

C,C-Verknüpfungen mit Schwefel-stabilisierten Carbanionen, 2^[1]Reaktionen des 2-(Methylthio)thiolan-Carbanions mit Elektrophilen^[2]Askan Böge^[3], Jörg-Stephan Brunck^[4], Gerhard Schwär und Jürgen Voß*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 16. Dezember 1991

Key Words: Thioacetals, semicyclic / Carbanions / Alkylation / Hydroxyalkylation / Diastereoselectivity / Thiolanes**C,C Coupling with Sulfur-Stabilized Carbanions, 2^[1]. – Reactions of the 2-(Methylthio)thiolane Carbanion with Electrophiles^[2]**

The „semicyclic“ thioacetal 2-(methylthio)thiolane (**4**) is easily prepared from thiolane (tetrahydrothiophene). It is readily deprotonated by butyllithium to give the lithium derivative **5**, which reacts with alkyl halides, saturated and α,β -unsaturated

carbonyl compounds, and benzonitrile to form the alkyl derivatives **6**, carbinols **7**, allyl alcohols **8**, and – after hydrolysis – the ketone **9**. The diastereoselectivity of the C,C coupling reaction is discussed.

Während die meisten offenkettigen Thioacetale für C,C-Verknüpfungen von beschränktem Nutzen sind, haben die cyclischen 1,3-Dithiane – *umgepolte* Carbonylverbindungen – seit 1965^[5] eine große Bedeutung für die synthetische organische Chemie erlangt, die auch in der neueren Zeit nicht geringer geworden ist^[6]. Ihre Verwendung weist jedoch auch Nachteile auf; z.B. ist die erwünschte Abspaltung des Schwefels am Ende einer Reaktionsfolge oft nicht einfach möglich und erfordert häufig die Verwendung toxischer Quecksilber-Reagenzien.

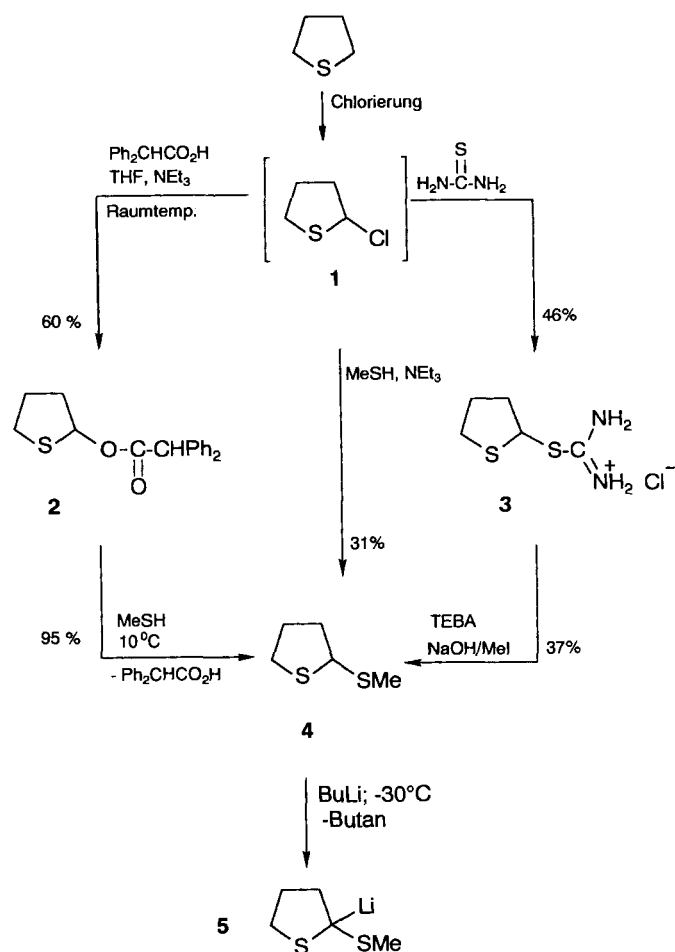
Durch unsere Untersuchungen^[7] zur Elektroreduktion von Dithiocarbonsäureestern sind wir auf einen Typ von Thioacetalen gestoßen, die ein exocyclisches und ein endocyclisches Schwefelatom enthalten („semicyclische“ Thioacetale). Diese Verbindungen sollten in ihrem chemischen Verhalten eine Mittelstellung zwischen den offenkettigen und den cyclischen Thioacetalen einnehmen, und wir berichten im folgenden über die Reaktionen des vom Prototyp 2-(Methylthio)thiolan (**4**) abgeleiteten Lithium-Derivats **5**.

Darstellung und Deprotonierung von 2-(Methylthio)thiolan (4**)**

2-(Methylthio)thiolan (**4**) entsteht zwar bei der Elektroreduktion von Dithiobutylolacton in Gegenwart von Dimethylsulfat mit guter Selektivität und Ausbeute^[7]. Jedoch ist es nicht einfach, auf diese Weise **4** in Mengen zu gewinnen, die eine systematische Untersuchung seiner Reaktivität erlauben. Wir haben daher eine konventionelle Darstellungsmethode für **4**, das überraschenderweise noch nicht bekannt war, erarbeitet.

Thiolan (Tetrahydrothiophen) läßt sich, am besten mit Sulfurylchlorid, zum unbeständigen 2-Chlorthiolan (**1**) chlorieren^[8]. Aus **1** erhält man das kristalline, gut handhabbare Thiolanyl-diphenylacetat **2**^[8] und daraus mit Methanthiol **4** als farblose Flüssigkeit. Eine direkte Umsetzung von **1** mit Alkoholen zu den 2-Alkoxythiolanen soll nicht mög-

lich sein^[8]. Wir haben aber gefunden, daß **1** mit Methanthiol sehr wohl in der gewünschten Weise reagiert, so daß **4** auch ohne Isolierung von Zwischenprodukten aus Thiolan erhältlich ist. Eine weitere Variante, bei der kein Methanthiol

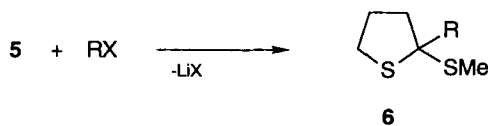


eingesetzt werden muß, besteht in der Umsetzung von **1** mit Thioharnstoff und Spaltung des leicht in kristalliner Form erhältlichen Isothiuroniumsalzes **3** mit Alkali. In Anlehnung an eine Analogvorschrift von Gais^[9] erhält man dabei in Gegenwart von Iodmethan unter Phasentransfer-Katalyse **4**.

Setzt man **4** in wasserfreiem THF unter inerten Bedingungen mit *n*-Butyllithium um, so wird es glatt und offenbar vollständig in 2-Stellung deprotoniert. Das gebildete gelbe Lithiumsalz **5** des Carbanions ist bei -35°C in der THF-Lösung stabil und kann problemlos mit Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Das Carbanion bildet sich nicht bei der Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf **4**.

Umsetzung von 2-Lithio-2-(methylthio)thiolan (**5**) mit Elektrophilen

Die Reaktion von **5** mit Halogenalkanen liefert die entsprechenden 2-Alkyl-2-(methylthio)thiolane **6**. Die Ausbeuten sind im allgemeinen hoch. Problematisch ist die Umsetzung mit 2-Brombutan, bei der eine Produktmischung entsteht, aus der das gewünschte Alkylderivat **6d** nur schwer und in schlechter Ausbeute rein zu isolieren ist. Die Umsetzung mit Brom- oder Iodcyclohexan zu **6e** gelingt nicht. Man erhält nach der Aufarbeitung neben 85% Edukt ein Gemisch aus mindestens sechs verschiedenen (DSC), nicht identifizierten Verbindungen. Offenbar tritt fast vollständige Eliminierung durch das stark basische **5** ein, wie sie auch bei der versuchten Cyclohexylierung von 2-Lithio-1,3-dithian beobachtet wurde^[5b]. Auch Allyliodid liefert ein schlechtes Ergebnis (25% Ausb.), das jedoch durch Verwendung von Allylbromid verbessert werden kann.

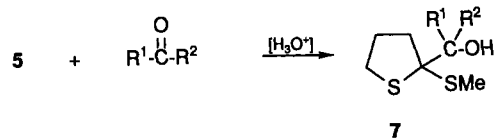


6	R	X	Ausb. (%)
a	Me	I	95
b	Et	I	91
c	<i>i</i> Pr	I	73
d	<i>s</i> Bu	Br	27
e	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	Br, I	0
f	CH ₂ CH=CH ₂	Br	51
g	PhCH ₂	Br	80

Mit Carbonylverbindungen entstehen aus **5** die sekundären und tertiären Carbinole **7**. Besonders Aldehyde liefern hohe Ausbeuten; aber auch Ketone einschließlich des sterisch gehinderten Pinacolons ergeben brauchbare Resultate.

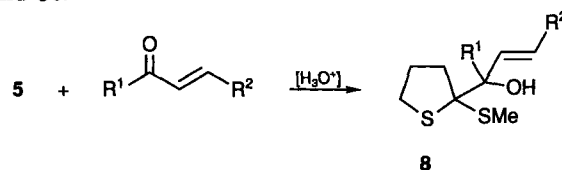
Setzt man prochirale Carbonylverbindungen ein, so entstehen die Carbinole als Diastereomeren-Gemische. Im Falle von **7a** und **7e** beträgt das Verhältnis etwa 1:1, und die beiden Diastereomeren können chromatographisch getrennt werden. Im Umsetzungsprodukt **7b** des Benzaldehyds überwiegt dagegen ein Diastereomer im Verhältnis 13:1, wie die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen. Eine Auftrennung

gelang hier nicht. Aus Acetophenon entsteht nur ein Diastereomer **7f**^[10].



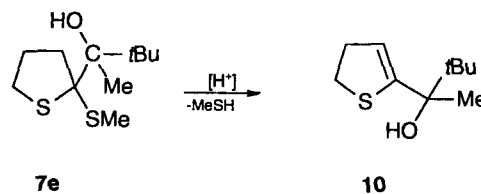
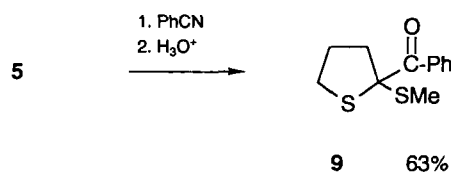
7	R ¹	R ²	Ausb. (%)
a	<i>i</i> Pr	H	95
b	Ph	H	95
c	Me	Me	59
d	-[CH ₂] ₅ -		52
e	Me	<i>t</i> Bu	75
f	Me	Ph	44

Bei der Umsetzung von **5** mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen tritt ausschließlich 1,2-Addition zu den Allylalkoholen **8** ein. Eine 1,4-Addition konnten wir bisher nicht beobachten. Auch bei der Reaktion der Enale und Enone mit **5** bilden sich jeweils beide diastereomeren Produkte **8** im Verhältnis 1:1. Eine chromatographische Auftrennung gelingt lediglich im Falle der tertiären Alkohole **8d** und **8e**.



8	R ¹	R ²	Ausb. (%)
a	H	H	55
b	H	Me	78
c	H	Ph	44
d	Me	H	22
e	-[CH ₂] ₃ -		61

Eine Acylierung von **5** läßt sich mit Benzonitril durchführen. Nach säurekatalysierter Hydrolyse des intermediär gebildeten Imins erhält man das Keton **9**.



Diskussion

Das semicyclische Thioacetal **4** stellt einen C₄-Synthesebaustein mit zwei maskierten Funktionalitäten, einer Carbonyl- und einer Thiolgruppe, dar. Um es präparativ nutzen zu können, sollten drei Voraussetzungen erfüllt sein:

Es muß deprotoniert werden können, und das gebildete Carbanion **5** muß stabil, aber auch reaktiv gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen sein. Dies haben wir durch die vorliegende Untersuchung gezeigt^[11].

Die Thioacetalgruppe muß nach der Umsetzung gespalten werden. — Auch dies ist nach unseren vorläufigen Ergebnissen^[3,4,12], über die wir gesondert berichten werden, möglich, und zwar ohne Anwendung von Quecksilberverbindungen. Der Alkohol **7e** eliminiert z.B. bereits bei der Chromatographie an (saurem) Kieselgel Methanthiol unter Bildung des Allylalkohols **10**^[4].

Die C,C-Verknüpfung des Elektrophils mit **5** sollte diastereoselektiv erfolgen. Dies haben wir in einigen Fällen beobachtet. Eine Verbesserung der Selektivität wollen wir durch Ummetallierung von **5**, Einführung anderer exocyclischer S-Alkylreste und vor allem Verwendung von Thiolan-1-oxid anstatt **4** erreichen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. A. B. dankt der *Friedrich-Ebert-Stiftung* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop; Siedepunkte: beim Destillieren ermittelt. — IR: Perkin-Elmer 297, 399, 1720X. — ¹H-NMR: Bruker WP 80, WM 250, WH 270, WM 400 (CDCl₃, interner Standard TMS). — ¹³C-NMR: Bruker WM 250, WH 270, WM 400 (CDCl₃, interner Standard TMS, Zuordnung mittels der DEPT-Methode). — MS: Varian MAT CH 7 und VG-Analytik 70–250 S. — SC = Säulenchromatographie.

2-(Methylthio)thiolan (4)

a) In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr werden 11.9 g (0.04 mol) Diphenylethylsäure-2-thiolanylester (**2**)^[8] und 0.2 g (1.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 180 ml wasserfreiem CCl₄ gelöst. Bei –20°C werden 9.6 g (12.0 ml, 0.2 mol) Methanthiol einkondensiert. Nach Entfernen des Kühlbads wird 24 h bei ca. 10°C (Rückfluß des Mercaptans am Intensivkühler) gerührt. Man versetzt mit 8 g Na₂CO₃, rührt 30 min, filtriert die angefallenen Salze ab und versetzt das Filtrat mit 200 ml Diethylether. Die Lösung wird je zweimal mit ges. Na₂CO₃- und NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch SC an SiO₂ (Laufmittel CCl₄/CHCl₃ 5:1). Ausb. 5.1 g (95%) farblose Flüssigkeit. — IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in Übereinstimmung mit Lit.^[7].

b) In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichter werden 17.6 g (0.2 mol) Thiolan in 400 ml wasserfreiem CCl₄ gelöst und innerhalb 50 min tropfenweise bei –10°C mit einer Lösung von 27.0 g (0.2 mol) SO₂Cl₂ in 200 ml wasserfreiem CCl₄ versetzt. Nach 30 min. Rühren bei 0°C erwärmt man auf Raumtemp., versetzt mit 20.2 g (0.2 mol) Triethylamin, kühlt erneut auf –15°C und filtriert das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Schlenk-Fritte ab. Die erhaltene Lösung von 2-Chlorthiolan (**1**) tropft man bei –20°C innerhalb von 90 min zu einer Lösung von 30.4 g (0.3 mol) Triethylamin und 35 g (0.75 mol) Methanthiol in 300 ml wasserfreiem CCl₄. Nach Entfernen des Kühlbads rührt man 24 h unter Rückfluß des Mercaptans (Intensivkühler), versetzt mit 28 g Na₂CO₃, wäscht die Lösung je zweimal mit ges. Na₂CO₃- und NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und dampft ein. Der Rückstand wird i. Vak. über eine Kolonne fraktioniert. Man trennt bei 37–40°C/13 Torr einen gelben Vorlauf (Oxi-

dationsprodukte des Methanthiols) ab und erhält bei 85–87°C/12 Torr 10.0 g (37%) schwach verunreinigtes (DC), gelbliches **4**. Durch SC an SiO₂ (Laufmittel CCl₄/CHCl₃ 1:1) erhält man 8.2 g (31%) Reinprodukt. — IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren übereinstimmend mit nach a) dargestelltem **4**.

c) 7.05 g (0.08 mol) Thiolan werden bei 0°C 2 h mit 11.35 g (0.085 mol) NCS in 200 ml wasserfreiem CCl₄ gerührt. Nach Filtrieren wird die Lösung unter N₂ bei 0°C mit 6.47 g (0.085 mol) Thioharnstoff, gelöst in 150 ml wasserfreiem Aceton, versetzt. Das auskristallisierte *S*-(2-Thiolanyl)isothiuroniumchlorid (**3**) wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Es wird ohne weitere Reinigung zu **4** umgesetzt. Ausb. 9.2 g (58%), Schmp. 146–147°C (EtOH/Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3392 cm^{–1}, 3274, 3181, 1615, 1474, 1418, 1087, 731. — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.0–2.1 (m, 1H, CH₂), 2.1–2.3 (m, 3H, CH₂), 2.8–2.9 (m, 1H, CH₂), 2.97–3.07 (m, 1H, CH₂), 5.30 (t, *J* = 4.5, 1H, 2-H), 7.2 (m, 4H, NH₂).

Unter Eiskühlung und heftigem Rühren werden 2.0 g (0.01 mol) **3**, gelöst in 30 ml Wasser, zu einer Mischung aus 0.23 g (0.001 mol) Benzyltriethylammonium-bromid und 1.56 g (0.69 ml, 0.011 mol) Iodmethan in 100 ml CH₂Cl₂ und 80 ml 18proz. wäßriger NaOH (0.33 mol) gegeben. Nach 2 h bei 0°C erwärmt man auf 20°C, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige zweimal mit je 100 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen erhält man 0.42 g (37%) **4**, das wie unter a) durch SC gereinigt wird.

2-Alkyl-2-(methylthio)thiolane **6**. — *Allgemeine Vorschrift*: 0.40 g (3.0 mmol) **4** werden unter N₂ und Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml trockenem THF gelöst. Die Lösung wird auf –35°C gekühlt. Mit einer Mikroliterspritze werden im N₂-Gegenstrom 2.2 ml 1.5 M Butyllithiumlösung in Hexan (3.3 mmol) hinzugegeben, und es wird bis zur vollständigen Lithiierung 3–4 h bei –25 bis –35°C gerührt. Dabei färbt sich die Lösung hellgelb. Anschließend werden mit einer Mikroliterspritze im N₂-Gegenstrom bei –40°C 3.15 mmol der entsprechenden frisch destillierten Halogenverbindung (s. Formelschema) zutropft. Die Lösung trübt sich (Lithiumhalogenid-Abscheidung) und entfärbt sich schlagartig. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 20°C erwärmt und in 100 ml Wasser gegeben. Man extrahiert zweimal mit CHCl₃, wäscht den Extrakt mit Wasser und verd. KOH, trocknet mit K₂CO₃ und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Produkte werden durch SC an SiO₂ mit Hexan/Toluol/CH₂Cl₂ (10:10:1) als Laufmittel, wenn nicht anders angegeben, als farblose Öle erhalten.

2-Methyl-2-(methylthio)thiolan (**6a**): Ausb. 0.42 g (95%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{–1}, 2859, 1439, 1372, 1236, 1059, 943, 757. — ¹H-NMR (270 MHz): δ = 1.77 (s, 3H, CH₃), 1.85–2.00 (m, 1H, CH₂), 2.15 (s, 3H, SCH₃), 2.15–2.40 (m, 3H), 3.00–3.05 (t, *J* = 6.4, 2H, SCH₂). — ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 14.5 (SCH₃), 29.7 (CH₂), 30.6 (CH₃), 33.9 (CH₂), 44.5 (CH₂), 64.8 (C_{quart.}).

C₆H₁₂S₂ (148.3) Ber. C 48.60 H 8.16 S 43.25
Gef. C 48.40 H 8.13 S 43.15

2-Ethyl-2-(methylthio)thiolan (**6b**): Ausb. 0.45 g (91%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{–1}, 2859, 1439, 1376, 1260, 1135, 873. — ¹H-NMR (270 MHz): δ = 1.09 (t, *J* = 7.3, 3H, CH₃), 1.80–1.90 (m, 1H, CH₂), 1.96 (q, *J* = 7.3, 2H, CH₂), 2.05 (s, 3H, SCH₃), 2.10–2.23 (m, 2H, CH₂), 2.25–2.40 (m, 1H, CH₂), 2.90–3.05 (m, 2H, SCH₂). — ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 11.0 (CH₃), 14.1 (SCH₃), 29.4 (CH₂), 32.9 (CH₂), 34.2 (CH₂), 42.4 (CH₂), 70.6 (C_{quart.}).

C₇H₁₄S₂ (162.3) Ber. C 51.80 H 8.69 S 39.51
Gef. C 51.83 H 8.82 S 39.43

2-Isopropyl-2-(methylthio)thiolan (**6c**): Ausb. 0.38 g (73%). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm^{–1}, 1438, 1382, 1261, 1027, 947, 822. — ¹H-

NMR (270 MHz): $\delta = 1.09$ (d, 3H, CH₃), 1.12 (d, 3H, CH₃), 1.95–2.21 (m, 4H, CH₂), 2.14 (s, 3H, SCH₃), 2.21–2.39 (m, 1H, CH), 2.80–3.05 (m, 2H, SCH₂). — ¹³C-NMR (68 MHz): $\delta = 14.7$ (SCH₃), 19.7 (CH₃), 19.9 (CH₃), 30.1 (CH₂), 38.4 (CH), 40.8 (CH₂), 76.1 (C_{quart.}).

C₈H₁₆S₂ (176.3) Ber. C 54.49 H 9.14 S 36.37
Gef. C 54.58 H 9.22 S 36.48

2-*sek*-Butyl-2-(methylthio)thiolan (6d): Ausb. 0.15 g (27%) Diastereomergemisch, Reinigung durch SC an SiO₂ mit CCl₄/CHCl₃ (5:1) als Laufmittel. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2962$ cm⁻¹, 2873, 1438, 1378, 1260, 1020, 948, 876, 787. — ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 0.94$ (m, 3H, CH₃), 1.10 (d, 3H, CH₃), 1.27 (m, 2H, CH₂), 1.69–2.40 (m, 5H), 2.11 (s, 3H, SCH₃), 2.93 (m, 2H); das zweite Diastereomer weist ein SCH₃-Singulett gleicher Intensität bei $\delta = 2.13$ auf. — ¹³C-NMR (63 MHz): $\delta = 12.92$, 12.94, 14.71, 14.85 (je CH₃), 15.95 (2 C, SCH₃), 26.52, 27.16 (je CH₂), 30.01 (2 C, CH₂), 33.16, 33.20, 40.64, 41.25 (je CH₂), 45.21, 46.66 (je CH), 69.89, 76.29 (je C_{quart.}). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 [M⁺] (0.9), 145 (5), 144 [M⁺ – CH₂S] (10), 143 [M⁺ – SCH₃] (100), 142 [M⁺ – CH₃SH] (19), 133 [M⁺ – C₄H₉] (12), 127 [M⁺ – CH₃SH – CH₃] (18), 115 (6), 114 (19), 113 (19), 87 (63). C₉H₁₈S₂ (190.4) Ber. C 56.78 H 9.53 S 33.69
Gef. C 57.57 H 9.71 S 32.67^[13]

2-Allyl-2-(methylthio)thiolan (6f): Ausb. 0.13 g (27%, isoliert durch SC an SiO₂ mit CCl₄; ¹H-NMR-spektroskopisch: 51%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3075$ cm⁻¹, 3007, 2915, 2858, 1639 (C=O), 1438, 1378. — ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.95$ (m, 1H, 3-H), 2.10 (s, 3H, SCH₃), 2.15 (m, 2H, 4-H), 2.30 (m, 1H, 3-H), 2.66 (ddt, ²J_{AB} = 14.5, ³J_{AX} = 7, ⁴J_{AY} = ⁴J_{AZ} = 1.2, 1H, 1'-H_A), 2.77 (ddt, ²J_{AB} = 14.5, ³J_{BX} = 7, ⁴J_{BY} = ⁴J_{BZ} = 1.2, 1H, 1'-H_B), 2.94 (m, 2H, SCH₂), 5.11–5.16 (m, ²J_{YZ} = 2.4, ³J_{YX} = 17, ³J_{XZ} = 10.1, ⁴J = 1.2, 2H, C=CH₂), 5.94 (m, ³J_{AX} = ³J_{BX} = 7, ³J_{XY} = 17, ³J_{XZ} = 10.1, 1H, CH)^[14]. — ¹³C-NMR (63 MHz): $\delta = 14.17$ (SCH₃), 29.48, 33.44, 42.04, 45.90 (je CH₂), 68.5 (C_{quart.}), 117.68 (CH₂), 134.83 (CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 174 [M⁺] (5), 132 [M⁺ – C₃H₆] (16), 128 [M⁺ – CH₂S] (8), 127 [M⁺ – CH₃S] (100), 126 [M⁺ – CH₃SH] (5), 87 (6), 86 (5), 85 (24).

2-Benzyl-2-(methylthio)thiolan (6g): Ausb. 0.54 g (80%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3028$ cm⁻¹, 2914, 2858, 1603, 1495, 1453, 1304, 1262, 950. — ¹H-NMR (270 MHz): $\delta = 1.95$ –2.05 (m, 3H), 2.08 (s, 3H, SCH₃), 2.20–2.33 (m, 1H), 2.82–3.04 (m, 2H, SCH₂), 3.21 (s, 1H, PhCH₂), 3.25 (s, 1H, PhCH₂), 7.20–7.37 (m, 5H, ArH). — ¹³C-NMR (68 MHz): $\delta = 14.4$ (SCH₃), 29.1, 33.3, 42.0, 47.7 (je CH₂), 69.9 (C_{quart.}), 126.6, 127.7, 130.7 (je CH), 137.4 (C_{quart.}).

C₁₂H₁₆S₂ (224.4) Ber. C 64.23 H 7.19 S 28.58
Gef. C 64.45 H 7.23 S 28.50

Carbinole 7 und Allylalkohole 8. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine wie bei der Alkylierung erhaltene Lösung von 3 mmol **5** wird bei –70°C im N₂-Gegenstrom mit Hilfe einer Mikroliterspritze tropfenweise mit der frisch destillierten Carbonylverbindung versetzt (sofortige Entfärbung). Nach 12–15stdg. Stehenlassen bei –25°C wird wie oben beschrieben mit Wasser aufgearbeitet, und die Produkte werden gereinigt.

2-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)-2-(methylthio)thiolan (7a): Aus 0.23 g (3.2 mmol) Isobutyraldehyd. Ausb. 0.59 g (95%); Trennung der Diastereomeren durch SC an SiO₂, Laufmittel CCl₄/Ethylacetat (20:1). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3450$ cm⁻¹ (OH), 2960, 1460, 1430, 1380, 1240, 1100, 950. — ¹H-NMR (270 MHz): Diastereomer I: $\delta = 0.90$ (d, $J = 6.7$, 3H, CH₃), 1.05 (d, $J = 6.7$, 3H, CH₃), 2.11 (s, 3H, SCH₃), 2.14–2.43 (m, 6H, CH, CH₂, OH), 2.83–3.02 (m, 2H, SCH₂), 3.60 (dd, ³J = 10.3/1.2, 1H, 1'-H); Diastereomer II: $\delta = 0.96$ (d, $J = 6.7$, 3H, CH₃), 1.08 (d, $J = 6.7$, 3H, CH₃), 1.97–2.09

(m, 1H, CH), 2.18 (s, 3H, SCH₃), 2.20–2.40 (m, 4H, CH₂), 2.72 (s, 1H, OH), 2.92–3.00 (s, 2H, SCH₂), 3.60 (d, $J = 10.3$, 1H, 1'-H). — ¹³C-NMR (63 MHz): Diastereomer I: $\delta = 13.9$ (SCH₃), 16.5, 22.9 (je CH₃), 2.96 (CH), 30.8, 33.0, 38.1 (je CH₂), 77.5 (C_{quart.}), 78.4 (CH); Diastereomer II: $\delta = 14.2$ (SCH₃), 15.3, 21.8 (je CH₃), 28.5 (CH₂), 29.7 (CH), 34.0, 40.8 (je CH₂), 74.0 (C_{quart.}), 78.0 (CH).

C₉H₁₈OS₂ (206.4) Ber. C 52.38 H 8.79 S 31.08
Gef. C 52.02 H 8.56 S 31.16

2-(α -Hydroxybenzyl)-2-(methylthio)thiolan (7b): Aus 0.33 g (3.1 mmol) Benzaldehyd. Ausb. 0.69 g (95%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3400$ cm⁻¹ (OH), 3030, 2940, 1600, 1490, 1450, 1190, 750, 700. — ¹H-NMR (400 MHz): Diastereomer I (93%): $\delta = 1.93$ –2.04 (m, 2H, CH₂), 2.00 (s, 3H, SCH₃), 2.10–2.26 (m, 2H, CH₂), 2.79–2.86 (m, 1H, H_a von CH₂), 2.93–2.98 (m, 1H, H_e von CH₂), 3.41 (d, 1H, $J = 3$ Hz, OH), 4.84 (d, 1H, $J = 3$ Hz, CHOH), 7.27–7.34 (m, 3H, ArH), 7.47–7.52 (m, 2H, ArH); Diastereomer II (7%): $\delta = 2.03$ (s, 3H, SCH₃), 3.37 (d, 1H, $J = 6$ Hz, OH), 4.78 (d, 1H, $J = 6$ Hz, CHOH), übrige Signale in den Multipletts von I verborgen. — ¹³C-NMR (100 MHz): Diastereomer I: $\delta = 14.71$ (SCH₃), 29.68, 33.32, 38.05 (je CH₂), 76.48 (C_{quart.}), 76.87 (CHOH), 127.55, 127.90, 128.37 (je CH_{ar}), 139.84 (C_{quart.}); Diastereomer II: $\delta = 14.20$ (SCH₃), 29.80, 33.69, 38.82 (je CH₂), 76.20 (C_{quart.}), 77.86 (CHOH), 127.41, 128.03, 128.10 (je CH_{ar}), 139.80 (C_{quart.}).

C₁₂H₁₆OS₂ (240.4) Ber. C 59.96 H 6.71 S 26.68
Gef. C 60.40 H 6.81 S 26.11

2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-2-(methylthio)thiolan (7c): Aus 0.14 g (3.1 mmol) Aceton. Ausb. 0.34 g (59%). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3490$ cm⁻¹ (OH), 2982, 1440, 1366, 1337, 1161, 1128, 931. — ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 1.38$ (s, 3H, CH₃), 1.40 (s, 3H, CH₃), 1.98–2.10 (m, 1H, CH₂), 2.15–2.30 (m, 2H, CH₂), 2.28 (s, 3H, SCH₃), 2.38–2.55 (m, 1H, CH₂), 2.90–3.04 (m, 2H, SCH₂), 3.40 (s, 1H, OH). — ¹³C-NMR (63 MHz): $\delta = 16.6$ (SCH₃), 24.8, 29.3 (je CH₃), 31.4, 34.4, 39.4 (je CH₂), 76.4 (C–OH), 81.4 (C_{quart.}).

C₈H₁₆OS₂ (192.3) Ber. C 49.96 H 8.38 S 33.34
Gef. C 49.95 H 8.42 S 33.45

2-(1-Hydroxycyclohexyl)-2-(methylthio)thiolan (7d): Aus 0.30 g (3.06 mmol) Cyclohexanon. Ausb. 0.37 g (52%), farblose Kristalle, Schmp. 50°C (nach SC an SiO₂, Laufmittel CHCl₃). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3486$ cm⁻¹ (OH), 2932, 2857, 1440, 1375, 1351, 1261, 1133, 972. — ¹H-NMR (250 MHz): $\delta = 1.68$ (m, 10H, CH₂), 1.99 (m, 1H, 3-H), 2.21 (m, 2H, 4-H), 2.27 (s, 3H, SCH₃), 2.41 (s, 1H, OH), 2.44 (m, 1H, 3-H), 2.93 (m, 2H, 5-H). — ¹³C-NMR (63 MHz): $\delta = 16.81$ (SCH₃), 21.98, 22.30, 25.58, 31.09, 31.98, 34.02, 35.75, 38.82 (je CH₂), 77.18, 82.33 (je C_{quart.}). — MS (70 eV): m/z (%) = 232 [M⁺], (0.2), 186 [M⁺ – CH₂S] (7), 185 [M⁺ – SCH₃] (61), 184 [M⁺ – CH₃SH] (10), 167 (12), 151 (12), 135 (13), 134 (73), 133 (100), 119 (50).

C₁₁H₂₀OS₂ (232.4) Ber. C 56.85 H 8.67
Gef. C 57.88 H 8.80^[13]

2-(1-Hydroxy-1,2,2-trimethylpropyl)-2-(methylthio)thiolan (7e)^[13]: Aus 0.31 g (3.1 mmol) Pinacol. Ausb. 0.13 g (21%) isolierte Gesamtmenge der Diastereomeren; getrennt durch SC an neutralem Al₂O₃, Aktivitätsstufe I, mit CCl₄ als Laufmittel; NMR-spektroskopisch bestimmte Ausb. 75%. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3475$ cm⁻¹ (OH), 2960, 2573, 1440, 1396, 1372, 1264, 1112, 1029. — ¹H-NMR (250 MHz): Diastereomer I: $\delta = 1.18$ (s, 9H, *t*Bu), 1.42 (s, 3H, CH₃), 2.18 (m, 3H, 3-, 4-H), 2.32 (s, 3H, SCH₃), 2.66 (m, 1H, 3-H), 2.85 (m, 2H, 5-H), 2.98 (s, 1H, OH); Diastereomer II: $\delta = 1.17$ (s, 9H, *t*Bu), 1.34 (d, ⁴J = 1, 3H, CH₃), 2.26 (m, 4H, 3-, 4-H), 2.22 (s, 3H, SCH₃), 2.88 (m, 2H, 5-H), 3.01 (q, ⁴J = 1, 1H, OH). — ¹³C-NMR (63 MHz): Diastereomer I: $\delta = 17.53$ (SCH₃), 26.91 (CH₃), 29.21 [C(CH₃)₃], 32.35, 32.64, (je CH₂), 40.23 [C(CH₃)₃], 41.91 (CH₂),

81.33, 85.24 (je C_{quart}); Diastereomer II: $\delta = 17.72$ (SCH_3), 21.23 (CH_3), 28.18 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 28.54, 34.35 (je CH_2), 41.17 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.23 (CH_2), 80.50, 80.61 (je C_{quart}).

2-(1-Hydroxy-1-phenylethyl)-2-(methylthio)thiolan (7f): Aus 0.37 g (3.1 mmol) Acetophenon. Ausb. 0.34 g (44%) nach SC an SiO_2 mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1) als Laufmittel als Diastereomerenmisch. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3060, 2950, 2860, 1620, 1490, 1340, 1180, 1060, 900, 860, 700. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): $\delta = 1.63\text{--}1.73$ (m, 1H, CH_2), 1.80 (s, 3H, CH_3), 1.84 (s, 3H, SCH_3), 2.11–2.25 (m, 2H, CH_2), 2.43–2.57 (m, 1H, CH_2), 2.95–3.05 (m, 2H, SCH_2), 3.49 (s, 1H, OH), 7.22–7.30 (m, 3H, ArH), 7.65–7.72 (m, 2H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz): $\delta = 16.2$ (SCH_3), 28.1 (CH_3), 30.3, 34.2, 39.5 (je CH_2), 78.6 (C–OH), 81.5 (C– SCH_3), 127.0, 127.2 (CH), 143.6 (C_{quart}).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (254.4) Ber. C 61.37 H 7.13 S 25.21

Gef. C 61.90 H 7.08 S 25.08

2-(1-Hydroxy-2-propenyl)-2-(methylthio)thiolan (8a): Aus 0.17 g (3.1 mmol) Acrolein. Ausb. 0.32 g (55%) Diastereomerenmisch^[15] nach SC an SiO_2 mit CCl_4 /Ethylacetat (10:1) als Laufmittel. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2932, 1389, 1256, 1097. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.97\text{--}2.13$ (m, 2H, CH_2), 2.16 (s, 3H, SCH_3), 2.18–2.31 (m, 2H, CH_2), 2.86–3.02 (m, 3H, CH_2 , OH), 4.22 (d, $J = 4$, 1H, CH), 5.28 (dm, $J = 9$, 1H, CH), 5.43 (dd, $J = 18/1$, 1H, CH), 6.02–6.20 (m, 1H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): Diastereomer I: $\delta = 14.15$ (SCH_3), 30.10, 33.70, 38.70 (je CH_2), 74.51 (C_{quart}), 75.60 (CHOH), 117.22 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.30 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); Diastereomer II: $\delta = 14.48$ (SCH_3), 30.24, 33.70, 38.87 (je CH_2), 75.22 (C_{quart}), 76.08 (CHOH), 117.92 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.82 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 [M^+] (5), 143 [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$] (18), 135 (8), 134 (7), 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$] (100), 115 (5), 91 (8), 85 (17).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}_2$ (190.3) Ber. C 50.48 H 7.41 S 33.70

Gef. C 49.72 H 7.79 S 32.30

2-[1-Hydroxy-(E)-2-butenyl]-2-(methylthio)thiolan (8b): Aus 0.22 g (3.1 mmol) Crotonaldehyd. Ausb. 0.61 g (78%) nach SC an SiO_2 mit CCl_4 /Ethylacetat (10:1) als Laufmittel als nicht trennbares Diastereomerenmisch (vgl. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2920, 1670 (C=C), 1435, 1375, 1150, 1075, 1050, 960. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.75$ (d, $J = 6.1$, 3H, CH_3), 1.95–2.35 (m, 4H, CH_2), 2.14 (s, 3H, SCH_3), 2.84–3.00 (m, 3H, SCH_2 , OH), 4.10–4.20 (m, 1H, CHOH), 5.61–5.90 (m, 2H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 14.0/14.2$ (CH_3), 17.6 (SCH_3), 29.8/30.0 (CH_2), 33.3/33.5 (CH_2), 38.5/38.8 (CH_2), 74.7/75.3 (C_{quart}), 76.0/76.1 (CHOH), 128.5/129.0 (CH), 129.4/129.9 (CH).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}_2$ (204.4) Ber. C 52.90 H 7.89 S 31.38

Gef. C 52.96 H 7.88 S 31.39

2-[1-Hydroxy-3-phenyl-(E)-2-propenyl]-2-(methylthio)thiolan (8c): Ausb. 0.41 g (3.1 mmol) Zimtaldehyd: Ausb. 0.35 g (44%) nach SC an SiO_2 mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1) als Laufmittel und Entfernen des unumgesetzten Zimtaldehyds i. Vak. (10^{-4} Torr) als nicht trennbares Diastereomerenmisch (vgl. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3452 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3025, 2930, 1599 (C=O), 1560, 1495, 1439, 1380, 1261, 1071, 1029, 969, 751, 695. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 2.00\text{--}2.33$ (m, 4H, CH_2), 2.16 (s, 3H, SCH_3), 2.79–3.14 (m, 3H, SCH_2 , OH), 4.38 (dd, 1H, $J = 5.6/0.7$, CHOH), 6.39–6.50 (zwei dt, 1H, $J = 5.6/15.6$, CH), 6.68–6.73 (d, 1H, $J = 15.6$, CH), 7.13–7.33 (m, 3H, ArH), 7.37–7.55 (m, 2H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): $\delta = 14.3/14.6$ (CH_3), 30.1/30.3 (CH_2), 33.7/33.8 (CH_2), 38.9/39.0 (CH_2), 75.79 (C_{quart}), 75.82/76.1 (CHOH), 125.2/125.7 (CH), 126.6/127.4 (CH), 127.8/128.3 (CH), 129.0/129.6 (CH), 132.7/134.4 (CH), 136.6/136.7 (C_{quart}).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (266.4) Ber. C 63.11 H 6.81 S 24.07

Gef. C 62.99 H 6.83 S 24.00

2-(1-Hydroxy-1-methyl-2-propenyl)-2-(methylthio)thiolan (8d)^[13]: Aus 0.27 g (0.23 ml, 3.9 mmol) Butenon. Ausb. 0.18 g (22%). Aus dem Diastereomerenmisch konnte das Diastereomer I durch zweifache SC an SiO_2 (Laufmittel 1: CHCl_3 ; Laufmittel 2: $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 1:1) rein abgetrennt werden. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3479 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3089, 2931, 1438, 1368, 1263, 1061, 1019, 997, 751, 690. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): Diastereomer I: $\delta = 1.47$ (s, 3H, CH_3), 1.93 (m, 1H, 3-H), 2.18 (m, 2H, 4-H), 2.25 (s, 3H, SCH_3), 2.38 (m, 1H, 3-H), 2.96 (m, 3H, 5-H, OH), 5.16 (dd, 1H, $J = 10.8/1.6$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.41 (dd, 1H, $J = 17.2/1.6$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.16 (dd, 1H, $J = 17.2/10.8$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); Diastereomer II: $\delta = 1.46$ (s, 3H, CH_3), 2.05 (m, 1H, 3-H), 2.20 (m, 2H, 4-H), 2.24 (s, 3H, SCH_3), 2.37 (m, 1H, 3-H), 2.95 (m, 2H, 5-H), 2.99 (s, 1H, OH), 5.12 (dd, 1H, $J = 10.8/1.3$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.34 (dd, 1H, $J = 17.2/1.3$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.27 (dd, 1H, $J = 17.2/10.8$, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): Diastereomer I: $\delta = 14.02$ (CH_3), 16.46 (SCH_3), 31.11, 34.68, 39.61 (je CH_2), 78.09, 80.09 (je C_{quart}), 114.27 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 140.98 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); Diastereomer II: $\delta = 16.46$ (SCH_3), 16.86 (CH_3), 31.04, 34.28, 39.34 (je CH_2), 77.93, 80.20 (je C_{quart}), 113.53 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 143.01 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 [M^+] (5), 157 [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$] (6.5), 156 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SH}$] (3), 135 (8.5), 134 (7), 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{OH}$] (100), 115 (14.5), 85 (17).

2-(1-Hydroxy-2-cyclohexen-1-yl)-2-(methylthio)thiolan (8e): Aus 0.29 g (0.29 ml, 3.0 mmol) 2-Cyclohexen-1-on. Ausb. 0.42 g (61%) Diastereomerenmisch als gelbes Öl, aus dem durch SC an SiO_2 (Laufmittel CHCl_3) Diastereomer I rein, Diastereomer II als Gemisch mit 17% I-Gehalt erhalten wurde. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3465 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 3018, 2962, 1438, 1353, 1263, 1172, 1089, 977, 755. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): Diastereomer I: $\delta = 1.78$ (m, 3H, CH_2), 2.00 (m, 3H, CH_2), 2.16 (m, 3H, 3-, 4-H), 2.25 (s, 3H, SCH_3), 2.48 (m, 1H, 3-H), 2.88 (s, 1H, OH), 2.96 (m, 2H, 5-H), 5.63 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHCOH}$), 5.92 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHCOH}$); Diastereomer II: $\delta = 1.62\text{--}2.21$ (m, 9H, CH_2 , 3-, 4-H), 2.23 (s, 3H, SCH_3), 2.33 (m, 1H, 3-H), 2.45 (s, 1H, OH), 2.95 (m, 2H, 5-H), 5.87 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHCOH}$), 6.03 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CHCOH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): Diastereomer I: $\delta = 16.03$ (SCH_3), 19.25, 24.96, 30.96, 31.22, 34.41, 38.72 (je CH_2), 74.56, 80.79 (je C_{quart}), 131.30, 131.74 (je CH); Diastereomer II: $\delta = 16.52$ (SCH_3), 18.77, 25.31, 31.01, 33.98, 34.37, 38.53 (je CH_2), 75.18, 80.48 (je C_{quart}), 128.81, 133.54 (je CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 [M^+] (0.1), 183 [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$] (8), 182 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SH}$] (2), 135 (10), 134 (9), 133 [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8\text{OH}$] (100), 97 (11), 85 (11).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (230.4) Ber. C 57.35 H 7.87 S 27.83

Gef. C 58.03 H 7.98 S 26.61^[13]

2-Benzoyl-2-(methylthio)thiolan (9): Eine Lösung von 0.40 g (3.0 mmol) **4** in 30 ml wasserfreiem THF wurde im N_2 -Gegenstrom bei -45°C unter Rühren mit 2.3 ml Butyllithiumlösung in Hexan (3.45 mmol) versetzt. Nach 3 h bei -30 bis -40°C wurde auf -75°C abgekühlt und mit einer Mikroliterspritze tropfenweise mit 0.32 g (3.1 mmol) frisch destilliertem Benzonitril versetzt. Die orangefarbige Lösung wurde 1 h bei -75°C und dann 45 min ohne Kühlung gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit Ether extrahiert, die organische Phase mit 10proz. KOH gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Das zurückbleibende orange Öl wurde 45 min mit 40 ml verd. HCl auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das ausgeschiedene Öl in Diethylether aufgenommen, die Lösung mit NaHCO_3 - und NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde durch SC an SiO_2 (Laufmittel Toluol/ CCl_4 1:1) gereinigt. Ausb. 0.45 g (63%) farblose Nadeln, Schmp. 51°C (Toluol/Hexan 1:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2933 \text{ cm}^{-1}$, 2859, 1667 (C=O), 1597, 1446, 1247, 1121, 1021, 886, 808, 735. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): $\delta = 1.97$ (s, 3H, SCH_3), 2.08–2.22 (m, 1H, CH_2), 2.28–2.45 (m, 2H, CH_2), 2.49–2.66 (m,

1 H, CH₂), 2.90–3.12 (m, 2 H, SCH₂), 7.56–7.66 (m, 3 H, ArH), 8.21–8.30 (m, 2 H, ArH). — ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 15.8 (SCH₃), 28.4, 34.7, 39.4 (je CH₂), 70.0 (C_{quart.}), 127.9, 129.9, 132.8 (je CH), 135.1 (C_{quart.}), 194.1 (C=O).

C₁₂H₁₄OS₂ (238.4) Ber. C 60.47 H 5.92 S 26.90

Gef. C 60.60 H 6.03 S 26.72

2-(1-Hydroxy-1,2,2-trimethylpropyl)-2-thiolen (10): Eine Lösung von 0.20 g (0.85 mmol) 7e (Diastereomergemisch) und 50 mg (0.05 mol) p-Toluolsulfonsäure in 10 ml CCl₄ wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit CH₂Cl₂ wurde mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt. Ausb. 91 mg (58%) zersetzliches, farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3482 cm⁻¹, 2980, 2957, 2877, 1480, 1395, 1371, 1225, 1114, 1013, 908, 758. — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.01 (s, 9 H, tBu), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.74 (s, 1 H, OH), 2.77 (dt, 2 H, J = 8.4/2.8, 4-H), 3.18 (t, 2 H, J = 8.4, 5-H), 5.46 (t, 1 H, J = 2.8, 3-H). — ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 25.04 (CH₃), 25.88 [C(CH₃)₃], 33.48, 35.87 (je CH₂), 37.97 [C(CH₃)₃], 78.47 (COH), 118.47 (CH), 149.81 (C_{quart.}). — MS (70 eV): m/z (%) = 186 [M⁺] (21), 184 (9), 169 [M⁺ – OH] (8), 130 (35), 129 [M⁺ – C₄H₉] (100), 128 (12), 127 (41), 111 (13), 102 (17), 101 (22), 87 (17), 85 (19).

Verbindung 10 (übereinstimmende IR- und NMR-Spektren) entsteht auch durch Rühren (70 h) von 7e mit SiO₂ in CHCl₃. Ausb. 60%.

[1] 1. Mitteilung: J. Voss, A. Böge, J.-S. Brunck, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1991**, 59, 145–148.

[2] In Teilen vorgetragen auf dem XIV. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Lodz, Polen, **1990**.

[3] A. Böge, Dissertation, Universität Hamburg, **1990**.

[4] J.-S. Brunck, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1990**.

[5] [5a] E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1134, 1135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 1075, 1077. — [5b] D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17–36. — [5c] B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357–402.

[6] P. T. Bulman Page, M. S. van Niel, J. C. Prodger, *Tetrahedron* **1989**, 45, 7643–7677; D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1363–1409, besonders S. 1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1320–1267.

[7] A. Böge, J. Voß, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1733–1737.

[8] C. G. Kruse, E. K. Poels, F. L. Jonkers, A. van der Gen, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3548–3553.

[9] H.-J. Gais, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 201–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 196–197.

[10] Ein zufälliges Zusammenfallen aller NMR-Signale von möglicherweise vorhandenen zwei diastereomeren 7f erscheint uns aufgrund der Befunde an den anderen Verbindungen wenig wahrscheinlich.

[11] Die homologen Verbindungen 2-(Methylthio)thian und 2-(Methylthio)thiepan zeigen gleiches Verhalten^[1–3].

[12] C. Birk, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1991**.

[13] 6d, 6f, 7d, 7e, 8d und 8e eliminieren leicht CH₃SH und geben daher keine korrekten Elementaranalysen.

[14] Kopplungskonstanten durch Spektrensimulation (Programm PANIC, Bruker) bestimmt.

[15] Die ¹³C-NMR-Signale der beiden Diastereomeren zeigen nach SC ein Intensitätsverhältnis von ca. 2:1; d.h. es tritt Anreicherung eines Diastereomers ein.

[485/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 22342-03-6 / 2: 66675-01-2 / 3·HCl: 61477-22-3 / 4: 127064-51-1 / 6a: 140696-68-0 / 6b: 140696-69-1 / 6c: 140696-70-4 / 6d (Isomer 1): 140696-71-5 / 6d (Isomer 2): 140696-72-6 / 6f: 140696-73-7 / 6g: 140696-74-8 / 7a (Isomer 1): 140696-75-9 / 7a (Isomer 2): 140696-76-0 / 7b: (Isomer 1): 140696-77-1 / 7b (Isomer 2): 140696-78-2 / 7c: 140696-79-3 / 7d: 140696-80-6 / 7e (Isomer 1): 140696-81-7 / 7e (Isomer 2): 140696-82-8 / 7f (Isomer 1): 140696-83-9 / 1f (Isomer 2): 140696-84-0 / 8a (Isomer 1): 140696-85-1 / 8a (Isomer 2): 140696-86-2 / (E)-8b (Isomer 1): 140696-87-3 / (E)-8b (Isomer 2): 140696-88-4 / (E)-8c (Isomer 1): 140696-89-5 / (E)-8c (Isomer 2): 140696-90-8 / 8d (Isomer 1): 140696-91-9 / 8d (Isomer 2): 140696-92-0 / 8f (Isomer 1): 140696-93-1 / 8f (Isomer 2): 140696-94-2 / 9: 140696-95-3 / 10: 140696-96-4