

This article was downloaded by:

On: 29 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>

CARBANIONEN VON 2-(METHYLTHIO)THIAN UND 2-(METHYLTHIO)THIEPAN UND IHRE REAKTION MIT ELEKTROPHILEN

Askan Böge^a; Gerhard Schwär^a; Jürgen Voss^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg

To cite this Article Böge, Askan, Schwär, Gerhard and Voss, Jürgen (1993) 'CARBANIONEN VON 2-(METHYLTHIO)THIAN UND 2-(METHYLTHIO)THIEPAN UND IHRE REAKTION MIT ELEKTROPHILEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 83: 1, 175 – 181

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034360

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034360>

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.

CARBANIONEN VON 2-(METHYLTHIO)THIAN UND 2-(METHYLTHIO)THIEPAN UND IHRE REAKTION MIT ELEKTROPHILEN^{1,2}

ASKAN BÖGE,³ GERHARD SCHWÄR und JÜRGEN VOSS†

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

(Received June 30, 1993)

2-(Methylthio)thiane (**2**) und 2-(Methylthio)thiepane (**3**) are deprotonated with butyllithium in the 2-position. The resulting carbanions react with electrophiles to form the 2-alkyl derivatives **10**, carbinols **11** and **13**, or the ketone **12**.

2-(Methylthio)thian (**2**) und 2-(Methylthio)thiepan (**3**) werden in der 2-Position durch Butyllithium deprotoniert. Die gebildeten Carbanionen reagieren mit Elektrophilen unter Bildung von 2-Alkyl-derivaten **10**, Carbinolen **11** und **13** oder des Ketons **12**.

Key words: Thioacetals; thianes; thiepanes; substitution; electrophilic.

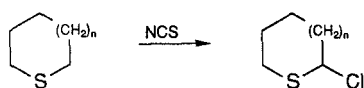
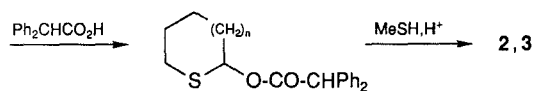
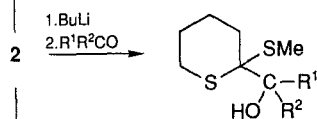
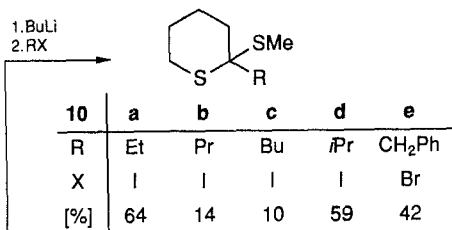
EINLEITUNG

2-(Methylthio)thiolan (**1**) wird mit Butyllithium in der 2-Stellung deprotoniert. Die gebildeten Carbanionen reagieren mit Elektrophilen wie Halogenalkanen, Carbonylverbindungen und Benzonitril bereitwillig unter C,C-Verknüpfung.⁴ Wir berichten nun über entsprechende Reaktionen der Homologen, 2-(Methylthio)-thian (**2**) und 2-(Methylthio)thiepan (**3**).

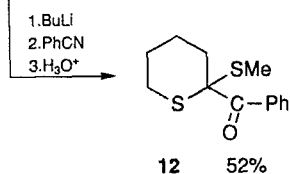
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

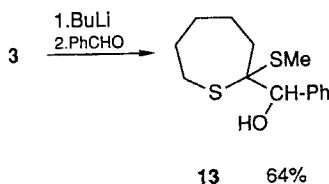
Die semicyclischen Thioacetale **2** und **3** entstehen wie **1** bei der Elektroreduktion von ω -Halogenalkandithiosäure-methyl-estern.⁵ Um sie systematisch untersuchen zu können, benötigten wir jedoch größere Mengen reiner Substanzen und haben daher eine alternative Darstellungsmethode erarbeitet. Die als Ausgangsmaterialien benötigten Thiacycloalkane **4** und **5** sind zwar im Gegensatz zu Thiolan, aus dem **1** hergestellt wird, nicht preiswert erhältlich, aber nach Literaturangaben⁶ aus den entsprechenden α -Chlor- ω -iodalkanen und Natriumsulfid gut zugänglich. Die durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid oder besser N-Chlorsuccinimid⁷ erhältlichen 2-Chlorderivate **6** und **7** lassen sich ohne Reinigung direkt mit Diphenylelessigsäure in Ausbeuten von 34% und 62% zu den kristallinen Diphenylacetaten **8** und **9** umsetzen. Säurekatalysierte Substitution mit Methanthiol liefert in guten Ausbeuten die gewünschten Verbindungen **2** und **3** in Grammengen.

†Korrespondenzautor.

**4** $n = 1$ **5** $n = 2$ **6** $n = 1$ **7** $n = 2$ **8** $n = 1$ **9** $n = 2$ 

11	a	b	c	d	e	f
R ¹	H	H	H	Me	H	CH ₂ -CH ₂
R ²	<i>i</i> Pr	Ph	CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph	H ₃ CCH=CH	CH=CH
[%]	70	59	61	72	88	22





Bei -35°C bis -25°C lassen sich die Thioacetale **2** und **3** in THF mit Butyllithium deprotonieren. Durch Reaktion der gebildeten Lithiumverbindungen mit verschiedenen Halogenalkanen entstehen unter C,C-Verknüpfung die 2-Alkylderivate **10**. Bei der Umsetzung mit dem weniger reaktiven 1- oder 2-Iodpropan bildete sich neben den erwarteten Verbindungen **10b** und **10d** 10–20% Butylderivat **10c**. Wir führen dies darauf zurück, daß das im Überschuß eingesetzte oder noch nicht vollständig durch Deprotonierung von **2** verbrauchte Butyllithium unter Halogen-Metall-Austausch mit den Iodalkanen reagiert. Durch Konkurrenzreaktion mit dem gebildeten Iodbutan entsteht dann **10c**.

Bei der Reaktion mit den prochiralen Carbonylverbindungen entstehen die Carbinole **11** und **13** als Gemische von jeweils zwei Diastereomeren im Verhältnis von ca. 1:1, die durch Chromatographie getrennt werden können. Eine Diastereoselektivität wie bei der Umsetzung des aus **1** gebildeten Carbanions mit Benzaldehyd⁴ beobachten wir nicht. — Die Reaktion mit Crotonaldehyd oder 2-Cyclopentenon liefert ausschließlich die 1,2-Addukte **11e**, **f**, ebenfalls als Diastereomerengemische (ca. 1:1).

Umsetzung des Carbanions von **2** mit Benzonitril und anschließende Hydrolyse führt zum Keton **12**.

Da die Ringinversion in Sechs- und Siebenringen weniger leicht erfolgt als in Fünfringen, erhält man besonders bei den Carbinolen **11** und **13** besser aufgelöste ^1H NMR-Spektren als bei den von **1** abgeleiteten Vertretern. Insbesondere lassen sich die Signale der axialen und äquatorialen Protonen an der zum Ring-Schwefel benachbarten Methylengruppe unterscheiden und aufgrund der charakteristischen Kopplungen mit den Protonen in der 5-Stellung zuordnen. Das axiale Proton 6- H_a erscheint bei tieferem Feld. Es weist eine große *trans*-diaxiale Kopplung $^3J_{aa}$ von ca. 12 Hz und eine noch etwas größere geminale Kopplung 2J von ca. 13 Hz auf; die dritte, *cis*-axial-äquatoriale Kopplung $^3J_{ac}$ beträgt ca. 3 Hz. Das bei höherem Feld erscheinende Signal des äquatorialen Protons 6- H_e zeigt die große Dublett-Aufspaltung durch die geminale Kopplung ($^2J = 13$ Hz) und eine kleine Quasi-Triplett-Aufspaltung von ca. 3.5 Hz durch die ungefähr gleiche *trans*-diäquatoriale ($^3J_{ee}$) und *cis*-äquatorial-axiale ($^3J_{ea}$) Kopplung (vgl. den Experimentellen Teil). — Für das Propylderivat **10b** haben wir zudem durch ein ^1H – ^{13}C -COSY-Experiment exemplarisch eine Zuordnung der ^{13}C NMR-Signale getroffen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop. — IR: Perkin-Elmer 297, 399, 1720 X. — ^1H NMR: Bruker AC 250 P, WH 270, WM 400 (CDCl_3 , interner Standard TMS, Kopplungskonstanten in Hz); ^{13}C NMR: Bruker AC 250 P (CDCl_3 , interner Standard TMS), Zuordnung mittels der DEPT- und COSY-Methode. — MS: Varian MAT 311a; VG 70-S.

Diphenylessigsäure-(2-thianyl)ester (8): Eine aus 10.2 g (0.1 mol) *Thian* (4) erhaltene Lösung von 2-*Chlorthian* (6)⁷ in Benzol wurde i. Vak. auf 30 ml eingengt, mit 30 ml wasserfreiem THF versetzt und zu einer Lösung von 10.6 g (0.05 mol) Diphenylessigsäure und 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem THF getropft. Man rührte die Suspension 2 h bei 20°C und 1 h bei -16°C, filtrierte das Triethylammoniumchlorid ab und verdünnte mit 150 ml Diethylether. Die Lösung wurde mit Na₂CO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄/MgO getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende hellgelbe Öl wurde in 20 ml wasserfreiem Diethylether aufgenommen und das Produkt bei -25°C auskristallisiert. Ausb. 5.3 g (34% bez. auf Diphenylessigsäure) farblose Kristalle, Schmp. 87–88°C (Hexan/Toluol 1:1).—IR (KBr): ν = 3032 cm⁻¹, 2943, 1735 (C=O), 1600, 1195, 1169, 1150, 923, 748, 698.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.55–1.79 (m, 3H, CH₂), 1.81–2.09 (m, 3H, CH₂), 2.30 (dt, J = 13.3/3.8, 1H, 6-H_c), 2.65 (td, J = 13.3/4.2, 1H, 6-H_a), 5.06 (s, 1H, Ph₂CH), 5.91 (t, J = 3.9, 1H, 2-H), 7.28–7.36 (m, 10H, ArH); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 20.2, 25.1, 26.1, 31.9 (je CH₂), 57.3 (CH), 72.6 (S—CH—O), 127.20, 128.53, 128.54, 128.69, 128.74 (je CH_{Ar}), 138.6 (C_{quat}), 170.9 (C=O).—C₁₉H₂₀O₂S (312.4) Ber. C 73.04; H 6.45; S 10.26. Gef. C 73.16; H 6.46; S 10.06.

Diphenylessigsäure-(2-thiepanyl)ester (9): Wie 8 aus 13.0 g (0.11 mol) *Thiepan* (5)⁶ über 2-*Chlorthiepan* (7).⁷—Ausb. 11.1 g (62% bez. auf Diphenylessigsäure) farblose Kristalle, Schmp. 68–69°C (Hexan/Toluol 1:1).—IR (KBr): ν = 3031 cm⁻¹, 2935, 1738 (C=O), 1601, 1194, 1164, 1148, 749, 700.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.48–1.83 (m, 5H, CH₂), 1.83–2.35 (m, 3H, CH₂), 2.46 (ddd, J = 15.2/5.6/3.4, 1H, 7-H_c), 2.78 (ddd, J = 15.2/10.8/3.0, 1H, 7-H_a), 5.01 (s, 1H, Ph₂CH), 6.05 (dd, J = 8.0/5.4, 1H, 2-H), 7.20–7.37 (m, 10H, ArH); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 22.4, 26.9, 29.4, 31.4, 35.9 (je CH₂), 57.1 (Ph₂CH), 78.4 (S—CH—O), 127.17, 127.22, 127.47, 128.50, 128.70 (je CH_{Ar}), 138.5, 138.6 (je C_{quat}), 171.1 (C=O).—C₂₀H₂₂O₂S (326.5) Ber. C 73.58; H 6.79; S 9.82. Gef. C 74.19; H 6.77; S 9.79.

2-(Methylthio)thian (2): In einem Dreihalskolben mit Intensivkühler, Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr wurden 5.3 g (0.017 mol) 8 in 85 ml CCl₄ gelöst, mit 65 mg (0.07 mmol) p-Toluolsulfonsäure versetzt und in die Lösung unter Rühren und Kühlung auf -5°C 4.8 g (0.1 mol) Methanthiol einkondensiert. Nach Entfernen des Kältebades siedete das Methanthiol 16 h am Rückfluß, und die gebildete Diphenylessigsäure fiel quantitativ aus. Man rührte 30 min mit festem Na₂CO₃, filtrierte die Feststoffe ab und verdünnte das Filtrat mit 100 ml Diethylether. Die Lösung wurde je zweimal mit Na₂CO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das nach Einengen i. Vak. erhaltene Rohprodukt wurde durch SC an SiO₂ (Laufmittel CCl₄/CHCl₃ 5:1) gereinigt.—Ausb. 2.2 g (86%) farblose Flüssigkeit.—IR- und ¹H-NMR-Spektren in Übereinstimmung mit der Lit.⁵—¹³C-NMR (63 MHz): δ = 14.7 (SCH₃), 24.2, 26.8, 27.8, 33.9 (je CH₂), 48.6 (CH).—C₆H₁₂S₂ (148.3) Ber. C 48.60 H 8.16 S 43.25. Gef. C 48.66 H 8.21 S 43.14.

2-(Methylthio)thiepan (3): Wie 2 aus 11.1 g (0.034 mol) 9. Das Rohprodukt (5.1 g, 92%) wurde durch Destillation i. Vak. gereinigt. Ausb. 4.3 g (78%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 123°C/20 Torr.—IR- und ¹H-NMR-Spektren in Übereinstimmung mit Lit.⁵—¹³C-NMR (63 MHz): δ = 15.4 (SCH₃), 25.35, 27.70, 30.15, 31.20, 38.60 (je CH₂), 54.3 (CH).

Deprotonierung von 2 und 3 und Umsetzung mit Elektrophilen: 0.7–3.0 mmol 2 oder 3 wurden unter N₂ in 30 ml wasserfreiem THF gelöst und unter Rühren auf -35°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Zu der Lösung wurde mit einer Mikroliterspritze ein 10 proz. Überschuß Butyllithium-Lösung (1.5 M in Hexan) gegeben. Zur vollständigen Lithiierung wurde 3–4 h bei -35°C–-25°C gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbte.

Alkylierung: Bei -40°C wurde mit einer Mikroliterspritze im N₂-Gegenstrom ein 5 proz. Überschuß an Halogenalkan eingetropft. Es trat Entfärbung und Trübung durch ausgeschiedenes Lithium-halogenid ein. Nach langsamem Erwärmen auf 20°C wurde die Lösung in 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser, 7 proz. KOH und wieder Wasser gewaschen und mit K₂CO₃ getrocknet. Nach Einengen wurde das Reaktionsprodukt durch SC an SiO₂ gereinigt.

2-Ethyl-2-(methylthio)thian (10a): Aus 0.10 g (0.68 mmol) 2 und 0.12 g (0.75 mmol) Iodmethan.—Ausb. 0.077 g (64%) farblose Flüssigkeit (SC mit CCl₄/CHCl₃ 20:1).—IR (Film): ν = 2970 cm⁻¹, 1437, 1376, 1278, 967, 903.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.01 (t, J = 7.0, 3H, CH₃), 1.63–1.70 (m, 2H, CH₂), 1.76 (q, J = 7.0, 2H, CH₂), 1.80–2.07 (m, 4H, CH₂), 1.97 (s, 3H, SCH₃), 2.47 (ddd, J = 12.6/3.8/1.3, 1H, 6-H_c), 3.00 (td, J = 12.6/2.7, 1H, 6-H_a); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 8.2 (CH₂CH₃), 11.8 (SCH₃), 21.8, 26.7, 26.8, 33.8, 37.8 (je CH₂), 58.1 (C_{quat}).—C₈H₁₆S₂ (176.3) Ber. C 54.49; H 9.14; S 36.37. Gef. C 54.73; H 9.25; S 36.02.

2-(Methylthio)-2-propylthian (10b): Aus 0.44 g (3.0 mmol) 2 und 0.54 g (3.2 mmol) 1-Iodpropan.—Ausb. 0.08 g (14%) farblose Flüssigkeit nach SC an SiO₂ mit CHCl₃/CCl₄ 1:5.—IR (Film): ν = 2960

cm^{-1} , 2931, 1438, 1261, 1099, 804. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 0.85 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 1.26 (m, 1H), 1.33–1.66 (m, 6H), 1.71–1.96 (m, 3H), 1.92 (s, 3H, SCH_3), 2.29–2.39 (m, 1H), 2.85–2.99 (m, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 12.02 (SCH_3), 14.36 (CH_2CH_3), 17.02 (C-4), 21.88 (CH_2CH_3), 26.82 (C-6), 26.91 (C-5), 37.39 (CH_2Et), 43.64 (C-3), 57.62 (C-2). — MS (70 eV): m/z (%) = 190 (2) [M^+], 143 (44) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$], 127 (26), 114 (100), 101 (46). — $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2$ Ber. 190.0850; Gef. 190.0847.

2-Butyl-2-(methylthio)thian (10c): Aus 0.44 g (3.0 mmol) **2** und 0.59 g (3.2 mmol) 1-Iodbutan. — Ausb. 0.06 g (10%) farblose Flüssigkeit nach SC an SiO_2 mit Petrolether 60–70°C/Ethylacetat 200:1. — IR (Film): ν = 2931 cm^{-1} , 1437. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 0.85 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.32 (m, 3H), 1.33–1.67 (m, 6H), 1.92 (s, 3H, SCH_3), 1.71–1.98 (m, 3H), 2.35 (dt, J = 13/3.7, 1H, 6- H_c), 2.93 (ddd, J = 13/12/2.8, 1H, 6- H_a). — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): δ = 12.00 (SCH_3), 14.07 (CH_3), 21.88, 22.98, 25.82, 26.83, 26.91, 37.39, 40.99 (je CH_2), 57.65 ($\text{C}_{\text{quart.}}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 204(3) [M^+], 157 (100) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_3$], 127 (9), 114 (23), 101 (51). — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (204.4) Ber. C 58.76; H 9.86; S 31.38. Gef. C 58.90; H 9.76; S 31.46.

2-Isopropyl-2-(methylthio)thian (10d): Aus 0.44 g (3.0 mmol) **2** und 0.54 g (3.2 mmol) 2-Iodpropan. — Ausb. 0.34 g (59%) farblose Flüssigkeit (SC mit $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 20:1). — IR (Film): ν = 2927 cm^{-1} , 1438, 1383, 1250, 1153, 915. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.10 (d, J = 6.5, 6H, CH_3), 1.42–1.72 (m, 3H, CH_2), 1.80–2.05 (m, 4H, CH_2), 2.03 (s, 3H, SCH_3), 2.43 (dt, J = 11.4/3.8, 1H, 6- H_c), 2.99 (td, J = 11.4/2.7, 1H, 6- H_a). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, in C_6D_6) δ = 12.66 (SCH_3), 17.70, 17.83 (je CH_3), 22.66, 26.73, 26.85, 37.44 (je CH_2), 36.95 (CHMe_2), 62.63 (C-2). — $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2$ (190.4) Ber. C 56.78; H 9.53; S 33.69. Gef. C 56.92; H 9.54; S 33.48.

2-Benzyl-2-(methylthio)thian (10e): Aus 0.31 g (2.1 mmol) **2** und 0.37 g (2.2 mmol) Benzylbromid. — Ausb. 0.21 g (42%) farblose Flüssigkeit (zweimal SC mit $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 10:1). — IR (Film): ν = 3029 cm^{-1} , 2927, 1603, 1495, 1436, 1292, 1079, 936, 752, 702. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 1.47–1.68 (m, 2H, CH_2), 1.70–1.95 (m, 4H, CH_2), 1.98 (s, 3H, SCH_3), 2.41 (dt, J = 12.6/3.8, 1H, 6- H_c), 3.00 (td, J = 12.6/2.7, 1H, 6- H_a), 3.02 (s, 1H, PhCH_2), 3.05 (s, 1H, PhCH_2), 7.25–7.33 (m, 5H, ArH); — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): δ = 12.7 (SCH_3), 21.7, 26.4, 26.7, 36.9, 48.1 (je CH_2), 57.7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.8, 127.6, 131.0 (je CH_{Ar}), 135.8 ($\text{C}_{\text{quart.}}$). — $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (238.4) Ber. C 65.49; H 7.61; S 26.90. Gef. C 65.36; H 7.63; S 26.80.

Hydroxyalkylierung: Die Umsetzung von **2** und **3** mit Butyllithium erfolgte wie bei der Alkylierung. Die frisch destillierte Carbonylverbindung wurde bei -70°C zugegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch 12–15 h bei -25°C (Tiefkühltruhe) und arbeitete wie bei der Alkylierung auf.

2-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)-2-(methylthio)thian (11a): Aus 0.24 g (1.6 mmol) **2** und 0.12 g (1.7 mmol) Isobutyraldehyd; Ausb. 0.25 g (70%) farbloses, zähes, zersetzliches Öl, das durch SC an SiO_2 ($\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 4:1) zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 lieferte. — IR (Film): ν = 3479 cm^{-1} (OH), 2927, 2870, 1438, 1249, 1008, 948, 680. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 1.00 (d, J = 6.5, 3H, CH_3), 1.04 (d, J = 6.5, 3H, CH_3), 1.52–2.12 (m, 6H, CH_2), 2.05 (s, 3H, SCH_3), 2.22 (sept v.d. J = 6.5/2.3, 1H, CHMe_2), 2.47 (dt, J = 12.4/3.8, 1H, 6- H_c), 2.74 (d, J = 2.3, 1H, CHOH), 2.95 (td, J = 12.4/2.7, 1H, 6- H_a), 3.31 (br. s, 1H, OH); *Diastereomer 2*: δ = 1.05 (d, J = 6.5, 3H, CH_3), 1.08 (d, J = 6.5, 3H, CH_3), 1.52–2.12 (m, 6H, CH_2), 2.02 (s, 3H, SCH_3), 2.24 (sept v.d. J = 6.5/2.3, 1H, CHMe_2), 2.47 (dt, J = 12.4/3.8, 1H, 6- H_c), 2.56 (br. s, 1H, CHOH), 3.00 (td, J = 12.4/2.7, 1H, 6- H_a), 3.41 (br. s, 1H, OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 12.1 (SCH_3), 17.6 (CH_3), 21.7 (CH_2), 24.0 (CH_3), 26.5, 26.7 (je CH_2), 28.7 (CHMe_2), 32.1 (CH_2), 65.7 (C-2), 78.3 (CHOH); *Diastereomer 2*: δ = 12.9 (SCH_3), 17.3 (CH_3), 21.5 (CH_2), 23.7 (CH_3), 26.5, 26.8 (je CH_2), 28.6 (CHMe_2), 32.2 (CH_2), 64.1 (C-2), 79.8 (CHOH). — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ (220.4) Ber. C 54.50; H 9.15; S 29.10. Gef. C 54.42; H 9.33; S 29.10.

2-(1-Hydroxy-1-phenylmethyl)-2-(methylthio)thian (11b): Aus 0.34 g (2.3 mmol) **2** und 0.25 g (2.4 mmol) Benzaldehyd; Ausb. 0.34 g (59%) farbloses, zähes, zersetzliches Öl, das durch SC an SiO_2 ($\text{CCl}_4/\text{Ethylacetat}$ 10:1) zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 lieferte. — IR (Film): ν = 3452 cm^{-1} (OH), 3030, 2927, 1610, 1494, 1452, 1386, 1192, 1037, 787, 701. — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 1.35–1.53 (m, 1H, CH_2), 1.60–1.95 (m, 5H, CH_2), 2.02 (s, 3H, SCH_3), 2.42 (dt, J = 11.9/3.8, 1H, 6- H_c), 2.91 (td, J = 11.9/2.7, 1H, 6- H_a), 3.48 (br. s, 1H, OH), 4.63 (s, 1H, CHOH), 7.28–7.36 (m, 3H, ArH), 7.40–7.48 (m, 2H, ArH); *Diastereomer 2*: δ = 1.39–1.52 (m, 1H, CH_2), 1.59–1.97 (m, 5H, CH_2), 1.85 (s, 3H, SCH_3), 2.46 (dt, J = 11.9/3.8, 1H, 6- H_c), 3.00 (td, J = 11.9/2.7, 1H, 6- H_a), 3.30 (br. s, 1H, OH), 4.63 (s, 1H, CHOH), 7.28–7.36 (m, 3H, ArH), 7.41–7.50 (m, 2H, ArH); — $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 12.3 (SCH_3), 21.5, 26.4, 26.8, 31.5 (je CH_2), 65.2 (C-2), 77.1 (CHOH), 127.4, 128.0, 128.5 (je CH_{Ar}), 138.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); *Diastereomer 2*: 13.2 (SCH_3), 21.0, 26.2,

26.6, 31.3 (je CH₂), 63.0 (C-2), 79.1 (CHOH), 127.5, 128.1, 128.6, (je CH_{ar}), 138.0 (C_{quart.}).—C₁₃H₁₈OS₂ (254.4) Ber. C 61.37; H 7.13; S 25.21. Gef. C 61.95; H 7.13; S 25.26.

2-[1-Hydroxy-1-(4-methoxyphenyl)methyl]-2-(methylthio)thian (11c): Aus 0.44 g (3.0 mmol) **2** und 0.41 g (3.0 mol) p-Methoxybenzaldehyd; gelbliches Öl, das durch SC an SiO₂ (Petrolether 50–70°C/Ethylacetat 4:1) in zwei Diastereomere aufgetrennt wurde.—*Diastereomer 1:* 0.08 g (9%).—IR (Film): ν = 3459 cm⁻¹ (OH), 1612, 1514, 1250, 733.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.36–1.55 (m, 1H), 1.59–1.93 (m, 5H), 2.02 (s, 3H, SCH₃), 2.43 (ddd, J = 13/3.5/3.1, 1H, 6-H_c), 2.92 (ddd, J = 13/12/3, 1H, 6-H_a), 3.49 (d, J = 2.4, 1H, CHOH), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 4.58 (d, J = 2.4, OH), 6.87 (d, J = 8.9, 2H, ArH), 7.22 (d, J = 8.9, 2H, ArH).—¹³C-NMR (63 MHz): δ = 12.31 (SCH₃), 21.56, 26.45, 26.68, 31.54 (je CH₂), 55.23 (OCH₃), 65.37 (C_{quart.}), 76.86 (CHOH), 112.91, 129.58 (je 2 CH_{ar}), 130.03, 159.41 (je C_{quart.}).—MS (70 eV): m/z (%) = 284 (0.3) [M⁺], 266 (0.5) [M⁺—H₂O], 236 (3) [M⁺—CH₃SH], 220 (3), 147 (100) [M⁺—CH₃OC₆H₄CHOH], 137 (28), [CH₃OC₆H₄CHOH⁺], 135 (17), 121 (8), 109 (12), 101 (24). C₁₄H₂₀O₂S₂ (284.4) Ber. C 59.12; H 7.09; S 22.55. Gef. C 58.85; H 7.28; S 22.11.—HRMS: C₁₄H₂₀O₂S₂—H₂O Ber. 266.0799; Gef. 266.0817.

Diastereomer 2: 0.44 g (52%).—IR (Film): ν = 3468 cm⁻¹ (OH), 1611, 1515, 1250, 733.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.63–1.99 (m, 6H), 1.86 (s, 3H, SCH₃), 2.49 (dt, J = 13.1/3.4, 1H, 6-H_c), 3.03 (ddd, J = 14.2/13.1/2.8, 1H, 6-H_a), 3.34 (d, J = 2.4, 1H, CHOH), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 4.61 (d, J = 2.4, 1H, OH), 6.88 (d, J = 8.9, 2H, ArH), 7.40 (d, J = 8.9, 2H, ArH).—¹³C-NMR (63 MHz): δ = 13.28 (SCH₃), 21.22, 26.29, 26.63, 31.26 (je CH₂), 55.26 (OCH₃), 63.20 (C_{quart.}), 78.70 (CHOH), 112.95, 129.72 (je 2 CH_{ar}), 130.04, 159.49 (je C_{quart.}).—MS (70 eV): m/z (%) = 284 (0.04) [M⁺], 266 (1.2) [M⁺—H₂O], 236 (8) [M⁺—CH₃SH], 218 (9), 147 (100) [M⁺—CH₃OC₆H₄CHOH], 137 (25) [CH₃OC₆H₄CHOH⁺], 135 (28), 121 (7), 101 (20).—C₁₄H₂₀O₂S₂ (284.4) Ber. C 59.12; H 7.09; S 22.55. Gef. C 58.58; H 7.06; S 22.02. HRMS: C₁₄H₂₀O₂S₂—H₂O Ber. 266.0799 Gef. 266.0827.

2-(1-Hydroxy-1-phenylethyl)-2-(methylthio)thian (11d): Aus 0.10 g (0.67 mmol) **2** und 0.11 g (0.90 mmol) Acetophenon; Ausb. 0.13 g (72%) Diastereomeregemisch (1:1), das durch zweimalige SC an SiO₂ (1. CCl₄/Ethylacetat 10:1, 2. CCl₄/CH₂Cl₂ 4:1) aufgetrennt wurde. *Diastereomer 1:* farblose Kristalle, Schmp. 54–55°C (Toluol/Hexan 1:1); *Diastereomer 2:* farblose Kristalle, Schmp. 71–73°C (Toluol/Hexan 1:1).—IR (KBr, Gemisch): ν = 3452 cm⁻¹ (OH), 3054, 2918, 2851, 1600, 1495, 1445, 1341, 1160, 903, 759, 702.—¹H-NMR (250 MHz); *Diastereomer 1:* δ = 1.60 (s, 3H, CH₃), 1.63–1.71 (m, 2H, CH₂), 1.75 (s, 3H, SCH₃), 1.79–2.06 (m, 4H, CH₂), 2.47 (dt, J = 13.6/3.4, 1H, 6-H_c), 2.89 (td, J = 13.6/2.8, 1H, 6-H_a), 3.55 (br. s, 1H, OH), 7.25–7.32 (m, 3H, ArH), 7.51–7.65 (m, 2H, ArH); *Diastereomer 2:* δ = 1.39–1.58 (m, 1H, CH₂), 1.50 (s, 3H, CH₃), 1.63–1.75 (m, 3H, CH₂), 1.81 (s, 3H, SCH₃), 1.85–1.95 (m, 1H, CH₂), 2.21–2.35 (m, 1H, CH₂), 2.50 (dt, J = 13.6/3.4, 1H, 6-H_c), 2.89 (td, J = 13.6/2.8, 1H, 6-H_a), 3.26 (s, 1H, OH), 7.22–7.31 (m, 3H, ArH), 7.56–7.67 (m, 2H, ArH); ¹³C-NMR (63 MHz); *Diastereomer 1:* 15.4 (SCH₃), 22.0 (CH₂), 25.3 (CH₃), 25.8, 27.5, 31.5 (je CH₂), 68.2 (C-2), 79.8 (COH), 127.1, 127.2, 127.4 (je CH_{ar}), 143.4 (C_{quart.}); *Diastereomer 2:* δ = 15.3 (SCH₃), 22.0 (CH₂), 25.6 (CH₃), 25.8, 27.1, 30.8 (je CH₂), 66.9 (C-2), 79.7 (COH), 127.1, 127.2, 127.8 (je CH_{ar}), 142.8 (C_{quart.}).—C₁₄H₂₀OS₂ (268.4) Ber. C 62.64; H 7.51; S 23.89. Gef. C 62.54; H 7.55; S 24.13.

2-(1-Hydroxy-2-butenyl)-2-(methylthio)thian (11e): Aus 0.10 g (0.67 mmol) **2** und 0.056 g (0.80 mmol) *trans*-2-Butenal (Crotonaldehyd); Ausb. 0.13 g (88%) farbloßes, zersetzliches Öl, das durch SC an SiO₂ (CCl₄/Ethylacetat 10:1) zwei Diastereomere im Verhältnis 1:1 lieferte.—IR (Film): ν = 3451 cm⁻¹ (OH), 2921, 2853, 1672 (C=C), 1438, 1377, 1035, 967, 788.—¹H-NMR (250 MHz); *Diastereomer 1:* δ = 1.52–1.81 (m, 4H, CH₂), 1.74 (d, J = 5.9, 3H, CH₃), 1.87–2.05 (m, 2H, CH₂), 2.09 (s, 3H, SCH₃), 2.48 (dt, J = 12.4/3.8, 1H, 6-H_c), 2.90 (td, J = 12.4/2.7, 1H, 6-H_a), 2.9 (br. s, 1H, OH), 4.00 (d, J = 7, 1H, CHOH), 5.63 (dq, J = 13.2/5.9, 1H, CH=CHMe), 5.80 (dd, 1H, J = 13.2/7, 1H, CH=CHMe); *Diastereomer 2:* δ = 1.48–1.96 (m, 6H, CH₂), 1.74 (d, J = 5.9, 3H, CH₃), 2.01 (s, 3H, SCH₃), 2.46 (dt, J = 12.4/3.8, 1H, 6-H_c), 2.88 (d, J = 2.4, 1H, OH), 2.98 (td, J = 12.4/2.7, 1H, 6-H_a), 3.95 (dd, J = 7/2.4, 1H, CHOH), 5.67 (dq, J = 13.2/5.9, 1H, CH=CHMe), 5.80 (dd, J = 13.2/7, 1H, CH=CHMe); ¹³C-NMR (63 MHz); *Diastereomer 1:* δ = 12.3 (SCH₃), 18.0 (CH₃), 21.5, 26.5, 26.6, 31.9 (je CH₂), 64.9 (C-2), 76.0 (CHOH), 127.8 (CHMe), 130.3 (CH=CHMe); *Diastereomer 2:* 13.0 (SCH₃), 17.9 (CH₃), 21.3, 26.4, 26.5, 32.4 (je CH₂), 62.6 (C-2), 77.9 (CHOH), 128.3 (CHMe), 130.4 (CH=CHMe).—C₁₀H₁₈OS₂ (218.4) Ber. C 55.00; H 8.31; S 29.37. Gef. C 55.70; H 8.27; S 29.35.

2-(1-Hydroxycyclopent-2-enyl)-2-(methylthio)thian (11f): Aus 0.44 g (3.0 mmol) **2** und 0.25 g (3.0 mmol) 2-Cyclopentenon; Ausb. 0.04 g (22%), bez. auf umgesetztes **2**, gelbliches Öl nach SC (SiO₂, CHCl₃/CCl₄ 1:5); Diastereomeregemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.¹⁰—IR (Film): ν = 3419 cm⁻¹ (OH), 1436, 1053, 733.—¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.35–1.57 (m, 1H), 1.59–1.72 (m, 1H),

1.72–1.84 (m, 2H), 1.84–1.90 (m, 3H), 2.10 (s, 3H, SCH₃), 2.20–2.51 (m, 4H), 2.73–2.83 (m, 1H), 2.84–2.93 (m, 1H), 5.7–5.8 (m, 1H), 5.91–5.98 (m, 1H). —¹³C-NMR (63 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 15.44 (SCH₃), 21.36, 26.14, 26.48, 30.97, 31.41, 34.08 (je CH₂), 65.29, 92.99, (je C_{quart.}), 132.86, 135.58 (je CH). —*Diastereomer 2*: δ = 15.62 (SCH₃), 21.80, 26.14, 26.64, 30.97, 31.45, 34.29 (je CH₂), 66.30, 93.14 (je C_{quart.}), 133.06, 136.03 (je CH). —MS (70 eV): *m/z* = 230 (1) [M⁺], 213 (59) [M⁺—OH], 212 (12) [M⁺—H₂O], 211 (25), 184 (14) [M⁺—CH₂S], 183 (35) [M⁺—CH₃S], 182 (42), 181 (35), 180 (41), 166 (100), 165 (86).

2-(1-Hydroxy-1-phenylmethyl)-2-(methylthio)thiepan (13): Aus 0.49 g (3.1 mmol) **3** und 0.33 g (3.1 mmol) Benzaldehyd; Ausb. 0.53 g (64%). Diastereomerenmisch (1:1), das durch SC an SiO₂ aufgetrennt wurde. —*Diastereomer 1*: farblose Kristalle, Schmp. 67–69°C (Hexan/Toluol 1:1); *Diastereomer 2*: farblose Kristalle, Schmp. 57–58°C (Hexan/Toluol 1:1). —IR (KBr, Diastereomerenmisch): ν = 3461 cm⁻¹ (OH), 3030, 2922, 2853, 1602, 1493, 1453, 1191, 787, 702. —¹H-NMR (250 MHz); *Diastereomer 1*: 1.35–1.65 (m, 3H, CH₂), 1.65–1.90 (m, 4H, CH₂), 2.03–2.15 (m, 1H, CH₂), 2.12 (s, 3H, SCH₃), 2.35 (ddd, *J* = 15.4/5.6/4.2, 1H, 7-H_a), 2.76 (ddd, *J* = 15.4/9.6/5.0, 1H, 7-H_a), 3.43 (br. s, 1H, OH), 4.70 (s, 1H, CHOH), 7.28–7.37 (m, 3H, ArH), 7.48–7.55 (m, 2H, ArH); *Diastereomer 2*: δ = 1.30–1.84 (m, 6H, CH₂), 1.90–1.99 (m, 2H, CH₂), 2.06 (s, 3H, SCH₃), 2.23 (ddd, *J* = 15.3/7.1/3.6, 1H, 7-H_c), 2.63 (ddd, *J* = 15.3/8.0/3.4, 1H, 7-H_a), 3.33 (br. s, 1H, OH), 4.70 (s, 1H, CHOH), 7.27–7.35 (m, 3H, ArH), 7.48–7.54 (m, 2H, ArH); ¹³C-NMR (63 MHz); *Diastereomer 1*: δ = 11.8 (SCH₃), 23.2, 28.7, 29.3, 30.5, 36.8 (je CH₂), 70.1 (C-2), 76.6 (CHOH), 127.4, 128.0, 128.7 (je CH_{ar}), 137.8 (C_{quart.}); *Diastereomer 2*: δ = 13.05 (SCH₃), 22.8, 29.4, 29.5, 31.6, 36.6 (je CH₂), 60.4 (C-2), 77.5 (CHOH), 127.4, 128.0, 128.7 (je CH_{ar}), 137.8 (C_{quart.}). C₁₄H₂₀OS₂ (268.4) Ber. C 62.64; H 7.51; S 23.89. Gef. C 63.00; H 7.43; S 23.91.

2-Benzoyl-2-(methylthio)thian (12) durch Acylierung: 0.10 g (0.67 mol) **2** wurden bei –45°C (Aceton/Trockeneis) mit 0.8 mmol Buli (0.53 ml 1.5M Lösung in Hexan) versetzt und 3 h bei –30°C – –40°C gerührt. Dann wurden bei –75°C 77 mg (0.75 mmol) Benzonnitril mit einer Mikroliterspritze hinzugeetropt und die orange Lösung 1 h bei –75°C und dann 45 min ohne Kühlung gerührt. Man goß auf Eis, extrahierte mit Diethylether, wusch die Lösung mit 10 proz. KOH und trocknete sie mit Na₂SO₄. Das nach Eindampfen erhaltene orange 2-Benzimidoyl-2-(methylthio)thian wurde 45 min mit 20 ml verd. HCl auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das abgeschiedene Öl mit Diethylether extrahiert, die Lösung mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Eindampfen erhaltene Produkt wurde durch SC an SiO₂ (CCl₄/CHCl₃ 10:1) gereinigt. Ausb. 88 mg (52%) farblose Kristalle, Schmp. 77–79°C (Hexan/Toluol 5:1). —IR (KBr): ν = 3035 cm⁻¹, 2924, 2853, 1668 (C=O), 1445, 1236, 1024, 925, 734, 695. —¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.55–1.79 (m, 2H, CH₂), 1.86–1.98 (m, 2H, CH₂), 2.00 (s, 3H, SCH₃), 2.07–2.18 (m, 1H, CH₂), 2.35–2.55 (m, 2H, CH₂), 3.07 (td, *J* = 13.6/2.8, 1H, 6-H_a), 7.33–7.52 (m, 3H, ArH), 8.10–8.18 (m, 2H, ArH); ¹³C NMR (63 MHz): δ = 13.4 (SCH₃), 21.6, 26.1, 27.1, 34.4 (je CH₂), 63.1 (C-2), 127.8, 129.7, 132.0 (je CH_{ar}), 137.2 (C_{quart.}), 196.5 (C=O). —C₁₃H₁₆OS₂ (252.4) Ber. C 61.68; H 6.39; S 25.41. Gef. C 61.30; H 6.42; S 25.35.

DANK

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

LITERATUR

1. C,C-Verknüpfungen mit Schwefel-stabilisierten Carbanionen, 4. Mitteilung. —3. Mitteilung: J.-S. Brunck, J. Voss, F. Olbrich und H. Viebrock, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **C49**, 934 (1993).
2. In Teilen vorgetragen auf dem XIV. International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Lodz, Polen, 1990; vgl. J. Voss, A. Böge und J.-S. Brunck, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **59**, 145 (1991).
3. A. Böge, *Dissertation*, Univ. Hamburg, (1990).
4. A. Böge, J.-S. Brunck, G. Schwär und J. Voß, *Chem. Ber.*, **125**, 1641 (1992).
5. A. Böge und J. Voß, *Chem. Ber.*, **123**, 1733 (1990).
6. R. L. Crumbie und D. D. Ridley, *Aust. J. Chem.*, **32**, 2777 (1979).
7. D. L. Tulcen und R. H. Bennett, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 115 (1969).