

ZUR UMSETZUNG VON TRIMETHYLSILYL-METHYLEN-DIMETHYLSULFURAN MIT CARBONYLVERBINDUNGEN

(REAKTIONEN MIT ORGANOSILIZIUMVERBINDUNGEN, 1. MITT.)

CLEMENS FLEISCHMANN und ERICH ZBIRAL*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Österreich A-1090, Währingerstrasse 38

(Received in Germany 3 May 1977; Received in the UK for publication 23 July 1977)

Zusammenfassung—Trimethylsilylmethylen-dimethylsulfuran (1) (hergestellt aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2 + 1$ Äquivalent $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$) setzt sich mit Carbonylverbindungen $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{CHCOCH}_2\text{R}^3$ 2 primär nach dem Muster der Peterson-Olefinierung zu einem nicht isolierbaren Vinylsulfonium-trimethylsilanolat B bzw. dessen Rekombinationsprodukt A um. Von hier aus eröffnen sich je nach Reaktionsbedingungen und der Natur der Reste R^1 , R^2 und R^3 fünf Reaktionswege zu den Verbindungstypen 3-7. Relativ häufig werden nach Abspaltung von Trimethylsilanol über ein allylsubstituiertes Methylensulfuran hinweg im Zuge einer 2,3-sigmatropen Umlagerung 2,3,3-Trialkyl-5-thiahex-1-ene 3 $[\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)=\text{CH}_2]$ gebildet. Gegebenenfalls lässt sich dieser Reaktionsweg durch Einsatz von 2 Äquivalenten $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ sperren. Dann kommt es offensichtlich unter Entmethylierung durch das zweite Mol Base in untergeordnetem Masse zur Bildung der E,Z-Vinylsulfide 4 $[\text{CH}_2\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$ bzw. von der Vorstufe A aus zur Bildung der Methylthiomethyl-dialkylcarbinole 5 $[\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$. Auch die wohl nur als Einzelfall beobachtete Bildung des 2,2,5,7-Tetramethyl-5-hydroxy-3-oxaoktans (7a) bei Anwendung von fünf Äquivalenten $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ist letztlich als ein Entalkylierungsprozess zu interpretieren. Zu den häufig registrierten Reaktionsprodukten hingegen sind die Oxirane

von Typ 6 $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$ zu zählen. Vergleichende Betrachtungen zur Oxiranbildung mittels Dimethylsulfoniummethylid und Dimethylsulfoxoniummethylid werden angestellt.

Abstract—The first step in the reaction of trimethylsilylmethylene-dimethylsulfurane 1 (prepared from $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$ with 1 equivalent $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$) with carbonyl compounds $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{CHCOCH}_2\text{R}^3$ 2 leads in a Peterson-like way to the non-isolable vinylsulfoniumdimethylsilanolate-intermediate B or its recombined product A. Depending on the reaction conditions and the nature of the substituents R^1 , R^2 and R^3 there exist five different pathways to the end products 3-7. Frequently one can find an elimination of trimethylsilanol followed by a 2,3-sigmatropic rearrangement of an allyl-substituted methylene-sulfurane-intermediate to the 2,3,3-trialkyl-5-thiahex-1-enes 3 $[\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)=\text{CH}_2]$. Sometimes this formation of 3 is suppressed by means of two equivalents of $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$. In this case demethylation of the assumed precursor B arises yielding the E,Z-vinylsulfides 4 $[\text{CH}_2\text{SCH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$, whereas the formation of the methylthiomethyl-dialkylcarbinols 5 $[\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$ can be explained by the demethylation of the precursor A. Treatment with five equivalents of $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ yields in one case the 2,2,5,7-tetramethyl-5-hydroxy-3-oxaoktane (7a) as

a consequence of a extrusion of dimethylsulfide. Frequently also epoxides of type 6 $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^3)(\text{CHR}^1\text{R}^2)]$ can be isolated. Their formation is compared with the well-known preparation of epoxides by the dimethylsulfonium-methylide on the one and dimethylsulfoxoniummethylide on the other side.

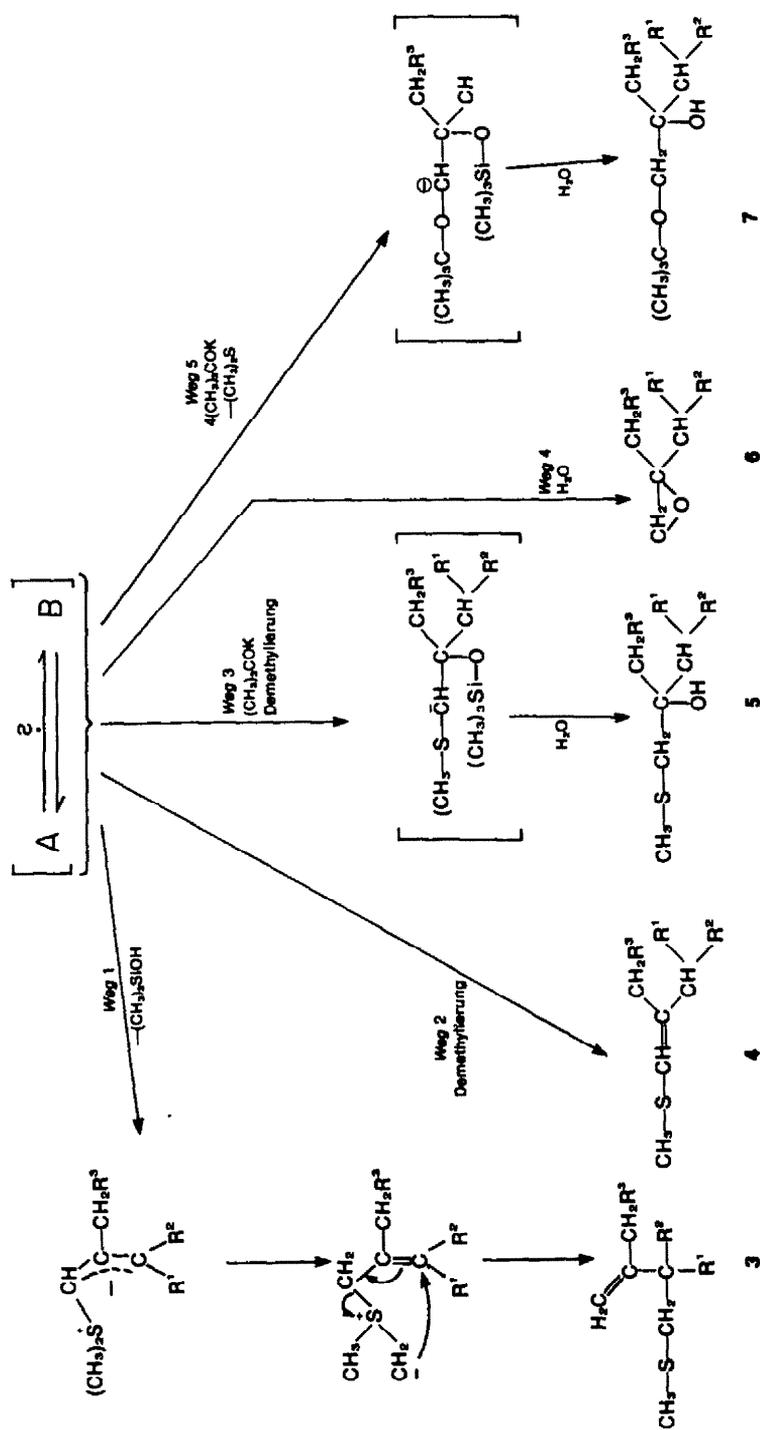
Schwefelylide unterscheiden sich in ihrer Reaktivität gegenüber Ketonen und Aldehyden von P-Yliden bekanntlich dadurch, dass erstere Oxirane¹ ergeben, während mit letzteren die Wittig'sche Olefinierungsreaktion zustande kommt. Diese Tatsache veranlasste uns, das im Titel angeführte, mit einer Trimethylsilylgruppe besetzte Methylensulfuran,² das sich zudem durch eine weitaus grössere Stabilität^{3,4} im Vergleich zum Dimethylmethylensulfuran^{3,4} auszeichnet, für eine etwaige Synthese von Oxiranen mit einem Trimethylsilylsubstituenten heranzuziehen; solchen Verbindungen wird bekanntlich schon seit einiger Zeit grössere Aufmerksamkeit im Hinblick auf die Erschliessung mancher interessanter Folgestrukturen geschenkt.^{4a-d}

Wir konnten jedoch feststellen, dass in einem Alter-

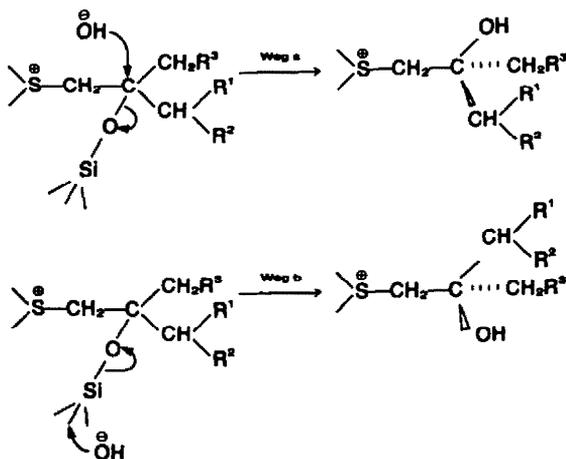
nativgeschehen zu der konzipierten, zum Oxirantyp führenden 1,3-Elimination die Trimethylsilylgruppe zum Betainsauerstoff unter der sehr wahrscheinlichen Bildung der Zwischenstufe A wandert (Schema 1).

Triebkraft hierfür ist, wie für viele andere $\text{Si} \rightarrow \text{O}$ Wanderungen^{5a,b} zweifellos die hohe Bindungsenergie der Si-O-Valenz.^{5c} Im vorliegenden Fall handelt es sich offensichtlich um den wesentlichen Teilschritt der methodisch bedeutsamen Peterson-Olefinierungsreaktion,^{6a-f} bei der jedoch als Folge der dort eingehaltenen Randbedingungen am Ende des Prozesses Olefin und Trimethylsilanol resultieren (Schema 2).

Im übrigen läuft sogar beim Umsatz von P-Yliden des



Schema 3.



Schema 4.

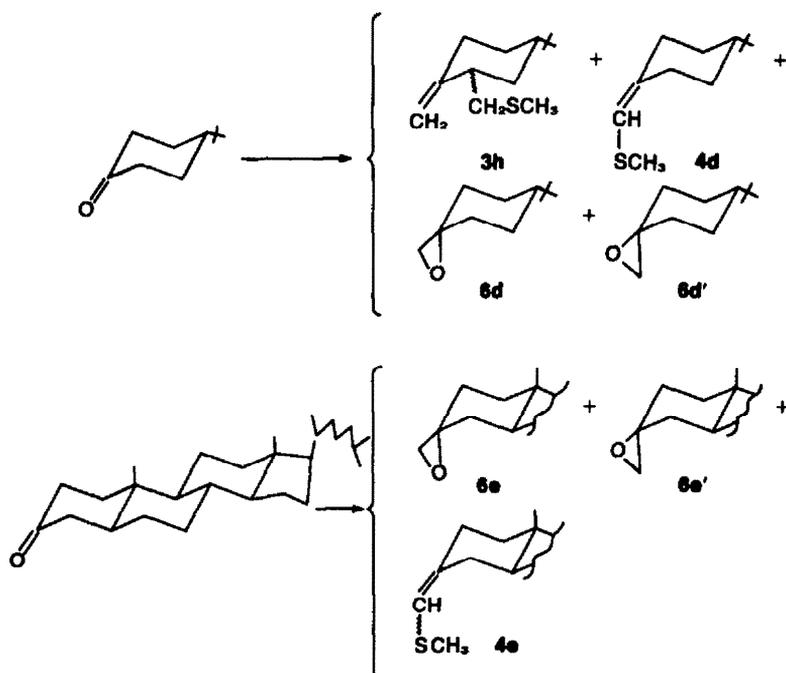
Butylcyclohexanon 2j der Umsetzung mit 1, während wir als Repräsentanten für konformationell determinierte Strukturen das Cholestan-3-on 2k auswählten.

Im ersten Fall resultierte in DMSO als LM das Stereoisomerengemisch 6d plus 6d^{3b,9} im Verhältnis 3:2, welches sich in HMPT als LM noch auf 4,2:1 veränderte. (vgl. Schema 5). Es ergibt sich somit ein beträchtlicher Unterschied zu den Ergebnissen der Umsetzung dieses Ketons mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})=\text{CH}_2$ einerseits und $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{CH}_2$ andererseits. Das dort³ ermittelte Verhältnis 6d zu 6d' beträgt 17:83. Bei Cholestan-3-on wiederum lieferte unser Verfahren—fast in Umkehr zum Erwartungsklassische—die stereoisomeren Epoxide 6e und 6e'¹⁰ in einem Verhältnis von 3:7. Es scheinen also neben dem eingesetzten Lösungsmittel der stereoelektronische Faktor, das "steric approach control",^{11a-c} konformationelle Eigenschaften des Substrates und die oben erwähnte Art der β -Hydroxysulfoniumionbildung (Silanolentfernung im Gefolge zweier voneinander

verschiedener $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozesse) für das stereochemische Endresultat massgeblich zu sein. Es wird noch zahlreicher weiterer Beispiele bedürfen, um das mögliche Wechselspiel der angeführten Faktoren mit dem Ziel prognostizierbarer Ergebnisse besser als zur Zeit beleuchten zu können.

Die Bildung der verschiedenen Olefine 3a–3h, die eine methodisch nützliche Methenylierung am Carbonylzentrum, gekoppelt mit einer Alkylthiomethylierung am Nachbar C-Atom darstellt, ist zweifellos, wie oben im Schema angedeutet wurde, auf eine 2,3-sigmatrope Umlagerung der entsprechenden S-Ylid-Vorstufe C zurückzuführen. Vergleichbare Gerüstumgruppierungen, denen aber ein anderes strategisches Konzept zugrundelag, sind in den letzten Jahren mehrfach beschrieben worden.^{8a-c} Wie eine weitere Betrachtung der Tabelle lehrt, kommt es beim Einsatz von unsymmetrischen Methyl-Alkylketonen immer zur Ausbildung des Methylthiomethylensubstituenten an der unbehinderten Methylgruppe. Bemerkenswert erscheinen auch die beiden gegenläufigen Trends der 2,3-sigmatropen Umlagerung und der Oxiranbildung beim Übergang vom Cyclopentanon zum Cyclohexanon und Cycloheptanon. Beim Cholestan-3-on fand sich überhaupt kein Hinweis auf eine einer 2,3-sigmatropen Umlagerung entstammende Olefinkomponente. Nur Spuren eines Vinylsulfids 4e wurden registriert. Im Falle der aus dem 4-tert-Butylcyclohexanon stammenden Olefinkomponente 3h muss die Frage nach der Orientierung der Methylthiomethylengruppe, entsprechend den zwei grundsätzlich möglichen stereochemisch verschiedenen Übergangszuständen,^{12a,b} noch offengelassen werden. Als Vertreter der Aldehyde wurde bisher nur Benzaldehyd untersucht. Beide Reaktionsprodukte, das Styroloxid 6f und das E- β -Methylthiostyrol 4f entsprechen ebenso den dargelegten Vorstellungen über den Ablauf des Reaktionsgeschehens.

Die konstitutionellen und stereochemischen Zuordnungen ergaben sich in allen Fällen zweifelsfrei aufgrund



Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Schema 5.

Tabelle 1.

Ausgangsmaterial 2	Lösungsmittel	n Äquiv. Base	Umsatz†	Produkte 3-7
2a (R ¹)(R ²)CH=C ₆ H ₅ R ³ = H	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	48%	3a(72%)
2b R ¹ = CH ₃ R ² = R ³ = H	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	30%	3b(30%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	50%	3b(49%)
2c R ¹ = (CH ₃) ₂ CH R ² = R ³ = H	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	70%	3c(87%) 4a(12%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	81%	3c(8%) 4a(11%) 5a(69%) 7a(3%)
		5 (CH ₃) ₃ COK	52%	4a(11%) 5a(43%) 7a(45%)
2d R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = H	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	30%	3d(62%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	23%	5b(65%)
2e R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = H	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	35%	3e(38%) 4b(26%)
2f R ¹ = H R ² = R ³ = (CH ₃) ₂ CH	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	71%	6a(93%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	100%	6a(>95%)
2g R ¹ = H R ² + R ³ = -(CH ₂) ₂ -	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	33%	3f(57%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	40%	3f(47%)
2h R ¹ = H R ² + R ³ = -(CH ₂) ₃ -	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	95%	3g(22%) 4c(13%) 6b(65%)
2i R ¹ = H R ² + R ³ = -(CH ₂) ₄ -	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	83%	6c(74%)
2j 4-tert. butylcyclohexanon	DMSO	2 (CH ₃) ₃ COK	86%	3h(21%) 4d(11%) 6d(40%) 6d'(26%)
	HMPT	1 (CH ₃) ₃ COK	88%	3h(19%) 6d(65%) 6d'(16%)
	DMSO	1 NaH	84%	3h(11%) 4d(11%) 6d(53%) 6d'(22%)
	THF	1 (CH ₃) ₃ COK	71%	6d(67%) 6d'(33%)
2k Cholestan-3-on	DMSO + (C ₂ H ₅) ₂ O	1 (CH ₃) ₃ COK	85%	4e(5%) 6e(29%) 6e'(67%)
		2 (CH ₃) ₃ COK	89%	4e(5%) 6e(29%) 6e'(67%)
2l C ₆ H ₅ CHO	DMSO	1 (CH ₃) ₃ COK	95%	4f(25%) 6f(68%)

†Die Umsätze beziehen sich auf das jeweilige Ausgangsmaterial.

der entsprechenden, dem experimentellen Teil zu entnehmenden analytischen Daten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Kp. beziehen sich auf die jeweilige Temp. des Luftbades. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237, NMR-Spektren mit einem Varian EM 360 Spektrometer und einem Varian XL100-15, jeweils mit TMS als innerem Standard, aufgenommen. Als analytisches GC diente ein Carlo Erba Fractovap Linea 2100, für die gaschromatografische präparative Trennung wurde ein Perkin-Elmer F 21 verwendet. Allet Ausbeuten ausser der Ansätze mit 2j und 2k wurden gaschromatografisch bestimmt.

Darstellung von Trimethylsilyl-(methylthiomethyl)sulfid

Analog der Vorschrift lit.² Man löst 0,2 mol Na in 100 ml *abs.* Äthanol und gibt 0,23 mol Methylsulfid direkt aus einer Gasbombe zu. Unter Röhren tropft man 0,2 mol Chlormethyltrimethylsilan in wenig *abs.* Äthanol gelöst langsam zu. Es tritt sofort Bildung eines feinen weissen Niederschlages auf. Nach Zugabeneinde kocht man noch 4 h am Rückfluss, lässt abkühlen, setzt 300 ml H₂O zu und trennt die (leichtere) organische Phase ab. Das Rohprodukt wird 2× mit je 100 ml 10% wässriger NaOH und mit H₂O anschliessend neutral gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und *i. Vak.* destilliert. K_p100 = 64°C. Ausbeute 92%.

Darstellung von Trimethylsilylmethylendimethylsulfuran

Man rührt gleiche Volumina Trimethylsilyl-(methylthiomethyl)sulfid und Methyljodid bei Raumtemp. im Dunkeln 2 h, lässt weitere 12 h ausreagieren und saugt vom ausgefallenen Produkt ab. Umkristallisieren war nicht notwendig. Fp. 110°C (Lit. 106°C), Ausbeute 98% (Lit. 96%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Jeweils 10 mmol Keton in 10 ml *abs.* DMSO werden zu einer Lösung von 1,1 Äquivalenten (CH₃)₃SiCH₂Si(CH₃)₃J in 10 ml *abs.* DMSO zugetropft. Nach 15 min. werden unter Röhren die jeweilige Anzahl Äquivalente (CH₃)₃COK, gelöst in 30-60 ml *abs.* DMSO langsam zugetropft. Man lässt bei Raumtemp. 16 h ausreagieren. Danach gibt man 100 ml H₂O langsam zu und extrahiert sorgfältig 3× mit je 25 ml Äther. Die vereinigten Ätherphasen werden 3× mit je 25 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und bei Raumtemp. am Rotationsverdampfer ein-

geengt. Das Rohgemisch wird im Luftbad an der Hg-Pumpe destilliert. Untersuchungen am analytischen GC ergaben die jeweils günstigsten Bedingungen für die Auftrennung am präparativen GC. Alle Ansätze mit Ausnahme derer mit den Ketonen 2j und 2k wurden in dieser Weise aufgetrennt.

Umsatz von *Acetophenon* (2a), 1 Äquivalent (CH₃)₃COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 80°C. 3a erschien bei 176°C. Präp. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 90°C. Isoliert wurden 72% 2-Phenyl-5-thiahex-1-en (3a): K_p100-3 = 70°C. IR (CH₂Cl₂): 3075, 1625, 1375 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ 7.23 (breit, 5 arom. H) δ 5.22 und 5.00 (2a, H-C-1, 2H) δ 2.92 bis 2.32 (m, H-C-3, H-C-4, 4H) δ 2.07 (s, H-C-6, 3H), C₁₁H₁₄S (178.18) Ber. C, 74.08; H, 7.92; S, 18.0. Gef. C, 73.63; H, 8.06; S, 17.72%.

Umsatz von *Butan-2-on* (2b), 1 bzw. 2 Äquivalente (CH₃)₃COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 20°C/Min. ab 70°C. 3b erschien bei 120°C. Präp. GC: XE 60 bei 80°C. Isoliert wurden 30 bzw. 49% 2-Äthyl-5-thiahex-1-en (3b): K_p100-3 = 65°C. NMR (CDCl₃): δ 4.73 (breit, H-C-1, 2H) δ 2.11 (s, H-C-6, 3H) δ 2.77 bis 2.30 (m, H-C-3, H-C-4, 4H) δ 2.05 (q, breit, J = 7 Hz, H-C-1', 2H) δ 1.01 (t, J = 7 Hz, CH₃-C-1', 3H).

Umsatz von 4-Methylpentan-2-on (2c), 1 Äquivalent (CH₃)₃COK: Anal. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 90°C. Die Substanzen erschienen in der Reihenfolge 4a (118-120°C) und 3e (131°C). Präp. GC: XE 60 bei 100°C. K_p100-3 (Gemisch) = 100°C. Isoliert wurden 87% 2-(2-Methylpropyl-1')-5-thiahex-1-en (3c): IR (CH₂Cl₂): 3070, 1645, 1390, 1370, 1320 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ 4.73 (s, breit, H-C-1, 2H) δ 2.08 (s, H-C-6, 3H) δ 2.75 bis 1.60 (m, H-C-3, H-C-4, H-C-1', H-C-2', 7H) δ 0.83 (d, J = 6 Hz, (CH₃)₂C-2', 6H), C₉H₁₆S (159.21) Ber. C, 68.26; H, 11.47; S, 20.27; Gef. C, 68.66; H, 11.65; S, 19.78; sowie 12% 2,4-Dimethyl-6-thiahept-1-4-en (4a): NMR (CDCl₃): 5.60 und 5.52 (2s, Verh. 3:2, H-C-1, 1H) δ 2.22 und 2.17 (2s, H-C-7, 3H) δ 1.70 und 1.67 (2s, CH₃-C-4, 3H) δ 2.08 bis 1.65 (m, H-C-2, H-C-3, 3H) δ 0.84 und 0.80 (2d, J = 8 Hz, (CH₃)₂C-2, 6H).

Umsatz von 4-Methylpentan-2-on (2c), 2 Äquivalente (CH₃)₃COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 90°C. Die Substanzen erschienen in der Reihenfolge 4a (118-120°C), 7a (126°C), 3c (130°C) und 5a (145°C). Präp. GC: XE 60, T-Programm 5°C/Min. ab 95°C. K_p100-3 (Gemisch) = 100°C. Isoliert wurden 8% 3c (s.o.), 11% 4a (s.o.), 69% 2,4-Dimethyl-4-hydroxy-6-thiaheptan (5a): IR (CH₂Cl₂): 3600, 3520, 1370 cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ 2.64 (s, H-C-5, 2H) δ 2.21 (breit, H-O, 1H) δ 2.16 (s, H-C-7, 3H) δ 1.94 bis 1.63 (m, J = 6 Hz, H-C-2, 1H) δ 1.43 (d, J = 6 Hz, H-C-3, 2H) δ 1.24

(s, $\text{CH}_2\text{-C-4}$, 3H) δ 0.975 und 0.945 (2d, J = 7 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-2}$, 6H), und 3% 2,2,5,7-Tetramethyl-5-hydroxy-3-oxooctan (7a): IR (CH_2Cl_2): 3560, 3470, 1390, 1365, 1195, 1085 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 3.17 und 3.11 (AB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz, H-C-4, 2H) δ 2.38 (breit, H-O, 1H) δ 2.00 bis 1.55 (m, J = 6.5 Hz, H-C-7, 1H) δ 1.37 (d, J = 6.5 Hz, H-C-6, 2H) δ 1.18 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-2}$, 9H) δ 1.15 (s, $\text{CH}_2\text{-C-5}$, 3H) δ 0.965 und 0.935 (2d, J = 7 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-7}$, 6H). $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OS}$ (162.21) Ber. C, 59.20; H, 11.19; S, 19.77. Gef. C, 59.50; H, 11.33; S, 19.34%.

Umsatz von 4-Methylpentan-2-on (2c), 5 Äquivalente (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 90°C. Die Substanzen erschienen in der Reihenfolge 4a (118–120°C), 7a (126°C) und 5a (145°C). Isoliert wurden 11% 4a (s.o.), 43% 5a (s.o.) und 45% 7a (s.o.).

Umsatz von 3-Methylbutan-2-on (2d), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Analyt. GC: CW 20 M, T-Programm 15°C/Min. ab 100°C. 3d erschien bei 155°C. Präp. GC: CW 20 M bei 100°C. $K_{p10-3} = 85^\circ\text{C}$. Isoliert wurden 62% 2-Methyl-3-methylen-6-thiaheptan (3d): IR (CH_2Cl_2): 3080, 1640, 1380, 1365 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 4.81 und 4.73 (breit, $\text{CH}_2\text{-C-3}$, 2H) δ 2.79 bis 2.10 (m, H-C-2, H-C-4, H-C-5, 5H) δ 2.15 (s, H-C-7, 3H) δ 1.04 (d, J = 7 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-2}$, 6H).

Umsatz von 3-Methylbutan-2-on (2d), 2 Äquivalente (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 15°C/Min. ab 100°C. 5b erschien bei 186°C. Präp. GC: XE 60 bei 120°C. $K_{p10-3} = 90^\circ\text{C}$. Isoliert wurden 65% 2,3-Dimethyl-3-hydroxy-5-thiahexan (5b): IR (CH_2Cl_2): 3480, 1395, 1380, 1230, 1085 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.67 (s, H-C-4, 2H) δ 2.23 (s, H-O, 1H) δ 2.13 (s, H-C-6, 3H) δ 2.15 bis 1.47 (m, J = 7 Hz, H-C-2, 1H) δ 2.10 (s, $\text{CH}_2\text{-C-3}$, 3H) δ 0.94 und 0.87 (2d, J = 7 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-2}$, 6H). $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OS}$ (148.20) Ber. C, 56.68; H, 10.88; S, 21.64. Gef. C, 56.52; H, 11.00; S, 21.32%.

Umsatz von Pentan-3-on (2e), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Analyt. GC: OV 17, T-Programm 20°C/Min. ab 70°C. 4b erschien bei 120°C. 3e bei 130°C. Präp. GC: XE 60 bei 90°C. K_{p10-3} (Gemisch) = 80°C. Isoliert wurden 38% 3-Methylen-4-methyl-6-thiaheptan (3e): IR (CH_2Cl_2): 3080, 1640, 1295, 1280 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 4.73 (s, $\text{CH}_2\text{-C-2}$, 2H) δ 2.67 bis 1.80 (m, H-C-2, H-C-4, H-C-5, 5H) δ 2.07 (s, H-C-7, 3H) δ 1.08 (d, J = 6 Hz, $\text{CH}_2\text{-C-4}$, 3H) δ 0.97 (t, J = 7 Hz, H-C-1, 3H), und 26% 3-Äthyl-5-thiahex-3-en (4b): IR (CH_2Cl_2): 3035, 1615, 1380, 1320 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 5.47 (s, H-C-4, 1H) δ 2.19 (s, H-C-6, 3H) δ 2.125 und 2.025 (2q, J = 7 Hz, 2x $\text{-CH}_2\text{-C-3}$, 4H) δ 0.97 und 0.94 (2t, J = 7 Hz, 2x $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-3}$, 6H).

Umsatz von 2,6-Dimethylheptan-4-on (2f), 1 bzw. 2 Äquivalente (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 20°C/Min. ab 80°C. 6a erschien bei 142°C. Präp. GC: XE 60, T-Programm 5°C/Min. ab 90°C. $K_{p10-3} = 110^\circ\text{C}$. Isoliert wurden 93% bzw. >95% 2,2-Di(2'-Methylpropyl)oxiran (6a): IR (CH_2Cl_2): 3050, 1390, 1375, 1265, 895, 790 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.53 (s, H-C-1, 2H) δ 2.13 bis 1.23 (m, 2x H-C-2', 2x H-C-1', 6H) δ 0.95 und 0.89 (2d, J = 6.5 Hz, 2x $(\text{CH}_3)_2\text{-C-2'}$, 12H).

Umsatz von Cyclopentanon (2g), 1 bzw. 2 Äquivalente (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 10°C/Min. ab 80°C. 3f erschien bei 158°C. Präp. GC: XE 60, T-Programm 7.5°C/Min. ab 130°C. $K_{p10-3} = 90^\circ\text{C}$. Isoliert wurden 57% bzw. 47% 1-Methylen-2-(2'-thiapropryl)cyclopentan (3f): IR (CH_2Cl_2): 3070, 1650, 1325 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 4.87 (breit, $\text{CH}_2\text{-C-1}$, 2H) δ 2.09 (s, H-C-3', 3H) δ 2.80 bis 1.63 (m, 7 Ring-H, H-C-1', 9H). $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$ (142.18) Ber. C, 68.00; H, 9.31; S, 22.71. Gef. C, 67.90; H, 9.46; S, 21.80%.

Umsatz von Cyclohexanon (2h), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 15°C/Min. ab 80°C. Es erschienen 6b bei 112°C, 4c bei 147°C und 3g bei 159°C. Präp. GC: XE 60 bei 95°C. K_{p10-3} (Gemisch) = 105°C. Isoliert wurden 65% 1-Oxaspiro[2.5]oktan (6b): IR (CH_2Cl_2): 3045, 1270, 905, 795 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.55 (s, H-C-2, 2H) δ 1.57 (breit, 10 Ring-H). $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.09) Ber.: C, 74.94; H, 10.79; Gef. C, 73.81; H, 10.56; und 22% 1-Methylen-2-(2'-thiapropryl)cyclohexan (3g): IR (CH_2Cl_2): 3075, 1635, 1320 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 4.70 und 4.62 (2 breite Signale, $\text{CH}_2\text{-C-1}$, 2H) δ 2.07 (s, H-C-3', 3H) δ 2.87 bis 1.50 (m, 9 Ring-H, H-C-1', 11H). $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$ (155.19) Ber. C, 69.59; H, 9.74; S, 20.67; Gef. C, 69.98; H, 10.10; S, 20.30; und 13% 1-Methylen-1'-thiomethyl-cyclohexan (4c): IR (CH_2Cl_2): 3035, 1615, 1325 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 5.53 (s, H-C-1', 1H) δ 2.18 (s, H-C-3', 3H) δ 2.20 und 1.57 (2 breite Signale, 4 + 6 Ring-H).

Umsatz von Cycloheptanon (2i), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 20°C/Min. ab 80°C. 6c erschien bei 164°C. Präp. GC: XE 60 bei 115°C. $K_{p10-3} = 105^\circ\text{C}$. Isoliert wurden 74% 1-Oxaspiro[2.6]nonan (6c): IR (CH_2Cl_2): 3030, 1265, 900, 865 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.57 (s, H-C-2, 2H) δ 1.66 (breit, 12 Ring-H).

Umsatz von 4-tert. Butylcyclohexanon (2j), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Trennung auf Kieselgel 60 (Merck), 0.063–0.200 mm, Laufmittel zuerst reiner Petroläther (Substanz 4d, $R_f = 0.48$, isoliert), dann Wechsel auf reines Benzol (Substanzen 3h, $R_f = 0.74$ und 6d + 6d', $R_f = 0.41$ isoliert). Gefunden wurden: 21% 1-Methylen-2-(2'-thiapropryl)-4-tert-butylcyclohexan (3h): NMR (CDCl_3): δ 4.63 (s, $\text{CH}_2\text{-C-1}$, 2H) δ 2.60 (s, H-C-1', 2H) δ 2.00 (s, H-C-3', 3H) δ 2.22 bis 1.23 (m, 8 Ring-H) δ 0.85 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-C-4}$, 9H) die Stereochemie an C-2 konnte nicht ermittelt werden, und 11% 1-Methylen-1'-thiomethyl-4-tert-butylcyclohexan (4d): NMR (CDCl_3): δ 5.52 (s, H-C-1', 1H) δ 2.20 (s, H-C-3', 3H) δ 2.20 bis 1.10 (m, 9 Ring-H) δ 0.94 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-C-4}$, 9H), und ein Gemisch von 40% cis-1-oxa-6-tert-butylspiro[2.5]oktan (6d) + 26% trans-1-oxa-6-tert-butylspiro[2.5]oktan (6d'): IR (CH_2Cl_2): 3035, 1395, 1365, 1220, 910, 800 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.55 (s, eq. $\text{CH}_2\text{-C-1}$, 2H, Substanz 6d) δ 2.51 (s, long range, ax. $\text{CH}_2\text{-C-1}$, 2H, Substanz 6d') δ 1.91 bis 1.10 (m, 9 Ring-H) δ 0.94 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-C-C-4}$, 9H). $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.16) Ber. C, 78.50; H, 12.00. Gef. C, 78.68; H, 11.97%.

Umsatz von 4-tert. Butylcyclohexanon (2j), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK in HMPT als LM: Gefunden wurden 19% 3h, 65% 6d und 16% 6d' (s.o.).

Umsatz von 4-tert. Butylcyclohexanon (2j), 1 Äquivalent NaH in DMSO als LM.^{3b} Gefunden wurden 11% 3h, 11% 4d, 53% 6d und 22% 6d' (s.o.).

Umsatz von 4-tert. Butylcyclohexanon (2j), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK in THF als LM: Gefunden wurden >95% eines Gemisches von 6d und 6d' im Verhältnis 3:2.

Umsatz von Cholestan-3-on (2k), 1 bzw. 2 Äquivalente (CH_3)₂COK: Als LM diente ein homogenes DMSO-Äther Gemisch Trennung auf Kieselgel 60 (Merck), 0.063–0.200 mm, Laufmittel Benzol: Petroläther = 8.2. Isoliert wurden in beiden Fällen jeweils 5% 3-Methylen-1'-thiomethylcholestan (4e): IR (CH_2Cl_2): 1620, 1380, 1360, 1230, 805 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 5.50 (s, breit, H-C-1', 1H) δ 2.23 (s, H-C-3', 3H), 29% (3R)spiro[5a-cholestan-3,2'-oxiran] (6e): $R_f = 0.42$. $F_p = 129$ – 33°C (Aceton). IR (CH_2Cl_2): 3040, 1380, 1360, 1240, 925, 800 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.60 (s, Epoxid-H). $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ (400.38) Ber. C, 83.90; H, 12.10; Gef. C, 83.84; H, 12.05 und 67% (3S)spiro[5a-cholestan-3,2'-oxiran] (6e'): $R_f = 0.31$. $F_p = 171$ – 75°C (Aceton). IR (CH_2Cl_2): 3045, 1395, 1380, 1230, 900, 830 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 2.53 (s, Epoxid-H, 2H). $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$ (400.38) Ber. C, 83.90; H, 12.10. Gef. C, 83.80; H, 12.03%.

Umsatz von Benzaldehyd (2l), 1 Äquivalent (CH_3)₂COK: Analyt. GC: XE 60, T-Programm 15°C/Min. ab 100°C, 6f erschien bei 190°C, 4f bei 220°C. Präp. GC: XE 60, Bei 125°C (6f isoliert) und 200°C (4f isoliert). $K_{p10-3} = 80^\circ\text{C}$ (Gemisch). Isoliert wurden 68% Styroloxid (6f): IR (CH_2Cl_2): 3040, 3020, 1200, 905, 800 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): δ 7.30 (s, 5 arom. H) ABX-System (3H): X-Teil δ 3.81 ($J_{XA} = 2.6$ Hz, $J_{XB} = 4.2$ Hz) A-Teil δ 3.09 ($J_{AX} = 2.6$ Hz, $J_{AB} = 5.4$ Hz) B-Teil δ 2.75 ($J_{BX} = 4.2$ Hz, $J_{BA} = 5.4$ Hz) und 25% trans- β -thiomethylstyrol (4f): NMR (CDCl_3): δ 7.28 (s, 5 arom. H) AB-System (2H) A-Teil δ 6.80, B-Teil δ 6.27 ($J_{AB} = 16$ Hz); δ 2.35 (s, $\text{CH}_2\text{-S}$, 3H).

Danksagungen—Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung im Rahmen des Projektes Nr. 2966 gefördert. Die Bereitstellung des analytischen (Carlo Erba, Fractovap Linea 2100) und präparativen Gaschromatografen (Perkin-Elmer F21) erfolgte durch die Projekte Nr. 3386 und 2696. Für die Aufnahme der 100 MHz ^1H -NMR-Spektren stand ebenfalls ein vom obigen Fonds zur Verfügung gestelltes Gerät Varian XL 100–15 zur Verfügung, während die 60 MHz ^1H -NMR-Spektren an einem Varian EM 360 Spektrometer aufgenommen wurden. Letzteres Gerät wurde aus den Mitteln des Jubiläumfonds der Österreichischen Nationalbank (Projekt NR. 996) angeschafft. Der CIBA-GEIGY danken wir ebenso für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- ¹B. M. Trost und L. S. Melvin, *Sulfur Ylides*. Academic Press, New York (1975).
- ²G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3713 (1954).
- ^{3a}V. Franzen und H. E. Driesen, *Chem. Ber.* **96**, 1881 (1963); ^bE. J. Corey und M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1353 (1965).
- ^{4a}J. J. Eisch und J. T. Trainor, *J. Org. Chem.* **28**, 487 (1963); ^bJ. J. Eisch und J. T. Trainor, *Ibid.* **28**, 2871 (1963); ^cC. Stork und E. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2080 (1971); ^dB. Th. Gröbel und D. Seebach, *Ang. Chem.* **86**, 102 (1974); *Int. Ed. Engl.* **13**, 83 (1974).
- ^{5a}A. G. Brook, *Acc. of Chem. Res.* **7**, 77 (1974); ^bW. E. Barnett und H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 614 (1977); ^cG. G. Hess, F. W. Lampe und L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5327 (1965).
- ^{6a}D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968); ^bF. A. Carey und A. S. Court, *Ibid.* **37**, 939 (1972); ^cF. A. Carey und O. Hernandez, *Ibid.* **38**, 2670 (1973); ^dP. F. Hudrik, D. Peterson und D. Chou, *Synth. Commun.* **5**, 539 (1975); ^eT. H. Chan, E. Chang und E. Vinokur, *Tetrahedron Letters* 1137 (1970); ^fD. Seebach et al., *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973); *Ibid.* **110**, 852 (1977); vgl. auch lit.^{4d}).
- ⁷H. Gilman und R. A. Tomasi, *J. Org. Chem.* **27**, 3647 (1962).
- ^{8a}W. Ando, M. Yamada, E. Matsuzaki und T. Migita, *J. Org. Chem.* **37**, 3791 (1972); ^bH. Braun, G. Huber und G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* **1317** (1973); ^cH. Braun, G. Huber und G. Kresze, *Tetrahedron Letters* 4033 (1973).
- ⁹B. M. Trost, R. W. La Rochelle und L. Krepski, *J. Org. Chem.* **36**, 1126 (1971).
- ¹⁰J. D. Ballantine und P. J. Sykes, *J. Chem. Soc. (C)*, 731 (1970).
- ^{11a}W. G. Dauben, G. J. Fonken und D. S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2579 (1956); ^bA. V. Kamernitzky und A. A. Akhrem, *Tetrahedron* **18**, 705 (1962); ^cE. C. Ashby und J. T. Laemmle, *Chem. Rev.* **75**, 521 (1975); ^dW. T. Wipke und P. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8107 (1976); ^eE. C. Ashby und S. A. Noding, *J. Org. Chem.* **42**, 264 (1977).
- ^{12a}R. B. Woodward und R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*. S. 196. Academic Press, New York (1969); ^bB. M. Trost und R. F. Hammen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 962 (1973).