

# LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

JAHRGANG 1982 · HEFT 9 · SEITE 1589 – 1758

Dieses Heft wurde am 17. September 1982 ausgegeben

---

## Herstellung und Reaktionen einiger Umpolungsreagenzien durch Phasentransfer-Katalyse

*Manfred Lissel*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 26. März 1982

---

Die als Umpolungsreagenzien verwendeten Thioacetale **4a** – **h** werden durch Phasentransfer-Katalyse (PTC) in hohen Ausbeuten mit billigen Ausgangsmaterialien zugänglich. Der H/D-Austausch an Thioacetalen unter PTC-Bedingungen wird beschrieben. An 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (**4a**) werden Möglichkeiten und Grenzen der PTC-Deprotonierung und der anschließenden Reaktion mit Elektrophilen aufgezeigt und mit herkömmlichen Methoden verglichen.

### Preparation and Reactions of Some Reagents for Umpolung under Phase-transfer Catalysis

Thioacetals **4a** – **h** are used as reagents for umpolung. They can be prepared in high yields from inexpensive starting materials under phase-transfer catalysis (PTC). H/D-exchange reactions of thioacetals under PTC-conditions are described. Ethyl 1,3-dithiane-2-carboxylate (**4a**) served as a model compound in order to demonstrate possibilities and limitations of PTC-deprotonation and subsequent reaction with electrophiles compared with other procedures.

---

Carbanionen, die an zwei oder drei Schwefelatome gebunden sind, werden als Äquivalente für Acyl-Anionen in Synthesen eingesetzt<sup>1)</sup>. Neben dem von *Corey* und *Seebach* eingeführten 1,3-Dithian<sup>2)</sup> (**1**) werden 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester<sup>3)</sup> (**4a**), 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester<sup>4)</sup> (**4f**), 1,5-Dihydro-7,8-dimethyl-3*H*-2,4-benzodithiepin<sup>5)</sup>, 1,3-Benzodithiol<sup>6)</sup> (**4h**), die Bis(ethylthio)essigsäureester<sup>7)</sup>, **4b** und **4c**, Bis(phenylthio)essigsäure-ethylester<sup>4b)</sup> (**4d**) und 1,1-Bis(phenylthio)methan<sup>4b,8)</sup> (**4g**) in Umpolungsreaktionen verwendet. Wir berichten über Herstellung und Reaktionen der Thioacetale unter phasentransfer-katalytischen<sup>9)</sup> Bedingungen.

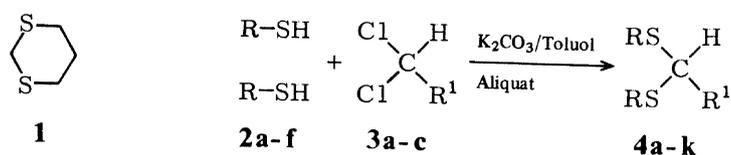
Liebigs Ann. Chem. 1982, 1589 – 1601

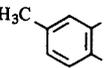
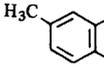
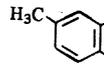
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982  
0170 – 2041/82/0909 – 1589 \$ 02.50/0

## A. Herstellung der Thioacetale

Thioacetale werden gewöhnlich säure- oder lewissäurekatalysiert aus Thiolen und Aldehyden bzw. Acetalen hergestellt. Die alternative Umsetzung entsprechender Dihalogenverbindungen mit Thiolat-Anionen wird nur gelegentlich angewendet<sup>10)</sup>. Zur Erzeugung der Thiolate dienen dann Basen wie Natriumhydrid<sup>7a,11)</sup> (zur Herstellung von **4b** und **4d**) oder Alkalimetallalkoholat<sup>7d,12)</sup> (für die Synthese von **4b**, **4c** und **4h**). 1,1-Bis(phenylthio)methan (**4g**) wurde durch Phasentransfer-Katalyse mit konzentrierter Natronlauge<sup>13)</sup> dargestellt. Kürzlich beschrieben wir die phasentransfer-katalytische Herstellung von 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (**4a**) aus Dichloressigester und 1,3-Propandithiol in Gegenwart von Aliquat 336\*<sup>14)</sup> als Katalysator und wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base<sup>14)</sup>. Hier berichten wir über die weitere Anwendung dieses nicht nucleophilen Basensystems<sup>15)</sup> zur Herstellung der Thioacetale **4b** – **h**.

Schema 1



2	R	4	R	R <sup>1</sup>	% Ausb.
a	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	a	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	63
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	92
d		d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89
e	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	e		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83
f		f	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82
3	R <sup>1</sup>	g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	94
a	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	h		H	78
b	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	i		H	61
c	H				

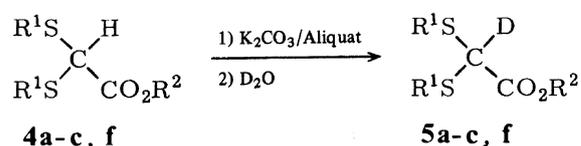
Rührt man äquimolare Mengen der Dihalogenverbindung mit dem Thiol in Gegenwart von trockenem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einem Mol-% Aliquat 336 in Toluol 4–8 h bei Raumtemperatur, so wird nach Abfiltration des anorganischen Rückstandes 61–94% Thioacetal erhalten (siehe Schema 1). Ohne Aliquat 336 lassen sich unter diesen Bedingungen nur bis zu 8% Thioacetal isolieren. Versuche zur Darstellung von 1,3-Dithian (**1**) führen zu präparativ nicht brauchbaren Ergebnissen. Neben viel Polymerem wurden wie mit NaOH als Base<sup>13)</sup> auch unter diesen Bedingungen nur max. 12% **1** gebildet.

\*<sup>14)</sup> Handelsname für ein technisches Produkt, das hauptsächlich aus Methyl(trioctyl)ammoniumchlorid besteht (Fa. Fluka AG).

## B. H/D-Austausch

Zum H/D-Austausch an den Esterderivaten **4a–f** müssen nicht-nucleophile Basen zur Deprotonierung verwendet werden, so z. B. NaH im Fall von **4d**<sup>11)</sup>. Wir haben die Ester **4a–c** und **4f** in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren/ $K_2CO_3$  deprotoniert und mit  $D_2O$  deuteriert. Zur Umsetzung der durch eine Estergruppe zusätzlich aktivierten Thioacetale wurde mit wasserfreiem Kaliumcarbonat als Base in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Aliquat 336 vier Stunden bei  $50^\circ C$  in Toluol gerührt. Nach Abtrennung des anorganischen Feststoffes wurde mit  $D_2O$  geschüttelt. Destillation und NMR-spektroskopische Analyse des Gemisches ergab das Ausmaß des H/D-Austausches. Die Ergebnisse sind in Schema 2 gezeigt. Ohne Zugabe von quartärem Ammoniumsalz findet unter den Bedingungen kein H/D-Austausch statt.

Schema 2



<b>5</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb.
<b>a</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	95
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	88
<b>f</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50

Thioacetale ohne zusätzliche Aktivierung werden von  $K_2CO_3$  nicht deprotoniert. Mit stärkeren PTC-Basensystemen erfolgt quantitative Deuterierung<sup>16)</sup>.

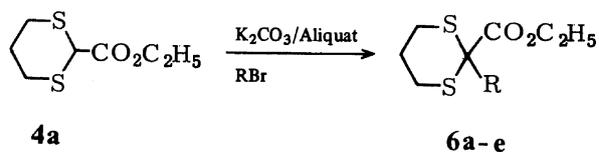
## C. Reaktionen mit Elektrophilen

Literaturbekannt ist, daß sich *1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester* (**4a**) nach Deprotonierung mit Butyllithium<sup>3c)</sup>, Lithiumdiisopropylamid<sup>3b,3d)</sup> oder Natriumhydrid<sup>3a)</sup> mit Elektrophilen umsetzt.

Präparativ einfacher ist die phasentransfer-katalytische Erzeugung des Anions mit  $K_2CO_3$ /Aliquat 336. Weitere Umsetzung mit Alkylhalogeniden ergibt 2-Alkyl-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester. So erhält man durch Rühren von **4a** mit *p*-Nitrobenzylbromid in Toluol in Gegenwart von trockenem  $K_2CO_3$  und Aliquat 47% **6b**. Alkylbromide ergeben höhere Ausbeuten als die Chloride. Die Zugabe von 1–5 Mol-% Aliquat 336 ist für die Geschwindigkeit der Reaktion von Bedeutung. So entsteht **6a** innerhalb von 12 h bei  $80^\circ C$  in 74% Ausbeute; ohne Katalysator erhält man unter gleichen Bedingungen nur 28%.

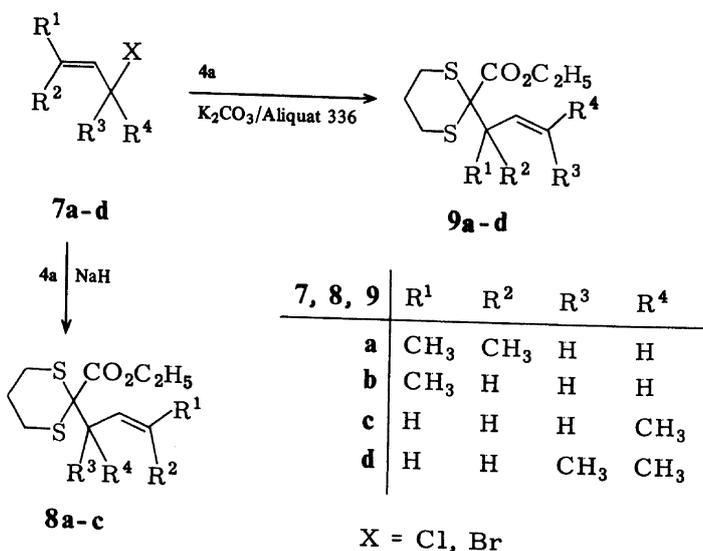
Verwendet man substituierte Allylhalogenide als Elektrophile, so isoliert man in 28–98% Ausbeute ein Produktgemisch. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Das erwartete  $S_N2$ -Substitutionsprodukt ist nur bei der Umsetzung mit Cinnamylbromid dominant. Das Hauptprodukt der Reaktion mit den anderen angegebenen Allylhalogeniden enthält einen umgelagerten Allylteil.

Schema 3



6	R	% Ausb.
a		74 <sup>14)</sup>
b		47
c		45
d	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	81
e		67

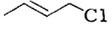
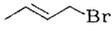
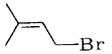
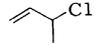
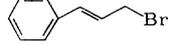
Schema 4



Wird das Anion mit Lithiumdiisopropylamid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid erzeugt und bei  $-50$  bis  $+20$  °C mit substituierten Allylbromiden umgesetzt, so isoliert man nach gleichen Reaktionszeiten in vergleichbaren Mengen Umsetzungsprodukt. Hier dominiert mit 62–98% das erwartete S<sub>N</sub>2-Substitutionsprodukt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

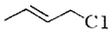
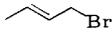
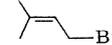
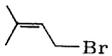
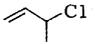
Erhöht man die Reaktionstemperatur auf  $+70$  °C, so gewinnt man auch mit diesen Salzen das Umlagerungsprodukt neben dem S<sub>N</sub>2-Produkt. So erhält man mit dem Na-Salz und Prenylbromid bei  $70$  °C 87% **8a** neben 13% **9a**. Das K-Salz ergibt unter gleichen Bedingungen 82% **8a** neben 18% **9a**.

Tab. 1. Ausbeuten und Zusammensetzungen der Gemische bei den Reaktionen von 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (**4a**) mit Allylhalogeniden unter PTC-Bedingungen (**8** = S<sub>N</sub>2-Produkt; **9** = Umlagerungsprodukt)

Allylhalogenid	% Ausb. <sup>a)</sup>	<b>9</b> <sup>b)</sup>	<b>8</b> <sup>b)</sup>
	31	55	45 ( <i>E</i> : <i>Z</i> = 2.5)
	68	95	5 ( <i>E</i> )
	98	100	
	28	69 ( <i>E</i> : <i>Z</i> = 10.5)	31
	18	100	
	45		100 ( <i>E</i> )

<sup>a)</sup> Isoliert (neben nicht umgesetztem Ester **4a**). – <sup>b)</sup> Gaschromatographische Analyse.

Tab. 2. Ausbeuten und Zusammensetzungen der Gemische bei den Reaktionen von 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (**4a**) mit Allylhalogeniden/Base (**8** = S<sub>N</sub>2-Produkt; **9** = Umlagerungsprodukt)

Allylhalogenid	Base	% Ausb. <sup>a)</sup>	<b>8</b> <sup>b)</sup>	<b>9</b> <sup>b)</sup>
	NaH	56	96 ( <i>E</i> : <i>Z</i> = 2.8)	1
	NaH	89	99 ( <i>E</i> : <i>Z</i> = 3)	1
	NaH	85	100	
	KH	96	100	
	LDA	53	92	8
	NaH	26	16	84 ( <i>E</i> ); <i>Z</i> = 1.5
	NaH	12		100

<sup>a)</sup> Isoliert (neben nicht umgesetztem Ester **4a**). – <sup>b)</sup> Gaschromatographische Analyse.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Basensysteme wird auch bei der Umsetzung mit weiteren Elektrophilen deutlich. Während sich das mit Lithiumdiisopropylamid aus **4a** erzeugte Anion in guten Ausbeuten an Michael-Acceptoren wie aromatische Nitroolefine<sup>3b)</sup> oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde<sup>3d)</sup> addiert, findet unter phasentransfer-katalytischen Bedingungen keine Reaktion statt. Bei Versuchen mit Cyclohexanon, Benzalacetophenon, Crotonaldehyd oder Crotonsäure-ethylester wurden die Ausgangssubstanzen unverändert zurückgewonnen. Ohne Umsetzung blieb auch die Reaktion mit Benzoylchlorid, Butyltosylat, Styroloxid, Benzophenon, Benzaldehyd oder Benzoesäure-ethylester.

#### D. Zum Mechanismus der PTC-Reaktion

A priori sind verschiedene Mechanismen denkbar: (1)  $S_N2/S_N2'$ -Substitution<sup>17)</sup>, (2) *S*-Alkylierung, Deprotonierung und anschließende [2,3]-sigmatrope Umlagerung<sup>18)</sup>, Sommelet-Hauser-Umlagerung<sup>24)</sup> oder Stevens-Umlagerung<sup>19)</sup> und (3) Deprotonierung, *O*-Alkylierung und anschließende Claisen-Umlagerung<sup>20)</sup>. Die beschriebenen Experimente lassen sich mit einem der genannten Mechanismen allein nicht erklären. Die verwendeten Benzylhalogenide und Cinnamylbromid reagieren im unpolaren System unter *C*-Alkylierung nach  $S_N2$ .

*O*- oder *S*-Alkylierung mit anschließender Claisen-, Sommelet-Hauser- oder Stevens-Umlagerung scheiden als Reaktionsweg aus: nach einer Claisen- oder Sommelet-Hauser-Umlagerung würden *ortho*-methylsubstituierte Aromaten entstehen<sup>18a,20)</sup>. Bei der radikalisch verlaufenden Stevens-Umlagerung erwartet man Dibenzylderivate<sup>19)</sup> als Nebenprodukte, deren Bildung hier nicht beobachtet wurde.

Zur Klärung des Mechanismus der Reaktion mit Allylhalogeniden wurden weitere Experimente durchgeführt, die hier zur Diskussion gestellt werden sollen. So wurde gefunden, daß (a) Allylhalogenide und die Reaktionsprodukte **8a** – **d** unter Phasentransfer-Katalyse sich nicht umlagern, (b) Zugabe von Phasentransfer-Katalysatoren zur Reaktion des Na-Salzes von **4a** mit Prenylbromid keine Allylumlagerung induziert, (c) Isolierung oder Abfangen eines *S*- oder *O*-Alkylierungsproduktes nicht gelang, (d) ohne Gegenwart von  $K_2CO_3$  kein Dithian-Derivat **4a** oder Allylhalogenid verbraucht wird, (e) auch bei  $-40^\circ C$  umgelagertes Produkt erhalten wird.  $S_N2'$ -Substitution als Hauptreaktion kann ausgeschlossen werden, da sie unter phasentransfer-katalytischen Bedingungen bisher nicht beobachtet wurde<sup>16)</sup> und bei den hier beschriebenen Experimenten gerade die nicht- $S_N2'$ -reaktiven  $\alpha$ -substituierten Allylhalogenide<sup>17)</sup> umgelagertes Produkt ergeben. Ebenso ausgeschlossen ist eine Stevens-Umlagerung des nach *S*-Alkylierung entstehenden Schwefel-Ylids; die im Zuge der Reaktion entstehenden Allylradikale reagieren ohne Umlagerung<sup>21)</sup>. Eine eindeutige Zuordnung des Reaktionsverlaufs zu einer der verbleibenden mechanistischen Möglichkeiten (*S*-Alkylierung mit anschließender [2,3]-sigmatroper Umlagerung oder *O*-Alkylierung mit anschließender Claisen-Umlagerung) ist mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht möglich.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. V. Dehmlow für sein Interesse an dieser Arbeit und für anregende Diskussionen sowie Herrn U. Fastabend für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Universität Bielefeld danke ich für finanzielle Förderung (Projekt Nr. 2169).

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemp. einer Kugelrohrdestillationsanlage. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 in  $\text{CCl}_4$  oder Bruker WH 80 in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen; alle  $\delta$ -Werte beziehen sich auf TMS als internen Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MS 311 der Firma Varian gemessen. IR-Spektren wurden mit dem Gerät Acculab 8 (Beckman) in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. – Die analytische Gaschromatographie erfolgte mit dem Chromatographen 4200 der Firma Carlo Erba an einer 3-m-Säule mit 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb W-HD oder an einer 25-cm-Glaskapillarsäule mit OV 101 als stationärer Phase. – Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 240 bestimmt.

*Ausgangsmaterialien:* Die Ausgangsverbindungen **1**<sup>22)</sup>, **2a**<sup>23)</sup>, **2b**<sup>24)</sup>, **2f**<sup>25)</sup>, **7a**<sup>26)</sup>, **7b**<sup>27)</sup>, **7d**<sup>28)</sup>, *p*-Nitrobenzylbromid<sup>29)</sup>, *m*-Nitrobenzylbromid<sup>30)</sup>, [18]Krone-6<sup>31)</sup> wurden in Anlehnung an die Literaturvorschriften hergestellt. Die Identität wurde durch Vergleich der Siede- bzw. Schmelzpunkte und der spektroskopischen Daten sichergestellt. Die anderen Materialien wurden käuflich erworben. Wenn nötig, wurde nach üblichen Methoden getrocknet.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Thiolen mit Dichloressigsäure:* Zu 10 g trockenem Kaliumcarbonat wird eine Lösung von 1.57 g (0.02 mol) Dichloressigsäure-ethylester (**3a**), 0.04 mol Thiol (0.02 mol bei Dithiolen) und 20.2 mg (0.05 mmol) Aliquat 336 in 25 ml Toluol gegeben. Nach 8 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, die Toluollösung im Rotationsverdampfer eingengt und der ölige Rückstand in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

*1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (4a):* Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2.16 g (0.02 mol) 1,3-Propandithiol (**2a**) in 100 ml Toluol umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des öligen Rückstandes ergeben 2.4 g (63%) **4a** mit Sdp. 73 °C/0.04 Torr (Lit.<sup>1d)</sup> Sdp. 96 °C/0.4 Torr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2980, 2940, 2900, 2830, 1730, 1430, 1370, 1280, 1250, 1140, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.23 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H), 4.18 (s, 1H), 3.55–3.25 (m; 2H), 2.59 (ddd,  $J$  = 14, 5 und 4 Hz; 2H), 2.25–1.8 (m; 2H), 1.33 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H).

*Bis(ethylthio)essigsäure-ethylester (4b):* Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2.48 g (0.04 mol) Ethanthiol (**2b**) in 25 ml Toluol umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des Rückstandes ergibt 4.0 g (98%) **4b** mit Sdp. 128 °C/12 Torr (Lit.<sup>32)</sup> Sdp. 130–133 °C/12 Torr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2960, 2920, 2880, 1740, 1440, 1370, 1360, 1280, 1260, 1210, 1160, 1130, 1090, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 4.0 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H), 4.1 (s; 1H), 2.5 (q,  $J$  = 7 Hz; 4H), 1.1 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H), 1.05 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H).

*Bis(ethylthio)essigsäure-methylester (4c):* Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2.48 g (0.04 mol) Ethanthiol (**2b**) in 25 ml Toluol mit 2.16 g 0.02 mol Dichloressigsäure-methylester (**3b**) umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des Rückstandes ergeben 3.6 g (92%) **4c** mit Sdp. 120 °C/10 Torr (Lit.<sup>33)</sup> Sdp. 122 °C/11 Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 4.25 (s; 1H), 3.7 (s; 3H), 2.7 (q,  $J$  = 7 Hz; 4H), 1.25 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H).

*Bis(phenylthio)essigsäure-ethylester (4d):* Nach der allgemeinen Vorschrift werden 4.4 g (0.04 mol) Thiophenol (**2d**) in 25 ml Toluol umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des öligen Rückstandes ergeben 5.4 g (89%) **4d** mit Sdp. 110 °C/0.01 Torr (Lit.<sup>11)</sup> Sdp. 175–178 °C/0.05 Torr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3050, 2980, 2960, 1730, 1580, 1470, 1446, 1220, 1130, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 7.4–7.1 (m; 10H), 4.7 (s; 1H), 4.2 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H), 1.3 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H).

*5-Methyl-1,3-benzodithiol-2-carbonsäure-ethylester (4e):* Nach der allgemeinen Vorschrift werden 3.12 g (0.02 mol) 3,4-Toluoldithiol (**2e**) umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des öligen Rückstandes ergeben 4.0 g (83%) **4e** mit Sdp. 147 °C/0.4 Torr (Lit.<sup>11)</sup> Sdp. 144–147 °C/0.5 Torr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2970, 2920, 1740, 1450, 1260, 1150, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 7.09 (d,

$J = 7.7$  Hz; 1H), 7.09 (s, breit; 1H), 6.83 (dd,  $J = 7.7 + 0.5$  Hz; 1H), 5.22 (s; 1H), 4.21 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 2.26 (s; 3H), 1.26 (t,  $J = 7$  Hz; 3H). – MS:  $m/e = 240, 167, 153$ .

**1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (4f)**: Nach der allgemeinen Vorschrift werden 1.88 g (0.02 mol) Ethandithiol (**2b**) in 100 ml Toluol umgesetzt. Aufarbeiten und Destillation des öligen Rückstandes ergeben 2.9 g (82%) **4f** mit Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.2$  Torr (Lit. <sup>4b</sup>) Sdp.  $76^\circ\text{C}/0.2$  Torr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2950, 2920, 1730, 1530, 1470, 1410, 1360, 1280, 1260, 1210, 1150, 1130, 1090,  $1030\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.84$  (s; 2H), 4.19 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.38 und 3.36 (AB-q,  $\Delta\nu = 3.9$  Hz,  $J = 5$  Hz; 4H), 1.28 (t,  $J = 7$  Hz; 3H). – MS:  $m/e = 178, 105, 91$ .

**Bis(phenylthio)methan (4g)**: Zu 70 g Kaliumcarbonat wird eine Lösung von 55 g (0.5 mol) Thiophenol und 227 mg (1.00 mmol) Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid (TEBA) in 100 ml Methylendichlorid gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, überschüssiges Methylendichlorid abdestilliert und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 54.5 g (94%) **4g** mit Sdp.  $135^\circ\text{C}/0.03$  Torr, Schmp.  $38^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>13a</sup>) Sdp.  $127-128^\circ\text{C}/0.02$  Torr, Schmp.  $38-40^\circ\text{C}$ .

**1,3-Benzodithiol (4h)**: Herstellung wie vorstehend aus 700 mg (0.01 mol) 1,2-Benzoldithiol (**2h**). Man erhält 640 mg (78%) **4h** mit Sdp.  $65^\circ\text{C}/0.4$  Torr (Lit. <sup>32</sup>) Sdp.  $88^\circ\text{C}/0.6$  Torr). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.2$  (m; 4H), 4.3 (s; 2H).

**5-Methyl-1,3-benzodithiol (4i)**: Zu 5 g Kaliumcarbonat wird eine Lösung von 1.68 g (0.01 mol) 3,4-Toluoldithiol (**2e**), 20.2 mg (0.05 mmol) Aliquat 336 und 2 ml Methylendichlorid oder Methylendibromid in 50 ml Toluol gegeben. Nach 8 h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 1.02 g (61%) **4i** mit Sdp.  $99-103^\circ\text{C}/0.4$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.15$  (d,  $J = 7$  Hz; 1H), 7.06 (s; 1H), 6.83 (dd,  $J = 7$  und 2 Hz; 1H), 4.47 (s; 2H), 2.25 (s; 3H). – MS:  $m/e = 168, 167, 153, 121$ .

#### HD-Austausch mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ /Aliquat 336

a) **1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (4a)**: 192 mg (1.00 mmol) **4a** werden mit 404 mg (1.00 mmol) Aliquat 336 in 3 ml Toluol versetzt. Dann werden 500 mg trockenes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach 4 h bei  $50^\circ\text{C}$  wird filtriert und mit 0.1 ml  $\text{D}_2\text{O}$  geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase eingengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 145 mg (75%) **2-Deuterio-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (5a)** neben 40 mg **4a** mit Sdp.  $75^\circ\text{C}/0.04$  Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2980, 2940, 2900, 1730, 1430, 1370, 1230, 1140,  $1030\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.23$  (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.55–3.25 (m; 2H), 2.59 (ddd,  $J = 14, 5$  und 4 Hz; 2H), 2.25–1.8 (m; 2H), 1.33 (t,  $J = 7$  Hz; 3H).

b) **Bis(ethylthio)essigsäure-ethylester (4b)**: Wie vorstehend bei **4a** werden 208 mg (1.00 mmol) **4b** umgesetzt. Man erhält 198 mg (95%) **2-Deuterio-2,2-bis(ethylthio)essigsäure-ethylester (5b)** mit Sdp.  $130^\circ\text{C}/12$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.0$  (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 2.5 (q,  $J = 7$  Hz; 4H), 1.1 (t,  $J = 7$  Hz; 3H), 1.05 (t,  $J = 7$  Hz; 6H).

c) **Bis(ethylthio)essigsäure-methylester (4c)**: Wie vorstehend bei **4a** werden 194 mg (1.00 mmol) **4c** umgesetzt. Man erhält 172 mg (88%) **2-Deuterio-2,2-bis(ethylthio)essigsäure-methylester (5c)** mit Sdp.  $130^\circ\text{C}/12$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.7$  (s; 3H), 2.7 (q,  $J = 7$  Hz; 4H), 1.25 (t,  $J = 7$  Hz; 3H).

d) **1,3-Dithiolan-carbonsäure-ethylester (4f)**: Wie vorstehend bei **4a** werden 178 mg (1.00 mmol) **4f** umgesetzt. Man erhält 120 mg eines Gemisches, das zu 50% aus **2-Deuterio-1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (5f)** besteht; Sdp.  $78^\circ\text{C}/0.2$  Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2950, 2920, 1730, 1460,

1360, 1260, 1220, 1150, 1130, 1100, 1030. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 4.19$  (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.38 und 3.36 (AB-q,  $\Delta\nu = 3.9$  Hz,  $J = 5$  Hz; 4H), 1.28 (t,  $J = 7$  Hz; 3H).

*Allgemeine Vorschrift für die Alkylierung von 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (4a).* – *Variante A:* Zu einer Lösung von 0.01 mol Alkylhalogenid und 202 mg (0.5 mmol) Aliquat 336 in 10 ml Toluol werden 5 g trockenes Kaliumcarbonat gegeben. Nach einer Rührzeit von bis zu 8 h bei 60–80°C wird filtriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand anschließend in einer Kugelrohrapparatur destilliert oder umkristallisiert.

*Variante B:* Zu einer Suspension von 240 mg (0.01 mol) NaH oder 400 mg (0.01 mol) KH in 5 ml THF werden 1.92 g (0.01 mol) **4a** in 5 ml THF gegeben. Man rührt 4 h bei 20°C und versetzt dann mit 0.01 mol Halogenid. Nach weiteren 6 h bei 20°C wird mit 20 ml Methyldichlorid versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird dann getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

*Variante C:* Zu einer Lösung von 101 mg (0.01 mol) Diisopropylamin in 10 ml THF gibt man bei –20°C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 0.01 mol *n*-Butyllithium in Hexan und rührt 1 h bei –20°C. Nachdem 1.92 g (0.01 mol) **4a** in 5 ml THF dazugegeben wurden, kühlt man innerhalb von 4 h auf –80°C und versetzt mit 0.01 mol Halogenid. Man läßt innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, versetzt dann mit 20 ml Methyldichlorid und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird anschließend getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

*2-Benzyl-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (6a):* Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.7 g (0.01 mol) Benzylbromid umgesetzt. Nach 5 h bei 60°C wird aufgearbeitet. Man erhält 2.1 g (74%) **6a** mit Sdp. 136°C/0.01 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$ –7.3 (m; 5H), 4.2 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.7 (s; 2H), 3.31 (ddd,  $J = 14, 11$  und 4 Hz; 2H), 2.65 (ddd,  $J = 14, 5$  und 4 Hz; 2H), 2.2–1.75 (m; 2H), 1.3 (t,  $J = 7$  Hz; 3H).

*2-(4-Nitrobenzyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (6b):* Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 2.16 g (0.01 mol) 4-Nitrobenzylbromid umgesetzt. Nach 6 h Rühren bei 50°C wird aufgearbeitet. Aus dem öligen Rückstand kristallisieren 1.2 g (47%) **6b** mit Schmp. 77°C. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2980, 2920, 2900, 1730, 1600, 1520, 1340, 1270, 1250, 1200, 1180, 1100, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15$  (d,  $J = 8$  Hz; 2H), 7.53 (d,  $J = 8$  Hz; 2H), 4.27 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.45 (s; 2H), 3.31 (ddd,  $J = 14, 11$  und 4 Hz; 2H), 2.67 (ddd,  $J = 14, 5$  und 4 Hz; 2H), 2.25 bis 1.75 (m; 2H), 1.35 (t,  $J = 7$  Hz; 3H). – MS:  $m/e = 327, 298, 254, 193, 191, 163, 134$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_2$  (327.4) Ber. C 51.36 H 5.23 N 4.28 Gef. C 51.24 H 5.30 N 4.32

Die Mutterlauge wird in einer Kugelrohrapparatur destilliert. Man erhält 410 mg *1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (4a)* mit Sdp. 100–105°C/0.6 Torr. Der Rückstand enthält das quartäre Ammoniumsalz und nicht umgesetztes Bromid.

*2-(3-Nitrobenzyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (6e):* Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 2.16 g (0.01 mol) 3-Nitrobenzylbromid umgesetzt. Nach 6 h Rühren bei 50°C wird aufgearbeitet. Man erhält durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether 1.71 g (67%) **6e** als gelbes Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2960, 2920, 1720, 1520, 1470, 1440, 1420, 1350, 1270, 1250, 1200, 1180, 1080, 1030, 910  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.25$  (dd,  $J = 2$  und 2 Hz; 1H), 8.13 (ddd,  $J = 8, 2$  und 2 Hz; 1H), 7.68 (ddd,  $J = 8, 2$  und 2 Hz; 1H), 7.43 (t,  $J = 8$  Hz; 1H), 4.28 (q,  $J = 7$  Hz; 2H), 3.45 (s; 2H), 3.30 (ddd,  $J = 14, 11$  und 4 Hz; 2H), 2.65 (ddd,  $J = 14, 5$  und 4 Hz; 2H), 2.2–1.75 (m; 2H), 1.35 (t,  $J = 7$  Hz; 3H). – MS:  $m/e = 327, 298$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_2$  (327.4) Ber. C 51.36 H 5.23 N 4.28 Gef. C 51.20 H 5.21 N 4.21

Als weitere Fraktion erhält man nicht umgesetzten Ester **4a** und *m*-Nitrobenzylbromid.

*Alkylierung mit Cinnamylbromid:* Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.97 g (0.01 mol) 3-Brom-1-phenyl-1-propen umgesetzt. Nach 8 h Rühren bei 70 °C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man nicht umgesetztes Bromid und 380 mg nicht umgesetzten 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (**4a**). Als Hauptfraktion erhält man 1.1 g (45%) 2-(3-Phenyl-2-propenyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**6c**) mit Sdp. 124 °C/0.02 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25–7.50 (m; 5H), 6.55 (d, *J* = 16 Hz; 1H), 6.18 (dd, *J* = 16 und 6 Hz; 1H), 4.3 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 3.38 (ddd, *J* = 14, 11 und 4 Hz; 2H), 2.94 (d, *J* = 6 Hz; 2H), 2.68 (ddd, *J* = 14, 5 und 4 Hz; 2H), 2.25–1.75 (m; 2H), 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H). – MS: *m/e* = 309, 280, 236, 191, 163.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (308.5) Ber. C 62.30 H 6.54 Gef. C 62.15 H 6.50

*Alkylierung mit Allylbromid:* Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.21 g (0.01 mol) Allylbromid umgesetzt. Nach 5 h Rühren bei 60 °C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 120 mg nicht umgesetzten Ester **4a** und 1.85 g (81%) 2-Allyl-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**6d**) mit Sdp. 88 °C/0.01 Torr (Lit.<sup>14</sup>) Sdp. 90 °C/0.01 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2960, 2920, 1720, 1440, 1420, 1360, 1270, 1220, 1200, 1140, 1070, 1040, 920, 890 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.97 (ddt, *J* = 17, 1.2 und 1 Hz; 1H), 5.25 (ddt, *J* = 9, 1.2 und 1 Hz; 1H), 5.23 (ddt, *J* = 17, 1.2 und 1 Hz; 1H), 4.26 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 3.3 (ddd, *J* = 14, 11 und 4 Hz; 2H), 2.77 (dt, *J* = 7 und 1.2 Hz; 2H), 2.5–2.0 (m; 4H), 1.33 (t, *J* = 7 Hz; 3H). – MS: *m/e* = 232, 191, 159, 119.

*Alkylierung mit β,β-Dimethylallylbromid (7a):* a) Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.48 g (0.01 mol) 1-Brom-3,3-dimethyl-2-buten (**7a**) (X = Br) umgesetzt. Nach 8 h Rühren bei 80 °C wird aufgearbeitet. Durch Destillation im Kugelrohr erhält man 2.5 g (98%) 2-(1,1-Dimethylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9a**) (= **8d**) mit Sdp. 110 °C/0.2 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2960, 2920, 2880, 1720, 1450, 1410, 1380, 1360, 1270, 1240, 1200, 1150, 1120, 1090, 1030, 1010 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.28 (dd, *J* = 18 und 10.2; 1H), 5.1 (dd, *J* = 18 und 1.2 Hz; 1H), 5.13 (dd, *J* = 10.2 und 1.2 Hz; 1H), 4.26 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 3.1–2.8 (m; 4H), 2.25–1.75 (m; 2H), 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H), 1.33 (s; 6H). – MS: *m/e* = 260, 191, 163, 119.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (260.4) Ber. C 55.35 H 7.74 Gef. C 55.61 H 7.60

b) Nach der allgemeinen Vorschrift B werden 1.48 g (0.01 mol) **7a** (X = Br) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem **4a** 2.21 g (85%) 2-(3,3-Dimethylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8a**) (= **9d**) mit Sdp. 110 °C/0.2 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2960, 2920, 2860, 1720, 1440, 1420, 1370, 1270, 1260, 1210, 1170, 1110, 1090, 1040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.23 (tdd, *J* = 7, 1.1 und 0.8 Hz; 1H), 4.28 (q, *J* = 7 Hz; 2H), 3.31 (ddd, *J* = 14, 11 und 4 Hz; 2H), 2.75 (d, *J* = 7 Hz; 2H), 2.65 (ddd, *J* = 14, 5 und 4 Hz; 2H), 2.2–1.75 (m; 2H), 1.75 (d, *J* = 1.1 Hz; 3H), 1.68 (d, *J* = 0.8 Hz; 3H), 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H). – MS: *m/e* = 260, 191, 163, 119, 107.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (260.4) Ber. C 55.35 H 7.74 Gef. C 55.48 H 7.80

c) Nach der allgemeinen Vorschrift C werden 1.48 g (0.01 mol) **7a** (X = Br) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem **4a** 1.3 g (50%) **8a** mit Sdp. 110 °C/0.2 Torr. Durch präparative Gaschromatographie isoliert man 115 mg (3%) **9a** (= **8d**).

*Alkylierung mit Crotylbromid (7b):* a) Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.35 g (0.01 mol) 1-Brom-2-buten (**7b**) (X = Br) umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei 80 °C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 485 mg nicht umgesetzten Ester **4a**. Als Hauptfraktion werden 1.67 g (68%) eines 95 : 5-Gemisches zweier Komponenten isoliert; Sdp. 95–100 °C/0.3 Torr. Präparative Gaschromatographie ergibt als Hauptkomponente 2-(1-Methylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9b**) (= **8c**). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2940, 2910, 1720, 1440, 1410, 1380, 1360, 1270, 1240, 1200, 1160, 1130, 1090, 1010, 990, 910, 880, 700 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.05 (ddd, *J* = 17, 9 und 8 Hz; 1H), 5.15 (ddd, *J* = 17, 1.5 und 1 Hz; 1H), 5.13 (ddd, *J* = 9, 1.5 und

1 Hz; 1 H), 4.28 (q,  $J = 7$  Hz), 3.3 (ddd,  $J = 14, 11$  und  $4$  Hz; 2 H), 2.8 – 2.4 (m; 3 H), 2.25 – 1.75 (m; 2 H), 1.3 (t,  $J = 7$  Hz; 3 H), 1.25 (d,  $J = 7$  Hz; 3 H) – MS:  $m/e = 246, 191, 163, 119, 55$ .

$C_{11}H_{18}O_2S_2$  (246.4) Ber. C 53.36 H 7.36 Gef. C 53.28 H 7.33

Als Nebenprodukt wird 2-[(*E*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9c**) (= **8b**) gaschromatographisch isoliert. – IR ( $CCl_4$ ): 3010, 2960, 2940, 2840, 1720, 1440, 1420, 1360, 1290, 1270, 1240, 1210, 1180, 1120, 1090, 1030, 960, 910  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.7$  bis 5.3 (m; 2 H), 4.25 (t,  $J = 7$  Hz; 2 H), 3.3 (ddd,  $J = 14, 11$  und  $4$  Hz; 2 H), 2.7 (d,  $J = 6$  Hz; 2 H), 2.6 (ddd,  $J = 14, 5$  und  $4$  Hz; 2 H), 2.2 – 1.75 (m; 2 H), 1.70 (d,  $J = 6$  Hz; 3 H), 1.3 (t,  $J = 7$  Hz; 3 H). – MS:  $m/e = 246, 191, 163$ .

$C_{11}H_{18}O_2S_2$  (246.4) Ber. C 53.36 H 7.36 Gef. C 53.20 H 7.29

b) Nach der allgemeinen Vorschrift B werden 1.35 g (0.01 mol) **7b** ( $X = Br$ ) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem **4a** 2.18 g (89%) Gemisch mit Sdp. 95 – 100°C/0.3 Torr. Gaschromatographisch werden zwei Komponenten im Verhältnis 3:1 nachgewiesen. Der Hauptbestandteil wird als 2-[(*E*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8b**) (= **9c**) durch gaschromatographischen Vergleich identifiziert. Präparative Gaschromatographie ergibt den Nebenbestandteil 2-[(*Z*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8**;  $R^2 = CH_3, R^1, R^3, R^4 = H$ ). – IR ( $CCl_4$ ): 3010, 2960, 2940, 1720, 1440, 1420, 1360, 1210, 1180, 1120, 1030, 910, 720  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.8$  – 5.3 (m; 2 H), 4.25 (q,  $J = 7$  Hz; 2 H), 3.3 (ddd,  $J = 14, 11$  und  $4$  Hz; 2 H), 2.76 (d,  $J = 6$  Hz; 2 H), 2.6 (ddd, 14, 5 und 4 Hz; 2 H), 2.2 bis 1.75 (m; 2 H), 1.7 (d,  $J = 6$  Hz; 3 H), 1.3 (t,  $J = 7$  Hz; 2 H). – MS:  $m/e = 246, 191, 163$ .

$C_{11}H_{18}O_2S_2$  (246.4) Ber. C 53.36 H 7.36 Gef. C 53.42 H 7.25

*Alkylierung mit Crotylchlorid (7b)*: a) Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 905 mg (0.01 mol) 1-Chlor-2-buten (**7b**) ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei 80°C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 1.1 g nicht umgesetzten Ester **4a**. Daneben werden 726 mg (31%) Gemisch mit Sdp. 95 – 100°C/0.3 Torr erhalten. Gaschromatographisch werden drei Komponenten im Verhältnis 4:3:1 nachgewiesen und durch Vergleich identifiziert. Das Gemisch enthält 55% 2-(1-Methylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9b**) (= **8c**), 31% 2-[(*E*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8b**) (= **9c**) und 13% 2-[(*Z*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8**;  $R^2 = CH_3, R^1, R^3, R^4 = H$ ).

b) Nach der allgemeinen Vorschrift B werden 905 mg (0.01 mol) **7b** ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem **4a** 1.37 g (56%) Gemisch mit Sdp. 95 – 100°C/0.3 Torr. Gaschromatographisch werden zwei Komponenten im Verhältnis 3:1 nachgewiesen und durch Vergleich identifiziert. Das Gemisch enthält 73% 2-[(*E*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8b**) (= **9c**) und 26% 2-[(*Z*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8**;  $R^2 = CH_3, R^1, R^3, R^4 = H$ ).

*Alkylierung mit  $\alpha$ -Methylallylchlorid (7c)*: a) Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 905 mg (0.01 mol) 3-Chlor-1-buten (**7c**) ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei 80°C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 1.8 g nicht umgesetzten Ester **4a**. Daneben isoliert man 690 mg (28%) Gemisch mit Sdp. 95 – 100°C/0.3 Torr. Gaschromatographisch werden drei Komponenten im Verhältnis 5:10:1 nachgewiesen und durch Vergleich identifiziert. Das Gemisch enthält 31% 2-(1-Methylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8c**) (= **9b**), 63% 2-[(*E*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9c**) (= **8b**) und 6% 2-[(*Z*)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9**;  $R^3 = CH_3, R^1, R^2, R^4 = H$ ).

b) Nach der allgemeinen Vorschrift B werden 905 mg (0.01 mol) **7c** ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem **4a** 1.59 g (65%) Gemisch mit Sdp. 95 – 100°C/0.3 Torr. Gaschromatographisch werden drei Komponenten im Verhältnis 1:3:2 nachgewiesen

und durch Vergleich identifiziert. Das Gemisch enthält 16% 2-(1-Methylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**8c**) (= **9b**), 51% 2-[(E)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9c**) (= **8b**) und 33% 2-[(Z)-3-Methylallyl]-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9**;  $R^3 = CH_3$ ,  $R^1, R^2, R^4 = H$ ).

Alkylierung mit  $\alpha, \alpha$ -Dimethylallylchlorid (**7d**): a) Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 1.1 g (0.01 mol) 3-Chlor-3-methyl-1-buten (**7d**) ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Nach 15 h Rühren bei 80°C wird aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 1.5 g nicht umgesetzten Ester **4a**. Daneben isoliert man 468 mg (18%) 2-(3,3-Dimethylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9d**) mit Sdp. 110°C/0.2 Torr.

b) Nach der allgemeinen Vorschrift B werden 1.1 g (0.01 mol) 3-Chlor-3-methyl-1-buten (**7d**) ( $X = Cl$ ) umgesetzt. Durch Destillation erhält man neben nicht umgesetztem Ester **4a** 313 mg (12%) 2-(3,3-Dimethylallyl)-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester (**9d**) mit Sdp. 110°C/0.2 Torr.

- 1) 1a) *D. Seebach*, *Synthesis* **1969**, 17. – 1b) *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 639 (1969). – 1c) *D. Seebach* und *M. Kolb*, *Chem. Ind. (London)* **1974**, 687. – 1d) *B.-T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Synthesis* **1977**, 357. – 1e) *L. Field*, *Synthesis* **1978**, 713. – 1f) *O. W. Lewer*, *Tetrahedron* **32**, 1943 (1976).
- 2) 2a) *E. J. Corey* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **77**, 1134, 1135 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1075, 1077 (1965).
- 3) 3a) *E. L. Eliel* und *A. A. Hartmann*, *J. Org. Chem.* **37**, 505 (1972). – 3b) *D. Seebach*, *H. F. Leitz* und *V. Ehring*, *Chem. Ber.* **108**, 1924 (1975). – 3c) *Y. Köksal*, *V. Osterthun* und *E. Winterfeldt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1300. – 3d) *M. Braun* und *M. Esdar*, *Chem. Ber.* **114**, 2924 (1981).
- 4) 4a) *J. L. Herrmann*, *J. E. Richmann* und *R. H. Schlesinger*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2599. – 4b) *H. Paulsen* und *W. Koebernick*, *Carbohydr. Res.* **56**, 53 (1977).
- 5) 5a) *S. Rozen*, *I. Shahak* und *E. D. Bergmann*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1837. – 5b) *K. Mori*, *H. Hashimoto*, *Y. Takenaka* und *T. Takigawa*, *Synthesis* **1975**, 720.
- 6) *S. Noubé*, *A. Pelter*, *K. Smith*, *P. Blatcher* und *S. Warren*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2345.
- 7) 7a) *R. J. Cregge*, *J. L. Herrmann*, *J. E. Richmann* und *S. Warren*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2595. – 7b) *J. L. Herrmann*, *J. E. Richman* und *R. H. Schlesinger*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2599. – 7c) *R. J. Cregge*, *J. L. Herrmann* und *R. H. Schlesinger*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2603. – 7d) *L. H. Lerner*, *J. Org. Chem.* **41**, 2228 (1976).
- 8) 8a) *A. Fröling* und *J. R. Arens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 1009 (1962). – 8b) *G. Schill* und *C. Merkel*, *Synthesis* **1975**, 387. – 8c) *P. Blatcher* und *S. Warren*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1979**, 1074.
- 9) *E. V. Dehmlow* und *S. S. Dehmlow*, *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel 1980.
- 10) *G. C. Barret* in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, S. 55, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1979.
- 11) *R. Breslow* und *E. Mohacsi*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 431 (1963).
- 12) *D. Seebach*, *K. H. Geiß*, *A. K. Beck*, *B. Graf* und *H. Daum*, *Chem. Ber.* **105**, 3280 (1972).
- 13) 13a) *A. W. Herriot*, *Synthesis* **1975**, 447. – 13b) *D. Picker*, Ph. D. Thesis, State University of New York of Albany 1974.
- 14) *M. Lissel*, *Synth. Commun.* **11**, 343 (1981).
- 15) 15a) *M. Fedorynski*, *K. Wojciechowski*, *Z. Matacz* und *M. Makosza*, *J. Org. Chem.* **43**, 4682 (1978). – 15b) *A. Zwierzak* und *A. Sulewska*, *Synthesis* **1976**, 835. – 15c) *G. V. Kryshnal*, *V. V. Kulganek*, *V. F. Kucherov* und *L. A. Yanovshaya*, *Synthesis* **1979**, 107. – 15d) *E. V. Dehmlow* und *M. Lissel*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 28.
- 16) *M. Lissel*, unveröffentlicht.
- 17) 17a) *R. H. DeWolfe* und *W. G. Young*, *Chem. Rev.* **56**, 753 (1956). – 17b) *P. B. D. de la Mare* in *P. de Mayo*, *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, S. 27–110, Interscience Publishers, New York, London 1963.

- 18) 18a) *B. M. Trost* und *L. S. Melvin jr.*, Sulfur Ylids, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975. – 18b) *R. W. G. Cose*, *A. M. Davis*, *W. D. Ollis*, *C. Smith* und *I. O. Sutherland*, Chem. Commun. **1969**, 293. – 18c) *H. J. Reich* und *M. L. Cohen*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1307 (1979). – 18d) *K. Ogura*, *S. Furukawa* und *G. Tsuchihashi*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2125 (1980). – 18e) *E. Vedejs*, *J. P. Hagen*, *B. L. Roach* und *K. L. Spear*, J. Org. Chem. **43**, 1185 (1978). – 18f) *S. R. Wilson* und *J. Mathew*, Synthesis **1980**, 625.
- 19) 19a) *U. Schöllkopf*, *J. Schossig* und *G. Ostermann*, Liebigs Ann. Chem. **737**, 158 (1970). – 19b) *T. Thompson* und *T. S. Stevens*, J. Chem. Soc. **1932**, 69.
- 20) 20a) *S. M. McElvain*, *H. I. Anthes* und *S. H. Shapiro*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2525 (1942). – 20b) *J. A. Miller*, *C. M. Scringeor*, *R. Black*, *J. Larkin*, *D. C. Nonhebel* und *H. C. S. Wood*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1973**, 603.
- 21) *E. Block*, Reactions of Organosulfur Compounds, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978.
- 22) *E. J. Corey* und *D. Seebach*, Org. Synth. **50**, 72 (1970).
- 23) *C. H. Grogan*, *L. M. Rice* und *E. E. Reid*, J. Org. Chem. **20**, 50 (1955).
- 24) *C. R. Hauser*, *S. W. Kantor* und *W. R. Brasen*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2660 (1953).
- 25) *S. Hünig* und *E. Fleckenstein*, Liebigs Ann. Chem. **738**, 192 (1970).
- 26) *H. Staudinger*, *W. Kreis* und *W. Schilt*, Helv. Chim. Acta **5**, 743 (1922).
- 27) Crotylchlorid enthält 17%  $\alpha$ -Methylallylchlorid. – Crotylbromid enthält 8%  $\alpha$ -Methylallylbromid.
- 28) *R. A. Sneed* und *P. S. Kay*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6983 (1972).
- 29) *G. H. Coleman* und *G. E. Honeywell*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 443 (1943).
- 30) *D. L. Yabroff* und *C. W. Porter*, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1201 (1932).
- 31) *G. W. Gokel*, *D. J. Cram*, *C. L. Liotta*, *H. P. Harris* und *F. L. Cook*, J. Org. Chem. **39**, 2445 (1974).
- 32) *H. Böhme*, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **282**, 9 (1944).
- 33) *F. Weygand* und *H. G. Peine*, Z. Naturforsch., Teil B **17**, 205 (1962).
- 34) *D. Seebach*, *K. H. Geiß*, *A. K. Beck*, *B. Graf* und *H. Daum*, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

[54/82]