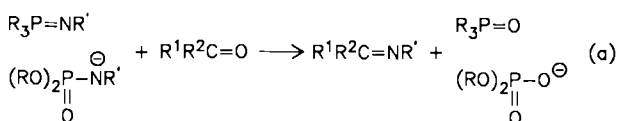


- (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59; e) M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *ibid.* 100 (1988) 288 bzw. 27 (1988) 280.
- [2] F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 405.
- [3] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* 100 (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 579.
- [4] Der Ablauf dieser Reaktion ist noch unklar; gegen das Auftreten von 2 als Zwischenstufe spricht, daß sich 3 nach Zugabe von Tetramethylpyrrol zu Lösungen von 1 nicht nachweisen läßt. 3 ist auch durch Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  mit  $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NLi}$  nicht zugänglich.
- [5] 3: Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.1538(17)$ ,  $b = 8.9063(19)$ ,  $c = 21.817(5)$  Å,  $\beta = 93.350(19)^\circ$ ,  $V = 1581.7(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Scanbereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 2780 unabhängige Reflexe, 2309 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ),  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.049$ ,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_0) + 0.00391 \times F_0^2)$ . Anzahl der verfeinerten Parameter 205, maximale Restelektronendichte 0.23 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 183, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Vgl. hierzu I. Olovsson, P.-G. Jönsson: *The Hydrogen Bond*, Schuster-Zundel-Sandorfy, Amsterdam 1976.
- [7] P. L. Chiche, J. Galy, G. Thiollot, F. Mathey, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1344.
- [8] Dies entspricht der Argumentation in [2]. Zusätzlich stabilisierend wirkt hier wohl die Blockierung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom; erwähnenswert ist jedoch, daß in der Reihe der Azaferrocene bei  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})]$  trotz dort höchster Stickstoff-Basizität ein Stabilitätsmaximum erreicht wird: N. Kuhn, E. Zauder, unveröffentlicht.
- [9] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta* 149 (1988) 163.

## Ein neuer Zugang zur PC-Doppelbindung: Die „Phospha-Wittig“-Reaktion

Von Angela Marinetti und François Mathey\*

Zur klassischen Wittig- und Wittig-Horner-Olefinierung von Carbonylverbindungen gibt es einige weniger bekannte Entsprechungen in der Stickstoffchemie<sup>[1]</sup> [Gl. (a)]. Wir fragten uns daher, ob es möglich sein würde, den Reaktionstyp (a) auf Phosphor zu übertragen. In der Praxis bedeutete dies zunächst, daß ein allgemeiner und schneller Zugang zu Phosphorverbindungen vom Typ 1 oder 2 zu finden war.

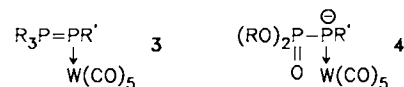


Zwar sind einige Phosphoranylidendiphosphate 1 bekannt<sup>[2]</sup>, doch scheinen diese nur dank spezieller Substituenten stabil zu sein. Ein Anion vom Typ 2 ist, soweit wir wissen, bisher nicht beschrieben worden<sup>[3]</sup>. Eine zusätzliche Stabilisierung des zweifach koordinierten Phosphoratoms schien daher unabdingbar für eine einfachere Synthese von Verbindungen des Typs 1 und 2.

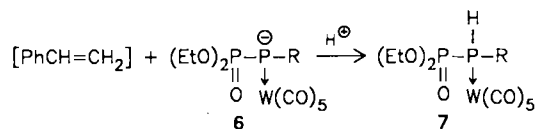
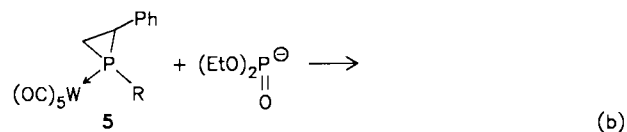


Folglich konzentrierten wir uns auf die Synthese der komplexierten Spezies 3 und 4, vor allem, da bekannt ist, daß eine PC-Doppelbindung, die ja letztlich das Ziel dieser Arbeiten war, durch eine P–W(CO)<sub>5</sub>-Bindung stark stabilisiert wird<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. A. Marinetti  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (France)

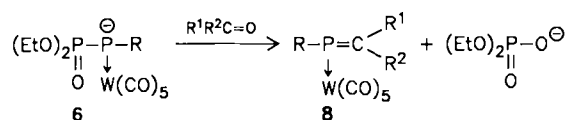
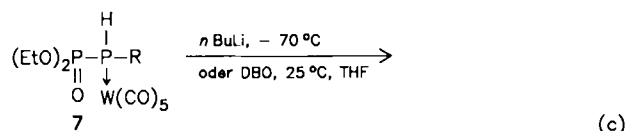


Nach einigen ergebnislosen Versuchen gelang es, eine geeignete Synthese für sekundäre Phosphorylphosphankomplexe wie 7 aus den entsprechenden Phosphirankomplexen 5 zu finden<sup>[5]</sup> [Gl. (b)].



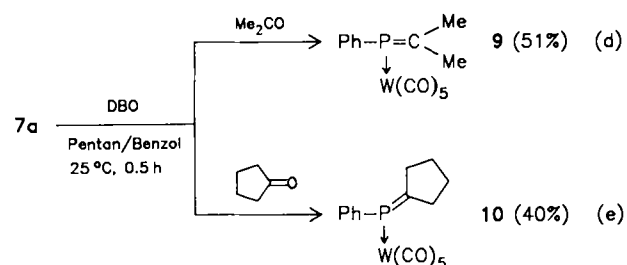
a, R = Ph; b, R = Me

Die stabilen Phosphorylphosphankomplexe 7 liefern mit *n*BuLi oder basischen tertiären Aminen (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO)) in THF wieder die korrespondierenden Anionen 6. Diese reagieren leicht mit Aldehyden und Ketonen zu den erwarteten Phosphaalkenkomplexen 8 [Gl. (c)], die entweder isoliert oder mit einer Reihe von Reagentien abgefangen werden können.

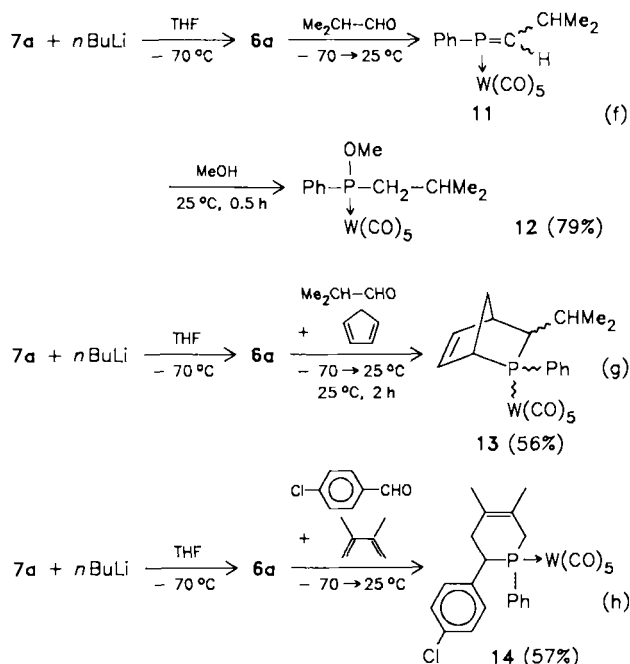


Einige Beispiele sollen nun die Möglichkeiten, die diese Reaktionsfolge bietet, veranschaulichen (wichtige spektroskopische Daten der Produkte enthält Tabelle 1).

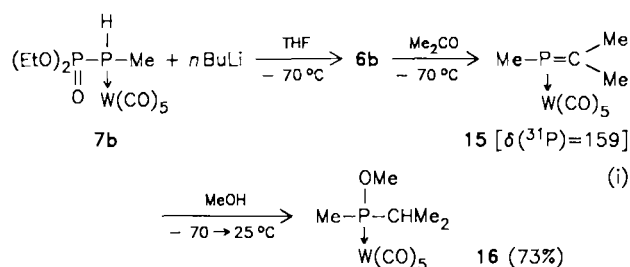
Die Reaktion von 7a mit DBO und Aceton oder Cyclopentanone liefert die stabilen Phosphaalkenkomplexe 9 bzw. 10 [Gl. (d) und (e)]. Diese Komplexe wurden chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan als Eluens).



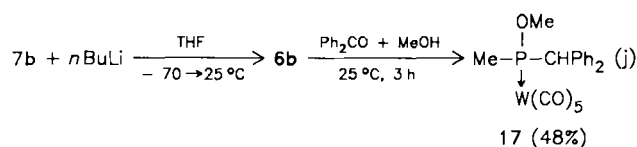
Die mit Aldehyden entstehenden Phosphaalkenkomplexe sind weniger stabil; daher ließen wir sie in situ mit Methanol oder konjugierten Dienen weiterreagieren [Gl. (f)–(h)]. Der Phosphaalkenkomplex 11 wurde in situ <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Wird der Phenylsubstituent (7a) durch einen Methylsubstituenten (7b) er-



setzt, nimmt die Stabilität der Phosphaalkenkomplexe **8** wie erwartet ab. Dennoch war es uns möglich,  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch die saubere und fast quantitative Entstehung von **15** aus **6b** und Aceton zu beobachten; jedoch konnte ausschließlich **16**, das Produkt der Methanolyse,



isoliert werden [Gl. (i)]. Das Phosphid **6b** reagiert anders als **6a** auch mit Benzophenon [Gl. (j)].



Die Resultate dieser ersten Versuche machen deutlich, daß die „Phospha-Wittig“-Reaktion sehr vielseitig einsetzbar ist<sup>[6]</sup>. Ausgehend von stabilen Komplexen wie **7** und Carbonylverbindungen ist es möglich, unter milden Bedingungen in einer Eintopfreaktion PC-Einfachbindungen, PC-Doppelbindungen und PC-Heterocyclus herzustellen<sup>[7]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

**9** und **10**: 0.57 g (1 mmol) **7a** wurden mit 8 mmol der entsprechenden Carbonylverbindung und 0.12 g (1 mmol) DBO in Pentan/Benzol (2/1) 0.5 h bei 25°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann direkt und so schnell wie möglich durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan) getrennt. Die Produkte kristallisieren aus Pentan. **9**: gelber Feststoff,  $F_p = 60^\circ\text{C}$ ; **10**: gelber Feststoff,  $F_p = 81^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1. Die wichtigsten spektroskopischen Daten der Verbindungen **9–14**, **16** und **17** [a].

<b>9</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (Pentan): $\delta = 176$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 261$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 1.55$ (d, $^3J(\text{H-P}) = 24.5$ , Me), 19.3 (d, $^3J(\text{H-P}) = 30.8$ , Me); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 26.11$ (Me), 26.41 (d, $^2J(\text{C-P}) = 7.5$ , Me), 138.25 (d, $^1J(\text{C-P}) = 24.6$ , i-C), 184.60 (d, $^1J(\text{C-P}) = 43.8$ , P=C), 195.61 (d, $^2J(\text{C-P}) = 10$ , cis-CO), 199.72 (d, $^2J(\text{C-P}) = 28.2$ , trans-CO); MS: $m/z$ 474 ( $M^+$ , 36%), 334 ( $[M^+ - 5\text{CO}]$ , 87), 332 (100); IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2075, 1955 \text{ cm}^{-1}$
<b>10</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (Pentan): $\delta = 156$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 259$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 1.22$ (m, $\beta\text{-CH}_2$ ), 1.35 (m, $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.17 (m, $^3J(\text{H-P}) = 25.4$ , $\alpha\text{-CH}_2$ ), 2.65 (m, $^3J(\text{H-P}) = 26.6$ , $\alpha\text{-CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 27.08$ (d, $^2J(\text{C-P}) = 12$ , $\beta\text{-CH}_2$ ), 27.45 (d, $^2J(\text{C-P}) = 8.4$ , $\beta\text{-CH}_2$ ), 37.99 (d, $^2J(\text{C-P}) = 15.7$ , $\alpha\text{-CH}_2$ ), 39.83 (d, $^2J(\text{C-P}) = 10.5$ , $\alpha\text{-CH}_2$ ), 138.61 (d, $^1J(\text{C-P}) = 24.6$ , i-C), 195.66 (d, $^2J(\text{C-P}) = 9.6$ , cis-CO), 196.18 (d, $^1J(\text{C-P}) = 43.8$ , P=C), 199.69 (d, $^2J(\text{C-P}) = 28.2$ , trans-CO); MS: $m/z$ 500 ( $M^+$ , 19%), 360 ( $[M^+ - 5\text{CO}]$ , 58), 358 (100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2070, 1948 \text{ cm}^{-1}$ ; korrekte CH-Analyse
<b>11</b> (beide Isomere): $^{31}\text{P}$ -NMR (THF): $\delta = 185.6$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 259$ ), 190.6
<b>12</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan): $\delta = 129.8$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 275.9$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 0.77$ (d, $^3J(\text{H-H}) = 6.3$ , Me), 1.86–2.07 (m, CH–CH <sub>2</sub> ), 2.96 (d, $^3J(\text{H-P}) = 12.7$ , OMe); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 23.83$ (d, $^2J(\text{C-P}) = 5.5$ , Me), 24.80 (d, $^2J(\text{C-P}) = 10$ , Me), 25.79 (s, CH <sub>2</sub> ), 45.06 (d, $^2J(\text{C-P}) = 22.6$ , CH), 54.22 (d, $^2J(\text{C-P}) = 5.5$ , OMe), 139.19 (d, $^1J(\text{C-P}) = 38.2$ , i-C), 197.07 (d, $^2J(\text{C-P}) = 8$ , cis-CO), 199.65 (d, $^2J(\text{C-P}) = 24.2$ , trans-CO); MS: $m/z$ 520 ( $M^+$ , 80%), 436 ( $[M^+ - 3\text{CO}]$ , 100), 380 ( $[M^+ - 5\text{CO}]$ , 66); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2070, 1952, 1942 \text{ cm}^{-1}$
<b>13</b> : Nebenisomer: $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan): $\delta = 22.3$ . – Hauptisomer: $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan): $\delta = 15.4$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 243.4$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 0.62$ (d, $^3J(\text{H-H}) = 6.5$ , Me), 1.22 (d, $^3J(\text{H-H}) = 6.2$ , Me), 1.3–1.6 (m, 3 H), 2.43 (m, $^3J(\text{H-P}) = 9.7$ , $^3J(\text{H-H}) = 9.7$ , 3.5, 1 H, CH <sub>2</sub> -Brücken), 2.6 (m, $^2J(\text{H-P}) = 17.2$ , PCH), 3.24 (m, $^3J(\text{H-P}) = 12.5$ , CH-Brückenkopf), 5.44 (m, $^3J(\text{H-H}) = 5.7$ , $^2J(\text{H-P}) = 5.7$ , $^3J(\text{H-H}) = 3.3$ , CH-Brückenkopf), 5.60 ( $^3J(\text{H-H}) = 2.8$ , $^3J(\text{H-P}) = 0$ , HC=C); MS: $m/z$ 555 ( $[M^+ + \text{H}]$ , 64%), 471 ( $[M^+ + \text{H} - 3\text{CO}]$ , 66), 415 ( $[M^+ + \text{H} - 5\text{CO}]$ , 100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2060, 1935 \text{ cm}^{-1}$
<b>14</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan): $\delta = -4.9$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 245$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 1.28$ (s, Me), 1.56 (s, Me), 2.0 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ), 4.55 (AB, $^2J(\text{H}_A-\text{H}_B) = 17.5$ , 1 H, PCH <sub>2</sub> ), 2.73 (AB, $^2J(\text{H-P}) = 8.9$ , 1 H, PCH <sub>2</sub> ), 2.89 (dt, $^2J(\text{H-P}) = 10.8$ , $^3J(\text{H-H}) = 6.0$ , Aryl-CH), $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 19.90$ (s, Me), 21.45 (d, $^2J(\text{C-P}) = 7.0$ , Me), 32.42 (d, $^1J(\text{C-P}) = 24.7$ , PCH <sub>2</sub> ), 36.47 (s, CH <sub>2</sub> ), 42.88 (d, $^1J(\text{C-P}) = 19.1$ , Aryl-CH), 196.90 (d, $^2J(\text{C-P}) = 7.0$ , cis-CO), 198.93 (d, $^2J(\text{C-P}) = 22.6$ , trans-CO); MS: $m/z$ 638 ( $M^+$ , 19%), 554 ( $[M^+ - 3\text{CO}]$ , 100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2070, 1950, 1940 \text{ cm}^{-1}$
<b>16</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan): $\delta = 137.6$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 270.9$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 0.77$ (dd, $^3J(\text{H-P}) = 17.5$ , $^3J(\text{H-H}) = 7.1$ , Me), 0.89 (dd, $^3J(\text{H-P}) = 16.8$ , $^3J(\text{H-H}) = 7.0$ , Me), 1.30 (d, $^2J(\text{H-P}) = 5.1$ , PMe), 1.62 (m, CH), 2.96 (d, $^3J(\text{H-P}) = 12.1$ , OMe); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 15.96$ (d, $^2J(\text{C-P}) = 5.0$ , Me), 16.44 (d, $^2J(\text{C-P}) = 2.5$ , Me), 19.34 (d, $^1J(\text{C-P}) = 21.6$ , PMe), 34.02 (d, $^1J(\text{C-P}) = 27.7$ , CH), 53.25 (d, $^2J(\text{C-P}) = 6.0$ , OMe), 197.18 (d, $^2J(\text{C-P}) = 8.1$ , cis-CO), 199.44 (d, $^2J(\text{C-P}) = 23.1$ , trans-CO); MS: $m/z$ 444 ( $M^+$ , 36%), 358 (100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2070, 1950, 1940 \text{ cm}^{-1}$
<b>17</b> : $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 127.45$ ( $^1J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W}) = 275.9$ ); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 1.29$ (d, $^2J(\text{H-P}) = 4.0$ , PMe), 2.96 (d, $^3J(\text{H-P}) = 12.6$ , OMe), 3.95 (d, $^2J(\text{H-P}) = 1.8$ , PCH); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 22.84$ (d, $^1J(\text{C-P}) = 21.9$ , PMe), 54.18 (s, CH), 61.80 (d, $^2J(\text{C-P}) = 21.8$ , OMe); MS: $m/z$ 568 ( $M^+$ , 19%), 484 ( $[M^+ - 3\text{CO}]$ , 42), 401 ( $[M^+ - \text{CHPh}_2]$ , 100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO}) = 2075, 1955, 1940 \text{ cm}^{-1}$

[a] 200.132 MHz- $^1\text{H}$ -, 50.323 MHz- $^{13}\text{C}$ -, 32.435 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR (positive  $\delta$ -Werte für relativ zu externer 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tieffeldverschobene Signale),  $J$  in Hz; MS: EI, 70 eV,  $^{184}\text{W}$ .

**Abfangreaktionen:** Zu einer Lösung von 1 mmol **7a** oder **7b** in THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  0.7 mL  $n\text{BuLi}$  (1.6 M Lösung in Hexan) gegeben. Nach einigen Minuten wurden das Abfangreagens (MeOH, 2,3-Dimethylbutadien, Cyclopentadien) im Überschuß und die Carbonylkomponente (1 mmol im Fall von Aldehyden, etwa 5 mmol im Fall von Ketonen) zugegeben. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionen (f), (h) und (i) sind sehr schnell, die Reaktionen (g) und (j) dagegen benötigen eine Reaktionszeit von 2–3 h bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse, Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit Ether wurde das Abfangprodukt durch Chromatographie (Kieselgel, Hexan) gereinigt.

Eingegangen am 20. Juni 1988 [Z 2819]

- [1] Siehe beispielsweise W. S. Wadsworth, Jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1316; *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2816.
- [2] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2388; A. B. Burg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** (1971) 1575; F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 83.

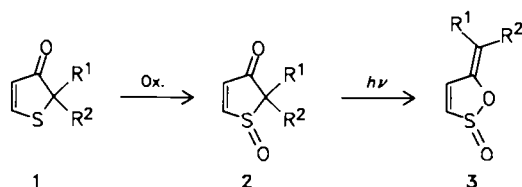
- [3] In etwa verwandte Diphosphorylphosphide  $[(RO)_2P(O)]_2P^O$  sind bekannt, aber für unsere Zielsetzung unbrauchbar: D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 81; D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, E. Fluck, *ibid.* 38 (1983) 208.
- [4] Siehe beispielsweise B. Deschamps, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1010; N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* 7 (1988) 1791.
- [5] Die Synthese ist beschrieben in A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron*, im Druck.
- [6] Aus diesem Grund ist die „Phospha-Wittig“-Reaktion zur Synthese von PC-Doppelbindungen ebenso geeignet wie andere Methoden (B. Weber, M. Regitz in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1 (Phosphorverbindungen)*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 28–51).
- [7] Die primär erhaltenen Phosphor-Wolfram-Komplexe sind leicht zu spalten: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45; A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5001.

## 5-Isopropyliden-1,2-oxathiol-2-oxid durch Photoisomerisierung von 2,2-Dimethyl-3(2H)-thiophenon-1-oxid

Von Ronald Kowalewski und Paul Margaretha\*

3(2H)-Thiophenone **1** sind cyclische Enone. Bei Lichtanregung bildet **1a** tricyclische Dimere<sup>[1]</sup>, und **1b** reagiert unter intramolekularer [2+2]-Cycloaddition zu Thiatricyclooctanon<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun, daß die durch Oxidation der cyclischen  $\gamma$ -Ketovinylsulfide **1** leicht zugänglich<sup>[3]</sup> Sulfoxide **2** sich bei lichtinduzierten Reaktionen völlig anders verhalten.

So führt die Bestrahlung ( $\lambda = 350$  nm) von **2a** in  $CH_3CN$  oder  $CH_2Cl_2$  – auch in Gegenwart eines Alkens, z. B. Isobuten – selektiv zu 5-Isopropyliden-1,2-oxathiol-2-oxid **3a**; durch Chromatographie kann **3a** in 90% Ausbeute isoliert werden<sup>[4]</sup>. Analog isomerisiert **2b** ausschließlich (NMR) zu **3b**, das allerdings nicht rein isoliert werden konnte, da es sich sowohl auf  $SiO_2$  als auch auf  $Al_2O_3$  teilweise zersetzt. Oberhalb 50°C beobachtet man bei **3a** Rückisomerisierung zu **2a**, während der Dien-Ester **3b** polymerisiert. Die Verbindungen **3** wurden durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR- sowie durch IR- und Massenspektroskopie charakterisiert<sup>[5]</sup>. Durch das Fehlen von Carbonyl-Absorptionen kann die alternative Struktur eines 1,2-Oxathiin-5(6H)-ons ausgeschlossen werden.



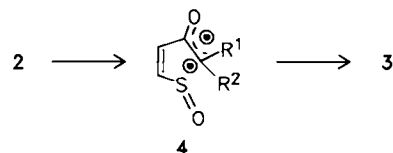
**a:**  $R^1 = R^2 = CH_3$

**b:**  $R^1 = COOCH_3$ ,  $R^2 = CH_2CH=CH_2$

Bei der Photoisomerisierung von **2b** können prinzipiell zwei diastereoisomere Ester entstehen. Die selektive Bil-

dung von **3b**, dem aufgrund der Tieffeldverschiebung<sup>[6]</sup> von H-4 ( $\delta = 8.15$ ) die angegebene *E*-Konfiguration zugeordnet werden kann, dürfte auf destabilisierende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Ester- und dem Ring-O-Atom im *Z*-Isomer zurückzuführen sein.

Für die Isomerisierung **2**  $\rightarrow$  **3** kann, in Anlehnung an die Photo-Fries-Umlagerung<sup>[7]</sup> nicht enolisierbarer 1,3-Diketone zu Enollactonen<sup>[8]</sup>, die Bildung des Diradikals **4** durch  $\alpha$ -Spaltung der  $\geq C-S$ -Bindung<sup>[9]</sup> angenommen werden. Aus den ermittelten Quantenausbeuten ( $\Phi \approx 0.6-0.7$ ) geht hervor, daß **4** bevorzugt zu **3** cyclisiert und daß die Rekombination zu **2** nur eine untergeordnete Rolle spielt.



Bei den 1,2-Oxathiolen handelt es sich um kaum erforschte Heterocyclen<sup>[10]</sup>. Während das unsubstituierte 5H-1,2-Oxathiol-2-oxid<sup>[11]</sup>, 4-Brom-5-alkylderivate<sup>[12]</sup> sowie die 3,4-Diphenylverbindung<sup>[13]</sup> hergestellt worden sind, waren 5-Alkyliden-1,2-oxathiol-2-oxide wie **3** bis jetzt unbekannt. Diese *S*- und *O*-funktionalisierten *s-trans*-1,3-Diene **3** sind bequem zugänglich und dürften sich als interessante Zwischenverbindungen für die organische Synthese erweisen.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2789]

- [1] E. Anklam, R. Ghaffari-Tabrizi, H. Hombrecher, S. Lau, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1402.
- [2] E. Anklam, S. Lau, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1129.
- [3] Oxidation von **1a**, **b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in  $CH_2Cl_2$ : **2a**: 62% Ausbeute;  $F_p = 87^\circ C$ , aus  $Et_2O$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.08$ , 6.75 (AB,  $J = 6.4$  Hz), 1.55, 1.54 (s,  $CH_3$ ). **2b**: 60% Ausbeute;  $F_p = 89^\circ C$ , aus  $Et_2O$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.10$ , 6.90 (AB,  $J = 6.4$  Hz), sowie Ester- und Alkyl-Protonen.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: **3a**: Eine Lösung von 1.44 g ( $10^{-2}$  mol) **2a** in 20 mL  $CH_3CN$  wird unter Argon in einem Rayonet-RPR-100-Photoreaktor mit 350-nm-Lampen 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographie ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2/MeOH$  97/3) werden 1.30 g (90%) **3a**,  $F_p = 57^\circ C$ , erhalten.
- [5] Spektroskopische Daten: **3a**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.25$ , 6.75 (AB,  $J = 6.2$  Hz, H-4, H-3), 1.96, 1.94 (s,  $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 152$  (s), 135 (d), 128 (d), 120 (s), 20 (q), 18 (q); MS:  $m/z$  144 ( $M^+$ , 50%), 86 ( $C_5H_8OS$ , 100%); IR:  $\nu = 1140$   $cm^{-1}$ . **3b**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.15$ , 7.13 (AB,  $J = 6.3$  Hz, H-4, H-3), 5.82 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 3.81 (s,  $OCH_3$ ), 3.30 (dt,  $J = 6.2$ , 1.4 Hz, 2H);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 166$  (s), 163 (s), 142 (d), 134 (d), 131 (d), 116 (t), 114 (s), 52 (q), 31 (t); MS:  $m/z$  214 ( $M^+$ , 33%), 102 ( $C_5H_8O_2S$ , 100%); IR:  $\nu = 1142$   $cm^{-1}$ .
- [6] O. Wallquist, M. Rey, A. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1876.
- [7] D. Bellus, *Adv. Photochem.* 8 (1971) 109.
- [8] J. Rigaudy, P. Derible, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 1307.
- [9] J. D. Coyle, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 523.
- [10] A. J. Elliott in A. Katritzky, C. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6*, Pergamon, Oxford 1984, S. 749.
- [11] Durch Thermolyse von 1,2-Dihydrothiet-1,1-dioxid: J. F. King, P. de Mayo, C. L. McIntosh, K. Piers, D. J. H. Smith, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3704.
- [12] Aus Allensulfonaten und Brom: S. Braverman, Y. Duar, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1061.
- [13] Aus Vinyl-Grignard-Verbindungen und  $SO_2$ : E. Thoumaseau, B. Jossemaume, F. Tiffon, J. G. Duboudin, *Heterocycles* 19 (1982) 2247.

[\*] Prof. Dr. P. Margaretha, Dipl.-Chem. R. Kowalewski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13