

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>

### UNTERSUCHUNGEN IN DER ISOCHROMAN-UND ISOTHIOCHROMAN-REIHE XXII *SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AM ISOTHIOCHROMANYLANION*

Horst Böhme<sup>a</sup>; Paulus Nurganda Sutoyo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, Marburg/Lahn

**To cite this Article** Böhme, Horst and Sutoyo, Paulus Nurganda(1982) 'UNTERSUCHUNGEN IN DER ISOCHROMAN-UND ISOTHIOCHROMAN-REIHE XXII *SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AM ISOTHIOCHROMANYLANION*', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 2, 235 — 241

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648208081180

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081180>

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.

## UNTERSUCHUNGEN IN DER ISOCHROMAN- UND ISOTHIOCHROMAN-REIHE XXII SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AM ISOTHIOCHROMANYLANION

HORST BÖHME und PAULUS NURGANDA SUTOYO

*Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, Marbacher Weg 6,  
D 3550 Marburg/Lahn*

(Received February 17, 1982)

Studies in the Isochromane and Isothiochromane Series XXII: *Substitution Reactions of the Isothiochromanylanion*

Substitution reactions of the carbanion **2** generated from isothiochromane by means of *n*-butyllithium with alkyl or silyl halides are shown to provide 1-substituted isothiochromane derivatives of type **3a**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f**, as well as the dithiolate **4** with carbon disulfide which subsequently can be transformed with alkyl halides into ketene mercaptals of type **6a**, **6b**, **6g**. Reactions of **2** with aldehydes and ketones lead to secondary and tertiary alcohols **7a–7d**, respectively. Iodine oxidizes **2** to 1,1-bisothiochromane **10**. Separation of the secondary alcohols **7a** and **7b** into *erythro*- and *threo*-forms and of **10** into *racemic*- and *meso*-forms has been achieved by tlc-technique: their structures have been assigned by <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy.

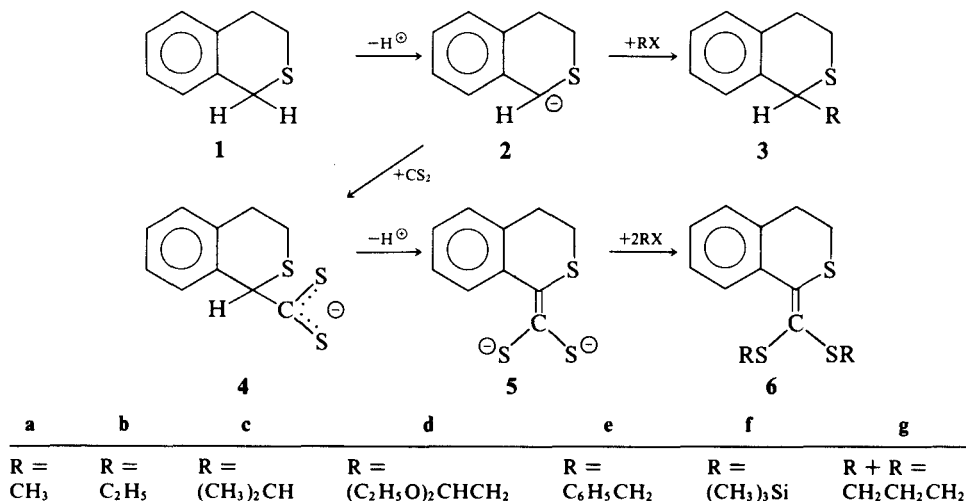
Das aus Isothiochroman (**1**) und *n*-Butyllithium entstehende Carbanion **2** reagiert mit Alkyl- oder Silylhalogeniden zu in 1-Stellung substituierten Isothiochroman-Derivaten wie **3a**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f** und mit Schwefelkohlenstoff zum Dithiolat **4**, aus dem durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden Ketenmercaptale wie **6a**, **6b**, **6g** gebildet werden. Isothiochromanylanionen (**2**) reagieren mit Aldehyden oder Ketonen zu sekundären oder tertiären Alkoholen **7a–7d** und werden durch Iod zu 1,1-Bisothiochroman (**10**) oxidiert. Durch präparative Schichtchromatographie werden die sekundären Alkohole **7a** und **7b** in *erythro*- und *threo*-Form getrennt sowie **10** in *meso*- und *racem*-Form. Die konfigurative Zuordnung gelingt in allen Fällen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Nachdem am Beispiel von 1-Cyan-isothiochroman die Möglichkeit der elektrophilen Substitution über das durch Einwirkung von Natriumamid, Natriumhydrid oder *n*-Butyllithium zugängliche Carbanion nachgewiesen war,<sup>1</sup> ließ sich auch zeigen, daß Isothiochroman (**1**) selbst durch *n*-Butyllithium metalliert wird, womit Substitutionsversuche über das gebildete Carbanion **2** nahegelegt wurden.

Unter Feuchtigkeitsausschluss ließen wir auf eine Lösung von Isothiochroman in Tetrahydrofuran (THF) bei –30°C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium einwirken und gaben zur dunkelroten Lösung des Carbanions **2** bei –78°C Alkylierungsmittel wie Methyl- oder Isopropyljodid, Benzylbromid, α-Brom-acetaldehyd-diethylacetal sowie Trimethylsilylchlorid. Die Aufarbeitung der deutlich aufgehellten Reaktionsansätze durch Zugabe von Wasser lieferte dann in meist ausgezeichneten Ausbeuten die Substitutionsprodukte **3a**, **3c**, **3d**, **3e** und **3f**.

Ließen wir auf Isothiochromanylanion (**2**) in THF Schwefelkohlenstoff bei –78°C einwirken, gaben nach einiger Zeit ein zweites Äquivalent *n*-Butyllithium hinzu, fügten zu dem gebildeten, nicht isolierten Dithiolatanion **5** zwei Äquivalente Alkylhalogenid und arbeiteten nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur auf, so waren Ketenmercaptale wie **6a**, **6b** oder **6g** zu isolieren. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Verbindungen fallen die Methylenprotonen am C-3 und C-4 des heterocyclischen Ringes, die bei den meisten Isothiochromanderivaten komplizierte Aufspal-

tungen zeigen, bemerkenswerterweise in einem nur schwach verbreiterten Singulett bei 3,0 ppm zusammen.

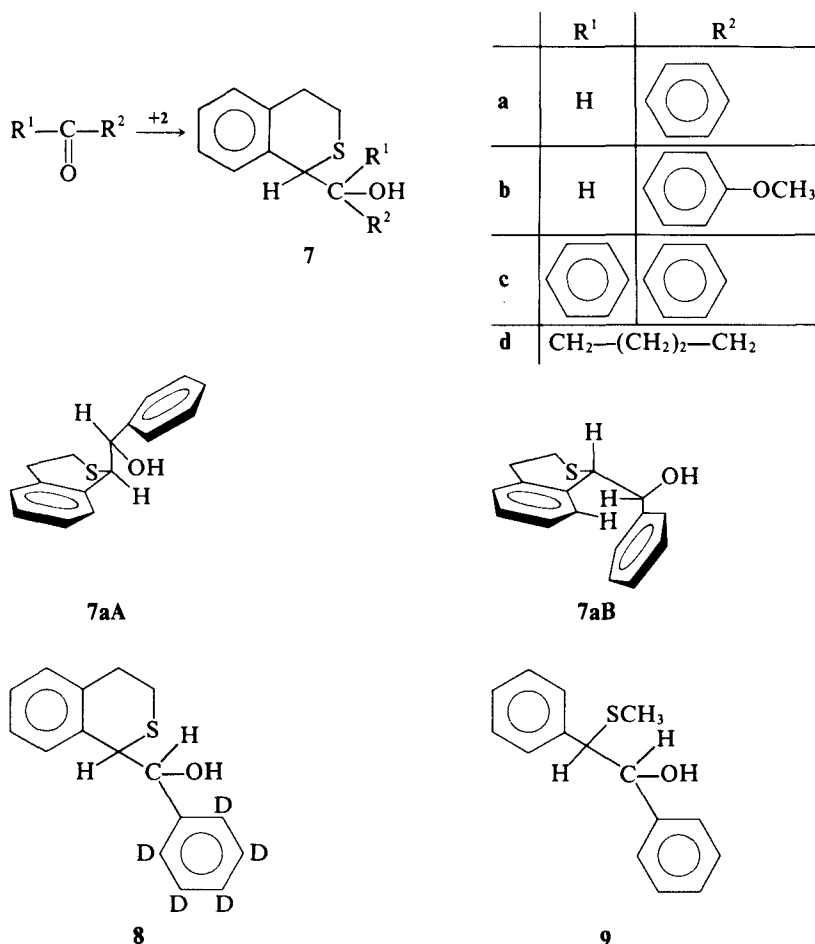


Carbonylverbindungen reagieren mit den Anionen **2** zu in 1-Stellung  $\alpha$ -hydroxyalkylierten Isothiochromanen **7**. In THF bei  $-78^\circ\text{C}$  verliefen die Umsetzungen mit Benzaldehyd oder Anisaldehyd schneller als mit Ketonen wie Cyclopentanon oder Benzophenon. Die mit den Aldehyden gebildeten sekundären Alkohole **7a** und **7b** waren durch präparative Schichtchromatographie in *erythro*- und *threo*-Form zu trennen. Das Benzaldehydderivat wurde in Form farbloser Kristalle **7aA** vom Schmp.  $56^\circ\text{C}$  und **7aB** vom Schmp.  $72^\circ\text{C}$  erhalten, deren konfigurate Zuordnung mittels ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gelang. Bei beiden Verbindungen erkennt man ähnliche Multipletts für die vier heterocyclischen Methylenprotonen, sowie AX-Systeme, die den exocyclischen Methinprotonen und den C-1-Protonen des Heterorings zuzuordnen sind. Das OH-Proton von **7aB** absorbiert als abgesetztes Singulett, während das von **7aA** innerhalb des Multipletts der heterocyclischen Methylenprotonen gefunden wird, wie durch Integration der Signale vor und nach Austausch mit Deuteriumoxid zu zeigen ist. Unterschiedlich und damit aufschlußreich sind jedoch die Signale der Aromatenprotonen. Beim Diastereomer **7aA** findet man für 9 Phenylprotonen ein Multiplett mit dem üblichen Aufspaltungsmuster bei 7.0–7.4 ppm. Das Isomer **7aB** zeigt hingegen neben einem Multiplett zwischen 6.6–7.3 ppm für 8 Aromatenprotonen ein Dublett bei 6.24 ppm, das dem Integral nach einem Proton der beiden Aromatenringe entspricht. Eine Modellbetrachtung lehrt nun, daß nur bei der *threo*-Form das C-8-Proton des Isothiochromans so stark dem zweiten Arylrest angenähert werden kann, daß es durch dessen Ringstromeffekt erhöht abgeschirmt wird. Somit dürfte **7aB** die *threo*-Form und **7aA** die *erythro*-Form sein.

Weitere Befunde bestätigten diese Zuordnung. Einmal war nachzuweisen, daß das hochfeldverschobene Dublett von **7aB** tatsächlich einem Proton des Isothiochromanringes zukommt. Wir synthetisierten aus Isothiochromanylanion (**2**) und  $[\text{D}_5]$  Benzaldehyd das deuterierte Derivat **8**, trennten dieses durch präparative Schichtchromatographie in die Diastereomere, von denen wieder nur eines das dem

C-8-Proton des Isothiochromanringes zugeordnete Dublett bei 6.24 ppm aufwies. Da ferner die Annäherung dieses Protons an den Arylsubstituenten nur möglich ist, weil bei **7aB** die freie Drehbarkeit um die C-1/C-8a-Achse durch den ankondensierten Benzolring aufgehoben ist, interessierte als Vergleichssubstanz 2-Methylthio-1,2-diphenylethanol (**9**), bei dem die Rotationsbarriere entfällt. Analog **7a** erhielten wir **9** als Diastereomergemisch, wenn Benzylmethylsulfid metalliert und anschließend mit Benzaldehyd umgesetzt wurde. In Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>2</sup> wiesen *threo*- und *erythro*-Form gewöhnliche, um 7.2 ppm zentrierte Multipletts für 10 Aromatenprotonen auf.

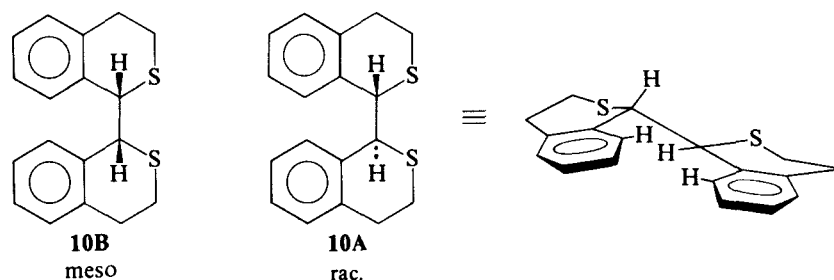
Ähnlich wie bei **7a** liegen die Verhältnisse auch bei **7b**, dem Umsetzungsprodukt von Anisaldehyd und Isothiochromanylanion. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dürfte dem Diastereomer vom Schmp. 66–68°C die *threo*-Form, dem vom Schmp. 83°C die *erythro*-Form zukommen.



Isothiochromanylanionen ließen sich ferner mit der äquimolaren Menge Iod zu einem Gemisch der diastereomeren 1,1-Biisothiochromane **10A** und **10B** vom Schmp. 86°C bzw. 172°C oxidieren. Auch hier gelang die Trennung durch präparative Schichtchromatographie und die konfigurative Zuordnung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Entscheidend sind wieder die unterschiedlichen Aufspaltungsmuster

der Aromatenprotonen. Das Spektrum von **10A** läßt für zwei von diesen ein auffällig hoch verschobenes Dublett bei 6.26 ppm gegenüber dem Multipllett der übrigen sechs Phenylprotonen bei 6.6–7.0 ppm erkennen. Die 8 Aromatenprotonen von **10B** kommen hingegen als Multipllett bei 6.6–7.1 ppm zur Resonanz. Modellbetrachtungen lehren, daß nur bei der *racem*-Form die C-8- und C-8'-Protonen so stark dem Aromatenring der zweiten Isothiochromaneinheit anzunähern sind, daß sie durch dessen Ringstromeffekt erhöht abgeschirmt werden können. Das bei 86°C schmelzende Diastereomer **10A** wäre danach die *racem*-Form.

Bestätigt wird diese Zuordnung durch eine  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Messung von **10A** in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenzes Tris-3'(2,2,2-tri-fluoro-1-hydroxyethyliden)-D-camphorato-europium(III),<sup>3</sup> das mit *racem*-Formen durch Komplexierung Diastereomere zu bilden vermag. In diesen sind Protonen in unmittelbarer Nähe des chiralen Zentrums nicht mehr magnetisch äquivalent, so daß mit einer Aufspaltung der Signale zu rechnen ist. In Übereinstimmung mit der getroffenen Zuordnung als *racem*-Form treten auf Zugabe des Verschiebungsreagenzes beim Isomer **10A** die Signale der C-1- und C-1'-Protonen verdoppelt auf,<sup>4</sup> während die Resonanzen des Isomers **10B** nicht beeinflußt werden, wie dieses für die *meso*-Form zu fordern ist.



## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss durch Argon ausgeführt.— $^1\text{H}$ -NMR: Geräte Varian T 60 (37°C) und Jeol JNM-FX 100 (22°C), TMS intern.—MS: Gerät Varian MAT 111 (80 eV).

### 1-Methyl-isothiochroman (**3a**)

Zu 4.5 g (30 mmol) Isothiochroman (**1**) in 100 ml THF wird bei –30°C die äquivalente Menge einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Man rührt 3 h bei –25––30°C nach, kühlt sodann auf –78°C ab, versetzt das gebildete Isothiochromanyl-lithium (**2**) tropfenweise mit 4.5 g (32 mmol) Methyljodid in 10 ml THF und rührt 2 h bei –70°C nach. Anschließend läßt man allmählich auf Raumtemp. kommen, gießt in 100 ml Eiswasser, neutralisiert, falls erforderlich, mit verd. Schwefelsäure und extrahiert mit Dichlormethan. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. eingengt und der Rückstand bei  $10^{-2}$  Torr aus einem Luftbad von 70°C destilliert.

Analog wurden die in 1-Stellung substituierten Isothiochromanderivate **3c**, **3e**, **3d** und **3f** dargestellt. Physikalische Eigenschaften, analytische Daten und Ausbeuten vgl. Tabelle I.

### 1-(Bis-methylthio-methylen)isothiochroman (**6a**)

Zu wie vorstehend beschrieben gewonnenen 30 mmol **2** in 100 ml THF werden bei –78°C 2.3 g (30 mmol) Schwefelkohlenstoff in 5 ml THF getropft. Man rührt bei gleicher Temp. 30 min nach, tropft sodann erneut die äquivalente Menge einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan hinzu, rührt wieder 30

min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nach und fügt 9.0 g (65 mmol) Methyljodid hinzu. Unter Rühren läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen, gießt das Gemisch in 150 ml Wasser, neutralisiert mit verd. Schwefelsäure und trennt die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der hinterbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Analog wurde das Ketenmercaptal **6b** gewonnen. Ausgehend von 1,3-Dibrompropan dargestelltes **6g** fiel als viskoses, gelbliches, weder kristallisierendes noch destillierbares Öl an, das durch Filtrieren über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Hexan (1:1) als Fließmittel gereinigt wurde. Physikalische Eigenschaften, analytische Daten und Ausbeuten vgl. Tabelle I.

#### *1-Isothiochromanyl-phenyl-methanol (7a)*

Analog **3a** durch Umsetzung von 30 mmol **2** in 100 ml THF mit 3.5 g (33 mmol) Benzaldehyd. Der nach dem Einengen hinterbleibende Rückstand von 5.5 g (72%) Diastereomergemisch wird schichtchromatographisch an Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> durch viermaliges Entwickeln mit Dichlormethan/Hexan (2:1) als Fließmittel getrennt.

Obere Zone: **threo**-Form **7aB**, Schmp.  $72^{\circ}\text{C}$ , Ausb.: 1.7 g (22%).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.6\text{--}3.2$  [m,  $(\text{CH}_2)_2$ ], 3.76 (bs, OH), 3.90 (d, C-1-H), 4.62 (d, CH), 6.24 (d, 1 arom. H), 6.6–7.3 (m, 8 arom. H).—MS (m/e): 256 ( $\text{M}^+$ , 1.3%), 149 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$  (256.4) Ber. C 74.96 H 6.29 S 12.51  
Gef. C 74.67 H 6.30 S 12.65

Untere Zone: **erythro**-Form **7aA**, Schmp.  $56^{\circ}\text{C}$ , Ausb.: 2.0 g (26%).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.4\text{--}3.1$  [m,  $(\text{CH}_2)_2 + \text{OH}$ ], 4.22 (d, C-1-H), 4.91 (d, CH), 7.0–7.4 (m, 9 arom. H).—MS (m/e): 256 ( $\text{M}^+$ , 2%), 149 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$  (256.4) Ber. C 74.96 H 6.29 S 12.51  
Gef. C 75.02 H 5.85 S 12.73

#### *1-Isothiochromanyl-(4-methoxy-phenyl)methanol (7b)*

Analog **7a** mit 4.5 g (33 mmol) Anisaldehyd. Ausb.: 6.1 g (65%) Diastereomergemisch.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (286.4) Ber. C 71.30 H 6.34 S 11.20  
Gef. C 71.32 H 6.31 S 11.41

Trennung analog **7a** mit Dichlormethan/Hexan (4:1):

Obere Zone: **threo**-Form, Schmp.  $66\text{--}68^{\circ}\text{C}$  (Ausb. 1.5 g (16%)).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.4\text{--}3.4$  [m,  $(\text{CH}_2)_2 + \text{OH}$ ], 3.77 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.89 (d, C-1-H), 4.54 (d, CH), 6.34 (d, 1 arom. H), 6.6–7.3 (m, 7 arom. H).

Untere Zone: **erythro**-Form, Schmp.  $83^{\circ}\text{C}$ , Ausb.: 1.8 g (19%).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.2\text{--}3.2$  [m,  $(\text{CH}_2)_2 + \text{OH}$ ], 3.72 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.12 (d, C-1-H), 4.78 (d, CH), 6.5–7.4 (m, 8 arom. H).

#### *Diphenyl-1-isothiochromanyl-methanol (7c)*

Analog **7a** mit 5.8 g (32 mmol) Benzophenon. Schmp.  $145^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol), Ausb.: 8.8 g (89%).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.5\text{--}3.2$  [m,  $(\text{CH}_2)_2$ ], 3.77 (bs, OH), 5.17 (s, CH), 5.9–7.7 (m, 14 arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{OS}$  (332.5) Ber. C 79.48 H 6.06 S 9.64  
Gef. C 79.24 H 6.10 S 9.81

#### *(1-Isothiochromanyl)-cyclopentanol-1 (7d)*

Analog **7a** mit 2.5 g (30 mmol) Cyclopentanon. Farbloses, bei  $10^{-2}$  Torr/Luftbad  $110\text{--}120^{\circ}\text{C}$  destillierendes Öl, Ausb.: 3.2 g (46%).— $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2\text{--}2.1$  [m,  $(\text{CH}_2)_4$ ], 2.25 (s, OH), 2.5–3.4 [m,  $(\text{CH}_2)_2$ ], 4.10 (s, CH), 6.9–7.3 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}$  (234.4) Ber. C 71.85 H 7.74 S 13.68  
Gef. C 72.03 H 7.41 S 13.39

TABELLE I  
Ausbeuten, Elementaranalysen und physikalische Eigenschaften der Substitutionsprodukte 3 und 6

	Summenformel (Molmasse)	Sdp. 10 <sup>-2</sup> Torr Luftbad °C/ Schmp. (aus)	% Ausbeute	Analyse			<sup>1</sup> H-NMR δ-Werte in CDCl <sub>3</sub>
				C	H	S	
<b>3a</b> 1-Methyl-isothiochroman	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S (164.3)	65–70	90	Ber. 73.12 Gef. 73.11	7.36 7.32	19.52	1.58 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.5–3.2 [m, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.94 (q, CH), 7.1 (mc, 4 aromat. H)
<b>3c</b> 1-Isopropyl-isothiochroman	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> S (192.3)	80–85	91	Ber. 74.94 Gef. 74.67	8.39 8.30	16.77 16.82	0.97, 1.03 (2 d, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.1 (mc, CH), 2.4–3.1 [m, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.65 (d, CH), 7.1 (mc, 4 aromat. H)
<b>3d</b> 2-(1-Isothiochromanyl) acetaldehyd-diethylacetal	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S (266.4)	98–105	85	Ber. 67.63 Gef. 67.64	8.32 7.94	12.14 12.42	1.20 (t, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.16 (mc, CH <sub>2</sub> ), 2.5–3.1 [m, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.2–4.1 (m, 2 OCH <sub>2</sub> + CH), 4.78 (t, CH), 7.1 (mc, 4 aromat. H)
<b>3e</b> 1-Benzylisothiochroman	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S (240.4)	110–115	90	Ber. 79.91 Gef. 80.00	6.71 6.76	13.34 13.09	2.5–3.5 (m, 3 CH <sub>2</sub> ), 3.9–4.2 (m, CH), 6.8–7.4 (m, 9 aromat. H)
<b>3f</b> 1-Trimethylsilyl- isothiochroman	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> SSi (222.4)	75–80	90	Ber. 64.80 Gef. 64.80	8.16 8.18	14.42 14.31	0.06, 0.12 (2 s, 3 CH <sub>3</sub> ), 2.5–3.2 [m, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 3.33 (s, CH), 6.8–7.2 (m, 4 aromat. H)
<b>6a</b> 1-(Bis-methylthio- methylen)isothiochroman	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub> (254.4)*	118 (Ethanol)	85	Ber. 56.65 Gef. 56.58	5.55 5.46	37.81 37.49	2.21, 2.41 (2 s, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.93 [s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 7.1–7.4 (m, 3 aromat. H), 7.6–7.8 (m, 1 aromat. H)
<b>6b</b> 1-(Bis-ethylthio- methylen)isothiochroman	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub> (282.5)**	114 (Ethanol)	70	Ber. 59.53 Gef. 59.76	6.42 6.46	34.05 33.84	1.15, 1.29 (2 t, 2 CH <sub>3</sub> ), 2.86 [s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.65, 2.88 (2 q, 2 CH <sub>3</sub> ), 7.0–7.4 (m, 3 aromat. H), 7.6–7.8 (m, 1 aromat. H)
<b>6g</b> 1-(1,3-Dithian-2- yliden)isothiochroman	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> S <sub>3</sub> (266.5)***		60	Ber. 58.68 Gef. 58.40	5.30 5.03	36.10 35.91	1.9–2.3 (m, CH <sub>2</sub> ), 2.91 [s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], 2.7–3.1 (m, 2 SCH <sub>2</sub> ), 7.0–7.6 (m, 4 aromat. H)

\* MS (80eV): m/e = 254 (M<sup>+</sup>, 45%), 192 (100%).\*\* MS (80eV): m/e = 282 (M<sup>+</sup>, 20%), 150 (100%).\*\*\* MS (80eV): m/e = 266 (M<sup>+</sup>, 95%), 192 (100%).

*1,1-Biisothiochroman (10)*

Analog **3a** durch Zugabe von 7.6 g (30 mmol) Iod in 50 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu 30 mmol **2** in THF. Die bei der Aufarbeitung durch Extraktion der wässrigen Phase erhaltene Dichlormethanolösung wird mit Thiosulfatlösung sowie Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingeeengt. Den öligen Rückstand trennt man schichtchromatographisch an Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> durch dreimaliges Entwickeln mit Dichlormethan/Hexan (1:1) als Fließmittel.

Als obere Zone erhält man mit 42% Ausbeute farblose Kristalle der *meso*-Form **10B** vom Schmp.  $172^{\circ}\text{C}$ .—<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>] Benzol):  $\delta$  = 2.2–2.7 (m, 4 CH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2 CH), 6.6–7.1 (m, 8 arom. H).—<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.3 (C<sub>4</sub> und C<sub>4'</sub>), 31.2 (C<sub>3</sub> und C<sub>3'</sub>), 49.5 (C<sub>1</sub> und C<sub>1'</sub>), 125.8, 127.0, 129.1, 129.5, 135.0, 137.8 (aromat. C).—MS (m/e, Felddesorptionsmethode): 298 (M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (298.5) Ber. C 72.44 H 6.08 S 21.49

Gef. C 72.20 H 5.74 S 21.54

Die untere Zone liefert mit 30% Ausbeute farblose Kristalle der *racem*-Form **10A** vom Schmp.  $86^{\circ}\text{C}$ .—<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>] Benzol):  $\delta$  = 2.2–2.7 (m, 4 CH<sub>2</sub>), 4.25 (s, 2 CH), 6.26, (d, 2 arom. H), 6.6–7.0 (m, 6 arom. H).—<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.1 (C<sub>4</sub> und C<sub>4'</sub>), 31.3 (C<sub>3</sub> und C<sub>3'</sub>), 51.4 (C<sub>1</sub> und C<sub>1'</sub>), 125.7, 126.9, 128.9, 129.6, 135.4, 136.9 (aromat. C).—MS (m/e): 298 (M<sup>+</sup>, 1.7%), 149 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (298.5) Ber. C 72.44 H 6.08 S 21.49

Gef. C 72.20 H 5.74 S 21.54

## LITERATUR

XXI. Mitteilung: H. Böhme und H.-J. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1123.

1. H. Böhme und U. Sitorus, *Phosphorus and Sulfur*, **1**, 129 (1976).
2. K.-H. Geiß, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.*, **110**, 1833 (1977), gewannen **9** durch Umsetzen von doppelt deprotoniertem Benzylmercaptan mit Benzaldehyd und anschließend Methyljodid.
3. H. L. Goering, J. N. Eikenberry und G. S. Koerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5913 (1971).
4. Herrn Dr. Th. Kämpchen danken wir für die Durchführung dieser Experimente.