

d¹- und d³-selektive Umsetzungen von schwefelsubstituierten Allyl-Titan-Derivaten mit Aldehyden und Ketonen

Leo Widler¹⁾, Theodor Weber²⁾ und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Eingegangen am 22. März 1984

Das durch doppelte Deprotonierung von Allylmercaptan erzeugte Dilithium-Derivat **1a** des Thioacrolein- (oder 1-Thiabutadien-)Dianions wird durch Zusatz einer äquimolaren Menge Chlortriisopropoxytitan zu einem Reagenz **1c**, das sich mit Aldehyden und Ketonen praktisch ausschließlich in γ -Stellung zum Schwefel vereinigt (d³-Reaktivität, Produkte **2**, Tab. 1, 18 Beispiele). Dasselbe gilt für das 2-Methyl-Analoge **4b**, welches – in etwas schlechterer Ausbeute – zu über 90% bevorzugt in γ -Stellung reagiert (Produkte **5**, Tab. 2, 7 Beispiele). Im Gegensatz zu den Dianionderivaten (**1c**, **4b**) reagieren die Mono-Anionderivate (**6a**, **6b**), die man beim Versetzen von lithiiertem Methyl- oder Phenyl-allylsulfid mit Chlortriisopropoxytitan erhält, mit denselben Elektrophilen praktisch vollständig selektiv in α -Stellung zur RS-Gruppe (d¹-Reaktivität, Produkte **7** und **8**, Tab. 3, 12 Beispiele). Die Umwandlung der selektiv zugänglichen α - und γ -Addukte in Vinyl-oxirane, γ -Hydroxy- und ϵ -Ketoaldehyd-Derivate wird diskutiert (Schema 1), und es werden einige Beispiele für die durch Quecksilber(II)-chlorid assistierte Alkohololyse (CH₃OH, C₂H₅OH) von γ -Addukten **2** zu 2-Alkoxytetrahydrofuranen (**9**, **10**) beschrieben (Schema 2, Tab. 4). Die „Titanierung“ der Li-Derivate führt nicht nur zu hoher Regioselektivität, sondern auch zu der für Organotitanverbindungen typischen hohen chemischen Selektivität (Aldehyd vs. Keton; Addition an Aldehyd- oder Ketocarbonylgruppe in Gegenwart von Cyan-, Nitro- oder Iodsubstituenten).

d¹- and d³-Selective Reactions of Sulfur-substituted Allylic Titanium Derivatives with Aldehydes and Ketones

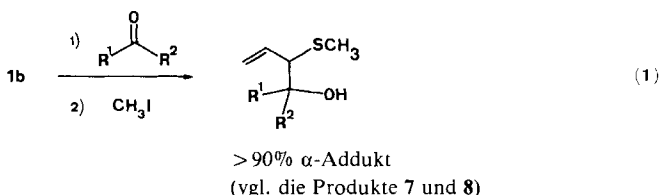
As previously reported, double deprotonation of allylmercaptane with butyllithium produces the moderately to poorly d³-selective dilithium derivative **1a** of thioacrolein (or 1-thiabutadiene). Addition of an equimolar amount of chlorotriisopropoxytitanium generates a reagent **1c**, which combines with aldehydes and ketones almost exclusively in the γ -position (d³-reactivity, products **2**, Table 1, 18 examples). The 2-methyl analogue **4b** exhibits a similar d³-selectivity, with somewhat lower chemical yields (products **5**, Table 2, 7 examples). In contrast to the dianion derivatives, methyl- and phenyl-allyllithium combine with chlorotriisopropoxytitanium to give reagents (**6a**, **6b**) which add to the same electrophiles practically only in the α -RS-position (d¹-reactivity, products **7** and **8**, Table 3, 12 examples). Possible conversions of the selectively produced α - and γ -adducts to vinyloxiranes, to γ -hydroxy- and to ϵ -keto aldehyde derivatives are discussed (Scheme 1). Some examples of Hg(II)-assisted alcoholyses (CH₃OH, C₂H₅OH) of γ -adducts **2** to 2-alkoxytetrahydrofurans (**9**, **10**) are described (Scheme 2, Table 4). "Titanation" of the Li derivatives not only causes high regioselectivity, but also excellent chemical selectivity of the nucleophilic reagents: they preferentially add to aldehydes vs. ketones and are compatible with other functional groups, such as CN, NO₂, I, in the substrate.

Die bei Reaktionen von (Alkylthio)- und (Arylthio)allyllithium-Verbindungen beobachtete Regioselektivität hängt stark von der Art des verwendeten Elektrophils³⁾ sowie vom Lösungsmittel und von den Cosolventien⁴⁾ ab. Werden die Umsetzungen unter Bedingungen durchgeführt, unter denen man davon ausgehen kann, daß das Thioallyl-Anion und das Lithium-Kation als Kontaktionenpaar vorliegen, hat sich folgende Faustregel als nützlich erwiesen: Alkylhalogenide reagieren am Zentrum mit der höheren Elektronendichte, d. h. in α -Stellung zum Schwefel; Carbonylverbindungen dagegen ergeben bevorzugt γ -Addukte⁵⁾.

Das aus Allylmercaptan durch doppelte Deprotonierung mit Butyllithium erzeugte Dianion-Derivat **1a** zeigte dagegen eine erstaunlich geringe Abhängigkeit der Regioselektivität von Elektrophilen und Reaktionsbedingungen^{6a)}. Sowohl mit Alkylhalogeniden wie auch mit Carbonylverbindungen wurden zu 65–90% bevorzugt γ -Addukte gebildet. Durch Zusätze von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Kalium-*tert*-butylat war es zwar für einige Beispiele möglich, den γ -Anteil noch etwas zu erhöhen, aber diese Bedingungen führten zu verminderten chemischen Ausbeuten, vor allem bei Umsetzungen mit enolisierbaren Carbonylverbindungen.



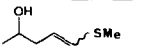
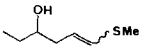
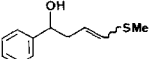
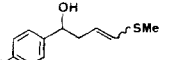
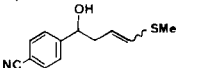
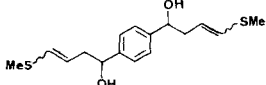
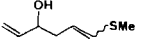
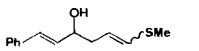
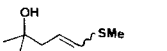
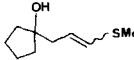
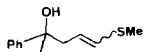
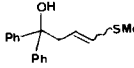
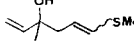
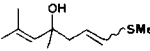
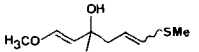
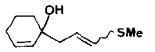
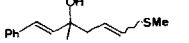
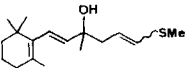
Austausch des Lithiums in **1a** durch andere Metalle hat dagegen einen drastischen Einfluß auf die Regioselektivität: Wird **1a** durch Zusatz eines Moläquivalents Magnesiumbromid-Etherat in die Magnesium-Verbindung **1b** übergeführt, lassen sich damit in hohen Ausbeuten α -Addukte an Carbonylverbindungen mit >90% Regioselektivität herstellen^{6b)} [siehe Gl. (1)].



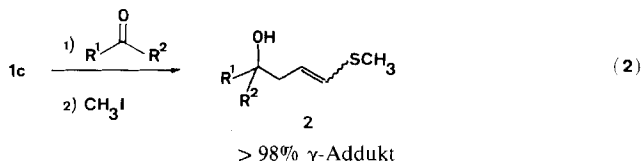
Wir haben jetzt gefunden, daß die Zugabe eines Moläquivalents Chlortriisopropoxytitan zum Lithiumderivat **1a** eine dunkelbraun-rote Lösung der Titanverbindung **1c** liefert⁷⁾, die mit Carbonylverbindungen zu >98% in γ -Stellung reagiert, das heißt, es ist kein α -Addukt innerhalb der Nachweisgrenze unseres 90-MHz-¹H-NMR-Spektrometers zu entdecken. Während **1a** nur γ -Addukte mit *cis*-Doppelbindung liefert, entstehen die Produkte **2** nach Gl. (2) als *cis/trans*-Gemische. Neben seiner hohen Regioselektivität zeichnet sich **1c** auch durch die für Organotitan-Verbindungen charakteristisch hohe chemische Selektivität aus⁸⁾. Umsetzung von einem Moläquivalent **1c** mit einem Gemisch von je einem Moläquivalent Benzaldehyd und Acetophenon ergibt ausschließlich γ -Addukt an den Aldehyd, während **1a** zu einem Gemisch aus allen vier möglichen Verbindungen (je α - und γ -Addukt an Aldehyd und Keton) reagiert. Ein Blick auf Tab. 1 zeigt auch, daß die Reaktion durch funktionelle Gruppen (z. B. Aryl-iodid, Benzonitril) nicht beeinträchtigt wird. Umsetzungen mit *Michael*-Akzeptoren ergeben ausschließlich 1,2-Addukte.

Die chemischen Ausbeuten der nach Gl. (2) erhaltenen Produkte **2** sind in der Regel gut. Sie liegen deutlich tiefer, wenn leicht polymerisierende Carbonylverbindungen wie

Tab. 1. Umsetzungen des Titan-Derivats **1c** mit Carbonylverbindungen zu (Methylthio)homoallylalkoholen **2**. – Alle Ausbeuten wurden *nach* der Reinigung durch *Flash*-Chromatographie⁹⁾ bestimmt

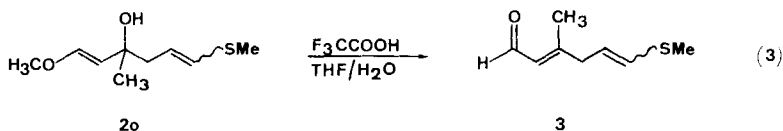
Carbonylverbindung	Produkt 2	Ausb. [%]
Acetaldehyd		2a 57
Propionaldehyd		2b 68
Benzaldehyd		2c 64
4-Iodobenzaldehyd		2d 50
4-Formylbenzonitril		2e 57
Terephthalaldehyd (0.5 Äquiv./ 1c)		2f 50
Acrolein		2g 39
Zimtaldehyd		2h 57
Aceton		2i 60
Cyclopentanon		2j 85
Acetophenon		2k 77
Benzophenon		2l 53
Methylvinylketon		2m 15
Mesityloxid		2n 71
4-Methoxy-3-buten-2-on		2o 43
2-Cyclohexen-1-on		2p 74
Benzylidenaceton		2q 77
β -Ionon		2r 74

Acrolein oder Methylvinylketon als Elektrophile eingesetzt werden. Die polymeren Anteile lassen sich durch vorsichtige Destillation oder Chromatographie gut abtrennen, während α -Addukte nur durch Chromatographie an mit Silbernitrat behandeltem Kieselgel abgetrennt werden könnten^{6a)}.



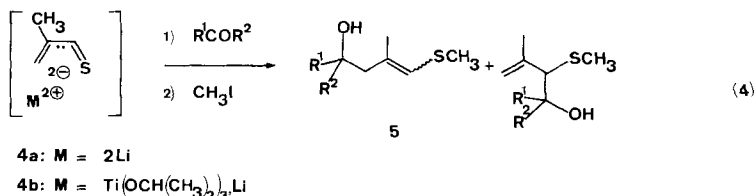
Selbst mit reaktiven Alkylhalogeniden wird das Titanderivat **1c** nicht C-alkyliert: mit Benzylbromid erhält man z. B. lediglich Benzyl-1-propenyl-sulfid. Dieses Reaktionsverhalten steht in Übereinstimmung mit jenem anderer Trialkoxytitan-Nucleophile gegenüber Alkylhalogeniden^{8,10)}.

Da die Keton-Addukte **2i–r** *tertiäre* Alkohole sind, deren Hydroxygruppe bei den Produkten der Umsetzung mit *Michael*-Akzeptoren durch die Allylstellung noch zusätzlich aktiviert ist, mußte eine Alternative zur sonst üblichen sauren Aufarbeitung (verd. HCl) von titanhaltigen Reaktionsmischungen ausgearbeitet werden. Eine solche wurde durch Verwendung von gesättigter, auf pH 7 eingestellter Kaliumfluorid-Lösung gefunden. Wie mild diese Methode ist, zeigt der Fall des Enolethers **2o**, siehe Gl. (3). Nach der Aufarbeitung war keine Spur Aldehyd im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar. Nach Zugabe einiger Tropfen Trifluoressigsäure zu einer Lösung von **2o** in feuchtem Tetrahydrofuran und zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich der Aldehyd **3** gebildet.



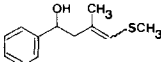
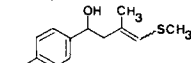
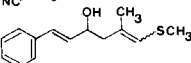
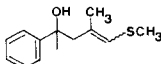
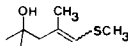
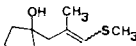
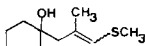
Die Möglichkeit, unter neutralen Bedingungen aufarbeiten zu können, erlaubt es, Titan-Nucleophile für Reaktionen an polyfunktionellen Substraten zu verwenden, die auch sehr säurelabile Gruppen enthalten dürfen.

Auch das aus 2-Methyl-2-propen-1-thiol erzeugte Dilithiumderivat **4a** vereinigt sich nach unseren früheren Erfahrungen^{6a)} mit Elektrophilen analog zur Stammverbindung **1a** bevorzugt zu γ -Addukten, allerdings mit etwas geringerer d³-Regioselektivität. Übergang zur Titanverbindung **4b** liefert wiederum ein deutlich selektiveres Reagenz, das mit Carbonylverbindungen – bis auf eine Ausnahme – zu mindestens 90% in γ -Stel-



lung reagiert [siehe Gl. (4) und Tab. 2]. Die erzielten chemischen Ausbeuten von 40–60% liegen gegenüber den mit dem unsubstituierten Derivat **1c** erreichten Werten etwas niedriger, da vermehrt polymeres Material entsteht. Dieses Problem verschärfte sich noch beim Titan-Derivat des Crotylmercaptan-Dianions aus 2-Buten-1-thiol: Die Regioselektivität der Umsetzung mit Benzaldehyd war zwar wiederum sehr hoch, doch entstanden die γ -Addukte in nur schlechter Ausbeute.

Tab. 2. Umsetzungen des Titan-Derivats **4b** mit Carbonylverbindungen. Der Anteil am γ -Produkt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch an gereinigten Proben abgeschätzt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Summe von α - und γ -Produkten


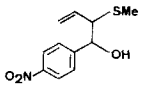

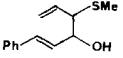




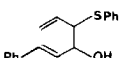



Carbonylverbindung	Hauptprodukt 5	γ -Anteil [%]	Ausb. [%]
Benzaldehyd	 5a	> 98	63
4-Formylbenzonitril	 5b	90	28
Zimtaldehyd	 5c	> 98	42
Acetophenon	 5d	> 98	55
Aceton	 5e	80	46
Cyclopentanon	 5f	90	51
2-Cyclohexen-1-on	 5g	90	41

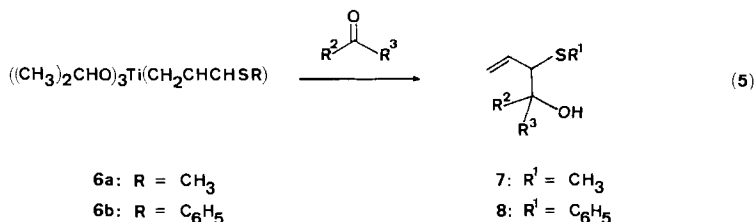
Während (Alkylthio)- und (Arylthio)allyllithium-Derivate – wie oben schon erwähnt – mit Carbonylverbindungen vor allem in γ -Stellung zum Schwefel reagieren, erhält man durch Zusätze von Zinkchlorid¹¹⁾, Cadmiumchlorid¹²⁾, Triethylboran¹³⁾ und Triethylaluminium¹⁴⁾ Reagenzien, die – in der angegebenen Reihenfolge – in zunehmendem Maße α -Addukte ergeben. Um abzuklären, ob mit den entsprechenden Titanverbindungen analog zu **1c** eventuell auch regioselektiv γ -Addukte erhalten werden könnten, ohne Dianionderivate einsetzen zu müssen, wurde das (Methylthio)- und das (Phenylthio)allyltitan-Derivat **6a** bzw. **6b** aus den Lithiumverbindungen und Chlortriisopropoxytitan erzeugt und mit einer Reihe von Carbonylverbindungen umgesetzt [siehe Gl. (5)].

Es entstanden jedoch α -Addukte **7** und **8** mit Regioselektivitäten, welche zum Teil die mit den oben genannten Metallderivaten erzielten deutlich übertreffen (siehe Tab. 3). Die schlechte Regioselektivität der Umsetzung von Benzophenon mit **6b** könnte auf starke sterische Behinderung oder Reversibilität der Reaktion zurückzuführen sein¹⁵⁾. Bei allen Beispielen sind die chemischen Ausbeuten gut bis sehr gut. Daß Nitro-

gruppen von Organotitan-Nucleophilen nicht angegriffen werden, wird durch die Bildung des Produktes **7b** einmal mehr belegt. Von den α -Addukten **7** und **8** entstehen leider nur einige mit hoher *Diastereoselektivität*.

Tab. 3. Umsetzungen der Titan-Derivate **6a** und **6b** mit Aldehyden und Ketonen zu den α -Addukten **7** bzw. **8**. Alle angegebenen Ausbeuten wurden nach der Reinigung durch *Flash*-Chromatographie bestimmt und beziehen sich auf die Summe von α - und γ -Produkt. Nur im Fall des Benzophenonadduktes **8f** wurde bei der Chromatographie das γ -Addukt abgetrennt

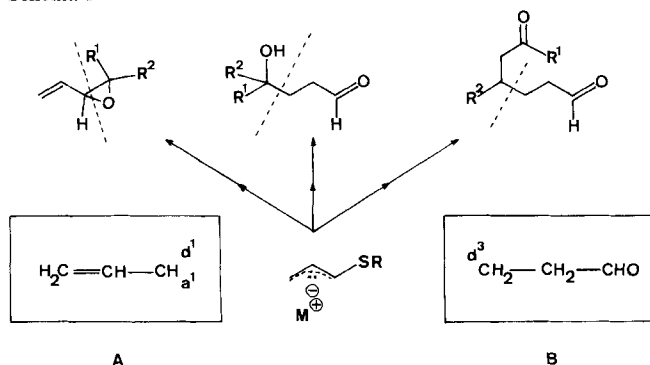
Mit 6 umgesetzte Edukte	Produkte 7, 8	α -Anteil [%]	Diastereomerenverh.	Ausb. [%]
Benzaldehyd	 7a	90	1 : 1	90
4-Nitrobenzaldehyd	 7b	> 98	2 : 1	70
Propionaldehyd	 7c	> 98	3 : 1	88
Zimtaldehyd	 7d	> 98	3 : 1	85
Acetophenon	 7e	90	9 : 1	79
Benzophenon	 7f	90	—	98
Benzaldehyd	 8a	> 98	3 : 1	82
Propionaldehyd	 8b	> 98	7 : 1	87
Zimtaldehyd	 8c	> 98	6 : 1	88
Aceton	 8d	> 98	—	83
2-Cyclohexen-1-on	 8e	> 98	6 : 1	72
Benzophenon	 8f	73	—	86



Wie erst nach Abschluß unserer Untersuchungen²⁾ bekannt wurde, haben *Yamamoto* und Mitarbeiter ebenfalls (Alkylthio)allyltitan-Derivate untersucht¹⁶⁾. Anstelle der „Titanierung“ mit Chlortriisopropoxytitan verwendeten diese Autoren jedoch Tetraisopropoxytitan. Die damit erzeugten Titanat-Komplexe addieren sich an Carbonylverbindungen mit hoher Regio- und Diastereoselektivität.

Synthetisch sind sowohl α -Addukte wie **7** und **8** als auch γ -Addukte wie **2** von großem Nutzen. Je nach Struktur und je nachdem, wie diese Addukte in schwefelfreie Verbindungen übergeführt werden, können Vinyloxirane^{6b)}, auch Divinyloxirane^{6b)}, 4-Hydroxyaldehyd-^{6b,17,18)} oder auch 1,6-Dicarbonylderivate^{6b)} aus ihnen hergestellt werden¹⁷⁾. Damit entsprechen Reagentien vom Typ **1** oder **6** den in Schema 1 gezeigten Synthons **A** oder **B**¹⁹⁾.

Schema 1

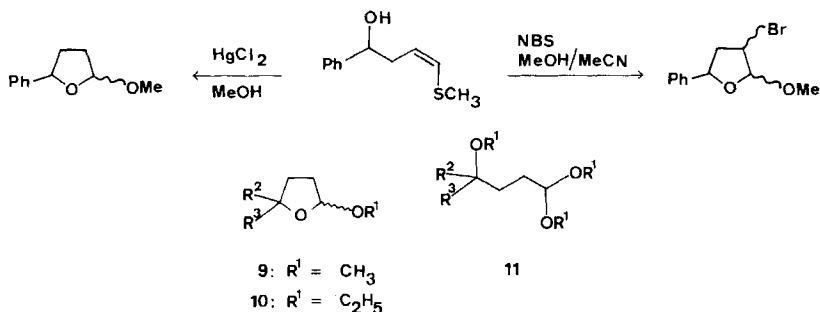


Für die Hydrolyse der Vinylsulfide **2** konnten wir auf frühere Arbeiten zurückgreifen^{6a)}. Es war bekannt, daß das Benzaldehyd-Addukt **2c** sowohl mit Quecksilberchlorid in absolutem Methanol, wie auch mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in einem Methanol/Acetonitril-Gemisch zu cyclischen Acetalen solvolysiert wird, siehe Schema 2.

Bei der Anwendung der Solvolyse mit HgCl_2 auf einige der jetzt hergestellten Produkte zeigte sich, daß neben den beiden diastereomeren Acetalen (**9**, **10**) noch ein weiteres Produkt entsteht. Am Beispiel des Acetophenon-Adduktes **2k** konnten wir dieses Nebenprodukt abtrennen und als Verbindung **11** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{Phenyl}$) identifizieren. Da bei der Hydrolyse Salzsäure frei wird, kommt es offensichtlich zu einer säurekatalysierten Substitution der Hydroxygruppen. Diese unerwünschte Nebenreaktion ließ sich durch Zugabe von Bariumcarbonat nicht verhindern, durch Arbeiten in

Ethanol war es hingegen möglich, sie teilweise zu unterdrücken²⁰⁾. Die Nebenprodukte des Typs **11** konnten durch *Flash*-Chromatographie abgetrennt werden. Tab. 4 faßt die Ergebnisse der Solvolysen einiger Addukte **2** mit HgCl_2 in Methanol bzw. Ethanol zusammen. Addukte von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen ließen sich auf diese Weise nicht hydrolysieren.

Schema 2



Tab. 4. Alkoholyse einiger Vinylsulfide **2** mit Quecksilber(II)-chlorid. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf *Flash*-chromatographierte Produkte

Edukt	Solvolysen-medium	Produkt	Ausb. [%]
2c	MeOH	9a	72
2d	MeOH	9b	82
2j	MeOH	9c	70
2k	EtOH	10a	45
2l	EtOH	10b	54

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Bemerkungen

Zur Reinigung von Lösungsmitteln, zur Durchführung der Metallierungen und zu den verwendeten Geräten und Spektrometern siehe Lit.^{1,6a)}. Zur Reinigung der Rohprodukte wurde eine *Flash*-Chromatographie durchgeführt. In Klammern sind jeweils die für die Chromatographie verwendeten Petrolether (40–60°C)/Ether-Gemische angegeben. Von den neuen Verbindungen des Typs **2**, **5**, **7**, **8**, **9** und **10** wurden außer den unten beschriebenen NMR-Spektren (in CDCl_3 aufgenommen und die Kopplungskonstanten J in Hz ausgedrückt) auch IR- und Massenspektren aufgenommen. Die entsprechenden Daten sind mit den Strukturzuordnungen vereinbar, werden

hier aber nicht angegeben. Wir sind bereit, Spektrenkopien auf Anforderung zur Verfügung zu stellen. Die Bestimmung des α/γ -Verhältnisses erfolgte NMR-spektroskopisch. Die nach der chromatographischen Reinigung isolierten γ -Addukte **2** und **5** wurden als *E/Z*-Gemische charakterisiert. In den ^1H -NMR-Spektren erscheinen die Signale entsprechender Protonen der beiden Isomeren so nahe beieinander, daß wir sie im folgenden in der Regel als Multipllett angeben. Die α -Addukte **7** und **8** wurden als Diastereomerenmischungen charakterisiert. Die entsprechenden Verhältnisse ließen sich durch Kapillarsäulen-Chromatographie (SE-54) – wenn nichts anders vermerkt ist – oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmen (siehe Tab. 3).

N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurde über Calciumhydrid destilliert. Der für alle Metallierungsversuche als Lösungsmittel verwendete Ether wurde vor der Verwendung frisch von Na/K-Legierung unter Argon-Atmosphäre destilliert. Allylmercaptan wurde von der Firma Fluka AG (CH-9470 Buchs) bezogen. Methallylmercaptan und Crotylmercaptan wurden, wie früher beschrieben, hergestellt^{6a)}. Alle Mercaptane wurden vor der Verwendung gereinigt^{6a)}. Die Versuche mit Mercaptanen sowie die Aufarbeitungen der Reaktionslösungen wurden in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt.

2. Reaktionen der Titanderivate **1c** und **4b** mit Carbonylverbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Doppelmetallierung von 2-Propen-1-thiol und 2-Methyl-2-propen-1-thiol zu den Dilithiumderivaten 1a bzw. 4a, Zugabe von Chlortriisopropoxytitan (→ 1c und 4b) und Umsetzung mit Carbonylverbindungen zu den Produkten 2 bzw. 5: Zu ca. 20 mmol Allylmercaptan (10 mmol Methallylmercaptan) in 150 ml (20 ml) absol. Ether wurden 2 Moläquiv. TMEDA gegeben. Nach Kühlen auf 0°C wurde mit 2 Moläquiv. BuLi versetzt. Es wurde 5 h bei dieser Temp. gerührt und darauf wurde die gelbe Reaktionsmischung auf –70°C gekühlt. Während der Zugabe von 1 Moläquiv. Chlortriisopropoxytitan (ca. 2M in Hexan) erfolgte ein Farbumschlag nach Dunkelbraun-rot. Innerhalb von ca. 1 h ließ man auf –30°C erwärmen, worauf wieder auf –80°C gekühlt und 0.7–0.8 Moläquiv. eines Aldehyds oder Ketons zugegeben wurde. Nach Aufwärmen über Nacht auf Raumtemp. wurden ca. 5/4 Moläquiv. Methyljodid zugespritzt und 2–4 h bei Raumtemp. gerührt. Gewöhnlich begann sich schon nach kurzer Zeit ein Niederschlag von LiI zu bilden. Zur Aufarbeitung wurde auf neutrale gesättigte KF-Lösung gegossen und mehrere Male mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch *Flash*-Chromatographie *sofort* gereinigt. Stehenlassen des Rohprodukts während einiger Stunden führte zu deutlich kleineren Ausbeuten.

5-(Methylthio)-4-penten-2-ol (2a): Aus 1.20 ml (21.2 mmol) Acetaldehyd und 26.7 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:1): 1.60 g (57%). – ^1H -NMR: δ = 1.17 und 1.19 (2d, *J* = 6; 3H, CHCH_3), 2.1–2.4 (m; 5H, CHCH_2 und SCH_3), 2.7 (breites s; 1H, OH), 3.9 (sext, *J* = 6; 1H, CH_3CH), 5.25–5.75 (m; 1H, =CHS), 6.02 und 6.07 (d, *J* = 9, und *d*, *J* = 16; 1H, = CHCH_2 , *E/Z* = 1:3).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OS}$ (132.2) Ber. C 54.50 H 9.15 Gef. C 54.61 H 9.06

6-(Methylthio)-5-hexen-3-ol (2b): Aus 1.70 ml (23.4 mmol) Propionaldehyd und 28.1 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 2.33 g (68%). – ^1H -NMR: δ = 0.85 (t, *J* = 7.5; 3H, CH_2CH_3), 1.25–1.70 (m; 2H, CH_2CH_3), 2.1–2.45 (m; 5H, CHCH_2 und SCH_3), 3.58 (sext, *J* = 6; 1H, CHCH_2), 5.2–5.8 (m; 1H, = CHCH_2), 6.03 und 6.10 (d, *J* = 9, und *d*, *J* = 15; 1H, =CHS, *E/Z* = 2:1).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}$ (146.3) Ber. C 57.49 H 9.65 Gef. C 57.32 H 9.57

4-(Methylthio)-1-phenyl-3-buten-1-ol (2c): Aus 1.40 ml (13.85 mmol) Benzaldehyd und 16.7 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 1.73 g (64%). – ^1H -NMR: δ = 2.10 und 2.14 (2s; 3H, SCH_3), 2.43 und 2.50 (2t, *J* = 6; 2H, CHCH_2), 3.00 (breites s; 1H, OH), 4.55 und 4.63 (2t,

$J = 6$; 1 H, CHCH_2), 5.10–5.65 (m; 1 H, $=\text{CHS}$), 5.93 und 6.00 (d, $J = 9$, und d, $J = 15$; 1 H, $=\text{CHCH}_2$, $E/Z = 2:1$), 7.30 (breites s; 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (194.3) Ber. C 68.00 H 7.16 Gef. C 67.98 H 7.27

1-(4-Iodphenyl)-4-(methylthio)-3-buten-1-ol (2d): Aus 1.10 g (4.74 mmol) 4-Iodbenzaldehyd und 5.92 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (3:2): 954 mg (50%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.14$ und 2.20 (2s; 3 H, SCH_3), 2.46 (t, $J = 6.5$; 2 H, CHCH_2), 3.00 (d, $J = 3$; 1 H, OH), 4.60 (td, $J = 6.5$ und 3; 1 H, CHCH_2), 5.10–5.65 (m; 1 H, $=\text{CHCH}_2$), 5.97 und 6.03 (d, $J = 9$, und d, $J = 15$; 1 H, $=\text{CHS}$, $E/Z = 1:3$), 6.95–7.75 (m; 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IOS}$ (320.2) Ber. C 41.26 H 4.09 Gef. C 41.22 H 4.10

4-[1-Hydroxy-4-(methylthio)-3-butenyl]benzonitril (2e): Aus 1.70 g (13.00 mmol) 4-Formylbenzonitril und 16.2 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:1): 1.63 g (57%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.23$ und 2.25 (2s; 3 H, SCH_3), 2.30–2.70 (m; 3 H, CHCH_2 und OH), 4.77 und 4.84 (2t, $J = 6$; 1 H, CHCH_2), 5.15–5.70 (m; 1 H, $=\text{CHCH}_2$), 6.08 und 6.14 (d, $J = 8$, und d, $J = 15$; 1 H, $=\text{CHS}$, $E/Z = 2:1$), 7.35–7.75 (m, 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NOS}$ (219.3) Ber. C 65.72 H 5.97 N 6.39 Gef. C 65.56 H 6.08 N 6.19

α,α' -Bis[3-(methylthio)-2-propenyl]-1,4-benzoldimethanol (**2f**): Aus 1.34 g (10.0 mmol) Terephthalaldehyd und 25.00 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:3): 1.55 g (50%) in Form eines farblosen Feststoffes. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.32$ (s; 6 H, 2 SCH_3), 2.30 (breites s; 2 H, 2 OH), 2.51 (t, $J = 7$; 4 H, 2 CHCH_2), 5.68 (t, $J = 7$; 2 H, 2 CHCH_2), 5.15–5.70 (m; 2 H, 2 $=\text{CHCH}_2$), 6.13 (d, $J = 15$; 2 H, 2 $=\text{CHS}$), 7.30 (s, 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ (410.5) Ber. C 61.90 H 7.14 Gef. C 61.81 H 7.15

6-(Methylthio)-1,5-hexadien-3-ol (2g): Aus 270 μl (4.05 mmol) Acrolein und 5.23 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 229 mg (39%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.95$ –2.50 (m; 2 H), 2.23 (s; 3 H, SCH_3), 4.18 (q, $J = 6$; 1 H, CHCH_2), 5.05–6.30 (m; 5 H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}$ (144.2) Ber. C 58.29 H 8.39 Gef. C 58.29 H 8.51

6-(Methylthio)-1-phenyl-1,5-hexadien-3-ol (2h): Aus 2.00 ml (15.9 mmol) Zimtaldehyd und 19.8 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 2.00 g (57%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.23$ (breites s; 3 H, SCH_3), 2.3–2.6 (m; 3 H, CHCH_2 und OH), 4.10–4.50 (m; 1 H, CHCH_2), 5.20–5.75 (m; 1 H, $=\text{CHCH}_2$), 5.90–6.40 (m; 2 H, $=\text{CHCH}$ und $=\text{CHS}$), 6.60 (d, $J = 16$; 1 H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 7.15–7.50 (m; 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$ (220.3) Ber. C 70.87 H 7.32 Gef. C 70.72 H 7.41

2-Methyl-5-(methylthio)-4-penten-2-ol (2i): Aus 1.05 ml (14.3 mmol) Aceton und 17.9 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 1.06 g (60%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.25$ (s; 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (s; 1 H, OH), 2.27 und 2.35 (2s; 3 H, SCH_3), 2.38 (d, $J = 7$; 2 H, CCH_2), 5.70 (td, $J = 7$ und 9; 1 H, $=\text{CHCH}_2$), 6.13 (d, $J = 7$; 1 H, $=\text{CHS}$).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}$ (146.3) Ber. C 57.49 H 9.65 Gef. C 57.37 H 9.64

1-[3-(Methylthio)-2-propenyl]-1-cyclopentanol (2j): Aus 1.80 ml (20.3 mmol) Cyclopentanon und 25.6 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 2.61 g (85%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.40$ bis 2.00 (m; 8 H), 2.23 (s; 3 H, SCH_3), 2.36 (d, $J = 7$; 2 H, $=\text{CHCH}_2$), 2.60 (breit; 1 H, OH), 5.50 (dt, $J = 15$ und 7; 1 H, $=\text{CHCH}_2$), 6.10 (d, $J = 15$; 1 H, $=\text{CHS}$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ (172.3) Ber. C 62.74 H 9.36 Gef. C 62.77 H 9.45

5-(Methylthio)-2-phenyl-4-penten-2-ol (2k): Aus 1.50 ml (12.83 mmol) Acetophenon und 15.8 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 2.06 g (77%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.54$ (s; 3 H, CCH_3), 2.03 und 2.11 (2s; 3 H, SCH_3 , $E/Z = 1:2$), 2.57 (s; 1 H, OH), 2.67 (d, $J = 7$; 2 H,

=CHCH₂), 5.00–5.60 (m; 1 H, =CHCH₂), 5.90 und 5.97 (d, *J* = 9, und d, *J* = 15; 1 H, =CHS), 7.10–7.50 (m; 5 H, Aromaten-H).

C₁₂H₁₆OS (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.25 H 7.76

4-(Methylthio)-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol (2l): Aus 930 mg (5.10 mmol) Benzophenon und 6.80 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 731 mg (53%). – ¹H-NMR: δ = 2.05 und 2.18 (2s; 3 H, SCH₃, *E/Z* = 3:1), 2.53 (s; 1 H, OH), 3.03 und 3.09 (d, *J* = 7, und d, *J* = 7; 2 H, =CHCH₂), 5.00–5.70 (m; 1 H, =CHCH₂), 5.97 und 6.12 (d, *J* = 9, und d, *J* = 15; 1 H, =CHS), 7.05–7.50 (m; 10 H, Aromaten-H).

C₁₇H₁₈OS (270.4) Ber. C 75.51 H 6.71 Gef. C 75.40 H 6.89

3-Methyl-6-(methylthio)-1,5-hexadien-3-ol (2m): Aus 330 µl (4.03 mmol) Methylvinylketon und 5.23 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:2): 97.5 mg (15%). – ¹H-NMR: δ = 1.27 und 1.30 (2s; 3 H, CCH₃), 2.05 (breites s; 1 H, OH), 2.27 und 2.29 (2s; 3 H, SCH₃), 2.30–2.50 (m; 2 H, =CHCH₂), 5.00–6.20 (m; 5 H).

C₈H₁₄OS (158.3) Ber. C 60.71 H 8.92 Gef. C 60.62 H 8.91

4,6-Dimethyl-1-(methylthio)-1,5-heptadien-4-ol (2n): Aus 2.50 ml (21.8 mmol) Mesityloxid und 27.0 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 2.90 g (71%). – ¹H-NMR: δ = 1.30 (s; 3 H, CCH₃), 1.70 (s; 3 H, =CCH₃), 1.85 (breites s; 4 H, =CCH₃ und OH), 2.23 (s; 3 H, SCH₃), 2.37 (t, *J* = 7; 2 H, =CHCH₂), 5.15–5.80 (m; 2 H, =CHCH₂ und =CHC), 6.04 und 6.08 (d, *J* = 9, und d, *J* = 15; 1 H, =CHS, *E/Z* = 3:1).

C₁₀H₁₈OS (186.3) Ber. C 64.47 H 9.74 Gef. C 64.57 H 9.83

1-Methoxy-3-methyl-6-(methylthio)-1,5-hexadien-3-ol (2o): Aus 2.00 ml (19.6 mmol) 4-Methoxy-3-buten-2-on und 24.6 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:1): 1.59 g (43%). – ¹H-NMR: δ = 1.20 und 1.29 (2s; 3 H, CCH₃, Verhältnis 1:4), 1.84 (breites s; 1 H, OH), 2.24 (s; 3 H, SCH₃), 2.33 (d, *J* = 7; 2 H, =CHCH₂), 3.37 und 3.52 (2s; 3 H, OCH₃, Verhältnis 1:3), 4.88 (d, *J* = 13; 1 H, =CHC), 5.25–5.80 (m; 1 H, =CHCH₂), 6.12 (d, *J* = 15; 1 H, =CHS), 6.53 (d, *J* = 13; 1 H, =CHO).

1-[3-(Methylthio)-2-propenyl]-2-cyclohexen-1-ol (2p): Aus 1.55 ml (15.5 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und 19.9 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (1:1): 2.12 g (74%). – ¹H-NMR: δ = 1.55–1.85 (breit; 4 H, CH₂CH₂), 1.85–2.20 (breit; 3 H, =CHCH₂CH₂ und OH), 2.26 (s; 3 H, SCH₃), 2.25–2.40 (m; 2 H, =CHCH₂), 5.30–5.95 (m; 3 H, CH=CHC und =CHCH₂C), 6.05 und 6.08 (d, *J* = 9, und d, *J* = 15; 1 H, =CHS, *E/Z* = 2:1).

C₁₀H₁₆OS (184.3) Ber. C 65.17 H 8.75 S 17.40 Gef. C 65.18 H 8.95 S 17.28

3-Methyl-6-(methylthio)-1-phenyl-1,5-hexadien-3-ol (2q): Aus 1.70 ml (11.70 mmol) 4-Phenyl-3-buten-2-on (Benzylidenacetone) und 14.7 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 3.04 g (77%). – ¹H-NMR: δ = 1.36 und 1.40 (2s; 3 H, CCH₃, *E/Z* = 1:1), 1.87 (breites s; 1 H, OH), 2.22 und 2.25 (2s; 3 H, SCH₃), 2.40 und 2.47 (2d, *J* = 6; 2 H, =CHCH₂), 5.20–5.75 (m; 1 H, =CHCH₂), 5.90–6.15 (m; 1 H, =CHS), 6.15–6.70 (m; 2 H, PhHC=CH), 7.10–7.50 (m; 5 H, Aromaten-H). C₁₄H₁₈OS (234.4) Ber. C 71.75 H 7.74 Gef. C 71.68 H 7.78

3-Methyl-6-(methylthio)-1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,5-hexadien-3-ol (2r): Aus 3.30 ml (16.2 mmol) β-Ionon und 20.5 mmol **1c**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 3.37 g (74%). – ¹H-NMR: δ = 1.00 (s; 6 H, C(CH₃)₂), 1.30–2.10 (m; 13 H), darunter: 1.33 und 1.35 (2s; 3 H, CCH₃), 1.50 (s; 1 H, OH), 1.66 (s; 3 H, =CCH₃), 2.22 und 2.26 (2s; 3 H, SCH₃), 2.38 und 2.43 (2d, *J* = 7; 2 H, =CHCH₂, *E/Z* = 1:1), 5.25–5.75 (m; 2 H, =CHCO und =CHCH₂), 5.90–6.20 (m; 2 H, =CHC= und =CHS).

C₁₇H₂₈OS (280.5) Ber. C 72.80 H 10.06 Gef. C 72.93 H 10.00

3-Methyl-4-(methylthio)-1-phenyl-3-buten-1-ol (5a): Aus 0.9 ml (8.85 mmol) Benzaldehyd und 11.07 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 1.16 g (63%). – ¹H-NMR: δ = 1.76 (s; 3H, =CCH₃), 2.12 (breites s; 1H, OH), 2.22 und 2.24 (2s; 3H, SCH₃, *E/Z* = 1.1), 2.42 (m; 2H, =CCH₂), 4.60–5.03 (m; 1H, CHOH), 5.72 (m; 1H, =CHS), 7.33 (m; 5H, Aromaten-H).

C₁₂H₁₆OS (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.25 H 7.88

4-[1-Hydroxy-3-methyl-4-(methylthio)-3-butenyl]benzonitril (5b): Aus 0.833 g (6.73 mmol) 4-Formylbenzonitril und 8.38 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (1:1): 0.43 g (28%) eines α/γ-Gemisches, Verhältnis 1:9. – ¹H-NMR (α-Addukt): δ = 2.00 (s; SCH₃), (γ-Addukt): δ = 1.77 (2s; 3H, CCH₃), 2.28 (s; SCH₃), 2.32 (d, *J* = 2.5; OH), 2.35–2.50 (m; 2H, CHCH₂), 4.80–4.88 (m; 1H, CHCH₂), 5.77 (m; 1H, =CHS), 7.44–7.66 (m; 4H, Aromaten-H).

C₁₃H₁₅NOS (233.3) Ber. C 66.92 H 6.48 N 6.01 Gef. C 66.76 H 6.58 N 5.75

5-Methyl-6-(methylthio)-1-phenyl-1,5-hexadien-3-ol (5c): Aus 0.95 ml (7.54 mmol) Zimtaldehyd und 9.47 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 1.28 g (42%). – ¹H-NMR: δ = 1.78 (s; 3H, =CCH₃), 1.96 (breites s; 1H, OH), 2.24 (s; 3H, SCH₃), 2.34 (m; 2H, CHCH₂), 4.40 (m; 1H, CHCH₂), 5.78 (m; 1H, =CHS), 6.03–6.37 (m; 1H, =CHCH), 6.56 (d, *J* = 15 Hz; 1H, =CHCH₂), 7.16–7.50 (m; 5H, Aromaten-H).

4-Methyl-5-(methylthio)-2-phenyl-4-penten-2-ol (5d): Aus 0.62 ml (5.30 mmol) Acetophenon und 6.60 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 0.65 g (55%). – ¹H-NMR: δ = 1.40 (s; 3H, CCH₃), 1.53 (s; 3H, =CCH₃), 2.10 (s; 1H, OH), 2.21 (s; 3H, SCH₃), 2.55 (2s; 2H, CH₂), 5.65 (m; 1H, =CHS), 7.10–7.55 (m; 5H, Aromaten-H).

C₁₃H₁₈OS (222.4) Ber. C 70.22 H 8.16 Gef. C 70.13 H 8.20

2,4-Dimethyl-5-(methylthio)-4-penten-2-ol (5e): Aus 0.51 ml (6.90 mmol) Aceton und 8.62 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (5:1): 0.50 g (46%) eines α/γ-Gemisches, Verhältnis 1:4. – ¹H-NMR (α-Addukt): δ = 1.26 (m; C(CH₃)₂), 1.99 (s; SCH₃), 4.96–5.04 (m; =CH₂), (γ-Addukt): δ = 1.26 (m; C(CH₃)₂), 1.56 (s; OH), 1.89 (m; CH₂), 2.22 (s; SCH₃).

C₈H₁₆OS (160.3) Ber. C 59.95 H 10.06 Gef. C 59.68 H 9.94

1-[2-Methyl-3-(methylthio)-2-propenyl]-1-cyclopentanol (5f): Aus 0.67 ml (7.54 mmol) Cyclopentanon und 9.45 mmol **4b**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 0.71 g (51%) eines α/γ-Gemisches, Verhältnis 1:9. – ¹H-NMR (α-Addukt): δ = 1.99 (s; SCH₃), 4.95–5.05 (m; 1H, olef. H), (γ-Addukt): δ = 1.90 (d, *J* = 1.5; OH), 2.26 (2s; SCH₃), 5.72–5.84 (m; 1H, olef. H).

C₁₀H₁₈OS (186.3) Ber. C 64.46 H 9.73 Gef. C 64.29 H 9.60

1-[2-Methyl-3-(methylthio)-2-propenyl]-2-cyclohexen-1-ol (5g): Aus 0.72 ml (7.46 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und 9.27 mmol **4b**. Nach der Chromatographie (3:1) konnte das *trans*-konfigurierte γ-Addukt (Ausb. 13%) von einem Gemisch aus dem *cis*-konfigurierten γ-Addukt und dem α-Addukt (Ausb. 28%) getrennt werden (α/γ = 1:4). – ¹H-NMR (*trans*-γ-Addukt): δ = 1.60–1.71 (m; 6H), 1.81 (s; 3H, CCH₃), 1.95–2.25 (m; 1H, OH), 2.27 (s; 3H, SCH₃), 2.30 (m; 2H, =CCH₂), 5.57–5.81 (m; 3H, olef. H). – ¹³C-NMR: δ = 132.9, 131.9, 129.3, 125.2, 69.8, 51.5, 35.9, 25.2, 20.3, 19.2, 17.1. – ¹H-NMR (α/γ-Gemisch): δ = 1.95–2.03 (m; SCH₃ (α)), 2.21 (s; SCH₃ (γ)), 5.01 (m; olef. H (α)), 5.63–5.81 (m; olef. H (γ)). – ¹³C-NMR: δ = 134.1, 133.3, 133.2, 133.0, 129.2, 129.0, 124.3, 116.8, 71.0, 69.6, 46.1, 45.9, 45.1, 41.2, 36.1, 36.0, 25.8, 25.6, 25.2, 19.2, 17.3, 14.4.

C₁₁H₁₈OS (198.3) Ber. C 66.62 H 9.15 Gef. C 66.49 H 9.07

3. Darstellung des Aldehyds 3

3-Methyl-6-(methylthio)-2,5-hexadienal (3): In 10 ml THF/1 ml H₂O wurden 748 mg (4.00 mmol) **2a** gelöst und nach Zugabe von einigen Tropfen Trifluoressigsäure bei 0 °C während 2 h

bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeiten mit Ether und gesättigter NaHCO_3 -Lösung wurde das Rohprodukt chromatographiert (3:2). Ausb. 486 mg (78%) **3**. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.00 und 2.17 (2s; 3H, SCH_3 , E/Z = 3:1), 2.25 (breites s; 3H, $=\text{CCH}_3$), 2.98 und 3.37 (2d, J = 7; 2H, $=\text{CHCH}_2$), 5.15–5.70 (m; 1H, $=\text{CHCH}_2$), 5.90 (d, J = 8; 1H, $=\text{CHCHO}$), 6.17 (d, J = 15, 1H, CHS), 10.04 (d, J = 8; 1H, CHO). – IR (CHCl_3): 1993, 1920, 1850, 1773, 1665, 1633, 1612, 1437, 1380, 1346, 1318, 1178, 1120, 943, 937, 862, 835 cm^{-1} . – MS: m/e = 156 (51, M^+), 127 (23), 110 (44), 109 (31), 95 (54), 82 (62), 81 (29), 80 (32), 79 (100), 77 (39), 53 (24), 45 (39), 41 (32), 39 (45). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}$ (156.3) Ber. C 61.48 H 7.74 Gef. C 61.44 H 7.79

4. Reaktion der Allylsulfid-Monoanion-Titan-Derivate **6a** und **6b** mit Carbonylverbindungen zu den α -Addukten **7** bzw. **8**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Metallierung der Allylsulfide zum (Methylthio)- und (Phenylthio)allyltitan-Derivat **6a** bzw. **6b** und Umsetzung mit Carbonylverbindungen zu den Produkten **7** bzw. **8**: Eine Lösung von 3–12 mmol Allylmethylsulfid oder Allylphenylsulfid in 6 ml/mmol absol. Ether und 1 Moläquiv. TMEDA wurde bei -80°C mit 1 Moläquiv. BuLi versetzt. Bei Temperaturen zwischen -50°C und -20°C wurde ca. 2 h gerührt. Nach Kühlen auf -70°C und Zuspritzen von 1 Moläquiv. Chlortriisopropoxytitan ließ man in 1 h auf -30°C aufwärmen, kühlte wieder auf -90°C und gab 0.7–0.8 Moläquiv. einer Carbonylverbindung zu. Über Nacht wurde auf Raumtemp. aufgewärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit neutraler gesättigter KF-Lösung und Ether aufgearbeitet und die Rohprodukte durch Chromatographie gereinigt.

2-(Methylthio)-1-phenyl-3-buten-1-ol (**7a**): Aus 0.90 ml (8.85 mmol) Benzaldehyd und 11.12 mmol **6a**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 1.71 g (90%) eines α/γ -Gemisches, Verhältnis 9:1. – $^1\text{H-NMR}$ (α -Addukt **7a**): δ = 1.96 und 2.01 (2s; SCH_3 , E/Z = 1:1), 2.35–3.15 (m; OH), 3.20–3.50 (m; CHS), 4.52–4.85 (m; CHO), 4.90–5.25 (m; $=\text{CH}_2$), 5.40–5.95 (m; $=\text{CH}$), 7.17–7.42 (m; 5H, Aromaten-H), (γ -Addukti): δ = 2.15–2.30 (m; SCH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ (194.3) Ber. C 67.99 H 7.26 Gef. C 67.85 H 7.31

2-(Methylthio)-1-(4-nitrophenyl)-3-buten-1-ol (**7b**): Aus 600 mg (3.97 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd (in 8 ml Dichlormethan gelöst) und 5.0 mmol **6a**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 621 mg (70%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.03 (s; 3H, SCH_3), 3.20–3.60 (m; 2H, CHS und OH), 4.70–5.25 (m; 3H, CHO und $=\text{CH}_2$), 5.45–5.95 (m; 1H, $=\text{CH}$), 7.45–8.30 (m; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (223.3) Ber. C 55.21 H 5.48 N 5.85 Gef. C 55.01 H 5.57 N 5.75

4-(Methylthio)-5-hexen-2-ol (**7c**): Aus 300 μl (4.16 mmol) Propionaldehyd und 5.01 mmol **6a**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 537 mg (88%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.97 (t, J = 7; 3H, CH_2CH_3), 1.20–1.80 (m; 2H, CH_2CH_3), 2.03 (s; 3H, SCH_3), 2.66 (breites s; 1H, OH), 3.15 (dd, J = 9 und 4.5; 1H, CHS), 3.40–3.75 (m; 1H, CHO), 4.95–5.30 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.50–5.60 (m; 1H, $=\text{CH}$).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}$ (146.3) Ber. C 57.49 H 9.65 Gef. C 57.33 H 9.66

4-(Methylthio)-1-phenyl-1,5-hexadien-3-ol (**7d**): Aus 0.50 ml (3.97 mmol) Zimtaldehyd und 5.01 mmol **6a**, Ausb. nach Chromatographie (2:1): 742 mg (85%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.96 (s; 3H, SCH_3), 2.90–3.35 (m; 2H, CHS und OH), 4.20–4.50 (m; 1H, CHO), 4.95–5.25 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.50–6.00 (m; 1H, $=\text{CHCHS}$), 6.07–6.75 (m; 2H, $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 7.15–7.45 (m; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.07, 57.43, 73.65, 117.93, 126.59, 127.68, 128.96, 131.91, 134.68, 136.56, Diastereomerenverhältnis 3:1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}$ (220.4) Ber. C 70.86 H 7.32 Gef. C 70.84 H 7.43

3-(Methylthio)-2-phenyl-4-penten-2-ol (**7e**): Aus 0.9 ml (7.69 mmol) Acetophenon und 9.19 mmol **6a**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 1.11 g (79%) eines α/γ -Gemisches, Verhältnis

9: 1. – $^1\text{H-NMR}$ (α -Addukt): δ = 1.55 und 1.67 (2s; CCH_3), 1.92 (s; SCH_3), 2.90 (breites s; OH), 3.30 (d, J = 10; CHS), 4.87 – 5.24 (m; $=\text{CH}_2$), 5.45 – 5.90 (m; 1 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.20 – 7.52 (m; 5 H, Aromaten-H), (γ -Addukt): δ = 2.23 (s; SCH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.02 H 7.76

2-(Methylthio)-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol (**7f**): Aus 1.81 g (9.97 mmol) Benzophenon (in 10 ml Ether gelöst) und 11.07 mmol **6a**, Ausb. nach der Aufarbeitung: 2.67 g (98%) eines α/γ -Gemisches, Verhältnis 9:1. Schmp. 71 – 76°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (α -Addukt): δ = 1.96 (s; SCH_3), 3.20 (s; OH), 4.20 (d, J = 9; CHS), 4.87 – 5.17 (m; $=\text{CH}_2$), 5.57 – 6.03 (m; $=\text{CH}$), 7.00 – 7.57 (m; 10-H, Aromaten-H), (γ -Addukt): δ = 2.23 (s; SCH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$ (270.4) Ber. C 75.51 H 6.71 Gef. C 75.41 H 6.54

1-Phenyl-2-(phenylthio)-3-buten-1-ol (**8a**): Aus 0.40 ml (3.93 mmol) Benzaldehyd und 4.60 mmol **6b**, Ausb. nach der Chromatographie (3:1): 0.83 g (82%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.63 (d, J = 3; 0.75H, OH), 3.07 (d, J = 3; 0.25H, OH), 3.60 – 3.93 (m; 1 H, CHS), 4.48 – 4.84 (m; 1 H, CHO), 4.85 – 5.10 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.33 – 5.97 (m; 1 H, $=\text{CH}$), 7.10 – 7.46 (m; 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$ (256.4) Ber. C 74.96 H 6.29 Gef. C 74.69 H 6.19

4-(Phenylthio)-5-hexen-3-ol (**8b**): Aus 300 μl (4.16 mmol) Propionaldehyd und 5.11 mmol **6b**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 755 mg (87%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.93 (t, J = 7; 3H, CH_2CH_3), 1.54 (m; 2H, CH_2CH_3), 2.90 (d, J = 7; 1 H, OH), 3.50 – 3.80 (m; 2H, OCHCHS), 4.80 – 5.20 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.50 – 6.15 (m; 1 H, $=\text{CH}$), 7.15 – 7.50 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.29 H 7.77

1-Phenyl-4-(phenylthio)-1,5-hexadien-3-ol (**8c**): Aus 0.50 ml (3.97 mmol) Zimtaldehyd und 5.11 mmol **6b**, Ausb. nach Chromatographie (4:1): 988 mg (88%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.20 (d, J = 4; 1H, OH), 3.80 (dd, J = 4.5 und 9; 1H, CHS), 4.45 (q, J = 4.5; 1H, CHO), 4.85 – 5.15 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.55 – 6.15 (m; 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.20 – 6.60 (m; 2H, $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$), 7.10 bis 7.50 (m; 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 59.71, 73.38, 118.85, 126.69, 127.53, 127.81, 128.55, 128.98, 132.26, 132.89, 133.38, 134.31, 135.57, Diastereomerenverhältnis 6:1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{OS}$ (282.4) Ber. C 76.56 H 6.42 Gef. C 76.60 H 6.50

2-Methyl-3-(phenylthio)-4-penten-2-ol (**8d**): Aus 0.30 ml (4.08 mmol) Aceton und 4.46 mmol **6b**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 0.706 g (83%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.32 (s; 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.55 (s; 1H, OH), 3.51 (d, J = 10; 1H, CHS), 4.77 – 5.16 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.64 – 6.10 (m; 1H, $=\text{CH}$), 7.13 – 7.57 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$ (208.3) Ber. C 69.18 H 7.74 Gef. C 69.05 H 7.68

1-[1-(Phenylthio)-2-propenyl]-2-cyclohexen-1-ol (**8e**): Aus 0.30 ml (3.10 mmol) 2-Cyclohexen-1-on und 3.55 mmol **6b**, Ausb. nach Chromatographie (3:1): 0.55 g (72%). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.47 – 2.22 (m; 6H), 2.40 (breites s; 1H, OH), 3.54 (d, J = 9; 1H, CHS), 4.67 – 5.13 (m; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.60 – 6.17 (m; 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.10 – 7.57 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OS}$ (246.4) Ber. C 73.13 H 7.36 Gef. C 72.98 H 7.40

1,1-Diphenyl-2-(phenylthio)-3-buten-1-ol (**8f**): Aus 700 mg (3.84 mmol) Benzophenon und 5.11 mmol **6b**, Ausb. nach Chromatographie (9:1): 796 mg α -Addukt **8f** und 300 mg γ -Addukt (insgesamt 86%). – $^1\text{H-NMR}$ (α -Addukt): δ = 3.29 (s; 1H, OH), 4.60 (d, J = 9; 1H, CHS), 4.80 – 5.10 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.67 – 6.10 (m; 1H, $=\text{CH}$), 7.15 – 7.60 (m; 15H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{OS}$ (332.5) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.29 H 7.77

5. Hydrolyse der Vinylsulfide **2** mit Hilfe von Quecksilber(II)-chlorid

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrolyse der γ -Addukte **2** zu **9** oder **10** mit Hilfe von Quecksilber(II)-chlorid: Bei Raumtemp. wurde das Vinylsulfid mit 3.5 Moläquivv. HgCl_2 (ca. 20% in

absol. Methanol oder Ethanol) versetzt. Dabei bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde ca. 20 h bei Raumtemp. gerührt und darauf auf ein Petrolether/Wasser-Gemisch (2:1) gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die Wasserphase noch zweimal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde durch *Flash*-Chromatographie oder Destillation gereinigt.

Tetrahydro-2-methoxy-5-phenylfuran (9a): Aus 1.21 g (6.21 mmol) des Benzaldehyd-Addukts **2c** und 6.54 g (24.1 mmol) HgCl_2 (20% in absol. Methanol), Ausb. nach Kugelrohrdestillation (Sdp. $80^\circ\text{C}/0.8$ Torr): 793 mg (72%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35 - 2.70$ (m; 4H, CH_2CH_2), 3.13 und 3.17 (2s; 3H, OCH_3), 4.80–5.20 (m; 2H, CHOCH), 7.30 (breites s; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.13 H 7.99

Tetrahydro-2-(4-iodphenyl)-5-methoxyfuran (9b): Aus 994 mg (3.10 mmol) des 4-Iodobenzaldehyd-Addukts **2d** und 3.00 g (11.05 mmol) HgCl_2 (in 20 ml absol. Methanol gelöst). Nach der Chromatographie (12:1) konnten die beiden diastereomeren Produkte **9b** getrennt werden. Gesamtausb. 773 mg (82%). – $^1\text{H-NMR}$ (Diastereomeres A): $\delta = 1.40 - 2.80$ (m; 4H, CH_2CH_2), 3.40 (s; 3H, OCH_3), 5.00 (t, $J = 7$; 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}$), 5.21 (dd, $J = 2$ und 4; 1H, CHOCH_3), 7.00–7.75 (m; 4H, Aromaten-H), (Diastereomeres B): $\delta = 1.75 - 2.35$ (m; 4H, CH_2CH_2), 3.42 (s; 3H, OCH_3), 4.91 (t, $J = 6$; 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}$), 5.00–5.13 (m; 1H, CHOCH_3), 7.00–7.35 (m; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IO}_3$ (304.1) Ber. C 43.44 H 4.31 Gef. C 43.34 H 4.33

2-Methoxy-1-oxaspiro[4.4]nonan (9c): Aus 0.525 g (3.05 mmol) des Cyclopentanon-Addukts **2j** und 2.89 g (10.97 mmol) HgCl_2 (20% in absol. Methanol), Ausb. nach Chromatographie (19:1): 0.33 (70%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32 - 2.13$ (m; 12H), 3.32 (s; 3H, OCH_3), 4.91–5.04 (m; 1H, CHOCH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.09 H 10.40

2-Ethoxytetrahydro-5-methyl-5-phenylfuran (10a): Aus 0.604 g (2.89 mmol) des Acetophenon-Addukts **2k** und 2.67 g (10.14 mmol) HgCl_2 (20% in absol. Ethanol). Nach der Chromatographie (7:1) konnten die beiden diastereomeren Produkte **10a** getrennt werden. Gesamtausb. 0.269 g (45%). – $^1\text{H-NMR}$ (Diastereomeres A): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$; 3H, OCH_2CH_3), 1.64 (s; 3H, CCH_3), 1.72–2.53 (m; 4H, CH_2CH_2), 3.50 und 3.87 (2qd, $J = 7.5$ und 10; 2H, OCH_2CH_3), 5.22–5.34 (m; 1H, CHO), 7.17–7.54 (m; 5H, Aromaten-H), (Diastereomeres B): $\delta = 1.14$ (t, $J = 7$; 3H, OCH_2CH_3), 1.48 (s; 3H, CCH_3), 1.84–2.47 (m; 4H, CH_2CH_2), 3.47 und 3.82 (2qd, $J = 7.5$ und 10; 2H, OCH_2CH_3), 5.20–5.37 (m; 1H, CHO), 7.17–7.58 (m; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 75.52 H 8.94

2-Ethoxytetrahydro-5,5-diphenylfuran (10b): Aus 390 mg (1.44 mmol) des Benzophenon-Addukts **2l** und 1.40 g (5.16 mmol) HgCl_2 (in 10 ml absol. Ethanol gelöst). Ausb. nach Chromatographie (20:1): 209 mg (54%). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ (t, $J = 7$; 3H, OCH_2CH_3), 1.85–2.10 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.40–2.90 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3.33–4.03 (m; 2H, OCH_2CH_3), 5.33 (t, $J = 3.5$; 1H, CHO), 7.10–7.60 (m; 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.50 H 7.66

- 1) Aus der Dissertation von *L. Widler*, Diss. ETH Nr. 7371, Zürich 1983.
- 2) Aus der Diplomarbeit von *Th. Weber*, ETH Zürich 1982.
- 3) *W. C. Still* und *T. L. Mc Donald*, *J. Org. Chem.* **41**, 3620 (1967); *Y. Yamamoto*, *H. Yatagai* und *K. Maruyama*, ebenda **45**, 195 (1980).
- 4) *P. M. Atlani*, *J. F. Biellmann*, *S. Dube* und *J. J. Viceus*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2665.
- 5) Für eine vollständige und aktuelle Übersicht über Thioallylanion-Derivate siehe: *J. F. Biellmann* und *J. F. Ducamp*, *Org. React.* **27**, 1 (1982).
- 6) ^{6a}) *K. H. Geiss*, Dissertation, Univ. Gießen 1975; *K. H. Geiss*, *D. Seebach* und *B. Seuring*, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977); *D. Seebach* und *K. H. Geiss*, *Angew. Chem.* **86**, 202 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 202 (1974). – ^{6b}) *M. Pohmakotr*, Dissertation, Univ. Gießen 1978; *M. Pohmakotr*, *K. H. Geiss* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **112**, 1420 (1979); *D. Seebach*, *K. H. Geiss* und *M. Pohmakotr*, *Angew. Chem.* **88**, 449 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 437 (1976).
- 7) Weder von diesem Titan-haltigen Reagenz noch von den Dilithium- oder Magnesiumverbindungen ist die Struktur bekannt. Das Vorliegen von cyclischen Strukturen und/oder von π -Komplexen des Magnesiums und des Titans ist ebenso möglich wie eine „Metall-Tautomerie“, d. h. verschiedene Bindungsarten der verschiedenen Metalle am Thioacrolein-Dianionssystem. Vor allem das Übergangsmetall Titan könnte zudem das Dianion, welches man ja auch als 1-Thiobutadien-Dianion auffassen kann, als 6-Elektronen- π -Liganden binden.
- 8) Übersicht über Organotitan-Verbindungen: ^{8a}) *B. Weidmann* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **95**, 12 (1983); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **22**, 31 (1983); *D. Seebach*, *B. Weidmann* und *L. Widler*, in „Modern Synthetic Methods 1983“, Ed. *R. Scheffold*, Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt und Aarau 1983; *D. Seebach*, *A. K. Beck*, *M. Schiess*, *L. Widler* und *A. Wonnacott*, *Pure Appl. Chem.* **55**, 1807 (1983). – ^{8b}) *M. T. Reetz*, *Topics in Current Chemistry* **106**, 1 (1982).
- 9) *W. C. Still*, *M. Kahn* und *A. Mitra*, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- 10) Trichlormethyltitan reagiert dagegen mit S_N1 -aktiven Halogeniden, siehe: *M. T. Reetz*, *J. Westermann* und *R. Steinback*, *Angew. Chem.* **92**, 931 und 933 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 900 und 901 (1980).
- 11) *D. A. Evans*, *G. C. Andrews* und *B. Buckwalter*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5560 (1974).
- 12) *M. Yamaguchi* und *T. Mukaiyama*, *Chem. Lett.* **1979**, 1279.
- 13) *Y. Yamamoto*, *H. Yatagai* und *K. Maruyama*, *Chem. Lett.* **1979**, 385.
- 14) *Y. Yamamoto*, *Y. Saito* und *K. Maruyama*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4597 (1982).
- 15) Abweichende Regioselektivität für Umsetzungen mit Benzophenon im Vergleich zu allen anderen Elektrophilen wurde auch für andere Allylanion-Derivate gefunden: *E. J. Corey* und *J. E. Cane*, *J. Org. Chem.* **34**, 3053 (1969); *D. Seebach* und *D. Enders*, *Angew. Chem.* **87**, 1 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 15 (1975); *B. Renger* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **110**, 2334 (1977).
- 16) *Y. Ikeda*, *K. Furuta*, *N. Meguriya*, *N. Ikeda* und *H. Yamamoto*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7663 (1982).
- 17) Für d^3 -Reagenzien, die sich nicht von heterosubstituierten Allylderivaten ableiten, siehe: *G. Büchi* und *H. Wüst*, *J. Org. Chem.* **34**, 1120 (1969); *H. J. J. Loozen*, *E. F. Godefroi* und *J. S. M. M. Besters*, ebenda **40**, 892 (1975); *A. A. Panaras*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3105; *S. Danishefsky*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 66 (1979); *R. V. Stevens*, ebenda **10**, 193 (1977); *E. Nishimura* und *I. Kuwajima*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7360 (1977); **105**, 651 (1983).
- 18) Übersichten über Schwefelnucleophile und ihre Anwendung in der organischen Synthese: *D. Seebach* und *K. H. Geiss*, *J. Organomet. Chem.*, Library **1**, 1 (1976); *D. Seebach*, *K. H. Geiss*, *M. Kolb* und *A. K. Beck*, in „Modern Synthetic Methods 1976“, Ed. *R. Scheffold*, Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt und Aarau 1976.
- 19) *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **91**, 259 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 239 (1979).
- 20) Die Elimination der tertiären Hydroxygruppe ist in Methanol wohl deshalb ein günstigerer Prozeß als in Ethanol, weil das entstehende Carbenium-Ion in diesem Lösungsmittel größeren Dipolmomentes und höherer Dielektrizitätskonstante besser stabilisiert wird.

[104/84]