

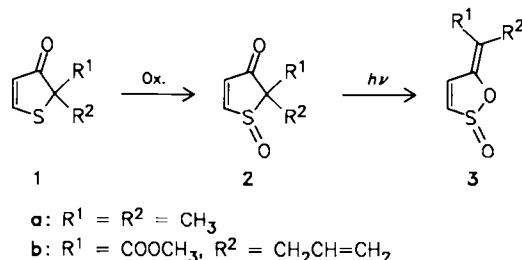
- [3] In etwa verwandte Diphosphorylphosphide  $[(RO)_2P(O)]_2P^{\bullet}$  sind bekannt, aber für unsere Zielsetzung unbrauchbar: D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 81; D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnerring, E. Fluck, *ibid.* 38 (1983) 208.
- [4] Siehe beispielsweise 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 ebensogut 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>[11]</sup>, und **1b** reagiert unter intramolekularer [2+2]-Cycloaddition zu Thia-tricyclooctanonen<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun, daß die durch Oxidation der cyclischen  $\gamma$ -Ketovinylsulfide **1** leicht zugänglichen<sup>[3]</sup> Sulfoxide **2** sich bei lichtinduzierten Reaktionen völlig anders verhalten.

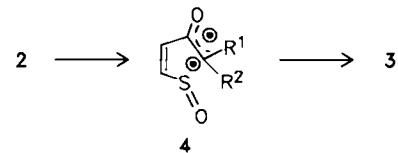
So führt die Bestrahlung ( $\lambda = 350$  nm) von **2a** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – auch in Gegenwart eines Alkens, z. B. Isobuten – selektiv zu 5-Isopropyliden-1,2-oxathiol-2-oxid **3a**; durch Chromatographie kann **3a** in 90% Ausbeute isoliert werden<sup>[4]</sup>. Analog isomerisiert **2b** ausschließlich (NMR) zu **3b**, das allerdings nicht rein isoliert werden konnte, da es sich sowohl auf  $\text{SiO}_2$  als auch auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teilweise zerstellt. Oberhalb 50°C beobachtet man bei **3a** Rückisomerisierung zu **2a**, während der Dien-Ester **3b** polymerisiert. Die Verbindungen **3** wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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(6*H*)-ons ausgeschlossen werden.



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** → **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  $\geqslant \text{C}-\text{S}$ -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 5*H*-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*-Chlorperbenzoësäure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : **2a**: 62% Ausbeute;  $F_p = 87^\circ\text{C}$ , aus  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08, 6.75$  (AB,  $J = 6.4$  Hz), 1.55, 1.54 (s,  $\text{CH}_3$ ). **2b**: 60% Ausbeute;  $F_p = 89^\circ\text{C}$ , aus  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10, 6.90$  (AB,  $J = 6.4$  Hz), sowie Ester- und Allyl-Protonen.
- [4] Arbeitsvorschrift: **3a**: Eine Lösung von 1.44 g ( $10^{-2}$  mol) **2a** in 20 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird unter Argon in einem Rayonet-RPR-100-Photoreaktor mit 350-nm-Lampen 6 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  97/3) werden 1.30 g (90%) **3a**,  $F_p = 57^\circ\text{C}$ , erhalten.
- [5] Spektroskopische Daten: **3a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25, 6.75$  (AB,  $J = 6.2$  Hz, H-4, H-3), 1.96, 1.94 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152$  (s), 135 (d), 128 (d), 120 (s), 20 (q), 18 (q); MS:  $m/z$  144 ( $M^+$ , 50%), 86 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{OS}$ , 100%); IR:  $\tilde{\nu} = 1140 \text{ cm}^{-1}$ . – **3b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15, 7.13$  (AB,  $J = 6.3$  Hz, H-4, H-3), 5.82 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 3.81 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.30 (dt,  $J = 6.2, 1.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166$  (s), 163 (s), 142 (d), 134 (d), 131 (d), 116 (t), 114 (s), 52 (q), 31 (t); MS:  $m/z$  214 ( $M^+$ , 33%), 102 ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{S}$ , 100%); IR:  $\tilde{\nu} = 1142 \text{ cm}^{-1}$ .
- [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 Allensulfinate und Brom: S. Braverman, Y. Duar, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1061.
- [13] Aus Vinyl-Grignard-Verbindungen und  $\text{SO}_2$ : E. Thoumaseau, B. Josseaume, 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