

Umsetzung metallierter Trimethylsilylformaldehyd-thioacetale mit Carbonylverbindungen

Eine einfache Methode großer Anwendungsbreite zur Herstellung von Keten-thioacetalen¹⁾

Dieter Seebach*, Michael Kolb und Bengt-Thomas Gröbel

Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität Gießen*,
D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21, und Universität Karlsruhe (T. H.)

Eingegangen am 3. März 1973

Umsetzungen von 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian und -1,3,5-trithian sowie von Bis(methylthio- und phenylthio)(trimethylsilyl)methylolithium mit Aldehyden, Ketonen und Formamiden von sek. Aminen führen direkt und in hohen Ausbeuten zu Keten-thioacetalen der allgemeinen Formel 1.

**Reaction of Metalated Trimethylsilylformaldehyde Thioacetals with Carbonyl Compounds
A Simple Method of Broad Applicability for the Preparation of Ketene Thioacetals¹⁾**

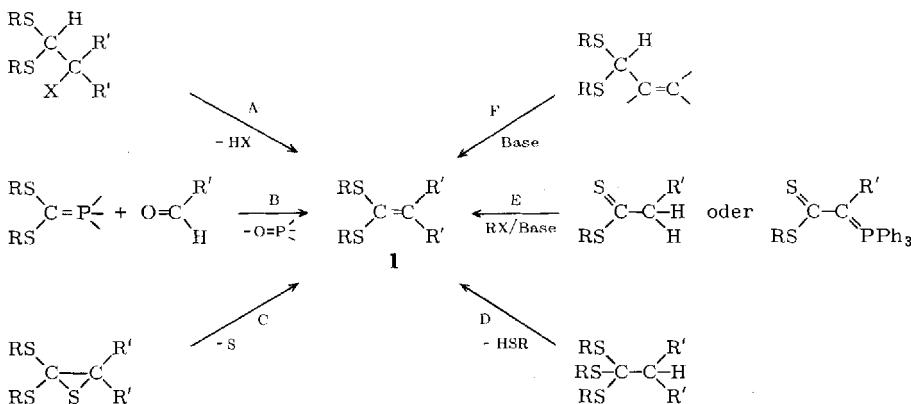
Reactions of 2-lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithiane and -1,3,5-trithiane and of bis(methylthio- and phenylthio)(trimethylsilyl)methylolithium with aldehydes, ketones, and formamides of sec. amines furnish in one step and in high yields ketene thioacetals of the general formula 1.

Keten-thioacetale 1 finden in letzter Zeit zunehmende Beachtung, wobei theoretische^{2–5)} oder präparative^{1,5–12)} Aspekte im Vordergrund stehen. Für die Herstellung von Vertretern dieser Substanzklasse, die außer den beiden geminalen RS-Gruppen keine weiteren Heteroatome oder stark elektronenanziehende Substituenten an der

- 1) Vorläufige Mitteil.: *D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun und K.-H. Geiß, Angew. Chem. 84, 476 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 443 (1972).*
- 2) *S. Oae, A. Ohno und W. Tagaki, Tetrahedron 20, 443 (1964).*
- 3) *D. L. Coffen, T. E. McEntee jr. und D. R. Williams, Chem. Commun. 1970, 913.*
- 4) *H. Bock und G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 150 (1972), und Privatmitteilungen von Prof. Bock.*
- 5) *A. I. Meyers und R. C. Strickland, J. Org. Chem. 37, 2579 (1972).*
- 6a) *E. J. Corey und D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1135 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 1077 (1965). — 6b) *E. J. Corey und D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 1075 (1965). — 6c) *D. Seebach, unveröffentlichte Versuche 1965/66.***
- 7) *E. J. Corey und G. Märkl, Tetrahedron Lett. 1967, 3201.*
- 8) *D. Seebach, Synthesis 1969, 17.*
- 9) *R. M. Carlson und P. M. Helquist, Tetrahedron Lett. 1969, 173.*
- 10a) *G. A. Russel und L. A. Ochrymowycz, J. Org. Chem. 34, 3618 (1969). — 10b) *J. Org. Chem. 35, 764 (1970). — 10c) *B. Berrang, D. Horton und J. D. Wander, ebenda 38, 187 (1973).***
- 11a) *F. A. Carey und J. R. Neergaard, J. Org. Chem. 36, 2731 (1971). — 11b) *F. A. Carey und A. S. Court, ebenda 37, 1926 (1972).**
- 12) *P. F. Jones und M. F. Lappert, Chem. Commun. 1972, 526.*

Doppelbindung tragen, stehen die aus *Schema 1* ersichtlichen Reaktionen A (X = OH^{6b, 8, 10}, OR^{9, 10}, Halogen^{6b, 8, 13}, CN¹⁴)¹⁵, B^{7, 11a, 13, 16}, C¹⁷, D^{18, 19}, E²⁰ und F^{2, 5, 8, 21}) zur Verfügung. Meist bildet sich hierbei **1** aus zwei Fragmenten, bei deren Vereinigung die zukünftige zentrale C—C-Bindung der Keten-thioacetalen neu entsteht; das die beiden RS-Gruppen tragende C-Atom stammt letztlich von einem Derivat des Formaldehyds, der Ameisensäure oder des Kohlendioxids.

Schema 1



Die Wege A – F sind zum Teil nur in speziellen Fällen anwendbar: so gelingt die direkte Wasserabspaltung nach A, X = OH, nur, wenn eine benzylike Hydroxylgruppe vorliegt^{6a, 8, 10}, nach B reagieren nur Aldehyde, Episulfide für C wurden bisher nur mit R = Aryl erhalten, nach F entstehen die Keten-thioacetalen teilweise nur im Gleichgewicht mit den Vorläufern.

Zur Erweiterung der nucleophilen Acylierung²² mit metallierten Thioacetalen^{8, 18a} auf Vinyloge^{8, 23} benötigten wir eine möglichst allgemein anwendbare, präparativ ergiebige Methode der Darstellung, mit der sowohl die Gruppen R am Schwefel als auch die Substituenten R' am Kohlenstoff von **1** variiert werden können.

¹³) D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).

¹⁴) B. M. Trost, Privatmitteilung 1972.

¹⁵) Auch bei HX-Eliminierungen nach dem Schema der *Grob*-Fragmentierung können sich Keten-thioacetalen bilden: J. A. Marshall und J. L. Belletire, Tetrahedron Lett. **1971**, 871.

¹⁶) D. M. Lemal und E. H. Banitt, Tetrahedron Lett. **1964**, 245.

¹⁷) A. Schönberg und L. v. Vargha, Liebigs Ann. Chem. **483**, 176 (1930).

^{18a)} A. Fröling und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **81**, 1009 (1962). ^{18b)} L. C. Rinzema, J. Stoffelsma und J. F. Arens, ebenda **78**, 354 (1959).

¹⁹) D. Seebach, K.-H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

^{20a)} P. J. W. Schuij, L. Brandsma und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **85**, 1263 (1966). – ^{20b)} H. J. Bestmann, R. Engler und H. Hartung, Angew. Chem. **78**, 1100 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1040 (1966).

²¹) G. A. Wildschut, L. Brandsma und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 1132 (1969).

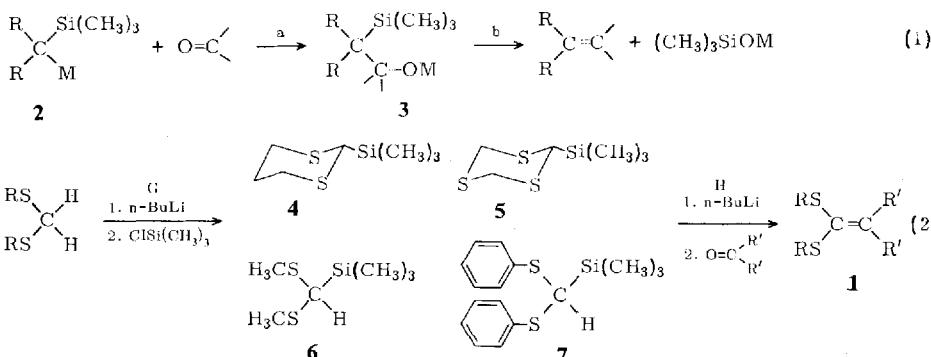
²²) D. Seebach, Angew. Chem. **81**, 690 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 639 (1969).

²³) D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, Angew. Chem. **85**, 42 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 69 (1973).

A) Anwendung der Carbonylolefinierung mit α -Silylalkylmetallderivaten 2 (Peterson-Olefinition) auf die Herstellung von Keten-thioacetalen 1

Für die in Gleichung (1) angegebene Reaktionsfolge, eine Methylenierung nach Art der *Wittig*-Reaktion, in der das Silicium die Rolle des Phosphors übernimmt, fanden erstmals *Gilman* und *Tomasi*²⁴⁾ Hinweise²⁵⁾. Beim Versuch, aus metalliertem Trimethylsilyldithian und Ketonen α -Hydroxysilylketone²⁶⁾ herzustellen, beobachteten wir vor Jahren²⁷⁾, daß siliciumfreie Verbindungen entstehen. *Peterson* hat 1968 gezeigt, daß es sich um eine allgemein anwendbare Reaktion handelt^{28a)}. Die Abspaltung von Silanolat aus 3 erfolgt nach den bisherigen Erfahrungen^{11,12,27,28)} umso leichter, je besser die Gruppen R ein α -Carbanion stabilisieren können. Im folgenden sind unsere Ergebnisse über die Darstellung von Keten-thioacetalen 1 nach der allgemeinen Gleichung (1), R = RS, beschrieben²⁹⁾.

Die einzelnen Schritte sind in Gleichung (2) zusammengefaßt. Die als Ausgangsprodukte benötigten Thioacetale 4–7 stellen wir durch Silylierung der entsprechenden metallierten Formaldehyd-thioacetale (RS)₂CHLi her. Gibt man Lösungen dieser Lithiumderivate bei -50°C im Molverhältnis 1:2 zu reinem Trimethylchlorsilan, so erreichen die Ausbeuten von Schritt G über 90%³⁰⁾. Die so dargestellten Silyl-



24) *H. Gilman* und *R. A. Tomasi*, *J. Org. Chem.* **27**, 3647 (1962).

25) Die analoge Reaktion $\text{R}_2\text{C}=\text{O} + \text{LiN}(\text{SiR}_3)_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}-\text{N}(\text{SiR}_3)$ ist ebenfalls bekannt: *C. Krüger*, *E. G. Rochow* und *U. Wannagat*, *Chem. Ber.* **96**, 2132 (1963); *T. Sakakibara*, *T. Hirabayashi* und *Y. Ishii*, *J. Organomet. Chem.* **46**, 231 (1972); *G. Tuchtenhagen* und *K. Rüthmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 174 (1968).

26a) *E. J. Corey*, *D. Seebach* und *R. Freedman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 434 (1967). —

26b) *A. G. Brook*, *J. M. Duff*, *P. F. Jones* und *N. R. Davis*, ebenda **89**, 431 (1967). —

26c) *A. G. Brook*, *Advan. Organomet. Chem.* **7**, 95 (1968); *P. R. Jones* und *R. West*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6978 (1968).

27) *D. Seebach* und *A. K. Beck*, unveröffentlichte Versuche 1968; *B.-Th. Gröbel*, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1972.

28a) *D. J. Peterson*, *J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968). — 28b) *T. H. Chan*, *E. Chang* und *E. Vinokur*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1137. — 28c) *P. F. Hudrik* und *D. Peterson*, ebenda **1972**, 1785.

29) Unabhängig und fast gleichzeitig mit uns¹⁾ publizierten eine amerikanische (*Carey* und *Court*)^{11b)} und eine englische Arbeitsgruppe (*Jones* und *Lappert*)¹²⁾ Versuche über dieselbe Reaktion.

30) Bei umgekehrter Zugabe im Molverhältnis 1:1 isoliert man wegen Folgereaktionen der Silylderivate mit unumgesetztem Lithiumthioacetal nur etwa 70%. Für die bekannte Verbindung 4 werden Ausbeuten zwischen 70 und 72% angegeben²⁶⁾.

verbindungen **4**–**7** werden unter den üblichen Bedingungen^{8,26)} mit Butyllithium metalliert, worauf man mit der Carbonylverbindung umsetzt. Für die Ausbeuten des Schrittes H sind zwei Punkte wichtig:

1) Um den nucleophilen Angriff des trisubstituierten, sperrigen Lithiumderivates von **4**–**7** am Carbonyl-C-Atom gegenüber der H⁺-Abstraktion bei enolisierbaren Carbonylpartnern zu begünstigen, führen wir den Additionsschritt [s. Gleichung (1), Schritt a] bei möglichst tiefer Temperatur (–80°C) durch.

2) Darauf lassen wir innerhalb von 12–15 h auf Raumtemperatur kommen, damit der Sprung der Trimethylsilylgruppe vom Kohlenstoff zum Sauerstoff und die Eliminierung von Silanolat unter möglichst milden Bedingungen ablaufen und Folgereaktionen der zum Teil polymerisationsfreudigen Keten-thioacetale vermieden werden.

Auf diese Weise isolieren wir die Rohprodukte **1** in vielen Fällen mit über 95% Ausbeute (NMR-spektroskopisch bestimmt). Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Ausbeuten an gereinigtem Produkt können je nach Geschick des Experimentators noch erhöht werden.

Da wir die Mehrzahl der Reaktionen mit dem Dithian **4** durchführten, werden zunächst am Beispiel des 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithians die auch für die anderen Derivate charakteristischen Umsetzungen beschrieben.

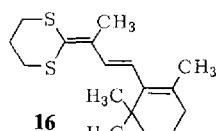
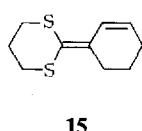
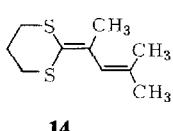
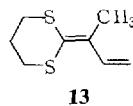
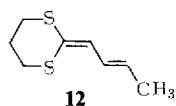
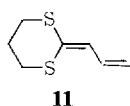
B) Keten-thioacetal des 1,3-Propandithiols

Mit Paraformaldehyd reagiert 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian oberhalb 0°C plötzlich und sehr heftig unter Bildung von 2-Methylen-1,3-dithian (**8a**), die Umsetzung höherer aliphatischer und aromatischer Aldehyde ist schon bei Temperaturen unterhalb von –80°C exotherm und führt nach Aufwärmung zur Isolierung der

8a	R	
b	CH ₃	
c	C ₂ H ₅	
d	C ₆ H ₅	
		10a n
9a	CH ₃	3
b	C ₂ H ₅	4
c	C ₂ H ₅	5
d	C ₆ H ₅	-CH(CH ₃)-[CH ₂] ₄ -
e	C ₆ H ₅	statt -[CH ₂] _n -
		e 6

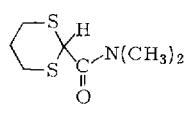
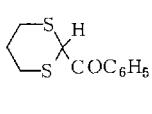
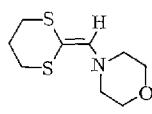
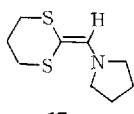
monosubstituierten Verbindungen **8b**–**d**. Die Ausbeuten sind beim enolisierbaren Acetaldehyd und bei Propionaldehyd praktisch ebenso hoch wie bei Benzaldehyd und Benzophenon (→**9e**). Dies gilt auch für rein aliphatische und araliphatische Ketone wie Aceton (→**9a**), Äthylmethylketon (→**9b**), Diäthylketon (→**9c**) und Acetophenon (→**9d**) sowie für Cycloalkanone (→**10**). Die Produkte bilden sich im Durchschnitt in 85 proz. Ausbeute (Tab. 1).

Besonders wichtig ist für uns, daß mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen für weitere Umsetzungen^{23,31)} interessante konjugierte Keten-thioacetale zugänglich sind: Mit Acrolein, Crotonaldehyd, Methylvinylketon, Mesyloxid und Cyclohexenon bilden sich die Produkte **11**–**15**.



11 polymerisiert so leicht, daß es nur in situ weiterverarbeitet werden kann²³⁾, **12** und **13** lassen sich unter Verlust destillieren, **14** und das kristalline **15** sind stabiler. Mit dem doppelt ungesättigten Keton β -Ionon bildet sich das Trien **16** (83%).

Mit Carbonsäurederivaten sollten nach Gleichung (2) Keten-thioacetale **1** mit einem weiteren Heteroatom R' entstehen. Es gelang nur bei Formamiden (*N*-Formyl-



pyrrolidin und -morpholin), solche Produkte in Substanz zu isolieren (**17** und **18**, siehe auch Tab. 1). Nach der Umsetzung mit Benzoesäure-methylester liefert die wäßrige Aufarbeitung dagegen das Benzoyldithian **19**; ähnlich führt die Reaktion mit Tetramethylharnstoff zur Isolierung des Amids **20**. Wir haben nicht geprüft, welche Produkte in diesen Fällen vor der Hydrolyse der Ansätze vorliegen. Durch direkte Benzoylierung von 2-Lithio-1,3-dithian ist **19** nicht leicht zugänglich, da Folgereaktion zum Bis-addukt eintritt^{6a,6c)}. Damit könnte die Acylierung von 2-Lithio-2-silyl-1,3-dithian einen neuartigen einfachen Zugang zu Acylderivaten vom Typ **19** und **20** darstellen; genauere Untersuchungen sind im Gange und werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

³¹⁾ F. A. Carey und A. S. Court, J. Org. Chem. **37**, 4474 (1972).

Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Daten der Dithianderivate **8–18**
(Elementaranalysen und spektroskopische Daten siehe Tab. 3)

Verbindung	Ausb. roh ^{a)}	Ausb. rein ^{b)}	Schmp. (°C) bzw. Sdp. (°C/Torr)
8a	92	71	100/20 ^{c)}
8b	93	69	43–44/0.1 ^{d)}
8c	86	75	65–70/0.5
8d	98	95	148/0.2 ^{e)}
9a	95	75	56/0.5
9b	93	85	58/2
9c	89	80	82/0.8
9d	95	87	140/0.1
9e	95	87	133–134 ^{f)}
10a	94	81	46
10b	90	60	44–45
10c	90	80	92–93 ^{g)}
10d	72	60	23–24
10e	96	80	160/0.3
12	93	— ^{h)}	65/0.003
13	66	— ^{h)}	67–70/0.3
14	92	69	120/0.25
15	85	63	58.5–59.5
16	83	78	60.0–61.3
17	90	82	63.5–64.5
18	70	60	157.5–158.0 ⁱ⁾

^{a)} Aus Gewicht und NMR-Spektrum des Rohproduktes berechnet. Verunreinigungen sind Lösungsmittel (Pentan, Methylenechlorid, Tetrahydrofuran) und Ausgangsprodukte.

^{b)} Nach einmaliger Destillation (Siedepunkte sind meist Badtemperaturen bei Mikro-Kurzwegdestillation) oder nach Umkristallisation.

^{c)} Lit.¹³⁾; Sdp. 79–80°C/9.5 Torr.

^{d)} Unabhängige Darstellung von **8b** aus 3-Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal^{8,37)}. Siehe exp. Teil.

^{e)} Lit.^{6c,8)}; Sdp. 150°C/0.14 Torr.

^{f)} Lit.^{6c,8)}; Schmp. 134–135°C.

^{g)} Lit.^{6c,8)}; Schmp. 93.6–94.0°C.

^{h)} Bei der Destillation des Rohproduktes treten große Verluste durch Polymerisation ein.

ⁱ⁾ Für diese Verbindung wurde versehentlich in unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ der Schmp. 55.8–57.8°C angegeben.

Andere Keten-thioacetale

Um zu prüfen, ob auch andere cyclische und vor allem offenkettige Keten-thioacetale nach der hier beschriebenen Methode dargestellt werden können, metallierten wir die Silylverbindungen **5**, **6** und **7** unter den für das Dithian **4** oben angegebenen Bedingungen und setzten mit einigen repräsentativen Carbonylderivaten um. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, entstehen die Thioacetale **21–27** in ähnlich guten Ausbeuten wie die entsprechenden 2-Methylen-1,3-dithiane.

Für alle Verbindungen sind in Tab. 3 Elementaranalysen, NMR-, IR- und UV-spektroskopische Daten angegeben.

Tab. 2. Keten-thioacetale aus 2-(Trimethylsilyl)-1,3,5-trithian (**5**) und aus Trimethylsilyl-bis(methylthio- und phenylthio)methan (**6** und **7**). Spektroskopische Daten und Elementaranalysen s. Tab. 3

Ausgangsprodukte		Produkte		Ausb. nach Reinigung (%)	Schmp. (°C) bzw. Sdp. (°C/Torr)
Silylthio- acetal	Carbonyl- verbindung	Nr.	Formel		
5	Benzophenon	21		42	136–137 ^a
6	Formaldehyd	22	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{CH}_2$	86	110/85 ^b
6	n-Pentanal	23	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$	80	78–80/3
6	Cyclohexanon	24		80	77–78/1.5
6	Benzophenon	25	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	85	83–84 ^c
7	Hydratropal- aldehyd	26	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	85	210/0.005
7	N-Formyl- pyrrolidin	27		30	109–110

a) Lit.⁸⁾: Schmp. 136.7–137.4°C, durch Dehydratisierung des Adduktes von 2-Lithio-1,3,5-trithian an Benzophenon hergestellt (unveröffentlichte Versuche *D. Seebach* und *E. J. Corey*, 1966).

b) Lit. 13, 20a): Sdp. 54–55°C/10 Torr.

c) Lit.^{10b}: Schmp. 83–84°C.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Für Hilfe bei der Durchführung einiger Versuche danken wir den Herren *A. K. Beck*, Dipl.-Chem. *M. Braun*, Dipl.-Chem. *K. H. Geiß* und Dr. *N. DuPreez*. Frau *E. Sauerwein*, Frau *B. Reinshagen* und Herrn *A. Schönke* danken wir für Aufnahme von Spektren und Durchführung der Elementaranalysen. Für die Gewährung von Stipendien sind *M. Kolb* und *B.-Th. Gröbel* der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometeru (1/5°C-Eichung) oder Mettler-Schmelzpunktsbestimmungsapparat FP 1. Brechungsindices: Abbé-Refraktometer der Firma Zeiss. IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer. NMR-Spektren: Varian A 60 und T 60 oder Jeol-Minimarc 100-Gerät (TMS innerer Standard). UV-Spektren: Spektralphotometer Unicam Leitz SP 800 D.

Einzelheiten zur Reinigung und zum Absolutieren der Lösungsmittel sind aus unseren früheren Arbeiten zu ersehen^{26a)}.

1) Herstellung der Silylverbindungen 4-7

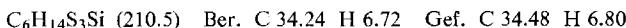
2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithian (4): Zu einer unter Argon auf -60°C gekühlten, gerührten Lösung von 24 g (0.20 mol) 1,3-Dithian³²⁾ in 200 ml absol. THF gibt man mit einer Spritze 125 ml einer 1.59 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan. Man läßt innerhalb von 3 h auf 0°C aufwärmen. Die blaßgelbe bis gelbe Lösung wird anschließend so stark abgekühlt, daß gerade keine Kristallisation erfolgt (ca. -60°C), und mit einer 50-ml-Spritze portions-

32) E. J. Corey und D. Seebach, Org. Syn. 50, 72 (1970), und dort zitierte Literatur.

weise in 2 min zu 40 g (0.37 mol) frisch dest. Trimethylchlorsilan gegeben, das man in einem Trockeneisbad heftig röhrt. Danach liegt eine nahezu farblose Lösung vor, aus der ein feiner Niederschlag ausfällt. Über Nacht läßt man auf Raumtemp. aufwärmen, woher sich das Gemisch wieder leicht gelb färbt. Man gießt in die dreifache Menge Wasser, extrahiert zweimal mit 80 ml Pentan, schüttelt die vereinigten Auszüge fünfmal mit Wasser und trocknet über Kaliumcarbonat. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand geht i. Vak. fast bis auf den letzten Tropfen über. Ausb. 36 g (94%); Sdp. 75–77°C/2 Torr (Lit. ^{26a}): 54.5°C/0.17 Torr); n_D^{20} 1.5328 (Lit. ^{26a}): 1.5331).

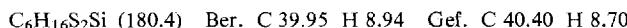
2-(Trimethylsilyl)-1,3,5-trithian (5): Eine Lösung von 30 mmol 2-Lithio-1,3,5-trithian (aus 4.1 g Trithian hergestellt)³³ wird mit einer Spritze zu 6.5 g (60 mmol) unter Argon auf –60°C gekühltem Trimethylchlorsilan gegeben. Man läßt die Badtemp. innerhalb von 90 min auf –15°C ansteigen, bewahrt den gut verschlossenen Reaktionskolben 12 h bei –10°C auf, gießt in das doppelte Volumen eines 1:1-Gemisches aus Pentan und 7proz. wäßr. Kalilauge, wäscht die organische Phase zweimal mit 7proz. wäßr. Kalilauge und einmal mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und engt im Rotationsverdampfer ein. Das farblose Rohprodukt liefert aus Methanol 5.2 g (83%) **5**, Schmp. 72.3–73.2°C.

NMR (CCl₄): 2-H δ = 4.30 ppm (s); 4-, 6-H₂ 2 d (J = 14 Hz) 4.55 und 3.97. — IR (ohne Lösungsmittel): 2955, 2890, 2845, 1405, 1380, 1260, 1250, 1210, 1180, 1165, 1155, 1065, 880, 840, 755, 720, 700, 650, 630 cm^{–1}.



Herstellung einer Lösung von Lithiobis(methylthio)methan³⁴ und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zu Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methan (6): Unter Röhren gibt man zur Lösung von 8.0 g (74 mmol) Bis(methylthio)methan^{18a,35} in 100 ml trockenem THF bei –60°C unter Inertgas 53 ml einer 1.62 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan, läßt in 4 h auf 0°C aufwärmen, kühlt anschließend wieder auf –60°C ab und gibt, wie für **4** beschrieben, zu 17.0 g (0.16 mol) Trimethylchlorsilan. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich ein Niederschlag abscheidet, läßt man in 12 h auf 20°C erwärmen, röhrt noch 8 h bei 20°C, gießt in das dreifache Volumen Wasser und extrahiert zweimal mit Pentan. Die vereinigten Auszüge werden fünfmal mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine kurze Kolonne entfernt, der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 11.1 g (84%); Sdp. 67–70°C/10 Torr; n_D^{20} 1.5071.

NMR (CCl₄): CH₃S δ = 2.02 ppm (s); (RS)₂CH 2.72 (s); Si(CH₃)₃ 0.16 (s). — IR (ohne Lösungsmittel): 2980, 2920, 2900, 2855, 2820, 1430, 1420, 1310, 1260, 1250, 1170, 1075, 960, 950, 850, 755, 730, 700, 625 cm^{–1}.



Bis(phenylthio)(trimethylsilyl)methan (7): Man stellt aus 34.8 g (0.15 mol) Bis(phenylthio)methan³⁶ in 300 ml THF und 100 ml 1.59 M n-Butyllithium in n-Hexan eine Lösung von Lithiobis(phenylthio)methan her³⁶, die auf –40°C abgekühlt und mit einer Spritze zu 32.4 g (0.30 mol) Trimethylchlorsilan gegeben wird (siehe oben, **4**). Am Verblassen der gelben Farbe der Anionlösung kann man die Reaktion verfolgen. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man läßt während 1 h auf Raumtemp. aufwärmen, röhrt

³³ D. N. Crouse und D. Seebach, Chem. Ber. **101**, 3113 (1968); D. Seebach und A. K. Beck, Org. Syn. **51**, 39 (1971).

³⁴ D. Seebach und M. Braun, Angew. Chem. **84**, 60 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 49 (1972).

³⁵ Modifizierte Vorschrift: M. Braun, Dissertation, Univ. Gießen 1973.

³⁶ E. J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem. **31**, 4097 (1966).

noch 2 h und gießt in die doppelte Menge eines 1:1-Gemisches aus Benzol und 7proz. währ. Kalilauge. Die währ. Phase extrahiert man zweimal mit Benzol und wäscht den Auszug zweimal mit 7proz. währ. Kalilauge und einmal mit Wasser. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wird im Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 40.7 g (89%); Sdp. 111°C/0.005 Torr; n_D^{20} 1.6040.

NMR (CCl₄): Aryl-H δ = 7.35--7.60 ppm (m); CH 4.00 (s); Si(CH₃)₃ 0.15 (s). — IR (ohne Lösungsmittel): 3070, 3060, 3015, 3000, 2950, 2895, 1945, 1875, 1800, 1580, 1480, 1440, 1405, 1300, 1250, 1150, 1085, 1065, 1040, 1020, 1000, 845, 735, 685, 630, 600, 570, 485, 470 cm⁻¹.

C₁₆H₂₀S₂Si (304.6) Ber. C 63.10 H 6.61 Gef. C 62.78 H 6.47

2) *Allgemeine Vorschriften zur Herstellung von Lösungen der Lithiumderivate von 4—7 und deren Umsetzung mit Carbonylverbindungen*

Metallierung der Silylverbindungen 4—7: Zu der in absol. THF vorgelegten Silylverbindung (1 mmol/2 ml) gibt man unter Argon bei -70 bis -55°C innerhalb 1—2 min unter starkem Rühren eine äquimolare Menge n-Butyllithium (1—2 M in n-Hexan). Die Reaktion ist von einer Verfärbung der Lösung (gelblich) und Wärmeabgabe an das Trockeneisbad begleitet. Während 3—5 h lässt man die Temp. auf 0°C ansteigen, entfernt das Trockeneisbad und führt noch 10 min.

Umsetzung mit Carbonylverbindungen und Aufarbeitung: In die wieder auf -60 bis -80°C abgekühlte gelbe Lösung gibt man unter Argon mit der Spritze die äquivalente Menge der Carbonylverbindung (flüssige als solche, feste in absol. THF gelöst). Die Lösung entfärbt sich. Man lässt über Nacht langsam auf etwa 0°C aufwärmen (Dewargefäß geeigneter Größe mit -78°C kaltem Methanol oder Aceton ohne Trockeneisüberschuss), röhrt noch 6 bis 10 h bei Raumtemp. und gießt die hellgelbe Lösung ins doppelte bis dreifache Volumen Wasser, das mit Pentan überschichtet ist. Nach Phasentrennung und nochmaliger Extraktion mit Pentan werden die Pentanphasen (Gesamtvolume 50—70 ml/10 mmol) fünfmal mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Ist das entstehende Keten-thioacetal in Pentan nur schwer löslich, so dient Methylenechlorid oder Chloroform als Extraktionsmittel. Man trocknet mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert oder bei festen Produkten umkristallisiert. In den meisten Fällen (siehe Tab. 1 und 2) liegen die chemischen Ausbeuten um 90%, was durch Wägen der Rohprodukte und Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen der analysenreinen Proben bestimmt wurde.

Ausbeuten und physikalische Eigenschaften aller von uns²⁹⁾ bisher nach diesem Verfahren dargestellten Keten-thioacetale finden sich in Tab. 1 und 2, die Elementaranalysen der neuen Verbindungen und die spektroskopischen Daten in Tab. 3. Eine allen gemeinsame IR-Absorptionsbande zwischen 1550 und 1630 cm⁻¹ ist der schwefelsubstituierten Doppelbindung zuzuordnen.

3) *Darstellungsbeispiele*

2-Methylen-1,3-dithian (8a): Zu einer nach der allgemeinen Metallierungsvorschrift dargestellten Lösung von 10 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian [aus 1.9 g (10 mmol) 4 und 6.8 ml einer 1.62 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan] gibt man bei 20°C mit einer Spritze eine Suspension von 2.0 g (67 mmol) über Phosphorpentoxid getrocknetem Paraformaldehyd in 30 ml THF. Die Reaktion setzt einige min nach der Zugabe unter Erwärmung und Aufklaren des Reaktionsgemisches ein. Man röhrt 12 h bei Raumtemp., gießt in das dreifache Volumen Wasser, extrahiert zweimal mit Pentan, wäscht die Pentanphase dreimal

²⁷⁾ D. Seebach und N. R. Jones, Unveröffentlichte Versuche, Harvard Univ. 1966.

mit Wasser und trocknet über Kaliumcarbonat. Vor dem Eindampfen am Rotationsverdampfer gibt man eine Spatelspitze Hydrochinon zur Unterdrückung von Polymerisation zu. Man destilliert mit einer Kurzwegdestillationsapparatur i. Vak., Ausb. 0.94 g (71%); Sdp. 100°C/20 Torr (Lit.¹³⁾: 79–80°C/9.5 Torr); n_D^{20} 1.6056 (Lit.¹³⁾: 1.6064).

2-Äthyliden-1,3-dithian (8b)

a) *Aus 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian und Acetaldehyd:* Zu 10 mmol des Dithians [aus 1.9 g (10 mmol) **4** und 6.8 ml 1.62 M n-Butyllithium nach der allgemeinen Vorschrift 2) hergestellt] gibt man bei –55°C unter Argon und kräftigem Rühren 0.5 g (11 mmol) Acetaldehyd, wobei die gelbe Anionlösung sich entfärbt, läßt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen und röhrt noch 4 h. Die Aufarbeitung erfolgt mit Pentan, wie unter 2) beschrieben. Ausb. 1.0 g (69%); Sdp. 43–44°C/0.1 Torr. Weitere Daten siehe Tab. 3.

b) *Unabhängige Darstellung aus 3-Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal und 1,3-Propan-dithiol³⁷⁾:* α) *2-(2-Chloräthyl)-1,3-dithian:* Man leitet 10 min trockenes HCl-Gas durch eine Lösung von 31.5 g (0.19 mol) 3-Chlorpropionaldehyd-diäthylacetal und 18.7 ml (20.5 g, 0.19 mol) 1,3-Propandithiol in 500 ml Chloroform. Nach 90 min wird in 200 ml Wasser gegeben, dreimal mit Chloroform extrahiert, und die organischen Phasen werden dreimal mit 150 ml 10proz. wäbr. Kalilauge und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und destilliert i. Vak. eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 22.7 g (66%); Sdp. 84.5–86.0°C/0.2 Torr; n_D^{20} 1.5684.

β) *Eliminierung von HCl aus 2-(2-Chloräthyl)-1,3-dithian zu 8b:* Zur Lösung von 0.114 mol Methansulfinyl-Natrium³⁸⁾ in DMSO gibt man bei Raumtemp. unter Rühren 10.8 ml *tert*-Butylalkohol und eine Lösung von 7.6 g (42 mmol) des in 3b, α) erhaltenen 2-(2-Chloräthyl)-1,3-dithians in 90 ml trockenem Benzol, röhrt weitere 10 min, schüttet dann in 500 ml Wasser, trennt vom Niederschlag ab, extrahiert viermal mit je 80 ml Pentan, wäscht die Pentanphasen fünfmal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Bevor man im Rotationsverdampfer einengt und über eine 10-cm-Kolonne destilliert, gibt man eine Spatelspitze Hydrochinon zu. Ausb. 3.5 g (57%); Sdp. 83°C/2.5 Torr; n_D^{25} 1.5922. Die so hergestellte Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit der nach a) erhaltenen (Daten siehe Tab. 3).

2-Cyclobutyliden-1,3-dithian (10a): Unter Inertgas gibt man bei –65°C zu 20 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian [Darstellung nach 2) aus 3.8 g **4** und 14 ml 1.62 M n-Butyllithium] unter kräftigem Rühren 1.6 g (23 mmol) Cyclobutanon³⁹⁾. Aus der fast vollständig entfärbten Reaktionslösung fällt nach etwa 5 min ein farbloser Niederschlag. Das über Nacht auf Raumtemp. gebrachte Gemisch wird noch weitere 10 h gerührt, wobei sich der Niederschlag löst. Nach Aufarbeitung entsprechend der allgemeinen Vorschrift erhält man ein festes Rohprodukt, das nach einmaliger Kristallisation aus Methanol bei 45.5–46.0°C schmilzt; Ausb. 2.8 g (81%); Elementaranalyse und spektroskopische Daten siehe Tab. 3.

2-Cyclohexyliden-1,3-dithian (10c): Gibt man unter Argon bei –70°C zu 20 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian 2.1 g (21 mmol) Cyclohexanon, so erhält man nach Aufwärmen lassen über Nacht auf Raumtemp. und anschließendem 3 stdg. Röhren eine blaßgelbe Lösung. Man arbeitet mit Methylenechlorid wie oben auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein blaßgelbes Rohprodukt. Aus Methanol lange farblose Nadeln; Ausb. 3.4 g (80%); Schmp. 92–93°C; weitere Daten siehe Tab. 3.

2-(trans-2-Butenyliden)-1,3-dithian (12): Man gibt zur stark gerührten Lösung von 30 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian (siehe allgemeine Darstellungsvorschrift) unter Argon

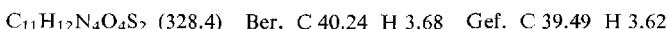
³⁸⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1345 (1965).

³⁹⁾ D. Seebach und A. K. Beck, Org. Syn. **51**, 76 (1971).

bei -78°C in 3 min 2.1 g (30 mmol) frisch dest. Crotonaldehyd, wobei die Farbe der Anionlösung von orange über tiefgelb zu hellgelb wechselt und nach beendeter Zugabe fast vollständig verschwindet. Man lässt das Bad über Nacht auf Raumtemp. kommen, röhrt noch 4 h und arbeitet die wieder tiefgelbe Lösung nach 2) mit Pentan auf. Vor dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und der anschließenden Destillation ist es zur Vermeidung von Polymerisation notwendig, etwas Hydrochinon zuzugeben. Ausb. und Sdp. siehe Tab. 1, Analyse und spektroskopische Daten Tab. 3.

2-(Pyrrolidinomethylen)-1,3-dithian (17): Zur im Trockeneisbad gekühlten Lösung von 100 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian in THF gibt man unter Argon mit der Spritze 10.0 g (100 mmol) *N*-Formylpyrrolidin. 5 min später entfernt man das Trockeneisbad und bewahrt den unter Argonüberdruck gut verschlossenen Reaktionskolben über Nacht im Tiefkühlschrank bei -20°C auf. Die hellgelbe Lösung wird in die doppelte Menge Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Der Auszug wird einmal mit 7proz. währ. Kalilauge und einmal mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Eindampfen im Rotationsverdampfer liefert ein öliges Rohprodukt, beim Abkühlen gelbliche Kristalle abscheidend. Aus Pentan/Benzol (1:1) Ausb. an farblosem Reinprodukt 16.5 g (82%); Schmp. 63.5–64.0°C; weitere Daten siehe Tab. 3.

Gibt man eine Äthanol-Lösung des Enamins (1 g in 40 ml) zu 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenz⁴⁰, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und i. Vak. getrocknet wird. Aus Äthanol/Essigsäure-äthylester (1:1) erhält man das 2,4-Dinitrophenylhydrazone des 1,3-Dithian-2-carbaldehyds. Zers.-P. 158–161°C.



1,1-Bis(methylthio)-äthylen (22): In eine Lösung von 20 mmol Lithiobis(methylthio)-(trimethylsilyl)methan (hergestellt nach 2) aus 3.6 g 6 und 13.6 ml 1.62 M n-Butyllithium) gibt man unter Argon bei 20°C eine Suspension von 2.5 g (83 mmol) über Phosphorpentoxid getrocknetem Paraformaldehyd in 30 ml absol. THF. Die Reaktion springt sehr heftig an unter Aufsieden des Lösungsmittels, Entfärben der gelben Anionlösung und Aufklaren des Reaktionsgemisches. Man röhrt 24 h und arbeitet mit Pentan auf. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wie auch beim Destillieren setzt man etwas Hydrochinon zu. Ausb. 2.0 g (86%); Sdp. 110°C/85 Torr (Lit.¹³: 54–55°C/10). Weitere Daten siehe Tab. 3.

2-Benzoyl-1,3-dithian (19): Man gibt mit einer Spritze 10 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian bei -60°C innerhalb von 2 min zu 1.4 g (10 mmol) in 50 ml absol. THF gelöstem Benzoesäure-methylester. Die Reaktionslösung färbt sich sofort tiefgelb, und nach 3–5 min fällt ein farbloser Niederschlag aus. Man bewahrt den Reaktionskolben 16 h bei -10°C im Tiefkühlschrank auf und arbeitet dann mit Chloroform wie in der allgemeinen Vorschrift beschrieben auf, wobei das Waschwasser mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird. Nach Einengen am Rotationsverdampfer erhält man ein öliges Rohprodukt, aus dem sich nach 12 h im Kühlschrank farblose Kristalle abgeschieden haben, die aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 1.0 g (45%); Schmp. 98.4–99.4°C (Lit.^{10a}: 80–83°C; Lit.⁴¹: 96–97°C).

NMR (CDCl₃): Aryl-H δ = 7.9 und 7.45 ppm (m); 2-H 5.15 (s); 4-, 5-, 6-H₂ 3 m 3.4 bzw. 2.6 bzw. 2.1 im Integrationsverhältnis 1:1:1. (Diese NMR-Daten stimmen im Gegensatz zum Schmp. mit der Lit.^{10a} überein).

⁴⁰ R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 5. Aufl., S. 253, John Wiley and Sons, Inc., New York 1965.

⁴¹ P. Gund, Princeton Univ., persönliche Mitteil. 1972.

Tab. 3. Elementaranalysen, NMR-, IR- und UV-spektroskopische Daten der Verbindungen **8–10, 12–18, 21–24, 26** und **27**. Angaben über Ausbeute und Schmelz- bzw. Siedepunkte s. Tab. 1 und 2 und Beschreibung der Versuche

Verbindungsname	Summenformel (Mol.-Masse)				NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CCl_4 b: CDCl_3)	IR-Spektrum (Lösungsmittel)
	Elementaranalyse		Hauptbanden in cm^{-1}			
	Ber. C	H	Gef. C	H	(Multiplizität, Kopplungs- konstante in Hz)	
2-Methylen-1,3-dithian (8a) ^{a)}	$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2$ (132.2)		s. Lit. ¹³⁾			s. Lit. ¹³⁾
	45.41	6.10				
	45.00	6.67				
2-Äthyliden-1,3-dithian (8b) ^{a)}	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$ (146.3)		(a) Vinyl-H 5.9 (q, 7); α -CH ₂ 2.8 (m); β -CH ₂ 2.2 (m); CH ₃ 1.75 (d, 7)		(Film) 3000, 2940, 2925, 2900, 2840, 2820, 1715, 1670, 1590, 1420, 1365, 1295, 1275, 1235, 1100, 1000, 965, 910, 880, 820, 800, 775, 740, 670, 520, 450	
	49.27	6.89				
	48.42	6.81				
2-Benzyliden-1,3-dithian (8d)	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (208.3)		(b) Aryl-H 7.2 (m); Vinyl-H 6.7 (m); α -CH ₂ 2.6 (m); β -CH ₂ 1.7 (m)		(Film) 3040, 3000, 2920, 2840, 1585, 1570, 1540, 1480, 1430, 1410, 1290, 1270, 1230, 1150, 1090, 1070, 1020, 990, 920, 905, 830, 820, 740, 680	
	63.41	5.81				
	63.36	5.79				
	S 30.78					
	S 30.40					
2-Isopropyliden-1,3-dithian (9a)	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2$ (160.3)		(a) α -CH ₂ 2.8 (m); β -CH ₂ 2.1 (m); CH ₃ 1.9 (s)		(Film) 2970, 2940, 2920, 2900, 2840, 1595, 1425, 1415, 1360, 1295, 1270, 1235, 1075, 995, 905, 895, 870, 840, 810, 735	
	52.45	7.54				
	52.18	7.26				
2-Isobutyliden-1,3-dithian (9b)	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ (174.3)		(b) α -CH ₂ 2.9 (m); allyl, CH ₂ 2.4 (q); β -CH ₂ 2.1 (m); allyl, CH ₃ 1.9 (s); CH ₃ 1.0 (t)		(Film) 2960, 2920, 2900, 2890, 2860, 1680, 1590, 1460, 1420, 1370, 1300, 1270, 1240, 1100, 1065, 1000, 910, 880, 840, 825	
	55.12	8.09				
	54.62	8.18				
2-(1-Äthylpropyliden)-1,3-dithian (9c)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_2$ (188.4)		(b) α -CH ₂ 2.8 (m); allyl, CH ₂ 2.3 (q, 7); β -CH ₂ 2.1 (m); CH ₃ 0.9 (t, 7)		(Film) 2980, 2920, 2900, 2860, 2820, 1680, 1580, 1455, 1430, 1420, 1370, 1300, 1270, 1260, 1240, 1100, 1070, 1040, 910, 880, 870, 830, 815	
	57.39	8.56				
	58.13	8.65				
2-(α -Methylbenzyliden)-1,3-dithian (9d)	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (222.4)		(b) Aryl-H 7.2 (m); α -CH ₂ 2.7 (m); CH ₃ 2.15 (s); β -CH ₂ 1.9 (m)		(Film) 3070, 3040, 3020, 2920, 2900, 2840, 1945, 1875, 1800, 1740, 1680, 1590, 1575, 1555, 1485, 1440, 1410, 1365, 1295, 1275, 1235, 1070, 1020, 1010, 995, 910, 880, 815, 770, 755, 695, 605, 595, 540	
	64.82	6.35				
	65.11	6.22				
2-Benzhydrylidene-1,3-dithian (9e)	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (284.4)		(a) Aryl-H 7.2 (m); α -CH ₂ 2.85 (m); β -CH ₂ 2.0 (m)		(KJ) 3050, 3020, 2920, 2900, 1530, 1485, 1435, 1410, 1295, 1270, 1070, 1030, 960, 910, 850, 730, 695, 635, 605	
	71.78	5.67				
	71.59	5.51				
2-Cyclobutyliden-1,3-dithian (10a)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$ (172.3)		(b) m 2.6 und 1.9, Integrationsverhältnis 7:5		(KJ) 2980, 2940, 2900, 2820, 1720, 1670, 1630, 1430, 1420, 1410, 1295, 1270, 1235, 1180, 1170, 1060, 1000, 970, 910, 890, 880, 815	
	55.76	7.02				
	55.58	6.98				
2-Cyclopentyliden-1,3-dithian (10b)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_2$ (186.3)		(b) α -CH ₂ 2.75 (m); allyl, CH ₂ 2.3 (m); β -CH ₂ 2.05 (m); 3- und 4-H ₂ im C ₅ -Ring 1.6 (m)		(KJ) 2940, 2920, 2900, 2860, 2820, 1600, 1450, 1420, 1300, 1295, 1285, 1270, 1235, 1225, 1200, 1170, 1125, 1020, 1000, 910, 885, 850, 810, 790, 740, 670, 640, 580	
	58.01	7.57				
	58.16	7.66				
2-Cyclohexyliden-1,3-dithian (10c) ^{a)}	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (200.4)		(a) α -CH ₂ 2.8 (m); allyl, CH ₂ 2.4 (m); β -CH ₂ 2.15 (m); 3-, 4- und 5-H ₂ im C ₆ -Ring 1.5 (m)		(KJ) 2960, 2930, 2920, 2900, 2860, 2840, 2660, 1575, 1450, 1440, 1420, 1410, 1350, 1330, 1310, 1275, 1240, 1230, 1170, 990, 925, 910, 885, 870, 850, 815, 670, 650, 530, 425	
	59.95	8.05				
	59.97	8.11				
2-(2-Methylcyclohexyliden)-1,3-dithian (10d)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (214.4)		(a) α -CH ₂ 2.9 (m); allyl, CH ₂ u. CH 2.4 (m); β -CH ₂ 2.15 (m); 3-, 4- und 5-H ₂ im C ₆ -Ring 1.6 (m); CH ₃ 1.3 (d, 7)		(Film) 2950, 2930, 2850, 1580, 1460, 1440, 1420, 1370, 1350, 1300, 1270, 1255, 1240, 1230, 1160, 1105, 1025, 990, 935, 910, 890, 880, 850, 815, 805, 760, 740, 670	

Fortsetzung (Tab. 3)

Verbindungsname	Summenformel (Mol.-Masse)			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CCl_4 b: CDCl_3) δ (ppm) (Multiplizität, Kopplungs- konstante in Hz)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm^{-1}
	Ber. Gef.	C C	H H		
2-Cycloheptyliden-1,3-dithian (10e)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (214.4)	61.63 60.85	8.46 8.39	(a) α -CH ₂ 3.0 (m); allyl, CH ₂ 2.6 (m); β -CH ₂ 2.2 (m); 3-, 4-, 5- und 6-H ₂ im C ₇ -Ring 1.6 (m)	(Film) 2920, 2840, 2660, 1570, 1460, 1450, 1440, 1415, 1345, 1320, 1295, 1270, 1235, 1170, 1140, 1095, 1045, 1020, 1000, 985, 950, 910, 880, 835, 810, 735
2-(<i>trans</i> -2-Butenyliden)- 1,3-dithian (12)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$ (172.3)	55.76 54.93	7.02 6.87	(b) Olef. H an C-1' u. C-2' 6.4 (m); olef. H an C-3' 5.17 (m); α -CH ₂ 2.8 (m); β -CH ₂ 2.1 (m); CH ₃ 1.65 (d, 7)	
2-(1-Methylallylidene)- 1,3-dithian (13)	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}_2$ (186.3)			(b) Vinyl-CH 7.13 (dd, 11 bzw. 17); Vinyl-CH ₂ 5.2 (ddd, 11 bzw. 17 bzw. 1); α -CH ₂ 3.0 (m); β -CH ₂ 2.1 (m); CH ₃ 2.05 (s)	
2-(1,3-Dimethyl-2-butenyliden)-1,3-dithian (14) ^{a)}	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (200.4)	59.95 60.15	8.05 7.84	(a) Olef. H 5.76 (m); α -CH ₂ 2.84 (m); β -CH ₂ 2.07 (m); CH ₃ 1.90 (s); CH ₃ 1.76 (s); CH ₃ 1.60 (s)	(Film) 3070, 2960, 2920, 2900, 2840, 2720, 1700, 1650, 1570, 1530, 1440, 1420, 1370, 1330, 1300, 1270, 1240, 1180, 1060, 1020, 995, 975, 910, 895, 840, 815, 740, 450
2-(2-Cyclohexenyliden)- 1,3-dithian (15)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (198.4)	60.55 59.84	7.11 7.07	(b) 2'-H 6.6 (td); 3'-H 5.7 (td); α -CH ₂ 2.8 (m); 4'-H ₂ 2.4 (m); β -CH ₂ und 6'-H ₂ 2.0 (m); 5'-H ₂ 1.7 (m)	(Film) 3020, 2920, 2860, 2820, 1720, 1670, 1610, 1530, 1430, 1420, 1390, 1330, 1300, 1270, 1240, 1130, 1050, 1040, 980, 950, 910, 890, 860, 815, 730, 580, 570, 430
2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl- 1-cyclohexenylallylidene]- 1,3-dithian (16) ^{a)}	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (294.5)	69.33 68.74	8.90 8.76	(a) Olef. H 6.7 (d, 16); olef. H 6.0 (d, 16); α -CH ₂ 2.9 (m); β -CH ₂ und allyl, CH ₂ 2.15 (breites m); allyl, CH ₃ 2.00 (s); allyl, CH ₃ 1.76 (s); 4'- und 5'-H ₂ 1.5 (m); 6'-CH ₃ 1.04 (s)	(Film) 3020, 2960, 2930, 2900, 2860, 2820, 1600, 1530, 1470, 1450, 1440, 1430, 1410, 1370, 1355, 1300, 1275, 1255, 1235, 1210, 1200, 1170, 1135, 1120, 1030, 960, 910, 815, 840, 590
2-(Pyrrolidinomethylen)- 1,3-dithian (17)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}_2$ (201.4)	53.69 53.79	7.51 7.34	(b) Olef. H 6.7 (s); α -CH ₂ (Pyrrolidin) 3.4 (m); α -CH ₂ (Dithian) 2.65 (m); β -CH ₂ (Dithian) 2.20 (m); β -CH ₂ (Pyrrolidin) 1.8 (m)	(KJ) 2960, 2950, 2940, 2920, 2900, 2840, 2820, 1600, 1480, 1450, 1440, 1425, 1415, 1370, 1340, 1320, 1310, 1300, 1290, 1260, 1235, 1225, 1215, 1175, 1140, 1110, 1030, 1000, 970, 930, 920, 910, 900, 890, 870, 815, 680, 660, 500, 450
2-(Morpholinomethylen)- 1,3-dithian (18)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NOS}_2$ (217.4)			(DMSO-D ₆) Olef. H 5.1 (s); die restlichen 14 H verteilen sich auf 3 m: 3.7 bzw. 2.7 – 3.4 bzw. 2.6 im Verhältnis 4:6:4	(KJ) 2970, 2960, 2950, 2930, 2910, 2880, 2850, 2760, 2710, 1970, 1670, 1630, 1450, 1440, 1425, 1420, 1415, 1390, 1370, 1350, 1330, 1290, 1280, 1260, 1240, 1210, 1200, 1190, 1150, 1115, 1070, 1040, 1005, 990, 940, 910, 860, 825, 780, 730, 685, 640, 570, 510, 465, 445, 365, 345
2-Benzhydrylidene- 1,3,5-trithian (21)	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_3$ (302.5)	63.53 63.82	4.67 4.71	(a) Aryl-H 7.2 (m); CH ₂ 4.0 (s)	(KJ) 3050, 2960, 2920, 2320, 1950, 1890, 1820, 1595, 1570, 1530, 1490, 1440, 1385, 1330, 1315, 1215, 1195, 1190, 1155, 1145, 1120, 1075, 1050, 1030, 1000, 970, 910, 850, 800, 790, 760, 750, 700, 670, 650, 640, 625, 615, 610, 605, 480, 420
1,1-Bis(methylthio)- äthylen (22)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$ (120.2)			(a) =CH ₂ 5.18 (s); CH ₃ 2.30 (s)	(Film) 3080, 2980, 2950, 2910, 1580, 1570, 1540, 1430, 1415, 1310, 1240, 1150, 1125, 1100, 1040, 990, 965, 930, 860, 840, 780, 770, 750, 485

Fortsetzung (Tab. 3)

Verbindungsname	Summenformel (Mol.-Masse)			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CCl_4 b: CDCl_3)	IR-Spektrum (Lösungsmittel) Hauptbanden in cm^{-1}
	Elementaranalyse		(Multiplizität, Kopplungs- konstante in Hz)		
	Ber. C	H	Gef. C	H	
1,1-Bis(methylthio)- 1-hexen (23)	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2$ (176.3)			(b) Olef. H 5.86 (t, 7); CH_2S 2.22 (s); CH_2S 2.18 (s); allyl. H 2.2 (m); 4- und 5- H_2 1.3 (m); CH_3 0.92 (t, 7)	(Film) 2980, 2960, 2920, 1970, 1950, 1680, 1580, 1460, 1455, 1430, 1420, 1375, 1310, 1130, 960, 950, 930, 870, 840, 740, 730, 520
[Bis(methylthio)- methylene]cyclohexan (24)	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2$ (188.4)		57.39 8.56	(b) CH_2S 2.16 (s); allyl. H 2.6 (m); 3-, 4-, 5- H_2 1.55 (m)	(Film) 2980, 2960, 2920, 2880, 2860, 2160, 1680, 1580, 1450, 1440, 1430, 1420, 1345, 1310, 1270, 1250, 1225, 1100, 1070, 1020, 990, 980, 960, 915
3-Phenyl-1,1-bis(phenylthio)- 1-buten (26)	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (348.5)			(a) Aryl-H 7.3 (m); olef. H 6.6 (d, 10); allyl. H 4.4 (dd, 10 bzw. 8); CH_3 1.4 (d, 8)	
1-[2,2-Bis(phenylthio)- vinyl]pyrrol (27)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ (309.5)			(a) Aryl-H 7.1 (m); olef. H 4.2 (s); $\alpha\text{-CH}_2$ 3.4 (m); $\beta\text{-CH}_2$ 1.4 (m)	(CHCl_3) 3060, 3000, 2980, 2920, 2870, 1580, 1570, 1560, 1475, 1455, 1440, 1390, 1345, 1325, 1300, 1250, 1210, 1150, 1115, 1080, 1070, 1025, 1000, 980, 970, 940, 920, 905, 860, 720, 690, 665

a) UV-Spektren

Verbindung	λ_{max} (nm)	ϵ
8a	256	7100
8b	255	5000
10c	296	21000
14	274	8800
16	312	22700

N,N-Dimethyl-1,3-dithian-2-carboxamid (20): Zu 10 mmol 2-Lithio-2-(trimethylsilyl)-1,3-dithian [hergestellt nach der allgemeinen Vorschrift 2)] gibt man bei -78°C unter Argon 1.2 g (10 mmol) Tetramethylharnstoff. Der Ansatz entfärbt sich während des anschließenden 1 stdg. Aufwärmens auf Raumtemp. nicht, sondern wird tief orangegelb. Man lässt 11 h weiterröhren und arbeitet, wie in 2) beschrieben, mit Chloroform auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man ein farbloses Rohprodukt, das aus einem Gemisch von CCl_4 , Chloroform und Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 1.5 g (69%); Schmp. $81.0-82.5^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁴²⁾: 82°C).

NMR (CDCl_3): 2-H δ = 4.63 ppm (s); CH_3 3.05 und 2.95 (s); 4-, 5-, 6- H_2 3 m 3.28 bzw. 2.73 bzw. 2.07 im Integrationsverhältnis 1:1:1.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NOS}_2$ (191.3) Ber. C 43.95 H 6.85 N 7.32 S 33.52
Gef. C 44.05 H 7.04 N 7.36 S 33.2

⁴²⁾ D. Seebach und H. F. Leitz, Unveröffentlichte Versuche, Techn. Hochschule Karlsruhe 1968; siehe auch Lit.⁸⁾, Tab. 5, Fußnote a).