

Thioreduktone und Derivate

von Kurt Schank*, Stephan Bügler, Harald Folz und Norbert Schott

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 15 11 50,
D-66041 Saarbrücken
(e-mail: IKUSCHA@aol.com)

Thioreductones and Derivatives

Replacement of one or two (principally also three) O-atoms in *aci*-reductones by sulfur leads to the corresponding thioreductones. In the present paper, different methods of their synthesis are discussed. Substitution of the bromo nucleofug in the 2-position of 1,3-dicarbonyl compounds as well as of a 3-oxosulfone by selected sulfur nucleophiles is assumed to follow an $S_{RN}1$ pathway. Characteristic properties, some typical reactions, and selected derivatives were studied. *S*-Alkyl- and *S*-aryl-substituted cyclic 2-thioreductones have been found to be synthons for the preparation of vinylogous reductones (2,3-diacyl-1,4-dihydroxy-1,3-dienes) and of tetraacyl ethylenes as their bis-dehydro products.

1. Einleitung. – Endiole (1,2-Dihydroxyalkene) werden wegen ihres hohen Reduktionsvermögens auch als ‘Reduktone’ bezeichnet [1]. Der bekannteste Vertreter dieser Stoffklasse ist die L-Ascorbinsäure (Vitamin C), in der die Endiol-Gruppe in Konjugation mit einer Carbonyl-Gruppe steht und somit einer vinylogenen Carbonsäure entspricht. Im engeren Sinn spricht man deshalb in diesem Fall von einem *aci*-Redukton. In unserer vorangegangenen Arbeit [2] wurde über Aminoreduktone berichtet, d.h. *aci*-Reduktone, in denen eine oder zwei OH-Gruppen durch Amino-Gruppen ersetzt waren. In der vorliegenden Arbeit werden nun in *aci*-Reduktonen formal ein O-Atom (Bildung von Enolthiolen) oder zwei (Bildung von Endithiolen) durch Schwefel zu den entsprechenden Thio- bzw. Dithioreduktionen auf geeignete Art ersetzt. Versuche zum Austausch aller drei O-Atome gegen Schwefel waren nicht erfolgreich, obwohl Vertreter dieser Klasse prinzipiell existieren [3].

Organoschwefel-Verbindungen spielen im alltäglichen Leben eine wichtige Rolle: Erinnert sei an Schwefel-Antibiotika wie Penicilline und Cephalosporine, Chemotherapeutica wie Sulfonamide, Diätsüßstoffe wie Saccharin oder Cyclamat, sowie Wirkstoffe im Pflanzenschutz und der Schädlingsbekämpfung [4], um nur einige zu nennen. Eine ganz bedeutende Rolle kommt aber biochemisch den 1-Amino-2-thiocarbonsäuren¹⁾ Cystein und Cystin im Hinblick auf die Disulfid-Brückenbildung in Insulin und Kreatin zu; ganz allgemein sei zudem auf ihre Bedeutung bei der Bildung der Tertiärstruktur in Polypeptiden hingewiesen.

Fig. 1 gibt eine Übersicht zur biologischen Aktivität des klassischen Thioreduktions **1** [5] sowie der Derivate **2** [6], **3** [7], **4** [8] und **5** [9]. Verbindung **1** wurde von *Eisenhauer* und *Link* [5a] als erstes Thioreduktion synthetisiert und zeigte cancerostatische Wirkung gegen Sarcoma-180-Zellen bei Mäusen

¹⁾ Das ältere Präfix ‘thio’ (neu: ‘mercapto’ oder ‘sulfanyl’) wird hier aus historischen Gründen für die Diskussion verwendet. Im *Exper. Teil* sind alle Verbindungen systematisch benannt.

[5b]. Die Verbindungen **2–4** sind als Derivate von 2-Thioreduktonen anzusehen, während **5** ein 3-Thioredukton-Derivat ist. Ganz allgemein ist mit den Thioredukton-Typen aus Fig. 2 zu rechnen.

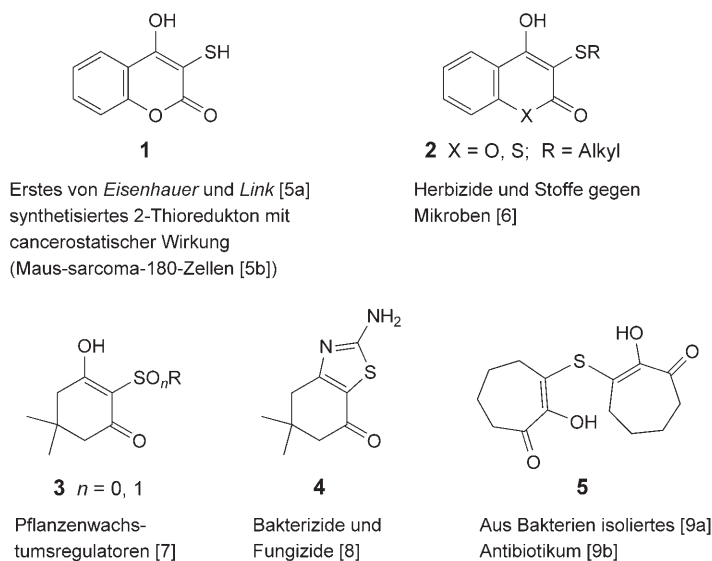


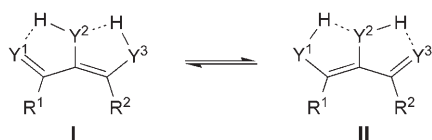
Fig. 1. Ausgewählte Thioreduktone und Derivate mit biologischer Aktivität

Thioredukton-Derivate finden sich häufiger in der Literatur, wobei jedoch meist kein Zusammenhang mit den Thioreduktonen selbst erwähnt wird. Als orientierende Übersicht nach 1960 sei hier auf 2-Thioredukton-Derivate [10a–g], 3-Thioredukton-Derivate [10h–j], 1,2-Dithioredukton-Derivate [10k–o], 1,3-Dithioredukton-Derivate [10p] und 2,3-Dithioredukton-Derivate [10q,r] hingewiesen. Die in [10s] erwähnte Thioascorbinsäure ist gemäß der Typeneinteilung von Fig. 2 kein eigentliches Thioredukton, sondern ein *aci*-Redukton selbst, weil der Schwefel nicht unmittelbarer Teil der Redukton-Funktion ist.

Als vinyloge Carbonsäuren bilden die *aci*-Reduktone vom Typ **I** (Fig. 2; Y¹, Y², Y³ = O) Doppelfünfring-Chelate, an denen eine Lokalisierung der Carbonyl-Funktion am C(1)-Atom infolge Tautomerie nicht mehr möglich ist, weswegen Struktur **I** und Struktur **II** die wahren Bindungsverhältnisse nicht wiedergeben können. Gleiches gilt prinzipiell auch für die Trithioredukton-Strukturen **Ig** und **Ilg** (Y¹, Y², Y³ = S), wobei ein H-Chelatcharakter analog der schwächeren H-Brückenbindungen in H₂S gegenüber H₂O an Bedeutung verlieren sollte, obwohl die Verbreiterung der SH-Banden im IR-Spektrum auf Assoziationen schließen lässt. Im Einklang damit stehen auch pK_s-Werte, die *Hoyer* und Mitarbeiter [3d] an Thioredukton-Systemen in 1,4-Dioxan/H₂O 3:1 bei 25° in 0,1M Lösungen ermittelt haben (Fig. 3).

Im Prinzip besteht zwischen den aciden H-Atomen in den Trithioreduktonen wie **6** das gleiche Verhältnis wie bei den *aci*-Reduktonen (vgl. die diesbezügliche Diskussion in der Einleitung von [11]), doch das H-Atom der SH-Gruppe in **7** ist saurer als das der entsprechenden OH-Gruppe in **8**.

Die Strukturen **Ia,d** in Fig. 2 (Y¹ = S, Y³ = O) sind nur von theoretischer Bedeutung, weil die durchschnittlichen Bindungsenthalpien (bei 25°) von Carbonyl (C=O)-Gruppen (358 kJ/mol bzw. 85,6 kcal/mol [12]) bei sonst vergleichbaren Bindungsverhältnissen gegenüber Thiocarbonyl (C=S)-Gruppen (272 kJ/mol bzw. 65 kcal/mol) etwa um ca. 25% grösser sind, weshalb dort nur die Strukturen **Ila,d** Bedeutung haben.



$Y^{1,2,3} = O$: *aci*-Reduktone oder hydroxyvinylloge
Carbonsäuren als Doppelfünfring-Protonen-Chelate

Thioderivate der *aci*-Reduktone:

I	Y^1	Y^2	Y^3	
a	S	O	O	1-Thio-reduktone
b*	O	S	O	2-Thio-reduktone
c*	O	O	S	3-Thio-reduktone
d	S	S	O	1,2-Dithio-reduktone
e	S	O	S	1,3-Dithio-reduktone
f*	O	S	S	2,3-Dithio-reduktone
g*	S	S	S	1,2,3-Trithio-reduktone

* In dieser Arbeit hergestellte Typen

Fig. 2. Strukturen unterschiedlicher Thio-reduktion-Typen

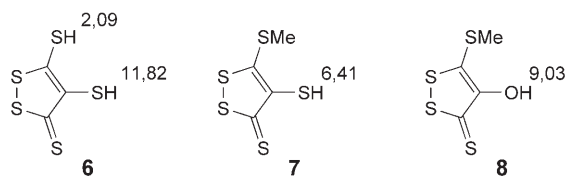
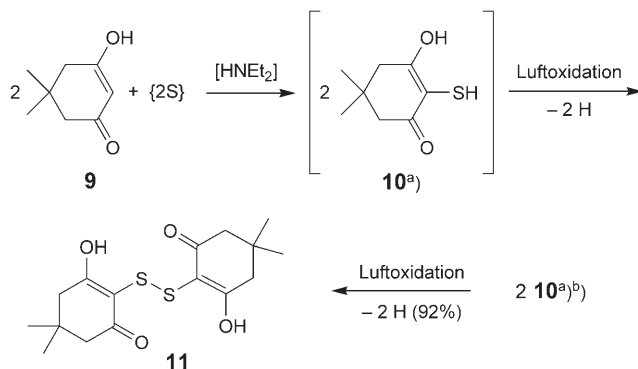


Fig. 3. Ausgewählte pK_s -Werte des symmetrischen Trithio-reduktions **6** und der 3-methylierten Tri- und Dithio-reduktone **7** und **8** [3d]

2. Synthesen. – Zahlreiche Ergebnisse zur Synthese von Thio-reduktionen wurden an einem Kongress vorgestellt (XIII International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Odense, Denmark 1988; s. auch [13]).

2.1. *Direkte Thiolierung von aciden cyclischen 1,3-Diketonen mit elementarem Schwefel in Gegenwart eines sekundären Amins* (Willgerodt–Kindler-Bedingungen). Nach Asinger *et al.* [14] verläuft die Willgerodt–Kindler-Reaktion bei Alkyl-Aryl-Ketonen über ein Thio-reduktion-Gleichgewicht. Gudriniece *et al.* [15] erhielten bei der Umsetzung von Dimedon (**9**) mit elementarem Schwefel in Gegenwart von Me_2NH an der Luft jedoch nicht das 2-Thio-reduktion **10**, sondern das dimere Dehydro-Produkt **11** in 78% Ausbeute (*Schema 1*). Bei der Nacharbeitung dieser Vorschrift und Studie des Reaktionsablaufs mittels Dünnschichtchromatographie (DC) konnte 2-Mercaptodimedon (**10**) als Zwischenprodukt eindeutig nachgewiesen werden. Als präparative Methode zur Herstellung von **10** auf direktem Weg war diese Methode jedoch nicht geeignet (s. aber *Schema 17*). Ganz allgemein informiert ein Übersichtsartikel von Juraszyk [16a] über ‘*Reaktionen des elementaren Schwefels mit organischen Verbindungen*’.

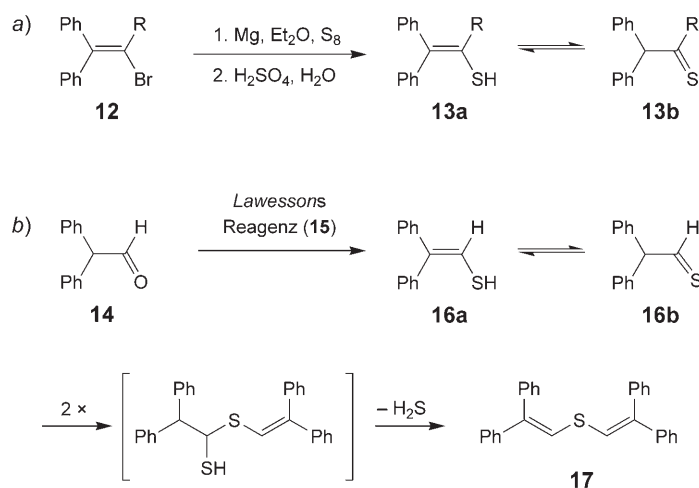
Thiolierungen von Grignard-Verbindungen aus substituierten Vinylbromiden mit elementarem Schwefel führen ebenfalls zu Enthiolen, die mit Thionen im Gleichgewicht stehen (*Schema 2*). Dabei kann eine interessante, aber meist unerwünschte Folgereaktion des beobachteten Thiol/Thion-Gleichgewichts in Form leichter Bildung von substituierten Divinylsulfiden wie **17** unter H_2S -Abspaltung

Schema 1. Thiolierung von Dimedon (**9**) unter Willgerodt–Kindler-Bedingungen

^{a)} **10** entspricht **28a** in Schema 5.

^{b)} Als reines Produkt eingesetzt; hergestellt gemäss Schema 5.

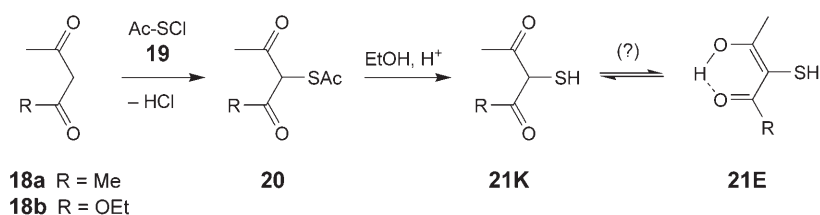
auftreten (Schema 2) [16b]. Dieses allgemeine Ergebnis liess sich durch unabhängige Erzeugung des Thiol/Thion-Gleichgewichts aus entsprechenden Carbonyl-Verbindungen wie **14** mit Lawessons Reagenz (**15**) [17a] absichern (Schema 2, b).

Schema 2. Erzeugung von Enthiolen und Bildung von Divinylsulfiden aus dem resultierenden Thiol/Thion-Gleichgewicht unter Abspaltung von H_2S [16b]

2.2. Elektrophile Einführung von Schwefel-Substituenten in die 2-Stellung von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen mittels reaktiver Sulfensäure-Derivate. Ebenfalls 1954 hatten Böhme und Mitarbeiter [18] die acyclischen Thioerduktone 3-Mercaptopenta-2,4-dion (**21a**) und 2-Mercapto-3-oxobuttersäure-ethylester (**21b**) in einer Zweistufensynthese durch Sulfonylierung der Verbindungen **18a,b** mit Acetylsulfonylchlorid (**19**), gefolgt von saurer Alkoholyse der intermediären Acetylthio-Verbindungen **20** in EtOH, hergestellt (Schema 3). Da H-Brücken bei Schwefel-Verbindungen [19] schwächer sind als

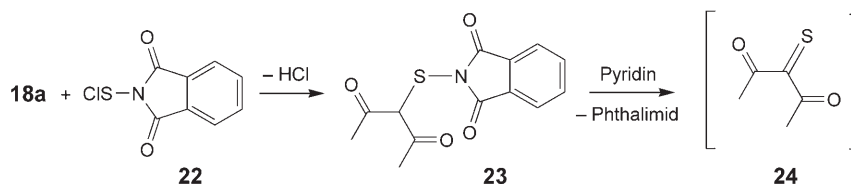
bei Sauerstoff-Verbindungen, erklärt sich die leichte Destillierbarkeit der Flüssigkeiten **21a,b** möglicherweise über die Chelatformel **21E** (E = Enol, K = Keto).

Schema 3. Herstellung Acyclischer 2-Thioeduktone aus Acetylaceton (**18a**) und Acetessigester (**18b**) nach Böhme et al. [18]



Für den ersten Schritt in *Schema 3* benutzten *Menichetti* und Mitarbeiter [20] das Phthalimido-sulfonylchlorid **22** zur Einführung des Schwefels in reaktive Methylen-Verbindungen (*Schema 4*). Anstelle der sauren Solvolyse im zweiten Reaktionsschritt führten sie jedoch eine Basen-katalysierte Eliminierung von Phthalimid unter Bildung der Thion-Funktion im 1,3-Dioxo-2-thion **24** durch, dessen Cycloadditionsreaktionen *in situ* studiert wurden, weil sich die freie Verbindung nicht isolieren ließ.

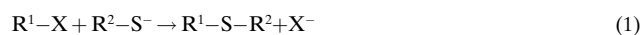
Schema 4. Herstellung des 'Bis-dehydro-2-thioeduktions' **24** nach *Menichetti* und Mitarbeiter [20a]



Einige Jahre zuvor waren entsprechende Reaktionen mit einer Reihe cyclischer Thione (u.a. analog zu **24**) durchgeführt worden, die zuvor mit Dithiobisphthalimid (DBP) oder mit Dithiobissuccinimid (DBS) auf vergleichbare Weise erzeugt worden waren [21]. Über Cycloadditionen von am Thion-Schwefel oxygenierten Vertretern berichteten *Menichetti* und Mitarbeiter [22] in einer späteren Arbeit.

Wie nachfolgend dargelegt werden wird, sind Sulfonylchloride zur Mono-Sulfonylierung von Methylen-aktiven Verbindungen für präparative Zwecke ungeeignet, weil bei molaren Umsetzungen doppelte Sulfonylierung nicht zu vermeiden ist, was zwangsläufig zu unerwünschten Produktgemischen führt.

2.3. Nucleophile Einführung von Schwefel-Substituenten in die 2-Stellung von dort Nucleofug-substituierten 1,3- Dicarbonyl-Verbindungen mittels geeigneter Nucleophile. Die Substitution nucleofuger Gruppen in organischen Substanzen durch Schwefel-Nucleophile ist eine Standardmethode zur Erzeugung von Mercaptanen oder Thioethern in der organischen Chemie (*Gl. 1*):

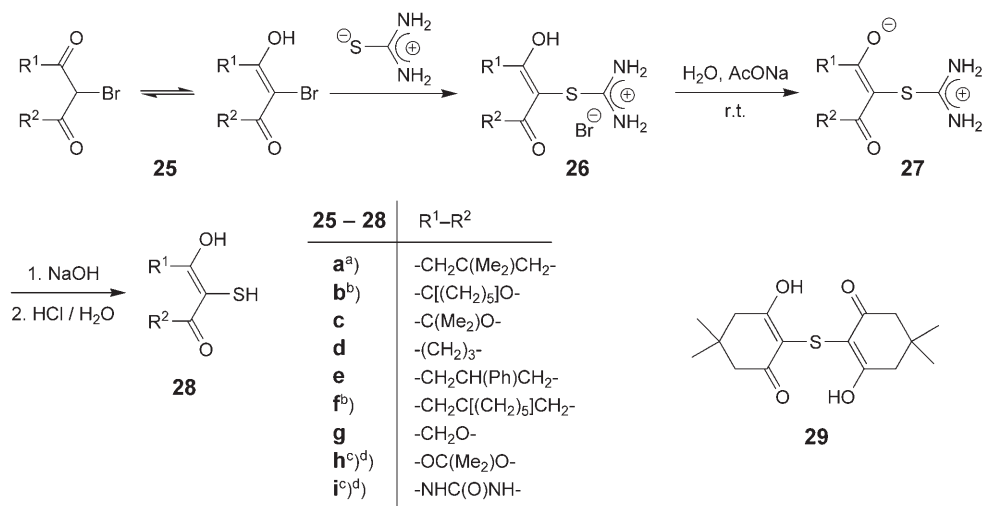


Folgende Schwefel-Nucleophile wurden dabei häufig benutzt: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, NaSH, NaSCN, Na_2CS_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KSAc, KSC(S)OEt sowie Thioharnstoff und dessen Derivate (für eine Übersicht über Synthesemethoden, s. [23]). Die Sulfid-Umsetzungen bei Thiol-Synthesen besitzen den Nachteil, dass neben den Thiolen auch Thioether gebildet werden. Bei den anderen Schwefel-Nucleophilen mit einseitig geschützter Thio-Funktion muss nach erfolgter Thiolierung in einem Folgeschritt die Schutzgruppe entfernt werden, was gelegentlich zu Problemen führen kann. Thioharnstoff besitzt

sowohl im Hinblick auf die meist kristallinen Thiouronium-Salze für die Analytik von organischen Halogeniden als auch für die Thiol-Synthesen aus diesen Zwischenstufen große Bedeutung [24].

Bei der Anwendung der Thioharnstoff-Methode für die Herstellung von 2-Thioereduktionen wurde in der Vergangenheit von wechselnden Erfolgen berichtet. 1954 stellten *Eisnhauer* und *Link* [5a] das 2-Thioeredukton **1** (Fig. 1) mit Coumarin-Grundgerüst auf diese Weise ohne Probleme her. *Eistert* sowie *Wollheim* [25a,b] versuchten 1955 2-Mercaptodimedon (**10**) auf gleiche Weise herzustellen, wobei jedoch nur eine minimale Menge einer verunreinigten Substanzprobe erhalten wurde. Teil der Verunreinigung war der Thioether '2,2'-Thiobisdimedon' (**29**; Schema 5). Dieser symmetrische Thioether war von uns [25c] schon in anderem Zusammenhang auf ungeklärte Weise in einer Eintopfreaktion aus Dimedon und Chlormethansulfenylchlorid in 70% Ausbeute erhalten worden. Möglicherweise entstand dabei ebenfalls das Diketothion **34** (s. Schema 6 weiter unten) als Zwischenprodukt, wobei sich dann das Dimedon analog einer *Michael*-Reaktion an die Thiocarbonyl-Gruppe zu **29** addierte.

Schema 5. Versuche von *Eistert* und Mitarbeitern [25–27] zur Synthese der 2-Thioereduktone **28a–c** nach der Thioharnstoff-Methode, ergänzt durch Ergebnisse der vorliegenden Arbeit



^{a)} **28a** entspricht **10** (Schema 1).

^{b)} Spiroverbindung.

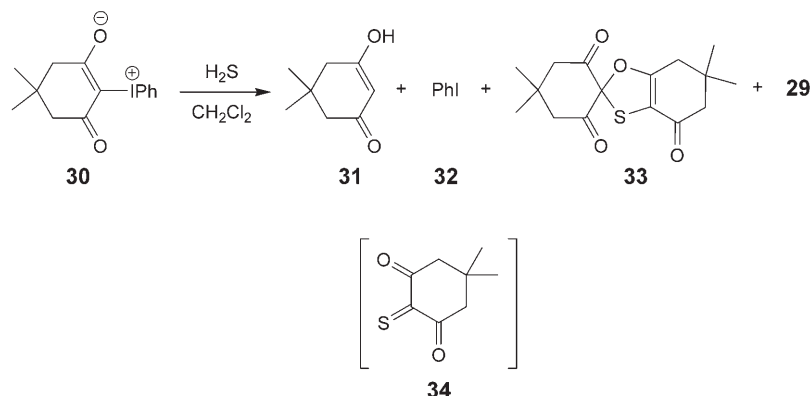
^{c)} Für **h**, **i** vgl. Schema 7.

^{d)} Nur Dianionen **28'**.

Eistert und *Pinter* [26] waren 1961 erfolgreich bei der Herstellung des Pentamethylenspirotetronsäure-Thioereduktons **28b** (Schema 5). Andererseits gelang es aber *Eistert* und *Urtel* [27] nicht, das entsprechende Thioeredukton **28c** auf gleiche Weise in Substanz herzustellen.

Die Thioharnstoff-Methode zur Herstellung von 2-Mercaptodimedon (**10**) aus 2-Bromdimedon (**25a**) war auch von *Gudriniece* und Mitarbeitern [28] untersucht worden. Sie erhielten statt des 2-Thioereduktons nur das Aminothiazol-Kondensat **4** (Fig. 1; s. auch [29]), das sich in späteren Untersuchungen als Bakterizid und Fungizid erwies.

Im Gegensatz zu vorgenannten Umsetzungen mit 2-Bromdimedon (**25a**) benutzten *Koser* und Mitarbeiter [30] den Phenylodonium-Rest als Nucleofug X (s. Gl. 1), indem sie **30** in CH₂Cl₂ gelöst mit H₂S sättigten (Schema 6). Dabei fanden sie die Reduktionsprodukte Dimedon (**31**), Phenylidid (**32**) sowie das spirocyclische Oxathiolan **33** und das Sulfid **29**, jedoch weder das Thioeredukton **10** noch das Disulfid **11**.

Schema 6. Reaktion von '2-Phenylidoniodimedon' (**30**) mit H_2S nach Koser et al. [30]

Die postulierte Bildung des Thioerduktions **10** als Zwischenprodukt ist hier realistisch, **10** sollte aber Sulfid-typisch von nicht umgesetztem **30** unter Bildung von **29** und **32** abgefangen werden. Oxathiol **33** ist das Bisdehydrierungsprodukt von Sulfid **29** (als 2-Thioerduktion-Derivat). Seine postulierte Bildung aus dem nicht nachgewiesenen intramolekularen Bisdehydrierungsprodukt **34** des 2-Thioerduktions **10** und aus **30** als Carbenoid durch Cycloaddition ist weder mit den Ergebnissen von *Guadriniece* [15] noch den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vereinbar. Im Verlauf dieser Arbeit sollte die Bildungsmöglichkeit des Oxathiols **33** noch näher untersucht werden. Dabei erschien eine unabhängige Erzeugung des vicinalen Diketothions **34** (Schema 6) ohne Thioerduktion **10** als Vorstufe von besonderem Interesse.

3. Ergebnisse. 3.1. Herstellung von 2-Thioerduktionen vom Typ **1b** (s. Fig. 2). 3.1.1. 2-Thioerduktionen nach der Thioharnstoff-Standardmethode. Da die Mehrzahl der beschriebenen 2-Thioerduktion-Synthesversuche mit Hilfe der Thioharnstoff-Methode durchgeführt worden waren, die wechselnden Erfolge jedoch auf schwierige Reaktionsbedingungen hinwiesen, richteten wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf den Ablauf dieser Reaktion. Als Ausgangssubstanzen wählten wir außer 2-Bromdimedon (**25a**) die mit ihm verwandten 2-Brom-1,3-dioxocyclohexan-Derivate **25d–f** als Studienobjekte (Schema 5). Fortlaufende DC-Kontrollen der Umsetzungen dieser Verbindungen mit Thioharnstoff in wässriger Lösung bei 40° ließen die sofortige Bildung der entsprechenden, wasserlöslichen Isothiuroniumsalze **26** erkennen. Dieser Reaktionsschritt war somit unproblematisch. Dann aber war es wichtig, die wässrigen Lösungen auf 0° abzukühlen und erst *danach* mit AcONa abzupuffern, wobei die Isothiuronium-Betaine **27** als schwerlösliche Monohydrate in fast quantitativen Ausbeuten ausfielen. Höhere Temperaturen bei diesem Reaktionsschritt führten hier unweigerlich zur Bildung von Aminothiazol **4** bzw. dessen Analoga.

Wollheim [25a] hatte das Thioerduktion **10** aus **27a** bei der Hydrolyse mit NaOH/ H_2O weder rein noch in nennenswerter Ausbeute erhalten. Wir stellten fest, dass zum optimalen Reaktionsablauf entweder wässrige NaOH höherer Konzentration oder KOH in MeOH, jeweils unter Schutzgas, verwendet werden muss. Dann fielen die gewünschten reinen Thioerduktionen nach Ansäuern mit halbkonzentrierter HCl und nach Umkristallisation in Ausbeuten von 82% (**10**), 47% (**28d**), 76% (**28e**) bzw. 84% (**28f**) an. Bei Einhaltung dieser Reaktionsbedingungen war das von *Wollheim* [25a] als

Hauptverunreinigung erwähnte ‘Bisdimedonylsulfid’ (**29**) nicht nachweisbar, es entstand erst nach längerem Erhitzen von **10** in beliebigen Lösungsmitteln (DC-Nachweis).

Vorteile der hier geschilderten Versuchsführung sind *i*) milde Reaktionsbedingungen, *ii*) kurze Reaktionszeiten, *iii*) keine Nebenprodukte, *iv*) keine Geruchsbelästigung und *v*) Eignung auch für grössere Ansätze.

Wurde der Thioharnstoff bei der Umsetzung von **25a** durch KSAc, KSC(S)OEt, NaSCN oder Na₂S₂O₃ in der ersten Reaktionsstufe ersetzt, so mussten die resultierenden Thioliierungsprodukte in der zweiten Stufe mit HCl unter energischeren Bedingungen zersetzt werden, wobei dann eine Reihe von Nebenprodukten bei der Bildung von **10** entstand, in erster Linie das ‘Bisdimedonyldisulfid’ **11** (*Schema 1*). Deshalb boten diese Methoden für vorgenannte Fälle keine präparative Alternative.

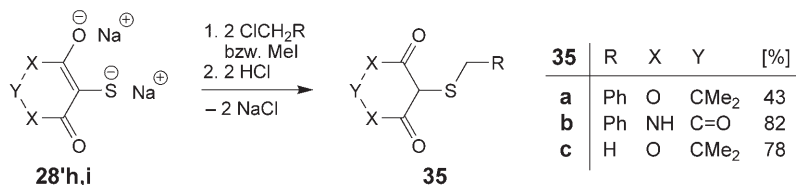
Im kristallinen Zustand erwiesen sich die hergestellten, reinen 2-Thioreduktone **10** und **28d–f** bei Raumtemperatur an der Luft als lagerungsstabil. Erst in (vor allem alkalischer) Lösung wurden die Substanzen durch Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff (O₂), Iod (I₂) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) leicht in Disulfide wie **11** und Analoga umgewandelt. Allgemein sollten Freisetzung, Reinigung und Umsetzung dieser 2-Thioreduktone deshalb stets unter Schutzgas erfolgen.

Die bei den carbocyclischen 2-Brom-1,3-dioxocyclohexanen erfolgreich angewandte Thioharnstoff-Methode liess sich auch völlig analog auf die heterocyclische 2-Bromtetronsäure **25g** (das Basissystem zu **25b,c**) ausdehnen, wobei sich letztlich das entsprechende Thioreduktion **28g** (52%) isolieren liess. Bis zur Zwischenstufe der Natrium-Thioreduktionate verlief die Thioharnstoff-Methode auch bei den monobromierten Sechsring-Heterocyclen **25h** der Meldrumsäure und **25i** der Barbitursäure entsprechend problemlos; es gelang jedoch nicht, die 2-Thioreduktone **28h,i** aus den wässrigen Lösungen ihrer Natriumsalze selbst bei besonders vorsichtigem Ansäuern in Substanz zu erhalten, denn es trat stets spontane Zersetzung ein. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, weil wir früher Hydroxymeldrumsäure in Substanz herstellen konnten [31], und die entsprechende Hydroxybarbitursäure aus der älteren Literatur als ‘Dialursäure’ bekannt ist (s. [1a], dort auf S. 185).

Das Thioreduktion **28i** wurde vor langer Zeit angeblich schon von *Nencki* [32] durch Hydrolyse des entsprechenden Isothiouronium-Salzes hergestellt. Allerdings beschrieb eine spätere Arbeit [33] bei dieser Umsetzung die Bildung des entsprechenden Disulfids. In dieser Arbeit konnten jedoch weder die Angaben von *Nencki* [32] noch die von *Barker et al.* [33] bestätigt werden. Auch wenn hier die freien Thioreduktone **28h,i** durch Protonierung ihrer Dianionen **28'h,i** (*Schema 7*) nicht erhalten werden konnten, so gelang jedoch ihre *S*-Benzylierung mit Benzylchlorid (BnCl) gefolgt von Protonierung zu den kristallinen *S*-Benzyl-Derivaten **35a,b** ohne Probleme.

Das Benzylthio-Derivat **35b** der Barbitursäure war stabil, das entsprechende Derivat **35a** der Meldrumsäure war jedoch ziemlich instabil und zersetzte sich bereits beim Umkristallisieren. Deshalb wurde hier durch Methylierung von **28'h** mit Methyljodid (MeI) zusätzlich das Methylierungsprodukt **35c** hergestellt, das wesentlich stabiler war und sich leicht umkristallisieren liess.

Die geschilderten erfolgreichen 2-Thioreduktion(at)-Synthesen nach der Thioharnstoff-Methode gingen von 1,3-Dicarbonylverbindungen aus, deren Oxo-Gruppen sich von Ketonen oder Carbonsäure-Derivaten ableiteten. Bei der Verwendung von

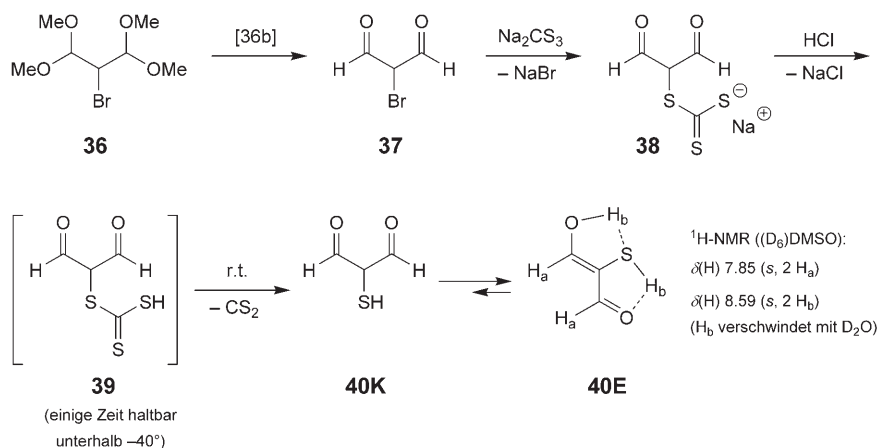
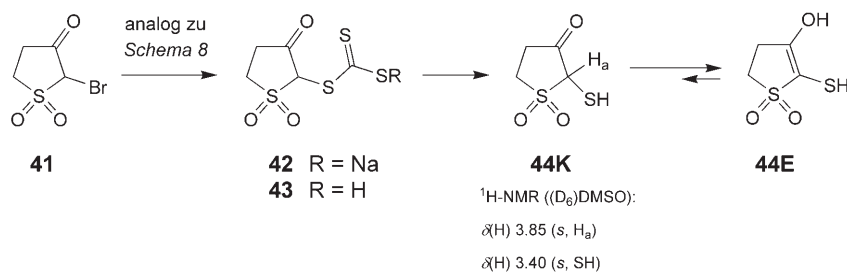
Schema 7. Herstellung der S-substituierten Meldrumsäuren **35a,c** sowie der Barbitursäure **35b**

Brommalondialdehyd (**37**) [34] mit seinen hochreaktiven CHO-Gruppen waren mit NH₂-haltigen Reagenzien *a priori* spontane Kondensationen zu Heterocyclen [35] oder zu Azomethinen zu erwarten, weswegen die beobachteten Misserfolge bei Anwendung der Thioharnstoff-Methode nicht unerwartet waren. Aber auch das Tetramethylacetal **36** [36], aus dem **37** durch saure Hydrolyse besonders leicht erhältlich ist [36b], widersetzte sich dem nucleophilen Br/S-Austausch bei Verwendung von Kalium-Cyclohexylxanthogenat [36b], so dass auf Reagenzien mit deutlich nucleophilerem Schwefel zurückgegriffen werden musste. Nachdem Versuche mit Na₂S erfolglos blieben, wurde Na₂CS₃ erfolgreich eingesetzt (s. unten).

3.1.2. *Nucleophile Einführung von Schwefel-Substituenten bei 2-Brom-Derivaten von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen oder 2-Oxosulfonen mit Hilfe von Na₂CS₃.* Brommalondialdehyd (**37**) reagierte bei 30–40° unter Schutzgas problemlos mit Na₂CS₃ in wässriger Lösung zum Salz **38** (Schema 8). Dieses wurde dann durch Ansäuern in den instabilen Trithio-Kohlensäure-Halbesther **39** übergeführt, der bei Raumtemperatur spontan unter Eliminierung von CS₂ und Bildung von 2-Thiotriosereduktion (= Sulfanylpropandial; **40**) zerfiel.

Die IR- und ¹H-NMR-Spektren von reinem Triosereduktion [36b] (s. Kap. 2.1 im Exper. Teil,) mit nachgewiesener Doppelfünfring-H-Chelatstruktur [1a] und von reinem **40** zeigten grosse Ähnlichkeit (Fig. 4). Auch das Auftreten von nur einem Signal für beide Methin-H-Atome und das Fehlen einer Kopplung mit einer vicinalen OH-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum (in (D₆)DMSO) liess auf eine Symmetrie schließen, die mit dem Doppelfünfring-H-Chelat **40E** vereinbar wäre (Schema 8). Auch die beiden an den Heteroatomen stehenden H-Atome erschienen jeweils als ein verbreitertes *Singulett*; beide Signale im Spektrum traten im Verhältnis 1:1 auf (Fig. 4, b). Bezüglich der Struktur des Doppelfünfring-H-Chelates war von Interesse, wie sich das ¹H-NMR-Spektrum ändert, wenn eine solche Anordnung nicht mehr möglich ist. Dazu wurde das bekannte 2-Brom-3-oxosulfon **41** [37] nach der Na₂CS₃-Methode umgesetzt (Schema 9).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **44** (in (D₆)DMSO) wies **44K** als einzige erkennbare Spezies aus; im IR-Spektrum (KBr) zeigte sich jedoch neben der SH-Bande (2760 cm⁻¹) und der Carbonyl-Bande (1735 cm⁻¹) eine OH-Bande (3410 cm⁻¹). Darüber hinaus zeigte das lagerungsstabile **44** die typischen Testreaktionen auf Thioerduktone [1a]: z. B. Entfärbung von *Tillmans'* Reagenz und Bildung eines Pb^{II}-Salzes. Die Formel **44E** entspricht einer vinylogenen Sulfonsäure, deren prinzipielle Existenz wir schon in früheren Arbeiten [38] nachgewiesen hatten. Die Verbindung **44** darf allerdings nicht mit Basen zusammengebracht werden, da sonst Zersetzung auftritt

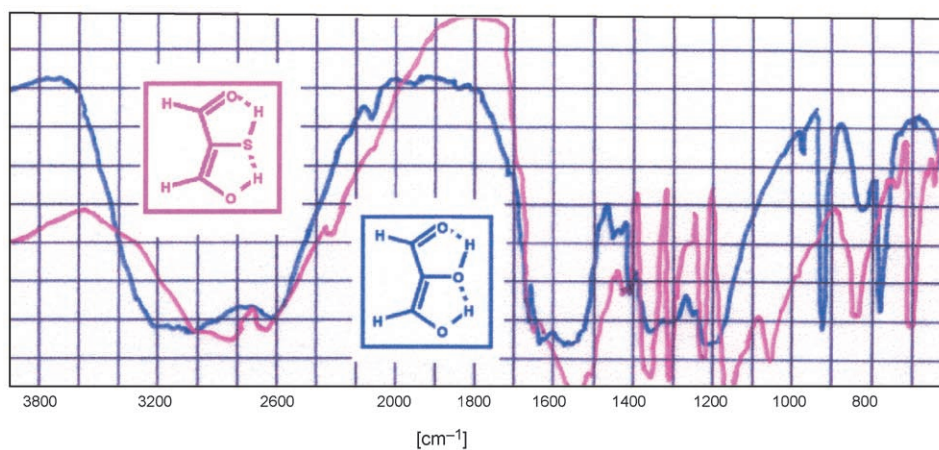
Schema 8. Herstellung von Thiotriosereduktion (**40**) nach der Na_2CS_3 -MethodeSchema 9. Herstellung des 2-Mercaptosulfolans **44** nach der Na_2CS_3 -Methode

wie bei den entsprechenden 2-Hydroxy-3-oxosulfonen [39]. Deswegen war hier auch die Thioharnstoff-Methode nicht erfolgreich gewesen.

3.2. Herstellung eines 3-Thioeduktions vom Typ **1c** (s. Fig. 2). Die Trithiocarbonat-Methode liess sich auch ohne Probleme auf das in einer Eintopfreaktion aus 2-Bromcyclohexanon mit DMSO erhältliche [40] und zu **25d** isomere 3-Brom-2-hydroxycyclohex-2-en-1-on (**45**) übertragen, wobei die ölige Verbindung **46** in 90% Ausbeute anfiel (Schema 10). Bei Verwendung von Na_2S anstelle von Na_2CS_3 wurde **46** in 76% Ausbeute erhalten; es konnte mit BnCl zum kristallinen Benzylthioether **47** derivatisiert werden. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der beiden Isomeren **28d** und **46** (Fig. 5) ist aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von Interesse.

3.3. Herstellung eines 2,3-Dithioeduktions vom Typ **1f** (s. Fig. 2). In das sich vom Dimedon ableitende 5,5-Dimethyl-2,3-dibromcyclohex-2-en-1-on (**48**) [41] liessen sich mit Na_2S in H_2O sehr leicht zwei SH-Gruppen anstelle der Brom-Substituenten einführen. Auch hier resultierte ein nicht kristallisierendes, leicht zersetzliches rotes Öl des Dithioeduktions **49**, das die üblichen Redukton- und Thiol-Tests [1] zeigte, aber weder mit BnCl noch mit MeI oder Me_2SO_4 kristalline Derivate lieferte (Schema 11).

a)



b)

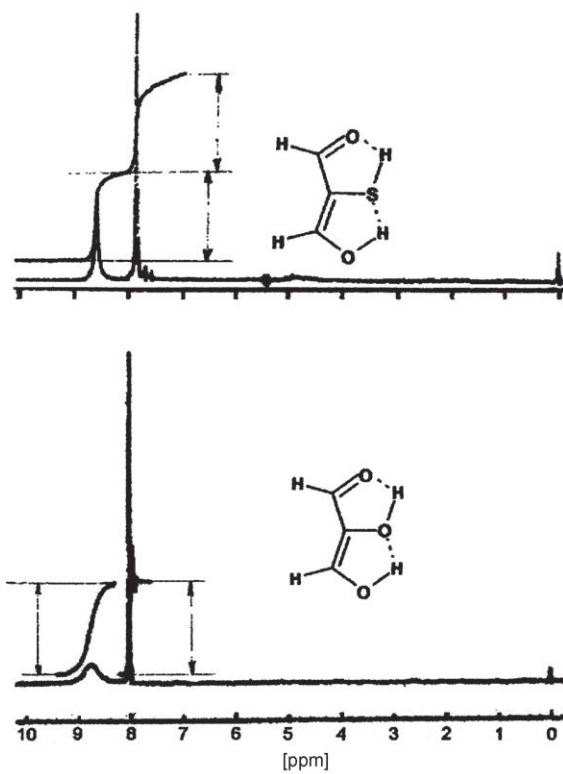
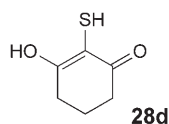
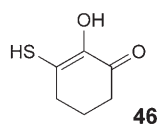


Fig. 4. a) IR- und b) ^1H -NMR-Spektren von Trioseredukton und 2-Thiotrioseredukton. In KBr-Matrix bzw. in (D_6) DMSO-Lsg.



IR (KBr; in cm^{-1}):
 3200 – 3000 (OH)
 2580 (SH)
 1545 (C=C–C=O)

$^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO; in ppm):
 1,93 (m, CH_2)
 2,55 (m, 2 CH_2)
 6,60 (br. s, OH, SH; Austausch mit D_2O)

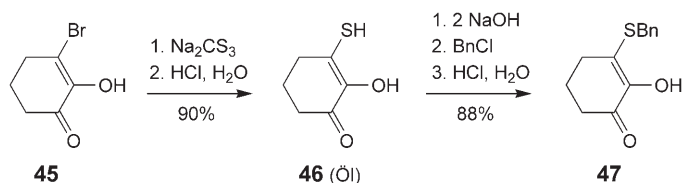


IR (Film; in cm^{-1}):
 3400 (OH)
 2570 (SH)
 1650, 1610 (C=C–C=O)

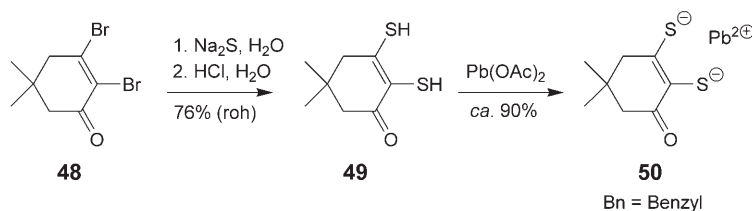
$^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO; in ppm):
 2,18 (m, 3 CH_2)
 6,90 (br. s, OH, SH; Austausch mit D_2O)

Fig. 5. Charakteristische Spektraldaten der isomeren Verbindungen **28d** und **46**

Schema 10. Herstellung des Thio reduktons **46** nach der Na_2CS_3 -Methode

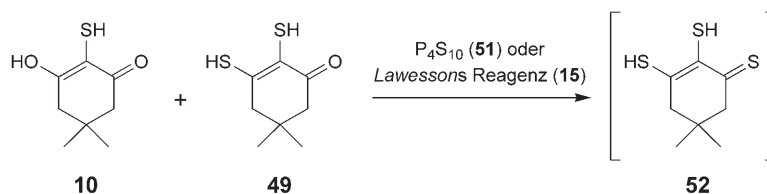


Schema 11. Herstellung des 2,3-Dithio reduktons **49** mit Dimedon-Gerüst



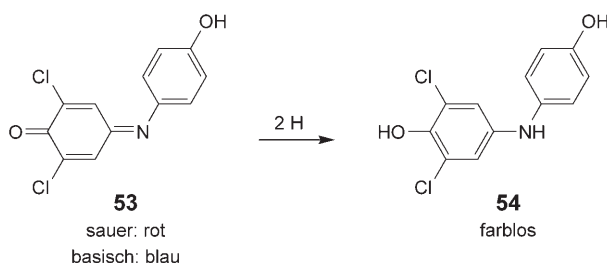
Das rohe Dithio redukton **49** lieferte mit $[\text{Pb(OAc)}_2]$ das orangefarbene Bleisalz **50** in ca. 90% Ausbeute. Die Verbrennungsanalyse von **50** zeigte etwas zu niedrige C- und H-Werte, der gefundene Rückstandswert (52,55%) stimmte jedoch gut mit dem berechneten Pb-Wert (52,28%) überein. Die C,H-Werte standen im Einklang mit einer Verunreinigung von ca. 15% PbS .

3.4. Versuche zur Herstellung eines 1,2,3-Trithio reduktons vom Typ **Ig** (s. Fig. 2) mit dem Dimedon-Gerüst. Umsetzungen von **10** oder **49** als Rohprodukt entweder mit P_4S_{10} [17b][42] oder mit Lawessons Reagenz [17b][43] in Et_2O bei Raumtemperatur zeigte mit **10** nach 12 bzw. mit **49** nach 2–3 h eine Verfärbung der Lösung von rot über grün nach braun (Schema 12). DC-Kontrolle zeigte eine Vielzahl von Produkten, welche gemäss IR keine OH-, SH- oder C=O-Gruppen besaßen, dafür jedoch breite Banden im C=S-Bereich. Das Trithio redukton **52** konnte nicht nachgewiesen werden.

Schema 12. Versuche zur Erzeugung des Trithioreduktons **52** mit Dimedon-Gerüst

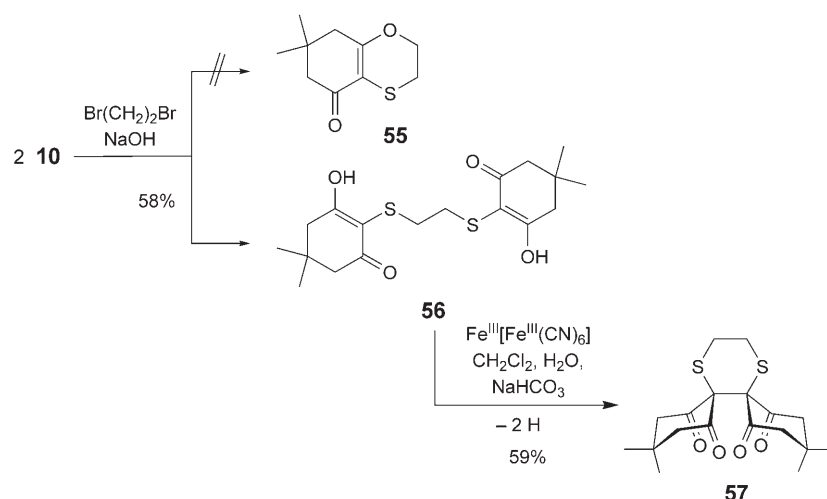
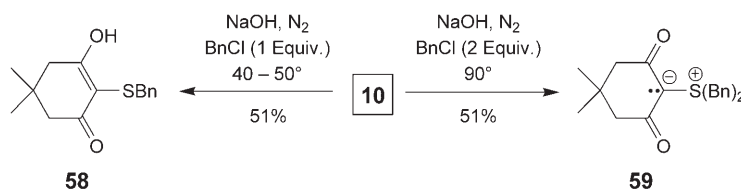
3.5. Typische Reaktionen der hergestellten Thioerduktone. Alle zuvor beschriebenen Dithio- und Thioerduktion(at)e zeigten die typischen Testreaktionen [1] auf *aci*-Reduktone und Thiole: *i*) Entfärbung von wässrigem I_2 ; *ii*) Entfärbung von Tillmans' Reagenz (TR; **53**) zum farblosen Diarylamin **54** (Schema 13); *iii*) Bildung intensiv gelber (bei Dithioerduktion orangefarbener), schwerlöslicher Pb^{II} -Salze ($Pb(OAc)_2$ als Fällungsreagenz in schwach essigsaurer Lösung); *iv*) tiefrote bis violette Färbungen bei Behandlung mit wässriger Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(III)-Lösung ('Nitroprussidnatrium').

Schema 13. Funktionsweise von Tillmans' Reagenz [1]

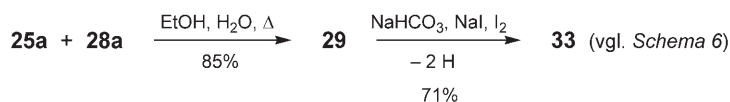


3.5.1. Alkylierungsreaktionen am Beispiel von 2-Mercaptodimedon (**10**). Analog den speziellen Nachweisreaktionen bei den heterocyclischen Reduktonaten (s. Schema 7) reagierte auch **10** in Gegenwart von Base mit Alkylierungsreagenzien wie MeI, Me_2SO_4 , BnCl oder $Br(CH_2)_2Br$ ausschliesslich unter Bildung von Alkylthioethern. Eine *S*- und *O*-Methylierung (wie z.B. von Eistert und Mitarbeitern [26][27] an den substituierten Thiotetroneisäuren **28b,c** (s. Schema 5) mittels eines Überschuss an Me_2SO_4 oder konsekutiv mit Me_2SO_4 und Diazomethan beschrieben), wurde beim Dimedon-System mit obigen Alkylierungsmitteln nicht beobachtet. Selbst die Alkylierung mit 1,2-Dibromethan verlief nicht unter nachfolgender intramolekularer C,O-Verknüpfung zu **55** (Schema 14), denn unabhängig vom Mengenverhältnis wurden beide Brom-Substituenten nucleophil durch je ein Reduktonthiolat zu **56** substituiert. Durch Ein-Elektronen-Oxidationen in Gegenwart von Base erfolgte danach eine intramolekulare C,C-Verknüpfung zur Dispiroverbindung **57**.

Mit einem Überschuss an BnCl konnte unter energischen Bedingungen statt einer *O*-Alkylierung (gemäss Schema 14) eine zweite *S*-Alkylierung unter Bildung des Schwefel-Ylids **59** beobachtet werden (Schema 15).

Schema 14. Nucleophile S-Alkylierung von **10** zu **56** und dessen anschliessende oxidative C,C-Verknüpfung zu **57**Schema 15. Ein- und zweifache nucleophile Substitution am S-Atom von **10** zum Enthiolether **58** bzw. Ylid **59**

Zwar wurde die Thermolyse von **10** zum Thioether **29** unter H_2S -Abspaltung (s. *Schema 5*) schon als Synthesemöglichkeit erwähnt, die einfachste Synthese von **29** geht jedoch vom Bromid **25a** und vom Thioerduktion **10** (= **28a**) aus (*Schema 16*). Oxidative Cyclisierung von **29** führte danach zum 1,3-Oxathiol **33**.

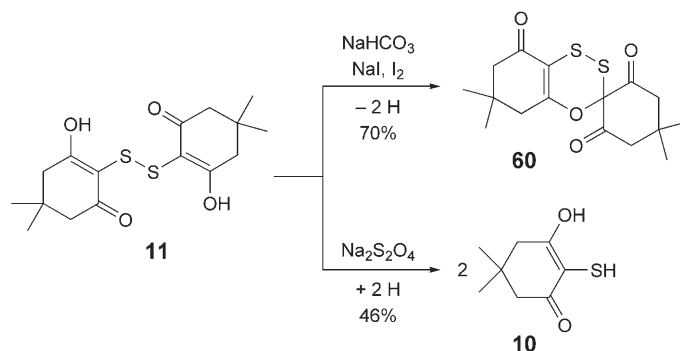
Schema 16. Einfache Synthese des Thioethers **29** und dessen oxidative Cyclisierung zum 1,3-Oxathiol **33**

Die Spektren von **33** wiesen eindeutig die 1,3-Oxathiol-Struktur aus; eine isomere acyclische Sulfonium-Ylid-Struktur oder die isomere Tetraacylthiiran-Struktur (s. [44]) waren mit den gefundenen Messwerten nicht vereinbar.

Die gleiche oxidative C,C-Verknüpfung wie in **56** und **29** liess sich auch am Disulfid **11** (s. *Schema 1*) durchführen. Dabei wurde anstelle eines heterocyclischen Fünfrings wie in **33** der Sechsring eines substituierten 4-Oxa-1,2-dithiins **60** gebildet (*Schema 17*).

Das Disulfid **11** ließ sich reversibel mittels Dithionit zum 2-Thioreduktion **10** reduzieren, wodurch die Methode von *Gudriniece et al.* [15] letztlich doch noch zum Erfolg führte.

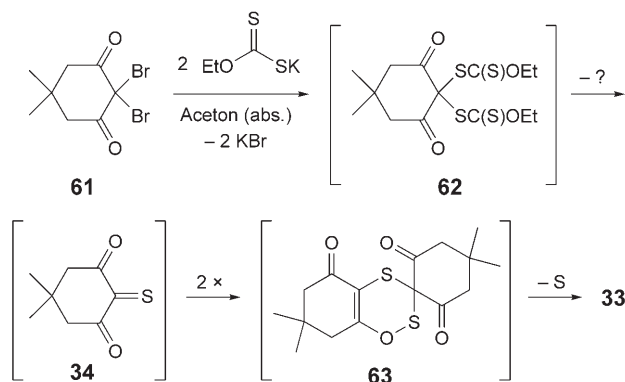
Schema 17. Bildung des Oxadithiins **60** durch oxidative C,O-Verknüpfung in **11**



3.5.2. *Unabhängige Erzeugung des vicinalen Diketothions **34** in situ* (s. Schema 6). Das cyclische Disulfid **60** kann als formales Dimeres des intramolekularen Bisdehydro-Produkts **34** des 2-Thioreduktion **10** angesehen werden. Seine Bildung wäre auch durch eine formale [4 + 2]-Cycloaddition aus zwei Molekülen des Diketothions **34** denkbar, obwohl aus Sicht der Polarität von Thion- gegenüber Carbonyl-Gruppen das isomere [4 + 2]-Cycloaddukt **63** mit Sulfenat- statt Disulfid-Brücke hier plausibler erschiene (Schema 18). Deshalb wurde das Diketothion **34** nach der Methode von *Schönberg und Freese* [45] (s. auch [44b]) mit KSC(S)OEt aus dem geminalen Dihalogenuid **61** *in situ* erzeugt. Bei der Reaktionsführung in absolutem Aceton bei Raumtemperatur fiel schon nach wenigen Minuten die berechnete Menge KBr aus. Es wurde von der gelben Lösung abfiltriert. In der Lösung war mittels vergleichender DC-Kontrolle die Bildung von **33** neben einer Reihe weiterer Produkte nachweisbar. Da damit bewiesen war, dass **33** (auch ohne Thioreduktion **10** als Vorstufe) gebildet wurde, jedoch die Zahl der Nebenprodukte für Trennungsversuche zu groß erschien, wurde das Reaktionsgemisch nicht weiter aufgearbeitet.

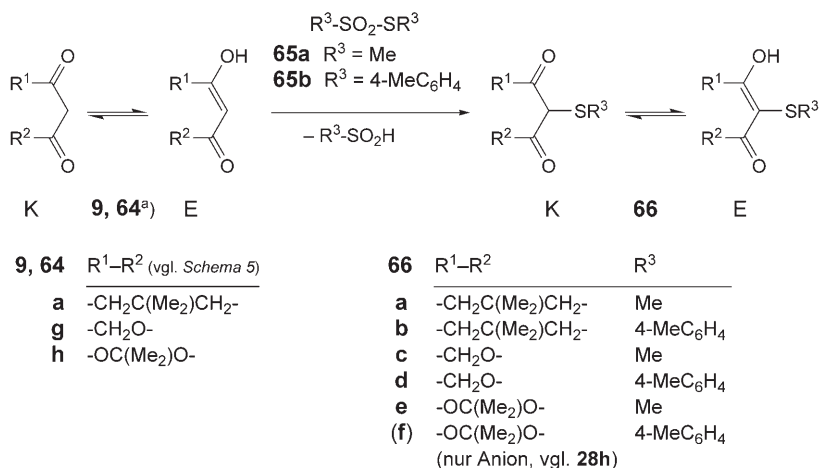
Die folgenden bekannten Reaktionen dienten als Stütze für den angenommenen Reaktionsverlauf: *i*) Verbindungen analog **62** mit geminalen Schwefel-Substituenten konnten aus Dibrommalonsäure-Diethylester mit Thiocarbamiden in Substanz erhalten werden [46]; *ii*) ein *vic*-Diketothion analog zu **34**, bei dem die Keto-Gruppen Teil eines *N,N*-dialkylierten Malondiamids waren, konnte in Substanz isoliert und der [4 + 2]-Cycloaddition unterworfen werden [47]; *iii*) von cyclischen Sulfensäure-Estern wie **63** wurde berichtet, dass sie leicht Schwefelextrusion zeigen [48]. Die Bildung eines 1,3-Oxathiols analog zu **33** anstelle etwaiger Isomeren wurde von *Senning* [44a,b] eindeutig bewiesen.

3.5.3. *Unabhängige Synthesen von 2-(Methylthio)- und 2-[(4-Methylphenyl)thio]-dimedon sowie der entsprechenden Tetron- und Meldrumsäuren.* Zur unabhängigen Herstellung der *S*-Methyl-Thioreduktion **66a,c,e** und darüber hinaus der *S*-(4-Methylphenyl)-Thioreduktion **66b,d** sowie die der Anionen von **66f** erwies sich die

Schema 18. Umsetzung von $KSC(S)OEt$ mit 2,2-Dibromdimedon (**61**)


Methode der direkten 2-Thiolierung der cyclischen 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen **64** mit den Thiosulfonaten **65** nach *Gibson* [49] als sehr zuverlässig (*Schema 19*). Jedoch konnte die Carbonyl-Verbindung **66f** selbst aus ihrem leicht erhältlichen Carbanion durch Ansäuern nicht unzersetzt in Freiheit gesetzt werden.

Schema 19. Herstellung von S-Alkyl- und S-Aryl-2-thioeduktonen nach der Methode von Gibson [49]

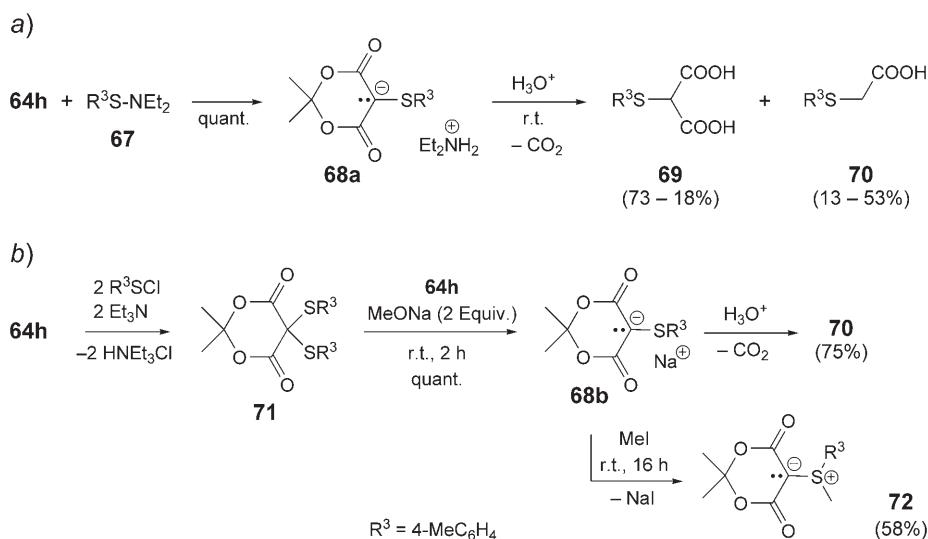


^a) **9** entspricht formal **64a**

Dass dieser Misserfolg nicht methodisch, sondern substanzbedingt war, konnte im Verlauf von zwei weiteren, alternativen Syntheseversuchen gezeigt werden, nämlich der Arylthiolierung durch das Sulfensäureamid **67** (*Schema 20, a*) bzw. durch die stabile geminale Bis(arylthio)meldrumsäure **71** (*Schema 20, b*).

In keinem Fall konnte **66f** in Substanz isoliert werden. Bei der Protonierung unter verschiedenen Bedingungen erfolgte immer spontane Zersetzung des Heterocyclus unter Decarboxylierung der primär gebildeten Arylthiomalonsäure **69**. Dass der

Schema 20. *Produkte der vergeblichen Synthese von freier 4-[(Methylphenyl)sulfonyl]meldrumsäure (66f) aus 64h*

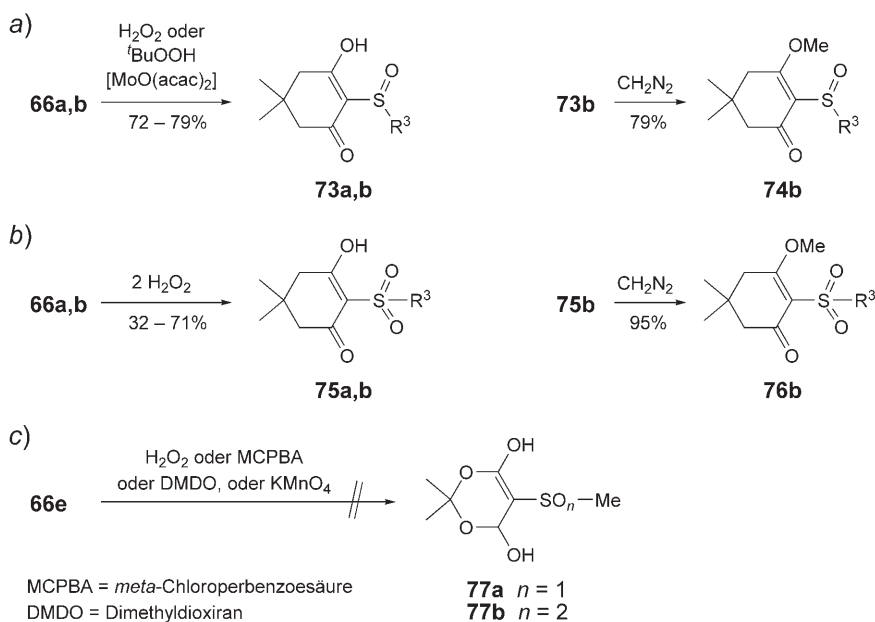


Heterocyclus vor dem Ansäuern noch intakt war, konnte durch schonende Methylierung zum Ylid **72** bewiesen werden (s. auch *Schema 15*).

3.5.4. *Oxygenierungsversuch an 2-(Methylthio)meldrumsäure (66e) analog zu den Oxygenierungen an den Thioethern 66a,b mit Dimedon-Gerüst.* Während 2-(Methylthio)- (**66a**) und 2-[(4-Methylphenyl)thio]dimedon (**66b**) durch Peroxide sukzessiv zu den Sulfoxiden **73a,b** und Sulfonen **75a,b** oxygeniert werden konnten, die ihrerseits leicht zu den vinylogenen Sulfinssäure-Estern **74a,b** bzw. den vinylogenen Sulfonsäure-Estern **76a,b** methyliert wurden, erfolgte im Fall der 2-(Methylthio)meldrumsäure (**66e**) mit diversen Peroxiden oder mit KMnO_4 stets ein Abbau des heterocyclischen Ringsystems (*Schema 21*). Dieser Zerfall trat offenbar dann auf, wenn durch die Stärke der Eigenacidität der entsprechenden 2-monosubstituierten Meldrumsäuren ein H^+ -katalysierter Selbstzerfall möglich wurde.

Versuche, die Tetronsäure-Derivate **66c** und **66d** mit *tert*-BuOOH unter Katalyse mit $[\text{MoO}(\text{acac})_2]$ zu Sulfoxiden des Tetronsäure-Systems zu oxygenieren, waren nicht erfolgreich. Anstelle der erwarteten Sulfoxide entstand die schwefelfreie dimere Dehydrotetronsäure **92c** (s. *Schema 29* weiter unten) in Spuren aus **66c** bzw. in geringer Ausbeute aus **66d**.

3.5.5. *Sulfinat – Sulfon-Pummerer-Umlagerungen und Folgereaktionen.* Während in der vinylogenen Sulfinssäure **73b** die Alkylierung zum Enolether **74b** am Enol-O-Atom erfolgte, wurde bei der Sulfinylierung durch 4-Methylbenzenesulfinylchlorid (**78b**) ein Angriff am Sulfoxid-O-Atom in **73a,b** beobachtet, wobei über Sulfinat – Sulfon-Pummerer-Umlagerung [50] die unsymmetrischen Dithioacetal-S,S-dioxide **79a,b** von 2-Oxidimedon gebildet wurden (*Schema 22*). Mit anderen Worten, hier wurde das O-Atom aus dem Sulfoxid auf den Sulfinylrest übertragen, bevor dieser als Sulfonylrest wandert. Das Salz **80** kann als Fragmentierungsprodukt von **79a** in Gegenwart von

Schema 21. Mögliche (a, b) und unmögliche (c) S-Oxygenierungen verschiedener Substrate des Typs **66** sowie Folgereaktionen

Et₃N angesehen werden; bei **79b** ist eine analoge Fragmentierung nicht möglich, hier bildet sich in geringer Menge das Enolsulfonat **81**.

Während Acylgruppen offenkettiger 2-Alkyl(aryl)thio-2-alkyl(aryl)sulfonyl-1,3-diketone leicht solvolytisch abgespalten werden konnten [50], zeigten die unsymmetrischen 2,2-Dithioacetal-S,S-dioxide von cyclischen, vicinalen 1,2,3-Triketonen keine Acylspaltung, sondern waren effiziente Sulfonylierungsagentien, deren Reaktivität (Fig. 6) zwischen der von entsprechenden Sulfonylchloriden und jener von Thiosulfonaten (entsprechend der *Gibson*-Thiolierung; s. *Schema 19*) lag. Als Nucleofug trat dabei das Anion der entsprechenden 2-Sulfonyl-1,3-dicarbonyl-Verbindung auf (s. **80** in *Schema 22*).

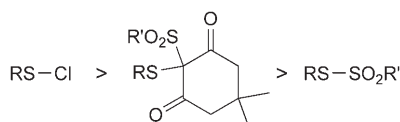
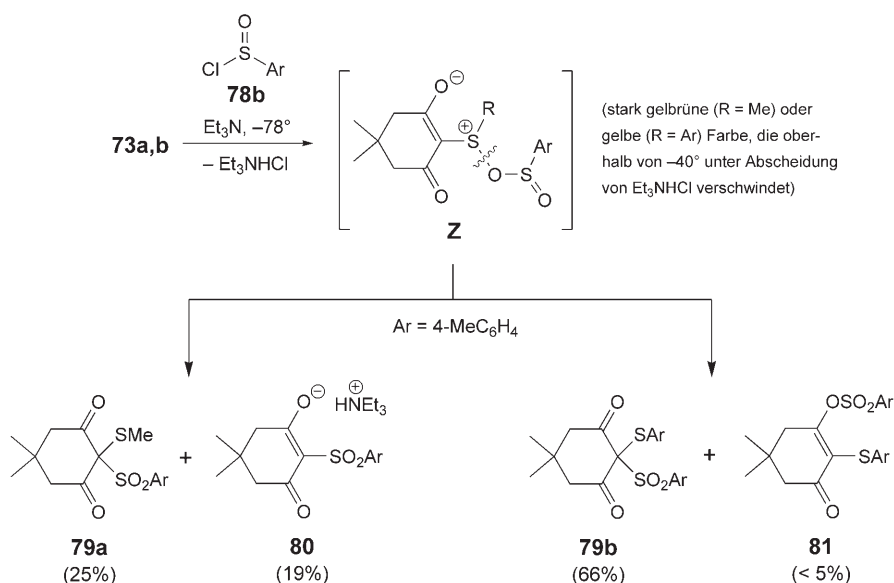


Fig. 6. Relative, empirische Aktivität von Sulfonylierungsreagenzien

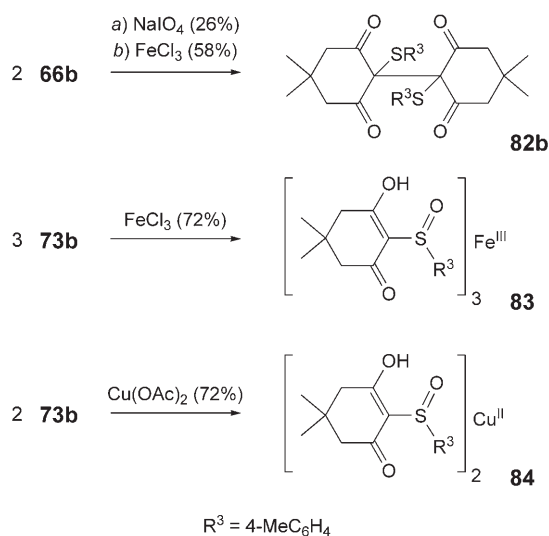
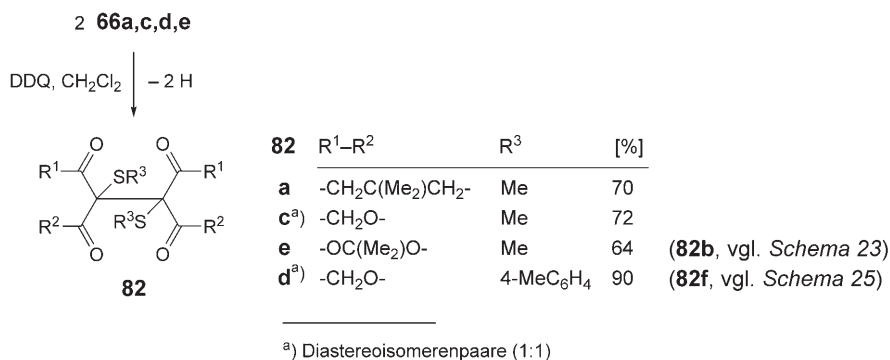
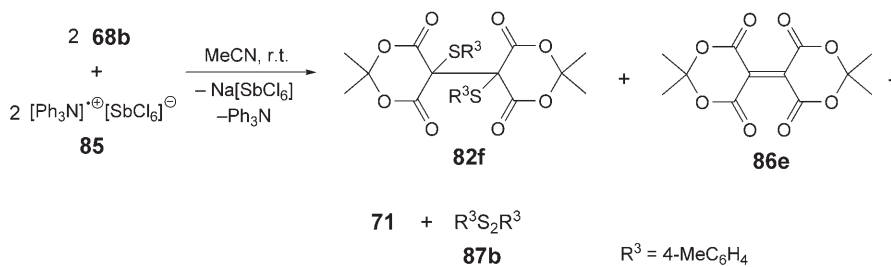
3.5.6. *Ein-Elektronen-Oxidationen von 2-(4-Methylphenylthio)dimedon (66b)*. Zur Umwandlung von Thioethern in Sulfoxide ist NaIO₄ in der Regel ein schonendes und selektives Reagenz. Wie in *Schema 21* gezeigt, führt die Oxidation von **66b** mit *tert*-BuOOH/[MoO(acac)₂] zum Sulfoxid **73b**. Bei Verwendung von NaIO₄ für die gleiche Oxidation (*Schema 23*) entstand jedoch nicht **73b**, sondern das Dehydromere **82b** des

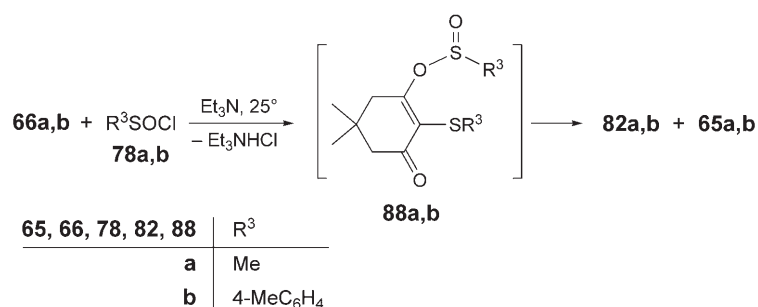
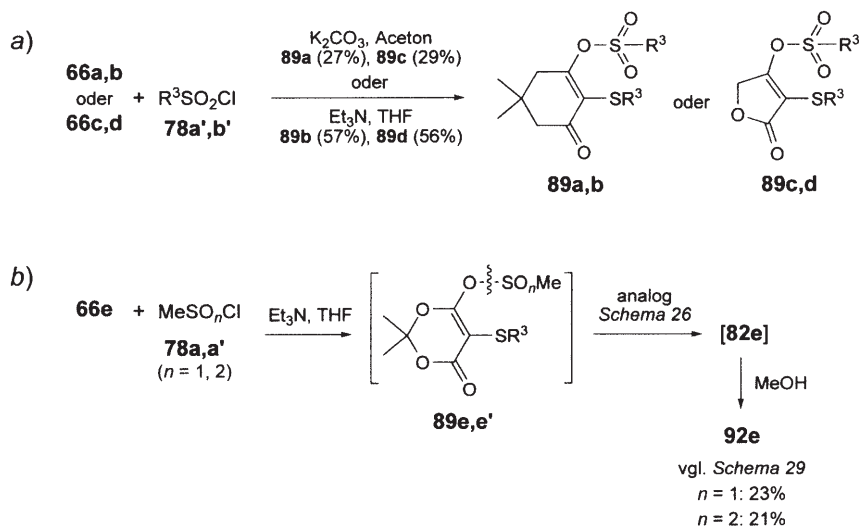
Schema 22. *Sulfinat–Sulfon-Pummerer-Umlagerung* [50] der Sulfoxide **73a,b**

Thioethers **66b** in 26% Ausbeute (Reduktion-Verhalten!). Da diese Dehydrodimere-Bildung auf Ein-Elektronen-Oxidation zurückzuführen sein dürfte, wurde für die gleiche Oxidation das bekannte Ein-Elektronen-Oxidans FeCl_3 eingesetzt, wobei **82b** in 58% Ausbeute anfiel. Demgegenüber lieferte das Sulfoxid **73b** mit FeCl_3 das stabile Fe^{III} -Chelat **83** ohne Anzeichen einer Redox-Reaktion. Auf entsprechende Weise führten hier auch Cu^{II} -Ionen zum stabilen Chelat **84**.

Als besonders günstiges Ein-Elektronen-Oxidans für *S*-substituierte 2-Thioreduktone erwies sich 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ; *Schema 24*). Wegen der Unzugänglichkeit des 2-Thioreduktion-Derivates **66f** (s. *Schema 19*) wurde das zugehörige Dehydrodimere **82f** durch Ein-Elektronen-Oxidation seines Na-Salzes **68b** (s. *Schema 20*) mit äquimolarer Menge Triphenylaminium-hexachloroantimonat (**85**) als Ein-Elektronen-Oxidans in MeCN in geringer Ausbeute (32%), verunreinigt mit NaSbCl_6 , hergestellt (*Schema 25*). Verbindung **82f** ist auch ein gutes Reagens zur Sulfonylierung: es sulfonylierte das Na-Salz **68b** von **66f** als Ausgangsprodukt teilweise, wobei als weitere Reaktionsprodukte das Dithioacetal **71** (6%) (s. *Schema 20*), das Tetraäthylethylen **86e** (4%) sowie das Disulfid **87b** entstanden.

3.5.7. *Versuche zur alternativen Erzeugung der captodativen Radikale von 66a,b als Bausteine für die Bildung der Dimeren 82a,b auf nicht-oxidativem Weg.* Äquimolare Mengen der 2-Thiodimedon-Ether **66a,b**, Et_3N und des jeweils entsprechenden Sulfinylchlorids **78a,b** wurden in THF bei 25° zur Reaktion gebracht. Danach kristallisierten die Dimeren **82a** (23%) bzw. **82b** (29%) in bescheidenen Ausbeuten, zusammen mit Et_3NHCl (quantitativ) aus; die entsprechenden leicht löslichen Thiosulfonate **65a,b** (bis 95%) verblieben in den Mutterlaugen (*Schema 26*). Als Hinweis auf die intermediäre Bildung der nicht isolierbaren Enolsulfinate **88a,b**

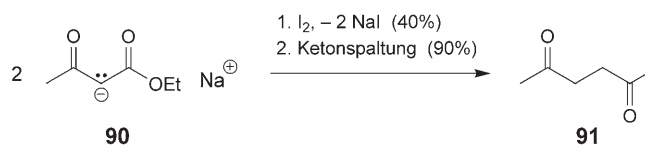
Schema 23. Dimerisierung des Aryl-substituierten Thioerduktons **66b** durch Ein-Elektronen-Oxidationen im Gegensatz zu polaren Reaktionen des Sulfoxids **73b**

 Schema 24. Dimerisierung von **66** durch Ein-Elektronen-Oxidation mittels DDQ

 Schema 25. Dimerisierung von **68b** via Ein-Elektronen-Oxidation in Gegenwart des Radikalkations **85**


Schema 26. O-Sulfonylierung von **66a,b** zu den instabilen Produkten **88a,b** und deren homolytischer ZerfallSchema 27. O-Sulfonylierung von **66a–d** (a) im Vergleich mit entsprechenden Reaktionen von **66e** (b)

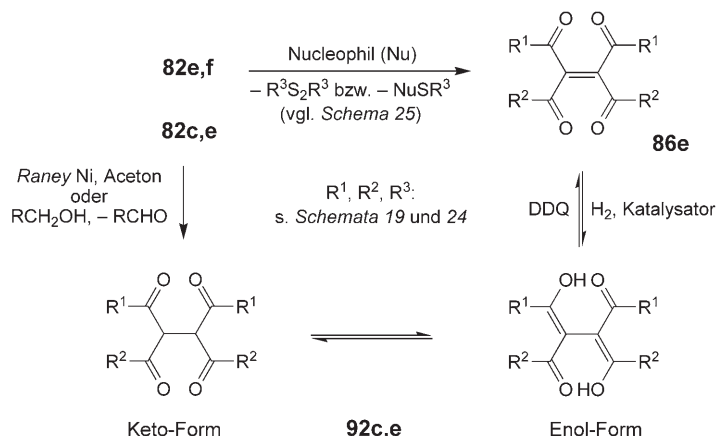
wurden die entsprechenden stabilen Enolsulfonate **89a,b** sowie **89c,d** hergestellt (Schema 27).

3.5.8. *Cyclische 2-Alkylthio- bzw. 2-Arylthio-1,3-dicarbonyl-Verbindungen als Synthone für Tetraacylethylene und ihre Dihydro-Derivate (vinylloge Reduktone)*. Wie zuvor erwähnt, zeigten die S-Alkyl- bzw. S-Aryl-Derivate der cyclischen 2-Thioreduktone **66** (und ihre Anionen) leichte Ein-Elektronen-Oxidationen zu captodativ stabilisierten Radikalen, die zu den C,C-verknüpften Dimeren **82** führten. Eine analoge Reaktion in der acyclischen Reihe wurde übrigens schon vor langer Zeit [51] zur Synthese von Hexan-2,5-dion (**91**) aus Natrium-Acetessigester (**90**), in Anlehnung an die oxidative Dimerisierung von Malonester mit Iod [52], benutzt (Schema 28).

Zahllose Versuche, Dimedon der gleichen oxidativen Dimerisierung zu unterwerfen, blieben erfolglos (s. eine Zusammenstellung vergeblicher oxidativer Dimerisa-

Schema 28. Bekannte Synthese von Hexan-2,5-dion (**91**) durch Dimerisierung via Ein-Elektronen-Oxidation [51]

tionsversuche bei Dimedon [53]). Die in *Schema 24* beschriebene Methode war nicht nur bei den *S*-Alkyl- und *S*-Aryl-Derivaten von 2-Mercaptodimedon (**28a**) erfolgreich, sondern auch bei den entsprechend substituierten heterocyclischen Vertretern der Tetron- und Meldrumsäure. Da das '2,2'-Bisdimedonyliden' **86a** und sein Dihydroprodukt **92a** von uns schon in einer früheren Arbeit [54] beschrieben worden waren, galt das Interesse in der vorliegenden Arbeit in erster Linie den heterocyclischen Vertretern. Es zeigte sich, dass die Dimere **82e,f** durch protonenfreie Nucleophil-Katalyse (z.B. Et_3N oder **68b**) leicht in das Tetraacyclethylen **86e** umgewandelt wurden, wobei gleichzeitig die Disulfide **87a** ($R^3 = Me$) und **87b** ($R^3 = 4-MeC_6H_4$) entstanden, während Nucleophil-Katalyse in Gegenwart von H^+ (z.B. durch $MeOH$ oder $EtOH$) oder durch *Raney*-Nickel in Aceton die Dihydroprodukte **92** der Tetraacyclethylene lieferte. In beiden Fällen erfolgte eine doppelte Dethiolierung. Im Fall des Stereoisomerenpaares **82c** wurde nur **92c** erhalten (*Schema 29*).

Schema 29. Umwandlung der Dimere **82** in die Tetraacyclethylene **86** bzw. deren Dihydro-Produkte **92**

Auf diese Reaktionen soll hier im Zusammenhang mit 2-Thioreduktionen nur kurz eingegangen werden. Es handelt sich dabei möglicherweise um ETC-Eliminierungen [55a], die noch weiterer gezielter Untersuchungen bedürfen. Zudem zeigten die Bisdehydro-Thioether **82a,c,e** (*Schema 24*) und ihre *S*-Aryl-Analoga **82b** (*Schema 23*), **82d** (*Schema 24*) und **82f** (*Schema 25*) zum Teil strukturabhängige Verhaltensweisen. So konnten aus **82e** sowohl das Tetraacyclic ethylen **86e** als auch dessen Dihydroprodukt **92e** in Einstufen-Reaktionen rein erhalten werden (*Schema 29*); im Fall der beiden

vicinalen Dithioether **82c,d** war in einer Einstufen-Reaktion nur das entsprechende Dihydroderivat **92c** rein erhältlich.

Von gewissem Interesse waren in diesem Zusammenhang die Umsetzungen von **82a,c,e** (sowie der aufgrund von Trennproblemen weniger geeigneten Aryl-Analoga **82b,d,f**) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ in THF oder Chlorbenzol [56]. Während das Dimedon-Derivat **82a** (ebenso **82b**) eine C,C-Spaltung zum 2-Thioreduktion-Ether **66a** (40%) (bzw. zu **66b**; 43%) erfuhr²⁾, zeigten hier die heterocyclischen Analoga **82c,e** ausschließliche C,S-Spaltungen unter Erhalt der zentralen C,C-Bindung. Verbindung **82c** lieferte jedoch ausschließlich das vinyloge Redukton **92c** (Enolform) in schlechter Ausbeute (23%), während **82e** in THF das Tetraacylethylen **86e** (44%) und sein Dihydroprodukt **92eK** (29%) lieferte, in diesem Fall die Ketoform des vinylogen Reduktons **92e**.

Als Ergebnis dieser scheinbar willkürlich ablaufenden Dethiolierungsreaktionen nach *Schema 29* kann geschlossen werden, dass die Schwefel-freien Produkte **86** und **92** unabhängig voneinander entstehen, ungeachtet der Tatsache, dass sie gegenseitig leicht durch Hydrierung/Dehydrierung ineinander überführbar sind.

3.5.9. *Eintopfsynthesen der Meldrumsäure-Derivate 92eK und 86e*. Orientierende Versuche haben ergeben, dass formale 2,2'-Didehydromeldrumsäure (**92e**) und formale '2,2,2',2'-Tetradehydromeldrumsäure' (**86e**) in 1:2- bzw. 1:4-Eintopf-Reaktionen aus Meldrumsäure (**64h**) und Methansulfinylchlorid (**78a**) bei -70° in absolutem THF und in Gegenwart von (jeweils zu **78a**) äquimolarer Menge an Et_3N oder Pyridin in mittleren Ausbeuten unmittelbar erhalten werden. Trotz zahlreicher zusätzlicher Experimente [56] liess sich jedoch kein einheitlicher Reaktionsverlauf erkennen.

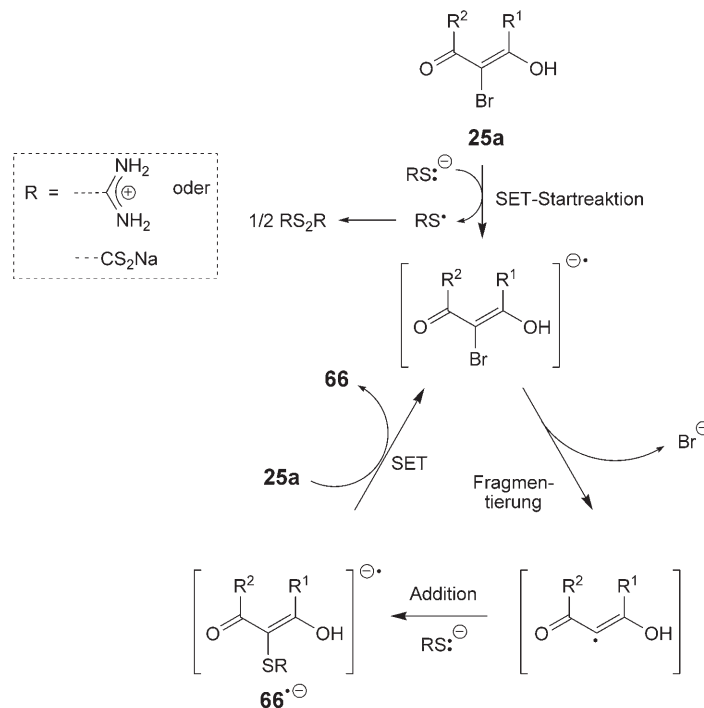
4. Diskussion. – 4.1. *In Frage kommende Substitutionstypen bei Thiol-Synthesen*. Radikalische Substitutionen nach dem S_R -Mechanismus und nucleophile Substitution vom Typ $\text{S}_\text{N}1$, $\text{S}_\text{N}2$ sowie $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ (letztere als Addition/Eliminierung oder *vice versa via* Arine) zählen zum Standardrepertoire der organischen Chemie und dienen u.a. auch zur Herstellung von Thiolen und Thioethern. Keine der vorgenannten *polaren* Substitutionstypen kommt jedoch z.B. für die Bildung der Thiouroniumbetaine **27** (s. *Schema 5*) in Frage, weil planare Fünf- und Sechsring-Enole von 2-Brom-1,3-dicarbonyl-Verbindungen keine Voraussetzungen für einen der polaren Reaktionsmechanismen bieten. Auch im Bis-Ethylenketal des 2-Bromdimedons (**25a**) war der Brom-Substituent aus sterischen Gründen auch unter verschärften Reaktionsbedingungen nicht gegen die eingesetzten O- und S-Nucleophile austauschbar [57]. Aus der weiterführenden Literatur [55] kennt man jedoch den so genannten $\text{S}_{\text{RN}}1$ -Mechanismus, der auf unabhängige Befunde von *Bunnett*, *Kornblum* sowie *Russell* aus dem Jahr 1966 zurückgeht³⁾. Erst allmählich fand dieser wichtige Reaktionsmechanismus Eingang in Lehrbücher der organischen Chemie (s. z.B. [59]). Der Reaktionsablauf besteht darin, dass zunächst eine Ein-Elektronen-Übertragung ('*single-electron trans-*

²⁾ Es handelt sich dabei um eine Umkehrung der in *Schema 24* (bzw. *Schema 23*) beschriebenen Reaktion.

³⁾ Entgegen anderen Berichten stammt die erste diesbezügliche Publikation von *Bunnett* ebenfalls von 1966, und nicht erst von 1970 [58].

fer'; SET) als Startreaktion vom Nucleophil (hier RS^-) auf eine polare C-Nucleofug-Bindung (hier eine C–Br-Bindung) stattfindet (Schema 30). Die Hybridisierung des C-Atoms (sp^3 oder sp^2) spielt dabei keine wesentliche Rolle. Das so gebildete Radikalanion erfährt eine Fragmentierung in ein C-Radikal und ein Nucleofug (hier Br^-). In einer Kettenreaktion, die allgemein als Kreisprozess formuliert wird, addiert das C-Radikal (als formal radikalisches Elektrophil) an das Nucleophil unter Bildung eines neuen Radikalanions, das seinerseits als Elektronen-Transfer-Katalysator (ETC) [55a] durch Übertragung eines Elektrons auf ein weiteres Edukt-Molekül gleichzeitig das Substitutionsprodukt bildet und damit einen neuen Reaktionscyclus startet (Schema 30).

Schema 30. Postulierter Mechanismus der Reaktion von Thionucleophilen mit der Enol Form **25a** cyclischer 2-Brom-1,3-dicarbonyl-Verbindungen ($S_{RN}1$ -Reaktion)

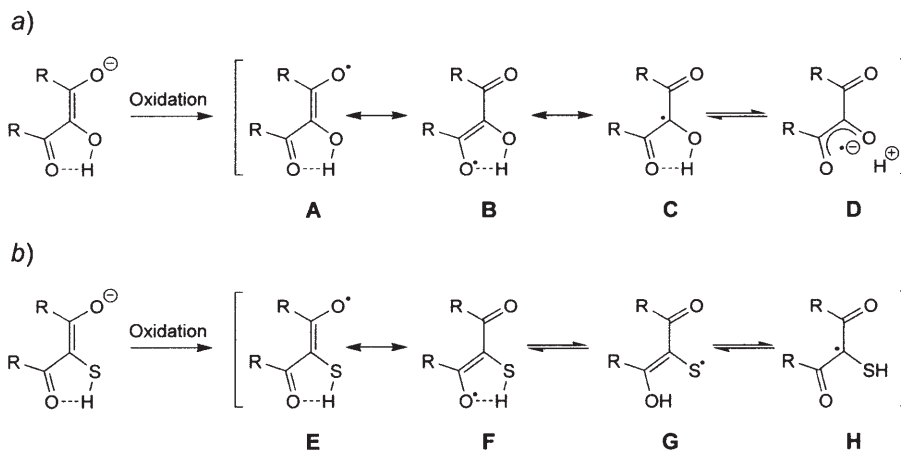


4.2. Monodehydrogenierung bei *aci*-Reduktionen im Vergleich zu 2-Thioreduktionen.

Bei der Ein-Elektronen-Oxidation bilden sowohl *aci*-Reduktone als auch 2-Thioreduktone die Mesomerie-stabilisierten Monodehydro-Redukton-Stufen **A**–**C** bzw. **E**–**G** (Schema 31). Bei den *aci*-Reduktionen ist die captodativ stabilisierte Radikalstufe **C** Ausschlag gebend für den Ablauf der Folgedimerisierungen über C,C- bzw. C,O-Verknüpfungen. Im delokalisierten Radikalanion **D** ist in jedem Fall das mittlere O-Atom der Ort der höchsten Ladungsdichte [11] und sollte daher zuerst protoniert werden. Die captodativ stabilisierte Radikalstufe **H** sollte bei 2-Thioreduktionen keine besondere Rolle spielen, weil die O-Radikale **E** oder **F** inter- oder intramolekular eine

spontane H-Abstraktion an der mittelständigen SH-Gruppe auslösen, wodurch die Radikal-Funktion an den Schwefel zu **G** gelangt. Folge davon ist dann die beobachtete S,S-Verknüpfung. Trägt das mittelständige S-Atom jedoch anstelle des H-Atoms eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe, dann bilden die entsprechenden Schwefel-Derivate von Grenzformel **H** leicht captodative C-Radikale, die wie bei den Mono-Dehydro-Reduktionen zu C,C-Verknüpfungen führen, wie in dieser Arbeit beschrieben.

Schema 31. Was unterscheidet die Mono-Dehydro-Derivate von aci-Reduktionen prinzipiell von denen der 2-Thioerduktone?

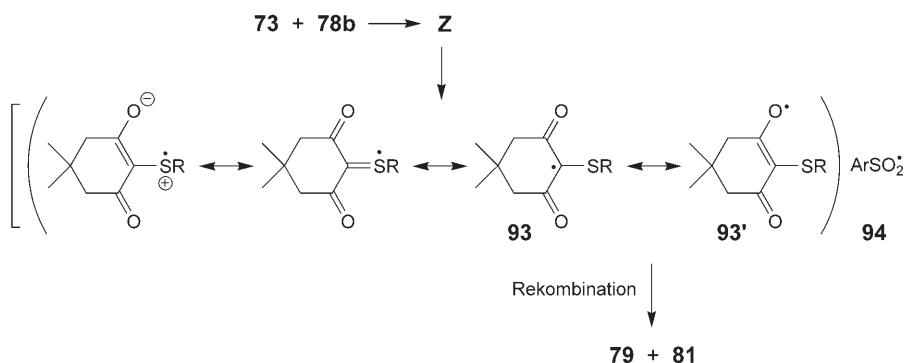


4.3. *Sulfinat – Sulfon-Pummerer-Reaktion* (s. Kap. 3.5.5). Um abzusichern, welches Sulfinyl-S-Atom im Verlauf der Sulfinat – Sulfon-Pummerer-Reaktion in *Schema 22* oxygeniert und welches deoxygeniert wird, wurden mit dem Sulfoxid **73a** und mit dem Sulfinssäurechlorid **78b** zwei unterschiedliche Sulfinyl-Reste verwendet. Die O-Sulfinylierung am Sulfoxid-O-Atom sollte zum instabilen Schwefel-Ylid **Z** führen, bei dem eine Homolyse zwischen dem vormaligen Sulfoxid-S-Atom und dem vormaligen Sulfoxid-O-Atom erfolgt, d.h. im Verlauf dieses Reaktionsschrittes wird **73a** formal deoxygeniert [50]. Ob die unterhalb von -40° auftretende intensive gelbgrüne Färbung⁴⁾ vom Ylid **Z** selbst (*Schema 22*) oder von dem sich aus ihm durch Homolyse gebildeten Radikalpaar aus dem captodativ stabilisierten 2-Thiodimedonyl-Radikal **93** und dem 4-Methylphenylsulfonyl-Radikal **94** stammte, wurde nicht näher untersucht (*Schema 32*).

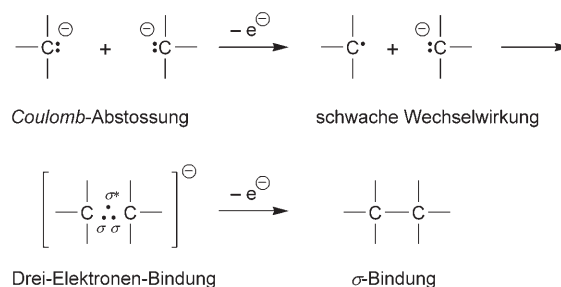
4.4. *Captodativ stabilisierte C-Radikale und deren Dimerisierung*. Den captodativ stabilisierten Radikalen wie **93** kommt bei der C,C-Verknüpfung zu den Dimeren (s. *Schemata 14, 23, 24, 25* und *26*) eine entscheidende Rolle zu. Das Radikal **93'** (*Schema 32*) sollte über O,S-Verknüpfung zum Enolsulfonat **81** führen. Ob jedoch die C,C-Verknüpfungen bei den Ein-Elektronen-Oxidationen der Carbanionen in diesen Fällen über reine Radikal-Kombinationen oder aber über vorausgehende Carbanion-

⁴⁾ Bei der entsprechenden Umsetzung von **73b** mit **78b** war die Färbung intensiv gelb; ferner kristallisierte in diesem Fall das dem Dithioacetal-S,S-dioxid **80** entsprechende Pummerer-Produkt **80'** als einziges Produkt (neben Et_3NHCl) in 66% Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch aus [60].

Schema 32. Mechanistische Vorstellung der Sulfinat–Sulfon-Pummerer-Umlagerung



Schema 33. Stufenweise Bildung einer C,C-Bindung durch Carbanion-Oxidation

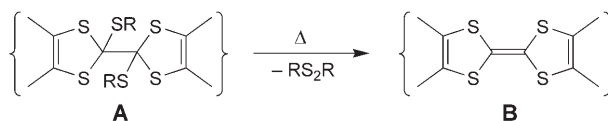


Radikal-Additionen gemäss *Schema 33* verlaufen, was dem ETC-Konzept von *Chanon* und *Tobe* [55a] entspräche, kann nicht eindeutig entschieden werden.

Die bei diesem Mechanismus postulierte Drei-Elektronen-Bindungen [61] wurde als π -Bindung schon 1931 von *Pauling* vorhergesagt⁵⁾. Sie würden auch hier eine $\sigma^2\sigma^{*1}$ -Alternative [61g] zur statistisch ungünstigeren Radikal-Kombination bieten.

4.5. *Dethiolierung der vicinalen Dithioether 82*. Vicinale Dethiolierungen wurden bei Hexathio-Orthooxalaten vom Typ **A** (*Schema 34*) durch Thermolyse in CCl_4 oder durch Ultraschall bei 70° in 1,1,2,2-Tetrachlorethan zur Erzeugung substituierter 1,2-Tetrathiofulvalene (TTF-Derivate) **B** benutzt (s. dazu den Übersichtsartikel von *Schukat* und *Fanghänel* [62], dort auf S. 17).

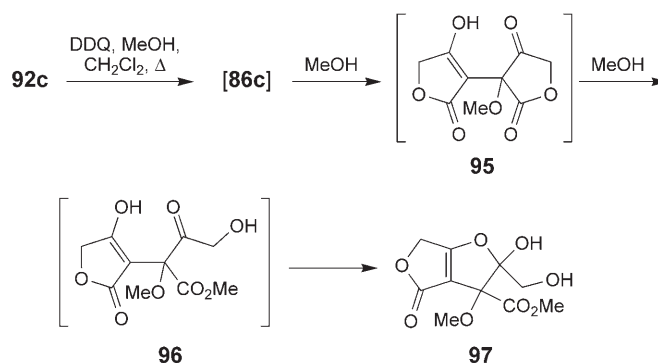
Schema 34. Vicinale Dethiolierung von 'Hexathio-Orthooxalaten'



⁵⁾ Vergleiche dazu *Harcourt* [61b] sowie Experten-Diskussionen zu diesem Thema [61d–f].

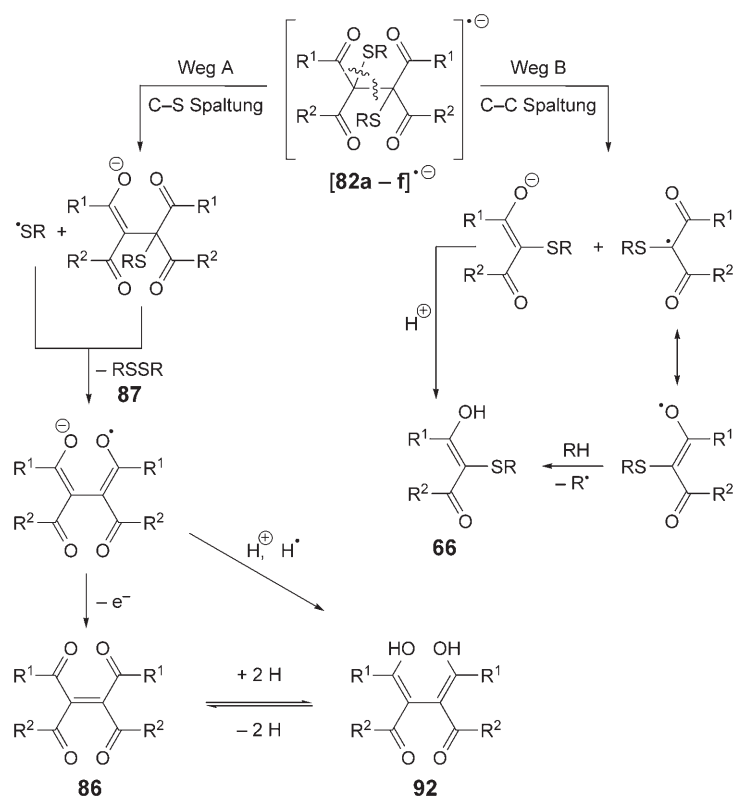
Säurekatalyse dieser 1,2-Eliminierungen lässt darauf schliessen, dass in der ersten Reaktionsstufe ein Mesomerie-stabilisiertes Dithiocarbenium-Ion als Intermediat auftritt. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen 1,2-Dithioethern **82** bewirken jedoch vier geminale Acyl-Gruppen eine inverse Polarisierung der C,S-Bindungen, weshalb sich z.B. der Dithioether **82f** (Schema 25) gegenüber dem Carbanion **68b** (Schema 20) als Sulfenylierungs-Reagens erwies. Dabei wurde dann das Carbanion in einer Nebenreaktion zum Dithioacetal **71** thioliert und der zweite Thioether-Substituent aus **82** als Thiolat unter Bildung des Tetraacylethylens **86e** eliminiert. Das so gebildete Thiolat reagierte seinerseits mit dem Dithioether **82f** unter Bildung des Disulfids **87b** (Schema 25). Da die Reaktionen der vicinalen Dithioether **82** (abgeleitet von Dimedon, der Tetron- oder Meldrumsäure) gegenüber Nucleophilen keinen durchgehend einheitlichen Verlauf nahmen [56], soll hier auf die Reaktion mit Raney-Nickel in Aceton verwiesen werden (Schema 29), die bei allen untersuchten Umsetzungen einen einheitlichen Austausch der Thioether-Gruppen gegen H-Atome unter Bildung der vinylogenen Reduktone **92** zeigten. Deren Dehydrierung mit DDQ lieferte im Fall des Dimedon-Systems [54] und der Meldrumsäure die stabilen Tetraacylethylene **86a,e**, während das Tetronsäure-Derivat **86c** mit 2 Equiv. MeOH, die für seine Erzeugung jedoch unbedingt erforderlich waren, weiterreagierte. Die Addition des ersten MeOH-Moleküls erfolgte dabei offenbar analog der MeOH-Addition an die elektrophile Doppelbindung beim Dimedon-System [54] zum Enol **95**; das zweite MeOH-Molekül bewirkte danach eine Spaltung des 2,2-disubstituierten Lactonrings zum offenen Intermediat **96**. Das Reaktionsprodukt erwies sich aber letztlich als das erneut cyclische Halbacetal **97** (analog [54]). Die in [56] wiedergegebene Halbacetal-Struktur ist daher durch **97** zu ersetzen (Schema 35).

Schema 35. Reaktionsverlauf der MeOH-katalysierten DDQ-Oxidation des vinylen-homologen Reduktons **92c**



Die Umwandlungen der Dithioether **82a–f** erfolgte über reduktive Dethiolierung zu den Tetraacylethylenen **86** bzw. deren Dihydro-Derivaten **92** (als vinylogenen Reduktionen), die jedoch getrennt voneinander aus einer unbekannten Zwischenstufe gebildet wurden, ohne dass die Produkte **86** Vorprodukte von **92** (oder umgekehrt) waren (Schema 36).

Schema 36. Reduktive C,S- bzw. C,C-Bindungsspaltung (Weg A vs. B) in den dimeren, S-substituierten Verbindungen **82a–f**



Da die Reduktion eines Elektronen-Akzeptors prinzipiell mit der Aufnahme eines Elektrons beginnt, könnten hier die Radikalanionen vom Typ $[82a-f]^{•-}$ der Tetraacyldithio-Verbindungen erste Zwischenstufen sein. Am Beispiel von ‘Spiro[2.2]biindan-1,1',3,3'-tetraon’, bei dem zwei 1,3-Dicarbonyl-Funktionen Spiro-artig über C(2) miteinander verknüpft sind, haben Maslak und Mitarbeiter [63] festgestellt, dass es sich hierbei um einen Elektronen-Akzeptor handelt, der das Radikalanion **C** bildet (Fig. 7), bei dem alle vier Carbonyl-Gruppen die Ladung anteilig übernehmen.

Analog zu **C** sollten die Tetraacyldithio-Verbindungen **82** bei einer Elektronenaufnahme zu den entsprechenden Radikalanionen führen, aus denen sich durch Homolyse

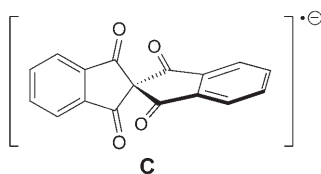


Fig. 7. Radikalanion **C** von 2,2'-Spirobi[inden]-1,1',3,3'-tetron als dreidimensionaler Elektronen-Akzeptor [63]

der C(2)–S-Bindung (*Schema 36, Weg A*) oder der zentralen C(2)–C(2')-Bindung (*Weg B*) jeweils Paare eines Radikals und eines Anions bilden könnten. *Weg B* wurde nur bei der Reduktion von **82a,b** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ beobachtet, was auf eine günstige Mo-Komplexbildung zurückzuführen sein könnte. Die von der Bindungsstärke her günstigere C–S-Spaltung nach *Weg A* könnte letztlich zu energiearmen, Schwefelfreien vinylogenen Monodehydroreduktion-Radikalanionen **92**^{•–} führen, aus denen die vinylogenen Reduktone **92** und/oder die Tetraacycethylene **86** entsprechend den Reaktionsbedingungen leicht zugänglich sein sollten.

Wir sind Herrn Prof. H.-D. Stachel (Universität München) für wertvolle Anregungen und Diskussionen zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Die Mehrzahl der Elementaranalysen verdanken wir der Abteilung für Organische Chemie von Prof. Dr. M. Regitz, Universität Kaiserslautern.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Lösungsmittel aus Reaktionsgemischen wurden mittels Rotationsverdampfer *in vacuo* entfernt. Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel 60 F_{254} (Merck) oder Kieselgel UV₂₅₄ (Macherey & Nagel) sowie Fertigfolien des Typs Alugram^R Sil G/UV₂₅₄ und Polygram^R ALOX N/UV₂₅₄ (Macherey & Nagel). Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (0,05–0,2 mm, 70–270 mesh; Macherey & Nagel). Schmp.: Koflerbank (Heraeus), Fus-O-mat (Heraeus) und/oder Kupferblock. IR-Spektren: Beckman IR-33; in cm^{-1} . NMR-Spektren: Varian A-60 oder EM 360, Bruker WH 90 oder AM-400, δ in ppm rel. zu Me_4Si ($=0$ ppm), J in Hz. EI-MS: Varian MAT-311 (70 eV). CI-MS (Isobutan): Finnigan MAT-90; in m/z (rel. %). Elementaranalysen: Methode gemäss Walisch [64] oder Carlo-Erba Elemental Analyzer.

2. *Ausgangs- und Vergleichsverbindungen*. Für die Überlassung von Tetronsäure **64g** danken wir der Firma Lonza (Basel; Dr. L. LaVecchia). Dimedon (**64e**) [65] und Meldrumsäure (**64h**) [66] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Trioseredukton **I/II** ($\text{Y}^{1,2,3}=\text{O}$; $\text{R}^{1,2}=\text{H}$) als Vergleichssubstanz wurde gemäss [36b] hergestellt (s. unten).

2.1. *Divinylcarbinol* (= *Penta-1,4-dien-3-ol*). Ein Aliquot (2 ml) einer Lsg. frisch destillierten Vinylbromids (53,47 g, 0,5 mol) in abs. THF (90 ml) wurde zu trockenen Mg-Spänen (12,15 g, 0,5 mol) und einigen Iodkristallen unter N_2 gegeben. Das Anspringen der Grignard-Reaktion zeigte sich am Verschwinden der Iodfarbe. Der Rest der Lsg. wurde unter Rühren so zugetropft, dass die Innentemperatur 40–50° betrug. Zur Beendigung der Reaktion wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende klare, braune Lsg. wurde mit Eis gekühlt. Dann wurde Methylformiat (13,81 g, 0,23 mol) so zugetropft, dass die Innentemperatur 5° nicht überstieg. Das Gemisch wurde 4 h bei RT. gerührt. Anschließend wurde portionenweise mit ges. wässr. NH_4Cl -Lsg. (125 ml) versetzt, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässr. Phase wurde mit THF (3×40 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO_4), und das Lösungsmittel wurde nach Zugabe von Hydrochinon (100 mg) bei 100 Torr abdestilliert. Das farblose Divinylcarbinol destillierte bei 56°/80 Torr als unangenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 14,1 g (73%) (gegenüber 60% nach [67]). IR (Film): 3400 (OH), 1630 ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,83 (s, OH); 4,58–4,88 (m, CH); 5,15–6,35 (m, 2 $\text{CH}_2=\text{CH}$).

2.2. *Trioseredukton* (= *2,3-Dihydroxyprop-2-enal*; s. Fig. 4). In eine Lsg. von Divinylcarbinol (4,2 g, 50 mmol) in abs. MeOH (150 ml) wurde bei –70° (MeOH/Trockeneis) ein O_3/O_2 -Gasstrom (2,2 mmol O_3/min) während 1 h eingeleitet. Überschüssiges O_3 wurde mit O_2 ausgeblasen, und das Gemisch wurde gleichzeitig auf 0° erwärmt. Diese Lsg. wurde zu vorhydriertem Pd/C-Katalysator (200 mg; Typ E 10N/D; Degussa) in abs. MeOH (50 ml) gegeben und bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme (ca. 1 h) unter Eiskühlung hydriert. Der Katalysator wurde abgenutscht (Vorsicht, Selbstentzündung an der Luft im trockenen Zustand) und die Lsg. wurde mit H_2O (100 ml) versetzt und 1 h auf 80° erhitzt. Danach wurde *in vacuo* auf ein Viertel des Volumens eingeeengt. Org. Verunreinigungen wurden durch Extraktion mit Et_2O (2×50 ml) entfernt, und die verbleibende wässr. Phase wurde *in vacuo* eingeeengt. Auskristallisiertes Trioseredukton wurde abgenutscht, und die Mutterlauge wurde zur Gewinnung weiterer Kristallfraktionen wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Nach dem Trocknen wurden insgesamt 2,3 g (53%) Triose-

reduktion erhalten. Schmp. 151° (Zers.; Lit. 143–153° [1a]). Spektraldaten: s. Fig. 4. Die farblose, trockene Substanz war im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Substanzproben über mehrere Monate bei RT. haltbar. Diese Methode der Herstellung basiert auf der analogen Methode für 'haltbares' Trioseredukton nach Hesse und Mitarbeiter [68], welche von '1,5-Diphenyl-3-hydroxy-1,4-pentadien' ausgegangen waren, jedoch zwei Nachteile besitzt. 1. Die Ausbeute war dort nur 32% (Jung und Mitarbeiter [69] erhielten mit dieser Methode 28%). 2. Selbst bei quant. Ausbeute wäre mit dem dort eingesetzten Alkohol bei der ozonolytischen Spaltung ein Gewichtsverlust von 63% gegenüber dem Ausgangsprodukt aufgetreten.

2.3. Weitere Verbindungen. 2-Brom-1,3-dicarbonyl-Verbindungen **25a** und **25d–i** (Schema 5): 2-Brom-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (**25a**) [70]; 2-Brom-cyclohexan-1,3-dion (**25d**) [71]; 2-Brom-5-phenylcyclohexan-1,3-dion (**25e**) [72]; 3-Bromspiro[5.5]undecan-2,4-dion (**25f**) [73]; 3-Bromtetrahydrofuran-2,4-dion (**25g**) [74]; 5-Brom-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**25h**) [75]; 5-Brombarbitursäure (**25i**) [76]. Des Weiteren 2-Brommalondialdehyd (**37**) [34]; 2-Brom-3-oxo-tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (**41**) [37]; 3-Bromcyclohexan-1,2-dion (Enol-Form) (**45**) [77]; 2,3-Dibrom-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (**48**) [41]; Lawessons Reagenz [78][43]; 2,2-Dibrom-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (**61**) [79]; Kalium-Ethylxanthogenat [45][80]; Phasen-Transfer-Synthese und Umsetzungen von Na_2CS_3 [81]; S-Methylmethansulfonothioat (**65a**; käuflich bei Lancaster; > 98%) [82]; S-(4-Methylphenyl)-4-methylbenzolsulfonothioat (**65b**) [83]; N,N-Diethyl-4-methylbenzolsulfenamid (**67**) [84]; Methansulfonfylchlorid (**78a**) [85]; 4-Methylbenzolsulfonfylchlorid (**78b**) (molekular-destilliert) [86].

2.4. Triphenylaminium-hexachloroantimonat (**85**) [87]: Triphenylamin (12,25 g, 50 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (100 ml) wurde unter Rühren mit frisch destilliertem SbCl_5 (23,5 g, 10 ml, 78,6 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (100 ml) tropfenweise versetzt. Die dunkelgrüne Lsg. wurde in abs. Et_2O (300 ml) gegeben, und die ausgefallenen dunkelgrünen Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt. Ausbeute: 20,5 g (71%). Schmp. 115–120° (Zers.).

3. Herstellung von Thioereduktonen und Derivaten. 3.1. 2-S-Thiouronium-1,3-diketonate **27**. Allg. Vorschrift: Zu einer Lsg. von Thioharnstoff (3,81 g, 50 mmol) in H_2O (40 ml) wurde bei 40° unter Rühren die entsprechende Bromverbindung **25** gelöst, worauf in den meisten Fällen das Betain **27** auszufallen begann. Es wurde im Eis/ NaCl -Bad auf ca. 0° gekühlt und mit AcONa (4,10 g, 50 mmol) abgepuffert. Das ausgefallene Betain **27** wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und im Exsikkator (CaCl_2) getrocknet.

3.1.1. 2-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-olat (**27a**). Aus 2-Bromdimeidon (**25a**; 10,95 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 11,3 g (97%). Schmp. 200–201° (H_2O). IR (KBr): 3420–3300 (OH, NH_2), 1645, 1530 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): 0,98 (s, 2 Me); 2,18 (s, 2 CH_2); 3,40 (s, H_2O); 8,18 (s, 2 NH_2). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (232,3): C 46,53, H 6,94, N 12,06; gef. C 46,42, H 7,03, N 12,18.

3.1.2. 2-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-olat (**27d**). Das Betain **27d** wurde aus 2-Bromcyclohexan-1,3-dion (**25d**; 9,55 g) nur in wässr. Lsg. erhalten, aus der es nicht auskristallisierte. Zur späteren Herstellung des entsprechenden 2-Thioereduktons **28d** wurde deshalb diese wässr. Lsg. unmittelbar eingesetzt.

3.1.3. 2-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-3-oxo-5-phenylcyclohex-1-en-1-olat (**27e**). Aus 2-Bromcyclohexan-1,3-dion (**25e**; 13,35 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 13,7 g (98%). Schmp. 228–230° (Zers.) ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$). IR (KBr): 3340–3260 (OH, NH_2), 1650, 1575 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$), 760, 700 (Ph). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): 2,45–2,95 (m, 2 CH_2); 3,35 (m, CH); 3,52 (s, H_2O); 7,23 (s, Ph); 8,13 (s, 2 NH_2). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (280,4): C 55,67, H 5,75, N 9,99; gef. C 55,84, H 5,61, N 9,87.

3.1.4. 3-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-4-oxospiro[5.5]undec-2-en-2-olat (**27f**). Aus 3-Bromspiro[5.5]undecan-2,4-dion (**25f**; 12,96 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 13,3 g (98%). Schmp. 227–229° (Zers.) ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$). IR (KBr): 3380–3280 (OH, NH_2), 1640, 1575 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): 1,38 (s, 5 CH_2); 2,20 (s, 2 CH_2); 3,40 (s, H_2O); 8,00 (s, 2 NH_2). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (272,4): C 52,92, H 7,40, N 10,28; gef. C 53,21, H 7,48, N 10,40.

3.1.5. 4-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-olat (**27g**). Aus 3-Bromtetrahydrofuran-2,4-dion (**25g**; 8,95 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 6,5 g (68%). Schmp. 226–228° (Zers.) (H_2O). IR (KBr): 3350–3290 (OH, NH_2), 1645, 1585 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): 3,71 (s, H_2O); 4,31 (s, CH_2); 8,50 (s, 2 NH_2). Anal. ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (192,2): C 31,25, H 4,19, N 14,57; gef. C 30,96, H 4,30, N 14,46.

3.1.6. 5-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-2,2-dimethyl-4-oxo-4H-1,3-dioxin-6-olat (**27h**). Aus 5-Brom-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**25h**; 11,15 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 9,1 g (77%). Schmp. $> 192^{\circ}$ (Zers.) (H_2O). IR (KBr): 3230 (OH, NH_2), 1635, 1590 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) DMSO): 1,56 (s, 2 Me); 3,41 (s, H_2O); 8,27 (s, 2 NH_2). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (236,3): C 35,59, H 5,12, N 11,86; gef. C 35,41, H 5,27, N 11,72.

3.1.7. 5-[[Amino(iminio)methyl]sulfanyl]-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-4-olat (**27i**). Aus 5-Brombarbitursäure (**25i**; 10,35 g) als Monohydrat erhalten. Rohausbeute: 11,00 g (quant.). Schmp. $> 320^{\circ}$ (Zers.). Verbindung **27i** war in den gebräuchlichen Lsgm. unlöslich und konnte weder umkristallisiert noch in Lsg. charakterisiert werden. IR (KBr): 3170 (OH, NH_2), 1690, 1620, 1580 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). Anal. ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (220,2): C 27,27, H 3,66, N 25,44; gef. C 27,52, H 3,51, N 25,26.

3.2. 2-Thioeduktone **28**. Allg. Vorschrift: Das jeweilige Thiouroniumbetain **27** (0,05 bzw. 0,1 mol) wurde unter N_2 auf einmal mit 5N wässr. NaOH (0,2 bzw. 0,4 mol, 40 oder 80 ml) versetzt und 30 min bei $40-50^{\circ}$ gerührt. Die mit Eis gekühlte klare Lsg. wurde mit 6N wässr. HCl auf pH 2–3 gebracht. Das auskristallisierte farblose 2-Thioedukton **28** (Enol-Form) wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, im Exsikkator (CaCl_2) getrocknet, und unter N_2 umkristallisiert.

3.2.1. 5,5-Dimethyl-2-sulfanylcyclohexan-1,3-dion (**10** = **28a**). Aus **27a** (23,23 g, 0,1 mol) erhalten. Ausbeute: 14,2 g (83%). Schmp. $125-126^{\circ}$ (Zers.) (CHCl_3). IR (KBr): 3200–3000 (OH), 2550 (SH), 1560 (br., $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 1,06 (s, 2 Me); 2,38 (s, 2 CH_2); 6,85 (br. s, OH, SH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 28,0 (Me); 31,1 (C_q); 47,5 (CH_2); 108,5 (CS); 186,7 ($\text{C}=\text{O}$). MS: 172 (39,2, M^+), 140 (24,9, $[\text{M}-\text{S}]^+$), 83 (100), 56 (73,2). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (172,3): C 55,78, H 7,02; gef. C 55,84, H 6,91.

3.2.2. 2-Sulfanylcyclohexan-1,3-dion (**28d**). Aus **25d** (0,55 g, 50 mmol) erhalten. Ausbeute: 3,4 g (47%). Schmp. $114-115^{\circ}$ (Zers.) (EtOH). IR (KBr): 3200–3000 (OH), 2580 (SH), 1545 (br., $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 1,93 (m, CH_2); 2,55 (m, 2 CH_2); 6,60 (br. s, OH, SH). Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (144,2): C 49,98, H 5,59; gef. C 49,71, H 5,48.

3.2.3. 5-Phenyl-2-sulfanylcyclohexan-1,3-dion (**28e**). Aus **27e** (14,01 g, 50 mmol) erhalten. Ausbeute: 8,4 g (76%). Schmp. $159-160^{\circ}$ (Zers.) (EtOH). IR (KBr): 3200–3000 (OH), 2580 (SH), 1540 (br., $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 760, 700 (Ph). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 2,70 (m, 2 CH_2); 3,40 (m, CH); 6,80 (br. s, OH, SH); 7,30 (s, Ph). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220,3): C 65,43, H 5,49; gef. C 65,46, H 5,58.

3.2.4. 3-Sulfanylspiro[5.5]undecan-2,4-dion (**28f**). Aus **27f** (13,62 g, 50 mmol) erhalten. Ausbeute: 8,9 g (84%). Schmp. 153° (Zers.) (EtOH). IR (KBr): 3300–3000 (OH), 2570 (SH), 1575 (br., $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 1,48 (s, 5 CH_2); 2,56 (s, 2 CH_2); 6,00 (br. s, OH, SH). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (212,3): C 62,23, H 7,59; gef. C 62,42, H 7,42.

3.2.5. 2,5-Dihydro-4-hydroxy-3-sulfanylfuran-2-on (**28g**). Aus **27g** (9,60 g, 50 mmol) erhalten. Ausbeute: 3,5 g (52%). Schmp. 157° (Zers.) (EtOH). IR (KBr): 2620, 1705, 1585, 1410. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)$ DMSO): 4,71 (s, CH_2); 6,90 (br. s, OH, SH). Anal. ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{S}$ (132,1): C 36,36, H 3,05; gef. C 36,43, H 3,02.

3.3. S-Alkyl-Derivate der nicht isolierbaren Thioeduktone **28h,i**. Da beim Ansäuern der nach 3.2. hergestellten Thioeduktonat-Lsg. von **28h,i** Zersetzung auftrat, wurden die Anionen der unter normalen Bedingungen nicht isolierbaren Thioeduktone **28h,i** durch S-Alkylierung abgefangen.

3.3.1. 2,2-Dimethyl-5-(methylsulfanyl)-1,3-dioxan-4,6-dion (**35c**). Die aus **27h** (11,81 g, 50 mmol) und in diesem Fall mit 5N wässr. NaOH (50 ml) wie vorstehend erhaltene Thioeduktonat-Lsg. wurde nach Kühlen auf 0° mit MeI (0,72 g, 50 mmol) versetzt und danach 16 h bei RT. gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 0° wurde **35c** mit eisgekühlter 6N wässr. HCl ausgefällt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und in CH_2Cl_2 (50 ml) gelöst. Nach dem Trocknen der Lsg. (MgSO_4) wurde das Lsgm. *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus Et_2O /Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 7,4 g (78%). Schmp. $72-76^{\circ}$. IR (KBr): 1780, 1740 ($\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,60, 1,69 (2s, 2 Me); 2,44 (s, MeS); 4,31 (s, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 16,6 (MeS); 27,9, 28,3 (2 Me); 45,7 (CH); 106,6 ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$); 163,1 ($\text{C}=\text{O}$). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (190,2): C 44,20, H 5,29; gef. C 43,84, H 5,18.

3.3.2. 5-(Benzylsulfanyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**35a**). Die gemäß 3.3.1 erhaltene Thioeduktonat-Lsg. wurde anstelle von MeI mit BnCl (6,33 g, 50 mmol) analog umgesetzt. Ausbeute: 5,7 g (43%). Farblose, zersetzliche Substanz, die sich nur durch Lösen in Aceton und vorsichtigem Ausfällen mit H_2O reinigen und unter Kühlung kurze Zeit unzersetzt aufbewahren ließ. Schmp. $> 74^{\circ}$ (Zers.). IR

(KBr): 1725 (C=O), 695 (Ph). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,70, 1,86 (2s, 2 Me); 4,04 (s, CH); 4,12 (s, CH₂); 7,37 (s, Ph). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₄S (266,3): C 58,63, H 5,30; gef. C 58,70, H 5,26.

3.3.3. 5-(Benzylsulfanyl)pyrimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (**35b**). Wie unter 3.3.2 beschrieben, wurde die aus **27i** (12,51 g, 50 mmol) erhaltene Thioerduktionat-Lsg. mit BnCl (6,33 g, 50 mmol) umgesetzt. Ausbeute: 10,3 g (82%). Schmp. 220° (Aceton/H₂O). IR (KBr): 1700 (C=O), 700 (Ph). ¹H-NMR (CDCl₃): 4,09 (s, CH, CH₂); 7,30 (s, Ph); 9,41 (s, 2 NH). Anal. ber. für C₁₁H₁₀N₂O₃S (250,3): C 52,79, H 4,03, N 11,19; gef. C 52,61, H 4,19, N 11,30.

3.4.1. Sulfanylpropandial (**40**). In eine 2,15M Na₂CS₃-Lsg. in H₂O (28 ml, 60 mmol) wurde unter O₂-freiem N₂ Brommalondialdehyd (**37**; 6,08 g, 40 mmol) [34] bei 30–40° unter Rühren portionenweise eingetragen. Nach Abkühlen auf RT. wurde die wässr. Phase zunächst mit Et₂O extrahiert und danach zu eisgekühlter 3N wässr. HCl gegeben. Das Gemisch wurde auf RT. erwärmt, und nach Beendigung der auftretenden Gasentwicklung wurde die wässr. Phase mit NaCl gesättigt und mehrmals mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden getrocknet (MgSO₄), über Kieselgel filtriert und *in vacuo* eingengt. Der blassgelbe Rückstand kristallisierte entweder spontan oder nach Anreiben mit wenig Et₂O und Petrolether. Ausbeute: 3,3g (78%). Schmp. > 97° (EtOH). IR (KBr; s. Fig. 4): 3050 (OH), 2680 (SH), 1660, 1550 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 7,85 (s, 2 CHO); 8,59 (s, OH, SH). Anal. ber. für C₃H₄O₂S (104,1): C 34,60, H 3,87; gef. C 34,42, H 3,92.

3.4.2. 2-Sulfanyldihydrothiophen-3(2H)-on-1,1-dioxid (**44**). 2-Brom-3-oxosulfolan (**41**; 8,56 g, 40 mmol) [37] wurde wie unter 3.4.1 umgesetzt, wobei AcOEt anstatt Et₂O zur Extraktion benutzt wurde. Ausbeute: 4,1 g (61%). Blassgelbe Kristalle. Schmp. 85–86° (Zers.) (EtOH). IR (KBr): 3410 (OH), 2760 (SH), 1735 (C=O), 1310, 1120 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 3,20 (m, CH₂); 3,40 (s, SH); 3,65 (m, CH₂); 3,85 (s, CH). Anal. ber. für C₄H₆O₃S₂ (166,2): C 28,90, H 3,64; gef. C 29,27, H 3,78.

3.5. 2-Hydroxy-3-sulfanylcyclohex-2-en-1-on (**46**). Zu einer 2,13M Lsg. von Na₂CS₃ in H₂O (35 ml, 75 mmol) wurde bei 80° unter Rühren und N₂ portionenweise 3-Brom-2-hydroxycyclohex-2-en-1-on (**45**; 9,6 g, 50 mmol) [40] eingetragen. Nach Abkühlung auf RT. wurde die wässrige Phase zunächst mit Et₂O extrahiert und dann mit 6M wässr. HCl auf pH 2–3 gebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde mehrmals mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄) und *in vacuo* eingengt. Ausbeute: 6,5 g (90%)⁶. Gelbliches Öl. IR (Film): 3400 (OH), 2570 (SH), 1650, 1610 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,18 (m, 3 CH₂); 6,90 (br. s, OH, SH).

3.6. 3-(Benzylsulfanyl)-2-hydroxycyclohex-2-en-1-on (**47**). Das 3-Thioerduktion **46** (7,21 g, 50 mmol) wurde in wässr. 2N NaOH (37,5 ml, 75 mmol) gelöst, mit BnCl (6,33 g, 50 mmol) versetzt und 1 h auf 80–90° erhitzt. Danach wurde mit Eis gekühlt und mit wässr. 6N HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 10,3 g (88%). Schmp. 136° (EtOH). IR (KBr): 3370 (OH), 1625, 1590 (O=C–C=C), 695 (Ph). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,18 (m, 3 CH₂); 4,15 (s, CH₂); 7,29 (s, Ph). Anal. ber. für C₁₃H₁₄O₄S (234,3): C 66,64, H 6,02; gef. C 66,57, H 5,97.

3.7. 5,5-Dimethyl-2,3-disulfanylcyclohex-2-en-1-on (**49**). Zu einer Lsg. von Na₂S·9 H₂O (12,00 g, 50 mmol) in H₂O (40 ml) wurde unter Rühren und N₂ bei 70–80° 2,3-Dibrom-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (**48**; 5,64 g, 20 mmol) [41] während 30 min eingetragen. Nach weiteren 30 min wurde mit Eis gekühlt und mit Et₂O (50 ml) extrahiert. Die wässr. Phase wurde mit wässr. 3N HCl angesäuert und nochmals mit Et₂O (2 × 50 ml) extrahiert. Die org. Phasen wurde getrocknet (MgSO₄), über Kieselgel filtriert und *in vacuo* eingengt. Verbindung **49** blieb als rotes, zersetzliches Öl zurück, das nicht kristallisierte und kein kristallines Benzylderivat lieferte. Ausbeute: 2,9 g (76%). IR (Film): 2550 (SH), 1650, br. (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10 (s, 2 Me); 2,23 (s, CH₂); 2,43 (s, CH₂); 6,50 (br. s, 2 SH). Da das 2,3-Dithioerduktion **49** nicht kristallisierte, wurde keine Elementaranalyse angefertigt. Vielmehr wurde **49** ins entsprechende Pb^{II}-Salz **50** umgewandelt⁷) und dieses charakterisiert. Anal. von **50**, ber. für C₈H₁₀OPbS₂ (393,5): C 24,42, H 2,56, Pb 52,55; gef. C 20,51, H 2,20, 52,28 (Rückstand).

⁶) Bei der analogen Umsetzung von **45** (9,6 g, 50 mmol) mit Na₂S·9 H₂O (18,0 g, 75 mmol) wurde **46** in 76% Ausbeute erhalten.

⁷) Eine Lsg. von **49** (1,88 g, 10 mmol) in MeOH (30 ml) wurde tropfenweise mit einer Lsg. von Pb(OAc)₂ (3,79 g, 10 mmol) in H₂O (30 ml) versetzt. Das ausgefallene Bleisalz **50** wurde abgesaugt, zuerst mit H₂O und dann mit Aceton gewaschen und im Exsikkator getrocknet (CaCl₂). Ausbeute 3,6 g (mit ca. 15% PbS infolge partieller Zersetzung verunreinigt).

3.8. *S-Alkylierungen von 10 (= 28a)*. Allgemeine Vorschrift: Das Betain **27a** (11,62 g, 50 mmol) wurde unter N₂ mit wässr. 5N NaOH (50 ml, 0,25 mol) bei 40–50° innerhalb von 30 min hydrolysiert. Diese Lsg. wurde mit dem betreffenden Alkylierungsmittel (jeweils 50 mmol) versetzt und 24 h bei RT. gerührt. Danach wurde kurz auf 80° erhitzt, dann mit Eis gekühlt und mit wässr. 6M HCl angesäuert. Die wässr. Lsg. wurde mit NaCl gesättigt. Die im Eisbad auskristallisierten 2-Thioeduktonether wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet (CaCl₂).

3.8.1. *3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(methylsulfanyl)cyclohex-2-en-1-on (66a)*. Bei der Umsetzung von **64a** entweder mit MeI (7,10 g, 50 mmol) oder Me₂SO₄ (6,31 g, 50 mmol) wurden jeweils 8,0 g (86%) von **66a** erhalten. Schmp. 86° (EtOH/H₂O) (Lit. 85–86° [30b]). IR (KBr): 3350 (OH), 1640, 1555 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10 (s, 2 Me); 2,17 (s, MeS); 2,45 (s, 2 CH₂); 7,87 (s, OH). Anal. ber. für C₉H₁₄O₂S (186,3): C 58,03, H 7,57; gef. C 58,31, H 7,41.

3.8.2. *2,2'-(Ethan-1,2-diylsulfanediy)bis(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on) (56)*. Bei der Alkylierung mit 1,2-Dibromethan (4,70 g, 25 mmol) wurden 10,8 g (58%) **56** erhalten. Schmp. 184° (EtOH). IR (KBr): 3140, 2600 (OH), 1625, 1580 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,05 (s, 4 Me); 2,38 (s, 4 CH₂); 2,63 (s, SCH₂CH₂); 10,18 (br. s, 2 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 27,6 (Me); 30,82 (C_q); 32,4 (SCH₂); 45,6 (CH₂CO); 104,0 (CS); 189,4 (C=O). Anal. ber. für C₁₈H₂₆O₄S₂ (370,5): C 58,35, H 7,02; gef. C 58,30, H 7,00.

3.8.3. *2-(Benzylsulfanyl)-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on (58)*. Bei der Monoalkylierung mit äquimolarer Menge BnCl (6,33 g, 50 mmol) wurden 6,7 g (51%) **58** erhalten. Schmp. 92° (EtOH/H₂O). IR (KBr): 2640 (OH), 1595, 1560 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,01 (s, 2 Me); 2,28, 2,31 (2s, 2 CH₂CO); 3,79 (s, PhCH₂); 7,20 (m, Ph); 7,54 (br. s, OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 28,3 (Me); 31,4 (C_q); 38,0, 41,7 (CH₂CO); 51,2 (PhCH₂); 105,1 (CS); 127,3, 128,5, 128,8, 138,1 (Ph); 177,4, 194,3 (C=O). Anal. ber. für C₁₅H₁₈O₂S (262,4): C 68,67, H 6,91; gef. C 68,80, H 6,76.

3.8.4. *1-(Dibenzylsulfonio)-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexanid (59)*. Hergestellt in Analogie zu **58**. Vor der Aufarbeitung wurde jedoch mehr 5N NaOH (20 ml, 0,1 mol) sowie BnCl (12,67 g, 0,1 mol) zugegeben, und das Gemisch wurde 2 h auf 90° erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab. Die wässr. Phase wurde abgegossen, der Rückstand wurde mit mehreren Portionen H₂O neutral gewaschen und danach in EtOH (300 ml) aufgenommen. Die Lsg. wurde eingengt, und der gebildete feste Rückstand wurde aus wenig abs. EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 9,0 g (51%). Schmp. 197–198°. IR (KBr): 1595, 1540 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,87 (s, 2 Me); 2,19 (s, 2 CH₂); 4,47, 4,93 (2d, J_{AB} = 12, PhCH₂); 7,32 (s, 2 Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 28,3 (Me); 31,1 (C_q); 44,3 (CH₂CO); 51,7 (PhCH₂); 82,1 (CS); 129,2, 129,7, 130,2 (Ph); 193,0 (C=O). Anal. ber. für C₂₂H₂₄O₂S (352,5): C 74,96, H 6,86; gef. C 75,10, H 6,88.

3.8.5. *2,2'-Sulfanediybis(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on) (29)*. Eine Lsg. von **10** (3,45 g, 20 mmol) in 95% EtOH (100 ml) wurde unter N₂ bei 70° mit **25a** (4,38 g, 20 mmol) versetzt und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Dabei löste sich **25a** auf, und **29** begann auszufallen. Das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und der feste Rückstand wurde aus EtOH umkristallisiert. Ausbeute: 5,3 g (85%). Schmp. 231–233° (EtOH/H₂O) (Lit. 218–234° [30b]). IR (KBr): 1610, 1565 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05 (s, 4 Me); 2,40 (s, 4 CH₂); 9,70 (s, 2 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 28,2 (Me); 31,6 (C_q); 46,4 (CH₂); 108,7 (CS); 190,2 (C=O). Anal. ber. für C₁₆H₂₂O₄S (310,4): C 61,91, H 7,14; gef. C 61,74, H 7,30.

3.8.6. *4-Hydroxy-3-(methylsulfanyl)furan-2(5H)-on (66c)*. Das Betain **27g** (9,61 g, 50 mmol) wurde gemäss der allgemeinen Reaktionsvorschrift unter 3.8. umgesetzt. Ausbeute: 4,9 g (67%). Schmp. 171° (Et₂O/Petrolether) (Lit. 170,5–171,5° [88]). IR (KBr): 2620 (OH), 1695, 1580 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,21 (Me); 4,63 (CH₂); 12,00 (br. s, OH). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 14,5 (Me); 65,5 (CH₂); 91,2 (CS); 171,2 (COO); 177,0 (C=C–O). Anal. ber. für C₅H₆O₃S (146,2): C 41,09, H 4,41; gef. C 40,79, H 3,96.

3.9. *Alkyl- und Arylthiolierungen von 64 nach der Methode von Gibson [49] (s. Schema 19)*. 3.9.1. *3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(methylsulfanyl)cyclohex-2-en-1-on (66a)*. Ausbeute: 51%. Schmp. 86° (s. 3.8.1.).

3.9.2. *3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfanyl]cyclohex-2-en-1-on (66b)*. Ausbeute: 84%. Schmp. 104° (Lit. 101–103° [30b]).

3.9.3. *4-Hydroxy-3-(methylsulfanyl)furan-2(5H)-on (66c)*. Ausbeute: 63%. Schmp. 171° (s. 3.8.6.).

3.9.4. *4-Hydroxy-3-[(4-methylphenyl)sulfanyl]furan-2(5H)-on (66d)*. Ausbeute: 78%. Schmp. 184° (AcOEt). IR (KBr): 2620 (OH), 1705, 1590 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,24 (s, Me); 4,82 (s, CH₂); 7,07 (s, 4 arom. H); 12,40 (br. s, OH). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 20,1 (Me); 66,9 (CH₂); 88,6 (CS); 126,3, 129,1, 131,8, 134,5 (arom. C); 172,1 (COO); 182,6 (C=C–O). Anal. ber. für C₁₁H₁₀O₃S (222,3): C 59,44, H 4,53; gef. C 59,04, H 4,42.

3.9.5. *6-Hydroxy-2,2-dimethyl-5-(methylsulfanyl)-4H-1,3-dioxin-4-on (66e (Enol) = 35c (Keton))*. Nur im 2:3-Gemisch mit Ausgangsprodukt erhältlich. Zur Reindarstellung, s. 3.3.1.

3.9.6. *6-Hydroxy-2,2-dimethyl-5-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-4H-1,3-dioxin-4-on (66f)*. Infolge spontaner Selbstzersetzung nicht herstellbar.

3.10. *Ergänzende Thioarylierungsversuche mit dem Salz 68a* (s. Schema 20). 3.10.1. *Synthese von Diethylethammonium-2,2-dimethyl-5-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-id (68a)*. 3.10.1.1 *1-[(Diethylamino)sulfanyl]-4-methylbenzol (67)*. Zu Et₂NH (14,6 g, 0,2 mol) in abs. Et₂O (150 ml) wurde eine Lsg. von 4-Methylbenzolsulfenylchlorid (15,9 g, 0,1 mol) [89] in abs. Et₂O (150 ml) unter Rühren innerhalb von 90 min bei RT. getropft. Das ausfallende Hydrochlorid wurde abgesaugt, das Filtrat wurde mit H₂O (200 ml) extrahiert, die wässr. Phase wurde mit Et₂O (2 × 100 ml) extrahiert, und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. *in vacuo* wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 16,7 g (65%). Farbloses Öl. Sdp. 104°/2,7 Torr. IR (Film): 890, 810 (S–N). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,18 (t, J = 7, 2 Me); 2,31 (s, Me); 2,91 (q, J = 7, 2 CH₂); 7,09–7,26 (m, 4 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 13,6 (Me); 21,1 (Me); 52,0 (CH₂); 127,4–136,1 (4 arom. C).

3.10.1.2. *Meldrumsäure (64h)*; 4,3 g, 30 mmol) und **67** (5,85 g, 30 mmol) wurden in abs. CH₂Cl₂ (90 ml) 4 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit abs. Et₂O zur Kristallisation gebracht und abgesaugt. Ausbeute an **68a**: 10,0 g (99%). Schmp. 144° (AcOEt). IR (KBr): 3200 (H₂N⁺), 1600 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,01–1,04 (t, J = 7, Me); 1,73 (s, 2 Me); 2,22 (s, Me); 2,73–2,76 (q, J = 7, 2 CH₂); 6,96, 7,04 (2dd, J = 8, 4 arom. H); 8,73 (br. s, H₂N⁺). ¹³C-NMR (CDCl₃): 11,0 (Me); 20,8 (Me); 26,1 (Me); 42,7 (CH₂); 65,8 (C–S); 166,9 (C=O). Anal. ber. für C₁₇H₂₅O₄S (325,4): C 62,74, H 7,74; gef. C 62,69, H 7,75.

3.10.2. *Hydrolyse von 68a mit CHCl₃/HCl*. Das Salz **68a** (3,40 g, 10 mmol) wurde in CHCl₃ (30 ml) mit 10% wässr. HCl (30 ml) 1 h bei RT. gerührt. Die org. Phase wurde abgetrennt und getrocknet (MgSO₄). Das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und der Rückstand wurde aus Et₂O/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 0,96 g (53%) an 2-[(4-Methylphenyl)sulfanyl]essigsäure (**70**; Schmp. 91°; Lit. 90–92° [90]). Die wässr. Phase wurde mit AcOEt extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und *in vacuo* bei RT. eingengt. Der Rückstand wurde aus CHCl₃ umkristallisiert, was zu 0,4 g (18%) [(4-Methylphenyl)sulfanyl]malonsäure (**69**; Schmp. 122–123° (Zers.) (AcOEt/Petrolether) führte.

3.10.3. *Hydrolyse von 68a mit AcOEt/HCl*. Wenn obige Hydrolyse mit AcOEt (30 ml) anstelle von CHCl₃ durchgeführt wurde, fielen bei der analogen Aufarbeitung 0,23 g (13%) **70** und 1,6 g (73%) **69** an, wobei letzteres nicht analysenrein erhalten wurde (Zersetzung). Anal. Daten von **69**: IR (KBr): 3000 (OH), 1720 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 2,29 (s, Me); 4,61 (s, CH); 7,13, 7,37 (2dd, J = 8, 4 arom. H); 13,0 (br. s, 2 COOH). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 18,8 (Me); 53,7 (CH); 127,1, 127,8, 130,0, 135,5 (arom. C); 165,6 (C=O). EI-MS: 182 ([M – COO]⁺), 123 (100, 4-MeC₆H₄S⁺).

3.11. *Ergänzende Thioarylierungsversuche mit dem Salz 68b* (s. Schema 20). 3.11.1. *Synthese von Natrium-2,2-dimethyl-5-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-id (68b)*. 3.11.1.1. *2,2-Dimethyl-5,5-bis[(4-methylphenyl)sulfanyl]-1,3-dioxan-4,6-dion (71)*. *Meldrumsäure (64h)*; 2,88 g, 20 mmol) und Et₃N (4,04 g, 40 mmol) in abs. THF (100 ml) wurden innerhalb von 15 min mit **67** (6,34 g, 40 mmol) [89] in abs. THF (100 ml) unter Rühren versetzt und noch weitere 30 min bei RT. gerührt. Das ausgefallene Ammonium-Salz wurde abgesaugt, das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und der ölige Rückstand wurde mit 1% wässr. NaOH (200 ml) versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Entfernen des Lsgm. wurde der Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute: 7,0 g (91%). Schmp. 140–141°. IR (KBr): 1775, 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,31 (s, 2 Me); 2,34 (s, 2 MeAr); 7,17, 7,50 (dd, J = 8, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,3 (MeAr); 28,4 (Me); 63,5 (C–S); 105,6 (O–C–O); 125,1, 130,1, 137,3, 141,7 (arom. C); 163,4 (C=O). Anal. ber. für C₂₀H₂₀O₄S (389,5): C 61,67, H 5,18; gef. C 61,76, H 5,27.

3.11.1.2. *Synthese von 68b*. Eine Lsg von MeONa – hergestellt aus Na (0,23 g, 10 mmol) und abs. MeOH (30 ml) – wurde nach Zugabe von **64h** (1,44 g, 10 mmol) 5 min bei RT. gerührt. Dann wurde **71**

(3,88 g, 10 mmol) zugegeben, und das Gemisch wurde solange gerührt (4–8 h), bis **71** vollständig in Lsg. gegangen war. Dann wurde die gleiche Menge MeONa-Lsg. wie zuvor zugegeben, und das Lsgm. wurde vorsichtig *in vacuo* entfernt. Der farblose Rückstand wurde mit wenig abs. Et₂O aufgeschwemmt und rasch abgesaugt. Ausbeute: 5,7 g (quant.; Rohprodukt). Eine weitere Reinigung erfolgte nicht; **68b** war bei trockener Lagerung stabil. Schmp. 155–160° (Zers.). IR (KBr): 1610 (C=O). ¹H-NMR(CDCl₃): 1,58 (s, 2 Me); 2,28 (s, MeAr); 6,91–6,96 (m, 4 arom. H).

3.11.2. *Saure Hydrolyse von 68b*. Zu einer gemäss 3.11.1.2 hergestellten Lsg. wurde, statt erneuter Zugabe von MeONa-Lsg., 0,1M wässr. HCl (150 ml) gegeben. Danach wurde mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden so 2,73 g (75%) 2-[4-Methylphenyl)sulfonyl]essigsäure (**70**) erhalten.

3.11.3. *Methylierung von 68b zu 2,2-Dimethyl-5-[methyl(4-methylphenyl)sulfonyl]-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-id (72)*. Zu einer gemäss 3.11.1.2 hergestellten Lsg. wurde, nach der zweiten Zugabe von MeONa, MeI (5,0 g, 36,6 mmol) gegeben, und das Gemisch wurde 16 h bei RT. gerührt. Danach wurde *in vacuo* auf ca. 20 ml eingengt, mit H₂O (100 ml) verdünnt und mit CHCl₃ mehrfach extrahiert. Ausbeute an **72** nach üblicher Aufarbeitung: 3,2 g (58%). Schmp. 172° (Aceton). IR (KBr): 1665 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,67 (s, 2 Me); 2,40 (s, MeAr); 3,37 (s, MeS); 7,32, 7,73 (2 dd, J = 8, 4 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,4 (MeS); 26,2 (Me); 26,6 (MeAr); 60,4 (C–S); 103,6 (O–C–O); 127,4, 128,4, 130,9, 143,4 (arom. C); 163,5 (C=O). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O₄S (280,3): C 59,80, H 5,75; gef. C 59,83, H 5,79.

3.12. *Oxidationen von 2-Thioreduktonen und ihrer S-Substituierten Derivate*. 3.12.1. *Autoxidation von 10 zu 2,2'-Disulfanediylbis(3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-on) (11)*. Das 2-Thioredukton **10** (3,45 g, 20 mmol) wurde in einer Gaswaschflasche in 1N wässr. NaOH (40 ml) gelöst. Mittels Wasserstrahlpumpe wurde solange Luft (O₂) durch die Lsg. gesaugt, bis ein Reduktontest negativ ausfiel. Dann wurde die klare Lsg. unter Eiskühlung mit 6N wässr. HCl angesäuert und mit NaCl gesättigt. Das ausgefallene Disulfid **11** wurde abgesaugt, im Exsikkator getrocknet (CaCl₂), und aus AcOEt umkristallisiert. Ausbeute: 3,15 g (92%). Schmp. 170–172° (Zers.) (Lit. 177–179° [15]). IR (KBr): 1610, 1565 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 1,07 (s, 4 Me); 2,42 (s, 4 CH₂); 7,75 (s, 2 OH). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)DMSO): 28,0 (Me); 31,1 (C_q); 47,5 (CH₂); 108,5 (C–S); 186,7 (C=O). Anal. ber. für C₁₆H₂₂O₄S₂ (342,5): C 56,11, H 6,47; gef. 55,94, H 6,58.

3.12.2. *Oxidative Cyclisierung von 11 zu 4,4',6,6'-Tetramethyl-6,7-dihydro-2'H,6'H-spiro[4,1,2-benzoxadithiin-3,1'-cyclohexan]-2',6',8(5H)-trion (60)*. Zu einer Lsg. von **11** (1,71 g, 5 mmol) und NaHCO₃ (1,26 g, 15 mmol) in H₂O (30 ml) wurde bei RT. unter Rühren eine Lsg. von NaI (4,49 g, 30 mmol) und I₂ (1,27 g, 10 mmol) in H₂O (20 ml) innerhalb 1 h zugetropft. Nach 12 h Rühren wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit kaltem H₂O gewaschen und im Exsikkator getrocknet (CaCl₂). Ausbeute: 1,2 g (70%). Schmp. 169–171° (Zers.) (Cyclohexan). IR (KBr): 1660, 1615 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,89 (s, Me); 1,15 (s, 2 Me); 1,22 (s, Me); 2,31 (s, CH₂); 2,59 (s, CH₂); 2,51, 2,98 (2dd, J = 13,5, 2 CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 25,8, 28,4, 30,3 (Me); 30,4, 34,3, 38,2 (C_q); 50,2, 51,0 (CH₂); 97,7, 108,7 (C–S); 169,1 (C–O); 190,8; 195,9 (C=O). Anal. ber. für C₁₆H₂₀O₄S₂ (340,5): C 56,45, H 5,92; gef. C 56,31, H 5,81.

3.12.3. *Oxidative Cyclisierung von 56 zu 3,3,10,10-Tetramethyl-13,16-dithiadispiro[5.0.5.4]hexadecan-1,5,8,12-tetron (57)*. Zu einer Mischung aus **56** (1,82 g, 5 mmol), NaHCO₃ (1,68 g, 20 mmol), H₂O (100 ml) und CH₂Cl₂ (100 ml) wurde eine Lsg. von FeCl₃ (3,24 g, 20 mmol) und K₃[Fe(CN)₆] in H₂O (100 ml) unter Rühren bei RT. innerhalb 30 min getropft. Nach 12 h intensiven Rührens wurde die org. Phase abgetrennt, die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 100 ml) extrahiert, und die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO₄). Das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und der Rückstand wurde mit wenig abs. MeOH zur Kristallisation angerieben. Ausbeute: 1,1 g (59%). Schmp. 185° (EtOH). IR (KBr): 1725, 1705, 1680 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,15 (s, 2 Me); 1,18 (s, 2 Me); 2,30 (m, 2 CH₂); 2,90 (m, 3 CH₂); 3,65 (m, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 26,9, 27,6 (Me); 30,3 (C_q); 31,8 (SCH₂); 48,9, 49,8 (CH₂CO); 60,1 (S–C); 196,9, 199,5 (C=O). EI-MS: 368 (5, M⁺), 184 (16, 1/2 M⁺), 83 (100), 56 (39). Anal. ber. für C₁₈H₂₄O₄S₂ (368,5): C 58,67, H 6,56; gef. C 58,80, H 6,56.

3.12.4. *Oxidative Cyclisierung von 29 zu 4,4',6,6'-Tetramethyl-6,7-dihydro-2'H,6'H-spiro[1,3-benzoxathiol-2,1'-cyclohexan]-2',4,6'(5H)-trion (33)*. Verbindung **29** (1,55 g, 5 mmol) wurde zusammen mit NaHCO₃ (1,26 g, 15 mmol) in H₂O (30 ml) gelöst. Unter Rühren bei RT. wurde eine Lösung von NaI

(4,49 g, 30 mmol) und I_2 (1,27 g, 10 mmol) in H_2O (20 ml) innerhalb von 1 h zugetropft. Nach 12 h Rühren wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit kaltem H_2O gewaschen, im Exsikkator getrocknet ($CaCl_2$) und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausbeute: 1,1 g (71%). Wurde die Oxidation gemäss 3.12.3. durchgeführt, so wurde aus **29** (1,55 g, 5 mmol) **33** in 64% Ausbeute erhalten. Schmp. 178–179° (Lit. 176–183° [30a] [91]). IR (KBr): 1710 ($C=O$), 1655, 1615 ($O=C-C=C$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,89 (s, Me); 1,15 (s, 2 Me); 1,23 (s, Me); 2,31 (s, CH_2); 2,52 (s, CH_2); 2,51, 2,98 (dd, $J=13.5$, 2 CH_2). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 25,8, 28,4, 30,3 (Me); 30,4, 34,3, 38,2 (C_q); 50,2, 51,0 (CH_2); 97,7, 108,7 ($C-S$); 169 ($C=C-O$); 190,7, 195,9 ($C=O$).

3.12.5. *Oxidative Dimerisierung von 5,5-Dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfanyl]cyclohexan-1,3-dion (66b) zu 4,4,4',4'-Tetramethyl-1,1'-bis[(4-methylphenyl)sulfanyl]-1,1'-bi(cyclohexyl)-2,2',6,6'-tetron (82b) (Schema 23).* a) Sulfid **66b** (3,93 g, 15 mmol) wurde in MeOH (200 ml) gelöst, mit $NaIO_4$ (3,96 g, 15,8 mmol) in H_2O (50 ml) unter Eiskühlung versetzt und 10 h unter Eiskühlung gerührt. Danach wurde das Gemisch in H_2O (750 ml) gegeben und mit CH_2Cl_2 mehrfach extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet ($MgSO_4$), das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und der Rückstand wurde aus Et_2O /Petrolether kristallisiert. Ausbeute: 1,0 g (26%). Im Rohprodukt liess sich Sulfoxid **73b** durch DC-Vergleich nicht nachweisen.

b) Zu einer Lsg. von **66b** (2,62 g, 10 mmol) in MeOH (80 ml) und H_2O (20 ml) wurde unter Rühren bei RT. $FeCl_3$ (1,62 g, 10 mmol) in MeOH (30 ml) innerhalb 1 h getropft (schwarzbraune Verfärbung). Es wurde 3 d bei RT. gerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet ($CaCl_2$). Ausbeute: 1,5 g (58%).

Daten von 82b. Schmp. $\geq 240^\circ$ (Zers.) ($AcOEt$). IR (KBr): 1680, 1705 (Schulter, $C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,97 (s, 2 Me); 1,11 (s, 2 Me); 1,3–4,0 (m, 4 CH_2); 2,37 (s, 2 $MeAr$); 7,54 (q, $J_{AB}=8$, 8 arom. H). EI-MS: 521,5 (0,15, $[M-H]^-$), 399 (5), 262 (62), 135 (35), 123 (31), 83 (100). Anal. ber. für $C_{30}H_{34}O_4S_2$ (522,7): C 68,93, H 6,55; gef. C 68,99, H 6,62.

3.12.6. *Oxidation von 66a, 66c, 66e und 66d mit DDQ (Schema 24).* Allg. Vorschrift: Zu einer siedenden Lsg. des entsprechenden Thioethers **66** (19 mmol) in abs. CH_2Cl_2 (20 ml) wurde eine Suspension von DDQ (1,15 g, 5 mmol) in abs. CH_2Cl_2 portionenweise gegeben. Das Gemisch wurde 3 h unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann auf 0° gekühlt. Das schwerlösliche Hydrochinon von DDQ wurde abfiltriert. Das Lsgm. des Filtrates wurde *in vacuo* entfernt, und der Rückstand wurde aus Et_2O oder Et_2O /Petrolether umkristallisiert. Aus **66a** (1,86 g) wurde 1,3 g (70%) 4,4,4',4'-Tetramethyl-1,1'-bis(methylsulfanyl)-1,1'-bi(cyclohexyl)-2,2',6,6'-tetron (**82a**) erhalten. Aus **66c** (1,46 g) wurden 1,05 g (72%) 3,3'-Bis(methylsulfanyl)-3,3'-bifuran-2,2',4,4'-(3H,3'H,5H,5'H)-tetron (**82c**) erhalten (1:1 Stereoisomerengemisch). Aus **66e** (1,9 g) wurden 1,2 g (64%) 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bis(methylsulfanyl)-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (**82e**) erhalten. Aus **66d** (2,22 g) wurden 2,0 g (90%) 3,3'-Bis[(4-methylphenyl)sulfanyl]-3,3'-bifuran-2,2',4,4'-(3H,3'H,5H,5'H)-tetron (**82d**) erhalten (Stereoisomerengemisch).

Daten von 82a. Schmp. 144–145° ($AcOEt$ /Petrolether) (Lit. 143–145° [30b]). IR (KBr): 1695, 1725 ($C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,167 (s, Me); 1,176 (s, Me); 2,36 (s, MeS); 2,35 (br. s, CH_2); 3,30 (br. s, CH_2). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 18,0 (MeS); 26,5, 31,8 (Me); 30,4 (C_q); 51,4 (CH_2); 72,7 (MeSC); 198,0 ($C=O$).

Daten von 82c. Schmp. 156° (Zers.; Messung bei Erwärmung von $100^\circ/min$) (Et_2O /Petrolether). IR (KBr): 1815, 1800, 1760 ($C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 2,55, 2,59 (s, 2 Me); 4,63, 4,93, 5,22, 5,25 (4d, $J_{AB}=16,2$, 2 CH_2). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 16,6 (Me); 52,6, 52,9 (C_q); 71,3, 72,5 (CH_2); 167,0, 169,6, 193,9, 197,1 ($C=O$). Anal. ber. für $C_{10}H_{10}O_6S_2$ (290,3): C 41,37, H 3,47; gef. C 41,43, H 3,39.

Daten von 82e. Schmp. 138° (*t*-BuOH). IR (KBr): 1780, 1735 ($C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,79, 2,01 (2s, 2 Me); 2,30 (s, 2 SMe). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 16,3 (SMe); 26,6, 29,6 (2s, 2 Me); 58,0 (SMeC); 107,6 ($O-C-NO$); 163,0 ($C=O$). Anal. ber. für $C_{14}H_{18}O_8S_2$ (378,4): C 44,43, H 4,79; gef. C 44,39, H 4,76.

Daten von 82d. Schmp. 178° (nach sehr raschem Umkristallisieren aus MeOH; Zersetzungsgefahr). IR (KBr): 1800, 1755 ($C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 2,40, 2,41 (2s, 2 Me); 3,65, 3,89, 4,43, 4,51 (4d, $J_{AB}=16,5$, 2 CH_2); 7,22–7,62 (m, 8 arom. H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 21,4 (Me); 56,6 (C_q); 72,3, 73,6 (CH_2); 122,5, 122,7, 130,7, 137,9, 142,3, 142,4 (arom C); 169,2, 171,2, 197,6, 200,2 ($C=O$). Anal. ber. für $C_{22}H_{18}O_6S_2$ (442,5): C 59,71, H 4,09; gef. C 59,73 H 4,11.

3.12.7. *Ein-Elektronen-Oxidation von Natrium-2,2-dimethyl-5-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-id (68b; Schema 25).* Zur einer Suspension des Salzes **68b** (2,88 g, 10 mmol) in abs. MeCN

(60 ml) wurde portionenweise das Radikalkation-Salz **85** (5,8 g, 10 mmol) unter Rühren bei RT. gegeben. Dabei trat ein Farbwechsel von dunkelgrün (Eigenfarbe von **85**) nach braun auf. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat wurde mit H₂O (200 ml) verdünnt und mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet (MgSO₄) und *in vacuo* eingeengt. Das Rohprodukt wurde in abs. CH₂Cl₂ (100 ml) gelöst. Die Lsg. wurde filtriert und *in vacuo* eingeengt. Die Ausbeute an (unreinem) 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bis[(4-methylphenyl)sulfonyl]-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (**82f**) betrug 1,6 g (32%) nach Waschen mit wenig abs. MeOH. Bei Umkristallisation erfolgte Zersetzung. Wurde obiges Rohprodukt sofort in abs. MeOH gelöst, dann kristallisierten zunächst 100 mg (3,5%) 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (**86e**) aus. Danach kristallisierten bei –20° 0,23 g (6%) **71** aus. In der Mutterlauge konnte über DC-Vergleich die Anwesenheit des Diaryldisulfids **87b** nachgewiesen werden.

Daten von **82f**. Schmp. 158° (Zers.). IR (KBr): 1770, 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05, 1,63 (2s, 4 Me); 2,38 (s, 2 MeAr); 7,24, 7,64 (2d, *J*_{AB} = 8, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,4 (MeAr); 27,2, 29,6 (Me); 61,4 (C–S); 107,7 (O–C–NO); 125,8, 130,2, 138,8, 142,3 (arom. C); 163,9 (C=O).

3.12.8. Alternative Bildung von **82a,b** aus **66a,b** durch Radikal-Dimerisierung (Schema 26). a). Verbindung **66a** (0,4 g, 2,1 mmol) und Et₃N (0,21 g, 2,1 mmol) in abs. THF (30 ml) wurden mit Methansulfinylchlorid (**78a**; 0,2 g, 2,1 mmol) versetzt und 2 h bei RT. gerührt. Das ausgefallene Et₃NHCl wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand wurde mittels SC gereinigt (SiO₂; CH₂Cl₂; *R*_F 0,5). Nach Umkristallisation aus MeOH wurden 90 mg (23%) **82a** erhalten (für anal. Daten, s. 3.12.6).

b) Verbindung **66b** (0,53 g, 2 mmol) und Et₃N (0,2 g, 2 mmol) in abs. THF (30 ml) wurden bei 25° mit 4-Methylbenzolsulfinylchlorid (**78b**; 0,35 g, 2 mmol) versetzt und 20 h bei RT. gerührt. Aufarbeitung wie oben und Umkristallisation aus AcOEt ergaben 150 mg (29%)⁸⁾ **82b** (Zers. ab 240°). Die Mutterlauge des Kristallisates aus AcOEt wurde erneut vom Lsgm. befreit, und der verbleibende Rückstand wurde mit MeOH/H₂O zur Kristallisation gebracht. Dabei wurden 250 mg (90%) Thiosulfonat **65b** erhalten.

3.12.9. S-Monooxygenierung der Thioether **66a,b** (Schema 21). a) Verbindung **66a** (3,73 g, 20 mmol) und [MoO(acac)₃] (50 mg) wurden in AcOEt (100 ml) gelöst und mit 80% *t*-BuOOH (2,25 g, 20 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde zunächst 20 h bei 25°, danach noch 5 h bei 50° gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt, und das verbleibende Öl wurde aus AcOEt/Petrolether bei –18° zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 3,2 g (79%) 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(methylsulfonyl)cyclohex-2-en-1-on (**73a**), das eine intensive rote Chelatreaktion mit FeCl₃ in MeOH/H₂O zeigte. Schmp. 52° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr)⁹⁾: 2980 (OH), 1640, 1595 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,14 (s, 2 Me); 2,40 (s, 2 CH₂); 2,97 (s, MeSO); 13,5 (br. s, OH). Anal. ber. für C₉H₁₄O₃S (202,3): C 53,44, H 6,98; gef. C 53,50, H 7,12.

b) Verbindung **66b** (2,9 g, 11 mmol) in AcOH (100 ml) wurde mit 30% H₂O₂ (1,25 g, 11 mmol) versetzt und 20 h bei RT. gerührt. Danach wurde auf Eiswasser (750 ml) gegeben, das ausgefällte blassrote Produkt wurde abgesaugt, im Exsikkator getrocknet (CaCl₂) und aus Et₂O/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 2,2 g (72%) 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]cyclohex-2-en-1-on (**73b**), das mit FeCl₃ in MeOH/H₂O eine intensive Rotfärbung zeigte. Farblose Kristalle. Schmp. 103° (Et₂O/Petrolether). IR (KBr)⁹⁾: 2980 (OH), 1650, 1595 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,03 (s, 2 Me); 2,33 (s, 2 CH₂); 2,43 (s, MeAr); 7,65 (q, *J*_{AB} = 8, 4 arom. H). Anal. ber. für C₁₅H₁₈O₃S (278,4): C 64,72, H 6,52; gef. C 64,69, H 6,52.

3.12.10. S-Dioxygenierung der Thioether **66a,b** (Schema 21). a) Verbindung **66a** (3,73 g, 20 mmol) und 30% H₂O₂ (8,20 g, 72 mmol) in AcOH (100 ml) wurden 20 h lang bei 25° gerührt (neg. FeCl₃-Test). Das Gemisch wurde auf Eiswasser (500 ml) gegeben und mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet (MgSO₄) und das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde aus Et₂O/Petrolether kristallisiert. Ausbeute: 1,4 g (32%) 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(methylsulfonyl)cyclo-

⁸⁾ Wurde der gleiche Ansatz bei –70° durchgeführt, dann verringerte sich die Ausbeute auf 14% (s. 3.12.5.).

⁹⁾ Wegen Chelatisierung war keine eindeutige Bandenzuordnung für die Sulfoxid-Gruppe möglich. Zu Untersuchungen über die β-Ketosulfoxid-Metallionen-Koordination, s. [92].

hex-2-en-1-on (75a). Schmp. 91°¹⁰). IR (KBr): 2790 (OH), 1665, 1575 (O=C–C=C), 1405, 1275, 1250 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,12 (s, 2 Me); 2,50 (s, 2 CH₂); 3,32 (s, MeSO₂); 12,15 (br. s, OH). Anal. ber. für C₉H₁₄O₄S (218,3): C 49,52, H 6,46; gef. C 49,52, H 6,34.

b) Verbindung **66b** (5,25 g, 20 mmol) und 30% H₂O₂ (8,00 g, 71 mmol) in AcOH (100 ml) wurden 1 h unter Rühren auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser (750 ml) gegeben. Das ausgefällte Produkt wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet (P₂O₅). Ausbeute: 4,2 g (71%) *3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]cyclohex-2-en-1-on (75b)*. Farbloser Festkörper. Schmp. 124° (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 2980 (OH), 1660, 1575 (O=C–C=C), 1410, 1250 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05 (s, 2 Me); 2,23, 2,58 (2s, 2 CH₂); 2,45 (s, MeAr); 7,71 (q, *J*_{AB} = 8, 4 arom. H); 12,35 (s, OH). Anal. ber. für C₁₅H₁₈O₄S (294,4): C 61,20, H 6,16; gef. C 61,16, H 6,21.

3.13. *Derivatisierungen von 73b und 75b*. 3.13.1. *Chelatbildung (Schema 23)*. FeCl₃ (5,00 g, 31 mmol) bzw. Cu(OAc)₂ (5,00 g, 28 mmol) wurden jeweils in einem Gemisch aus H₂O (50 ml) und EtOH (100 ml) gelöst. Dazu wurde jeweils **73b** (0,5 g, 1,8 mmol) unter Rühren und leichtem Erwärmen gegeben und noch 1 h bis zum Erkalten gerührt. Die Gemische wurden jeweils mit AcOEt (4 × 75 ml) extrahiert, und die tiefroten (**83**) bzw. tiefgrünen (**84**) Lsg. wurden *in vacuo* eingengt. Ausbeute: 0,38 g (72%) *Eisen(III)-tris[5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfinyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-olat] (83)* und 0,4 g (72%) *Kupfer(II)-bis[5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfinyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-olat] (84)*.

Daten von 83. Tiefroter Festkörper. Schmp. ≥ 120° (Zers.) (Et₂O/Petrolether). IR (KBr): 1630, 1490 (O=C–C=C–O). Anal. ber. für C₄₅H₅₁FeO₉S₃ (888,0): C 60,87, H 5,79; gef. C 60,99, H 6,10.

Daten von 84. Tiefgrüner Festkörper. Schmp. 222° (exotherm Zers.) (AcOEt/Petrolether). IR (KBr): 1625, 1590, 1490 (O=C–C=C–O). Anal. ber. für C₃₀H₃₄CuO₆S₂ (618,3): C 58,28, H 5,54; gef. C 57,83, H 5,53.

3.13.2. *O-Methylierung (Schema 21)*. a) Verbindung **73b** (1,39 g, 5 mmol) in abs. THF (40 ml) wurde mit einem Überschuss an CH₂N₂ in Et₂O portionenweise versetzt (N₂-Entwicklung!). Der Überschuss CH₂N₂ wurde mit kleinen Tröpfchen an AcOH aus einer Kapillarspritze zersetzt (Entfärbung der gelblichen Lsg., AcOH-Überschuss vermeiden), und das Lsgm. wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Et₂O/Petrolether kristallisiert (79%) und aus AcOEt/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 0,65 g (45%) *3-Methoxy-5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfinyl]cyclohex-2-en-1-on*. Farbloser Festkörper (**74b**).

b) Verbindung **75b** (4,4 g, 15 mmol) in abs. THF (60 ml) wurde wie oben mit CH₂N₂ behandelt. Nach Kristallisation aus Et₂O wurden 4,4 g (95%) Rohprodukt erhalten, welches aus AcOEt umkristallisiert wurde. Ausbeute: 3,9 g (84%) *3-Methoxy-5,5-dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfonyl]cyclohex-2-en-1-on (76b)*.

Daten von 74b. Schmp. 105°. IR (KBr): 1600 (br., O=C–C=C), 1305, 1280 (MeO–C=C–S=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,08 (s, 2 Me); 2,38 (s, 2 CH₂, MeAr); 3,88 (s, MeO); 7,48 (q, *J*_{AB} = 8, 4 arom. H). Anal. ber. für C₁₆H₂₀O₃S (292,4): C 65,72, H 6,89; gef. C 65,49, H 7,03.

Daten von 76b. Schmp. 160°. IR (KBr): 1655, 1540 (O=C–C=C), 1405, 1370, 1315, 1255 (MeO–C=C–SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,06 (s, 2 Me); 2,23, 2,63 (2s, 2 CH₂); 2,40 (s, MeAr); 4,01 (s, MeO); 7,63 (q, *J*_{AB} = 8, 4 arom. H). Anal. ber. für C₁₆H₂₀O₄S (308,4): C 62,31, H 6,54; gef. C 62,24, H 6,56.

3.14. *O-Acylierung oder Sulfonylierung von 66a–d*. 3.14.1. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 89a,c (Schema 27)*. Die Verbindung **66a** bzw. **66c** (10 mmol) und ein Überschuss an K₂CO₃ (5,00 g) in abs. Aceton (50 ml) wurde langsam unter Rühren mit Methansulfonylchlorid (**78a**; 0,11 g, 10 mmol) in abs. Aceton (20 ml) versetzt und 2 h bei RT. gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat *in vacuo* eingengt, und das resultierende Öl wurde mittels SC (SiO₂) gereinigt. Ausbeuten: 0,71 g (27%) *5,5-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)-3-oxocyclohex-1-en-1-ylmethansulfonat (89a)* bzw. 0,6 g (29%) *4-(Methylsulfonyl)-5-oxo-2,5-dihydrofuran-3-ylmethansulfonat (89c)*.

Daten von 89a. Gelbliches Öl. DC (SiO₂; CHCl₃): *R*_F 0,43. IR (Film): 1690, 1610 (O=C–C=C), 1375, 1200, 1188 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10 (s, 2 Me); 2,30 (s, MeS); 2,42 (s, CH₂); 2,74 (s, CH₂); 3,35

¹⁰) Der Schmp. von **75a** (91°) stimmt nicht mit dem in [93] beschriebenen (50,2°) überein. Entweder hatten die Autoren den Schmp. einer verunreinigten Probe oder des Sulfoxids **73a** (Schmp. 52°; s. 3.12.9) gemessen.

(s, MeSO₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 16,7 (MeS); 27,9 (Me); 32,5 (C_q); 40,3 (MeSO₂); 45,0, 51,7 (CH₂); 126,0 (C=C–O); 165,0 (C=C–O); 195,0 (C=O).

Daten von 89c. Farbloses Öl. DC (SiO₂; AcOEt): R_F 0,86. IR (Film): 1762, 1750, 1620 (O=C–C=C), 1370, 1350, 1272, 1180 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,53 (s, MeS); 3,38 (s, MeSO₂); 4,97 (s, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 14,0 (MeS); 37,5 (MeSO₂); 67,7 (CH₂); 113,2 (C=C–O); 161,9 (C=O); 168,5 (C=C–O).

3.14.2. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 89b,d (Schema 27).* Verbindung **66b** bzw. **66d** (10 mmol) und Et₃N (1,0 g, 10 mmol) in abs. THF (50 ml) wurde innerhalb von 10 min mit 4-Methylbenzolsulfonylchlorid (TsCl; **78b**; 1,90 g, 10 mmol) in abs. THF (25 ml) unter Rühren versetzt. Danach wurde 2 h bei RT. gerührt. Et₃NHCl wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde *in vacuo* eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde aus MeOH umkristallisiert. Ausbeuten: 2,4 g (57%) 5,5-Dimethyl-2-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-3-oxocyclohex-1-en-1-yl-4-methylbenzolsulfonat (**89b**) bzw. 2,1 g (56%) 2,5-Dihydro-4-[(4-methylphenyl)sulfanyl]-5-oxofuran-3-yl-4-methylbenzolsulfonat (**89d**).

Daten von 89b. Hellgelbe Nadeln. Schmp. 117–118° (MeOH). IR (KBr): 1697, 1600 (O=C–C=C), 1380, 1202, 1183 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10 (s, 2 Me); 2,25 (s, MeC₆H₄S); 2,35 (s, CH₂); 2,41 (s, MeC₆H₄SO₂); 2,88 (s, CH₂); 6,96 (d, J_{AB} = 8,3, 2 arom. H); 7,01 (d, J_{AB} = 8,3, 2 arom. H); 7,29 (d, J_{AB} = 8,3, 2 arom. H); 7,84 (d, J_{AB} = 8,3, 2 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,0, 21,8 (MeAr); 28,0 (Me); 32,6 (C_q); 44,6, 51,7 (CH₂); 124,3 (C=C–O); 128,4–146,1 (8 arom. C); 167,0 (C=C–O); 194,2 (C=O).

Daten von 89d. Farblose Kristalle. Schmp. 119° (MeOH). IR (KBr): 1780, 1765, 1640 (O=C–C=C); 1395, 1350, 1282, 1200, 1170 (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,28 (s, MeC₆H₄S); 2,47 (s, MeC₆H₄SO₂); 5,0 (s, CH₂); 7,00, 7,14, 7,36, 7,73 (4d, J_{AB} = 8,1, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 21,1, 21,7 (MeAr); 67,7 (CH₂); 113,1 (C=C–O); 126,5–147,2 (8 arom. C); 165,8 (C=O); 186,1 (C=C–O).

3.14.3. *Herstellung von 92e aus 66e (Schemata 27 und 29).* Verbindung **66e** (0,95 g, 5 mmol) und Et₃N (0,5 g, 5 mmol) in abs. THF (50 ml) wurden unter Rühren und N₂ auf –70° gekühlt. Dazu wurde entweder eine Lsg. von Methansulfonylchlorid (**78a**; 0,49 g, 5 mmol) oder von Methansulfonylchlorid (**78a'**; 0,57 g, 5 mmol) in abs. THF (10 ml) getropft. Nach Erwärmen wurde 3 h bei RT. gerührt. Das ausgefallene Et₃NHCl wurde jeweils abfiltriert, und das Filtrat wurde *in vacuo* eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde aus MeOH bei –20° kristallisiert, was zu 160 mg (23%) bzw. zu 150 mg (21%) an 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (**92e**; Keto-Form) führte. Farblose Kristalle. Für anal. Daten, s. 3.16 [94].

3.15. *Herstellung von 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (86e).* Verbindung **82e** (1,0 g, 2,6 mmol) wurde in abs. CH₂Cl₂ (50 ml) gelöst und mit Et₃N (0,27 g, 2,6 mmol) unter Rühren versetzt. Die Lsg. färbte sich zunächst rot, und nach 10–20 s trat Entfärbung ein, und eine farblose Substanz fiel aus. Es wurde noch 10 min bei RT. gerührt (Braunfärbung der Lsg.). Der farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 0,5 g (70%)¹¹. Schmp. 203–205° (Lit. 200° [94]). IR (KBr): 1790, 1770 (C=O). NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit von **86e** nicht aufgenommen werden.

3.16. *Reduktive Dethiolierungen.* 3.16.1. *Reduktion von 82 mittels Raney-Nickel (Schema 29).* *Allgemeine Vorschrift.* Zum entsprechenden Thioether **82c** oder **82e** (5 mmol) in Aceton (100 ml) wurde unter Rühren portionenweise eine 50% Suspension aus Raney-Ni in H₂O (pH 10; 5,0 g) gegeben, wobei sofortige Gasentwicklung (H₂, H₂S, MeSH) auftrat. Nach Zugabe wurde 5 min unter Rückfluss erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, und das Filtrat wurde destillativ eingeeengt. Der feste Rückstand (Raney-Ni) wurde mit verd. wässr. NaOH (500 ml) gewaschen, und der Rückstand des Filtrats und die Waschlaugen wurden vereinigt. Durch Zugabe von verd. wässr. HCl wurde aus der alkalischen Lsg. 0,94 g (95%) 2',4-Dihydroxy-3,3'-bifuran-2,4'-(5H,5'H)-dion (**92c**; Enol-Form) bzw. 0,4 g (66%) 2,2,2',2'-Tetramethyl-5,5'-bi-1,3-dioxan-4,4',6,6'-tetron (**92e**; Keto-Form) ausgefällt. Das jeweilige Rohprodukt wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet¹².

¹¹) Wurde der gleiche Ansatz mit einer kat. Menge (1 Tropfen) Et₃N durchgeführt, so lief die gleiche Reaktion etwas langsamer ab. Die rote Farbe war länger beständig und wechselte allmählich über hellgelb (1–2 min) nach grün nach braun (10 min). Bei gleicher Aufarbeitung betrug die Ausbeute 62%.

¹²) Bei kleinen Ansätzen empfiehlt sich eine zusätzliche Extraktion der wässr. Phase mit CHCl₃, gefolgt von üblicher Aufarbeitung, zur Verbesserung der Ausbeute.

Daten von 92c (Enol-Form). Schmp. 235–238° (Lit. 239° (BuOH) [27]). IR (KBr): 2650 (OH), 1785, 1590 (O=C–C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 4,86 (s, 2 CH₂); 10,7 (s, 2 OH).

Daten von 92e (Keto-Form). Schmp. 197° (Lit. 198–200° [94]). IR (KBr): 2905 (OH), 1780, 1755, 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,53 (s, 2 Me); 1,90 (s, 2 Me); 4,50 (s, 2 CH). Wegen der geringen Löslichkeit von **92c,e** in CDCl₃ wurden keine ¹³C-NMR-Messungen durchgeführt.

3.16.2. *Reduktive Dethiolierung von 82c in Gegenwart von EtOH*. Verbindung **82c** (Stereoisomerenmisch; 1,0 g, 3,4 mmol) wurde unter Luftausschluss in EtOH (60 ml) gelöst und 16 h bei RT. gerührt. Die klare Lsg. wurde 30 d bei –20° aufbewahrt, was zur Kristallisation von **92c** (Enol-Form) führte, welches identisch war mit der durch Reduktion von **82c** mit Raney-Ni erhaltenen Substanz (s. 3.16.1). Ausbeute: 270 mg (40%).

Der bei obiger Reaktion anfallende Acetaldehyd (s. Schema 29) wurde wie folgt nachgewiesen. Das Filtrat wurde unmittelbar mit frisch hergestellter 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-DNPH)-Reagenz-Lsg. (3 ml)¹³ versetzt. Das gebildete Hydrazone wurde dann durch DC-Vergleich (SiO₂; CH₂Cl₂; R_F 0.73) mit einer unabhängig hergestellten Probe eindeutig nachgewiesen. Eine entsprechende Blindprobe ohne Zugabe von **82c** war negativ.

3.17. *Reduktive Spaltungen von 82 mit [Mo(CO)₆]²*. 3.17.1. *C,C-Spaltung von 82a,b*. Verbindung **82a** (1,0 g, 2,7 mmol) bzw. **82b** (1,4 g, 2,7 mmol) wurde mit [Mo(CO)₆] (0,71 g, 2,7 mmol) in abs. THF (50 ml) 4 h unter N₂ und Rückfluss erhitzt. Danach wurde filtriert, und das Filtrat wurde *in vacuo* eingedunstet. Das resultierende Öl wurde mittels SC (SiO₂; CH₂Cl₂) gereinigt. Ausbeute: 0,41 g (40%) **66a** (Schmp. 85–86°) bzw. 0,60 g (43%) **66b** (Schmp. 104°), identisch mit oben beschriebenen Substanzproben.

C,S-Spaltung von 82c,e. Verbindung **82c** (1,0 g, 2,4 mmol) und [Mo(CO)₆] (0,62 g, 2,4 mmol), bzw. **82e** (1,0 g, 3,4 mmol) und [Mo(CO)₆] (0,90 g, 3,4 mmol), wurde wie oben in abs. THF (50 ml) unter N₂ und Rückfluss erhitzt. *a*) Im Fall von **82e** wurde auf RT. abgekühlt, was zu Kristallisation von **86e** führte, welches mit MeOH gewaschen wurde. Ausbeute: 0,3 g (44%); Schmp. 198–200° (Lit. 200° [94]). Das Filtrat wurde *in vacuo* vom Lsgm. befreit und mit wenig abs. Et₂O versetzt, wobei zusätzlich 0,2 g (29%) an **92e** (Keto-Form) ausfielen; Schmp. 197° (Lit. 198–200° [94]). *b*) Im Fall von **82c** musste die Reaktionslösung auf 0° gekühlt werden, damit **92c** (Enol-Form) auskristallisierte. Ausbeute: 0,16 g (23%); Schmp. 235° (Lit. 239° [27]). Die erhaltenen Substanzproben zeigten gleiche Eigenschaften wie die zuvor hergestellten Proben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) H. v. Euler, B. Eistert, in 'Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate', Enke, Stuttgart, 1957; b) G. Hesse, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1978, Bd. 6/1d, S. 263.
- [2] K. Schank, R. Glock, C. Lick, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 3174.
- [3] a) S. Yoneda, K. Ozaki, T. Inoue, A. Sagimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5801; b) G. Baum, F.-J. Kaiser, W. Massa, G. Seitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1199; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1163; c) G. Seitz, in 'Developments in the Organic Chemistry of Sulfur', Eds. C. T. Pedersen, J. Becher, Gordon & Breach, 1989, pp. 311–347; d) S. Schmidt, F. Dietze, A. Jokuszies, S. Zeltner, R. M. Olk, J. Reinhold, E. Hoyer, *Sulfur Lett.* **1995**, *19*(3), 119.
- [4] K. H. Büchel, in 'Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung', Thieme, Stuttgart, 1977.
- [5] a) H. R. Eisenhauer, K. P. Link, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1647; b) K. Shinohara, Y.-K. Tseng, Y. Tanita, U. Inoue, T. Sonda, H. Murakami, T. Omura, *Kyushu Daigaku Nogakubu Gakugei Zasshi* **1979**, *34*(1/2), 59 (*Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 37080).
- [6] G. M. Vishnyakova, T. V. Smitnova, O. N. Fedorova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1983**, *26*, 554 (*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 105092).
- [7] J. E. Dunbar, T. J. Bohnert, US Pat. 3852359, 1974 (*Chem. Abstr.* **1975**, *83*, 163712).

¹³) 2,4-DNPH (1.0 g) wurde mit konz. H₂SO₄ (5 ml) versetzt, in abs. EtOH (25 ml) gelöst und schliesslich mit H₂O (8 ml) verdünnt.

- [8] V. T. Udupudi, C. S. Mahajanshetti, *Indian J. Chem., Sect. B* **1986**, 25, 1269; Y.-i. Lin, C. M. Seifert, S. M. Kang, J. P. Dusza, S. A. Lang Jr., *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, 16, 1377.
- [9] a) K. Görler, W. Molls, H. V. Siehl, J. Strähle, C. Westphal, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1006; b) H. Korth, G. Brüsewitz, G. Pulverer, *Zbl. Bakt. Hyg. F. Abt. Orig. A* **1982**, 479 (s. H. Folz, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1988, S. 104).
- [10] a) Z. Yoshida, H. Ogoshi, T. Tokumitsu, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2987; b) E. L. Eliel, S. A. Evans Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8587; c) K. Schank, C. Schuhknecht, *Synthesis* **1978**, 678; d) V. Kral, Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1978**, 43, 1248; e) K. Oka, A. Dobiashi, S. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2757; f) D. P. Matthews, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2823; g) P. A. Awasarkar, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.* **1985**, 15, 13; h) R. Neidlein, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1984**, 317, 984; i) H.-D. Stachel, M. Schorp, T. Zoukas, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1039; j) H.-D. Stachel, K. Zeitler, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 2011; k) N. G. Connelly, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 712; l) J. W. A. M. Janssen, H. Kwart, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1530; m) K. Kobayashi, M. Takahashi, H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 427; n) N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis* **1995**, 215; o) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1; p) R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, L. Jakisch, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 31, 109. q) L. Dalgaard, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4319; r) F. Boberg, C.-D. Czogalla, J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1588; s) H.-D. Stachel, J. Schachtner, H. Lotter, *Tetrahedron* **1993**, 49, 4871.
- [11] K. Schank, G. Bouillon, M. Fünfroeken, C. Lick, R. Lieder, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 1295.
- [12] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay, in 'Datensammlung Chemie in SI-Einheiten', 2. Aufl., Verlag Chemie/Physik, Weinheim, 1981, S. 125.
- [13] K. Schank, in 'Developments in the Organic Chemistry of Sulfur', Eds. C. T. Pedersen, J. Becher, Gordon & Breach, 1989, S. 368.
- [14] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus, H. Triem, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 1050; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 19.
- [15] E. Gudriniece, V. Barkane, E. Liepins, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1981**, 4, 563 (*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 80863).
- [16] a) H. Juraszyk, *Chem.-Ztg.* **1974**, 98, 126; b) T. Selzer, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5462.
- [17] a) M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron* **1985**, 22, 5061; b) K. Hartke, H.-D. Gerber, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 763.
- [18] H. Böhme, F. Freimuth, E. Mundlos, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1661.
- [19] M. R. Crampton, in 'The Chemistry of the Thiol Group', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, 1974, Part 1, Chapt. 8.
- [20] a) G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi, A. Rosi, R. W. Franck, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4253; b) G. Capozzi, R. W. Franck, M. Mattioli, S. Menichetti, C. Nativi, G. Valle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6416; c) G. Capozzi, A. Dios, R. W. Franck, A. Geer, C. Marzabadi, S. Menichetti, C. Nativi, M. Tamarez, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 805; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 777.
- [21] N.-Z. Huang, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 169.
- [22] G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi, C. Vergatini, *Synthesis* **1998**, 915.
- [23] J. L. Wardell, in 'The Chemistry of the Thiol Group', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, 1974, Part 1, Chapt. 4; G. Gattow, *Sulfur Rep.* **1993**, 14, 1.
- [24] E. Poulsen Nautrup, I. Jürging, D. Hoppe, in 'Standardmethoden der praktischen Chemie: Präparative Methoden der Organischen Chemie, Grundverbindungen I', Hrsg. E. Poulsen Nautrup, Vieweg, Braunschweig, 1963, org. präp. II 511.1; L. Gattermann, H. Wieland, in 'Die Praxis des organischen Chemikers', 43. Aufl., Hrsg. T. Wieland, W. Sucrow, de Gruyter, Berlin, New York, 1982, S. 160; 'Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum', 20. Aufl., J. A. Barth, Heidelberg, Leipzig, 1996, S. 239.
- [25] a) R. Wollheim, Diplomarbeit, TH Darmstadt, 1955, S. 17, 41; b) H. v. Euler, B. Eistert, in 'Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate', Enke, Stuttgart, 1957, S. 240; c) K. Schank, H.-G. Schmitt, unveröffentl.; d) H.-G. Schmitt, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1977, S. 45.
- [26] E. Pinter, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1961, S. 73, 87, 107.
- [27] R. Urtel, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1970, S. 48, 80.

- [28] E. Gudriniece, G. Vanags, I. Gaile, V. Barkane, *Khim. Seraorg. Soedin., Soderzh. Neftiyakh Nefteprod., Akad. Nauk SSSR, Bashskirsk. Filial.* **1964**, 7, 65 (*Chem. Abstr.* **1965**, 63, 4270); E. Gudriniece, I. Gaile, K. Ziemlis, *Khim. Seraorg. Soedin., Soderzh. Neftiyakh Nefteprod.* **1972**, 9, 273 (*Chem. Abstr.* **1975**, 82, 139990).
- [29] S. M. Hussain, A. M. El-Reedy, *Phosphorus Sulfur* **1988**, 37, 251; P. C. Pradhan, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Indian J. Chem., Sect. B* **1988**, 27, 902 (*Cheminform* **1989**, 13, Referat 185).
- [30] a) G. F. Koser, S.-M. Yu, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 125; b) G. F. Koser, S.-M. Linden, Y.-J. Shih, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2676.
- [31] G. Bouillon, K. Schank, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2630.
- [32] M. Nencki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, 4, 722.
- [33] G. R. Barker, N. G. Luthy, M. M. Dhar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4206.
- [34] a) C. Reichardt, K. Halbritter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 124; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, 14, 86; b) S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3243.
- [35] C. Reichardt, W. Scheiblein, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 2087.
- [36] a) H. Bredereck, F. Effenberger, E. H. Schweitzer, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 804; b) K. Schank, T. Rapold, unveröffentl.; T. Rapold, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1983.
- [37] J. L. Belletire, E. G. Spletzer, *Synth. Commun.* **1983**, 13, 269.
- [38] K. Schank, H. Hachmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 760, 27; K. Schank, F. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1739.
- [39] K. Schank, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 48; K. Schank, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3087.
- [40] K. Sato, S. Suzuki, Y. Kojima, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 339.
- [41] L. E. Hinkel, W. D. Williams, *J. Chem. Soc.* **1922**, 2498; A. W. Crossley, N. Renouf, *J. Chem. Soc.* **1914**, 169.
- [42] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis* **1973**, 149; A. R. Łapucha, *Synthesis* **1987**, 256.
- [43] R. A. Cherkasow, G. A. Kuttyrev, A. N. Pudovik, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2567; G. Kollenz, G. Penn, R. Theuer, W. M. F. Fabian, H. A. El-Nabi, X. Zhang, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron* **1996**, 52, 5427.
- [44] a) A. Senning, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1980**, 89, 323; b) A. Senning, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1980**, 89, 781; c) K. Oka, A. Dobiaschi, S. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2757.
- [45] A. Schönberg, E. Freese, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 701, 716; A. Schönberg, E. Freese, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 3885; J. Voß, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Hrsg. D. Klamann, Thieme, Stuttgart, 1985, Bd. E11: Organische Schwefelverbindungen, S. 188 (dort auf S. 216).
- [46] M. S. Chande, N. M. Paingankar, *Indian J. Chem., Sect. B* **1994**, 33, 1200 (*Cheminform* **1995**, 17, Referat 034).
- [47] W.-D. Malmberg, J. Voß, S. Weinschneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1694.
- [48] W. Schroth, H. Bahn, G. Huck, *Z. Chem.* **1973**, 13, 465.
- [49] D. T. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1819; D. T. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1509.
- [50] K. Schank, S. Bügler, N. Schott, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, 95–96, 435.
- [51] L. Knorr, F. Haber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 1155; E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **1899**, 306, 356; F. Weygand, G. Hilgetag, in 'Organisch-Chemische Experimentierkunst', 3. Aufl., Hrsg. G. Hilgetag, A. Martin, J. A. Barth, Leipzig, 1964, S. 897.
- [52] C. A. Bischoff, C. Rach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 2781.
- [53] M. Fünfroeken, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1991, S. 80ff.
- [54] K. Schank, M. Fünfroeken, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 675.
- [55] a) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 27 (*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 1); b) W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, 32, 436; c) L. Eberson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Springer-Verlag, 1987, S. 7, 174; d) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 414; e) M. Chanon, M. Rajzmann, F. Chanon, *Tetrahedron* **1990**, 46, 6193 (dort auf S. 6224); f) R. A. Rossi, A. B. Pierini, S. M. Palacios, *Adv. Free-Radical Chem.* **1990**, 1, p. 193; g) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 1 (dort auf S. 70); h) J. E. Leffler, in 'An Introduction To Free Radicals', Wiley-Interscience, 1993, S. 246; i) J.-M. Savéant, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10117; j) J. Fossey, D. Lefort,

- J. Sorba, in 'Free Radicals in Organic Chemistry', J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995, S. 46; k) H. Lund, K. Daasberg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 313; l) T. Linker, M. Schmittel, in 'Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese', Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1998, S. 280.
- [56] N. Schott, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1992.
- [57] G. Bouillon, K. Schank, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2332.
- [58] J. F. Bunnett, H. Takayama, *Chem. Commun.* **1966**, 367; J. F. Bunnett, D. A. R. Happer, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2701; J. F. Bunnett, H. Takayama, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1924; J. F. Bunnett, H. Takayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5173.
- [59] F. A. Carey, R. J. Sundberg, in 'Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch', Hrsg. H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995, S. 687, 1357; J. March, 'Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure', 4th edn., Wiley-Interscience, 1998, S. 648.
- [60] S. Bügler, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1983, S. 37, 140.
- [61] a) K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 436; b) R. D. Harcourt, in 'Lecture Notes in Chemistry', Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1982, Vol. 30, pp. 1–128; c) F. A. Neugebauer, I. Umminger, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3706; d) S. Stinson, *Chem. Eng. News* **1987**, 65(49), 32; e) F. Williams, *Chem. Eng. News* **1988**, 66(19), 2; f) R. D. Harcourt, *Chem. Eng. News* **1988**, 66(40), 5; g) F. Williams, *Chem. Eng. News* **1989**, 67(2), 2; h) R. W. Alder, *Tetrahedron* **1990**, 46, 683 (dort S. 693–699); i) A. Abu-Raqabah, M. R. C. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 3293; j) T. Tobien, H. Hungerbühler, K.-D. Asmus, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, 95–96, 249.
- [62] G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1.
- [63] P. Maslak, M. P. Augustine, J. D. Burkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5359.
- [64] W. Walisch, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2314.
- [65] R. L. Shriner, R. H. Todd, *Org. Synth.* **1935**, 15, 14.
- [66] D. Davidson, S. N. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3426.
- [67] H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint, R. Cserr, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1602.
- [68] G. Hesse, E. Bayer, P. Thieme, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1810.
- [69] M. E. Jung, R. B. Blum, B. J. Gaede, M. R. Gisler, *Heterocycles* **1989**, 28, 93.
- [70] D. Vorländer, H. Kohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 322, 246.
- [71] G. Merling, *Liebigs Ann. Chem.* **1897**, 278, 42.
- [72] V. Chandrasekharan, P. Unnikrishnan, G. D. Shah, S. C. Bhattacharyya, *Indian J. Chem., Sect. B* **1978**, 16, 970.
- [73] W. S. G. P. Norris, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1921**, 1204.
- [74] W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 859; G. Schmidt, H. Zimmer, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 385.
- [75] A. Ott, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 401, 172.
- [76] W. Bock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 3401.
- [77] K. Sato, S. Suzuki, Y. Kojima, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 339.
- [78] S. Scheibye, R. Shabana, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **1982**, 38, 993.
- [79] E. R. Blout, V. W. Eager, D. C. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 566.
- [80] F. Drawert, K.-H. Reuther, F. Born, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 3056.
- [81] I. Degani, R. Fochi, A. Gatti, V. Regondi, *Synthesis* **1986**, 894.
- [82] H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1948**, 67, 894; D. Scholz, *Synthesis* **1983**, 944.
- [83] J. F. Carson, F. F. Wong, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3028.
- [84] J. E. Dunbar, J. H. Rogers, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 282.
- [85] I. B. Douglass, R. V. Norton, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2104.
- [86] K. Schank, W. Müller, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2870.
- [87] M. Schulz, R. Kluge, L. Sivilai, B. Kamm, *Tetrahedron* **1990**, 46, 2371.
- [88] R. Ramage, G. J. Griffiths, F. E. Shutt, J. N. A. Sweeney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1539.
- [89] H. Lecher, F. Holscheider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 755; E. Kühle, *Synthesis* **1970**, 561.

- [90] A. A. Abdel-Wahab, A. M. El-Khawaga, M. F. El-Zohry, A. A. Khalaf, *Phosphorus Sulfur* **1984**, *19*, 31.
- [91] E. S. Levchenko, S. N. Gaidamaka, V. N. Kalinin, L. V. Budnik, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 990 (*Chem. Abstr.* **1981**, 95, 219987); I. W. J. Still, G. W. Kutney, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4911; M. Papadopoulos, S. Spyroudis, A. Varvoglis, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1509; J. Nakayama, H. Sugiura, M. Hoshino, H. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 2201.
- [92] E. Boschmann, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1025.
- [93] J. J. Bourignon, J. C. Galin, *Macromolecules* **1977**, *10*, 804 (*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 118347).
- [94] H. R. Snyder, C. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1942.

Eingegangen am 22. Januar 2007