

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN VON 2-TRIMETHYLSILYL-, -GERMYL-UND -STANNYL-1,3-DITHIANEN MIT SÄURECHLORIDEN

Peter Jutzi^a; Otto Lorey^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Am Hubland

To cite this Article Jutzi, Peter and Lorey, Otto(1979) 'REAKTIONEN VON 2-TRIMETHYLSILYL-, -GERMYL-UND -STANNYL-1,3-DITHIANEN MIT SÄURECHLORIDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 2, 203 — 209

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077468

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077468>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN VON 2-TRIMETHYLSILYL-, -GERMYL- UND -STANNYL-1,3-DITHIANEN MIT SÄURECHLORIDEN

PETER JUTZI und OTTO LOREY

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg D-8700 Würzburg, Am Hubland

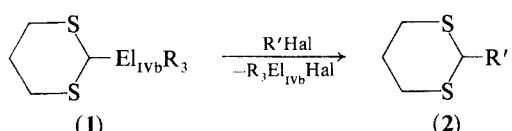
(Received November 10, 1978)

The title compounds (**1a–c**) and (**15a–c**) are synthesized from dithianyllithium compounds and the corresponding element chlorides. They react with acid chlorides either with ring opening to the *S,S'*-diacyl-1,3-dimercaptopropanes (**3**), (**4**) and (**14**) or in a simple substitution reaction to give the 2-acyl-1,3-dithianes (**5–13**). The influence of different factors on the reaction pathway is described.

Die Titelverbindungen (**1a–c**) und (**15a–c**) werden aus Dithianyllithium-Verbindungen und entsprechenden Elementchloriden dargestellt. Sie reagieren mit Säurechloriden entweder unter Ringöffnung zu den *S,S'*-Diacyl-1,3-dimercapto-propanen (**3**), (**4**) und (**14**) oder in einer einfachen Substitutionsreaktion zu den 2-Acy1-1,3-dithianen (**5–13**). Der Einfluß verschiedener Faktoren auf den Reaktionsverlauf wird beschrieben.

In 2-Stellung substituierte 1,2-Dithiane (**2**) spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle als Agentien zur indirekten nukleophilen Acylierung.¹ Sie sind bisher entweder durch Kondensation entsprechender Aldehyde bzw. *O*-Acetate mit 1,3-Dimercaptopropanen^{2,3} oder durch Umsetzung von Dithianyllithium-Verbindungen mit Substraten R'Hal⁴ dargestellt worden.

In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob anstelle von Dithianyllithium-Verbindungen auch IVb-Element-substituierte Dithiane (**1**) zur Übertragung des Dithianylrestes eingesetzt werden können:



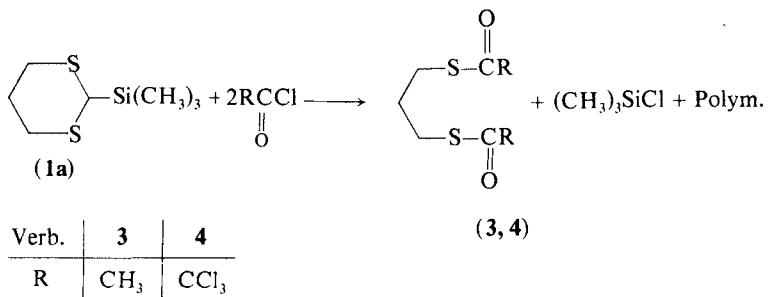
Dieses Verfahren hätte den großen Vorteil, daß auch solche Substrate R'Hal verwendet werden könnten, die mit Dithianyllithium-Verbindungen störende Nebenreaktionen eingehen. Dies ist beispielsweise bei Einsatz von Säurechloriden der Fall.

Wir haben die Reaktionen von IVb-Element-substituierten Dithianen mit verschiedenen Säurechloriden näher untersucht. Im folgenden beschreiben wir unsere Ergebnisse.

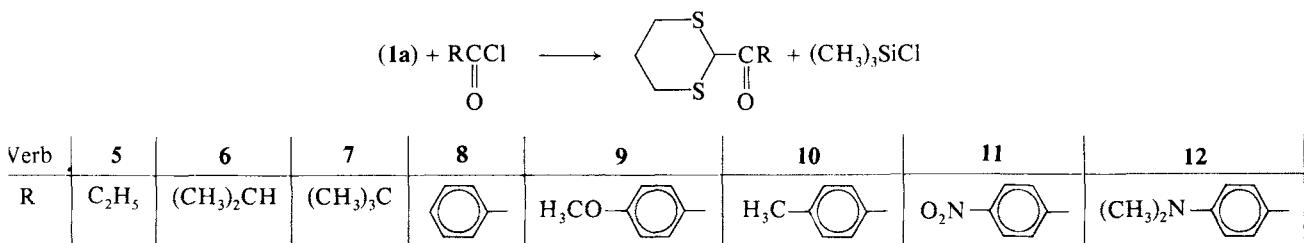
REAKTIONEN DES 2-TRIMETHYLSILYL-1,3-DITHIANS (**1a**)

Im Unterschied zu Thiazolyl- und Imidazolylsilanen⁵ reagiert (**1a**) bei Raumtemperatur noch nicht mit aliphatischen und aromatischen Säurechloriden. Erst nach längerem Erwärmen erfolgt eine Umsetzung, die in zwei verschiedene Richtungen laufen kann.

So reagiert (**1a**) mit Acetylchlorid unter Öffnung des Dithianringes, wobei neben Trimethylchlorsilan und polymeren, nicht identifizierbaren Produkten in guten Ausbeuten das *S,S'*-Diacetyl-1,3-dimercaptopropan (**3**) entsteht. Ein analoger Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von (**1a**) mit Trichloracetylchlorid beobachtet. Das *S,S'*-Bis(trichloracetyl)-1,3-dimercaptopropan (**4**) konnte zwar nicht in reiner Form isoliert, jedoch spektroskopisch nachgewiesen werden.



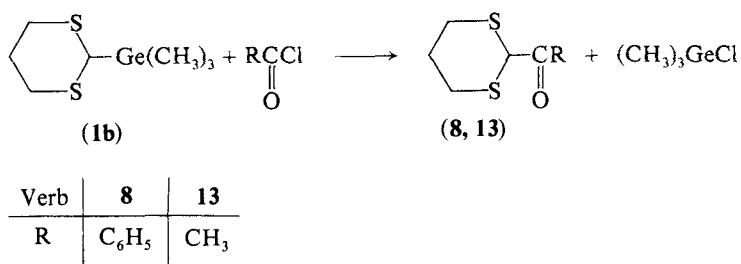
Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von (**1a**) mit Propionylchlorid, 2-Methylpropionylchlorid, Pivaloylchlorid, Benzoylchlorid, *p*-Methoxibenzoylchlorid, *p*-Methylbenzoylchlorid, *p*-Nitrobenzoylchlorid und *p*-Dimethylaminobenzoylchlorid. Auch hier sind höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten erforderlich, in allen Fällen bleibt jedoch der Dithianring intakt; es entstehen in guten Ausbeuten die gewünschten 2-Acyl-1,3-dithiane (**5–12**):



Im Falle der Reaktion von (**1a**) mit *p*-Dimethylaminobenzoylchlorid erhielten wir zwar die quantitative Menge an Trimethylchlorsilan, die Verb. (**12**) konnte allerdings nicht in reiner Form isoliert werden.

REAKTIONEN DES 2-TRIMETHYLGERMYL-1,3-DITHIANS (**1b**)

Zum Reaktivitätsvergleich wurde die Germaniumverbindung (**1b**) mit zwei Säurechloriden umgesetzt, die mit der Siliciumverbindung (**1a**) unterschiedlich reagiert haben, nämlich Acetylchlorid und Benzoylchlorid. Hier zeigte sich, daß bei (**1b**) nicht nur mit Benzoylchlorid, sondern auch mit Acetylchlorid die gewünschten 2-Acyl-1,3-dithiane (**8**) bzw. (**13**) entstehen:

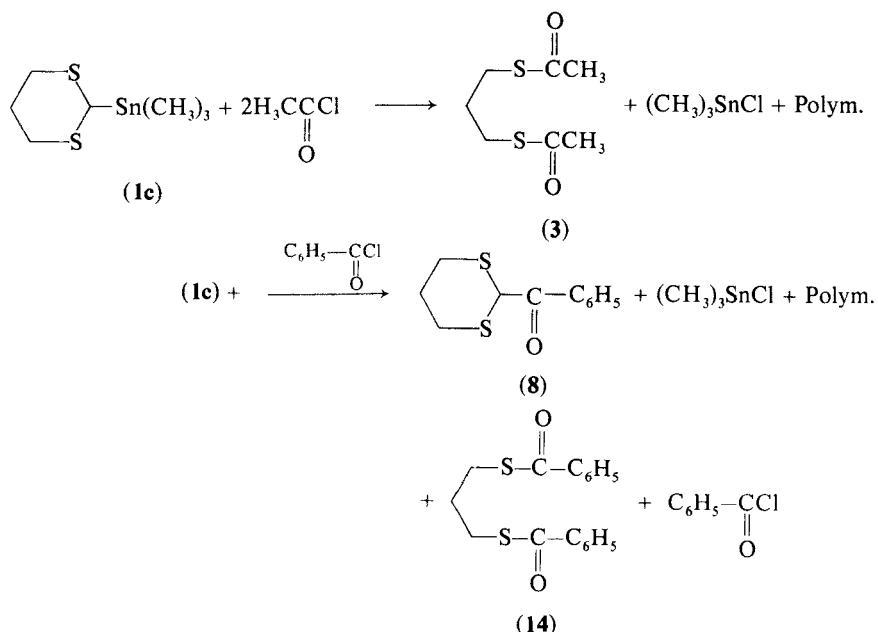


Zur Synthese des Ketons (**13**) nach diesem Verfahren ist man somit auf den Einsatz der Germaniumverbindung (**1b**) angewiesen. Die Verbindungen (**8**) und (**13**) sind bereits auf anderem Wege dargestellt worden.^{7,9}

REAKTIONEN DES 2-TRIMETHYLSTANNYL-1,3-DITHIANS (**1c**)

Zu wiederum etwas anderen Resultaten führen die Umsetzungen mit der Zinnverbindung (**1c**). Wie erwartet erfolgt bereits bei vergleichsweise mildereren Bedingungen eine Reaktion mit den ausgewählten, repräsentativen

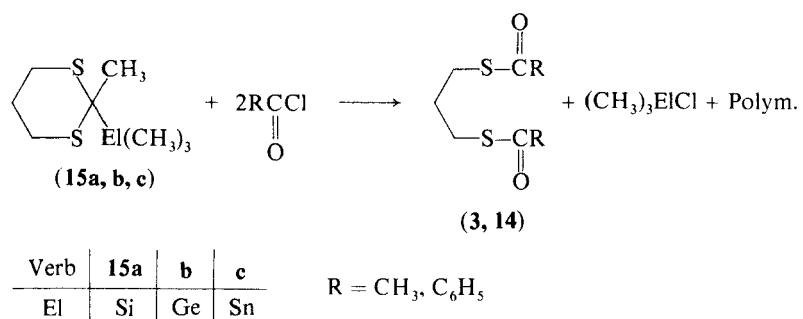
Säurechloriden. Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid beobachtet man wie im Falle der Siliciumverbindung (**1a**) eine Spaltung des Dithians-Ringsystems zum Thioester (**3**) und zu nicht identifizierbaren Polymeren. Bei der Reaktion mit Benzoylchlorid tritt zum Teil die gewünschte Substitution, zum Teil aber auch Spaltung des Dithianrings ein. Als Reaktionsprodukte konnten wir neben Trimethylchlorstannan und Polymeren das Keton (**8**) und das *S,S'*-Dibenzoyl-1,3-dimercaptopropan (**14**) sowie nicht umgesetztes Benzoylchlorid isolieren:



Die Produktverteilung (**8/14**) wird durch eine Änderung der Stöchiometrie nur unwesentlich beeinflußt.

REAKTIONEN DER 2-METHYL-2-TRIMETHYLSILYL-, -GERMYL- UND -STANNYL-1,3-DITHIANE (**15a, b, c**)

Ganz drastisch verändert sich das Reaktionsverhalten, wenn man zu den Dithianderivaten (**15a**), (**15b**) und (**15c**) übergeht, die statt eines Wasser stoffs eine Methylgruppe am C2-Atom des Ringsystems tragen. Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid beobachteten wir in allen Fällen eine Öffnung des Dithianrings, wobei die bekannten Thioester (**3**) und (**14**) entstehen:

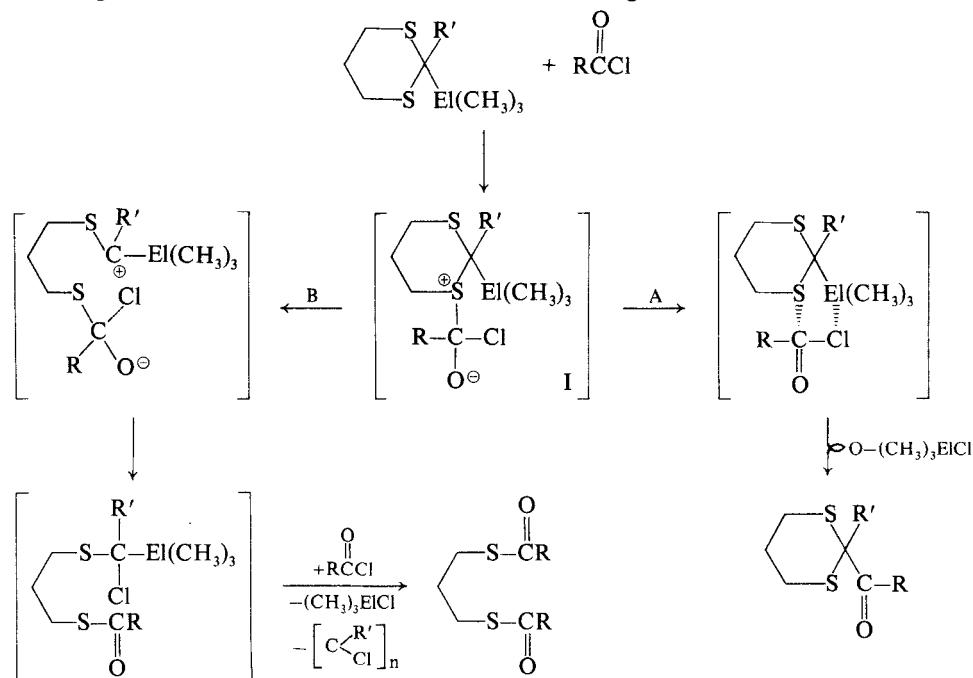


Damit wird offensichtlich, daß die gewünschten Substitutionsreaktionen nur dann ablaufen, wenn der Dithianring am C2-Atom nicht weiter substituiert ist. Orientierende Untersuchungen an Dithiansystemen, die am C2-Atom einen Phenyl-oder einen weiteren Trimethylsilylliganden tragen, bestätigen diesen Befund.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Für die von uns untersuchten Umsetzungen der 2-Trimethylsilyl-, germyl- und -stannylyl-1,3-dithiane mit Säurechloriden schlagen wir die in Schema 1 formulierte Reaktionsfolge vor:

SCHEMA 1



In einer Lewis-Säure-Lewis-Base Wechselwirkung greift das Carbonyl-C-Atom des Säurechlorids ein Schwefelatom des substituierten 1,3-Dithians unter Ausbildung der hypothetischen Zwischenstufe I an. Diese kann nun über den Weg A oder B zu den entsprechenden Endprodukten abreagieren. Produktbestimmend sind dabei sowohl die Natur des angreifenden Säurechlorids als auch die carbeniumionenstabilisierende Wirkung der Liganden am C2-Atom.

Hat der Rest R des Säurechlorids eine stark elektronenschiebende Wirkung, so wird in I der δ⁺-Charakter am Schwefelatom verringert und die Nukleophilie des am Element (Si, Ge, Sn) angreifenden Chloratoms erhöht. Zur Bestätigung dessen reagiert (**1a**) mit Acetyl- bzw. Trichloracetylchlorid—schwacher +I-Effekt bzw. -I-Effekt des Restes R—unter Ringöffnung nach Weg B, wohingegen (**1a**) mit allen anderen von uns getesteten aliphatischen und aromatischen Säurechloriden—starker +I-Effekt bzw. +M-Effekt des Restes R—unter Substitution durch den Acylrest nach Weg A reagiert.

Stabilisieren die Liganden am C2-Atom eine sich dort ausbildende positive Ladung, kommt es sehr leicht zur Spaltung der S-C(2)-Bindung und entsprechenden Folgereaktionen. Diese Vorstellungen werden durch die Reaktionen von (**1b**) und (**15b**) mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid sowie von (**1a**) und (**15a**) mit Benzoylchlorid belegt. So reagieren (**1a**) und (**1b**) zu den jeweiligen Acyldithianen, wohingegen (**15a**) und (**15b**) unter Spaltung des Dithianringes zu offenkettigen Thioestern führen. Im Falle von (**15a**) und (**15b**) wird also durch die C2-ständigen Methylgruppen eine positive Ladung am C2-Atom stabilisiert und somit eine Ringöffnung ermöglicht.

Die unterschiedlichen Reaktionen von (**1a**), (**1b**) und (**1c**) mit Acetylchlorid zeigen sehr deutlich, daß ein Trimethylgermylligand eine positive Ladung am C2-Atom weit weniger begünstigt als ein Trimethylsilyl- bzw. -stannylligand. Dies läßt sich mit der vergleichsweise höheren Elektronegativität des Germaniums erklären.

ZUR DARSTELLUNG DER 2-TRIMETHYLSILYL-, -GERMYL- UND -STANNYL-1,3-DITHIANE (**1a,b,c** und **15a,b,c**)

Die Verbindungen (**1a**) und (**15a**) sind bereits von E. J. Corey und Mitarbeitern dargestellt worden.⁶ Nach dem gleichen Verfahren haben wir die Verbindungen (**1b**), (**1c**), (**15b**) und (**15c**) synthetisiert. Bei der Darstellung

von (**1a**), (**1b**) und (**1c**) sind wir so vorgegangen, daß wir das Dithianyllithium zur vorgelegten Chlorverbindung gegeben haben. Dadurch werden Ummetallierungsreaktionen vermieden und bessere Ausbeuten erreicht (siehe auch Lit. 7).

EXPERIMENTALTEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, Daten können vom Autor angefordert werden. Massenspektren: Varian SM 1-BH. C,H-Werte: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts.

*2-Trimethylsilyl-1,3-dithian (**1a**), 2-Trimethylgermyl-1,3-dithian (**1b**) und 2-Trimethylstannyl-1,3-dithian (**1c**):*

Zu 5,43 g [50,0 mMol] Trimethylchlorsilan bzw. 7,65 g [50,0 mMol] Trimethylchlorgerman bzw. 9,96 g [50,0 mMol] Trimethylchlorstannan in jeweils 50 ml THF wird unter Rühren bei -40°C eine Lösung von 50,0 mMol 2-Lithium-1,3dithian^{3,4} in 150 ml THF zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 8 Stdn. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Verbindungen (**1a**), (**1b**) und (**1c**) durch Vakuumdestillation isoliert und durch Redestillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne gereinigt.

Verb. (**1a**): Kp. 70°C/1,0 Torr; Lit. 6 und 7: 54,5°C/0,17 Torr; Ausb. 9,1 g (95% Th.).

Verb. (**1b**): Kp. 99°C/3,0 Torr; Ausb. 11,0 g (93% Th.). C₇H₁₆GeS₂ (236,9), ber. C 35,48, H 6,80, gef. MS: *m/e* 238 (⁷⁴Ge), C 35,70, H 6,86; ¹H-NMR (in CCl₄ + C₆H₆): δGe(CH₃)₃ 0,41 ppm S [9], δCH₂ 1,78–2,25 ppm M [2], 2,44–3,12 ppm M [4], δCH 3,79 ppm S [1].

Verb. (**1c**): Kp. 75°C/0,1 Torr; Ausb. 13,7 g (97%). C₇H₁₆S₂Sn (283,0), ber. C 29,70, H 5,69, gef. MS: *m/e* 284 (¹²⁰Sn), C 30,12, H 5,76; ¹H-NMR (in C₆H₆): δSn(CH₃)₃ 0,39 ppm S [9], δCH₂ 1,44–2,16 ppm M [2], 2,23–3,10 ppm M [4], δCH 4,02 ppm S [1].

*2-Methyl-2-trimethylgermyl-1,3-dithian (**1b**) und 2-Methyl-2trimethylstannyl-1,3-dithian (**1c**):*

Zu einer Lösung von 50,0 mMol 2-Lithium-2-methyl-1,3-dithian^{3,4} in 150 ml THF werden unter Rühren bei -40°C 7,65 g [50,0 mMol] Trimethylchlorgerman bzw. 9,96 g [50,0 mMol] Trimethylchlorstannan in jeweils 50 ml THF zugetropft. Anschließend wird noch weitere 12 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Synthese von (**1a**, **b**, **c**).

Verb. (**1b**): Kp. 95°C/2 Torr; Ausb. 10,8 g (86% Th.). C₈H₁₈GeS₂ (250,9), ber. C 38,29, H 7,23, gef. MS: *m/e* 252 (⁷⁴Ge), C 38,56, H 7,46; ¹H-NMR (in C₆H₆): δGe(CH₃)₃ 0,52 ppm S [9], δCH₃ 2,02 ppm S [3], δCH₂ 1,41–2,49 ppm M [4], 2,72–3,25 ppm M [2].

Verb. (**1c**): Kp. 133°C/14 Torr; Ausb. 13,2 g (89% Th.). C₈H₁₈S₂Sn (297,0), ber. C 32,34, H 6,10, gef. MS: *m/e* 297 (¹²⁰Sn), C 32,62, H 6,18; ¹H-NMR (in CH₂Cl₂): δSn(CH₃)₃ 0,43 ppm S [9], δCH₃ 2,2 ppm S [3], δCH₂ 2,25–2,45 ppm M [4], 2,50–2,70 ppm M [2].

*S,S'-Diacetyl-1,3-dimercaptopropan (**3**)*

1) aus Verb. (**1a**): 5,77 g [30,0 mMol] (**1a**) und 4,70 g [60,0 mMol] Acetylchlorid werden in 15 ml Acetonitril 3 Tage lang auf 85°C erwärmt. Danach wird das Solvens entfernt. Durch Vakuumdestillation erhält man (**3**) als wasserklare Flüssigkeit. Kp. 79°C/0,01 Torr, Lit.⁸ 104–105°C/1 Torr; Ausb. 3,8 g (66% Th.).

2) aus Verb. (**1c**): Zu 8,49 g [30,0 mMol] (**1c**) werden unter Rühren 4,70 g [60,0 mMol] Acetylchlorid gegeben. Schon nach kurzer Zeit tritt eine exotherme Reaktion bei gleichzeitigem Farbwechsel des Reaktionsgemisches von farblos nach schwarz ein. Nach 10 stg. Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Vakuumdestillation des schwarzen, viskosen Rückstandes wird Verb. (**3**) erhalten. Kp. 129°C/8 Torr; Ausb. 2,9 g (50% Th.).

Analytische und spektroskopische Daten entsprechen den Literaturwerten.⁸

*2-Propionyl-1,3-dithian (**5**), 2-(2-Methylpropionyl)-1,3-dithian (**6**), 2-Pivaloyl-1,3-dithian (**7**), 2-Benzoyl-1,3-dithian (**8**), 2-(*p*-Methoxibenzoyl)-1,3-dithian (**9**), 2-(*p*-Methylbenzoyl)-1,3-dithian (**10**) und 2-(*p*-Nitrobenzoyl)-1,3-dithian (**11**):*

Allgemeine Vorschrift: Stöchiometrische Mengen von (**1a**) und dem entsprechenden Säurechlorid werden für längere Zeit bei höheren Temperaturen umgesetzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum werden die Dithianylketone (**5–11**) durch fraktionierte Vakuumdestillation oder durch fraktionierte Kristallisation erhalten.

Ansätze, analytische Daten und Aufarbeitungsmethoden für die Verb. (**5–11**):

Verb. (**5**): 5,77 g [30,0 mMol] (**1a**), 4,16 g [30,0 mMol] Propionylchlorid; 4 d Rückfluß, Destillation über Spaltrohrkolonne, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Kp. 137°C/9 Torr, Ausb. 3,5 g (66% Th.). C₇H₁₂OS₂ (176,3), ber. C 47,69, H 6,86, gef. MS: *m/e* 176, gef. C 48,01, H 6,74; ¹H-NMR (in C₆H₆): δCH₃ 1,06 ppm T [3], δCH₂ 2,42 ppm Q [2], δCH₂ (Dithian) 1,52–2,19 ppm M [4], 2,76–3,46 ppm M [2], δCH 3,96 ppm S [1].

Verb. (6): 3,84 g [20,0 mMol] (**1a**), 2,13 g [20,0 mMol] 2-Methylpropionylchlorid; 6 d bei 85°C, Destillation über Spaltrohrkolonne, farblose Kristalle. Fp. 52–53°C, Kp. 108°C/2 Torr, Ausb. 2,0 g (53% Th.). C₈H₁₄OS₂ (190,3), ber. C 50,48, H 7,41, gef. MS: *m/e* 190, gef. C 50,31, H 7,15; ¹H-NMR (in CCl₄ + C₆H₆): δCH₃ 1,15 ppm D [6], δCH₂ und δCH der CH(CH₃)₂-Gruppe: 1,72–3,60 ppm M [7], δCH (Dithian) 4,05 ppm S [1].

Verb. (7): 3,84 g [20,0 mMol] (**1a**), 2,41 g [20,0 mMol] Pivaloylchlorid; 6 d Rückfluß in 10 ml CH₃CN, Rückstand i.Vak. destillieren, erhaltenen Feststoff in CH₃CN lösen und mit Aktivkohle versetzen, Filtrat einengen, Rückstand aus H₃COH kristallisieren; farblose, glänzende Plättchen. Fp. 105°C, Ausb. 1,6 g (40% Th.). C₉H₁₆OS₂ (204,3), ber. C 52,89, H 7,89, gef. MS: *m/e* 204, gef. C 53,11, H 7,87; ¹H-NMR (in CCl₄ + C₆H₆): δC(CH₃)₃ 1,29 ppm S [9], δCH₂ 1,97–2,65 ppm M [4], 3,18–3,84 ppm M [2], δCH 4,35 ppm S [1].

Verb. (8): 5,77 g [30,0 mMol] (**1a**), 4,21 g [30,0 mMol] Benzoylchlorid, 2 d bei 70°C, Vak. Dest., Krist. aus Petrolether/CCl₄, Fp. 98–99°C (Lit. 7: 98,4–99,4°C); Ausb. 4,3 g (64% Th.). Analytische und spektroskopische Daten entsprechen den Literaturwerten⁷.

Verb. (9): 3,84 g [20,0 mMol] (**1a**), 3,41 g [20,0 mMol] *p*-Methoxybenzoylchlorid, 4 d bei 80°C, mehrmalige Krist. aus Methylcyclohexan. Fp. 81°C; Ausb. 3,4 g (67% Th.). C₁₂H₁₄O₂S₂ (254,4), ber. C 56,66, H 5,54, gef. MS: *m/e* 254, gef. C 56,91, H 5,57; ¹H-NMR (in CDCl₃ + TMS): δCH₂ 2,01–2,45 ppm M [2], 2,58–3,01 ppm M [2], 3,14–3,74 ppm M [2], δOCH₃ 3,96 ppm S [3], δCH (Dithian) 5,24 ppm S [1], δaromat. H 6,95 ppm D [2], 7,93 ppm D [2].

Verb. (10): 3,84 g [20,0 mMol] (**1a**), 3,09 g [20,0 mMol] *p*-Methylbenzoylchlorid, 4 d bei 80°C, perlmutterartige Plättchen durch Krist. aus H₃COH. Fp. 134°C; Ausb. 3,5 g (73% Th.). C₁₂H₁₄OS₂ (238,4), ber. C 60,46, H 5,92, gef. MS: *m/e* 238, gef. C 60,42, H 5,94. ¹H-NMR (in CDCl₃ + TMS): δCH₂ 1,96–3,02 ppm M [4], 3,22–3,78 ppm M [2], δCH₃ 2,54 ppm S [3], δCH (Dithian) 5,24 ppm S [1], δaromat. H 7,26 ppm D [2], 7,89 ppm D [2].

Verb. (11): 3,84 g [20,0 mMol] (**1a**), 3,71 g [20,0 mMol] *p*-Nitrobenzoylchlorid, 4 d bei 80°C, Rückstand in CCl₄ suspendieren, Niederschlag isolieren, gelbe Kristalle aus Methylcyclohexan. Fp. 117°C; Ausb. 3,9 g (74% Th.). C₁₁H₁₁NO₃S₂ (269,3), ber. C 49,05, H 4,11, N 5,20, gef. MS: *m/e* 269, gef. C 49,32, H 4,05, N 5,23. ¹H-NMR (in CDCl₃ + TMS): δCH₂ 2,01–3,73 ppm M [6], δCH (Dithian) 5,19 ppm S [1], δaromat. H 7,94–8,43 ppm M [4].

2-Benzoyl-1,3-dithian (**8**) aus (**1b**)

4,73 g [20,0 mMol] (**1b**) und 5,62 g [20,0 mMol] Benzoylchlorid werden 48 h auf ca. 80°C erwärmt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile i.Vak. abgezogen. Das aus dem hochviskosen Rückstand durch Dest. bei 0,01 Torr gewonnene Rohprodukt wird aus H₃COH umkristallisiert, wobei man (**8**) in Form perlmutterartiger Plättchen erhält. Fp. 98–99°C; Ausb. 2,9 g (65% Th.). Analytische und spektroskopische Daten entsprechen den Literaturwerten⁷.

2-Acetyl-1,3-dithian (**13**):

4,73 g [20,0 mMol] (**1b**) und 3,13 g [20,0 mMol] Acetylchlorid werden 18 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen und über eine Spaltrohrkolonne redestilliert. Kp. 121°C/8 Torr; Ausb. 2,5 g (78% Th.). C₆H₁₀OS₂ (162,3), ber. C 44,41, H 6,21, gef. MS: *m/e* 162, gef. C 44,13, H 6,21. ¹H-NMR (in Benzol): δCH₂ 1,51–2,52 ppm M [4], 2,74–3,46 ppm M [2], δCH₃ 2,09 ppm S [3], δCH (Dithian) 3,94 ppm S [1], Lit. 9: 4,05 ppm.

Umsetzung von (**1c**) mit Benzoylchlorid:

8,49 g [30,0 mMol] (**1c**) und 8,43 g [60,0 mMol] Benzoylchlorid werden unter Rühren zusammengegeben. Nach ca. 1 Stde tritt eine exotherme Reaktion unter Dunkelfärbung des Gemisches ein. Die flüchtigen Bestandteile werden i.Vak. abgezogen, wobei man neben der quantitativen Menge an Trimethylchlorstannan ca. 15 mMol unumgesetztes Benzoylchlorid isoliert. Der hochviskose Rückstand wird mehrmals mit siedendem Methylcyclohexan behandelt. Im Tiefkühlschrank kristallisiert aus den vereinigten Methylcyclohexan-Lösungen das *S,S'*-Dibenzyl-1,3-dimercaptopropan (**14**) aus. Nach Abfiltrieren von (**14**) und Abziehen des Lösungsmittels erhält man Verb. (**8**) durch Krist. aus H₃COH.

Verb. (**14**): Fp. 55,5°C (Lit. 8: 55,2–56,3°C); Ausb. 2,4 g (26% Th.).

Verb. (**8**): Fp. 98–99°C (Lit. 7: 98,4–99,4°C); Ausb. 2,6 g (39% Th.).

Analytische und spektroskopische Daten entsprechen den Literaturwerten^{7,8}.

Umsetzung von (**15a**), (**15b**) und (**15c**) mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid zu (**3**) bzw. (**14**):

30,0 mMol (**15a**) (6,19 g), (**15b**) (7,52 g) bzw. (**15c**) (8,91 g) werden gemäß Tabelle I mit jeweils 60,0 mMol Acetylchlorid (4,70 g) bzw. Benzoylchlorid (8,43 g) umgesetzt. Nach Abtrennen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand i.Vak. destilliert. Die anfallenden Rohprodukte werden im Falle von (**3**) durch Vak.-Dest. über eine Spaltrohrkolonne bzw. im Falle von (**14**) durch Umkrist. aus Methanol bzw. Petrolether gereinigt. Verb. (**3**): Kp. 101°C/1,7 Torr; Verb. (**14**): Fp. 56°C. Analytische und spektroskopische Daten von (**3**) und (**14**) entsprechen den Literaturwerten⁸.

TABELLE I

Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Umsetzung von
(15a), **(15b)** bzw. **(15c)** mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid

Verb.	Produkt	Ausbeute G (% Th.)	Reaktionszeit (-temperatur)
(15a)	(3)	3,9 (67)	200 h (RT)
	(14)	5,7 (60)	24 h (~80°)
(15b)	(3)	4,2 (73)	4 d (Rückfl.)
	(14)	6,7 (71)	4 d (~80°C)
(15c)	(3)	4,5 (78)	200 h (RT)
	(14)	6,1 (64)	24 h (~80°C)

LITERATUR

1. O. W. Lever Jr., *Tetrahedron* **32**, 1943 (1976).
2. D. Seebach, N. R. Jones und E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **33**, 300 (1968).
3. D. Seebach, *Synthesis* 17 (1969).
4. E. J. Corey und D. Seebach, *Angew. Chem.* **77**, 1134 (1965).
5. P. Jutzi und H. J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **106**, 594 (1973).
6. E. J. Corey, D. Seebach und R. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 434 (1967).
7. D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973).
8. S. Mathias, *Quimica I* **75** (1942); *Chem. Abstr.* **40**, 2793 (1946).
9. R. J. Bryant und E. McDonald, *Tetrahedron Lett.* 3841 (1975).