

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioliumsalze, III¹⁾**Synthese cyclischer Dithioacetale von β -Ketoestern aus Keten-silylacetalen***Ingfried Stahl*

Bereich Organische Chemie des Fachbereiches 19 der Universität/Gesamthochschule Kassel, Heinrich-Plett-Str. 40, D-3500 Kassel

Eingegangen am 27. August 1984

Die durch verschiedene Methoden erhältlichen 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborate 3 reagieren in guten Ausbeuten mit den Keten-silyacetalen 2 zu den neuen cyclischen Dithioacetalen 4, die sich präparativ gut zu den β -Ketoestern 5 bzw. 9 spalten lassen.

1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolium Salts, III¹⁾**Synthesis of Cyclic Dithioacetals of β -Keto Esters from Ketene Silyl Acetals**

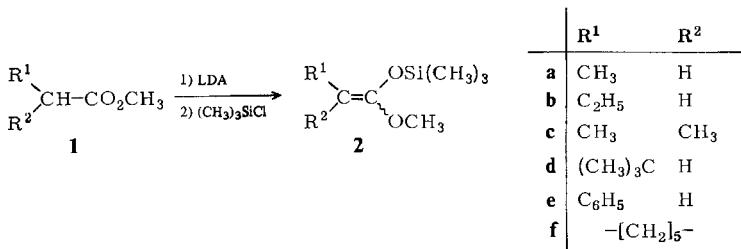
The 1,3-dithian-2-ylum tetrafluoroborates 3, available by different methods, react in good yields with the ketene silyl acetals 2 to give the new cyclic dithioacetals 4 which are deacetalized to the β -keto esters 5 and 9.

1,3-Dithien- bzw. 1,3-Dithiolan-2-ylum-Salze haben in letzter Zeit größere synthetische Beachtung erlangt^{1–7)}, da sie aufgrund des Carbenium-Zentrums am Kohlenstoffatom 2 prinzipiell Elektrophile darstellen und im Sinne von Acylkation-Äquivalenten die typische Carbanion-Chemie der 1,3-Dithiane⁸⁾ präparativ erweitern. Einerseits sind die cyclischen Carbeniumsalze vom 1,3-Dithian- bzw. 1,3-Dithiolan-Typ durch eine Reihe verschiedener und einfacher Methoden zugänglich^{1,3–5)}, andererseits stehen aber auch zahlreiche Dethioacetalisierungsagenzen zur Verfügung⁹⁾, die zur Schutzgruppenentfernung und somit Freilegung der durch Thioacetalisierung maskierten Carbonylfunktion verwendet werden können.

Kürzlich berichtete ich bereits über die glatte Umsetzung von 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithioliumsalzen mit Silylenolethern¹⁰⁾, die zu cyclischen Mono-dithioacetalen von 1,3-Diketonen bzw. – nach Deacetalisierung – zu 1,3-Diketonen führt¹⁾.

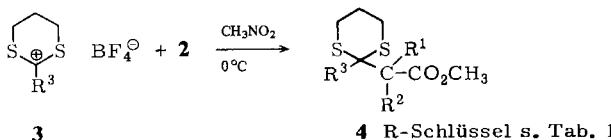
Auch Keten-silyacetale 2 sind, wie die vorliegende Arbeit belegt, geeignete Agenzen zur nucleophilen Substitution des Kohlenstoffatoms 2 der cyclischen Carbeniumsalze 3. Die Nucleophile 2 wurden nach Ainsworth durch Deprotonierung der entsprechenden Carbonsäureester 1 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und *O*-Silylierung der dabei entstehenden Enolat-Anionen (Ausb. 45–68%) dargestellt¹¹⁾. Sie liegen nach der Aufarbeitung als *Z/E*-Gemische vor^{11–13)}.

Wie schon bei der Reaktion mit Silylenolethern festgestellt wurde¹⁾, ist auch bei der Umsetzung der 1,3-Dithieniumsalze 3 mit den Keten-silyacetalen 2 überschüssiges Nucleophil 2 zur vollständigen Reaktion erforderlich. Wiederum erwies sich



Nitromethan als geeignetes Lösungsmittel, Arbeiten bei tieferer Temperatur (bis -40°C) lieferte jedoch sowohl hinsichtlich Produktreinheit als auch -ausbeute keine günstigeren Ergebnisse, so daß alle im folgenden erwähnten Synthesen bei 0°C durchgeführt werden konnten. Die Reaktionen von **2** mit den Kationen **3** verlaufen deutlich exotherm und sind bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Mehrere Umsetzungen wurden auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CD_3NO_2 verfolgt, wobei als Kriterium für vollständigen Umsatz des Kations das Verschwinden der $\alpha\text{-CH}_2$ -Resonanz des S-Ringskelettes bei $\delta \approx 3.9$ herangezogen wurde. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lieferten allerdings keine Anhaltspunkte dafür, daß sich überschüssige Silylverbindung **2** im Gleichgewicht mit noch nicht vollständig alkyliertem Kation **3** befindet. So läßt sich z. B. trotz Überschuß an **2** im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment keine Vinyl-H-Resonanz mehr nachweisen.

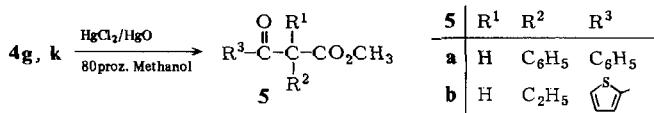
Die zur Umsetzung mit den Keten-silylacetalen **2** eingesetzten 1,3-Dithienium-tetrafluoroborate **3** wurden in der Regel aus 1,3-Propandithiol, Carbonsäurechloriden und überschüssigem Bortrifluorid-etherat¹⁾ bzw. im Falle der Stammverbindung ($R^3 = H$) aus 1,3-Dithian und Trityl-tetrafluoroborat^{2,3)} dargestellt. Während das sterisch am Kohlenstoffatom 2 am wenigsten gehinderte 1,3-Dithieniumsalz **3a** ($R^3 = H$) auch mit dem räumlich anspruchsvollen Keten-silylacetal **2d** noch glatt reagiert, gelingt die Umsetzung von **3c** ($R^3 = C(CH_3)_3$) mit **2e** selbst nach mehrstündigem Rückflußerhitzen aus sterischen Gründen nicht. Eine glatte Reaktion wird dagegen noch beobachtet, wenn z. B. **3e** mit der am β -Kohlenstoff disubstituierten Silylverbindung **2c** umgesetzt wird. Silylenolether, die über eine entsprechend substituierte Vinylgruppierung verfügen, reagieren – wie wir bereits zeigen konnten – nicht mehr mit **3e**, so daß die im Vergleich zum Silylenolether größere Nucleophilie des Keten-silylacetals den unterschiedlichen Reaktionsverlauf erklären dürfte.



Bei den Verbindungen **4** handelt es sich um cyclische Dithioacetale von β -Ketocarbonsäureestern, deren einfachere Vertreter übrigens auch durch direkte sauer katalysierte Kondensation von β -Ketocarbonsäureestern und 1,3-Propan-dithiol erhalten werden können¹⁴⁾. Da sich die besprochenen Reaktionen von 1,3-

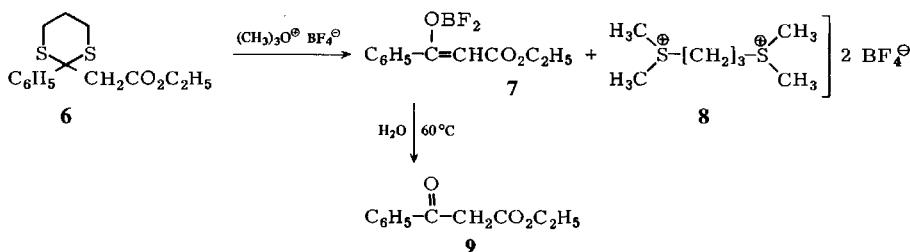
Tab. 1. Dargestellte 1,3-Dithiane 4 aus 2 und 3

Edukt	Produkt	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
3a	4a	H	C(CH ₃) ₃	H	70
3a	4b	H	C ₆ H ₅	H	68
3a	4c	—[CH ₂] ₅ —		H	69
3b	4d	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	54
3b	4e	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	22
3d	4f	H	C ₂ H ₅	Cyclobutyl	67
3e	4g	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	94
3e	4h	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	72
3e	4i	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	78
3f	4j	H	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	76
3g	4k	H	C ₂ H ₅	2-Thienyl	62



Dithian-2-ylium-Salzen **3** mit Keten-silylacetalen **2** strukturell sehr variabel gestalten lassen, dürften die Verbindungen **4** neue synthetisch nutzbare Vorstufen von β -Ketocarbonsäureestern darstellen¹⁵⁾. Dies ließ sich exemplarisch belegen durch Deacetalisierung der 1,3-Dithiane **4g** und **k** mit $HgCl_2/HgO$ zu den zugrundeliegenden β -Ketoestern **5** (Ausb. 41 bzw. 83%).

Bei der Überprüfung der geeigneten Deacetalisierungsagenzien für Verbindungen des Typs 4 ergab sich im übrigen ein interessanter Befund. Versucht man eine *S*-alkylierende Spaltung des (2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)essigsäure-ethylesters (**6**) mit überschüssigem Trimethyloxonium-tetrafluoroborat durchzuführen, so lässt sich mit trockenem Ether lediglich das Disulfoniumsalz **8** ausfällen. Aus der organischen Phase wird als Hauptprodukt unerwarteterweise der Difluoroborsäureester **7** gewonnen¹⁶⁾. Dessen Strukturabsicherung erfolgte neben ¹H-NMR auch durch ¹⁹F-NMR¹⁷⁾ und Synthese aus Benzoylessigsäure-ethylester und Bortrifluorid-diethyletherat. **7** zerfällt in Wasser (60 °C) wiederum in Benzoylessigester **9**, der im Rahmen dieser Reaktion präparativ isoliert werden kann. Zur Zeit besteht noch keine Klarheit über den *S*-alkylierenden Zerfallsmechanismus von **6**, da die Reaktion nicht nur mit handelsüblichem Meerwein-Salz, sondern auch mit frisch im Labormaßstab dargestelltem Oxoniumsalz gleichermaßen glatt verläuft und sich auch auf weitere Vertreter des Typs **6**



(4-ClC₆H₄, 4-CH₃C₆H₄) übertragen lässt. **4h** allerdings zerfällt nicht mehr analog. Möglicherweise sind letztlich nicht völlig auszuschließende Wasserspuren im Reaktionsmedium für den ungewöhnlichen S-alkylierenden Zerfall von **6** verantwortlich¹⁸⁾.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Vorhaben Sta 222/1-3) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, gedankt sei ferner Frau *G. Fischer* für die Durchführung der Mikroanalysen sowie den *Mikroanalytischen Laboratorien Dr. E. Pascher* (Bonn) für Spezialbestimmungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte Acculab 1 und 4 sowie Gerät 4250 der Firma Beckman. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20. — C, H, N-Bestimmungen: Verbrennungsapparatur EA-410-0 der Firma Heraeus.

1. *Keten-silylacetales* **2** wurden nach dem Verfahren von *Ainsworth*¹¹⁾ aus den Carbonsäureestern **1** mit Lithiumdiisopropylamid/Chlortrimethylsilan in 0.05 molaren Ansätzen (Lösungsmittel wasserfreies Tetrahydrofuran) dargestellt. Bei den Umsetzungen zu **2a**, **b** und **c** betrug die Reaktionstemperatur -78°C , in den übrigen Fällen 0°C . Die anorganischen Niederschläge wurden auf einer Fritte abgesaugt (Hindurchdrücken mit trockenem Argon), die Aufarbeitung wurde nicht-wäßrig vorgenommen. Alle Produkte wurden unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. fraktioniert destilliert.

2. *Allgemeines Darstellungsverfahren für die 1,3-Dithiane 4 aus den Carbeniumsalzen 3 und den Keten-silylacetalen 2*: Zur Lösung von 0.015 mol **3** in 15 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man unter Argon und Kühlung (0°C) tropfenweise das Acetal **2**. Nach beendetem Eintropfen unter Innentemperaturkontrolle beläßt man noch 60 min bei 0°C und hydrolysiert schließlich durch zweimaliges Ausschütteln mit je 40 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, nachdem zuvor mit reichlich Ether verdünnt worden war. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Ether extrahiert. Nach zweimaligem Waschen der vereinigten Etherextrakte mit je 50 ml Wasser werden diese über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. (zunächst 12 Torr/ 50°C , dann 0.01 Torr/ $50-100^{\circ}\text{C}$) eingedampft. Teilweise hinterbleiben kristalline Produkte, die direkt umkristallisiert werden können, in allen Fällen, in denen zähe Öle anfallen, wird fraktioniert i. Vak. destilliert.

3. *2-(1,3-Dithian-2-yl)-3,3-dimethylbutansäure-methylester* (**4a**): Aus 2.72 g (13.2 mmol) 1,3-Dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (**3a**) und 4.0 g (19.8 mmol) 1-Methoxy-3,3-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-1-buten (**2d**). Die Reaktion wird bei -70°C durchgeführt, innerhalb von 2 h läßt man auf 10°C aufwärmen und arbeitet dann normal auf: 2.29 g (70%) klares Öl vom Sdp. $88-92^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.26$ (d, $J = 9$ Hz, 1H, 2-H, Dithian), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 3.08-2.81 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂), 2.79 (d, $J = 9$ Hz, 1H, CHCO), 2.22-1.81 (m, 2H, CD-Teil, CH₂), 1.13 (s, 9H, C(CH₃)₃). — IR (Nujol): 1728 (C=O), 905 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₁H₂₀O₂S₂ (248.4) Ber. C 53.14 H 8.11 Gef. C 53.48 H 8.33

4. *2-(1,3-Dithian-2-yl)-2-phenylessigsäure-methylester* (**4b**): Nach Verfahren 3. aus 2.06 g (10 mmol) **3a** und 3.33 g (15 mmol) 1-Methoxy-2-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen (**2e**); das Rohprodukt kristallisiert nach wenigen min: 1.82 g (68%) farblose Nadeln vom Schmp. 111°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.55-7.18$ (m, 5H, C₆H₅), 4.59 (d, $J = 11$ Hz, 1H, 2-H, Dithian), 3.97 (d, $J = 11$ Hz, 1H, CHCO), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.09-2.62

(m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂), 2.19–1.67 (m, 2H, CD-Teil, CH₂). – IR (KBr): 1718 (C=O), 902 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₃H₁₆O₂S₂ (268.4) Ber. C 58.18 H 6.01 Gef. C 58.09 H 6.01

5. 1-(1,3-Dithian-2-yl)cyclohexanecarbonsäure-methylester (**4c**): Nach Verfahren 2. aus 3.09 g (15 mmol) **3a** und 4.82 g (22.5 mmol) (Cyclohexylidenmethoxymethoxy)trimethylsilan (**2f**) in 15 ml Nitromethan bei –30°C: 2.71 g (69%) blaßgelbes sehr zähes Öl vom Sdp. 134–136°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.29 (s, 1H, 2-H, Dithian), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.10–2.77 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂), 2.45–0.80 (m, 13H, Cyclohexyl-H und SCH₂CH₂CH₂S). – IR (NaCl): 1732 (C=O), 910 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₂H₂₀O₂S₂ (260.4) Ber. C 55.35 H 7.74 Gef. C 55.81 H 7.91

6. 2-(2-Ethyl-1,3-dithian-2-yl)butansäure-methylester (**4d**): Nach Vorschrift 2. aus 3.51 g (15 mmol) 2-Ethyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3b**) und 7.84 g (45 mmol) 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-1-buten (**2b**): 2.03 g (54%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 126–128°C/0.08 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.38–1.41 (m, q, q, 10H, Dithian-H und Ethyl-CH₂), 1.10 (t, 3H, CH₃), 0.90 (t, 3H, CH₃). – IR (NaCl): 1730 (C=O), 900 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₁H₂₀O₂S₂ (248.4) Ber. C 53.19 H 8.12 Gef. C 53.54 H 8.33

7. (2-Ethyl-1,3-dithian-2-yl)phenylessigsäure-methylester (**4e**): Entsprechend 2. aus 3.51 g (15 mmol) **3b** und 10.00 g (45 mmol) **2e**; es hinterbleibt nach Aufarbeitung eine sehr zähe gelbliche Masse, die nach Destillation i. Vak. (Sdp. 142–146°C/0.06 Torr) nach mehreren Tagen partiell kristallisiert: 1.00 g (22%) farblose Nadeln vom Schmp. 81°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.82–7.19 (m, 5H, C₆H₅), 4.61 (s, 1H, CHCO), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.46–1.51 (m, 6H, Dithian-H), 2.52 (q, 2H, Ethyl-CH₂, Lokalisierung durch Doppelresonanz), 1.07 (t, 3H, CH₃). – IR (KBr): 1735 (C=O), 910 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₅H₂₀O₂S₂ (296.5) Ber. C 60.77 H 6.80 Gef. C 60.98 H 6.96

8. 2-(2-Cyclobutyl-1,3-dithian-2-yl)butansäure-methylester (**4f**): Entsprechend 2. aus 3.90 g (15 mmol) 2-Cyclobutyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3d**) und 7.84 g (45 mmol) **2b**: 2.76 g (67%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 148–150°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.52–1.39 (m, t, 16H, Cyclobutyl-H, Dithian-H und CHCO), 0.90 (t, 3H, CH₃). – IR (NaCl): 1733 (C=O), 1460, 1235 (Cyclobutan), 910 cm⁻¹ (Dithian, Cyclobutan¹⁹).

C₁₃H₂₂O₂S₂ (274.4) Ber. C 56.89 H 8.08 Gef. C 56.13 H 8.21

9. Phenyl(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)essigsäure-methylester (**4g**): Nach den allgemeinen Angaben 2. aus 3.38 g (12 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3e**) und 8.00 g (36 mmol) **2e** bei einer Reaktionstemp. von –25°C; es kristallisiert ein farbloses Pulver aus, das direkt abgesaugt wird, die organische Phase wird zusätzlich normal aufgearbeitet: 3.90 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 124°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.00–7.26 (m, 10H, Ph), 4.20 (s, 1H, CHCO), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 2.90–2.54 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂), 2.13–1.64 (m, 2H, CD-Teil, CH₂). – IR (KBr): 1741 (C=O), 911 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₉H₂₀O₂S₂ (344.5) Ber. C 66.24 H 5.85 Gef. C 66.55 H 5.89

10. 2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)butansäure-methylester (**4h**): Nach Vorschift 2. aus 4.23 g (15 mmol) **3e** und 7.85 g (45 mmol) **2b**: 3.18 g (72%) blaßgelbes zähes Öl vom Sdp. 135–138°C/0.01 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.25–7.28 (m, 5H, Ph), 3.59 (s, 3H,

OCH_3), 3.00–2.55 (m, t, 5H, CHCO und SCH_2), 2.17–1.58 (m, q, 4H, CH_2 und $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 0.80 (t, 3H, CH_3). – IR (NaCl): 1736 (C=O), 905 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (296.5) Ber. C 60.77 H 6.80 **4i**: Gef. C 60.98 H 7.01
4h: Gef. C 61.04 H 6.96 **4j**: Gef. C 61.07 H 6.98

11. *2-Methyl-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)propansäure-methylester* (**4i**): Nach Vorschrift 2. aus 4.23 g (15 mmol) **3e** und 7.84 g (45 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)-1-propen (**2c**); die Rohmasse kristallisiert direkt: 3.47 g (78%) derbe farblose Kristalle vom Schmp. 99 °C (aus Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.09–7.15 (m, 5H, Ph), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 2.79–2.47 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH_2), 2.03–1.58 (m, 2H, CD-Teil, CH_2), 1.32 (s, 6H, CH_3). – IR (KBr): 1721 (C=O), 911 cm^{-1} (Dithian).

12. *2-[2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-yl]propansäure-methylester* (**4j**): Analog 2. aus 3.69 g (12.46 mmol) 2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3f**) und 6.00 g (34.4 mmol) 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-1-propen (**2a**): 2.81 g (76%) hellgelbes Öl vom Sdp. 145–146 °C/0.03 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.02–7.14 (m, 4H, AA'XX', C_6H_4), 3.57 (s, 3H, OCH_3), 3.01 (q, J = 7.5 Hz, 1H, CHCO), 2.98–2.45 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH_2), 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.09–1.65 (m, 2H, CD-Teil, CH_2), 1.23 (d, J = 7.5 Hz, 3H, CH_3). – IR (NaCl): 1735 (C=O), 902 cm^{-1} (Dithian).

13. *2-[2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-yl]butansäure-methylester* (**4k**): Entsprechend 2. aus 4.32 g (15 mmol) 2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3g**) und 7.84 g (45 mmol) 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-1-buten (**2b**); die Rohmasse kristallisiert i. Vak.: 2.82 g (62%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 99 °C (aus Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.50–6.90 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.24–2.50 (m, t, 5H, CHCO und SCH_2), 2.33 (m, q, CH_2 und $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 0.83 (t, 3H, CH_3). – IR (KBr): 1731 (C=O), 905 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$ (302.5) Ber. C 51.62 H 6.00 Gef. C 51.49 H 5.83

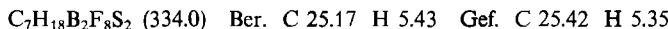
14. *Hydrolyse von **4g** zu 3-Oxo-2,3-diphenylpropansäure-methylester* (**5a**): In Anlehnung an die „neutrale Quecksilber-Methode“¹⁸⁾ werden 2.46 g (7.15 mmol) **4g** mit einer Suspension von 4.29 g (15.8 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 1.72 g (7.94 mmol) Quecksilber(II)-oxid in 70 ml wäßrigem Methanol (80 Vol.-%) unter heftigem Rühren 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der Hydrolyseverlauf wird mittels DC kontrolliert. Nach üblichem Aufarbeiten hinterbleibt ein farbloses zähes Öl, das nach geraumer Zeit kristallisiert: 0.75 g (41%) farblose Kristalle vom Schmp. 71–74 °C (Lit.²⁰⁾ 74–75 °C) (aus Methanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.10–7.00 (m, 10H, Ph), 5.64 (s, 1H, CH), 3.78 (s, 3H, OCH_3).

15. *Hydrolyse von **4k** zu 2-(2-Thenoyl)butansäure-methylester* (**5b**): Entsprechend 14. aus 1.51 g (5.0 mmol) **4k**, 3.0 g (11.05 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 1.2 g (5.54 mmol) Quecksilber(II)-oxid in 50 ml wäßrigem Methanol (80 Vol.-%). Es wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt: 0.88 g (83%) farbloses Öl, das DC-einheitlich und praktisch analysenrein ist. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.05–7.03 (m, 3H, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$), 4.17 (t, 1H, CH), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 2.45–1.84 (dq, CH_2), 1.00 (t, 3H, CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (212.3) Ber. C 56.58 H 5.70 Gef. C 56.71 H 5.89

16. *S-Alkylierende Spaltung von (2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)essigsäure-ethylester* (**6**) mit überschüssigem Trimethyloxonium-tetrafluoroborat: 1.4 g (4.97 mmol) **6** in 30 ml absol. Dichlormethan werden mit 4.00 g (27 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Man röhrt unter Argon 24 h bei Raumtemp. und fällt anschließend mit trockenem Ether die salzartigen Produkte aus. Die abgetrennte zähe Masse wird anschließend mit Ethanol verkocht, das farblose 1,3-Propandiylbis(dimethylsulfonium)-bis(tetrafluoroborat) (**8**) kann an-

schließend umkristallisiert werden: 1.50 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 292°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 3.60 - 3.24$ (m, 4H, SCH_2), 2.95 (s, 12H, CH_3), 2.58 – 2.15 (m, 2H, CH_2).



Die etherische Lösung wird bei 12 Torr eingedampft, es beginnt ein gelbliches Produkt auszukristallisieren, das auf einer Tonplatte abgepreßt und getrocknet wird. Der erhaltene 3-(Disfluorboroxy)-3-phenylpropensäure-ethylester (7) wird umkristallisiert: 0.67 g (56%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 108 – 110°C (aus Petrolether 50 – 70°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.35 - 7.35$ (m, 5H, Ph), 6.14 (s, 1H, CH), 4.63 (q, 2H, CH_2), 1.48 (t, 3H, CH_3).



Molmasse 246 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Der Komplex 7 zerfällt in 20 ml Wasser bei 60°C in wenigen Sekunden in Benzoylessigsäure-ethylester (9), der durch Extraktion mit Ether präparativ isoliert werden kann; das Rohprodukt ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines 9: 0.68 g (71%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 146°C/10 Torr (Lit.²¹⁾ 145°C/14 Torr).

¹⁾ II. Mitteil.: *I. Stahl*, Chem. Ber. **118**, 1798 (1985).

²⁾ *E. J. Corey* und *S. W. Walinsky*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8932 (1972).

³⁾ *I. Paterson* und *L. G. Price*, Tetrahedron Lett. **22**, 2829 (1981).

⁴⁾ *I. Stahl* und *I. Kühn*, Chem. Ber. **116**, 1739 (1983).

⁵⁾ *J. Klaveness* und *K. Undheim*, Acta Chem. Scand., Ser. B **37**, 258, 687 (1983).

⁶⁾ *T. Okuyama*, Tetrahedron Lett. **23**, 2665 (1982).

⁷⁾ *T. Okuyama*, *W. Fujiwara* und *T. Fueno*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 657 (1984).

⁸⁾ Übersicht: *D. Seebach*, Synthesis **1969**, 17.

⁹⁾ Übersicht über Hydrolysemethoden: *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, Synthesis **1977**, 357.

¹⁰⁾ Übersichten: *P. Brownbridge*, Synthesis **1983**, 1; *J. K. Rasmussen*, ebenda **1977**, 91.

¹¹⁾ *C. Ainsworth*, *F. Chen* und *Y. Kuo*, J. Organomet. Chem. **46**, 59 (1972).

¹²⁾ *M. W. Rathke* und *D. F. Sullivan*, Synth. Commun. **3**, 67 (1973).

¹³⁾ *M. T. Reetz*, *K. Schwellnus*, *F. Hübner*, *W. Massa* und *R. E. Schmidt*, Chem. Ber. **116**, 3708 (1983).

¹⁴⁾ *I. Stahl*, *R. Manske* und *J. Gosselck*, Chem. Ber. **113**, 800 (1980).

¹⁵⁾ Übersicht über Synthesen von β -Ketocarbonsäureestern: *H. Henecka*, in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 560, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

¹⁶⁾ *A. N. Sagredos*, Liebigs Ann. Chem. **700**, 29 (1966); *G. T. Morgan* und *R. B. Tunstall*, J. Chem. Soc. **125**, 1963 (1924); *L. H. Thoporcer*, *R. E. Dassy* und *S. I. E. Green*, Inorg. Chem. **4**, 1651 (1965).

¹⁷⁾ Die ^{19}F -Resonanzsignale solcher Chelate zeigen, bedingt durch ^{10}B und ^{11}B , eine deutliche Isotopenverschiebung: *N. M. D. Brown* und *P. Bladon*, J. Chem. Soc. A **1969**, 526.

¹⁸⁾ Ein ähnlicher Zerfall zum Disulfoniumsalz in Gegenwart von Wasser ist beschrieben: *I. Stahl*, Synthesis **1981**, 135.

¹⁹⁾ Für Cyclobutane werden IR-Banden bei 1450, 1235 und 910 cm^{-1} als charakteristisch erachtet: *D. Seebach*, in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 4/4, S. 20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

²⁰⁾ *W. Wislicenus*, *H. Eichert* und *M. Marquardt*, Liebigs Ann. Chem. **436**, 92 (1924).

²¹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1977.