sup>d)</sup> 1377 <sup>d)</sup> 906 <sup>c)</sup>	2	95	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (299,48)	52,15 52,16	5,72 5,63	4,68 4,82
<b>8g</b>	73	1560 <sup>d)</sup> 1378 <sup>d)</sup> 903 <sup>c)</sup>		84	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (303,83)	47,44 47,63	4,64 4,51	4,61 4,46
<b>8h</b>	115	1551 <sup>d)</sup> 1385 <sup>d)</sup> 1521 <sup>e)</sup> 1352 <sup>e)</sup> 895 <sup>e)</sup>		86	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (314,39)	45,85 46,01	4,49 4,30	8,91 8,86
<b>8i</b>	54	1555 <sup>d)</sup> 1353 <sup>d)</sup>		44	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (303,83)	39,53 39,77	3,62 3,47	4,19 4,32
<b>8j</b>	82			84	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (300,36)	43,99 43,92	4,03 3,96	9,33 9,18
<b>10a</b>	58 63–64,5[3]	1700 <sup>f)</sup> 1735 <sup>g)</sup> 911 <sup>c)</sup>	3	94	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (310,40)	58,04 58,04	5,84 5,71	
<b>10b</b>	Öl <sup>h)</sup>		2	92	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (344,90)			
<b>10c</b>	Öl			97	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (344,9)	52,24 52,32	4,97 4,79	
<b>10d</b>	62			53	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (234,33)	46,13 46,21	6,02 6,05	
<b>10e</b>	65	1733 <sup>g)</sup> 1700 <sup>f)</sup> 912 <sup>c)</sup>	3	97	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (324,46)	59,23 59,33	6,21 6,18	
<b>10f</b>	60	1727 <sup>g)</sup> 1700 <sup>f)</sup> 909 <sup>c)</sup>		98	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (358,90)	53,55 53,52	5,34 5,23	
<b>10g</b>	107 108–109[3]		12	76	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (494,4)	61,19 61,28	6,16 6,09	
<b>10h</b>	Öl <sup>h)</sup>			96	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (327,48)			
<b>10i</b>	68 73–74 [3]			87	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (328,5)			
<b>10j</b>	Öl <sup>h)</sup>		12	91	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (354,5)			

<sup>a)</sup> in KBr, cm<sup>-1</sup> <sup>b)</sup> ν<sub>CN</sub> <sup>c)</sup> 1,3-Dithian <sup>d)</sup> ν<sub>NO<sub>2</sub></sub> <sup>e)</sup> ν<sub>NO<sub>2</sub></sub> (arom.) <sup>f)</sup> ν<sub>CO</sub> <sup>g)</sup> ν<sub>CO</sub> (Ester)

<sup>h)</sup> NMR-spektroskopisch rein

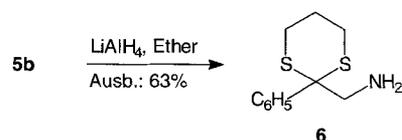
ker polaren DMSO gewinnt die Ladungskontrolle unter Favorisierung des Angriffes am elektronegativeren *N*-Zentrum an Bedeutung.

1,3-Dithian-2-carbonitrile sind von synthetischem und praktischem Interesse. So wiesen H. Mitsudera *et al.* [28] beim 5-Alkylthio-2-(4-chlorphenyl)-1,3-dithian-2-carbonitril eine beträchtliche biologische Aktivität gegenüber braunen Grashüpferlarven sowie weiblichen Spinnmilben nach. Im Rahmen einer ( $\pm$ )-Carba-Showdownmycin-Synthese transformierten A. K. Saxena *et al.* [31] ein 1,3-Dithian-2-carbonitril in einer mehrstufigen Reaktionsfolge in den Naturstoff. Des weiteren können 1,3-Dithian-2-carbonitrile als Zwischenstufen bei der Synthese neuer *N*-Acyl-aminosäure-Derivate [32] eingesetzt werden; entsprechende Prolin-Abkömmlinge sind Enzyminhibitoren und lassen sich für die Behandlung bestimmter Formen der Hypertonie einsetzen.

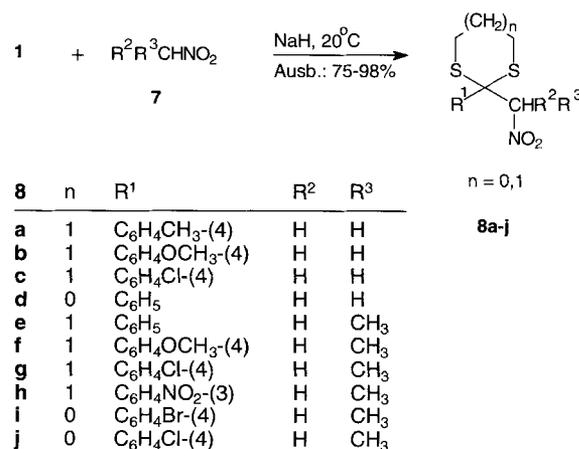
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1,3-Dithian-2-carbonitrile **5** (Tab. 2) weisen – verglichen mit denjenigen “gewöhnlicher” Dithiane – erheblich größere chemische Verschiebungsdifferenzen für die C-4 bis C-6-Protonen des 1,3-Dithian-Systems auf. Das 500 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** kann daher praktisch nach 1. Ordnung analysiert werden [33]. So ergibt der Vergleich mit den 220 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten des 2-Phenyl-1,3-dithians [34], einem aufgrund der Röntgenstrukturanalyse [35] konformativ fixierten Heterocyclus mit äquatorial orientierter Phenylgruppe, daß die C-4- und C-6-Protonen von **5a** um 0,54 ppm (axiale Protonen) bzw. 0,27 ppm (äquatoriale Protonen) tieffeldverschoben sind, ein auf Grund der stark elektronegativen C-2-Cyano-Gruppe zu erwartender Effekt. Die Tieffeldverschiebung ist auch noch – wenngleich mit ca. 0,08 bzw. 0,19 ppm wesentlich geringer ausgeprägt – bei den Protonen an C-5 nachweisbar. Die elektronegative  $\beta$ -Substitution ließ auch für die geminale Kopplungskonstante der Protonen an C-4 bzw. C-6 eine negative Änderung erwarten (–15,2 Hz gegenüber –14,2 Hz beim 2-Phenyl-1,3-dithian). Die Größen der vicinalen Kopplungskonstanten des C-4-C-5-C-6-Fragmentes von **5a** entsprechen dagegen denjenigen des 2-phenylsubstituierten 1,3-Dithians. Insbesondere wird eine ziemlich große Kopplungskonstante  $J(4e/5e)$  bzw.  $J(6e/5e)$  beobachtet (4,4 Hz), die erheblich größer als die entsprechenden *ga*-Kopplungskonstanten (2,3 bzw. 2,9 Hz) ist und somit als Indiz für eine ausgeprägte “Stauchung” im C–C–C-Fragment interpretiert werden kann. Geringe Torsionswinkel der äquatorialen Protonen haben nach der Karplus-Beziehung auch große Vicinalkopplungen zur Folge. Ein semiquantitativer Beleg für das Vorliegen eines stark gefalteten Sessels bildet übrigens auch die *R*-Wert-Bestimmung entsprechend dem von J. B. Lambert angegebenen Verfahren [36]. Der *R*-Wert als Verhältnis  $J_{\text{trans}}/J_{\text{cis}}$  der vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen an C-

4, C-5 und C-6 beträgt 3,20 und ist somit deutlich größer als für eine ideale Sesselform ( $R = 2,0$ ). Die Größen der bis-axialen bzw. bis-äquatorialen Kopplungskonstante (12,9 Hz bzw. 4,4 Hz) der vicinalen Protonen für C-4, C-5 und C-6 von **5a** sind zudem ein signifikanter Hinweis auf die zumindest ganz überwiegende Dominanz einer der beiden möglichen Sesselkonformationen im Konformerengleichgewicht. Es ist bekannt, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen von axialen und äquatorialen Protonen an C-4 und C-6 von 1,3-Dithian-Systemen mit wachsender Population des axialen Konformers zunimmt [37]. Der für **5a** gefundene recht große Betrag von  $\Delta\delta = 0,53$  ppm deutet auf eine axiale Position der Cyanofunktion an C-2 hin, erklärend hierfür kann eine  $n \rightarrow \sigma^*$ -Stabilisierung (lone pair des S-Atoms antiperiplanar zum antibindenden  $\sigma$ -MO der axialen C2-CN-Bindung orientiert) angenommen werden [37]. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der 1,3-Dithian-2-carbonitrile **5** (Tab. 3) weisen die für Cyano-Gruppen typischen chemischen Verschiebungen auf ( $\delta$  ca. 116 ppm) und unterscheiden sich damit eindeutig von denen der Isonitril-Gruppe ( $\delta$  ca. 155 ppm).

Verbindung **5b** läßt sich durch Reduktion der Nitrilfunktion mit Lithiumalanat unter Erhalt der *S*-Acetal-einheit glatt in das Amino-Derivat **6** überführen.



Die Carbenium-Salze **1** reagieren mit den durch Deprotonierung der primären Nitroalkane **7** mit NaH in trockenem Cyclohexan leicht erhältlichen Natriumnitronaten ebenfalls unter regioselektiver C–C-Verknüpfung zu den neuen, nitroalkyl-substituierten Thioacetalen **8a–j** (Tab. 1).



**Tab. 2**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2-substituierten 1,3-Dithiane und Dithiolane **5**, **8** und **10**, in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ,  $\delta$  (ppm)

<b>5a</b>	4,5 (s, 1H, S-CH-S); 3,4–2,3 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> ); 2,4–1,9 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5b</b>	8,0–7,3 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 3,8–2,7 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,4–1,8 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5c</b>	7,9–7,1 („dd“, AA'XX', 4H, Aryl-H); 3,8–2,8 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,4 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2,3–1,8 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5d</b>	7,8–6,8 („dd“, AA'XX', 4H, Aryl-H); 3,83 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 3,55–2,9 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,35–1,85 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5e</b>	7,68–7,4 („dd“, AA'XX', 4H, Aryl-H); 3,46–2,98 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,3–1,9 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5f</b>	8,4–7,9 („dd“, AA'XX', 4H, Aryl-H); 3,8–2,8 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,6–1,8 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5g</b>	7,9–7,3 (m, 4H, Aryl-H); 3,8–2,8 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,5–1,6 (m, 2H, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>5h</b>	8,0–7,2 (m, 5H, Aryl-H); 3,7 (s, 4H, S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S)
<b>8a</b>	7,9–7,2 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,0 (s, 2H, CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> ); 3,0–2,6 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,2–1,8 (m, S-C-CH <sub>2</sub> -C-S)
<b>8b</b>	7,8–6,9 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,0 (s, 2H, CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 4,0 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 3,0–2,7 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,2–1,9 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>8c</b>	7,9–7,2 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,0 (s, 2H, CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 3,0–2,7 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,2–1,8 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>8d</b>	7,8–7,1 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 5,10 (s, 2H, CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 3,30 (s, 4H, C-4 und C-5, Dithiolanring).
<b>8e</b>	8,0–7,2 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,95 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 3,0–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,1–1,3 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,5 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>8f</b>	7,85–6,85 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,94 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 4,85 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 2,85–2,65 (4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,0–1,9 (2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,65 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>8g</b>	7,9–7,3 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,94 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 2,8–2,4 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,0–1,85 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,64 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>8h</b>	8,85–7,59 (m, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,0 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 2,9–2,55 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,05–1,9 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,71 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>8i</b>	7,6–7,3 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,28 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 3,43–3,2 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 1,83 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>8j</b>	8,2–7,8 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,33 (q, 1H, CH-CH <sub>3</sub> ); 3,5–3,2 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S); 1,88 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ).
<b>10a</b>	8,2–7,3 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 3,95 (s, 1H, CH); 3,55 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 2,9–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,20 (s, 3H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,1–1,7 (m, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10b</b>	8,1–6,8 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,10 (s, 1H, CO-CH-COOMe); 3,85 (s, 3H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> ); 3,65 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 2,9–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,30 (s, 3H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,1–1,7 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10c</b>	7,98–7,29 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,03 (s, 1H, CO-CH-COOMe); 3,59 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ); 2,8–2,5 (m, 4H, C-4 und C-6 Dithiancyclus); 2,28 (s, 3H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,1–1,7 (m, 2H, C-5 Dithiancyclus).
<b>10d</b>	4,55 (d, $^3J = 12$ Hz, 1H, S-CH-S); 4,25 (d, $^3J = 12$ Hz, 1H, CO-CH-CO); 3,8 (s, OCH <sub>3</sub> ); 3,2–2,7 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,35 (s, 3H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,3–1,9 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10e</b>	8,3–7,3 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,1 (q, 2H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 4,0 (s, 1H, CO-CH-CO); 2,9–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,30 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 2,2–1,8 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,11 (t, 3H, CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ).
<b>10f</b>	8,0–7,3 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,05 (q, 2H, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 4,0 (s, 1H, CO-CH-COOEt); 2,8–2,6 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,3 (s, 3H, CO-CH <sub>3</sub> ); 1,9–1,7 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,14 (t, 3H, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ).
<b>10g</b>	8,2–7,3 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,15 (s, 1H, CO-CH-CO); 2,9–2,5 (m, 4H, CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> ); 2,1 (s, 6H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,2–1,7 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10h</b>	8,0–6,9 („dd“, AA'XX', 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,2 (s, 1H, CO-CH-CO); 3,9 (s, 3H, Aryl-OCH <sub>3</sub> ); 2,9–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,2 (s, 6H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,2–1,7 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10i</b>	8,1–7,2 („dd“, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 4,2 (s, 1H, CO-CH-CO); 2,9–2,5 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,2 (s, 6H, CO-CH <sub>3</sub> ); 2,2–1,7 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C).
<b>10j</b>	8,1–7,2 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 4,1 (q, 4H, OCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 4,0 (s, 1H, CO-CH-CO); 2,8–2,4 (m, 4H, S-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -S); 2,1–1,6 (m, 2H, C-CH <sub>2</sub> -C); 1,15 (t, 6H, O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ).

Die Nitrofunktion in den Produkten **8** kann z.B. durch Reduktion zu Aminen und insbesondere als synthetisches Äquivalent einer maskierten Aldehydfunktion (Nef-Reaktion) genutzt werden. Verbindungen des Typs **8**, die daher u.a. als 1,3-Ketoaldehyd-Synthons aufgefaßt werden können, sind bislang kaum dargestellt worden [38].

Die Regioselektivität der Umsetzungen überrascht insofern, als die Nucleophilie des C-Atoms in  $\alpha$ -Stellung zum N-Atom der Nitronate relativ gering ist und bekanntermaßen die Alkylierung ambidenter Nitronat-Ionen mit "harten" Alkylierungsreagenzien am O-Atom erfolgt und primär zu Nitronsäureestern führt [39]. Alkylierung am C-Atom der Monoanionen wurde bislang – im Gegensatz zu der der doppelt deprotonierten Nitroalkane [40] – nur in wenigen Fällen beobachtet. Die C-Regioselektivität der o.a. Umsetzungen läßt sich wiederum mit der Orientierung des dithiostabilisierten Car-

benium-Zentrums zum "weicheren" nucleophilen C-Atom des mesomeren Nitronat-Anions interpretieren.

Die Röntgenstrukturanalyse an isolierten Einkristallen von **8b** weist für den 1,3-Dithian-Cyclus eine leicht tordierte Sesselkonformation nach [41]. Alle Bindungswinkel bzw. -abstände sind 1,3-Dithian-typisch. Im Gegensatz zur axialen Orientierung des Arylsubstituenten beim 2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithian [42] nimmt in **8b** die Nitromethylgruppe die axiale Position ein.

Aus den "klassischen" CH-aciden Reagenzien vom Typ der 1,3-Dicarbonylverbindungen abgeleitete Nucleophile wurden bislang nach zwei Varianten mit elektrophilen 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-Systemen umgesetzt. Zum einen gelingt die nucleophile C-C-Verknüpfung beim 2-Chlor-1,3-dithian direkt mit den Natrium-Salzen der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (Malonester-Anionen) zu geschützten  $\alpha$ -Formylmalonestern.

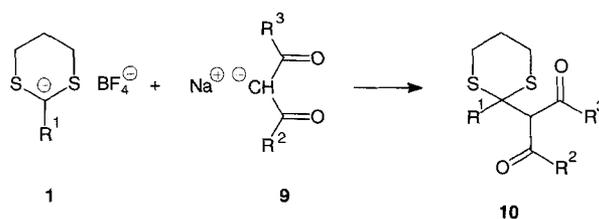
**Tab. 3**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2-substituierten 1,3-Dithiane bzw. Dithiolane **5**, **8** und **10**, in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ,  $\delta/(\text{ppm})$ 

<b>5a</b>	116,60 (CN)
<b>5b</b>	23,72 (C-5, Dithiancyclus); 30,76 (C-4 und C-6, Dithiancyclus)
<b>5c</b>	140,05; 131,80; 129,70; 126,45 (Aryl-C); 115,96 (CN); 47,41 (S-C-S); 30,77 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 23,68 (C-5, Dithiancyclus)
<b>5d</b>	160,81; 128,12; 126,82; 114,51 (Aryl-C); 116,65 (CN); 55,41 (OCH <sub>3</sub> ); 47,24 (S-C-S); 31,01 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 23,86 (C-5, Dithiancyclus)
<b>5e</b>	136,03; 133,56 (quart. Aryl-C); 129,34; 128,17 (Aryl-C); 116,14 (CN); 47,21 (S-C-S); 30,82 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 23,74 (C-5, Dithiancyclus)
<b>5f</b>	148,78; 141,40; 128,11; 124,2 (Aryl-C); 115,65 (CN); 47,24 (S-C-S); 30,72 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 23,52 (C-5, Dithiancyclus)
<b>5h</b>	133,27; 129,63; 128,83; 127,08 (Aryl-C); 119,94 (CN); 58,78 (S-C-S); 41,51 (C-4 und C-5, Dithiancyclus)
<b>8a</b>	138,49; 134,81; 129,60; 127,74 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 82,97 (CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 54,29 (S-C-S); 27,76 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 24,04 (C-5, Dithiancyclus); 21,01 (CH <sub>3</sub> )
<b>8c</b>	136,53; 134,67; 129,57; 129,03 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 82,93 (CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 53,94 (S-C-S); 27,69 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 23,85 (C-5, Dithiancyclus)
<b>8d</b>	140,39; 128,45; 128,09; 126,76 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 85,2 (CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> ); 68,4 (S-C-S); 40,1 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )
<b>8e</b>	136,56; 129,77; 128,78 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 91,17 (CH-CH <sub>3</sub> ); 60,62 (S-C-S); 27,76; 27,67 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 24,41 (C-5, Dithiancyclus); 15,31 (CH <sub>3</sub> )
<b>8f</b>	159,24; 131,06; 127,95; 113,86 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 90,81 (CH-CH <sub>3</sub> ); 60,14 (S-C-S); 55,14 (OCH <sub>3</sub> ); 27,61; 27,52 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 24,38 (C-5, Dithiancyclus); 15,17 (CH <sub>3</sub> )
<b>8h</b>	139,66; 136,05; 129,86; 125,09; 123,49 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 90,97 (CH-CH <sub>3</sub> ); 59,65 (S-C-S); 27,68; 27,53 (C-4 und C-6, Dithiancyclus); 24,02 (C-5, Dithiancyclus); 15,51 (CH <sub>3</sub> )
<b>8i</b>	140,81; 131,18; 129,51; 122,35 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 91,39 (CH-CH <sub>3</sub> ); 74,42 (S-C-S); 40,00; 39,55 (S-C-C-S); 17,48 (CH <sub>3</sub> )
<b>8j</b>	148,91; 147,4; 128,62; 123,26 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 91,09 (CH-CH <sub>3</sub> ); 75,74 (S-C-S); 40,15; 39,76 (S-C-C-S); 17,23 (CH <sub>3</sub> )
<b>10a</b>	198,79 (CO-CH <sub>3</sub> ); 166,02 (COOMe); 138,87; 129,77; 128,34; 127,62 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 70,82 (CO-CH-COOMe); 58,08 (S-C-S); 51,90 (OCH <sub>3</sub> ); 31,19 (COOCH <sub>3</sub> ); 27,77 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,26 (C-5 Dithiancyclus)
<b>10b</b>	198,73 (CO-CH <sub>3</sub> ); 165,76 (COOMe); 158,68; 130,85; 130,0; 128,90; 113,35 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 70,44 (CO-CH-COOMe); 57,37 (S-C-S); 51,71 (O-CH <sub>3</sub> ); 30,96 (COOCH <sub>3</sub> ); 27,39 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,01 (C-5 Dithiancyclus)
<b>10c</b>	198,43 (CO-CH <sub>3</sub> ); 165,88 (COOMe); 137,69; 133,76; 131,68; 128,39 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 70,45 (CO-CH-COOMe); 57,45 (S-C-S); 52,08 (CO-CH <sub>3</sub> ); 31,37 (COOCH <sub>3</sub> ); 27,80 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,22 (C-5 Dithiancyclus)
<b>10d</b>	198,72 (CO-CH <sub>3</sub> ); 166,92 (COOMe); 64,38 (S-CH-S); 52,67 (OCH <sub>3</sub> ); 41,68 (CO-CH-COOMe); 29,07 (COOCH <sub>3</sub> ); 27,25 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 25,10 (C-5 Dithiancyclus)
<b>10e</b>	198,55 (CO-CH <sub>3</sub> ); 165,65 (COOEt); 139,08; 129,92; 128,39; 127,64 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 71,17 (CO-CH-COOEt); 61,29 (O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 58,08 (S-C-S); 31,21 (COOCH <sub>3</sub> ); 27,86 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,42 (C-5 Dithiancyclus); 13,85 (O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
<b>10f</b>	198,62 (CO-CH <sub>3</sub> ); 165,46 (COOEt); 137,76; 133,76; 131,74; 128,36 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 70,75 (CO-CH-COOEt); 61,45 (S-C-S); 57,48 (O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ); 31,31 (CO-CH <sub>3</sub> ); 27,79 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,25 (C-5 Dithiancyclus); 13,88 (O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
<b>10g</b>	200,7 (zweimal C=O); 139,3; 129,6; 128,8; 127,8 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 78,9 (CO-CH-CO); 58,2 (S-C-S); 32,1 (zweimal CO-CH <sub>3</sub> ); 27,7 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 24,4 (C-5 Dithiancyclus)

Erfolgreiche C-2-Alkylierungen sind hier jedoch wegen der Möglichkeit der Protonabstraktion vom C-Atom 2 des Dithian-Ringes durch die Basizität der verwendeten Reagenzien limitiert [25]. So scheitert bereits die C-C-Knüpfung mit dem Dianion des Acetessigesters. Andererseits setzen sich die aus  $\beta$ -Diketonen bzw.  $\beta$ -Ketoestern abgeleiteten Silylenolether – wenngleich erst in deutlichem Überschuß – als elektroneutrale Nucleophile mit den Carbenium-Salzen **1** zu Vorstufen von  $\beta$ -Tricarboxyl-Verbindungen um [3]. Letztere lassen sich in eleganter Weise auch durch direkte C-Acylierung der entsprechenden Silylenolether erhalten [43]. Der Schutzgruppeneffekt des S-Acetalcyclus dürfte jedoch grundsätzlich erweiterte präparative Möglichkeiten der Chemie von  $\beta$ -Tricarboxyl-Verbindungen eröffnen.

Auch direkte nucleophile C-C-Verknüpfungen der Carbenium-Salze **1** mit den Natrium-Salzen der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen **9** sind in guten Ausbeuten verifizierbar (Tab. 1). Die Umsetzungen, die im übrigen stöchiometrisch durchgeführt werden können, haben dadurch eine Bedeutung, daß sowohl das Natrium-Salz

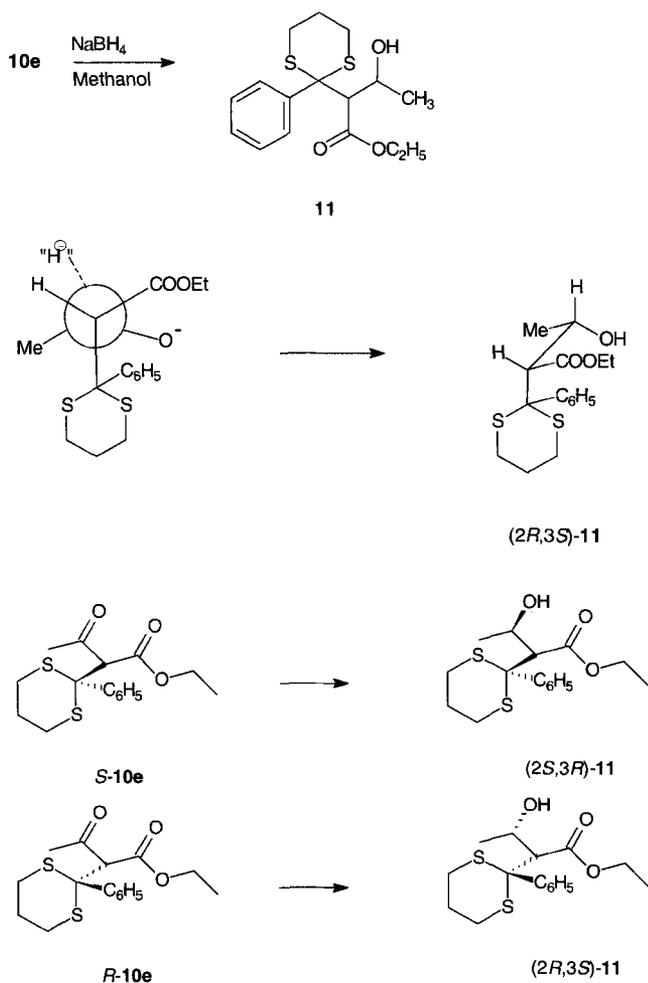
von Acetylaceton (1,3-Diketon-Typ) als auch des Malonsäurediethylesters (1,3-Dicarbonsäureester-Typ) und des Acetessigsäureethyl- und -methylesters (1,3-Ketocarbonsäureester-Typ) in hoher Ausbeute regioselektiv



10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

umgesetzt werden können und Strukturvariabilität durch das Substitutionsmuster des 1,3-Dithian-2-ylum-Kations gesichert ist.

Exemplarisch haben wir des weiteren auch den bei der Umsetzung von **1b** mit **9b** erhaltenen – infolge der Prochiralität der Edukt-Methylenprotonen – racemischen 3-Oxo-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)-butansäureethylester **10e** chemoselektiv an der Keto-Carbonylgruppe reduziert. Die Reduktion mit Natriumborant in Methanol verläuft zu 100% diastereoselektiv unter Bildung nur eines der beiden möglichen Enantiomerenpaare. Für den hochstereoselektiven Verlauf kann eine Cram-Induktion als sehr wahrscheinlich angenommen werden, wonach der nucleophile Angriff durch Hydrid aus der sterisch am wenigsten gehinderten Position heraus erfolgt und somit ausschließlich die *syn*-Produkte (*2S,3R*)- bzw. (*2R,3S*)-**11** entstehen.



Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde auch die Kristallstruktur des 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluorborats (**1b**) aufgeklärt (Abb. 1). Wie schon bei

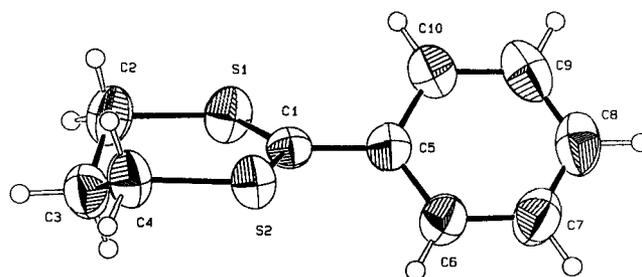


Abb. 1 Molekülstruktur des Kations des Carbenium-Salzes **1b**

substituierten 1,3-Dioxan-2-ylum-Salzen [44] gefunden, nimmt der 1,3-Dithian-Cyclus die "Briefumschlag"-Konformation mit praktisch planarer Anordnung der Ringatome C2, S1, C1, S2 und C4 ein, das Atom C3 ist aus dieser Ebene ausgelenkt (Diederwinkel C1-S2-C4-C3: 27,2(3) Grad bzw. C1-S1-C2-C3: -35,0(3) Grad). Das an den Dithian-Cyclus gebundene Atom C5 des Phenylsubstituenten liegt ebenfalls in der durch das Carbeniumzentrum hervorgerufenen planaren Umgebung, der Phenylring selbst ist allerdings um 46,7(3) Grad aus der mittleren Ebene des 1,3-Dithian-2-ylum-Ringes tordiert. Dies hat ungünstige Überlappungsverhältnisse der HOMO's des Phenylringes mit dem vakanten Orbital am Carbeniumzentrum zur Folge, so daß als Konsequenz der im Vergleich zu 2-Phenyl-1,3-dithian geringfügig kleinere Abstand C1-C5 (147,3(3) pm) sich im wesentlichen auf den größeren s-Anteil der Bindung zurückführen läßt.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Befunde für 2-arylsubstituierte 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluorborate in Lösung sprechen jedoch klar für eine Stabilisierung der positiven Ladung am Carbeniumzentrum in Abhängigkeit von der Natur des Substituenten im Arylkern [1]. Dieser Effekt ist bei vergleichbaren 2-substituierten 1,3-Dioxan-2-ylum-Salzen nicht so ausgeprägt.

Verglichen mit den Kristallstrukturdaten des elektro-neutralen 2-Phenyl-1,3-dithians [35] sind folgende strukturelle Besonderheiten für das Carbenium-Salz **1b** evident: Der Bindungswinkel S1-C1-S2 ist mit 130,0(2) Grad ganz erheblich aufgeweitet (Differenz: 14,8 Grad) und somit ein Indiz für eine  $\text{sp}^2$ -ähnliche Hybridisierung des Carbeniumzentrums. Im Vergleich zum O-C-O-Bindungswinkel des 2-phenyl-substituierten 1,3-Dioxan-2-ylum-Salzes (125,7(3) Grad) [44] erklärt sich die Winkelaufweitung des 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-Salzes durch den verglichen mit Sauerstoff deutlich größeren van der Waals-Radius der Schwefelatome. Für partielle Doppelbindungsbeteiligung der Schwefelatome sprechen die signifikant verkürzten Bindungsabstände C1-S1 bzw. C1-S2 mit 167,0(2) bzw. 167,1(2) pm. Während die entsprechenden Einfachbindungsabstände beim 2-Phenyl-1,3-dithian 179(3) bzw. 180(3) pm betragen, wird in der Literatur für eine  $(\text{X}_2)\text{-C}=\text{S}$ -Doppelbindung

ein Mittelwert von 167,1(24) pm angegeben [45]. Die übrigen Bindungsabstände im S-Ring-System sind dagegen denen des 2-Phenyl-1,3-dithians recht ähnlich (S2-C4: 180,8(3) pm; C4-C3 149,9(4) pm). Insbesondere der Abstand S2-C4 entspricht dem C(sp<sup>3</sup>)-S-Bindungsabstand von von Organoschwefelverbindungen (182 pm) [45].

Wir danken Herrn Dr. H. O. Kalinowski (Universität Gießen) sowie Herrn R. Machinek (Universität Göttingen) für freundliche Unterstützung bei der Aufnahme der Hochfeld-NMR-Spektren in den spektroskopischen Abteilungen der Institute für Organische Chemie.

## Beschreibung der Versuche

<sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360; Jeol FX 90 Q; Bruker AM 400; Varian Unity 500. – <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT-20; Jeol FX 90 Q; Bruker AC 200. – IR: Beckman Acculab 4 und IR 4250; Biorad FTS 40 A. – Kristallstrukturbestimmung: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur mit Graphitmonochromatisierter Mo K<sub>α</sub>-Strahlung.

### 2-(1,3-Dithian-2-yl)-2-phenyl-1,3-dithian (3a)

In einem ausgeheizten Stickstoffkolben werden zur Lösung von 1,2 g (10 mmol) 1,3-Dithian in 20 ml THF bei –30 °C 6,1 ml einer 15%igen Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugespritzt. Man rührt die Lösung 30 min nach, kühlt auf –70 °C ab und gibt über einen mit Stickstoff gespülten Feststofftrichter mit Dosierschnecke 2,81 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**1b**) zu. Bei –70 °C wird 30 min nachgerührt, anschließend läßt man die Reaktionslösung Raumtemperatur annehmen. Die Reaktionsmischung wird auf 50 ml Eiswasser gegossen, dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird zweimal aus reichlich Ethanol umkristallisiert. *F.* 187 °C, farblose Kristalle. Ausb. 1,24 g (39% d.Th.)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>S<sub>4</sub> Ber.: C 53,50 H 5,73  
(314,54) Gef.: C 53,60 H 5,70.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 8,1–7,3 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,12 (s, H, S–CH–S); 2,9–2,6 (m, 8H, zweimal S–CH<sub>2</sub>–C–CH<sub>2</sub>–S); 2,05–1,7 (4H, zweimal S–C–CH<sub>2</sub>–C–S). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 138,4; 130,4; 128,3; 127,8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 64,1 (S–C–S); 60,8 (S–CH–S); 31,5; 28,5 (zweimal C-4 und C-6, Dithiancyclen); 25,7; 25,0 (zweimal C-5, Dithiancyclen). – IR (KBr): 905 (1,3-Dithian) cm<sup>–1</sup>.

### 2-(1,3-Dithian-2-yl)-2-phenyl-1,3-dithian (3b)

Alternativer Weg bei analoger Versuchsführung. Ansatz: 10 mmol (1,96 g) 2-Phenyl-1,3-dithian, 10 mmol (2,06 g) **1a**; gleiches Produkt wie bei vorstehender Versuchsführung beschrieben (identisches NMR bzw. unerniedrigter Mischschmelzpunkt).

### 2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-2-phenyl-1,3-dithian (3c)

Ansatz: 10 mmol (1,96 g) 2-Phenyl-1,3-dithian, 10 mmol (2,81 g) **1b**; zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol. *F.* 197 °C

(Lit.[24]: *F.* 200 °C), farblose Kristalle. Ausb.: 1,28 g (33% d.Th.)

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub> Ber.: C 61,49 H 5,68  
(390,64) Gef.: C 61,31 H 5,59.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 7,65–7,1 (m, 10H, zweimal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 2,8–2,45 (m, 8H, zweimal S–CH<sub>2</sub>–C–CH<sub>2</sub>–S); 2,05–1,7 (m, 4H, zweimal S–C–CH<sub>2</sub>–C–S). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 135,2; 133,0; 127,5; 127,2 (zweimal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 71,0 (zweimal S–C–S); 29,0 (zweimal C-4 und C-6, Dithiancyclen); 24,7 (zweimal C-5, Dithiancyclen). – IR (KBr): 908 (s, Dithian) cm<sup>–1</sup>.

## Nitrile 5a – h (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zur Suspension des Carbenium-Salzes **1** (10 mmol) in 40 ml THF werden bei Raumtemperatur 0,49 g (10 mmol) festes gepulvertes Natriumcyanid zugegeben. Nach 18–36 h Rühren unter Feuchtigkeitsschluß hydrolysiert man die Mischung durch Eingießen in 100 ml Wasser und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Chloroform. Die Extrakte werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum (20 Torr) entfernt. Das hinterbleibende Öl, das meistens beim Stehen über Nacht kristallisiert, wird abschließend aus Petrolether (*Kp.* 50–70 °C) umkristallisiert.

### 2-Aminomethyl-2-phenyl-1,3-dithian (6)

Bei 0 °C gibt man zu einer Suspension von 10 mmol (0,38 g) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Diethylether unter Stickstoff eine Lösung von 10 mmol (2,21 g) **5b** in 50 ml Diethylether. Man erhitzt anschließend 1h unter Rückfluß, versetzt vorsichtig mit Wasser und filtriert ab. Der Rückstand wird mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen der Etherextrakte über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 50 ml 15%iger Salzsäure aufgenommen und mit Diethylether gewaschen. Nach Alkalisieren der wässrigen Phase mit Natriumhydroxid wird diese mit Diethylether extrahiert. Der etherische Extrakt wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Solvens im Rotationsverdampfer werden die letzten Reste des Lösungsmittels i.Vak. entfernt. Es hinterbleibt ein NMR-spektroskopisch reines farbloses Öl. Ausb. 1,44 g (63% d.Th.), farbloses Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 8,1–7,1 (m, 5H, Phenyl-H); 3,1 (s, CH<sub>2</sub>-N-); 3,0–2,4 (m, 4H, S–CH<sub>2</sub>–C–CH<sub>2</sub>–S); 1,3 (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

## Nitroalkylsubstituierte Thioacetale **8** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

11 mmol (0,26 g) Natriumhydrid (60%ige Suspension in Mineralöl) werden unter Stickstoff zweimal mit je 10 ml Cyclohexan gewaschen, das Cyclohexan wird vorsichtig abpipettiert. Man fügt 20 ml Cyclohexan hinzu und tropft bei RT unter Rühren 1 g Nitromethan bzw. Nitroethan zu. Nach beendeter H<sub>2</sub>-Entwicklung werden 10 mmol des Carbeniumsalzes **1**, gelöst in 20 bis 50 ml Nitromethan bzw. Nitroethan, bei 0 °C zugetropft. Bei RT wird 30 min bis 4h nachgerührt und anschließend auf 100 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wird bei pH 6 dreimal mit Ether oder Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte werden über MgSO<sub>4</sub> ge-

trocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Man kristallisiert den öligen oder kristallinen Rückstand aus Petrolether (*Kp.* 40–60 °C) oder aus Ethanol um.

### 3-Oxo-2-(1,3-dithian-2-yl)butansäureester **10** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

*Variante A* für **10b,c,d,f**: 10 mmol (0,24 g)

Natriumhydrid (60%ige Suspension in Mineralöl) werden unter Stickstoff zweimal mit je 10 ml THF gewaschen, danach gibt man 30 ml THF zu und läßt bei RT unter Rühren 10 mmol der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung **9** zutropfen. Nach beendeter  $H_2$ -Entwicklung gibt man anteilweise 10 mmol des Carbenium-Salzes **1** zu, läßt 2 h weiterrühren und gießt das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte werden nochmals mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Man entfernt das Solvens unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer. Das hinterbleibende farblose Öl wird in wenig Diethylether aufgenommen, danach versetzt man die etherische Lösung bis zur leichten Eintrübung mit Petrolether (*Kp.* 50–70 °C) und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

*Variante B* für **10a** und **10e**: 10 mmol (0,23 g) frisch geschnittenes Natrium werden bei RT unter Rühren zu 30 ml trockenem THF gegeben, anschließend tropft man 10 mmol der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung zu. Bis zur vollständigen Auflösung des Natriums wird weitergerührt. Es werden zu der auf 0 °C gekühlten Lösung portionsweise 9,6 mmol des Carbenium-Salzes **1** hinzugefügt. Nach 3h Nachrühren bei RT wird das Reaktionsgemisch auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Extrakte werden nochmals mit 50 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer wird ein farbloses Öl erhalten, das über Nacht kristallisiert. Man kristallisiert aus Diethylether/Petrolether (*Kp.* 50–70 °C) um.

*Variante C* für **10g–j**: 11 mmol (0,24 g) Natriumhydrid werden unter Stickstoff zweimal mit je 10 ml trockenem THF gewaschen, danach werden 40 ml trockenes THF zugefügt. Man tropft zu der bei RT gerührten Suspension 11 mmol der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung und fügt nach beendeter  $H_2$ -Entwicklung 10 mmol des Carbenium-Salzes **1** zu. Man läßt über Nacht bei RT rühren und arbeitet gemäß Variante A auf. Bei der Synthese von **10h,j** hinterbleiben  $^1H$ -NMR-spektroskopisch reine Öle, **10g** und **10i** kristallisieren und können aus Ethanol umkristallisiert werden.

### 2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-3-hydroxy-butansäureethylester (**11**)

Zu einer Lösung von 10 mmol (0,37 g) Natriumborhydrid in 30 ml abs. Methanol werden bei 0 °C portionsweise 5 mmol (1,62 g) 3-Oxo-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)-butansäureethylester (**10e**) gegeben. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch 2 h nach. Durch vorsichtiges Zutropfen von verdünnter Salzsäure zersetzt man anschließend überschüssiges  $NaBH_4$  sowie bei der Reaktion entstandenen Borsäuremethylester. Es wird fünfmal mit Ether extrahiert, die vereinigten

Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie (Elutionsmittel: Dichlormethan; Flash-Kieselgel der Fa. Baker) gereinigt. Das resultierende farblose Öl ist NMR-spektroskopisch rein. Ausb. 1,29 g (79% d. Th.). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ; 90 MHz):  $\delta$ /ppm = 8,1–7,2 (m, 5H,  $C_6H_5$ ); 4,53 (dq, 1H,  $CH_3-CHOH$ ,  $^3J_{CH_3} = 6,2$  Hz;  $^3J_{CH} = 9,2$  Hz); 3,67 (m, 1H,  $OCH^1H^2-CH_3$ ;  $^3J_{CH_3} = 7,15$  Hz;  $^2J_{H^2} = 10,9$  Hz); 3,57 (m, 1H,  $O-CH^1H^2-CH_3$ );  $^3J_{CH_3} = 7,15$  Hz;  $^2J_{H^1} = 10,9$  Hz); 3,52 (s, 1H, OH); 2,85 (d, 1H,  $CHOH-CH$ ,  $^3J_{CH} = 9,2$  Hz); 2,83–2,54 (m, 4H,  $S-CH_2-C-CH_2-S$ ); 2,1–1,75 (m, 2H,  $C-CH_2-C$ ); 1,15 (t, 3H,  $CHOH-CH_3$ ,  $^3J_{CH} = 6,2$  Hz); 0,88 (t, 3H,  $O-CH_2-CH_3$ ,  $^3J_{CH_2} = 7,15$  Hz). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ /ppm = 169,3 (COOEt); 139,4; 129,9; 128,4; 127,5 ( $C_6H_5$ ) 67,2 ( $CH_3-CHOH-CH$ ); 66,5 ( $CHOH-CH-COO$ ); 59,8 (S–C–S); 28,4 (C-4 und C-6 Dithiancyclus); 27,4 ( $O-CH_2-CH_3$ ); 25,0 (C- $CH_2-C$ ); 21,4 ( $CH_3-CHOH$ ); 13,7 ( $O-CH_2-CH_3$ ). – IR (Film)/ $cm^{-1}$ : 3504,7 (s, OH-Valenz); 3059 (w, CH-Valenz Aromat); 2930 (s, CH-Valenz); 1733 (s, CO-Valenz Estergruppe); 908,2 (w, 1,3-Dithian).

### Kristallstrukturanalyse von **1b**

Kristalldaten:  $C_{10}H_{11}S_2BF_4$ , MG: 282,12, Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6,099(4)$ ,  $b = 7,158(4)$ ,  $c = 13,531(6)$  Å,  $\alpha = 92,07(1)$ ,  $\beta = 92,07(1)$ ,  $\gamma = 103,40(1)^\circ$ ,  $V = 603$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{calc} = 1,555$  Mg m<sup>-3</sup>,  $l = 0,71073$  Å, ( $MoK_\alpha$ ),  $m = 0,464$  mm<sup>-1</sup> (keine Absorptionskorrektur),  $T = 25^\circ C$ . Datensammlung: Ein farbloser Einkristall wurde auf einem CAD4-Diffraktometer mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung im  $\omega$ -scan-mode vermessen. Im 2 $\theta$ -Bereich von 3–50° wurden 2222 Reflexintensitäten gesammelt (2137 unabhängige,  $R_{int} = 0,009$ ), Datenaufbereitung: XCAD4-PC, Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung: SHELXS-86, SHELXL-93. Zeichenprogramm ZORTEP [46]. Die Wasserstoffatome wurden mit festem Temperaturfaktor "reitend" verfeinert, das  $BF_4^-$ -Anion wurde mit dreifacher Fehlordnung in fixierter Tetraedergeometrie verfeinert. Mit einem Daten: Parameterverhältnis von 1:9 betragen die Zuverlässigkeitswerte:  $wR(F^2) = 11,70$ ,  $R1(F) = 0,043$ , max Elektronendichte: 0,42 eÅ<sup>-3</sup>, max.  $D/s < 0,001$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406952 angefordert werden.

### Literatur

- [1] VIII. Mitt.: H. O. Kalinowski, I. Stahl, Z. Naturforsch. **52b** (1997) 757
- [2] J. Klaveness, K. Undheim, Acta Chem. Scand., Ser. B. **37** (1983) 687
- [3] I. Stahl, Chem. Ber. **118** (1985) 4857
- [4] J. Klaveness, F. Rise, K. Undheim, Acta Chem. Scand., Ser. B. **40** (1986) 398
- [5] T. Okuyama, Tetrahedron Lett. **23** (1982) 2665
- [6] E. J. Corey, S. W. Walinsky, J. Am. Chem. Soc. **94** (1972) 8932

- [7] I. Stahl, I. Kühn, Chem. Ber. **116** (1983) 1739  
[8] I. Stahl, Chem. Ber. **121** (1988) 617  
[9] J. Klaveness, F. Rise, K. Undheim, Acta Chem. Scand., Ser. B. **40** (1986) 373  
[10] Übersicht: D. Seebach, Synthesis **1969**, 17  
[11] I. Stahl, Chem. Ber. **118** (1985) 1798  
[12] I. Paterson, S. G. Price, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 2829  
[13] E. Akgun, M. Tunali, Chem. Ztg. **111** (1987) 280  
[14] Übersicht über Hydrolysemethoden: B.T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis **1977**, 357  
[15] I. Stahl, Chem. Ber. **118** (1985) 3166  
[16] J. Klaveness, K. Undheim, Acta Chem. Scand., Ser. B. **37** (1983) 258  
[17] I. Fleming, J. D. Kilburn, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1992**, 3295  
[18] T. J. Sprules, J. F. Vallee, J. Org. Chem. **60** (1995) 5041  
[19] H. Chikashita, K. Ohkawa, K. Itoh, Bull. Chem. Soc. Jpn. **62** (1989) 3513  
[20] H. Chikashita, T. Motozawa, K. Itoh, Synth. Commun. **19** (1989) 1119  
[21] I. Stahl, F. Wrabletz, J. Gosselck, Chem. Ber. **122** (1989) 371  
[22] H. Mayr, J. Henninger, T. Siegmund, Res. Chem. Intermed. **1996**, 22 (91, Special Issue Commemorating the Award of the 1994 Nobel-Prize in Chemistry to Professor George A. Olah, Pt. 3), 821  
[23] E. J. Corey, D. Seebach, Angew. Chem. **77** (1965) 1134  
[24] C. G. Kruse, E. K. Poels, A. van der Gen, J. Org. Chem. **44** (1979) 2911  
[25] C. G. Kruse, A. Wijsman, A. van der Gen, J. Org. Chem. **44** (1979) 1847  
[26] D. Seebach, E. J. Corey, J. Org. Chem. **40** (1975) 231  
[27] H. N. Khatri, H. M. Walborsky, J. Org. Chem. **43** (1978) 734  
[28] H. Mitsudera, T. Kamikado, H. Uneme, Y. Manabe, Agric. Biol. Chem. **54** (1990) 1723  
[29] E. Marchand, G. Morel, A. Foucaud, C. R. Acad. Sc. Paris, Série C **1979**, 57  
[30] P. C. Bulman Page, R. D. Wilkes, E. S. Namwindwa, M. J. Witty, Tetrahedron **52** (1996) 2125  
[31] A. K. Saksena, A. K. Ganguly, Tetrahedron Lett. **22** (1981) 5227  
[32] P. Bey, B. W. Metcalf, J. S. Wiseman, EP 21383. 7.1.1981; Chem. Abstr. **95** (11): 98321q  
[33] Die Auswertung wurde mit einem die Lagekorrektur der Protonenverschiebung von 1,3-Dithiansystemen berücksichtigenden, von M. Maurer entwickelten Computerprogramm durchgeführt: M. Maurer, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1993  
[34] H. R. Buys, Rec. Trav. Chim. **89** (1970) 1244  
[35] H. T. Kalff, C. Romers, Acta Cryst. **20** (1966) 490  
[36] J. B. Lambert, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 1836  
[37] E. Juaristi, T. Josefina, R. Mendez, Tetrahedron **42** (1986) 1253 und dort zitierte Literatur  
[38] K. P. Park, I. Yi, C. O., J. Org. Chem. **59** (1994) 1053  
[39] H. Hamberger, P. Stütz, G. Schulz, Tetrahedron Lett. **41** (1977) 3623  
[40] D. Seebach, F. Lehr, Angew. Chem. **88** (1976) 540  
[41] M. Linker, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1994  
[42] H. Fink, I. Stahl, Acta Cryst. **C 41** (1985) 151  
[43] L. Birkofer, A. Ritter, H. Vernaleken, Chem. Ber. **99** (1966) 2518  
[44] R. F. Childs, G. J. Kang, T. A. Wark, C. S. Frampton, Can. J. Chem. **72** (1994) 2084  
[45] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans II **1987**, S1  
[46] XCAD4-PC: K.Harms, Universität Marburg 1993, SHELXS-86, SHELXL-93: G.M. Sheldrick, Universität Göttingen 1990, bzw. 1993, ZORTEP: Zsolnai, Universität Heidelberg 1993.  
[47] P. C. Bulman Page, M. T. Garch, R. A. Rederick, Tetrahedron Asymmetry **4** (1993) 2139  
[48] M. Makosza, M. Fedorynski, Synthesis **1974**, 274

Korrespondenzanschrift:  
Priv.-Doz. Dr. Ingfried Stahl  
Bereich Organische Chemie des FB 19  
Universität Gesamthochschule Kassel  
Heinrich-Plett-Str. 40  
D-34132 Kassel