

**Table 2:** Pharmacological Results

| Cpd.: % of Inhibition |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4b                    | 0                     | 4m                    | 35.3                  |
| 4c                    | 45.3                  | 4n                    | 0                     |
| 4g                    | 24.0                  | 4v                    | 11.2                  |
| 4h                    | 41.2                  | 4w                    | 47.6                  |

- 4 Ph. D. Thesis, S. B. Havanur, Karnatak University, Dharwad (India) 1979.
- 5 Thien Hsien-Ju et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 3304 (1973).
- 6 C. V. Greco, J. Tobias and L. B. Kier, J. Heterocycl. Chem. 4, 160 (1967).
- 7 C. A. Winter, E. A. Risley and G. W. Nuss, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 111, 544 (1962).

[Ph 184]

Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 688–696 (1980)

## Reaktionen $\alpha,\beta$ -ungesättigter $\gamma$ -Oxosulfone mit Nucleophilen

Paul Messinger\* und Harald Greve

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg, Laufgraben 28, 2000 Hamburg 13  
Eingegangen am 3. Oktober 1979

Durch Bromierung von  $\gamma$ -Oxosulfonen **1** und anschließende Dehydrohalogenierung werden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Oxosulfone **3** hergestellt. Mit prim. und sek. Aminen reagieren die  $\gamma$ -Oxosulfone **3** zu Enaminoketonen **7**; mit Sulfinsäuren **9** tritt Anlagerung zu  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfonen **10** ein, und mit Thiolen **11** erhält man  $\gamma$ -Oxo-mercapto-sulfone **12** oder Thioacetale **14**.

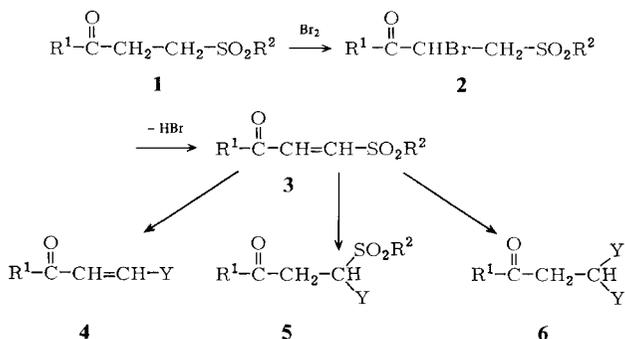
### Reactions of $\alpha,\beta$ -Unsaturated $\gamma$ -Oxosulfones with Nucleophiles

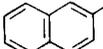
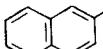
Bromination of the  $\gamma$ -oxosulfones **1** and subsequent dehydrohalogenation leads to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -oxosulfones **3**. These products react with primary and secondary amines to yield the enaminoketones **7**.  $\gamma$ -Oxobissulfones **10** are formed from **3** by addition of the sulfinic acids **9**. Thioles **11** react with **3** to give the  $\gamma$ -oxomercaptosulfones **12** or the thioacetals **14**.

Einige  $\gamma$ -Oxosulfone besitzen antimikrobielle Eigenschaften<sup>1)</sup>. Ihr Wirkungsmechanismus beruht wahrscheinlich auf einer Reaktion mit nucleophilen Gruppen lebenswichtiger Stoffe in den Mikroorganismen, z. B. Mercaptogruppen von Enzymen; dadurch wird deren Funktion blockiert. Diese Annahme stützt sich unter anderem auf Untersuchungen, in

denen wir zeigen konnten, daß  $\gamma$ -Oxosulfone bereits unter sehr milden Bedingungen mit Nucleophilen HY reagieren können, wobei Sulfinsäure abgespalten wird<sup>2)</sup>.

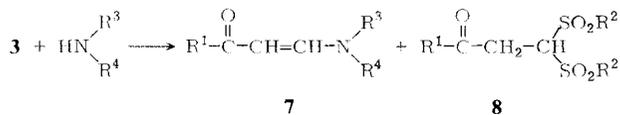
Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten interessierten uns jetzt auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Oxosulfone **3**. Ihre Darstellung erfolgt durch Bromierung von  $\gamma$ -Oxosulfonen **1** zu  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -oxosulfonen **2** und anschließende Dehydrohalogenierung<sup>3)</sup>. Bei den Verbindungen **3** sind mehrere Reaktionen mit Nucleophilen HY denkbar: die Entstehung von **4** durch Austausch des Sulfonylrestes gegen Y, die Anlagerung von HY an die aktivierte Doppelbindung zu **5** und die Kombination dieser beiden Reaktionen, wobei sich **6** bildet.



1, 2, 3	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a <sup>4)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
c		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
f	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
g	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

Reaktionen von **3** mit Aminen sind unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Wir konnten feststellen, daß hierbei ein Austausch des Sulfonylrestes stattfindet. Mit überschüssigen Mengen eines prim. oder sek. aliphatischenamins erhält man in befriedigenden Ausbeuten die Enaminoketone **7**. Durch Verwendung von Anilin oder nur äquimolaren Mengen eines aliphatischenamins sinken die Ausbeuten, und man isoliert

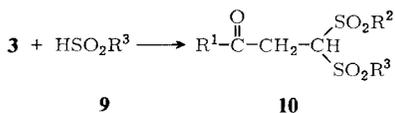
zusätzlich  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfone **8**. Sie entstehen offenbar dann, wenn die Basizität oder die Konzentration des Amins nicht ausreichen, um die bei der Bildung von **7** frei werdende Sulfinsäure als Salz zu binden.

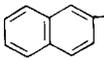
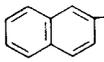
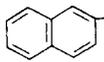


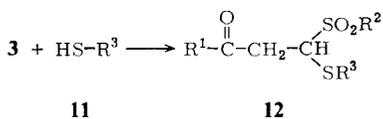
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup> R <sup>4</sup>
3a, 7a, 8a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -
3c, 7b, 8b		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3e, 7c		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
3f, 7d	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -

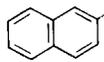
Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Darstellung von  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfonen auch aus Sulfinsäure **9** und **3** zu versuchen. *Kohler* und *Barrett*<sup>5)</sup> haben berichtet, daß Acetylenketon nur ein mol Sulfinsäure anlagert. Auch mit überschüssigen Mengen kam unter den von ihnen gewählten Bedingungen die Reaktion stets auf der Stufe des ungesättigten Sulfons zum Stillstand. Uns gelang es nun, durch Katalyse mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid ein weiteres mol Sulfinsäure an **3** anzulagern. Hierbei ist die Entstehung von zwei Isomeren denkbar, je nachdem an welchem der olefinischen C-Atome die Anlagerung erfolgt. Wir haben die Konstitution auf einfache Weise klären können: Durch Anlagerung von n-Propansulfinsäure (**9b**) an die ungesättigten  $\gamma$ -Oxosulfone **3d** und **3f** mit p-Toluolsulfonylrest erhielten wir die gleichen Bis-sulfonyl-Verbindungen **10d** und **10f**, wie durch Reaktion von p-Toluolsulfinsäure (**9a**) mit den ungesättigten  $\gamma$ -Oxosulfonen **3e** und **3g** mit n-Propansulfonylrest. Dies beweist, daß beide Sulfonylreste am selben C-Atom sitzen, daß also  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfone **10** entstanden sind.

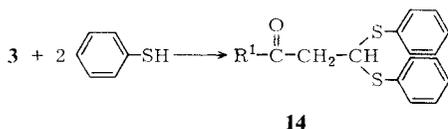
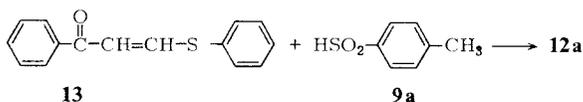
Die Reaktion von Thiolen **11** mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Oxosulfonen **3** verläuft in unterschiedlicher Weise: Mit äquimolaren Mengen erfolgt unter Basenkatalyse Anlagerung an die aktivierte Doppelbindung von **3**, wodurch die bisher unbekanntenen  $\gamma$ -Oxo-mercaptosulfone **12** entstehen. Zur Sicherung der Konstitution wurde **12a** auch durch Addition von p-Toluolsulfinsäure (**9a**) an 1-Phenyl-3-phenylmercaptopropen-(2)-on-(1) (**13**) dargestellt. Die Verbindungen **12** erhält man auch mit einem Überschuß an Thiol, wenn **3** einen aliphatischen Sulfonylrest besitzt. Ist dagegen der Sulfonylrest aromatisch, so tritt außer der Anlagerung an die Doppelbindung zusätzlich ein Austausch gegen ein Thiolat-Anion ein, so daß Thioacetale **14** erhalten werden.

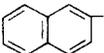


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
3a, 9a, 10a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3a, 9b, 10b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3b, 9a, 10c		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3c, 9a, 10d		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3d, 9b, 10e		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3e, 9a, 10e		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3e, 9b, 10f		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3f, 9b, 10g	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3g, 9a, 10g	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

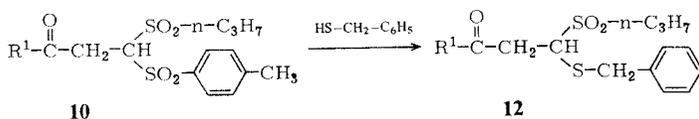


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
3a, 11a, 12a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3b, 11b, 12b		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
3c, 11b, 12c		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
3e, 11a, 12d		n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
3a, 14a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
3d, 14b		p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Die leichtere Eliminierbarkeit aromatischer Sulfonylreste läßt sich besonders gut an den „gemischten“  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfonen **10b** und **10c** zeigen. Wir erhielten nämlich mit Benzylmercaptan in Gegenwart von Triethylamin stets einen Austausch des aromatischen Sulfonylrestes gegen das Mercaptid-Anion, so daß die Verbindungen **12e** und **12b** entstanden:



	R <sup>1</sup>
<b>10b, 12e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>10c, 12b</b>	

Trotz der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten mit Nucleophilen besitzen die Verbindungen **3** gegenüber den Pilzen *Microsporon gypseum*, *Candida albicans* und *Scopulariopsis brevicaulis* keine nennenswerte Hemmwirkung. Dies läßt sich damit erklären, daß **3** im Vergleich zu entsprechenden gesättigten  $\gamma$ -Oxosulfonen mit Nucleophilen nur unter forcierten Bedingungen reagieren.

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Methode zur Darstellung von $\beta$ -Brom- $\gamma$ -oxosulfonen 2

20 mmol des  $\gamma$ -Oxosulfons **1** werden in 100 ml Chloroform gelöst, mit 2 Tropfen 48proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren läßt man entsprechend dem Verbrauch 3.2 g (20 mmol) Brom zutropfen, entfernt nach Abkühlen das Lösungsmittel und kristallisiert um. Weitere Einzelheiten vgl. Tab. 1.

**Tab. 1:** Dargestellte  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -oxosulfone 2

Nr.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. ° (krist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Gef.	Br	S
<b>2b</b>	5.5 g (85 %)	68–71 (Ethanol)	$C_{10}H_{13}BrO_3S_2$ (325.3)	24.6	19.7	
				24.5	19.6	
<b>2c</b>	6.0 g (84 %)	112 (Ethanol)	$C_{14}H_{13}BrO_4S$ (357.2)	22.4	9.0	
				22.6	9.0	
<b>2d</b>	7.1 g (85 %)	117–119 (Ethanol)	$C_{20}H_{17}BrO_3S$ (413.3)	19.2	7.7	
				18.9	7.8	
<b>2e</b>	6.1 g (82 %)	84–86 (EtOH/PE <sup>a</sup> )	$C_{16}H_{17}BrO_3S$ (369.3)	21.6	8.7	
				21.4	8.7	
<b>2f</b>	7.0 g (87 %)	130–131 (Ethanol)	$C_{16}H_{14}BrClO_3S$ (401.7) <sup>b</sup>	19.9	8.0	
				19.5	7.9	
<b>2g</b>	6.1 g (87 %)	104–105 (Ethanol)	$C_{12}H_{14}BrClO_3S$ (353.7) <sup>c</sup>	22.6	9.1	
				22.7	9.1	

a) PE = Petrolether; b) Cl Ber. 8.8 Gef. 8.7; c) Cl Ber. 10.0 Gef. 10.1.

### Allgemeine Methode zur Darstellung von $\alpha,\beta$ -ungesättigten $\gamma$ -Oxosulfonen 3

Eine Lösung von 10 mmol  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -oxosulfon **2** in 250 ml Ethanol wird auf ca. 50° erwärmt, mit einer konz. methanolischen Lösung von 1.06 g (10.8 mmol) Kaliumacetat versetzt. Nach 3 h Stehen wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Einzelheiten vgl. Tab. 2.

#### 3-Benzylamino-1-(2-naphthyl)-propen-(2)-on-(1) (**7c**)

Eine Lösung aus 2.9 g (10 mmol) 1-(2-Naphthyl)-3-propansulfonyl-propen-(2)-on-(1) (**3e**) und 2.15 g (20 mmol) Benzylamin in 40 ml THF wird 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen wird der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus wenig Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (70 %); Schmp. 77–78°.  $C_{20}H_{17}NO$  (287.4) Ber. N 4.9 Gef. N 4.7.

**Tab. 2:** Dargestellte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Oxosulfone **3**

Nr.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. °	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Gef.	Cl	S
<b>3b</b>	1.9 g (76 %)	70–71	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (244.3)			26.3
						26.2
<b>3c</b>	2.2 g (81 %)	148–150	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S (276.3)			11.6
						11.7
<b>3d</b>	2.8 g (83 %)	139–141	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S (336.4)			9.5
						9.6
<b>3e</b>	2.3 g (80 %)	91–92	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S (288.4)			11.1
						11.2
<b>3f</b>	2.4 g (74 %)	110–111	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub> S (320.8)		11.1	10.0
					11.1	10.4
<b>3g</b>	2.2 g (80 %)	92–94	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub> S (272.8)		13.0	11.8
					12.7	11.8

*1-p-Chlorphenyl-3-piperidino-propen-(2)-on-(1) (7d)*

3.21 g (10 mmol) 1-p-Chlorphenyl-3-p-toluolsulfonyl-propen-(2)-on-(1) (**3f**), 1.7 g (20 mmol) Piperidin und 5 Tropfen einer 35proz. methanolischen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxid (= Triton B-Lösung) werden in 30 ml THF 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen wird der Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.64 g (66 %); Schmp. 128–130°. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClNO (249.7) Ber. Cl 14.2 N 5.6 Gef. Cl 14.4 N 5.9.

*1-Phenyl-3-piperidino-propen-(2)-on-(1) (7a)*

Die Darstellung erfolgt analog **7d** aus 2.86 g (10 mmol) 1-Phenyl-3-p-toluolsulfonyl-propen-(2)-on-(1) (**3a**) und 1.7 g (20 mmol) Piperidin unter Zusatz von 5 Tropfen Triton B-Lösung. Ausb. 1.2 g (56 %); Schmp. 88–91° (Lit.<sup>6</sup>) Schmp. 86–89°. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO (215.3) Ber. N 6.5 Gef. N 6.5. Mit äquimolarer anstelle der doppelten Menge Piperidin erhält man unter sonst gleichen Bedingungen neben 0.4 g **7a** zusätzlich 0.5 g 1-Phenyl-3,3-bis-p-toluolsulfonyl-propanon-(1) (**8a**). Zur Isolierung wird der vom Lösungsmittel befreite Reaktionsrückstand in heißem THF/Ethanol gelöst; beim Abkühlen kristallisiert daraus **8a**. Es ist mit der durch Anlagerung von p-Toluolsulfonsäure an **3a** erhaltenen Verbindung **10a** identisch. **7a** gewinnt man durch Einengen der Mutterlauge.

*3-Anilino-1-(2-furyl)-propen-(2)-on-(1) (7b)*

2.7 g (10 mmol) 1-(2-Furyl)-3-p-toluolsulfonyl-propen-(2)-on-(1) (**3c**) und 1.85 g (20 mmol) Anilin werden in 30 ml THF gelöst und 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen wird der feste Rückstand mit Wasser gewaschen und mit warmem Ethanol extrahiert. Durch Einengen des alkoholischen Extrakts und Umkristallisation aus Ethanol erhält man **7b**. Ausb. 1.0 g (47 %); Schmp. 125–128°. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (213.2) Ber. N 6.6 Gef. N 6.6.

Zur Gewinnung von 1-(2-Furyl)-3,3-bis-p-toluolsulfonyl-propanon-(1) (**8b**) wird der unlösliche Anteil der alkoholischen Extraktion aus THF/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.3 g. **8b** ist mit der durch Anlagerung von p-Toluolsulfinsäure an **3c** erhaltenen Verbindung **10d** identisch.

#### Allgemeine Methode zur Darstellung der $\gamma$ -Oxo-bis-sulfone **10**

Eine Lösung von 10 mmol  $\alpha,\beta$ -ungesättigtem  $\gamma$ -Oxosulfon **3** und 10 mmol Sulfinsäure **9** in 20 ml THF wird mit 3 Tropfen Triton B-Lösung versetzt und ca. 3 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Weitere Einzelheiten vgl. Tab. 3.

**Tab. 3:** Dargestellte  $\gamma$ -Oxo-bis-sulfone **10**

Nr.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. ° (krist. aus)	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Cl	S
<b>10a</b>	1.5 g (34 %)	199–201 (THF/EtOH)	$C_{23}H_{22}O_5S_2$ (442.6)		14.5
					14.5
<b>10b</b>	1.3 g (33 %)	164–166 (Ethanol)	$C_{19}H_{22}O_5S_2$ (394.5)		16.3
					16.3
<b>10c</b>	0.5 g (13 %)	165–167 (Ethanol)	$C_{17}H_{20}O_5S_3$ (400.5)		24.0
					24.2
<b>10d</b>	0.6 g (14 %)	185–187 (THF/EtOH)	$C_{21}H_{20}O_6S_2$ (432.5)		14.8
					15.0
<b>10e</b>	a)	147–148 (Ethanol)	$C_{23}H_{24}O_5S_2$ (444.6)		14.4
					14.4
<b>10f</b>	0.4 g (10 %)	124–126 (Ethanol)	$C_{19}H_{24}O_5S_2$ (396.5)		16.2
					16.3
<b>10g</b>	b)	176–177 (THF/EtOH)	$C_{19}H_{21}ClO_5S_2$ (429.0)	8.3	15.0
				8.5	15.0

a) aus **3d** und **9b**: Ausb. 0.5 g (11 %); aus **3e** und **9a**: Ausb. 1.0 g (22 %).

b) aus **3f** und **9b**: Ausb. 2.1 g (49 %); aus **3g** und **9a**: Ausb. 1.5 g (35 %)

#### 3-Benzylmercapto-1-(2-furyl)-3-p-toluolsulfonyl-propan-1-on (**12c**)

Eine Lösung aus 1.38 g (5 mmol) **3c**, 0.62 g (5 mmol) Benzylmercaptan und 0.5 g (5 mmol) Triethylamin in 20 ml THF wird 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (20 %); Schmp. 82–84°.  $C_{21}H_{20}O_4S_2$  (400.5) Ber. S 16.0 Gef. S 15.7.

#### 1-(2-Naphthyl)-3-phenylmercapto-3-propansulfonyl-propan-1-on (**12d**)

Die Darstellung erfolgt analog **12c** aus 1.44 g (5 mmol) **3e**, 1.1 g (10 mmol) Thiophenol und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.3 g (15 %); Schmp. 135–137° (Ethanol).  $C_{22}H_{22}O_3S_2$  (398.5) Ber. S 16.1 Gef. S 16.2.

*3-Benzylmercapto-3-propansulfonyl-1-(2-thienyl)-propan-1-on (12b)*

a) Analog **12c** aus 1.22 g (5 mmol) **3b**, 0.62 g (5 mmol) Benzylmercaptan und 0.5 g (5 mmol) Triethylamin. Ausb. 0.75 g (41 %); Schmp. 98–100° (Ethanol). C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (368.5) Ber. S 26.1 Gef. S 26.2.

b) Eine Lösung aus 0.44 g (1.1 mmol) **10c**, 0.14 g (1.1 mmol) Benzylmercaptan und 0.22 g (2.2 mmol) Triethylamin in 10 ml THF wird 2 h zum Sieden erhitzt. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (38 %). Nach Schmp. und IR-Spektrum ist die Verbindung identisch mit dem nach Methode a) erhaltenen Produkt.

*1-Phenyl-3-phenylmercapto-3-p-toluolsulfonyl-propan-1-on (12a)*

a) Analog **12c** aus 2.86 g (10 mmol) **3a**, 1.1 g (10 mmol) Thiophenol und 1.0 g (10 mmol) Triethylamin. Ausb. 1.6 g (40 %); Schmp. 134–136° (Ethanol). C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (396.5) Ber. S 16.2 Gef. S 16.3.

b) 0.48 g (2 mmol) **13** und 0.31 g (2 mmol) p-Toluol-sulfinsäure (**9a**) werden in 10 ml THF gelöst, mit 2 Tropfen Triton B-Lösung versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (38 %). Die Verbindung ist nach Schmp. und IR-Spektrum mit dem nach Methode a) erhaltenen Produkt identisch.

*3-Benzylmercapto-1-phenyl-3-p-toluolsulfonyl-propan-1-on (12e)*

Analog **12b**, Methode b, aus 0.79 g (2 mmol) **10b**, 0.25 g (2 mmol) Benzylmercaptan und 0.4 g (4 mmol) Triethylamin in 15 ml THF. Ausb. 0.4 g (56 %); Schmp. 126–128° (Ethanol). C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (362.5) Ber. S 17.7 Gef. S 17.6.

**Literatur**

- 1 unveröffentlichte Versuche
- 2 P. Messinger, *Pharmazie* 29, 172 (1974).
- 3 E. P. Kohler und R. G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1448 (1935) und 58, 1518 (1936).
- 4 H. Kloosterziel und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 368 (1952).
- 5 E. P. Kohler und G. R. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 747 (1924).
- 6 A. Nesmeyanov und M. Rybinskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 120, 793 (1958); *C. A.* 52, 20172 f (1958).

[Ph 185]