Tetrahedron Letters,Vol.23,No.1,pp 47-50,1982 0040-4039/82/010047-04$03.00/0
Printed in Great Britain ©1982 Pergamon Press Ltd.

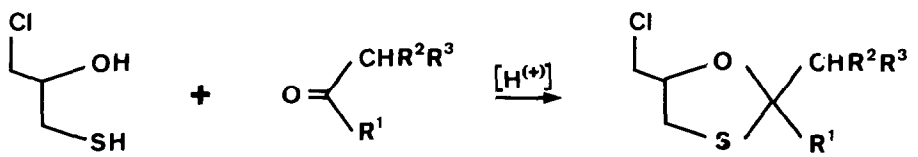
CARBOXONIUM-IONEN-REAKTIONEN V.[1]

SYNTHESE VON 1,3-OXATHIOLEN UND DEREN FRAGMENTIERUNG ZU β-THIA-γ,δ-ENONEN

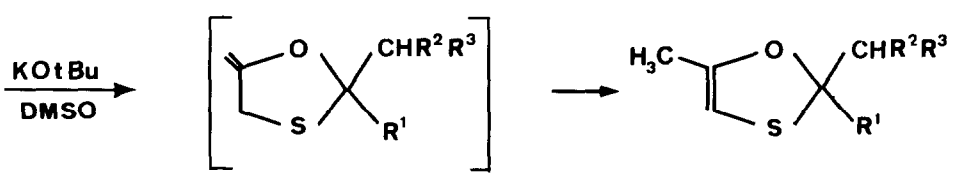
Jochen Mattay und Hans-Dieter Scharf*
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1,
D-5100 Aachen, West-Germany

Summary: 1,3-Oxathioles 5 are formed in high yields upon treatment of 5-chloromethyl-1,3-oxathiolanes 3 with potassium t-butoxide in dimethyl sulfoxide at room temperature. The protoncatalyzed fragmentation of 5 leads in good yields to the new β-thia-γ,δ-enones 6.

Einführung: In Fortsetzung unserer Arbeiten über die Synthese von Furanen [2] bei der 1,3-Dioxole bzw. β-Oxa-γ,δ-enone [1] Schlüsselstellungen einnehmen, untersuchen wir auch heteroanaloge Systeme vom Typ der 1,3-Oxathiole. Eine generelle Darstellungsmethode, die beliebig substituierte 1,3-Oxathiole 5 in guten Ausbeuten liefert, ist bisher nicht bekannt. Lediglich bei der Reaktion von Monothiobenzilen mit Diazolalkanen wurden eine Reihe von tetraarylsubstituierten 1,3-Oxathiolen synthetisiert [3], während sich die übrigen beschriebenen Synthesen auf spezielle arylsubstituierte Verbindungen beschränken [4-6]. Im folgenden berichten wir über eine neue allgemeinere Methode zur Synthese von 1,3-Oxathiolen 5 und deren Fragmentierung zu β-Thia-γ,δ-enonen 6.



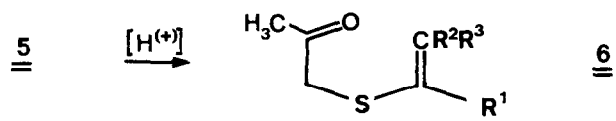
1 2 3 (1)



4 5

Synthese der 1,3-Oxathiole 5: Aus 3-Chlor-2-hydroxy-propylmercaptan 1 [7,8] erhält man durch Acetalisierung [9] mit den entsprechenden Carbonylverbindungen 2 die 1,3-Oxathiolane 3 in 68 - 97 % Ausbeute (s. Tab.). Mittels Kalium-tert. butylat in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur entstehen in ebenfalls hohen Ausbeuten (70 - 93 %) aus 3 die 1,3-Oxathiole 5 durch HCl-Eliminierung und anschließende basenkatalysierte Isomerisierung [10] in einer Eintopfreaktion (s. Tab.). Nur bei der Eliminierung mit Kaliumhydroxid in Glykol konnten die 5-Methylen-1,3-oxathiolane 4 im Gemisch mit 5 isoliert werden [11]. Mit Kalium-tert.butylat in DMSO isomerisiert 4 äußerst leicht zu 5.

Synthese der β-Thia-γ,δ-enone 6 : Unter der Wirkung von Säurekatalysatoren fragmentieren die 1,3-Oxathiole 5 zu den β-Thia-γ,δ-enonen 6 bereits bei Temperaturen > 50 °C.



(2)

In allen hier untersuchten Fällen erwiesen sich schwach saure Ionenaustauscher wie Lewatit CNP 80 [12] (aktive Gruppe COOH) als optimale Katalysatoren (Ausbeuten 50 - 85 %, s. Tab.), zumal sie den Vorteil der leichten Abtrennbarkeit haben. Mit zunehmender Substitution der Thiovinylethergruppe steigen die Ausbeuten, wobei ähnlich wie bei den O-Analoga [1] Derivate cyclischer Ketone (z.B. 6d) die besten Ergebnisse zeigen.

Strukturen von 3 - 6: Die für 3 - 6 typischen spektroskopischen Daten bestätigen die hier angegebenen Strukturen.

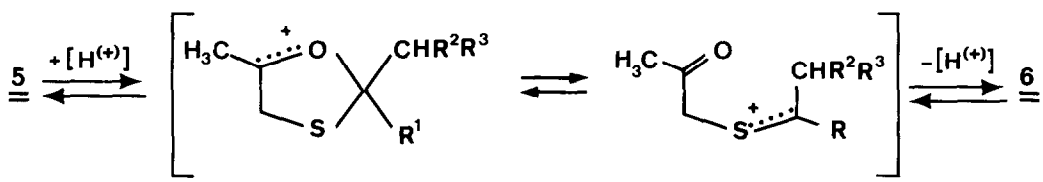
3: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ≈2.8-3.4 (CH_2S), 3.5-3.7 (CH_2Cl), 4.2-4.7 (CHO), 5.1-5.5 (OCHAlkylS), 6.1-6.2 ppm (OCHArylS).-^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ≈90-100 (OCR_2S), 81-82 (CHO), 44 (CH_2Cl) und 36 ppm (CH_2S).

4: IR (kap): $\tilde{\nu}$≈3100 (=C-H) und 1660 cm^{-1} (C=C).-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ≈3.7-3.8 (CH_2S), 4.0-4.1 (Z=C-H) und 4.4-4.5 ppm (E=C-H).

5: IR (kap.): $\tilde{\nu}$≈3100 (=C-H) und 1640-1650 cm^{-1} (C=C).-^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ≈1.8 ($=C-CH_3$), 5.0-5.1 (=CH), 6.0 (OCHAlkylS) und 6.8 ppm (OCHArylS).-^{13}C-NMR (C_6D_6) [13]: δ≈145-147 (=C-O), 100 (OCR_2S), 96 (OCHRS), 91-92 (=CH-S) und 14-15 ppm (Allyl-CH_3).

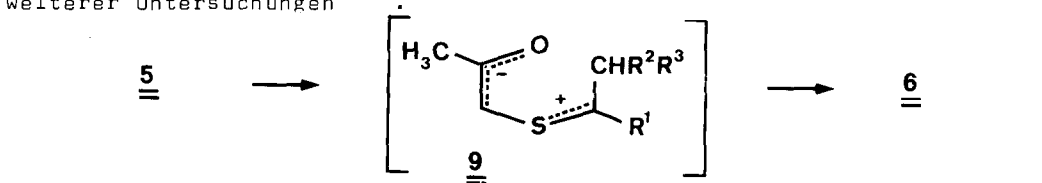
6: IR (kap.) $\tilde{\nu}$≈3050-3080 (=C-H), 1700-1705 (C=O) und 1580-1605 cm^{-1} (C=C).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ≈1.8-2.0 (=C-CH_3), 2.2-2.3 (OC-CH_3), 3.3-3.5 (CH_2-S), 4.7-5.5 (O-C=CH) und 6.0-6.5 ppm (O-CH=).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ≈202 (C=O), 130-140 (S-C=) 108-113 (=CH_2), 42 (CH_2S) und 27 ppm (Acetyl-CH_3).

Zum Bildungsmechanismus von 6 aus 5: Homogene (z.B. Adipinsäure) wie auch heterogene Katalysatoren (Lewatit CNP 80; SC 104 H, aktive Gruppe SO_3H) katalysieren die Fragmentierung von 5 zu 6. So führt bereits mehrstündiges Rühren von 5d mit dem Ionenaustauscher SC 104 H bei Raumtemperatur zum vollständigen Umsatz. In Analogie zur Bildung von β-Oxa-γ,δ-enonen aus 4-Methylen-1,3-dioxolanen[2] ist deshalb folgender Reaktionsmechanismus wahrscheinlich.[14]



7 8 (3)

Ob diese Umlagerung auch bei hohen Temperaturen unter neutralen Bedingungen über Ylid-Zwischenstufen[6b] der Struktur 9 verlaufen kann, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen[15].



9 (4)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1) IV. Mitteil.: J. Mattay, W. Thünker und H.-D. Scharf, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1105.

2) H.-D. Scharf und E. Wolters, Chem. Ber. 111, 639 (1978).

3) C. Bak und K. Praefcke, (a) Chem. Ber. 112, 2744 (1979); (b) J. Heterocycl. Chem. 17, 1655 (1980).

4) S. Mataka, S. Ishi-i und M. Tashiro, J. Org. Chem. 43, 3730 (1978).

5) U. Jacobsson Kempe, T. Kempe und T. Norin, J. Chem. Soc. Perkin Trans.I 1978, 1547.

6) K. Oka, A. Dobaski und S. Hara, (a) Tetrahedron Lett. 1980, 3579; (b) J.Am.Chem.Soc. 103, 2757 (1981).

7) 1 wurde wie von B. Sjöberg (Lit.8) beschrieben in 80 % Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin) synthetisiert (Ausbeute nach Lit. 8: 54 %). Die Struktur von 1 wurde erstmals aufgrund von ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren bewiesen: ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=1.60 (t,J=7Hz; 1 H, SH), 2.77 (dd, J≈7Hz; 2H, CH_2S),3.4 (s; 1H,OH), 3.70 (d; 2H, CH_2Cl) und 3.60-4.15 ppm (m, 1H, CHO).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=28.29 (CH_2SH), 47.31 (CH_2Cl) und 71.97 ppm (CHO).

8) B. Sjöberg, Chem. Ber. 74, 64 (1941).

9) G.E. Wilson, M.G. Huang und W.W. Schloman , J. Org. Chem. 33, 2133 (1968).

10) A.J. Hubert und H. Reimlinger, Synthesis 1969, 97.

11) 4 kann auch aus 3 analog zur Synthese der 4-Methylen-1,3-dioxolane mittels KOH in Glykol (Lit.1) in ca. 70 % Ausbeute hergestellt werden. Als optimal erwiesen sich dabei eine Reaktionstemperatur von 140 °C und eine Reaktionsdauer von wenigen Minuten.

12) Wir danken der Fa. Bayer AG. Leverkusen, für die zur Verfügung gestellten Ionenaustauscher.

13) Aufgrund der längeren Meßzeit konnten die ^{13}C-NMR-Spektren nicht in $CDCl_3$ aufgenommen werden, da die in $CDCl_3$ stets vorhandenen Säurespuren die Fragmentierung von 5 zu 6 katalysieren. In C_6D_6 war 5 unter den Meßbedingungen stabil (vergl. Diskussion des Bildungsmechanismus).

14) Wie in Schema (3) angedeutet, ist eine H^+-katalysierte Recyclisierung von 6 zu 5 möglich, wenn auch unter den Synthesebedingungen von untergeordneter Bedeutung.

15) 5 isomerisiert in siedendem Toluol nur in Gegenwart von H^+-Katalysatoren zu 6. Bei sorgfältigem Ausschluß von H^+ ist 5 unter diesen Bedingungen stabil.

TABELLE: Ausbeuten [a] und Siedepunkte [b] von 3, 5 und 6

Nr.	R^1	R^2	R^3	3		5		6	
				Ausb.	Sdp.	Ausb.	Sdp.	Ausb.	Sdp.
a	H	H	H	75	64/8	73	72/93	50	~75/ 8
b	CH_3	H	H	86	76/10	82	64/55	83	102/52
c	CH_3	CH_3	CH_3	83	100/14	79	52/10	69	83/9
d	$-(CH_2)_3-$		H	97	119/13	93	76/13	85	104/9
e	H	CHR^2R^3 =	Ph	81	117/0.5	70	61/0.1	-	-

(a) Ausbeute in %. (b) Sdp. in °C/Torr. (c) Die Reaktionstemperatur der mit 20 % CNP 80 katalysierten Fragmentierung von 5 betrug i.a. 100 °C; bei 5d genügten bereits 50 °C für einen Umsatz von 0.1 Mol/Std.

(Received in Germany 8 October 1981)