

145. 1,3-Oxathiolan-Synthese: Spirocyclische 1,3-Oxathiolane aus der Lewis-Säure-katalysierten Umsetzung von cyclischen Trithiocarbonaten und Oxiranen

von Vladimir Oremus¹⁾, Anthony Linden²⁾ und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Herrn Professor Dr. C. H. Eugster zum 70. Geburtstag gewidmet

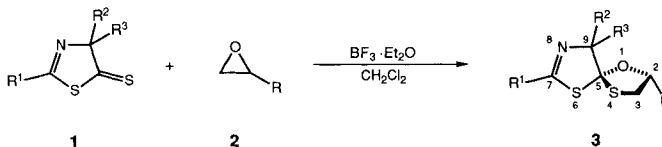
(3.IX.91)

1,3-Oxathiolane Synthesis: Spirocyclic 1,3-Oxathiolanes from the Lewis-Acid-Catalyzed Reaction of Cyclic Trithiocarbonates and Oxiranes

The cyclic trithiocarbonates 1,3-dithiolane-2-thione (**4**) and 1,3-dithiole-2-thione (**9**) in 1,2-dichloroethane and MeCN, respectively, react with alkyl- and phenyl-substituted oxiranes **2** in the presence of Lewis acids to give 1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonanes **5** and **6** (Scheme 2) and 1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-enes **10** and **11** (Scheme 3), respectively. The reactions proceed regioselectively yielding 2-alkyl (**5**, **10**) and 3-phenyl derivatives (**6**, **11**) as the main products. From the reaction of **4** and 2-phenyloxirane (**2e**) with TiCl₄, 2-phenyl-1,4,6,9-tetrathia-spiro[4.4]nonane (**7**) is isolated as a minor product. The molecular structures of **5a**, **6e**, and **7** are established by X-ray crystallography.

1. Einleitung. – Vor kurzem haben wir über eine neue 1,3-Oxathiolan-Synthese berichtet [1]. Dabei werden aus 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** und Oxiranen **2** unter BF₃-Katalyse spirocyclische 1,3-Oxathiolane vom Typ **3** gebildet (Scheme 1). Die Reaktion verläuft mit alkyl-substituierten Oxiranen (R = Alkyl) regio- und stereoselektiv zu 2-Alkyl-Derivaten, bei denen R *trans* zum disubstituierten C(9) orientiert ist. Mit Phenyl-oxiran (**2**; R = Ph) entsteht dagegen ein *cis/trans*-Gemisch des entsprechenden 3-Phenyl-1-oxa-4,6-dithia-8-azaspiro[4.4]non-7-ens. In beiden Fällen wird der Oxiran-Ring unter Spaltung einer C,O-Bindung geöffnet, das 1,3-Oxathiolan also aus den Segmenten C–S und O–C–C aufgebaut.

Scheme 1



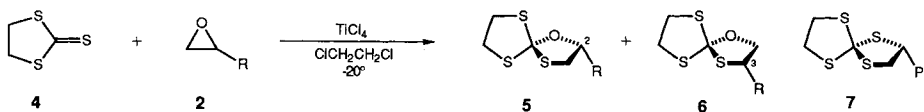
¹⁾ Bundesstipendiat 1990/91; Organisch-chemisches Institut der Chemisch-Technologischen Fakultät, Slowakische Technische Universität Bratislava, Radlinského 9, CS-81237 Bratislava.

²⁾ Ausführung der Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen.

Wir setzten uns zum Ziel, diesen bisher nicht beschriebenen Zugang³⁾ zum 1,3-Oxathiolan-Ring zu verallgemeinern bzw. seine Grenzen aufzuzeigen. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse mit 1,3-Dithiolan-2-thion und 1,3-Dithiol-2-thion vorgestellt.

2. Umsetzung von 1,3-Dithiolan-2-thion (Ethylen-trithiocarbonat). – Beim Zutropfen von TiCl_4 zu einer Lösung von 1,3-Dithiolan-2-thion (**4**) und ($\pm$)-2-Methyloxiran (**2a**) in 1,2-Dichloroethan bei -20° entfärbte sich die dunkelrote Suspension rasch. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur lagen laut $^1\text{H-NMR}$ zwei (1:1)-Addukte im Verhältnis 5:1 vor⁴⁾. Chromatographische Aufarbeitung ergab in 47% Ausbeute 2-Methyl- und in 6% Ausbeute 3-Methyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**5a** bzw. **6a**; *Schema 2* und *Tab. 1*). Dieselben Produkte wurden gebildet, wenn anstelle von TiCl_4 die Lewis-Säuren $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ oder $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet wurden; die Ausbeute an Produkten war in beiden Fällen deutlich geringer. Dagegen trat in Gegenwart von LiBr in siedendem DMF (vgl. [3]) keine Reaktion ein.

Schema 2



R: s. Tabelle 1

Tab. 1. Umsetzung von **4** und **2** in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei -20° in Gegenwart von TiCl_4

2	R	5/6	Gesamtausbeute [%]
a	Me	5:1	53
b	Et	15:1	40,5
c	Bu	15:1	40
d	CH_2Cl	> 20:1	61
e	Ph	< 1:20	44 ^{a)}
f	Me_3COCH_2	> 20:1	37,5 ^{b)}

^{a)} Zusätzlich wurde in 15% Ausbeute 2-Phenyl-1,4,6,9-tetrathiaspiro[4.4]nonan (**7**) isoliert.

^{b)} Diese Umsetzung erfolgte in (*tert*-Butyl)-methyl-ether in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei RT.

Die Zuordnung der Strukturen der isomeren Spiro-Verbindungen **5a** und **6a** erfolgte mit Hilfe der NMR-Daten, diejenige von **5a** wurde durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung bestätigt (*Fig. 1*).

Das Hauptprodukt **5a** zeigt z. B. im $^1\text{H-NMR}$ für $\text{H}-\text{C}(2)$ ein *m* bei 4,35 ppm und für $\text{CH}_2(3)$ ein *dd* ($J = 9,8, 4,6$ Hz) und ein *t* ($J \approx 10$ Hz) bei 3,13 bzw. 2,89 ppm. Im Isomeren **6a** absorbieren $\text{CH}_2(2)$ bei 4,26 (*dd*, $J = 9,2, 5,1$ Hz) und 3,86 ppm (*dd*, $J = 9,2, 5,7$ Hz) und $\text{CH}(3)$ als *m* bei 4,00 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ von **5a** treten die

³⁾ Unabhängig von uns wurde über die Bildung von spirocyclischen 1,3-Oxathiolanen bei der Umsetzung von 1,4-Dihydrotetrazol-5-thionen mit Oxiranen in Gegenwart von LiBr berichtet [2]. Die den Produkten zugeschriebenen Strukturen erwiesen sich jedoch als falsch [3]. Es handelt sich dabei vielmehr um 1-[(1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-yl)thio]alkan-2-ole.

⁴⁾ Bei Umsetzungen in Hexan oder Benzol wurden **5a** und **6a** im Verhältnis von ca. 1,5:1 gebildet. Die Gesamtausbeute war jedoch deutlich niedriger.

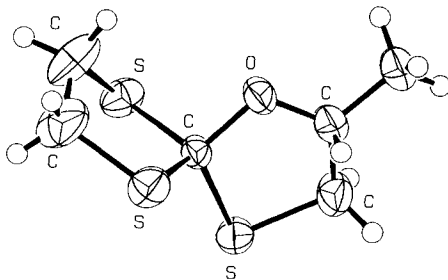


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [4] der Molekülstruktur von 2-Methyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**5a**)

charakteristischen Signale bei 112,2 (*s*, C(5)), 80,2 (*d*, CH(2)) und 41,7, 40,6 und 40,3 (*3t*, CH₂(3), CH₂(7), CH₂(8)) auf, während **6a** Signale bei 77,5 (*t*, CH₂(2)), 45,2 (*d*, CH(3)) und 41,2, 41,1 ppm (*2t*, CH₂(7), CH₂(8)) aufweist.

Aus der analogen Umsetzung (TiCl₄) mit (–)-(S)-2-Methyloxiran ((–)-**2a**) wurde nach Chromatographie an Kieselgel in 36% Ausbeute (–)-**5a** erhalten, das nach mehrfacher Umkristallisation aus Hexan einen $[\alpha]_D^{22}$ -Wert von –84,2 (*c* = 0,360, CHCl₃) aufwies⁵).

Auch mit 2-Ethyl-, 2-Butyl- und 2-(Chloromethyl)oxiran (**2b–d**) verliefen die TiCl₄-katalysierten Umsetzungen analog (s. Tab. 1). Im Falle von **2b** und **2c** betrug das Verhältnis der Isomeren **5/6** bei einer Gesamtausbeute von 40% *ca.* 15:1 (¹H-NMR); mit **2d** konnte nur **5d** (61%) nachgewiesen werden. Die entsprechende Reaktion von 2-Phenyloxiran (**2e**) und **4** lieferte zwei verschiedene Produkte. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde in 44% Ausbeute das (1:1)-Addukt **6e** isoliert; die Struktur wurde

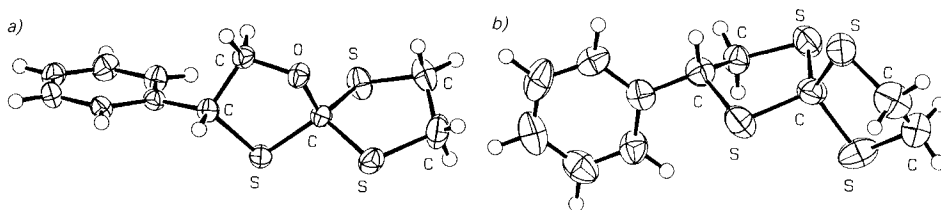


Fig. 2. ORTEP-Darstellungen [4] der Molekülstrukturen von a) 3-Phenyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**6e**) und b) 2-Phenyl-1,4,6,9-tetrathiaspiro[4.4]nonan (**7**)

anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zugeordnet. Beim zweiten Produkt (15%) handelte es sich aufgrund von Elementaranalyse und CI-MS um die Tetrathio-Verbindung **7**⁶). Mit dieser Struktur stehen auch die NMR-Daten in Einklang. Beide Strukturen sind durch eine Röntgen-Kristallstrukturbestimmung bestätigt worden (Fig. 2).

Im ¹H-NMR von **6e** absorbieren die Protonen des 1,3-Oxathiolan-Rings bei 4,79 (*t*, *J* = 6,1 Hz), 4,50 (*dd*, *J* = 9,6, 5,8 Hz) und 4,21 ppm (*dd*, *J* = 9,6, 6,5 Hz), diejenigen des 1,3-Dithiolan-Rings als *m* bei 3,7–3,45 ppm. Die

⁵) Die Stereospezifität bzw. -selektivität der Bildung der Produkte **5** und **6** wird z. Zt. untersucht.

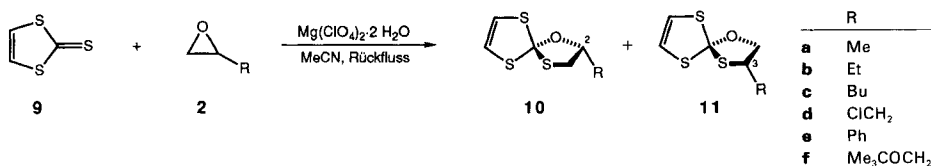
⁶) Die Verbindung **7** wurde auch aus der Umsetzung von **4** mit 2-Phenylthiiran (**8**) unter analogen Bedingungen erhalten. Allerdings betrug die Ausbeute nur *ca.* 9%.

entsprechenden C-Atome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 77,4 (*t*, C(2)) und 53,9 ppm (*d*, C(3)); C(5) absorbiert als *s* bei 113,9 und C(7) und C(8) jeweils als *t* bei 41,0 und 40,9 ppm. Für **7** charakteristisch ist im ^{13}C -NMR die chemische Verschiebung des Spiro-C-Atoms (C(5), *s* bei 103,8 ppm) und das Fehlen eines Signals von CH–O oder CH₂–O im Bereich von 70–80 ppm. Dagegen treten 1 *d* bei 62,3 und 3 *t* im Bereiche von 48,3–42,0 ppm für C(2) bzw. C(3), C(6) und C(7) auf. Auch die ^1H -NMR-Absorptionen einer CH- und von 3 CH₂-Gruppen bei 5,02 (*dd*, *J* = 9,9, 5,0 Hz, C(2)), 3,65 und 3,56 (*dd*, *J* = 11,7, 9,9 bzw. 11,7, 5,1 Hz, CH₂(3)) und 3,5–3,45 ppm (*m*, CH₂(7), CH₂(8)) sind in guter Übereinstimmung mit Struktur **7**.

Die Umsetzung von **4** mit 2-[(*tert*-Butyloxy)methyl]oxiran (**2f**) verlief unter den oben erwähnten Bedingungen uneinheitlich; in (*tert*-Butyl)-methyl-ether in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildete sich aber bei Raumtemperatur der Spiro-Heterocyclus **5f** als Hauptprodukt (s. *Tab. 1*). Die isomere Verbindung **6f** konnte im ^1H -NMR nicht nachgewiesen werden.

3. Umsetzung von 1,3-Dithiol-2-thion (Vinyltrithiocarbonat). – Die Reaktionsbedingungen wurden am Beispiel der Umsetzung von 2-Ethylloxiran (**2b**) und 1,3-Dithiol-2-thion (**9**) optimiert (s. *Exper. Teil*). Die höchsten Ausbeuten wurden erzielt, wenn zu einer Lösung von **9** (0,75 mmol) und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,82 mmol) in MeCN ein Überschuss des Oxirans **2** (1,1 mmol) zugetropft und das Gemisch anschliessend 12 h unter Rückfluss erhitzt wurde⁷). Nach Chromatographie der Gemische an Alox wurden im Falle der 2-Alkylloxirane **2a–d** und **2f** die entsprechenden 2-Alkyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-ene **10a–d** bzw. **10f** in Ausbeuten von 64–97% erhalten (*Schema 3*). Vor der chromatographischen Reinigung lag in den Reaktionsgemischen von **2a–c** gemäss ^1H -NMR jeweils noch ein zweites Produkt vor, bei dem es sich um das regioisomere 3-Alkyl-Derivat **11a–c** handeln dürfte (Verhältnis **10/11** ca. 20:1 bis 40:1). Bei den Reaktionen mit **2d** und **2f** konnte kein Nebenprodukt vom Typ **11** nachgewiesen werden.

Schema 3



Die Zuordnung der Strukturen **10** und **11** erfolgte mittels ^1H -NMR. So sind z. B. die Signale für die H-Atome des 1,3-Oxathiolan-Ringes im Falle von **10a** fast identisch mit denjenigen von **5a**. Die olefinischen H-Atome (H–C(7), H–C(8)) erscheinen als *AB*-System (*J* = 7,1 Hz) bei 6,25 und 6,17 ppm. Das nur im Gemisch mit **10a** nachgewiesene Nebenprodukt **11a** zeigt bei 4,35 und 3,96 je ein *dd*, bei 3,75–3,6 ein *m* sowie bei 1,40 ppm ein *d*. Diese Signale sind in sehr guter Übereinstimmung mit Struktur **11a**.

Bei der Wiederholung der Reaktion von **9** und **2a** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Benzol wurden **10a** und **11a** im Verhältnis von 4,5:1 gebildet. Die präparative Trennung dieser Isomeren mittels Säulen- oder Schichtchromatographie ist bisher nicht gelungen.

Die Umsetzung von **9** mit 2-Phenylloxiran (**2e**) in MeCN in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führte zu einem komplexen Gemisch, aus dem nach chromatographi-

⁷⁾ Als weitere *Lewis*-Säuren wurden TiCl_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 bei RT. sowie LiBF_4 und LiBr in siedendem MeCN eingesetzt. Während mit TiCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und LiBF_4 dasselbe Produkt wie mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet wurde (65, 71 bzw. 48%), trat im Falle von LiBr keine Reaktion ein.

scher Aufarbeitung als einziges Produkt 3-Phenyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**11e**) in 33% Ausbeute isoliert wurde.

4. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von 5a, 6e und 7⁸⁾. – Intensitätsmessung und Verfeinerung. Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer bei $-60 \pm 1^\circ$ im 'Wyckoff ω -scan'-Modus mit MoK_α - (**5a** und **6e**) bzw. CuK_α -Strahlung (**7**; Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, für Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [5]) und für sekundäre Extinktion unterzogen. Da im Falle von **7** die Intensitäten der

Tab.2. Kristallographische Daten für die Verbindungen **5a**, **6e** und **7**

	5a	6e	7
Kristallisiert aus	Petrolether/ CH_2Cl_2	Hexan/ CH_2Cl_2	Hexan/ CH_2Cl_2
Temp. [$^\circ\text{C}$]	-60 ± 1	-60 ± 1	-60 ± 1
Kristallsystem	orthorhombisch	monoclin	monoclin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Z	8	4	4
Atome in der asymmetrischen Einheit	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_4$
Formelgewicht	194,32	256,39	272,46
Ber. Dichte [gcm^{-3}]	1,461	1,452	1,462
<i>Gitterparameter</i>			
Zahl der zentrierten Reflexe	25	25	25
Bereich [$^\circ$]	$34 < 2\theta < 36$	$34 < 2\theta < 36$	$75 < 2\theta < 80$
<i>a</i> [$\text{\AA}$]	18,624(2)	7,419(1)	6,575(1)
<i>b</i> [$\text{\AA}$]	10,581(2)	15,869(3)	11,150(2)
<i>c</i> [$\text{\AA}$]	8,965(1)	9,972(1)	16,896(2)
α [$^\circ$]	90,0	90,0	90,0
β [$^\circ$]	90,0	92,58(1)	92,20(1)
γ [$^\circ$]	90,0	90,0	90,0
Volumen [$\text{\AA}^3$]	1766,6(4)	1172,8(3)	1237,7(3)
<i>Linearer Absorptionskoeffizient</i>			
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [cm^{-1}]	7,417	5,772	
$\mu(\text{CuK}_\alpha)$ [cm^{-1}]			66,69
Absorptionskorrektur, min, max	0,723, 1,152	0,795, 1,089	0,736, 1,474
<i>Datensammlung</i>			
$2\theta_{\text{max}}$ [$^\circ$]	60	60	116
Zahl der gemessenen Reflexe	3766	4555	2573
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2580	3419	1666
<i>Verfeinerung</i>			
Zahl der verwendeten Reflexe ($I > 3\sigma(I)$)	1707	2701	1424
Zahl der Variablen	110	185	137
Gewichtsschema, p für $1/w = \sigma^2(F_0) + (pF_0)^2/4$	0,02	0,025	0,005
<i>R</i>	0,0509	0,0327	0,0544
<i>R_w</i> ^{a)}	0,0582	0,0403	0,0574
'Goodness of fit'	2,798	1,959	5,333
$\sigma(d(\text{C}-\text{C}))$ [$\text{\AA}$]	0,003–0,01	0,001–0,003	0,004–0,008
$\Delta\rho(\text{max})$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0,81	0,40	0,51
Sekundärer Extinktionskoeffizient	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

^{a)} Minimisierte Funktion $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$.

⁸⁾ Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England deponiert.

Standard-Reflexe während der Messung um 2% abnahmen, wurde zusätzlich ein linearer Korrekturfaktor angewendet. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS-86 [6]. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet [7]. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 2, die Molekülstrukturen in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Im Falle von **5a** waren die Atome O(1), C(1) ungeordnet; dies wurde durch Verfeinerung von zwei Positionen mit 50% Besetzung gelöst. Auch die Atome C(4) und C(5) waren leicht ungeordnet, was an den verlängerten thermischen Ellipsoiden (Fig. 1) und an nahegelegenen Piken von Restelektronendichten zu erkennen ist. Es wurde kein Modell für diese Unordnung gefunden, das eine erfolgreiche Verfeinerung ermöglichte; für die Verfeinerung wurden deshalb die mittleren Lagen der Atome verwendet. Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Atome, inklusive diejenigen an ungeordneten C-Atomen, wurden in berechneten Positionen ($d(\text{C-H}) = 0,95 \text{ \AA}$) mitgeführt. Ihre Lagen wurden nicht verfeinert und die isotropen Temperaturfaktoren auf $1,2 \cdot B_{\text{eq}}$ der entsprechenden C-Atome fixiert. Die vier intensivsten Restelektronendichtepike ($0,81\text{--}0,41 \text{ e\AA}^{-3}$) lagen nahe bei C(4) und C(5); sie wurden der nicht aufgelösten Unordnung dieser Atome zugeschrieben.

Im Falle von **6e** wurden alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Auch im Falle von **7** wurden alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome wurden in berechneten Positionen ($d(\text{C-H}) = 0,95 \text{ \AA}$) mitgeführt, die isotropen Temperaturfaktoren wurden auf $1,2 \cdot B_{\text{eq}}$ der entsprechenden C-Atome fixiert.

Die neutralen Streufaktoren für die schwereren Atome wurden aus [8] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [9]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [10]; die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ stammen aus [11]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN-'software'-Pakets [12] durchgeführt.

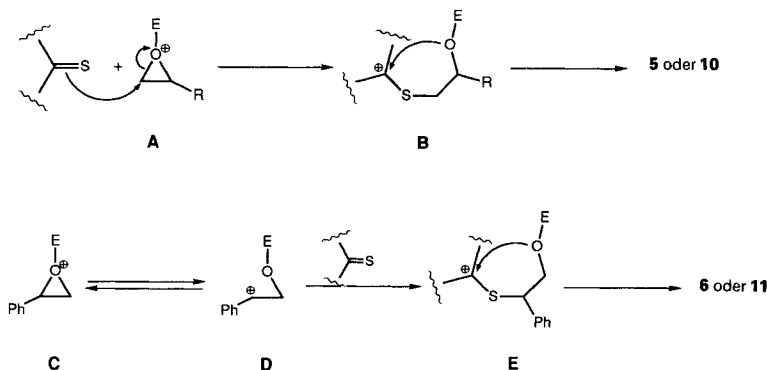
5. Zusammenfassung und Diskussion. – Die 2-Alkyl- und 2-Phenyloxirane **2a–f** lassen sich mit den cyclischen Trithiocarbonaten **4** und **9** in Gegenwart einer *Lewis*-Säure zu den spirocyclischen 1-Oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonanen **5** und **6** bzw. -non-7-enen **10** und **11** umsetzen. Wie bei den schon beschriebenen Reaktionen mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** [1] wird dabei eine (C–O)-Bindung des Oxirans gespalten, d.h. der 1,3-Oxathiolan-Ring wird formal durch eine Cycloaddition von O–C–C an die (C=S)-Bindung gebildet. Zur Aktivierung des Oxirans ist offensichtlich eine *Lewis*-Säure notwendig, wobei neben TiCl_4 und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und LiBF_4 geeignet sind, während mit LiBr keine Reaktion beobachtet wird. Für präparative Zwecke hat sich eine *ca.* äquimolare Menge der *Lewis*-Säure als optimal erwiesen; mit nur katalytischen Mengen verläuft die Umsetzung sehr langsam.

Die vorliegenden Beispiele zeigen, dass es sich bei der *Lewis*-Säure-katalysierten Umsetzung von Verbindungen mit (C=S)-Gruppen und Oxiranen um eine brauchbare Alternative zu bekannten Synthesen von 1,3-Oxathiolanen (vgl. [1]) handelt. Noch nicht geklärt ist die Frage nach den Grenzen dieser Reaktion. Insbesondere interessiert, ob auf diesem Wege auch monocyclische Vertreter hergestellt werden können. Dagegen ist inzwischen klar gezeigt worden, dass sowohl cyclische als auch offenkettige Verbindungen mit der Struktureinheit –NH–CS– (unsubstituierte Thioamide, *N*-monosubstituierte Thioamide und Thiolactame, Thioharnstoff-Derivate), d.h. Verbindungen, die in der tautomeren Form –N=C(SH)– vorliegen können, die entsprechende Reaktion nicht eingehen, sondern zu offenkettigen *S*-substituierten 1-Thioalkan-2-olen reagieren [3] [13]⁹⁾.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Regioselektivität der Reaktionen von **4** und **9** mit Alkyl- bzw. Phenyloxiran, die schon bei den Umsetzungen mit **1** beobachtet worden

⁹⁾ So wird z.B. aus Thiobenzamid oder *N*-Methylthiobenzamid und 2-Butyloxiran in Gegenwart von *Lewis*-Säuren *S*-(2-Hydroxyhexyl)-thiobenzoat gebildet.

Schema 4



ist. Ein Mechanismus zur Rationalisierung der Befunde ist in *Schema 4* skizziert. Danach könnten die komplexierten Alkyloxirane **A** über einen S_N2 -artigen Verlauf zu **B** reagieren, wobei sterische Faktoren für die Selektivität entscheidend sein dürften (vgl. [14] und dort zit. Lit.). Cyclisierung von **B** führt dann zu den 2-Alkyl-Derivaten **5** und **10**. Demgegenüber sollte eine Phenyl-Gruppe im komplexierten Oxiran **C** die primäre Ringöffnung zu **D** begünstigen, welches vom Thioxo-S-Atom nucleophil angegriffen wird. Der Mechanismus der Bildung von **E** würde damit eher dem S_N1 -Typ entsprechen, bedingt durch die Stabilisierung der positiven (Partial)Ladung durch π -Konjugation. Anschliessende Cyclisierung liefert die 3-Phenyl-Derivate **6e** und **11e**.

Die gleichen Selektivitäten sind für andere Lewis-Säure katalysierte Umsetzungen mit Oxiranen beschrieben worden. So führt z. B. die Allylierung von (Chloromethyl)oxiran (**2d**) und TiCl_4 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ mit Allylsilanen und -stannanen in Gegenwart von NH_4F regioselektiv zu 1-Chloroalk-5-en-2-olen, d. h. der nucleophile Angriff erfolgt am unsubstituierten C(3)-Atom des Oxirans [15]. Andererseits liefern die entsprechenden Allylierungen von Vinyloxiran, d. h. einem Oxiran mit einem π -Substituenten, mit hoher Selektivität 2-Vinylpent-4-en-1-ol-Derivate [16]. Hier erfolgt der nucleophile Angriff am substituierten C(2)-Atom des komplexierten Oxirans. Die Selektivität wird von den Autoren ebenfalls auf die Bildung eines durch das π -System des Substituenten stabilisierten, ringgeöffneten Kations zurückgeführt.

Einer Erklärung bedarf noch die unerwartete Bildung des Tetrathiaspiro[4.4]nonans **7**. Ein möglicher Mechanismus, bei dem die primär gebildete Spiro-Verbindung **5e** und/oder **6e** in 1,3-Dithiolan-2-on (**12**) und 2-Phenylthiiran (**8**) [17] zerfällt, ist in *Schema 5* formuliert. Eine vergleichbare Bildung von Thiiranen bei der Umsetzung von 1-Phenyl-tetrazol-5-thiolat mit Oxiranen ist von *Lippmann et al.* [18] erwähnt worden. Das Thiiran **8** setzt sich mit **4** unter den Reaktionsbedingungen tatsächlich zu **7** um (s. *Fussnote 6*)¹⁰.

Schema 5



Eine Umwandlung von 2,2-Bis(dimethylamino)-1,3-oxathiolanen zu Tetramethylharnstoff und Thiiranen (entsprechend **5e/6e** → **12** + **8**) ist auch als Reaktionsmechanismus für eine allgemeine Thiiran-Synthese aus Oxiranen und Tetramethylthioharnstoff formuliert worden [20].

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts, insbesondere Herrn *H. Frohofer* und Frau *E. Patterson-Vykoukal* für Elementaranalysen und IR-Spektren, den Herren *D. Nanz* und *M. Vöhler* für NMR- und Frau Dr. *A. Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren. *V. O.* dankt der Schweizerischen Eidgenossenschaft für die Gewährung eines Bundesstipendiums. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und von der *F. Hoffmann-La Roche AG, Basel*, unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [21]. Schmp.: *Mettler FP-5*; unkorrigiert. IR-Spektren: in CDCl_3 , Angaben in cm^{-1} . ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: ^1H bei 200 (*Varian-XL-200*) oder 300 MHz (*Bruker-ACP-300*); ^{13}C bei 50,4 (*Varian-XL-200*) oder 75,6 MHz (*Bruker-ACP-300*), Multiplizitäten aus DEPT-Spektren; in CDCl_3 ; δ in ppm rel. zu internem TMS (= 0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz. Massenspektren: *Finnigan MAT-90* und *Finnigan SSQ-700*; EI-MS bei 70 eV, CI-MS mit 2-Methylpropan als Reaktandgas; Angabe der Pike in *m/z* (rel. %).

1. Umsetzungen mit 1,3-Dithiolan-2-thion (Ethylentriithiocarbonat). – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Zu einer Lsg. von 681 mg (5 mmol) 1,3-Dithiolan-2-thion (**4**) in 30 ml 1,2-Dichloroethan unter N_2 wurden bei -20° 5,5 mmol TiCl_4 in 5 ml 1,2-Dichloroethan gegeben und nach 15 min Rühren 7,5 mmol (1,5 mol-equiv.) Oxiran **2** zuge tropft. Das Gemisch wurde bei RT. über Nacht gerührt und dann eingedampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und die Lsg. mit H_2O ausgeschüttelt und getrocknet (Na_2SO_4). Die Reinigung erfolgte mittels Säulen-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/ Et_2O), die Trennung der Isomeren durch erneute Chromatographie.

1.1. 2-Methyl- und 3-Methyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (5a bzw. 6a). Mit 436 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-Methyloxiran (**2a**): **5a/6a** 5:1 (^1H -NMR) im Rohprodukt (636 mg, 65%). Erneute Chromatographie lieferte 460 mg (47%) **5a** und 60 mg (6%) **5a/6a** 1:5.

Daten von 5a: Farblose Kristalle. Schmp. $63\text{--}66^\circ$ (Hexan). IR: 3005*m*, 2930*m*, 1455*w*, 1440*w*, 1420*w*, 1380*m*, 1350*w*, 1330*w*, 1280*w*, 1170*w*, 1140*m*, 1085*m*, 1020*m*, 990*s*, 905*w*, 885*w*. ^1H -NMR: 4,45–4,3 (*m*, $\text{CH}_2(2)$); 3,55–3,5, 3,4–3,35 (2*m*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 3,13 (*dd*, $J = 9,7, 4,6$, 1 H–C(3)); 2,89 (*t*, $J \approx 10$, 1 H–C(3)); 1,49 (*d*, $J = 6,1$, CH_3). ^{13}C -NMR: 112,2 (*s*, C(5)); 80,2 (*d*, C(2)); 41,7, 40,6, 40,3 (3*t*, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 18,3 (*q*, CH_3). EI-MS: 194 (15, M^+), 134 (10), 92 (13), 75 (10), 74 (100), 64 (15), 60 (13), 59 (21), 46 (15), 45 (23), 41 (48). Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_3$ (194,34): C 37,08, H 5,19, S 49,50; gef.: C 36,82, H 5,36, S 49,54.

Daten von 6a (aus **5a/6a** 1:5): Farbloses Pulver. ^1H -NMR: 4,26 (*dd*, $J = 9,2, 5,1$, 1 H–C(2)); 4,05–3,95 (*m*, CH_3); 3,86 (*dd*, $J = 9,2, 5,7$, 1 H–C(2)); 3,46 (*br. s*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 1,39 (*d*, $J = 6,6$, CH_3). ^{13}C -NMR: C(5) nicht lokalisierbar; 77,5 (*t*, C(2)); 45,2 (*d*, C(3)); 41,2, 41,1 (2*t*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 19,2 (*q*, CH_3). CI-MS: 195 ($[M + 1]^+$).

Aus der Umsetzung von (–)-(*S*)-**2a** unter analogen Bedingungen wurde in 36% Ausbeute (–)-**5a** erhalten, das nach mehrfacher Umkristallisation aus Hexan ein $[\alpha]_D^{25} = -84,2$ ($c = 0,360$, CHCl_3) aufwies.

1.2. 2-Ethyl- und 3-Ethyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (5b bzw. 6b). Mit 541 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-Ethylloxiran (**2b**): **5b/6b** ca. 15:1 im Rohprodukt (452 mg, 43%). Erneute Chromatographie (Hexan) lieferte 420 mg (40,5%) **5b**. Farbloses Öl. IR: 3000*s*, 2975*s*, 2935*s*, 2880*m*, 1460*m*, 1435*w*, 1420*w*, 1385*w*, 1340*w*, 1280*m*, 1165*w*, 1125*w*, 1105*w*, 1090*w*, 1045*w*, 1005*s*, 990*s*, 910*m*, 890*m*. ^1H -NMR: 4,25–4,1 (*m*, $\text{CH}_2(2)$); 3,55–3,5, 3,4–3,35 (2*m*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 3,12 (*dd*, $J = 9,7, 4,7$, 1 H–C(3)); 2,89 (*t*, $J \approx 10$, 1 H–C(3)); 2,0–1,85, 1,8–1,65 (2*m*, CH_3CH_2); 1,02 (*t*, $J = 7,5$, CH_3CH_2). ^{13}C -NMR: 112,0 (*s*, C(5)); 85,1 (*d*, C(2)); 41,4, 40,3, 38,1 (3*t*, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 25,6 (*t*, CH_3CH_2); 10,0 (*q*, CH_3CH_2). CI-MS: 209 (100, $[M + 1]^+$), 149 (11), 117 (26), 89 (34), 88 (10). Anal. ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}_3$ (208,37): C 40,35, H 5,81, S 46,16; gef.: C 40,25, H 6,25, S 46,55.

Daten von 6b (aus **5b/6b** 1:2): Farbloses Öl. ^1H -NMR: 4,24 (*dd*, $J = 9,5, 5,2$, 1 H–C(2)); 3,97 (*dd*, $J = 9,5, 5,1$, 1 H–C(2)); 3,6–3,55 (*m*, CH_3); 3,45–3,4 (*m*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 1,85–1,6 (*m*, CH_3CH_2); 1,00 (*t*, $J = 6,3$, CH_3). ^{13}C -NMR: C(5) nicht lokalisierbar; 75,7 (*t*, C(2)); 52,9 (*d*, C(3)); 41,3, 41,1 (2*t*, $\text{CH}_2(7)$, $\text{CH}_2(8)$); 27,4 (*t*, CH_3CH_2); 12,8 (*q*, CH_3CH_2).

¹⁰⁾ Die niedrige Ausbeute an **7** bei der Reaktion von **4** und **8** ist vermutlich auf die rasche Polymerisation von **8** in Gegenwart von Lewis-Säuren zurückzuführen (vgl. dazu [19]).

1.3. 2-Butyl- und 3-Butyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**5c** bzw. **6c**). Mit 751 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-Butyloxiran (**2c**): **5c/6c** ca. 15:1 ($^1\text{H-NMR}$) im Rohprodukt (521 mg, 44,7%). Erneute Chromatographie (Hexan) lieferte 470 mg (40%) **5c**. Farbloses Öl. IR: 3000m, 2960s, 2935s, 2865m, 1465w, 1455w, 1420w, 1380w, 1280w, 1135m, 1105m, 1010s, 995s, 890m. $^1\text{H-NMR}$: 4,3–4,15 (m, CH_2); 3,55–3,5, 3,4–3,35 (2m, CH_2 (7), CH_2 (8)); 3,11 (dd, $J = 9,7, 4,7$, 1 H–C(3)); 2,89 (t, $J \approx 10$, 1 H–C(3)); 2,0–1,8, 1,8–1,6 (2m, je 1 H); 1,55–1,25 (m, 4 H); 0,92 (t-artig, $J \approx 7$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$: 112,2 (s, C(5)); 84,2 (d, C(2)); 41,6, 40,5, 38,7 (3t, CH_2 (3), CH_2 (7), CH_2 (8)); 32,5, 28,1, 22,4 (3t, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 13,8 (q, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$). CI-MS: 237 (100, $[M + 1]^+$), 201 (13), 161 (27), 117 (19), 57 (19).

Daten von **6c** (aus **5c/6c** 2:3): Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$: 4,25 (dd, $J = 9,4, 5,3$, 1 H–C(2)); 3,93 (dd, $J = 9,4, 5,6$, 1 H–C(2)); 3,6–3,55 (m, CH_2 (3)); 3,46 (br. s, CH_2 (7), CH_2 (8)); 1,8–1,6 (m, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1,5–1,25 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 0,91 (t-artig, $J \approx 7$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$). $^{13}\text{C-NMR}$: 113,7 (s, C(5)); 75,8 (t, C(2)); 51,1 (d, C(3)); 41,1, 41,0 (2t, CH_2 (7), CH_2 (8)); 33,7, 30,5, 22,3 (3t, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 13,7 (q, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$).

1.4. 2-(Chloromethyl)-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**5d**). Mit 694 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-(Chloromethyl)oxiran (**2d**): kein **6d** ($^1\text{H-NMR}$) im Rohprodukt (860 mg, 75%). Erneute Chromatographie (Hexan/ Et_2O 3:2) lieferte 700 mg (61%) **5d**. Farbloses Öl. IR: 3005m, 2930w, 1430w (br.), 1350w, 1325w, 1280w, 1125w, 1105m, 1090w, 1040m, 1025m, 990s, 960m, 895m. $^1\text{H-NMR}$: 4,55–4,45 (m, CH_2); 3,85–3,7 (m, ClCH_2); 3,55–3,5, 3,4–3,35 (2m, CH_2 (7), CH_2 (8)); 3,29 (dd, $J = 10,0, 5,1$, 1 H–C(3)); 3,14 (t, $J = 10,0$, 1 H–C(3)). $^{13}\text{C-NMR}$: 112,5 (s, C(5)); 82,4 (d, C(2)); 43,2, 41,7, 40,7, 36,9 (4t, CH_2 (3), CH_2 (7), CH_2 (8), ClCH_2). EI-MS: 230 (3, M^+ (^{37}Cl)), 228 (7, M^+ (^{35}Cl)), 194 (8), 124 (11), 121 (12), 110 (18), 108 (53), 107 (11), 92 (27), 86 (11), 84 (17), 77 (15), 76 (12), 75 (37), 74 (100), 73 (70), 64 (26), 63 (11). Anal. ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClOS}_3$ (228,79): C 31,50, H 3,97, Cl 15,50, S 42,04; gef.: C 31,75, H 4,07, Cl 15,71, S 42,33.

1.5. 3-Phenyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**6e**) und 2-Phenyl-1,4,6,9-tetrathiaspiro[4.4]nonan (**7**). Mit 900 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-Phenyloxiran (**2e**): **6e/7** ca. 3:1 ($^1\text{H-NMR}$) im Rohprodukt (ca. 100%). Chromatographie (Hexan/ Et_2O 3:2) lieferte 560 mg (44%) **6e** und 200 mg (15%) **7**.

Daten von **6e**: Farblose Kristalle. Schmp. 85–86° (Hexan/ CH_2Cl_2). IR: 3060w, 3000m, 2930m, 2870w, 1660w, 1600w, 1495m, 1455m, 1420w, 1280w, 1125m (br.), 1080w, 1030s, 990w, 945w, 870w, 700s. $^1\text{H-NMR}$: 7,5–7,45 (m, 2 arom. H); 7,4–7,25 (m, 3 arom. H); 4,79 (t, $J \approx 6$, CH_3); 4,50 (dd, $J = 9,6, 5,8$, 1 H–C(2)); 4,21 (dd, $J = 9,6, 6,5$, 1 H–C(2)); 3,7–3,45 (m, CH_2 (7), CH_2 (8)). $^{13}\text{C-NMR}$: 138,1 (s, arom. C); 128,3, 127,6, 127,4 (3d, 5 arom. C); 113,9 (s, C(5)); 77,4 (t, C(2)); 53,9 (d, C(3)); 41,0, 40,9 (2t, CH_2 (7), CH_2 (8)). CI-MS: 257 (100, $[M + 1]^+$), 241 (43), 179 (17). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}_3$ (256,41): C 51,53, H 4,72, S 37,51; gef.: C 52,21, H 4,86, S 37,23.

Daten von **7**: Farblose Kristalle. Schmp. 97–98° (Hexan/ CH_2Cl_2). IR: 3060w, 3000m, 2920w, 1600w, 1490w, 1455m, 1415w, 1275w, 1125s (br.), 1075w, 1030w, 995w, 950w, 905w, 700s. $^1\text{H-NMR}$: 7,5–7,45 (m, 2 arom. H); 7,4–7,2 (m, 3 arom. H); 5,02 (dd, $J = 9,9, 5,0$, 1 H–C(2)); 3,65, 3,56 (Abd, $J_{AB} = 11,7$, $J(d) = 9,9$ bzw. 5,1, CH_2 (3)); 3,55–3,45 (m, CH_2 (7), CH_2 (8)). $^{13}\text{C-NMR}$: 136,6 (s, arom. C); 128,6, 128,2, 127,8 (3d, 5 arom. C); 103,8 (s, C(5)); 62,3 (d, C(2)); 48,3, 42,1, 42,0 (3t, CH_2 (3), CH_2 (7), CH_2 (8)). CI-MS: 273 (100, $[M + 1]^+$), 193 (17), 137 (30), 117 (17). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_4$ (272,47): C 48,49, H 4,44, S 47,07; gef.: C 48,78, H 4,68, S 46,95.

1.6. 2-[(tert-Butyloxy)methyl]-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]nonan (**5f**). Ein Gemisch von 681 mg (5 mmol) **4**, 436 mg (7,5 mmol) ($\pm$)-2-[(tert-Butyloxy)methyl]oxiran (= (tert-Butyl)-glycidyl-ether; **2f**) und 1,426 g (5,5 mmol) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml (tert-Butyl)-methyl-ether wurde unter N_2 8 d bei RT. gerührt. Nach Abdampfen wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, die Lsg. mit H_2O ausgeschüttelt und getrocknet (Na_2SO_4) und das komplexe Gemisch ($^1\text{H-NMR}$) mittels Säulen-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/ Et_2O) gereinigt: 500 mg (37,5%) **5f**. Farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$: 4,4–4,3 (m, CH_2); 3,74 (dd, $J = 9,3, 4,6$, 1 H von CH_2O); 3,55–3,5, 3,4–3,35 (2m (3:2), 1 H von CH_2O , CH_2 (7), CH_2 (8)); 3,24 (dd, $J = 10,0, 5,1$, 1 H–C(3)); 3,05 (t, $J \approx 9,7$, 1 H–C(3)); 1,20 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 113,2 (s, C(5)); 83,2 (d, C(2)); 73,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 62,2 (t, CH_2O); 41,7, 40,7, 37,3 (3t, CH_2 (3), CH_2 (7), CH_2 (8)); 27,4 (q, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). CI-MS: 269 (16), 268 (13), 267 (100, $[M + 1]^+$), 239 (12), 147 (31), 117 (23), 91 (10).

2. Umsetzung von 2-Phenylthiiran (**8**) mit 1,3-Dithiolan-2-thion (**4**). – Zu einer Lsg. von 681 mg (5 mmol) **4** in 30 ml CH_2Cl_2 unter N_2 wurden bei 0° 5,5 mmol TiCl_4 in 5 ml CH_2Cl_2 gegeben und nach 15 min Rühren 7,5 mmol (1,5 mol-equiv.) **8** [17] zugetropft. Dann wurde bei RT. über Nacht gerührt und das komplexe Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel ergab 117 mg (8,6%) **7**.

3. Umsetzungen mit 1,3-Dithiol-2-thion (Vinylentrithiocarbonat). – Allgemeine Arbeitsvorschrift. Zu einer Lsg. von 100 mg (0,75 mmol) 1,3-Dithiol-2-thion (**9**) und 212 mg (0,82 mmol) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml MeCN unter N_2 wurden bei RT. 1,12 mmol (1,5 mol-equiv.) Oxiran **2** zugetropft. Das Gemisch wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt und dann eingedampft und der Rückstand mittels Säulen-Chromatographie (neutrales Alox, Hexan/ CH_2Cl_2 4:1) gereinigt.

3.1. 2-Methyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**10a**). Mit 64 mg (1,12 mmol) **2a**: im Rohprodukt lag neben **10a** wahrscheinlich das 3-Methyl-Isomere **11a** vor, Verhältnis ca. 20:1 ($^1\text{H-NMR}$). Chromatographie lieferte

132 mg (92%) **10a**. Farbloses Öl. IR: 3065w, 3005m, 2940m, 2895w, 1595w, 1455w, 1440m, 1385m, 1355w, 1330w, 1170m, 1140m, 1090m, 1020s, 990s, 905s, 890w, 635s. ¹H-NMR: 6,25, 6,19 (AB, *J* = 7,1, CH(7), CH(8)); 4,65–4,5 (m, CH(2)); 3,09 (dd, *J* = 9,9, 4,5, 1 H–C(3)); 2,86 (t, *J* ≈ 10, 1 H–C(3)); 1,49 (d, *J* = 6,1, CH₃). ¹³C-NMR: 117,9, 117,6 (2d, C(7), C(8)); 113,1 (s, C(5)); 79,6 (d, C(2)); 39,9 (t, CH₃(3)); 18,4 (q, CH₃). EI-MS: 192 (29, *M*⁺), 120 (10), 119 (15), 118 (97), 90 (47), 74 (100), 64 (11), 59 (15), 58 (20), 57 (25), 55 (10). Anal. ber. für C₆H₈OS₃ (192,32): C 37,47, H 4,19, S 50,02; gef.: C 37,16, H 4,51, S 49,52.

¹H-NMR-Daten von **11a**: 6,3–6,2 (H–C(7), H–C(8)); 4,34 (dd, *J* = 9,5, 5,0, 1 H–C(2)); 3,96 (dd, *J* = 9,5, 5,6, 1 H–C(2)); 3,75–3,65 (m, H–C(3)); 1,39 (d, *J* = 6,6, CH₃).

Die Umsetzung von 100 mg (0,745 mmol) **9** und 64 mg (1,12 mmol) **2a** in Benzol bei RT. in Gegenwart von BF₃·Et₂O lieferte **10a/11a** 4,5:1.

3.2. 2-Ethyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**10b**). Mit 81 mg (1,12 mmol) **2b**: im Rohprodukt lag neben **10b** wahrscheinlich das 3-Ethyl-Isomere **11b** vor, Verhältnis ca. 40:1 (¹H-NMR). Chromatographie lieferte 116 mg (76%) **10b**. Farbloses Öl. IR: 3065w, 3005m, 2965m, 2940m, 2890w, 1595w, 1525m, 1460m, 1435w, 1385w, 1340w, 1300w, 1165w, 1130w, 1105w, 1090w, 1045w, 1000s (br.), 970s, 900s, 635s. ¹H-NMR: 6,24, 6,19 (AB, *J* = 7,1, CH(7), CH(8)); 4,45–4,35 (m, CH(2)); 3,09 (dd, *J* = 9,8, 4,6, 1 H–C(3)); 2,87 (t, *J* ≈ 10, 1 H–C(3)); 2,0–1,85, 1,85–1,7 (2m, CH₃CH₂); 1,02 (t, *J* = 7,5, CH₃CH₂). ¹³C-NMR: 117,8, 117,4 (2d, C(7), C(8)); 113,1 (s, C(5)); 84,9 (d, C(2)); 38,0 (t, CH₃(3)); 25,9 (t, CH₃CH₂); 10,0 (q, CH₃CH₂). Anal. ber. für C₇H₁₀OS₃ (206,35): C 40,74, H 4,88, S 46,62; gef.: C 41,00, H 4,64, S 46,33.

Je 100 mg (0,745 mmol) **9** und 81 mg (1,12 mmol) **2b** wurden mit ca. 0,8 mmol einer Lewis-Säure unter den in Tab. 3 angegebenen Bedingungen umgesetzt und das gebildete **10b** mittels Chromatographie isoliert.

Tab. 3. Bildung von **10b** bei der Umsetzung von **9** und **2b** mit verschiedenen Lewis-Säuren

Lewis-Säure	Lsgm.	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
Mg(ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	MeCN	Rückfluss, 4 h	76
LiBF ₄	MeCN	Rückfluss, 10 h	48
LiBr	MeCN	Rückfluss, 10 h	0
BF ₃ ·Et ₂ O	CH ₂ Cl ₂	RT., 4 h	71
TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	RT., 4 h	65

3.3. 2-Butyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**10c**). Mit 112 mg (1,12 mmol) **2c**: im Rohprodukt lag neben **10c** wahrscheinlich das 3-Butyl-Isomere **11c** vor, Verhältnis ca. 40:1 (¹H-NMR). Chromatographie lieferte 169 mg (97%) **10c**. Farbloses Öl. IR: 3065w, 3005m, 2960s, 2940s, 2870m, 1595w, 1525m, 1465m, 1435w, 1380w, 1340w, 1160w, 1135w, 1105w, 995s (br.), 900s, 635s. ¹H-NMR: 6,24, 6,19 (AB, *J* = 7,1, CH(7), CH(8)); 4,45–4,35 (m, CH(2)); 3,08 (dd, *J* = 9,8, 4,6, 1 H–C(3)); 2,86 (t, *J* ≈ 10, 1 H–C(3)); 1,95–1,8, 1,8–1,65 (2m, CH₃(CH₂)₂CH₂); 1,5–1,25 (m, CH₃(CH₂)₂CH₂); 0,92 (t, *J* = 7,5, CH₃(CH₂)₂CH₂). ¹³C-NMR: 117,9, 117,4 (2d, C(7), C(8)); 113,1 (s, C(5)); 83,8 (d, C(2)); 38,4 (t, CH₃(3)); 32,6, 27,9, 22,4 (3t, CH₃(CH₂)₃); 13,8 (q, CH₃(CH₂)₃).

3.4. 2-(Chloromethyl)-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**10d**). Mit 102 mg (1,12 mmol) **2d**. Chromatographie lieferte 142 mg (84%) **10d**. Farbloses Öl. IR: 3065w, 3005m, 2960w, 2940w, 2900w, 1595w, 1525m, 1435w, 1365w, 1355w, 1325w, 1305w, 1290w, 1275w, 1185w, 1160w, 1135w, 1105w, 1040m, 1025s, 990s (br.), 955s, 900m, 635s. ¹H-NMR: 6,24, 6,20 (AB, *J* = 7,0, CH(7), CH(8)); 4,75–4,65 (m, CH(2)); 3,85–3,65 (ABd, ClCH₂); 3,28 (dd, *J* = 10,3, 4,9, 1 H–C(3)); 3,13 (dd, *J* = 10,3, 8,9, 1 H–C(3)). ¹³C-NMR: 117,6, 117,4 (2d, C(7), C(8)); 113,8 (s, C(5)); 82,2 (d, C(2)); 42,9, 36,7 (2t, CH₂(3), ClCH₂). Anal. ber. für C₆H₇OS₃ (226,76): C 31,78, H 3,11, Cl 15,63, S 42,42; gef.: C 32,07, H 2,90, Cl 15,46, S 42,03.

3.5. 3-Phenyl-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**11e**). Mit 136 mg (1,12 mmol) **2e**. Chromatographie des komplexen Rohgemischs lieferte 62 mg (33%) **11e**. Hellgelbes Öl. IR: 3065w, 3010w, 3005m, 2930w, 2870w, 1595w, 1525m, 1495m, 1455m, 1440w, 1385w, 1350w, 1330w, 1270w, 1140w, 1085m, 1045m, 1035m, 1020s, 990s, 950m, 905m, 885m, 700s, 635s. ¹H-NMR: 7,5–7,25 (m, 5 arom. H); 6,25, 6,19 (AB, *J* = 7,1, CH(7), CH(8)); 4,76 (t, *J* ≈ 5,5, CH(3)); 4,56 (dd, *J* = 9,8, 5,6, 1 H–C(2)); 4,32 (dd, *J* = 9,8, 6,5, 1 H–C(2)). EI-MS: 254 (6, *M*⁺), 137 (13), 136 (100), 135 (82), 121 (15), 118 (17), 104 (55), 103 (26), 91 (54), 90 (22), 78 (16), 77 (21), 74 (12).

3.6. 2-[(tert-Butyloxy)methyl]-1-oxa-4,6,9-trithiaspiro[4.4]non-7-en (**10f**). Mit 146 mg (1,12 mmol) **2f**. Chromatographie lieferte 125 mg (63,5%) **10f**. Farblose Kristalle. Schmp. 62–64° (Hexan). IR: 3065w, 3005m, 2980s, 2940w, 2880w, 1595w, 1525w, 1470w, 1435w, 1390w, 1365s, 1305w, 1195m, 1160w, 1095s, 1065m, 1010s, 960m, 900m, 880m, 635s. ¹H-NMR: 6,23, 6,19 (AB, *J* = 7,1, CH(7), CH(8)); 4,6–4,5 (m, CH(2)); 3,73 (dd, *J* = 9,3, 4,4,

1 H, CH₂O); 3,52 (*dd*, *J* = 9,2, 7,6, 1 H, CH₂O); 3,22 (*dd*, *J* = 10,1, 4,9, 1 H–C(3)); 3,04 (*dd*, *J* = 10,1, 9,1, 1 H–C(3)); 1,19 (*s*, (CH₃)₃C). ¹³C-NMR: 117,7, 117,3 (*2d*, C(7), C(8)); 113,9 (*s*, C(5)); 82,9 (*d*, C(2)); 73,5 (*s*, (CH₃)₃C); 61,9 (*t*, CH₂O); 37,1 (*t*, CH₂(3)); 27,3 (*s*, (CH₃)₃C). EI-MS: 264 (4, *M*⁺), 146 (13), 119 (14), 90 (34), 73 (25), 57 (100). Anal. ber. für C₁₀H₁₆O₂S₃ (264,43): C 45,42, H 6,10, S 36,38; gef.: C 45,66, H 6,35, S 36,55.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Tromm, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2287.
- [2] M. H. Ansari, M. T. Saeed, M. Ahmad, *J. Chem. Res. (S)* **1990**, 126.
- [3] V. Oremus, H. Heimgartner, *J. Chem. Res. (S)* **1991**, im Druck.
- [4] C. K. Johnson, 'ORTEP II. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [5] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [6] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-86. A Program for Crystal-Structure Solution', in 'Crystallographic Computing 3', Eds. G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.
- [7] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, 'ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least-Squares Program. Report ORNL-TM-305', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1962.
- [8] D. T. Cromer, J. T. Waber, 'International Tables for X-Ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, S. 71–98.
- [9] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [10] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [11] D. T. Cromer, 'International Tables for X-Ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, S. 149–150.
- [12] 'TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0', Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
- [13] V. Oremus, H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [14] E. G. Lewars, in 'Comprehensive Heterocyclic Chemistry', Eds. A. R. Katritzky und C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 7, S. 95ff.
- [15] T. Imai, S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4849.
- [16] Y. Naruta, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1987**, 963.
- [17] F. Lautenschlager, N. V. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3991; C. R. Johnson, A. Nakanishi, N. Nakanishi, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2865; vgl. auch H. Meier, in 'Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl', Ed. D. Klamann, G. Thieme Verlag, Stuttgart, Band E11, S. 1482ff.
- [18] E. Lippmann, D. Reifegerste, E. Kleinpeter, *Z. Chem.* **1977**, *17*, 60.
- [19] D. C. Dittmer, in 'Comprehensive Heterocyclic Chemistry', Eds. A. R. Katritzky und C. W. Rees, Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 7, S. 131ff.
- [20] R. Ketcham, V. P. Shah, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 229.
- [21] P. Wipf, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1153.