

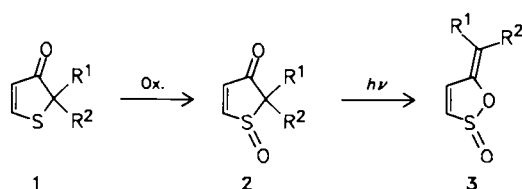
- [3] In etwa verwandte Diphosphorylphosphide $[(RO)_2P(O)]_2P^O$ sind bekannt, aber für unsere Zielsetzung unbrauchbar: D. Weber, G. Heckmann, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 81; D. Weber, K. Peters, H. G. von Schnering, E. Fluck, *ibid.* **38** (1983) 208.
- [4] Siehe beispielsweise B. Deschamps, 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^[1], und **1b** reagiert unter intramolekularer [2+2]-Cycloaddition zu Thiatricyclooctanon^[2]. Wir berichten nun, daß die durch Oxidation der cyclischen γ -Ketovinylsulfide **1** leicht zugänglich^[3] 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^[4]. 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^[5]. Durch das Fehlen von Carbonyl-Absorptionen kann die alternative Struktur eines 1,2-Oxathiin-5(6H)-ons ausgeschlossen werden.



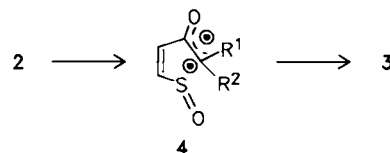
a: $R^1 = R^2 = CH_3$

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^[6] 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^[7] nicht enolisierbarer 1,3-Diketone zu Enollactonen^[8], die Bildung des Diradikals **4** durch α -Spaltung der $\geq C-S$ -Bindung^[9] 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^[10]. Während das unsubstituierte 5H-1,2-Oxathiol-2-oxid^[11], 4-Brom-5-alkylderivate^[12] sowie die 3,4-Diphenylverbindung^[13] 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