

- L. Cherbas, S.-S. Lee, K. Nakanishi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) 2096–2100.
- [6] M. Lombest, M. Claire, P. Lustenberger, A. Michaud, M.-E. Rafestin-Oblin, *J. Biol. Chem.* 262 (1987) 8121–8127, zit. Lit.
- [7] P. Cherbas, D. A. Trainor, R. J. Stonard, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1307–1308.
- [8] Übersicht: R. Bergamasco, D. H. S. Horn in J. A. Hoffmann (Hrsg.): *Progress in Ecdysone Research*, Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam 1980, S. 299–324.
- [9] U. Hedtmann, P. Welzel, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2773–2774.
- [10] E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3455–3458.
- [11] Die Literatur über frühere Synthesen von 20-Hydroxyecdysone ist in [9] zusammengefaßt; vgl. auch T. Kometani, M. Tsubuki, K. Higurashi, T. Honda, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2932–2939.
- [12] Die Überführung von **3** in **5** durch Reaktion mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-acetamid, Reduktion mit LiAlH(OrBu)<sub>3</sub> und abschließende Silyltherabspaltung [9] ist uns nur mit einer Probe des Reduktionsmittels gelungen.
- [13] C. Botteghi, *Gazz. Chim. Ital.* 105 (1975) 233–245.
- [14] **8a** wurde aus 1-(*tert*-Butyl-diphenyl-silyloxy)-3-iodpropan und Acetondimethylhydrazon hergestellt: E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1337–1361; vgl. auch C. H. Heathcock, E. F. Kleinman, E. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1054–1068.
- [15] J. Frelek, Z. Majer, A. Perkowska, G. Snatzke, I. Vlahov, U. Wagner, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 441–451.
- [16] S. N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1082–1087.
- [17] M. Alderdice, C. Spino, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1643–1646.
- [18] R. M. Hanson, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1922–1925.
- [19] Natriumbis(2-methoxyethoxy)dihydridoaluminat: S. M. Viti, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4541–4544; J. M. Finan, Y. Kishi, *ibid.* 23 (1982) 2719–2722.
- [20] Der Enantiomerenüberschuß wurde anhand der 3-CH<sub>3</sub>-Signale (<sup>1</sup>H-NMR, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ = 1.12, Δδ = 0.0085) der Mosher-Ester von **13b** und *rac*-**13b** bestimmt, vgl. J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543–2549.
- [21] P. A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1485–1486.
- [22] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. G. McDougal, J. M. Balkovec, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2370–2374; A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4475–4478; M. K. Dhaon, R. K. Olsen, K. Ramasamay, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1962–1965.
- [23] R. Heiermann, O. Pongs, *Nucleic Acid Res.* 13 (1985) 2709–2730.
- [24] F. Kreklau, *Diplomarbeit*, Universität Bochum 1985.
- [25] T. Ojasoo, J. P. Raynaud, *Cancer Res.* 38 (1978) 4186–4198.
- [26] P. Maroy, R. Dennis, C. Beckers, B. A. Sage, J. D. O'Connor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 6035–6038.
- [27] M. A. Yund, D. S. King, J. W. Fristrom, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 6039–6043.
- [28] M. Ashburner, *Dev. Biol.* 35 (1973) 47–61.
- [29] H. Moriyama, K. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* 1968, 1111–1112; M. N. Galbraith, D. H. S. Horn, *Aust. J. Chem.* 22 (1969) 1045–1057.
- [30] G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 660–672; vgl. auch D. L. Osterbur, M. A. Yund, *J. Cell Biochem.* 20 (1982) 277–282.

## 2,4,4-Trimethylthiet durch Photodecarbonylierung von 3,3,5-Trimethyl-2(3H)-thiophenon

Von Heiko Hinrichs und Paul Margaretha\*

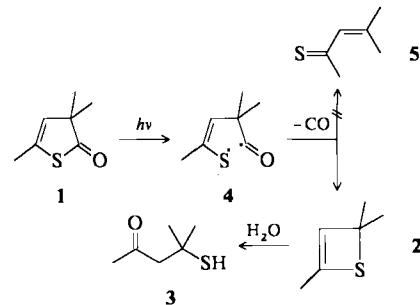
Carbonyl-Tautomere von Hydroxythiophenen, z. B. 2(5H)- und 3(2H)-Thiophenone<sup>[1, 2]</sup> sowie deren 1-Oxide<sup>[3]</sup>, reagieren unter Bestrahlung selektiv zu neuen, interessanten Organoschwefelverbindungen. Wir berichten hier, daß sich die bisher nicht untersuchten 2(3H)-Thiophenone analog verhalten.

So führt die Bestrahlung<sup>[4]</sup> von 3,3,5-Trimethyl-2(3H)-thiophenon **1**<sup>[5]</sup> in MeOH, MeCN oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu nur einem (GC)<sup>[6]</sup> Produkt, **2**, bei dem es sich aufgrund seiner spektroskopischen Daten<sup>[7]</sup> und seiner quantitativen Umwandlung zu 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on **3** bei Zugabe geringer Mengen Wasser um ein Thiet handeln muß. Einige wenige Thiete sind bis jetzt durch Hofmann-Eliminierung aus 3-(*N,N*-Dialkylamino)-thietanen hergestellt wor-

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

den<sup>[8–10]</sup>. Das Mercaptoketon **3**, das in 70% (bezogen auf **1**) isoliert<sup>[11]</sup> werden konnte, wurde anhand seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums<sup>[12]</sup> und durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>[13]</sup> identifiziert.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß durch Decarbonylierung von **4** nur das *cyclische* Produkt **2** gebildet wird (das bekannte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Thioketon **5** dimerisiert



zu einem stabilen Thiin<sup>[14]</sup>, welches hier nicht beobachtet wurde). Im Gegensatz dazu entstehen aus 2(3H)-Furanen<sup>[15]</sup> und 3-Cyclopentenonen<sup>[16]</sup> nach vorläufigen Beobachtungen ausschließlich *offenkettige* Produkte ( $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone bzw. 1,3-Diene). Dieses differenzierte Verhalten des Thiolactons **1** (und des Diradikals **4**) war nach CNDO-Rechnungen an Modellverbindungen<sup>[17]</sup> nicht zu erwarten.

Eingegangen am 5. Juni 1989 [Z 3374]

- [1] R. Kiesewetter, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 83.
- [2] E. Anklam, S. Lau, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1129.
- [3] R. Kowalewski, P. Margaretha, *Angew. Chem. 100* (1988) 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1374.
- [4]  $\lambda = 300$  nm, Rayonet-RPR-100-Photoreaktor, Ar-entgaste Lösungen.
- [5] Darstellung nach [18]; die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Wasser und Ether, mehrfache Extraktion der Wasserphase mit Ether, Trocknen der organischen Phase (MgSO<sub>4</sub>), Entfernen des Solvens im Vakuum, Chromatographie des Rückstandes (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Ether 49:1) und Kugelrohrdestillation (70 °C, 15 Torr); Ausbeute: 24%. <sup>13</sup>C-NMR (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 212(s), 131(s), 127(d), 58(s), 24, 18, 17(q); UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}} = 270$  nm (lg ε = 3.16).
- [6] SE 30-Kapillarsäule (25 m); die relativen Retentionszeiten (isotherm, 100 °C) betragen: **1** 3.36 min, **2** 3.03 min, **3** 2.88 min.
- [7] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 5.45 (q, 1 H) 1.98 (d, 3 H), 1.63 (s, 6 H); MS (70 eV): 114 (M<sup>+</sup>, 21%), 99 (40%), 59 (40%), 41 (100%). Anreicherung durch préparative GC gibt ein 4:1-Gemisch von **2** und **3**, wobei dieses vermutlich durch teilweise Hydrolyse von **2** bei der GC-Reinigung gebildet wird. Eine destillative Abtrennung der Lösungsmittel von **2** ist wegen der Leichtflüchtigkeit von **2** nur teilweise möglich; dagegen sollte die Isolierung von Homologen mit R > CH<sub>3</sub> problemlos durch Destillation erfolgen.
- [8] D. C. Dittmer, T. C. Sedergramm in A. Hassner (Hrsg.): *Small Ring Heterocycles, Part 3*, Wiley, New York 1985, S. 512.
- [9] B. H. Patwardhan, E. J. Parker, D. C. Dittmer, *Phosphorus Sulfur* 7 (1979) 5.
- [10] D. C. Dittmer, P. L. Chang, F. A. Davis, M. Iwamani, I. Stamos, K. Takahashi, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1111.
- [11] Eine Lösung von 2.84 g (0.02 mol) **1** in 19 mL MeOH + 1 mL H<sub>2</sub>O wird 40 h bestrahlt. Die Lösung wird auf Pentan/Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt, und die wäßrige Phase noch zweimal mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase (MgSO<sub>4</sub>) und Destillation des Pentans über eine Vigreux-Kolonne erhält man durch Destillation 1.84 g (70%) **3** (Kp = 52–57 °C, 15 Torr).
- [12] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.72 (s, 2 H), 2.38 (s, 1 H), 2.11 (s, 3 H), 1.43 (s, 6 H).
- [13] F. Asinger, M. Thiel, W. Höringklee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 610 (1957) 1.
- [14] P. Beslin, D. Lagain, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1979, 2677.
- [15] R. Martinez-Utrilla, M. A. Miranda, *Tetrahedron* 37 (1981) 2111.
- [16] P. S. Engel, H. Ziffer, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5181.
- [17] J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1341.
- [18] J. Brunet, D. Paquer, P. Rioult, *Phosphorus Sulfur* 3 (1977) 377.