

**Reaktionen elektrophiler und
nucleophiler Schwefeldonoren
mit cyclischen Alkenen und Alkinen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Bettina Fröhling
aus
Würzburg

Würzburg 2002

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

für Jochen

*You are never given a wish
without also being given the power to make it come true.*

You may have to work for it, however.

Richard Bach
"Illusions"

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Prof. Dr. Dr. h.c. W. Adam, für die Freiheit bedanken, die er mir bei der Wahl und der Bearbeitung des interessanten Themas ließ. Sein stetes Interesse an der Schwefelchemie und seine wertvollen Anregungen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vor allem die schnelle Korrektur der Manuskripte in der Endphase, sogar am Strand von Puerto Rico, hat mir sehr geholfen.

Auch Herr Dr. Chantu Saha-Möller hat mir mit seinem Wissen über den Schwefel oft weitergeholfen. Ich danke ihm für seine Diskussionsbereitschaft und die zügige und kritische Durchsicht der Manuskripte.

Bei Sara Bosio bedanke ich mich für ihre engagierte Mitarbeit während ihres F-Praktikums, die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse und für das Verbreiten von italienischem Sonnenschein im Labor 406! Der Mini-Ox/Kat sei für die konstruktiven Diskussionen gedankt. Vor allem bei Simon Schambony, Veit Stegmann, Georg Degen und Konrad Roschmann fand ich immer ein offenes Ohr und kreative Ideen, wenn mal wieder etwas völlig Unvorhergesehenes im Kolben passierte.

Ana-Maria Krause, Joachim Bialas und Lena Grünewald danke ich sehr herzlich für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Besonders Lena hat mir in der Endphase ein paar besonders bunte Säulen erspart. Danke auch an die Besatzung des "internationalen" Labors 406 für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Markus Arnold war in den letzten Monaten ein angenehmer Zellengenosse im Doktorandenasyll. Dass er mir immer ein paar Schritte voraus war, hat mich zusätzlich motiviert, und ich habe stets Hilfe bei diversen Software-Problemen von ihm bekommen.

Agi Kämpf und Hildegard Wernard hatten alle organisatorischen Dinge stets im Griff. Vielen Dank besonders an Agi für das Planen und Organisieren vieler "social activities". Vor allem die Winterwochenenden am Holzberghof werden mir immer in schöner Erinnerung bleiben.

Ein herzliches Dankeschön geht an die zügigen und kritischen Korrekturleser dieser Arbeit, Markus Arnold, Manfred Diederich und die "Fernkorrektoren" Dr. Veit Stegmann und Dr. Simon Schambony.

Dem gesamten AKA und der SDI (jetzt AKI) danke ich für die herzliche und freundschaftliche Atmosphäre. Die gemeinsamen Mittags- und Kaffeepausen, vor allem mit Kaddi, Veit, Georg und Katja, haben den chemischen Alltagsfrust in Schach gehalten. Es hat viel Freude gemacht, mit Euch allen zu arbeiten!

Ein besonderer Dank gebührt meiner Mutter und meinen Geschwistern mit ihren Familien, von denen ich in jeder Hinsicht Unterstützung bekommen habe. Es ist schön, das Nesthäkchen einer großen, fröhlichen Familie zu sein!

Das letzte und besonders liebe Dankeschön geht an Jochen, der alle Höhen und Tiefen dieser Zeit mit mir erlebt hat, und bei dem ich immer Verständnis, Unterstützung und den nötigen Abstand zur Chemie gefunden habe.

Danke!

PUBLIKATIONSLISTE

Beiträge in Fachzeitschriften:

1. W. Adam, B. Fröhling, K. Peters, S. Weinkötz, "Diastereoselective Episulfidation of Strained Cyclic Alkenes by a Thiophene Endoperoxide versus Epoxidation by Dimethyldioxirane (DMD)", *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8914-8919.
2. W. Adam, B. Fröhling, S. Weinkötz, "Thermal and Photochemical 1,3-Dipolar Cycloaddition of Fluorenethione S-oxide (Sulfine) to the Strained Triple Bond of Cyclooctyne", *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9154-9155.
3. K. Peters, E.-M. Peters, B. Fröhling, S. Weinkötz, W. Adam, "Crystal structure of trans-9-thiabicyclo[6.1.0]nonan-3-ol, C₈H₁₃(S)OH", *Z. Kristallogr.* **1999**, 275-276.
4. W. Adam, B. Fröhling, "An α,α' -Dioxothione in the Reaction of Ninhydrin with Potassium Thioisylate and its [4+2] Cycloaddition with trans-Cyclooctene", *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2519-2522.
5. W. Adam, B. Fröhling, "Lewis-Acid-Catalyzed Sulfur Transfer from a Sultene to Strained Cyclic Alkenes", *Org. Lett.* **2002**, im Druck.
6. W. Adam, S. G. Bosio, B. Fröhling, D. Leusser, D. Stalke "A Potpourri of Unusual Sulfur Chemistry in the Thermal Reaction of Sultene and Thiophene-Endoperoxide Sulfur Donors with Cyclic Alkynes: Reversible Formation of a Persistent Thiirenium Ion and Trapping of a Thiirene by [4+2] Cycloaddition", *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

Poster:

B. Fröhling, W. Adam, S. Weinkötz, "Thermal and Photochemical 1,3-Dipolar Cycloaddition of a Sulfine (Fluorenethione S-oxide) to the Strained Triple Bond of Cyclooctyne", *37th IUPAC Congress / 27th GDCh General Meeting*, Berlin, 14. - 19. August 1998.

INHALTSVERZEICHNIS

Erläuterungen und Abkürzungen

ZUSAMMENFASSUNG I-IV

SUMMARY V-VIII

1.	EINLEITUNG	1
2.	KENNTNISSTAND	2
2.1	Synthese von Thiirane	2
2.1.1	Indirekte Methoden	2
2.1.2	Direkte Methoden	4
2.1.2.1	Sulten 1A als Schwefeldonor	5
2.1.2.2	Thiophenendoperoxid 1D als Schwefeldonor	6
2.2	Alkine als Schwefelakzeptoren: Generierung und Trapping von Thiirenen	8
2.2.1	Eigenschaften und Valenzisomere	8
2.2.2	Abfangreaktionen intermediär gebildeter Thiirene	9
2.3	Thiireniumionen	10
2.3.1	Bildung von Thiireniumionen	10
2.3.2	Reaktionen von Thiireniumionen	12
2.4	Oxathiirane als Schwefeldonoren	14
2.5	Reaktivität von Tricarbonylverbindungen und α,α-Dioxothionen	15
2.5.1	Addition von Nucleophilen und Carbonyl-En-Reaktionen	15
2.5.2	Bildung von α,α -Dioxothionen und deren Reaktionen	17
3.	PROBLEMSTELLUNG	19
4.	ERGEBNISSE	22
4.1	Synthese der Edukte für die elektrophilen Schwefeltransfer-Reaktionen	22
4.1.1	Synthese der Schwefeldonoren	22
4.1.2	Synthese der Schwefelakzeptoren	23
4.1.3	Synthese der Lewissäuren	24
4.2	Säurekatalysierte Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens 1A	25
4.2.1	Lewissäurekatalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Olefinen 2a-e	25

4.2.2	TFA-katalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Olefinen <i>cis-2a</i> und 2c-e	29
4.2.3	Säurekatalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Enol-ethern 2f,g	31
4.2.4	Reaktionen des Sultens 1A mit den Alkinen 2h,i und stöchiometrischen Mengen Säure oder Lewissäure	32
4.3	Synthese und Reaktionen der Sulfenate 1B und 1C	34
4.3.1	Synthese und Reaktion des Sultens 1B	34
4.3.2	<i>In-situ</i> -Generierung und Reaktion des Sulfenats 1C	35
4.4	Reaktion des Thiophenendoperoxids 1D mit den Alkinen 2h,i	35
4.5	Reaktionen der Schwefel-Nucleophile 1E und 1F mit den Triketonen 7a-c in Gegenwart von trans-Cycloocten (trans-2a)	37
4.5.1	Reaktion von Kaliumthiosylat (1E) mit Ninhydrin/Indantrion (7a,b) in Gegenwart von <i>trans</i> -Cycloocten (<i>trans-2a</i>)	37
4.5.2	Reaktion von Indantrion mit 1-Methoxycycloocten (2f)	40
4.5.3	Reaktion von <i>O,O</i> -Diethylphosphorothioat (1F) mit den Substraten 7a-c in Gegenwart von <i>trans</i> -Cycloocten (<i>trans-2a</i>)	40
5.	DISKUSSION	42
5.1	Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens 1A und des Thiophen-Endoperoxids 1D	42
5.1.1	Vergleich der Olefin-Reaktivität in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator	42
5.1.2	Säurekatalysierte Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxycycloocten (2f)	46
5.1.3	Reaktionen des Sultens 1A mit den Alkinen 2h,i und Säure	47
5.1.3.1	Vergleich der Reaktionen Sulten 1A /Cyclooctin und Sulten 1A /Olefin	47
5.1.3.2	Mechanismus der Bildung von Dien 4Ah und Spiroverbindung 4Ai	49
5.1.4	Reaktion des Thiophenendoperoxids 1D mit Cyclooctin (2h)	51
5.1.4.1	Mechanismus der Bildung des Episulfids (<i>R*,R*,R*</i>)- 3Dh	51
5.1.4.2	¹ H-NMR-Spektrum des Episulfids (<i>R*,R*,R*</i>)- 3Dh	53
5.2	Reaktionen der Sulfenate 1B und 1C	54
5.2.1	Sulten 1B	54
5.2.2	Sulfenat 1C	55
5.3	Reaktionen der Schwefelnucleophile 1E,F mit den Triketonen 7a-c in Gegenwart verschiedener Olefine	56

5.3.1	Reaktion in Gegenwart von <i>trans</i> -Cycloocten (<i>trans</i> - 2a) oder Dimethylbutadien	56
5.3.2	Reaktion in Gegenwart von 1-Methoxycycloocten (2f).....	60
6.	AUSBLICK	61
6.1	Dibenzocyclooctin als Schwefelakzeptor für Sulten 1A - Generierung eines weiteren persistenten Thiireniumions?	61
6.2	Synthese eines dem Sulten 1A strukturverwandten Schwefeldonors	63
6.3	Synthese eines Schwefelnucleophils	64
7.	EXPERIMENTALTEIL	65
7.1	Allgemeine Vorbemerkungen	65
7.1.1	Spektroskopische und analytische Methoden	65
7.1.2	Chromatographische Methoden	66
7.1.3	Reagenzien und Lösungsmittel	67
7.1.4	Arbeitsmethoden	68
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	69
7.3	Synthese der Edukte und Reagenzien für die Reaktionen des Sultene 1A,B und des Thiophenendoperoxids 1D	72
7.3.1	Synthese der Sultene 1A,B und von 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo- [<i>b</i>]thiophen-4(<i>5H</i>)-on	72
7.3.2	Synthese der Schwefelakzeptoren.....	81
7.3.3	Synthese der Lewissäuren	90
7.4	Säurekatalysierte Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens 1A	92
7.4.1	Säurekatalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Alkenen 2a-e .	92
7.4.2	Säurekatalysierte Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxy-cycloocten (2f)	101
7.4.3	Reaktionen des Sultens 1A mit Cyclooctin (2h) und stöchiometrischen Mengen Säure oder Lewissäure	105
7.4.4	Reaktionen des Sultens 1A mit 1,5-Dithiacyclononin (2i) und TFA oder Sn(<i>tpp</i>)(ClO ₄) ₂	113
7.5	Reaktionen der Sulfenate 1B und 1C	116
7.5.1	Reaktion des Sultens 1B	116
7.5.2	<i>In-situ</i> -Generierung und Reaktion des Sulfenats 1C	116
7.6	Reaktionen des Thiophenendoperoxids 1D mit Cyclooctin (2h)	117
7.6.1.	Thermolyse des Thiophenendoperoxids 1D in Gegenwart von Cyclooctin (2h)	117

7.6.2	Folgereaktionen des Episulfids 3Dh und Kontrollexperimente.....	120
7.7	Reaktionen der Schwefel-Nucleophile 1E und 1F mit den Substraten 7a-c in Gegenwart von <i>trans</i>-Cycloocten (<i>trans</i>-2a)	122
7.7.1	Reaktionen von Thiotosylat (1E) mit Ninhydrin/Indantrion (7a/b) und <i>trans</i> -Cycloocten (<i>trans</i> - 2a).....	122
7.7.2	Kontrollexperimente	125
7.7.3	Unabhängige Synthese des α,α -Dioxothions 8a und dessen Abfangreaktionen.	127
7.7.4	Reaktion von Indantrion mit 1-Methoxycycloocten (2f)	129
7.7.5	Reaktion von Diethylphosphorothioat (1F) mit den Substraten 7a-c in Gegenwart von <i>trans</i> -Cycloocten (<i>trans</i> - 2a)	131
8.	LITERATUR	134
	ANHANG.....	140
	Lebenslauf.....	151
	Erklärung.....	153
	Ausklapptafel	

ERLÄUTERUNGEN UND ABKÜRZUNGEN

- Die Rechtschreibung in dieser Arbeit erfolgt gemäß der am 1. August 1998 in Kraft getretenen Neuregelung der deutschen Rechtschreibung.
- Der Arbeit ist eine Zusammenfassung in deutscher und in englischer Sprache vorangestellt, in der die Nummerierung der Verbindungen und Schemata abweichend vom restlichen Text in römischen Ziffern erfolgt.
- Verbindungen, auf die im Text Bezug genommen wird, sind mit fettgedruckten arabischen Ziffern bezeichnet. Sie sind am Ende der Arbeit nochmals in einer Strukturmatrix zusammengefasst.
- Literaturverweise erfolgen mit hochgestellten arabischen Ziffern.
- Die Benennung der Verbindungen orientiert sich an der in *Chemical Abstracts* verwendeten Nomenklatur. Verbindungen, die hauptsächlich unter ihrem Trivialnamen bekannt sind, werden jedoch mit diesem bezeichnet.
- Im Kapitel 4 (Ergebnisse) wird durch ein Kürzel "V-..." auf die im Kapitel 7 (Experimententeil) unter dieser Zahl aufgeführten Versuche verwiesen.
- Bei den im Experimententeil aufgeführten Versuchen wird mit einem Kürzel auf die entsprechende Seite im Laborjournal verwiesen. Hierbei bedeutet beispielsweise "V-BEF-28": 5. Laborjournal, Bettina Fröhling, Seite 28. Folgende Namens Kürzel wurden verwendet:

BEF Bettina Fröhling

LEG Lena Grünewald

JPB Joachim Bialas

Folgende Abkürzungen wurden in dieser Arbeit verwendet:

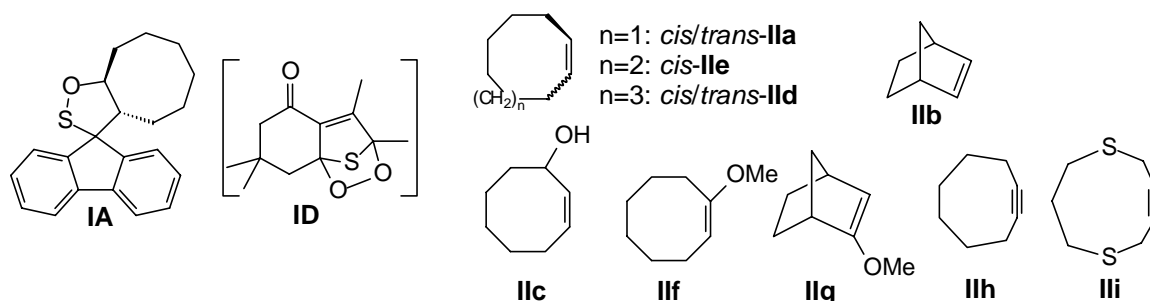
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AG	Abgangsgruppe
Äquiv.	Äquivalente
Ar \frown Ar	Fluorenylrest
CAN	Cerammoniumnitrat
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
DMD	Dimethyldioxiran
DMSO	Dimethylsulfoxid
dr	d ia stereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
EA	Elektronenakzeptor-Substituent
ED	Elektronendonator-Substituent
Et	Ethyl
h ν	Bestrahlung
HOMO	highest occupied molecular orbital
^{<i>i</i>} Pr	Isopropyl
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
Phth	Phthalimid-Rest
PE	Petrolether, Siedebereich 30-50 °C
Ph	Phenyl
PTAD	<i>N</i> -Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
<i>p</i> Tos	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
R	organischer Rest
THF	Tetrahydrofuran
tdcpp	Tetrakis-2,6-dichlorphenylporphyrin
TEBA	Triethylbenzylammniumchlorid
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure (trifluoroacetic acid)
TMS	Trimethylsilyl
tpp	Tetraphenylporphyrin
t _R	Retentionszeit

ZUSAMMENFASSUNG

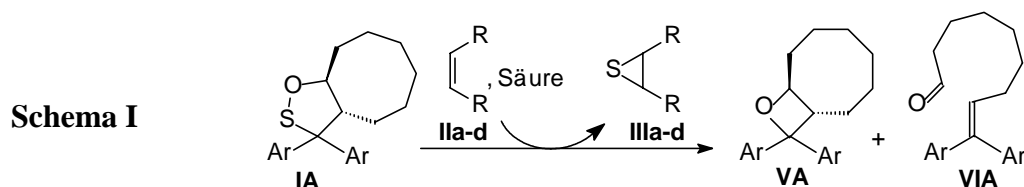
In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen elektrophiler und nucleophiler Schwefeldonoren mit cyclischen Alkenen und Alkinen untersucht, wobei ungewöhnliche und neuartige Schwefelchemie aufgedeckt wurde.

A. Elektrophile Schwefeldonoren

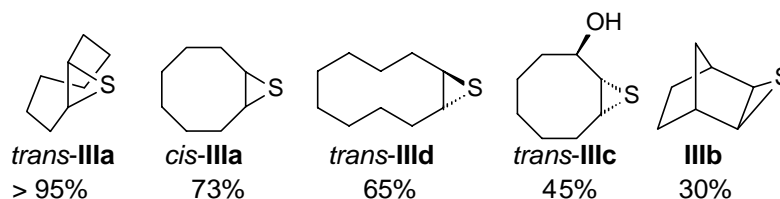
1. Als elektrophile Schwefeldonoren wurden das Sulten **IA** und das Thiophenendoperoxid **ID** eingesetzt. Als Schwefelakzeptoren standen die Alkene **IIa-e**, die Enolether **II f,g** und die Alkine **IIh,i** durch Standardsynthesen zur Verfügung.



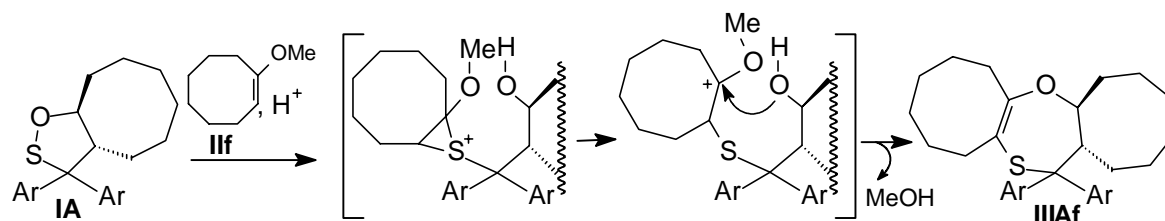
2. Das Sulten **IA** überträgt unter Lewisäure-Katalyse das Schwefelatom auf verschiedene gespannte cyclische Olefine **II** (Schema I), wobei diastereoselektiv die



entsprechenden Episulfide **III** sowie das Oxetan **VA** und/oder der Aldehyd **VIA** gebildet werden. Es kamen dabei verschiedene Lewisäuren wie z. B. Metallhalogenide ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ZnCl_2 und SnCl_4), Metallkomplexe $[\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6]$ und Porphyrine zum Einsatz. Als beste Lewisäure erweist sich das Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$, mit der die Olefine **IIa-e** bei Raumtemperatur in 30% bis > 95% Ausbeute episulfidiert werden.



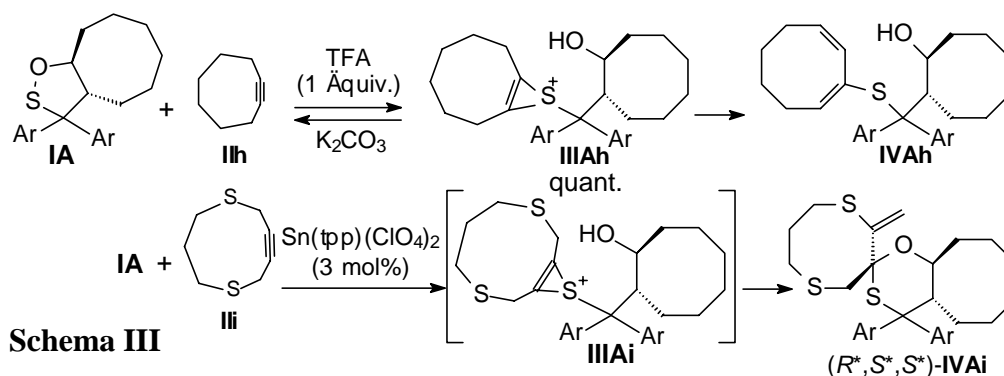
3. Beim Schwefeltransfer von Sulten **IA** auf 1-Methoxycycloocten (**II f**) entsteht das Insertionsprodukt **III Af** in 69% Ausbeute (Schema II). Dabei öffnet sich das zunächst ent-



Schema II

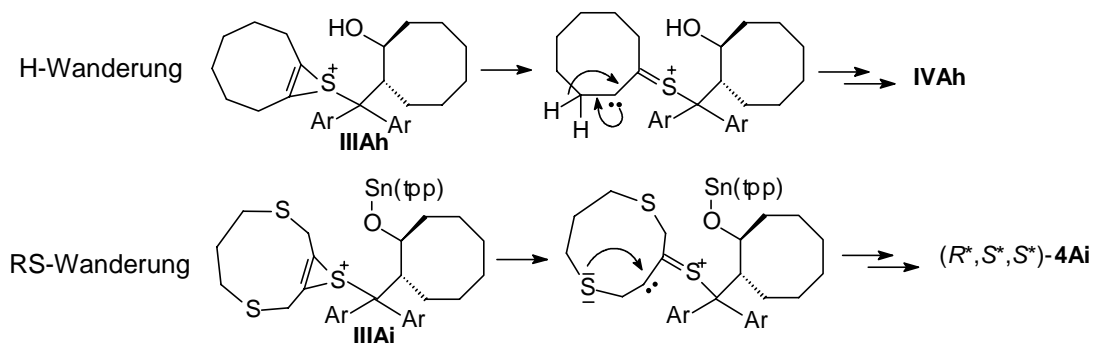
standene Thiiraniumion, was durch den +M-Effekt des Methoxysubstituenten begünstigt wird, das Kation wird dann von der nahe liegenden Hydroxygruppe abgefangen. Nach Eliminierung von Methanol wird das Insertionsprodukt **III Af** erhalten. 1-Methoxynorbornen (**IIg**) reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Sulten **IA**.

4. Wird Sulten **IA** mit Cyclooctin (**IIh**) und einem Äquivalent Trifluoressigsäure oder einer anderen starken Säure umgesetzt, wird das Thiireniumion **III Ah** (Schema III) erhal-



Schema III

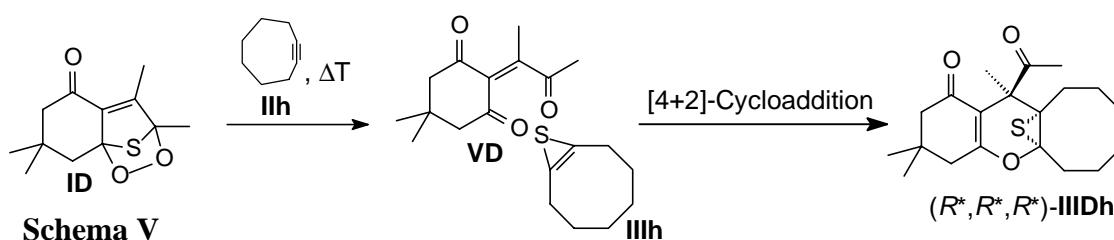
ten, das in stark saurer Lösung bis zu 24 h persistent ist und unter neutralen Bedingungen zum Dien **IV Ah** umlagert. Die Bildung des Thiireniumions ist unter Einwirkung von Base reversibel. Mit Dithiacyclononin (**IIIi**) wird ein analoges Thiireniumion postuliert, das jedoch nicht direkt beobachtet werden kann. Persistentes Endprodukt dieser Reaktion ist die Spiroverbindung **IV Ai**. Für die Bildung des Diens **IV Ah** und der Spiroverbindung **IV Ai** (Schema IV) wird angenommen, dass die Thiireniumionen zunächst zu einem Carben öffnen, worauf dann entweder eine Wasserstoff- oder eine Sulfidrest-Wanderung



Schema IV

folgt. Im ersten Fall bildet sich eine interne Doppelbindung, und das Dien entsteht durch Deprotonierung des Achtringes. Im zweiten Fall wird ein Ylid erhalten, das durch Öffnung die exocyclische Doppelbindung bildet. Angriff des Metall-gebundenen Sauerstoffs am Thiono-Kohlenstoff führt dann zur Spiroverbindung **IVAi**.

5. Das Thiophenendoperoxid **ID** wurde durch Tieftemperatur-Photooxygenierung des entsprechenden Thiophens *in situ* generiert. Bei der Thermolyse in Gegenwart von Cyclooctin (**IIIh**) bildet sich diastereoselektiv in 70% Ausbeute das Episulfid (R^*,R^*,R^*)-**III Dh** (Schema V). Dieses Episulfid ist das [4+2]-Cycloaddukt zwischen den beiden

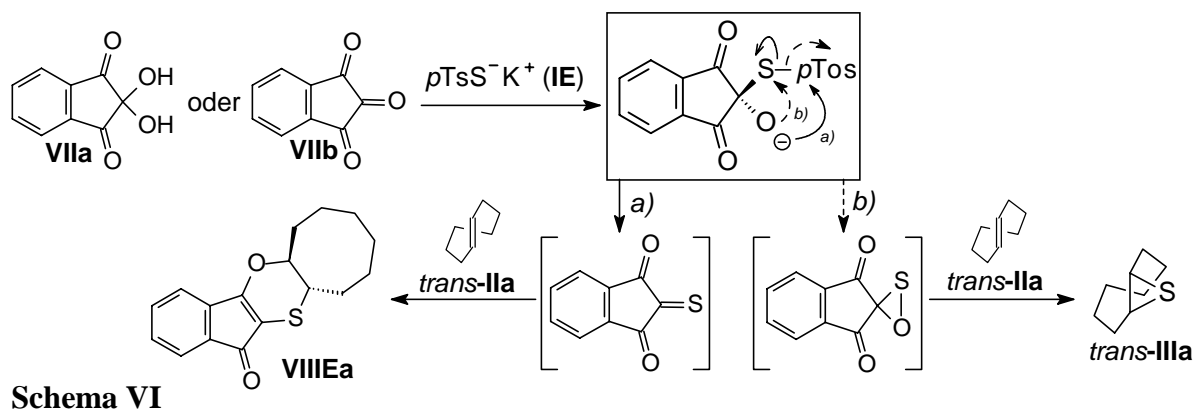


ursprünglichen Schwefeltransfer-Produkten, dem desulfurierten Entriion **VD** und dem hochreaktiven antiaromatischen Thiiren **IIIh**.

Fazit: *Der Schwefeltransfer von Sulten **IA** auf cyclische Alkene kann auch durch Lewisäuren katalysiert werden. Für das unter TFA-Katalyse wenig reaktive cis-Cycloocten (cis-**IIa**) waren mit dem Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ als Lewisäure deutlich mildere Reaktionsbedingungen und erheblich verkürzte Reaktionszeiten möglich. Mit Cyclooctin (**IIIh**) als Schwefelakzeptor konnte erstmals das Primärprodukt des Schwefeltransferprozesses, das Thiireniumion, spektroskopisch beobachtet werden. Außerdem wurde mit der Öffnung zum Carben und den anschließenden Umlagerungen neue Reaktionsmöglichkeiten für Thiireniumionen gefunden.*

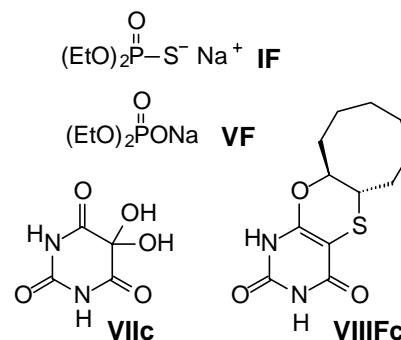
B. Nucleophile Schwefeldonoren

1. Bei der Reaktion des nucleophilen Schwefeldonors Thiotosylat (**IE**) mit Ninhydrin (**VIIIa**) oder Indantrion (**VIIb**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**IIa**) (Schema VI) entsteht das Cycloaddukt **VIII Ea** in bis zu 63% Ausbeute, während das Episulfid *trans*-**IIIa** nur in maximal 18% Ausbeute erhalten wird. Bei dieser Reaktion wird das Trion von Thiotosylat nucleophil angegriffen, und das entstehende Addukt hat zwei

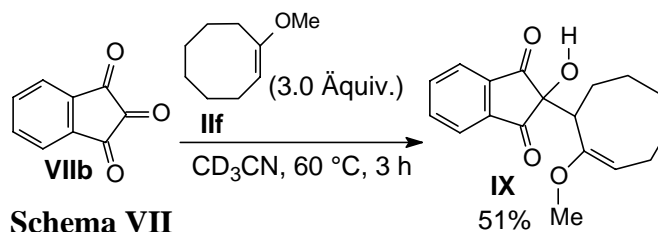


Reaktionsmöglichkeiten: Zum einen den Ringschluß zum Oxathiiran (Weg *b*) mit anschließendem Schwefeltransfer auf *trans*-Cycloocten (*trans*-IIa), zum anderen die Wanderung der Sulfinat-Gruppe (Weg *a*) vom Schwefel zum Sauerstoff. Auf diesem Weg wird anschließend unter Eliminierung von Tosylat das Thion **VIIIa** gebildet, das dann mit *trans*-Cycloocten (*trans*-IIa) zum Produkt **VIIIaEa** cycloaddiert.

Mit dem Schwefelnucleophil Diethylphosphorothioat (**IF**) und Indantrion wird neben dem Cycloaddukt **VIIIaEa** das Diethylphosphat **VF** generiert. Auch hier findet also ein Schwefel-Sauerstoff-Austausch am Nucleophil **IF** statt. Wird Alloxanhydrat (**VIIIc**) als Substrat verwendet, entsteht ein analoges Cycloaddukt **VIIIcFc** in 33% Ausbeute.



2. Indantrion (**VIIb**) geht mit 1-Methoxycycloocten (**IIIf**) eine Carbonyl-En-Reaktion ein (Schema VII), bei der ausschließlich ein Regioisomer in 51% Ausbeute entsteht.



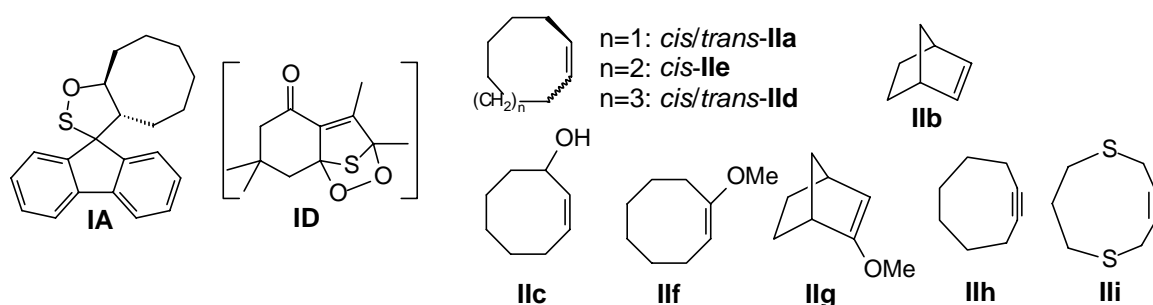
Fazit: Oxathiirane können durch Reaktion eines Schwefelnucleophils, das eine gute Abgangsgruppe trägt, mit einem reaktiven Triketon gebildet werden. Das so gebildete Oxathiiran überträgt Schwefel auf *trans*-Cycloocten (*trans*-IIa). Durch Wanderung der Abgangsgruppe vom Schwefel zum Sauerstoff wird ein α,α -Dioxothion generiert, das mit einem Olefin in einer [4+2]-Cycloaddition abfangbar ist.

SUMMARY

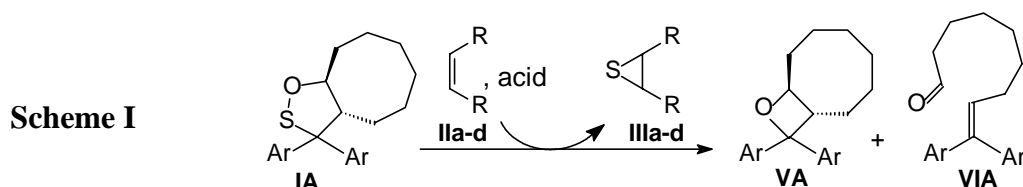
The reactions of electrophilic and nucleophilic sulfur donors with cyclic alkenes and alkynes have been investigated in this dissertation, wherein unusual and novel sulfur chemistry is revealed.

A. Electrophilic Sulfur Donors

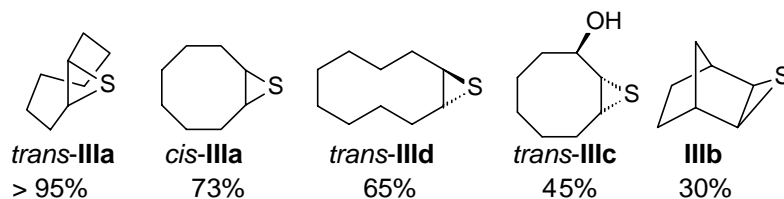
1. The sultene **IA** and the thiophene endoperoxide **ID** have been employed as electrophilic sulfur donors. The alkenes **IIa-e**, the enol ethers **IIf,g** and the alkynes **IIh,i** have been made available through standard synthesis procedures.



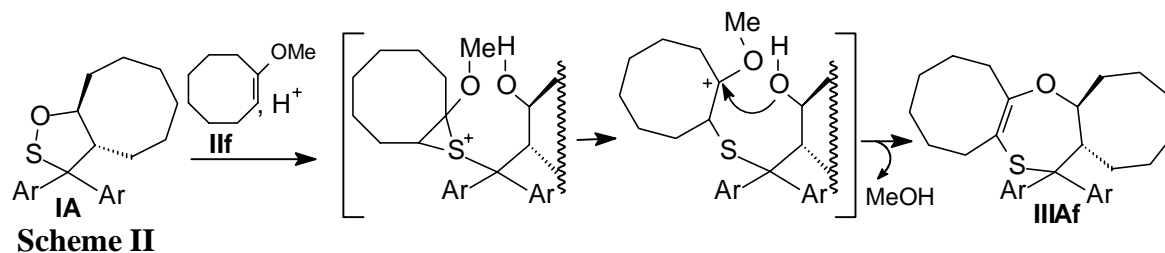
2. The sultene **IA** transfers its sulfur atom to various strained cyclic alkenes **II** with Lewis-acid catalysis (Scheme I), through which the corresponding episulfides **III** are



formed diastereoselectively. The oxetane **VA** and/or the aldehyde **VIA** are the desulfurized products. Various Lewis acids, e.g. metal halogenides ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ZnCl_2 and SnCl_4), metal complexes [$\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$] and porphyrins, have been employed. The tin porphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ proves to be the best Lewis acid, with which the olefins **IIa-e** are episulfurized at room temperature (ca. 20 °C) in 30% to > 95% yields.

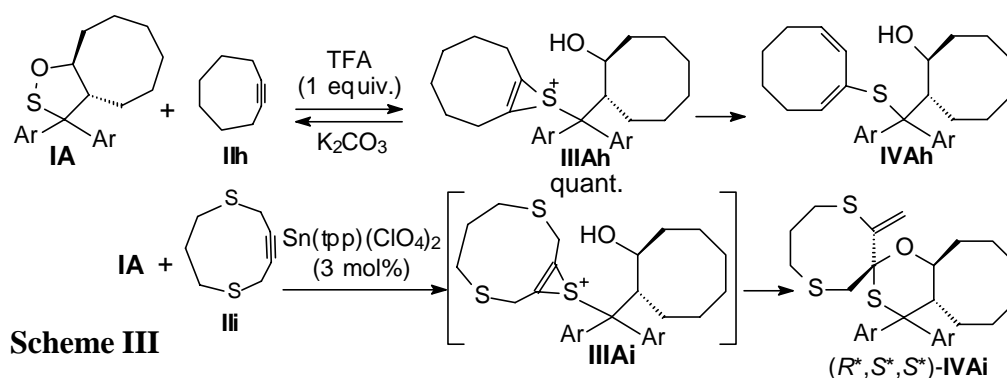


3. The sulfur transfer from sultene **IA** to 1-methoxycyclooctene (**IIf**) gives the insertion product **IIIaf** in 69% yield (Scheme II). The initially formed thiiranium ion

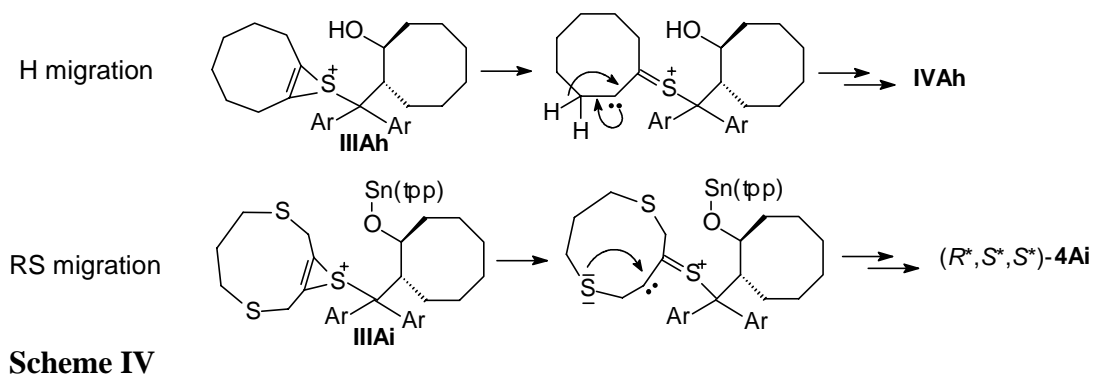


opens up, which is facilitated by the +M effect of the methoxy substituent, and the resulting cation is trapped by the juxtaposed hydroxy group. The insertion product **III Af** is formed after elimination of methanol. The 1-methoxynorbornene (**II g**) does not react with sultene **IA** under these conditions.

4. When a mixture of sultene **IA** and cyclooctyne (**II h**) is treated with one equivalent of trifluoroacetic acid or other strong acids, the thiirenium ion **III Ah** (Scheme III) is

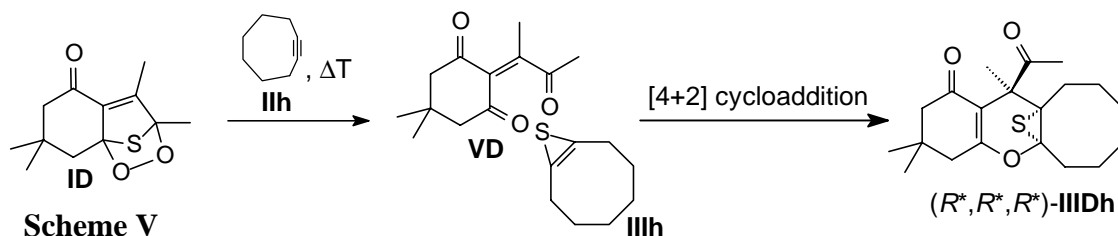


generated. In strongly acidic medium, the **III Ah** persists for up to 24 h, whereas under neutral conditions it rearranges to the diene **IV Ah**. The formation of the thiirenium ion is reversible under the action of a base (K_2CO_3). With dithiacyclooctyne (**III i**), an analogous thiirenium ion is postulated, but which cannot be observed directly. The spirocyclic compound **IV Ai** is the final end product of this reaction sequence. For the formation of both the diene **IV Ah** and the spirocyclic product **IV Ai** (Scheme IV) it is assumed that first



the thiirenium ions open up to form a carbene, to which then either the hydrogen or the sulfide group migrates. In the first case, an internal double bond is formed and the diene is generated through deprotonation of the eight-membered ring. In the second case, an ylide forms that generates the exocyclic double bond through rearrangement by ring opening. Attack of the metal-ligated oxygen onto the thione carbon atom leads to the spirocyclic product **IVAi**.

5. The thiophene endoperoxide **ID** was generated *in situ* by low-temperature photooxygenation of the corresponding thiophene. On thermolysis in the presence of cyclooctyne (**IIIh**), the episulfide (R^*,R^*,R^*)-**III Dh** is formed in 70% yield (Scheme V).

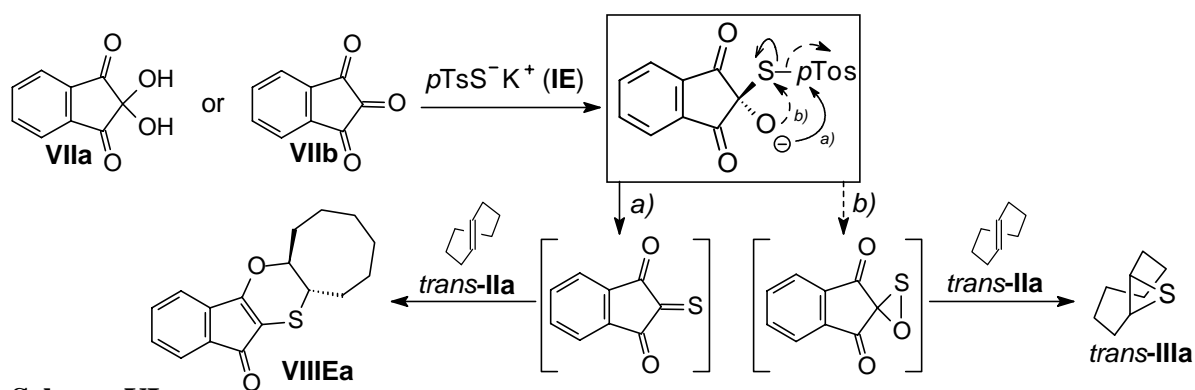


This episulfide is the [4+2] cycloadduct between the two initial sulfur-transfer products, namely the desulfurized ene trione **VD** and the highly reactive antiaromatic thiirene **IIIh**.

Conclusion: *The sulfur transfer from sultene **IA** to cyclic alkenes is catalyzed by Lewis acids. For the cis-cyclooctene (cis-**IIa**), which is hardly reactive under TFA catalysis, much milder reaction conditions and shorter reaction times have been achieved with the tin porphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ as Lewis acid. With cyclooctyne (**IIIh**) as sulfur acceptor, the primary sulfur-transfer product, the thiirenium ion, has been observed directly for the first time. Moreover, the ring-opening to a carbene and subsequent rearrangements constitute new reaction modes for thiirenium ions.*

B. Nucleophilic Sulfur Donors

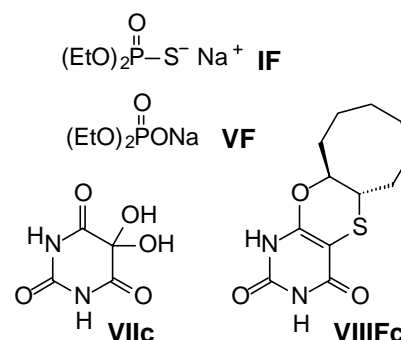
1. In the reaction of the nucleophilic sulfur donor thiotosylate (**IE**) with ninhydrin (**VIIIa**) or indantrione (**VIIIb**) in the presence of *trans*-cyclooctene (*trans*-**IIa**) (Scheme VI), the cycloadduct **VIII Ea** is formed in up to 63% yield, whereas the episulfide *trans*-**IIIa** is formed maximally in only 18% yield. In this reaction, the trione is attacked nucleophilically by the thiotosylate, and the resulting adduct has two alternatives to react:



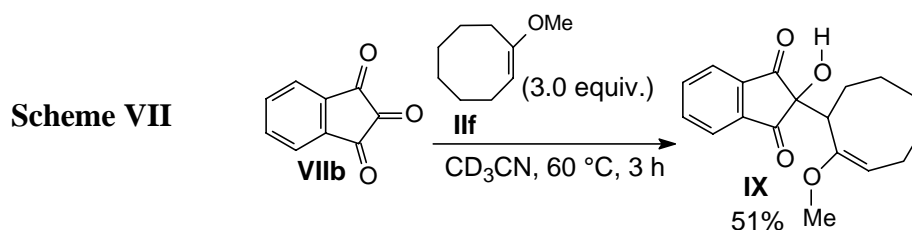
Scheme VI

Firstly, the ring-closure to the oxathirane (path *a*), followed by sulfur transfer to *trans*-cyclooctene (*trans*-IIa) occurs, secondly, migration of the sulfinate group (path *b*) from sulfur to oxygen takes place. Tosylate elimination follows and the thione VIIa is formed, which then cycloadds to *trans*-cyclooctene (*trans*-IIa) to yield the product VIIIaEa.

With the sulfur nucleophile diethyl phosphorothioate (IF) and indantrione, the cycloadduct VIIIaEa and diethyl phosphate VF are generated, that is, sulfur-oxygen exchange on nucleophile IF takes place. When alloxane hydrate (VIIc) is employed as substrate, the analogous cycloadduct VIIIcFc is formed in 33% yield.



2. Indantrione (VIIb) undergoes a carbonyl ene reaction with 1-methoxycyclooctene (IIf), which produces exclusively one regioisomer in 51% yield (Scheme VII).

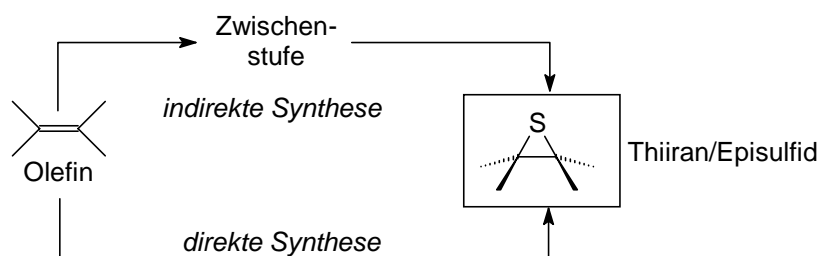


Conclusion: Oxathiranes may be formed by attack of a sulfur nucleophile onto a reactive ketone such as indantrione, provided that the sulfur atom is equipped with a good leaving group. The resulting oxathirane transfers sulfur to *trans*-cyclooctene (*trans*-IIa). Through migration of the leaving group from sulfur to oxygen, an α,α -dioxothione is generated, which may be trapped with an olefin in a [4+2] cycloaddition.

1 EINLEITUNG

Gesättigte dreigliedrige Ringe, die ein Schwefelatom enthalten, bezeichnet man als Thiirane oder Episulfide. Sie sind als funktionelle Gruppen in zahlreichen natürlich vorkommenden Verbindungen enthalten, die sich oft durch einen intensiven Geschmack oder Geruch auszeichnen.^{1,2} Mit der Synthese des ersten synthetischen Thiirans durch Staudinger im Jahre 1916³ wurde die Entwicklung eines wichtigen Gebietes der Organoschwefelchemie eröffnet.

Die Synthesemöglichkeiten für Thiirane sind vielfältig,⁴ wobei indirekte Methoden (Schema 1.1) gebräuchlicher sind. Dabei wird ein Alken zu einer Zwischenstufe, z.B.



Schema 1.1: Direkte und indirekte Synthesestrategien für Thiirane

einem Epoxid, umgesetzt und daraus das Thiiran in einem nachfolgenden Schritt erzeugt. Bei der direkten Methode wird ein Schwefelatom in einem Schritt auf eine CC-Doppelbindung übertragen. Die billigste Schwefelquelle, der natürlich vorkommende elementare Schwefel, führt dabei jedoch nur in wenigen speziellen Beispielen zum Ziel.⁵

Die reaktionsfreudigen Episulfide sind vor allem in der organischen Synthese von Bedeutung,^{1,2,6} wo durch nucleophile und elektrophile Ringöffnung eine Vielzahl von Verbindungen zugänglich gemacht werden kann. Die technische Anwendung der Thiirane reicht von pharmakologisch relevanten Substanzen wie z.B. den antibiotisch wirksamen Cephalosporinen⁷ oder den in der Krebstherapie eingesetzten Thiodrolen⁸ bis zu Zusatzstoffen wie Schmiermittel.¹ Die meisten industriell verwendeten Thiirane sind Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polymeren. Die Suche nach Möglichkeiten, Schwefel direkt, effizient und unter milden Bedingungen auf eine breite Palette von CC-Doppel- oder Dreifachbindungen zu übertragen, ist also nach wie vor eine große Herausforderung.

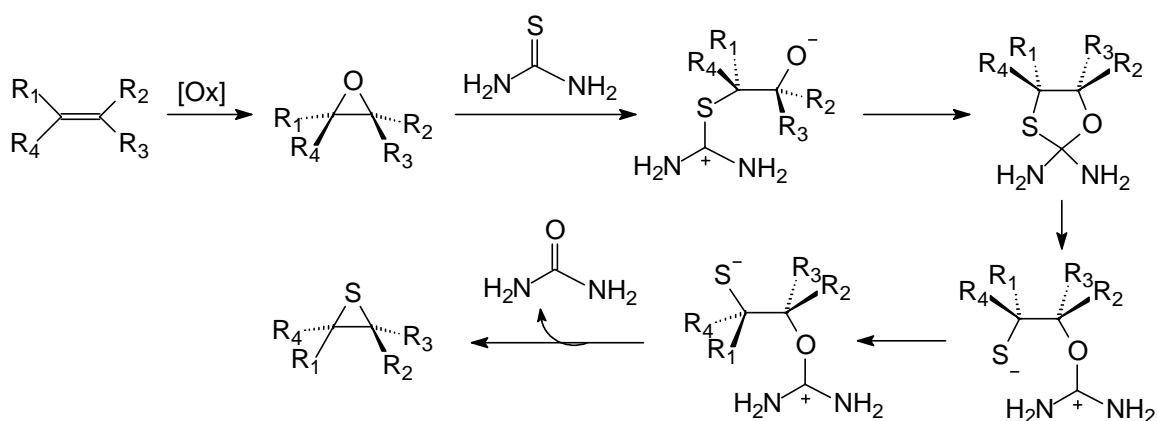
2 KENNTNISSTAND

2.1 Synthese von Thiiranen

Es gibt zahlreiche Strategien zur Synthese von Thiiranen,^{1,2,6,9,10} wobei fast immer von den entsprechenden Alkenen ausgegangen wird. Bei den in der Praxis häufig angewandten indirekten Methoden erfolgt die Episulfidierung in zwei aufeinander folgenden Schritten. Für die direkte Übertragung eines Schwefelatoms auf ein Alken existieren dagegen keine präparativ universell anwendbaren Methoden. Einige direkte Methoden, die als Ausgangspunkte für die Entwicklung effektiver Schwefelüberträger dienen können, werden in Kapitel 2.1.2 aufgeführt.

2.1.1 Indirekte Methoden

Die Epoxidierung von Alkenen und die nachfolgende Überführung der Epoxide in Thiirane ist die älteste und wohl bedeutendste^{6a} Methode für die Synthese von Thiiranen aus Alkenen. Zahlreiche Reagenzien, die eine Thiocarbonylgruppe besitzen, können hierfür verwendet werden. Am häufigsten kommen Thioharnstoffderivate oder Thiocyanate zum Einsatz.^{1,2,6,10} Der generell akzeptierte Mechanismus für diesen Reaktionstyp ist am Beispiel des Thioharnstoffs in Schema 2.1 skizziert. Anhand von Umsetzungen



Schema 2.1: Indirekte Synthese von Thiiranen über eine Epoxid-Zwischenstufe

enantiomerenreiner Epoxide¹¹ sowie eines bicyclischen Epoxids mit zusätzlichem Chiralitätszentrum¹² wurde gezeigt, dass die Reaktion stereoselektiv unter Inversion an beiden Kohlenstoffatomen abläuft, die Konfiguration des ursprünglich eingesetzten Olefins

bleibt folglich erhalten. Die Verwendung von Metallkatalysatoren wirkt sich in einigen Fällen günstig auf die Ausbeute an Thiiran aus.^{13,14}

In einer zweiten Variante der indirekten Thiiransynthese aus Olefinen werden zunächst β -Halogenthioverbindungen hergestellt, die anschließend basenkatalysiert zu den Thiiranen cyclisiert werden (Tabelle 2.1, Methode A).^{1,2,6,10} Phthalimidsulfenylchlorid und

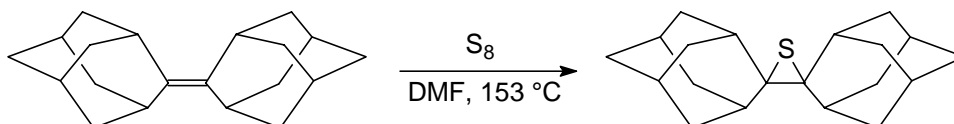
Tabelle 2.1: Synthese von Thiiranen durch Umsetzung von Olefinen mit Schwefelhalogen-Verbindungen und anschließende Cyclisierung

Methode	R	Hal	XY	Literatur
A		Cl	LiAlH ₄	17
B		Cl	Na ₂ S oder NaNH ₂	15
C		Br	Bu ₄ NF	16

Succinimidsulfenylchlorid¹⁷ sind dabei aufgrund ihrer guten Handhabbarkeit dem früher verwendeten Dichlordisulfan¹⁸ überlegen. Nach *trans*-Addition an die Doppelbindung wird mit LiAlH₄ reduziert, und das intermediär erzeugte Schwefelnucleophil schließt den Ring zum Thiiran unter Austritt des Halogenidions. Eng verwandt dazu ist die Umsetzung von Alkenen mit Arylthiosulfenylchloriden und anschließender Behandlung der Addukte mit Natriumsulfid oder Natriumamid (Methode B).¹⁵ In einer neueren Variante dieser Reaktion wird Phosphoransulfenylbromid als elektrophiles Schwefelreagenz verwendet (Methode C).¹⁶ Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Ringschluss zum Thiiran durch Fluoridionen unter milden Bedingungen bereits bei Raumtemperatur eingeleitet und baseninduzierte Polymerisation der Thiirane¹⁰ damit vermieden wird.

2.1.2 Direkte Methoden

Die billigste aller Schwefelquellen, der elementare Schwefel, wurde nur in wenigen speziellen Beispielen erfolgreich in der Thiiransynthese eingesetzt. Das einzige Thiiran, das bislang in einer thermischen Reaktion des Olefins mit elementarem Schwefel hergestellt wurde, ist das Episulfid des Adamantylidenadamantans (Schema 2.2).⁵

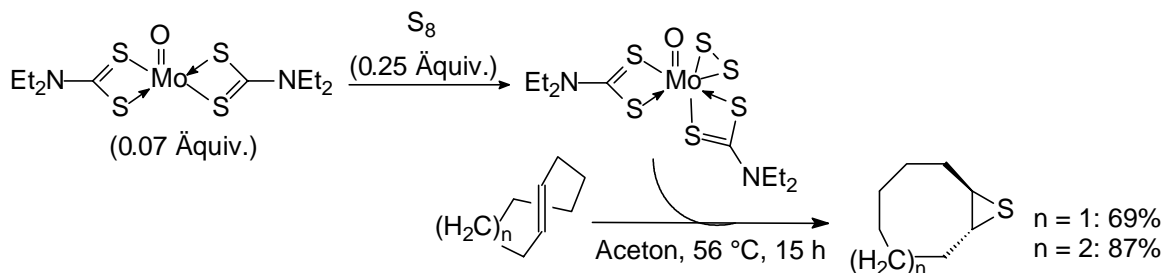


Schema 2.2: Bildung von Adamantylidenadamantan-Episulfid mit elementarem Schwefel

Norbornen und einige Derivate bilden dagegen S_3 - und S_5 -Addukte.¹⁹ Außerdem gelang es, im Hopfenöl vorkommende Episulfide durch Bestrahlung von bestimmten Sesquiterpenen in Gegenwart von elementarem Schwefel in mäßigen Ausbeuten herzustellen.²⁰ Eine mechanistische Interpretation der Umsetzungen von Alkenen mit elementarem Schwefel ist nicht möglich, da das thermodynamisch günstigste Schwefelallotrop *cyclo-S*₈ unter den Reaktionsbedingungen mit zahlreichen anderen Schwefelallotropen im Gleichgewicht steht.^{19,21}

Es gab einige Versuche, atomaren Schwefel zu erzeugen, wie z. B. durch Erhitzen von H_2S und Luft auf 410 °C in Gegenwart eines Katalysators und die Pyrolyse von Diethyltetrasulfid¹⁰ oder die UV-Bestrahlung von CS_2 in der Gasphase.²² Bei diesen Reaktionen zersetzen sich jedoch die Thiirane unter den drastischen Reaktionsbedingungen leicht, sodass nur geringe Ausbeuten erzielt werden können (20-48%).

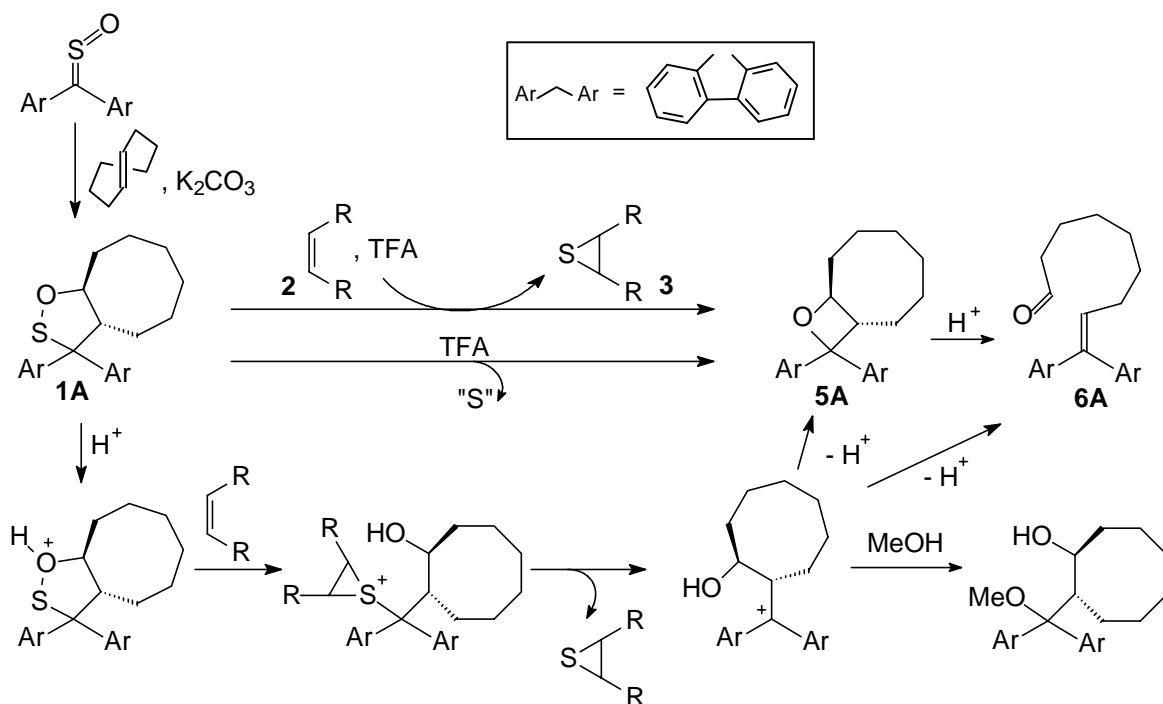
1991 wurde erstmals von einer Reaktion berichtet, bei der elementarer Schwefel zur Erzeugung eines Persulfidoruthenium(IV)komplexes als schwefelübertragender Spezies eingesetzt wurde, allerdings ohne Angaben der Ausbeute.²³ Die erste metallkatalysierte Episulfidierung mit elementarem Schwefel gelang erst kürzlich durch die intermediäre Generierung eines Molybdän-Dischwefel-Komplexes (Schema 2.3).²⁴ Es konnten gute Thiiran-Ausbeuten erzielt werden, der Prozess beschränkte sich jedoch auf die gespannten Olefine *trans*-Cycloocten und *trans*-Cyclononen. Auch bei der Thermolyse von Thiatriazolen in Gegenwart gespannter Olefine wie Norbornen und *trans*-Cycloocten wurden Episulfide in moderaten Ausbeuten erhalten.²⁵



Schema 2.3: Erster metallkatalysierter Transfer von elementarem Schwefel

2.1.2.1 Sulten **1A** als Schwefeldonor

Der synthetisch bislang vielversprechendste Ansatz, ein Schwefelatom direkt auf ein Olefin zu übertragen, wurde in unserer Arbeitsgruppe von S. Weinkötz unternommen.²⁶ Der dabei eingesetzte Schwefeldonor ist das fünfgliedrige cyclische Sulfenat **1A** (Schema 2.4), ein sogenanntes Sulten, das bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von *trans*-






Schema 2.4: Darstellung des Sultens **1A** und dessen säurekatalysierte Reaktion mit Olefinen

Cycloocten an Fluorethion-*S*-oxid in Gegenwart von Base entsteht und isoliert werden kann. In Gegenwart katalytischer Mengen einer starken Säure wie Trifluoressigsäure extrudiert das thermisch persistente Sulten **1A** elementaren Schwefel, ist ein reaktives

Olefin zugegen, wird der Schwefel diastereoselektiv und quantitativ auf die Doppelbindung übertragen. Dabei wird ein nucleophiler Angriff des Olefins am Schwefelatom des durch Protonierung aktivierten Sultens **1A** postuliert, der zu einem intermediären Thiiraniumions führt, das jedoch nicht beobachtet werden kann. Die Abspaltung des Thiirans ergibt ein Fluorenylkation, das entweder zum Oxetan **5A** cyclisiert oder unter C,C-Bindungsbruch zum Aldehyd **6A** reagiert. In Gegenwart von Methanol wurde das Fluorenylkation abgefangen, wodurch dieser neuartige Mechanismus weiterhin unterstützt wird.

Leider unterliegt auch diese Reaktion der Einschränkung, dass nur gespannte Olefine als Schwefelakzeptoren wirken. Mit *trans*-Cycloocten und Norbornen (Tabelle 2.2, Einträge 1,2) lassen sich in kurzer Zeit sehr gute Ausbeuten des entsprechenden Thiirans erzielen,

Tabelle 2.2: Produktverteilung bei der Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen **2**

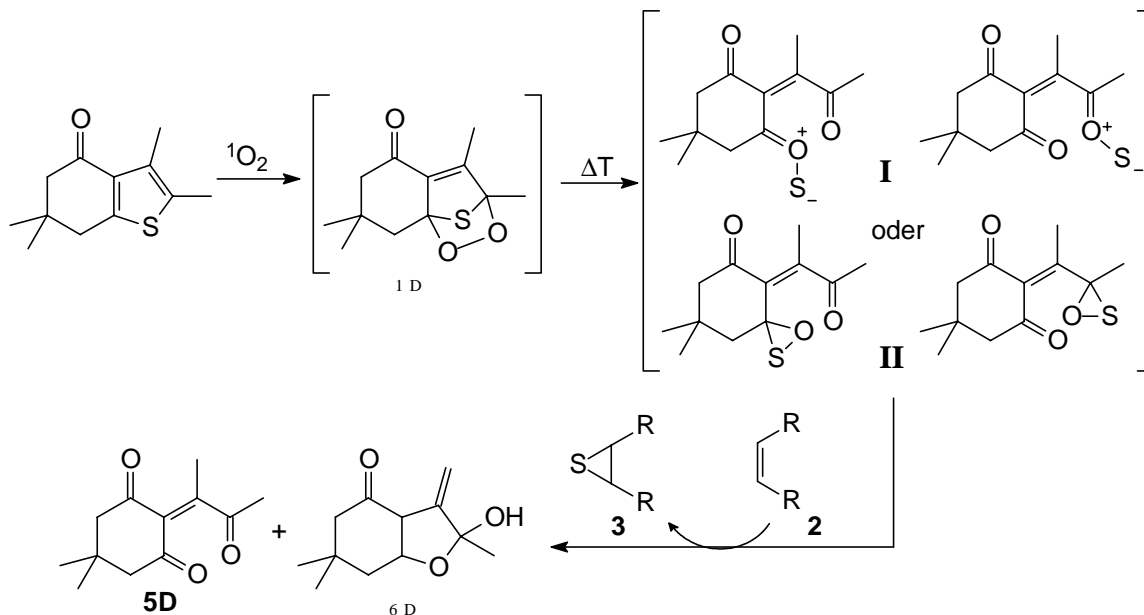
Eintrag	Olefin 2	T [°C] / t [h]	Umsatz 1A [%]	Thiiran 3	Oxetan 5A	Aldehyd 6A
1		20 / 0.5	> 95	> 95	68	32
2		20 / 0.5	85	85	33	52
3		80 / 144	> 95	> 95	< 5	90

aber schon mit dem weniger gespannten *cis*-Cycloocten (Eintrag 3) muss die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht werden, um vollständigen Umsatz des Sultens **1A** zu erreichen.²⁶

2.1.2.2 Thiophenendoperoxid **1D** als Schwefeldonor

Als Thiophenendoperoxide bezeichnet man die [4+2]-Cycloaddukte von Thiophenen und Singulett-Sauerstoff, der sich durch Bestrahlung in Gegenwart von Sensibilisatoren aus molekularem Sauerstoff erzeugen lässt.²⁷ Thiophenendoperoxide sind thermisch äußerst labil, sodass bislang noch kein Vertreter dieser Substanzklasse isoliert werden konnte.

Die Produkte der Thermolyse des Thiophenendoperoxids **1D** in Gegenwart eines gespannten cyclischen Olefins **2** sind der Allylalkohol **6D**, das Entron **5D** und das entsprechende Episulfid **3** (Schema 2.5).²⁸ Als schwefelübertragende Spezies wurden dabei



Schema 2.5: Schwefeltransfer in der Thermolyse des Thiophenendoperoxids **1D**

Carbonyl-*O*-sulfide **I** oder Oxathirane **II** in Anlehnung an Arbeiten von Maturro²⁹ postuliert. Die Ausbeuten an Thiiran **3** sind stark vom verwendeten Olefin abhängig. So wird das Episulfid des gespannten *trans*-Cyclooctens zu > 90% erhalten, während andere cyclische Olefine nur zu maximal 64% episulfidiert werden (Abbildung 2.1). Cyclohexen ist völlig unreaktiv.

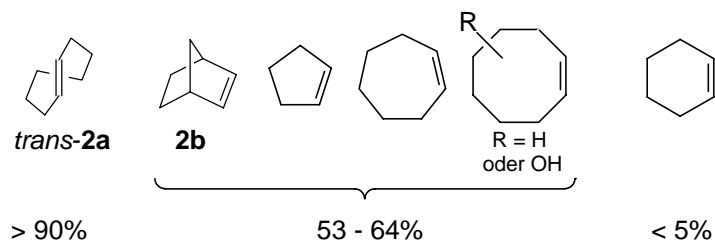


Abbildung 2.1: Ausbeute an Thiiran in der Thermolyse des Endoperoxids **1D** in Gegenwart der Olefine **2**.

2.2 Alkine als Schwefelakzeptoren: Generierung und Trapping von Thiiren

2.2.1 Eigenschaften, Valenzisomere und Generierung von Thiiren

Thiirene sind Dreiringe mit einem Schwefelatom und einer Doppelbindung. Wegen ihres antiaromatischen Charakters haben sie im Laufe der Jahre immer wieder theoretisches³⁰ und experimentelles³¹ Interesse gefunden. Elektronische Destabilisierung und hohe Ringspannung machen die Thiirene zu extrem instabilen Spezies, bei deren Bildung und Reaktivität Valenzisomerisierungen (Abbildung 2.2) im Vordergrund stehen. 1965

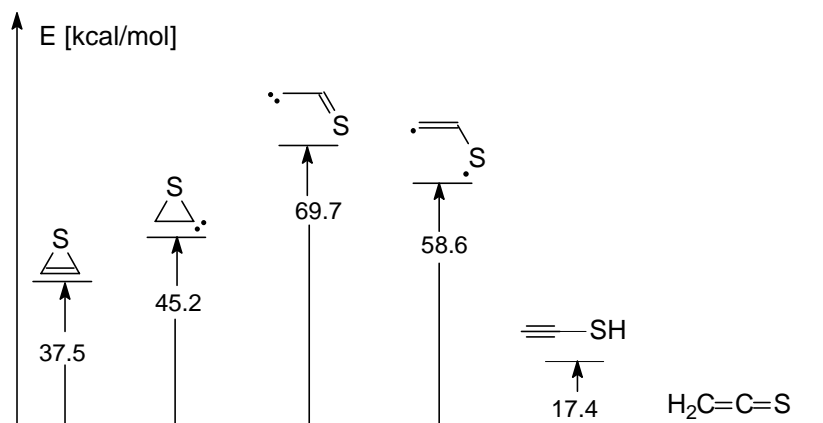
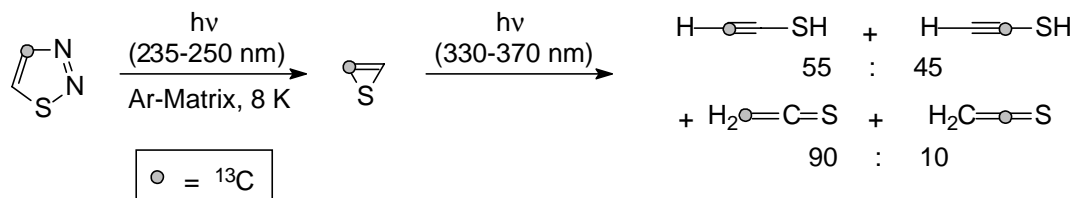


Abbildung 2.2: Relative Energien (in kcal/mol) der Thiiren-Valenzisomeren

wurde erstmals ein Thiiren als reaktive Zwischenstufe postuliert,³² erst zwölf Jahre später gelang jedoch die Darstellung und Charakterisierung von Thiirenen durch Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen in einer Argon-Matrix bei 8 K³³ (Schema 2.6), bei der das Thiiren auch

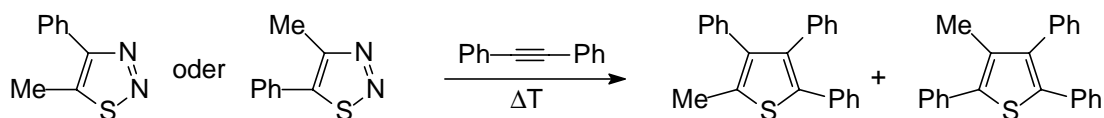


Schema 2.6: Photolyse von isotopenmarkiertem 1,2,3-Thiadiazol

IR-spektroskopisch detektiert wurde.

2.2.2 Abfangreaktionen intermediär gebildeter Thiirene

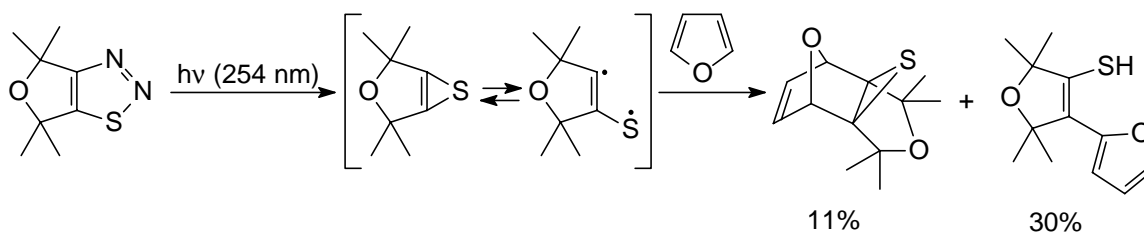
Bei der Thermolyse eines Phenylmethyl-1,2,3-thiadiazols in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an Diphenylacetylen entstanden zwei stellungsisomere Thiophene (Schema 2.7).³⁴ Die Primärfragmente einer 1,2,3-Thiadiazol-Thermolyse können also mit



Schema 2.7: Thermolyse eines 1,2,3-Thiadiazols in Gegenwart von Diphenylacetylen

CC-Dreifachbindungen zu einem Thiophen reagieren, wobei hier neben dem Thiiren auch das diradikalische Valenzisomer des Thiirens (sh. Abbildung 2.2) als Reaktionspartner für das Acetylen in Frage kommt.

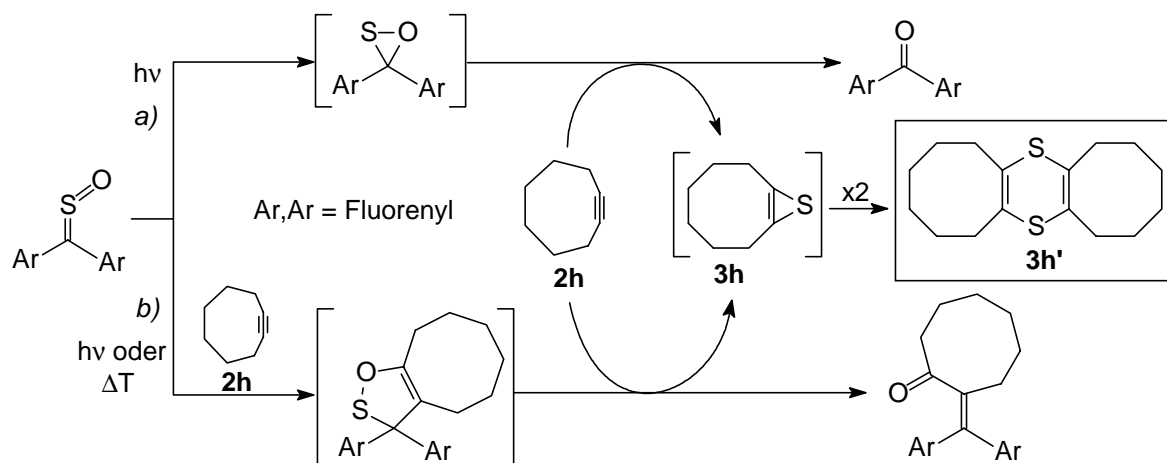
Bei der Photolyse eines Thiadiazols in Gegenwart von Furan wurde das intermediär generierte Thiiren in einer [4+2]-Cycloaddition mit Furan abgefangen³⁵ (Schema 2.8). Die



Schema 2.8: [4+2]-Cycloaddition eines Thiirens mit Furan

Abfangreaktion war jedoch nicht sehr effektiv, es wurden nur 11% des Cycloadduktes erhalten.

In der eigenen Diplomarbeit wurde die Photolyse und Thermolyse von Fluorenthion-S-oxid in Gegenwart von Cyclooctin untersucht. Dabei wurde als schwefelhaltiges Produkt das Dithiin **3h'** gefunden (Schema 2.9).³⁶ Es wurde postuliert, dass zunächst entweder ein Oxathiiran (Photolyse, *a*) oder ein ungesättigtes Sulten (Thermolyse, *b*) entsteht, die als Schwefeldonoren ein Schwefelatom auf Cyclooctin unter Bildung eines Thiirens übertragen. Dieses Thiiren dimerisiert dann zum beobachteten Dithiin **3h'**. Bemerkenswert



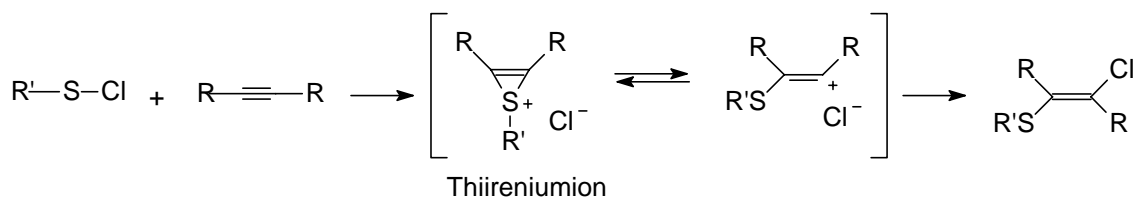
Schema 2.9: Dimerisierung eines durch direkten Schwefeltransfer generierten Thiirens

dabei ist, dass das Thiiren nicht mit überschüssigem Cyclooctin zu einem Thiophen reagierte (vgl. Schema 2.7), sondern offensichtlich eine ausreichende Lebensdauer hatte, um zu dimerisieren.

2.3 Thiireniumionen

2.3.1 Bildung von Thiireniumionen

Thiireniumionen wurden von Kharasch schon in den frühen Fünfziger Jahren als Intermediate in der elektrophilen Addition von Sulfonylchloriden an Alkine (Schema 2.10)



Schema 2.10: Thiireniumionen als Intermediate bei der Addition von Sulfonylchloriden an Alkine

postuliert,³⁷ um die *anti*-Stereoselektivität der Addition zu erklären. *ab-initio*-Rechnungen belegten, dass im Gleichgewicht zwischen einem verbrückten Kation und dem offenen Carbokation (Schema 2.10) das verbrückte Kation energetisch leicht bevorzugt ist, wenn

das Brückenatom ein Schwefelatom ist.³⁸ Diese Rechnungen sagten auch vorher, dass der Schwefel in einem Thiireniumion stark pyramidalisiert ist und eine hohe Inversionbarriere (73 kcal/mol) aufweist, wodurch das freie Elektronenpaar des Schwefels von der Ebene des ungesättigten Dreiringes weggedrückt wird, was den antiaromatischen Charakter des Thiireniumions drastisch reduziert (Abbildung 2.3). Die im Vergleich zum Thiiranium-

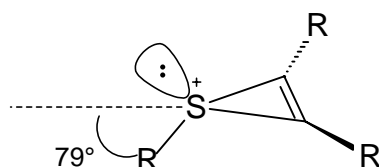
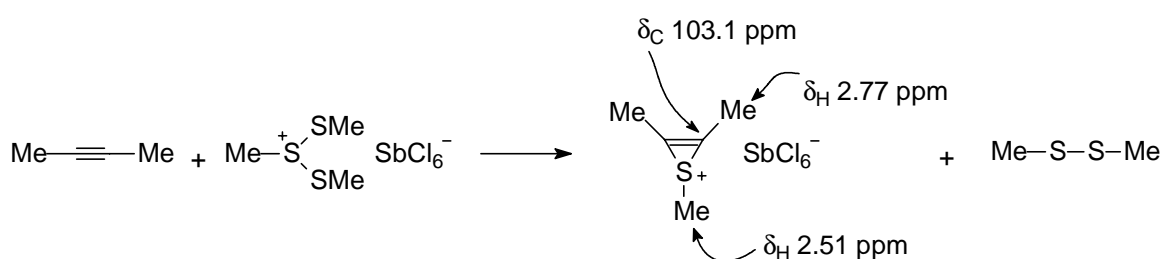


Abbildung 2.3: Pyramidalisierter Schwefel in Thiirenium-Ionen

ion höhere Ringspannung im ungesättigten Dreiring (Energiedifferenz zwischen Cyclopropan und Cyclopropen: 26.2 kcal/mol³⁹) destabilisiert das Molekül dagegen wieder.

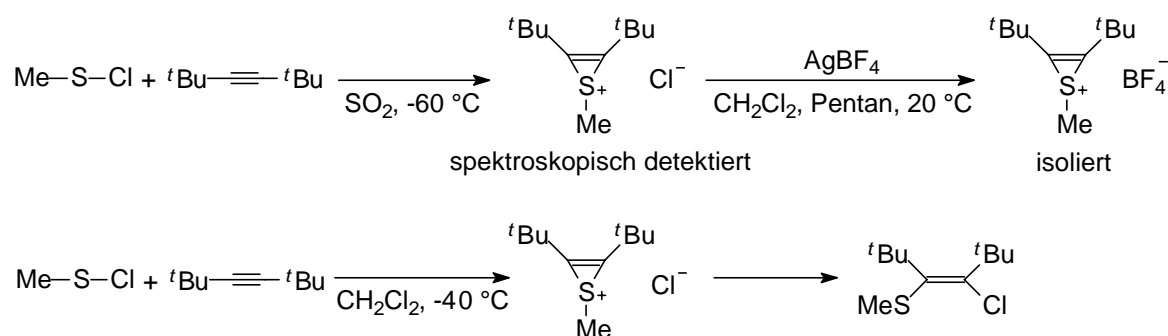
Der Arbeitsgruppe von Modena gelang 1975 erstmals die NMR-spektroskopische Beobachtung⁴⁰ eines Thiireniumions in flüssigem Schwefeldioxid bei tiefen Temperaturen (-50 bis -70 °C), das durch Reaktion von Methylbis(methylthio)sulfonium-hexachloroantimonat mit Dimethylacetylen gewonnen wurde (Schema 2.11). Charakteristisch sind dabei die ¹³C-NMR-Resonanzen der beiden Ringkohlenstoffatome, die bei 103.1 ppm



Schema 2.11: Spektroskopische Beobachtung eines persistenten Thiireniumions

liegen. Wenig später konnten dieses Salz bei -80 °C auch isoliert werden, es zersetzte sich jedoch bei Temperaturen über -40 °C und war äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit.⁴¹ Als wesentlich stabiler erwies sich das di-*tert*-butyl-substituierte Thiireniumion (Schema 2.12), das durch Reaktion von Di-*tert*-Butyl-Acetylen mit Methansulfenylchlorid bei -60 °C gewonnen wurde.⁴¹ Durch Anionenaustausch mit

Silbertetrafluoroborat wurde hier ein Tetrafluoroborat-Thiireniumion erhalten, das isoliert werden konnte und bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) persistent war. Das Chlorid-



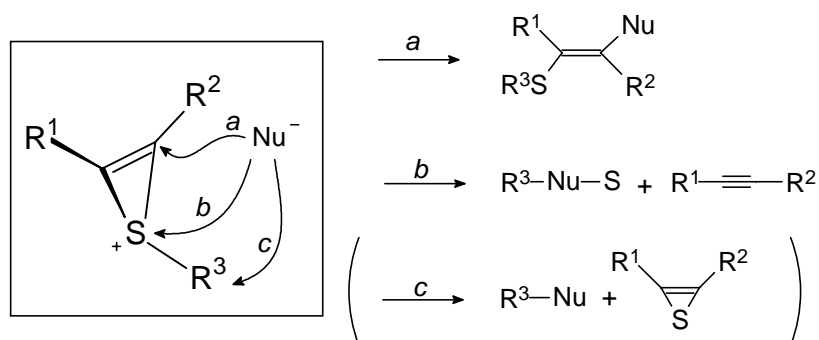
Schema 2.12: Erstes isoliertes, sterisch stabilisiertes Thiireniumion

Thiireniumion hingegen wurde auch bei tiefen Temperaturen vom Chlorid-Anion nucleophil geöffnet.

Durch diese Studien fand man also heraus, dass Thiireniumionen relativ stabile Spezies sind. Ihre Stabilität hängt stark von den Ringsubstituenten ab: Alkyl-, aber nicht Arylsubstituenten stabilisieren die Ionen.⁴² Beim Substituenten am Schwefel dominiert der induktive Effekt, sodass Alkyl-Substituenten besser sind als Aryl-Substituenten.

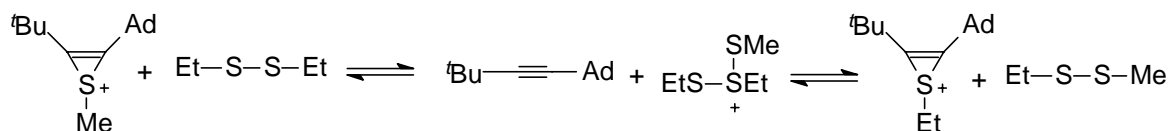
2.3.2 Reaktionen von Thiireniumionen

Grundsätzlich gibt es drei elektrophile Stellen in einem Thiireniumion, an denen der Angriff eines Nucleophils möglich wäre: a) die Ring-Kohlenstoffatome, b) das Sulfonium-Schwefelatom, und c) den exocyclischen Substituenten (Schema 2.13).⁴³ Die letzte Möglichkeit wurde zwar bei Thiiraniumionen beobachtet,⁴⁴ ist aber für Thiireniumionen nicht relevant, da das antiaromatische Thiiren als Abgangsgruppe relativ unwahrscheinlich ist. Der Angriff an einem der Ringkohlenstoffatome (Weg *a*) führt zu den häufig beobachteten Ringöffnungsprodukten (vgl. Schema 2.12) und ist meist erwünscht, da auf diese Weise C,C-, C,N-, C,O-, C,S- oder C-Halogen-Bindungen geknüpft werden können. Den Angriff am positiven Schwefel (Weg *b*) ist dagegen meist unerwünscht. Man kann ihn



Schema 2.13: Mögliche Angriffsstellen für Nucleophile in einem Thiireniumion

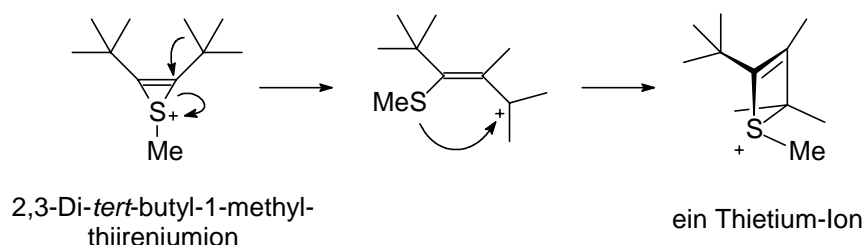
beobachten, wenn man das gebildete Thiireniumion mit einem Disulfid umsetzt, das einen anderen Alkyl-Substituenten trägt als das Thiireniumion (Schema 2.14).³⁹ Durch den



Schema 2.14: Austausch des Sulfonium-Substituenten eines Thiireniumions

nucleophilen Angriff des Disulfids wird der S-Substituent ausgetauscht. Diese Austauschreaktion ist umso langsamer, je größer die Substituenten am Sulfonium-Schwefel und an den Ring-Kohlenstoffatomen sind.³⁹

Eine ungewöhnliche Umlagerungsreaktion ist im Fall des 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methylthiireniumions zu beobachten (Schema 2.15):⁴⁵ Eine Methylgruppe des *tert*-Butyl-



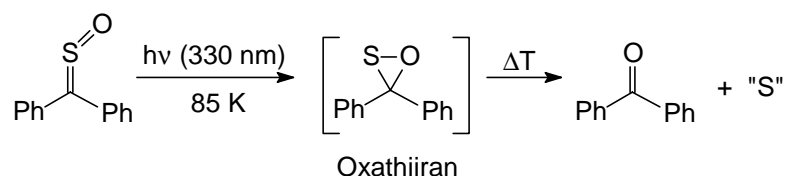
Schema 2.15: Umlagerung eines Thiireniumions in ein Thietium-Ion

Substituenten wandert an das angrenzende Ringkohlenstoffatom und öffnet das Thiireniumion. Es handelt sich dabei um eine nucleophile Substitutionsreaktion an einem

vinylischen Kohlenstoffatom nach dem S_N2-Vin-Mechanismus, bei der das Nucleophil bereits im Thiireniumion vorhanden ist. Im entstandenen Allylkation greift das Schwefelnucleophil die positive Ladung an und es schließt sich der Ring zum Thietium-Ion. Diese Umlagerung ist auch von den gesättigten Thiiraniumionen bekannt,⁴⁶ bei denen sie erheblich schneller und mit deutlicher Präferenz für die zum Sulfonium-Substituenten *cis*-ständige *tert*-Butylgruppe verläuft.

2.4 Oxathiirane als Schwefeldonoren

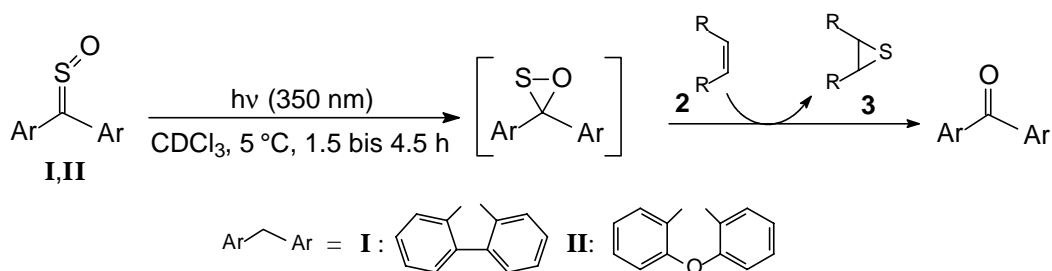
Oxathiirane sind Dreiring-Heterocyclen mit einem Sauerstoff- und einem Schwefelatom. Die Existenz eines Oxathiirans wurde erstmals 1976 durch die Photocyclisierung von Diphenylsulfon in einer organischen Glasmatrix bei 85 K⁴⁷ (Schema 2.16) experimentell



Schema 2.16: Erzeugung eines Oxathiirans durch Photocyclisierung eines Sulfins

bestätigt und mittels UV-Spektroskopie nachgewiesen. Beim Schmelzen der Glasmatrix (ca. 140 K) entstanden quantitativ Benzophenon und elementarer Schwefel.

Anders als bei den analogen Dioxiranen⁴⁸ und Dithiiranen⁴⁹ gibt es bislang keine bei Raumtemperatur stabilen Oxathiirane. Da Dioxirane als milde und selektive Oxidationsmittel in der Synthese von Epoxiden eingesetzt werden,⁴⁸ wurden *in situ* generierte Oxathiirane auf ihre Fähigkeit zur Episulfidierung von Doppel- und Dreifachbindungen untersucht. Als Schwefelakzeptoren wurden dabei Norbornen, *cis/trans*-Cycloocten³⁶ (Schema 2.17) und Cyclooctin⁵⁰ (Schema 2.9, Weg *a*) eingesetzt. Die Bestrahlung (350 nm) des Fluoren- (**I**) und des Xanthensulfins (**II**) in Gegenwart der Alkene führte in allen Fällen vollständig zu den entsprechenden Ketonen. Die Episulfide des Norbornens (**2b**) und des *cis*-Cyclooctens (*cis*-**2a**) wurden dabei nur in schlechten



Schema 2.17: Bestrahlung der Sulfinen **I**, **II** in Gegenwart der Olefine **2**

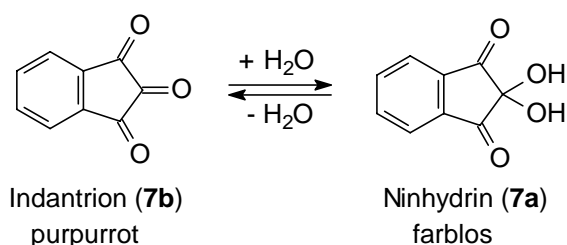
Ausbeuten (11-18%) gebildet, mit Fluorensulfin **I** und dem reaktiven *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) konnten dagegen bis zu 94% des Episulfids *trans*-**3a** gebildet werden. Auf Cyclooctin wurde der Schwefel unter Bildung des Thiirens **3h** übertragen, das zum Dithiins **3h'** dimerisierte (Schema 2.9, Weg *a*).

Die Cyclisierung von Sulfinen zu Oxathiiranen ist nicht nur photochemisch, sondern auch thermisch möglich.⁵¹ Andere Versuche zur Erzeugung von Oxathiiranen wurden aber noch nicht unternommen.

2.5 Reaktivität von Tricarbonylverbindungen und α,α -Dioxothionen

2.5.1 Addition von Nucleophilen und Carbonyl-En-Reaktionen

Eine der bekanntesten cyclischen Tricarbonylverbindungen ist das 1910 von Ruhemann entdeckte⁵² Indantrion, als Hydrat unter dem Namen Ninhydrin bekannt (Schema 2.18).



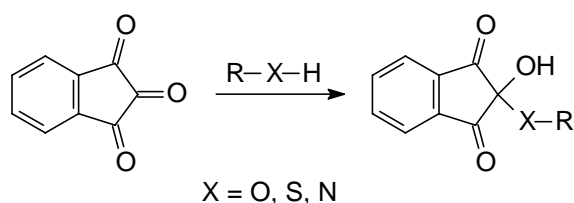
Schema 2.18: Indantrion und sein Hydrat Ninhydrin

Es wird vor allem für die qualitative und quantitative Analyse von Aminosäuren verwendet. Wegen dieser Reaktivität gegenüber Aminosäuren dient es auch seit langer Zeit in der Forensik als Reagenz zum Sichtbarmachen von Fingerabdrücken.⁵³

Die mittlere Carbonylgruppe in cyclischen Tricarbonylverbindungen ist durch die beiden flankierenden, elektronenziehenden Carbonylgruppen von besonderer Reaktivität. In der Struktur von Indantrion drückt sich das darin aus, dass die C-O-Bindung der mittleren Carbonylgruppe nur 1.18 Å lang ist, während dieser Wert bei freien Carbonylgruppen etwa 1.21 Å beträgt.⁵⁴ Der Fünfring des Indantrions ist absolut eben, es gibt keinen Torsionswinkel zwischen den Carbonylgruppen.⁵⁴

Die Chemie der cyclischen Tricarbonylverbindungen, insbesondere die des Indantrions, ist vielfältig.⁵⁵ Im folgenden werden daher nur die Reaktionen behandelt, die für die vorliegende Arbeit relevant waren.

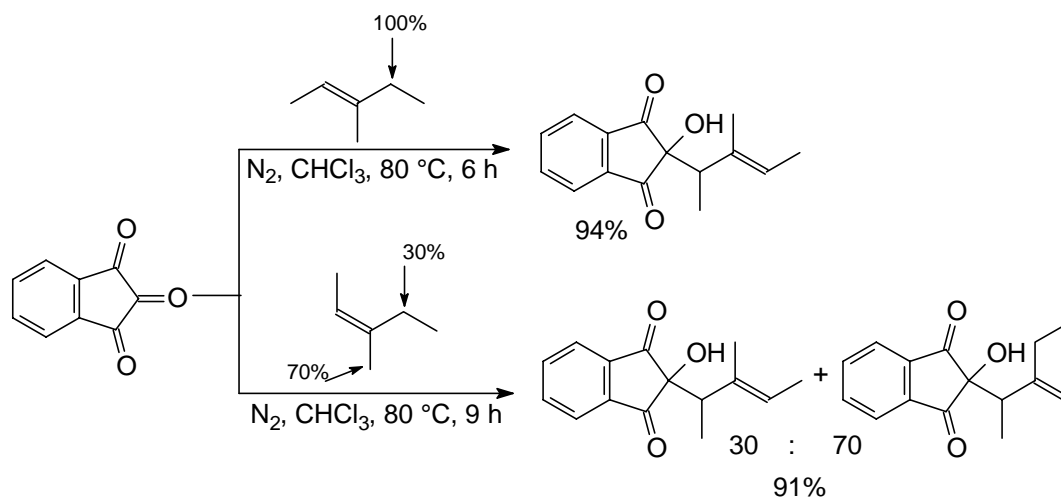
Nucleophile addieren bereitwillig an die besonders elektrophile mittlere Carbonylgruppe. Mit Alkoholen, Mercaptanen und Aminen bilden sich dabei die entsprechenden Additionsprodukte (Schema 2.19),⁵⁶ folglich dürfen Alkohole nicht als Lösungsmittel



Schema 2.19: Addition von Nucleophilen an Indantrion

verwendet werden. Auch Kohlenstoff-Nucleophile, darunter eine Vielzahl von enolisierbaren β -Dicarbonylverbindungen, reagieren schon bei Raumtemperatur mit Tricarbonylen.⁵⁷ Es ist meines Wissens jedoch keine Reaktion bekannt, bei der ein Nucleophil mit einer guten Abgangsgruppe verwendet wird.

Tricarbonylverbindungen gehen außerdem leicht En-Reaktionen mit einer Fülle von Alkenen und terminalen Alkinen ein.⁵⁸ Das sehr elektronenarme Indantrion wird sogar als "Super-Enophil" bezeichnet.⁵⁹ Die bei den En-Reaktionen beobachteten Regio-selektivitäten (Schema 2.20) lassen sich dabei durch ein komplexes Zusammenspiel



Schema 2.20: Regioselektivität in der En-Reaktion von Indantrion mit *E*- und *Z*-3-Methylpent-2-en

verschiedener sterischer Wechselwirkungen erklären.⁵⁹ Für die En-Komponenten wurde dabei folgende Reaktivitätsreihenfolge aufgestellt (Abbildung 2.4).

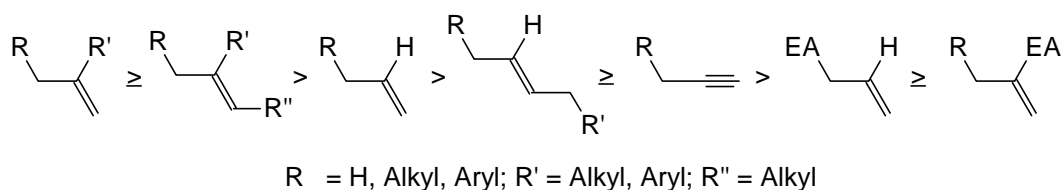


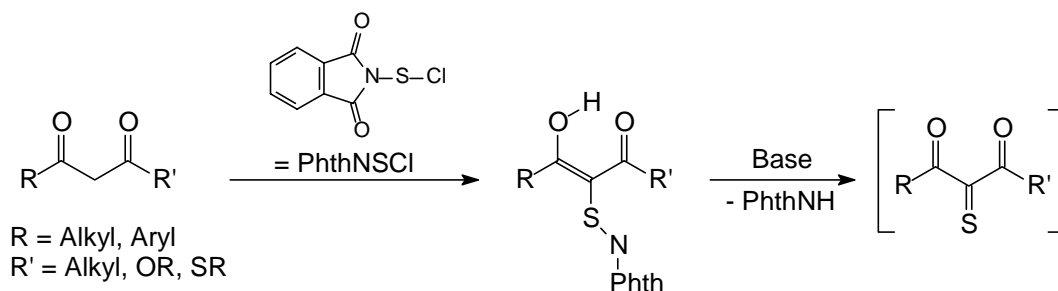
Abbildung 2.4: Reaktivitätsreihenfolge für Olefine in der En-Reaktion mit Indantrion

Enolether wurden bisher als Substrate für Carbonyl-En-Reaktionen mit Triketonen nicht eingesetzt.

2.5.2 Bildung von α,α -Dioxothionen und deren Reaktionen

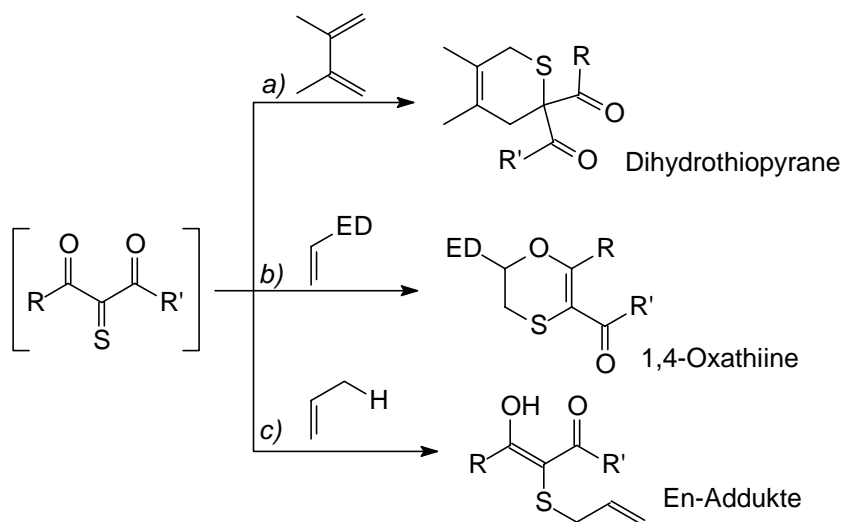
α,α -Dioxothione, die 2-Thio-Analoga der 1,2,3-Triketone, sind im Gegensatz zu letzteren nicht persistent, können aber intermediär erzeugt und abgefangen werden. Das erste Diketothion wurde in der Reaktion von Dibrommalonat mit Kaliummethylxanthogenat abgefangen.⁶⁰ In der Arbeitsgruppe von Capozzi wurde eine allgemeinere Methode entwickelt, bei der β -Dicarbonylverbindungen zunächst mit Phthalimidyl-Sulfonylchlorid umgesetzt werden. Aus diesem Addukt wird das Diketothion dann durch basenkatalysierte

Eliminierung freigesetzt⁶¹ (Schema 2.21). Zum Abfangen dieser labilen Spezies eignen



Schema 2.21: Generierung von α,α -Dioxothionen

sich verschiedene Reagenzien (Schema 2.22): Mit Dienen bilden sich in einer [4+2]-Cycloaddition Dihydrothiopyrane (Weg *a*). Verwendet man elektronenreiche Olefine,



Schema 2.22: Abfangreaktionen von α,α -Dioxothionen

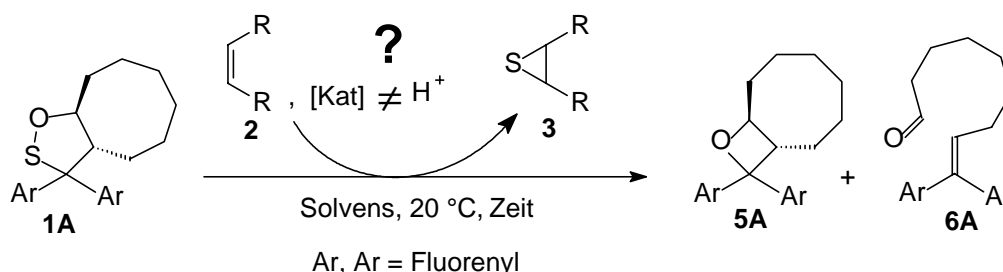
findet ebenfalls eine [4+2]-Cycloaddition statt, bei der aber nun das Diketothion als Bis-Heterodien wirkt und sich 1,4-Oxathiane als Produkte bilden (Weg *b*). Drittens kann das Diketothion mit Olefinen in einer Thiocarbonyl-En-Reaktion die entsprechenden En-Addukte bilden (Weg *c*).

3 PROBLEMSTELLUNG

Bei der Umsetzung des cyclischen Sulfenats **1A** mit gespannten Olefinen in Gegenwart katalytischer Mengen Trifluoressigsäure wird Schwefel auf die Doppelbindung des Olefins übertragen, die entsprechenden Thiirane werden diastereoselektiv und in guten Ausbeuten gebildet.²⁶ Die Reaktion unterliegt jedoch zahlreichen Einschränkungen:

1. Bei Raumtemperatur wird der Schwefel effizient nur auf die gespannten Olefine *trans*-Cycloocten und Norbornen transferiert. Schon bei Verwendung des weniger gespannten *cis*-Cyclooctens sind deutlich drastischere Bedingungen (7 d bei 80 °C) nötig, um Sulten **1A** vollständig umzusetzen und das Episulfid in guten Ausbeuten zu erhalten. Ungespannte cyclische und offenkettige Olefine sind unter TFA-Katalyse völlig unreaktiv gegenüber Sulten **1A**.²⁶
2. Trifluoressigsäure ist eine sehr starke Säure ($\text{pK}_a = 0.71$). Substrate, die säurelabile funktionelle Gruppen enthalten, sind daher für diese Methode des Schwefeltransfers kaum geeignet.

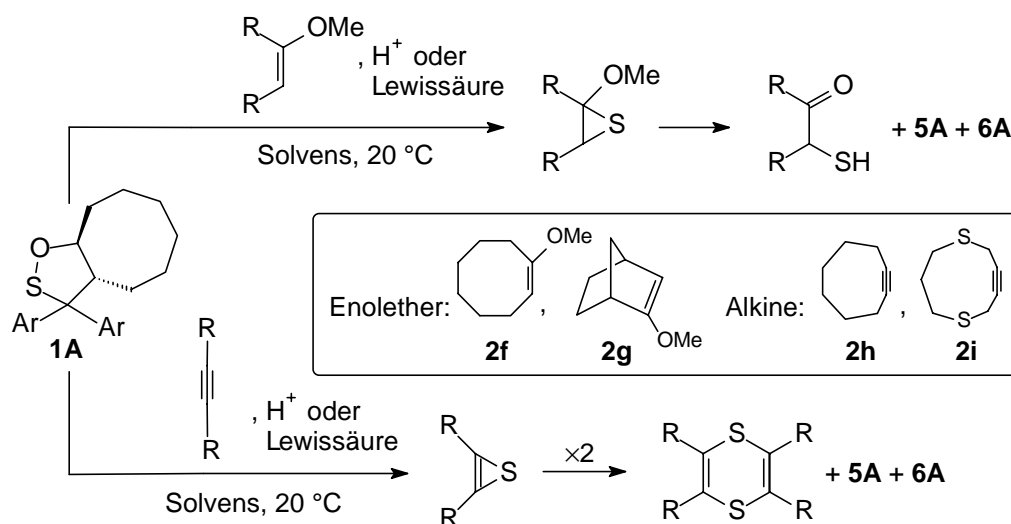
Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, andere Katalysatoren für den Schwefeltransfer von Sulten **1A** zu finden, die die Episulfidierung unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten - möglichst auch ungespannter Olefine - ermöglichen (Schema 3.1). Dabei soll-



Schema 3.1: Schwefeltransfer von Sulten **1A** unter nicht-Brønsted-sauren Bedingungen

ten zum einen klassische Lewisäuren wie Metallhalogenide und Bortrifluorid zum Einsatz kommen, zum anderen sollten die katalytischen Eigenschaften von Metallporphyrinen und Jacobsen-Katalysatoren getestet werden.

Um den Mechanismus des Schwefeltransfers besser zu verstehen, sollten außerdem die Schwefelakzeptoren variiert werden (Schema 3.2). Interessant waren hier die cyclischen Enolether **2f** und **2g**, die eine elektronenreichere Doppelbindung aufweisen als unsubstituierte Analoga und daher schneller als diese reagieren sollten. Zudem könnten auf



Schema 3.2: Schwefeltransfer von Sulten **1A** auf die cyclischen Enoether **2f,g**

diese Weise α-Mercaptoketone zugänglich sein, die aus den wahrscheinlich labilen alkoxy-substituierten Thiiranen entstehen würden. Zusätzlich sollten auch Alkine auf ihre Schwefelakzeptorfähigkeit getestet werden. So hat sich z.B. Cyclooctin (**2h**) bereits in der Reaktion mit Fluorenthion-S-oxid als guter Reaktionspartner erwiesen, wobei das Thiiren als primäres Schwefeltransferprodukt zum 1,4-Dithiin dimerisierte.³⁶ Bei dem leicht zugänglichen heterocyclischen 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) sollte geklärt werden, ob und inwiefern die Ring-Schwefelatome den Transferprozess beeinflussen.

Als weiterer potentieller Schwefelüberträger sollte das Sulten **1B** (Abbildung 3.1)

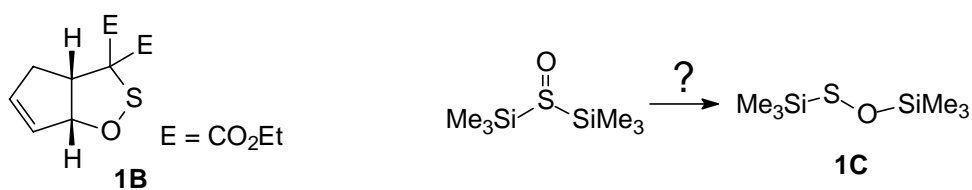


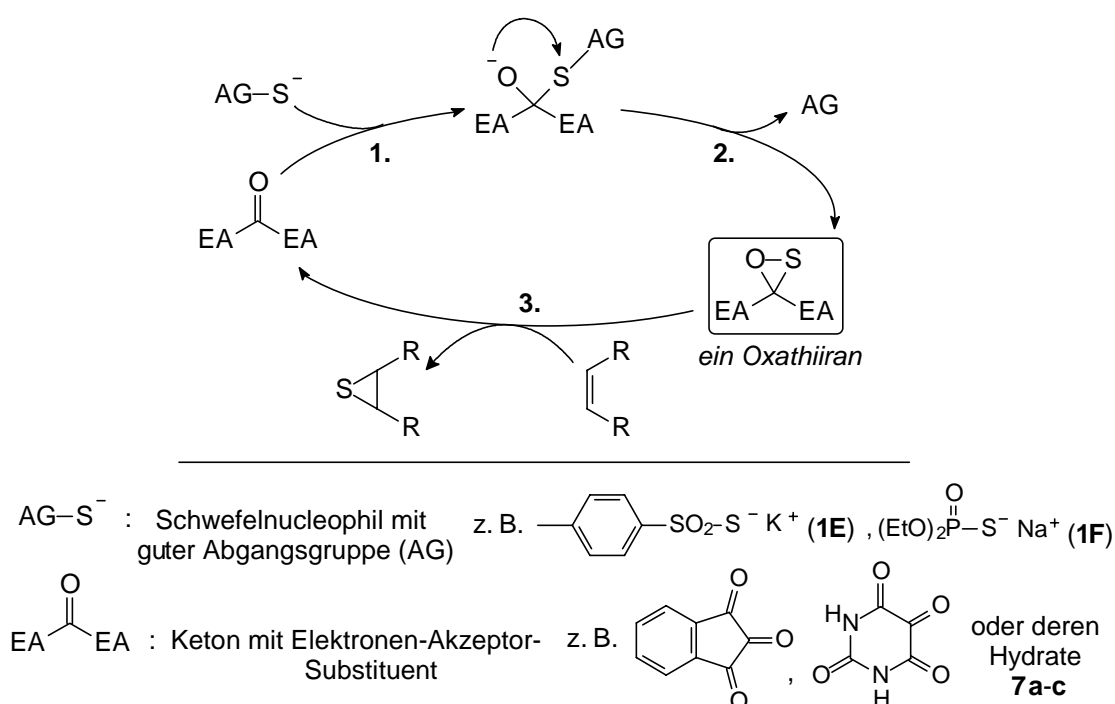
Abbildung 3.1: Sulfenat **1B,C** als potentielle Schwefeldonoren

hergestellt werden, das zusätzlich zu einer gespannten Struktur zwei elektronenziehende Estergruppen neben dem Schwefel aufweist, die diesen elektrophil machen sollten. Außerdem sollte untersucht werden, ob das durch Oxidation des entsprechenden Sulfids gewonnene Di(trimethylsilyl)sulfoxid zum Sulfenat **1C** umlagert, das ebenfalls Schwefel übertragen könnte.

Das Entwickeln einer völlig neuen Schwefeltransfer-Strategie war das zweite Ziel dieser Arbeit. Als Schwefeldonor sollte hierbei ein intermediär generiertes Oxathiiran

(Schema 3.3) dienen. Durch Photolyse von Sulfinen erzeugte Oxathiirane wurden bereits erfolgreich als Schwefeldonoren eingesetzt (vgl. Kap. 2.4), wobei auch hier die Anwendung auf gespannte Olefine beschränkt blieb.⁵⁰ Außerdem ist die Synthese der Sulfine verhältnismäßig aufwendig, viele Sulfine sind darüber hinaus relativ labil.

Ein einfacherer Zugang zu Oxathiiranen wäre der Angriff eines Schwefel-Nucleophils, das eine gute Abgangsgruppe trägt, auf ein reaktives Keton (Schema 3.3, 1. Schritt). Im nächsten Schritt sollte dann das gebildete Sauerstoff-Anion unter Eliminierung der Abgangsgruppe den Ring zum Oxathiiran schließen (Schritt 2). Dieses Oxathiiran könnte



Schema 3.3: Intermediäre Generierung eines Oxathiirans als Schwefeldonor

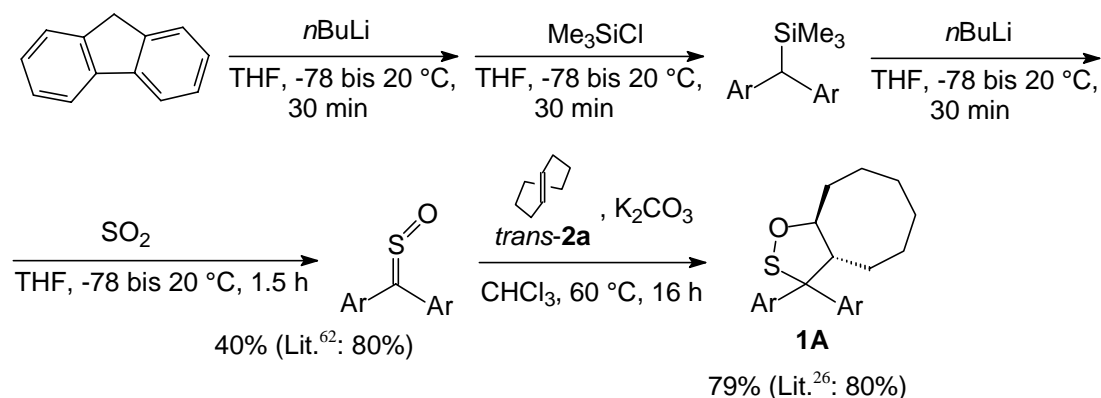
dann das Schwefelatom auf ein Olefin übertragen, wobei das ursprünglich eingesetzte Keton zurückgebildet würde (Schritt 3). Der eigentliche Schwefeldonor wäre in diesem Fall ein Schwefel-Nucleophil, das ein Keton als Transportmittel benutzt, um den Schwefel in eine übertragbare Form (das Oxathiiran) zu bringen. Die Rückgewinnung des Ketons hat den Vorteil, dass es nur in katalytischen Mengen eingesetzt werden muss. Als hochreaktive Ketone sollten die Triketone Indantrion und Alloxan und deren Hydrate (**7a-c**) eingesetzt werden. Das kommerziell erhältliche Kaliumthiosylat (**1E**) und das leicht synthetisierbare Diethylphosphorothioat **1F** wurden als Schwefel-Nucleophile gewählt.

4 ERGEBNISSE

4.1 Synthese der Edukte für die elektrophilen Schwefeltransfer-Reaktionen

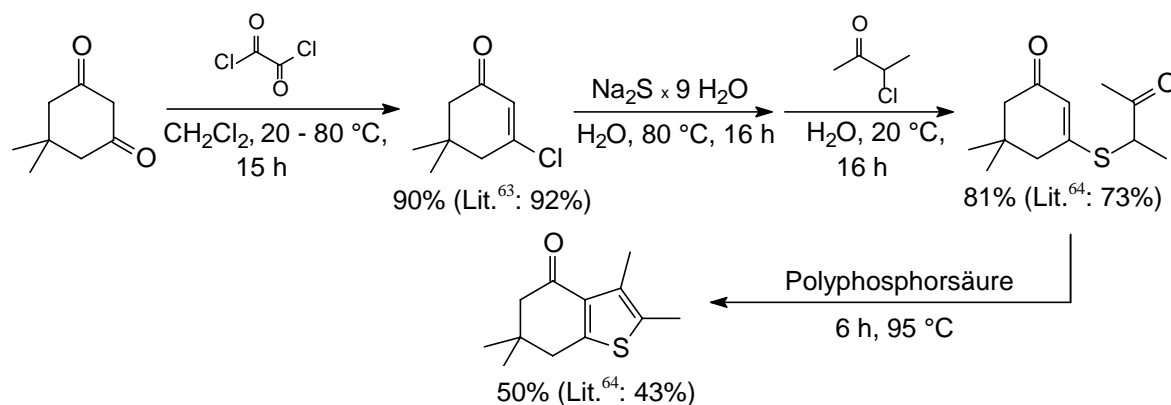
4.1.1 Synthese der Schwefeldonoren

Für die Synthese des literaturbekannten Sultens **1A** wurde zunächst das Fluorenthion-*S*-oxid⁶² durch Silylierung von Fluoren und anschließender Umsetzung mit *n*BuLi/SO₂ (**V-1**) hergestellt (Schema 4.1). Dieses wurde dann mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) in Gegenwart von K₂CO₃ zum Sulten **1A**²⁶ umgesetzt (**V-2**).



Schema 4.1: Synthese von Sulten **1A**

Die Herstellung von 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on erfolgte in drei Stufen ausgehend von Dimedon. Dieses wurde zunächst mit Oxalylchlorid (**V-6**) zu 3-Chlor-5,5-dimethyl-2-cyclohexanon umgesetzt (Schema 4.2)⁶³ und anschließend

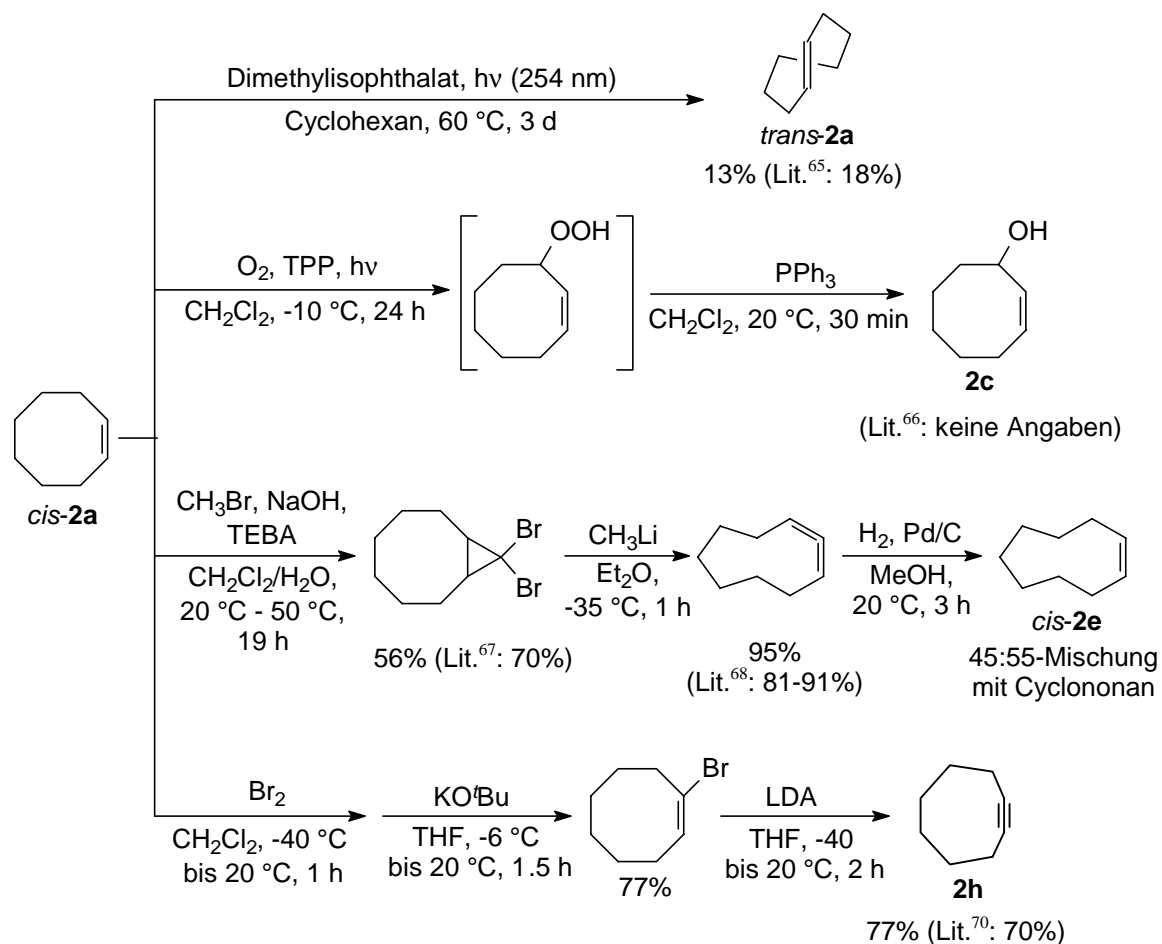


Schema 4.2: Synthese von 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on

mit Natriumsulfid und 3-Chlorbutanon behandelt. Dabei bildete sich 5,5-Dimethyl-3-(2-oxobutan-3-ylthio)-2-cyclohexanon⁶⁴ (**V-7**), das durch Wasserabspaltung mittels Polyphosphorsäure zu 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on⁶⁴ cyclisiert wurde (**V-8**).

4.1.2 Synthese der Schwefelakzeptoren

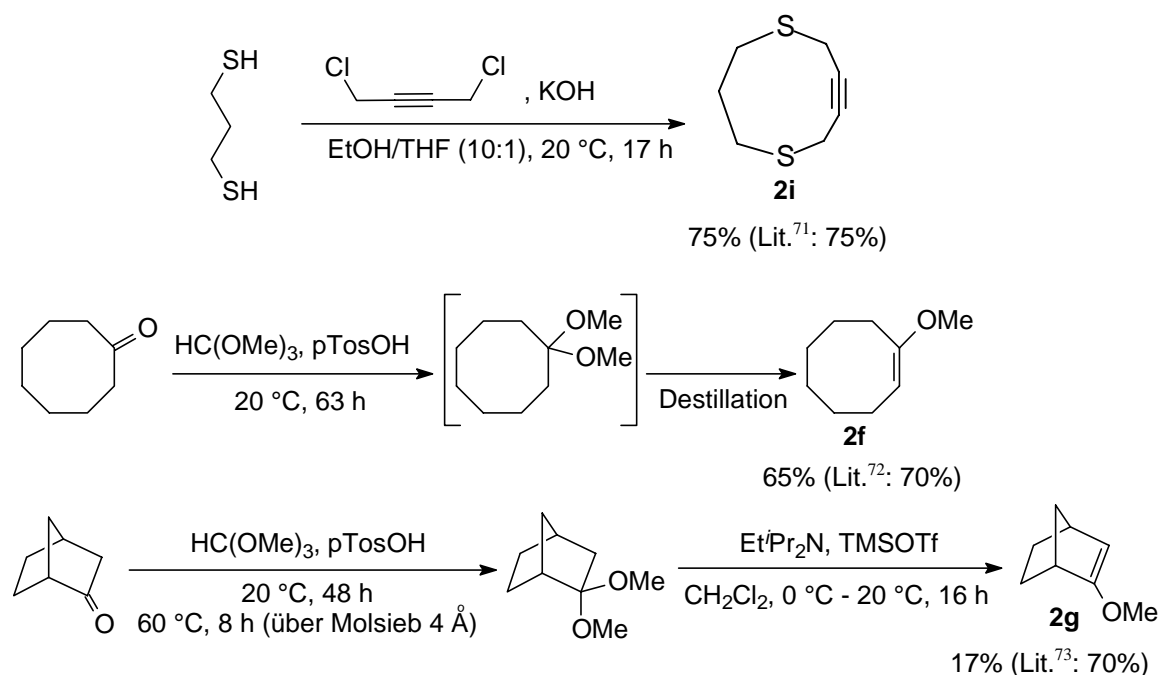
Die Synthesen der als Schwefelakzeptoren benötigten Alkene und Alkine sind literaturbekannt. Ausgehend von *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) wurde durch photosensibilisierte Isomerisierung *trans*-Cycloocten⁶⁵ (*trans*-**2a**) gewonnen (Schema 4.3, **V-9**). 2-Cyclo-



Schema 4.3: Synthese der Schwefelakzeptoren *trans*-**2a**, **2c**, *cis*-**2e** und **2h**

octenol (**2c**) wurde ebenfalls aus *cis*-Cycloocten durch Schenck-En-Reaktion mit Singulett-sauerstoff und anschließender Reduktion des Hydroperoxids dargestellt (**V-10**).⁶⁶ Carbenaddition an *cis*-Cycloocten⁶⁷ (**V-11**) mit anschließender Ringöffnung (**V-12**) führte zunächst zum Cyclononadien,⁶⁸ das durch partielle Hydrierung (**V-13**) in *cis*-Cyclononen⁶⁹

(*cis*-**2e**) überführt wurde. Hier konnte jedoch nur eine 45:55-Mischung mit dem vollständig hydrierten Cyclononan erhalten werden. Cyclooctin⁷⁰ (**2h**) wurde durch Bromierung von *cis*-Cycloocten (**V-17**) und anschließende doppelte Dehydrobromierung (**V-18**) synthetisiert. Um 1,5-Dithiacyclononin⁷¹ (**2i**) herzustellen, wurde eine doppelte Substitutionsreaktion unter Hochverdünnungs-Bedingungen von 1,3-Propanthiol und 1,4-Dichlorbutin durchgeführt. (Schema 4.4, **V-19**). Die beiden Enolether **2f** und **2g** wurden



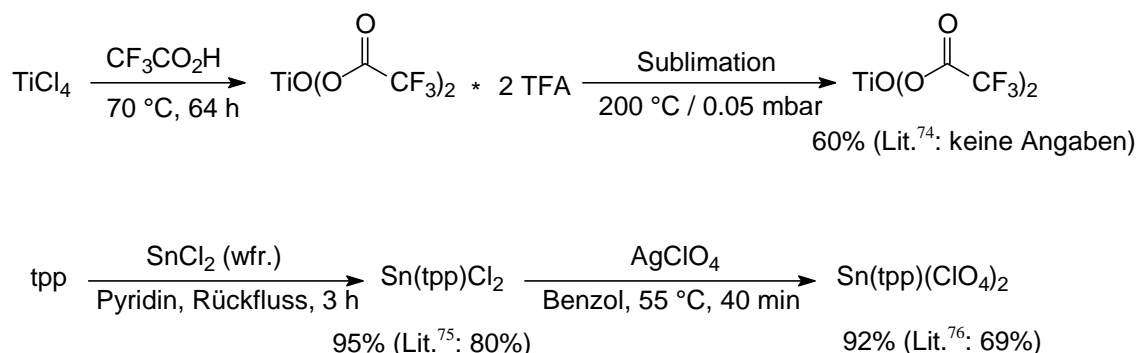
Schema 4.4: Synthese der Schwefelakzeptoren **2f**, **2g** und **2i**

aus den entsprechenden Ketonen durch säurekatalysierte Umsetzung mit Orthoameisensäuremethylester dargestellt (**V-14,15**).⁷² Im Fall von 1-Methoxynorbornen (**2g**) musste das intermediäre Acetal isoliert und mit Ethyldiisopropylamin und Trimethylsilyltriflat zum Enolether **2g** umgesetzt werden (**V-16**).⁷³

4.1.3 Synthese der Lewissäuren

Die meisten der verwendeten Lewissäuren waren kommerziell erhältlich, es mussten lediglich TiO(TFA)₂⁷⁴ und die Zinnporphyrine hergestellt werden. Ersteres wurde durch Umsetzung von TiCl₄ mit einem Überschuss Trifluoressigsäure und anschließender Hochvakuumsublimation dargestellt (Schema 4.4, **V-20**). Aus Tetraphenylporphin und

Zinn(II)chlorid wurde zunächst $\text{Sn}(\text{tpp})\text{Cl}_2$ ⁷⁵ gewonnen (**V-21**), das dann durch Anionenaustausch mit Silberperchlorat in $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ ⁷⁶ überführt wurde (**V-22**).



Schema 4.5: Synthese von $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ und der Zinnporphyrine

4.2 Säurekatalysierte Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens 1A

4.2.1 Lewissäurekatalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Olefinen 2a-e

Die Umsetzungen des Sultens **1A** mit den Olefinen **2a-e** wurde prinzipiell im ¹H-NMR-analytischen Maßstab in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt und der Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Reaktionen, die zu literaturunbekannten Produkten führten, wurden im präparativen Maßstab wiederholt und die Produkte isoliert und vollständig charakterisiert.

Die Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen **2a-e** unter Katalyse verschiedener Lewissäuren oder der Brønsted-Säure TFA (Trifluoressigsäure) ergab stets das Oxetan **5A** und/oder den Aldehyd **6A** (Tabellen 4.1 und 4.2). Wurde der Schwefel auf das Olefin übertragen, bildete sich das entsprechende Episulfid **3** unter Erhalt der *cis*- oder *trans*-Konfiguration des Schwefelakzeptors. Wurde Sulten **1A** umgesetzt, aber kein Episulfid **3** gebildet, konnte die Extrusion von elementarem Schwefel beobachtet werden.

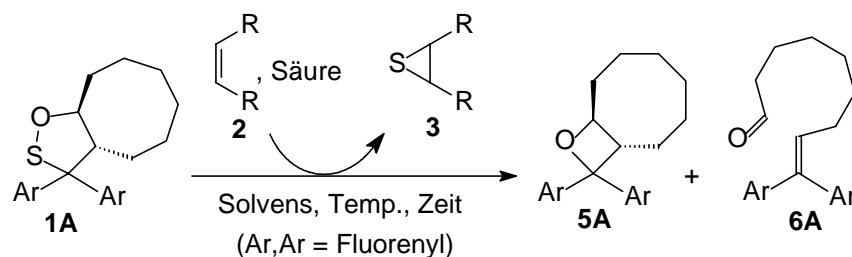
Um zu testen, ob der Schwefeltransfer von Sulten **1A** überhaupt lewissäurekatalysiert stattfinden kann, wurde zunächst *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) als Schwefelakzeptor verwendet, welches unter der bekannten TFA-Katalyse die höchsten Ausbeuten an Episulfid erzielt (vgl. Kap. 2.1.2.1). Tatsächlich bildete sich auch in Gegenwart diverser

Lewisäuren (Tabelle 4.1, Einträge 1-9) diastereoselektiv das Thiiran *trans-3a*. Mit den Lewisäuren $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ZnCl_2 und SnCl_4 (Einträge 1-3) wurden sehr gute Ausbeuten (> 95%) des Thiirans *trans-3a* in wenigen Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) erreicht. Mit $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ und Montmorillonit K10 (ein acids Tonmineral), beides luftstabile Lewisäuren, war der Schwefeltransfer weniger effektiv. Der Umsatz des Sultens **1A** betrug bei $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ nach 10 min nur 68% (Eintrag 4), bei Montmorillonit K10 nach 30 min 73% (Eintrag 5). Trotzdem wurde der Schwefel quantitativ auf *trans*-Cycloocten (*trans-2a*) übertragen (Ausbeute an Episulfid *trans-3a* > 95% normalisiert auf 100% Umsatz des Sultens **1A**). Unter diesen anscheinend weniger sauren Bedingungen war das Oxetan **5A** noch nicht vollständig zum Aldehyd **6A** umgesetzt.

Zinn-IV-porphyrine (Einträge 6,7) erwiesen sich ebenfalls als gute Lewisäuren, wobei die katalytische Aktivität stark vom Gegenion abhing. Das Perchlorato-Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ (Eintrag 6) setzte das Sulten **1A** in 45 min bei Raumtemperatur unter quantitativem Schwefeltransfer vollständig um, während mit dem Chlorido-Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})\text{Cl}_2$ (Eintrag 7) selbst nach 4 h nur 44% Umsatz erreicht waren und 34% Thiiran *trans-3a* gebildet wurden (d.h. 77% Schwefeltransfer normalisiert auf 100% Umsatz von **1A**). Das Eisenporphyrin $\text{Fe}(\text{tdcpp})\text{Cl}$ (Eintrag 8) erforderte wesentlich drastischere Bedingungen (27 h bei 65 °C), um 92% Umsatz des Sultens **1A** zu erreichen, wobei das Schwefeltransferprodukt *trans-3a* in nur 55% Ausbeute gebildet wurde. Mit dem optisch aktiven Jacobsen-Katalysator $\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$ verlief der Schwefeltransfer dagegen wieder schnell und effizient (Eintrag 9), eine Enantioselektivität konnte jedoch nicht beobachtet werden (**V-24**).

Für das weniger reaktive *cis*-Cycloocten (*cis-2a*) wurde mit einigen Lewisäuren ebenfalls Thiiran *cis-3a* beobachtet (Einträge 10-15). Mit $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ (Eintrag 10) und Cer(IV)ammoniumnitrat (Eintrag 11) waren Temperaturen über 60 °C und lange Reaktionszeiten nötig. Während mit $\text{TiO}(\text{TFA})_2$ noch 82% Thiiran *cis-2a* gebildet wurden, erhielt man mit CAN lediglich 15% *cis-2a* bei 63% Umsatz von **1A**. CAN ist außerdem nicht als Lewisäure für den Schwefeltransfer auf *trans*-Cycloocten (*trans-2a*) geeignet, da es umfangreiche Isomerisierung zu *cis-2a* verursacht. Das beste Ergebnis für *cis*-Cycloocten lieferte das Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$, mit dem in CDCl_3 -Lösung 73% des Thiirans *cis-3a* bei vollständigem Umsatz von **1A** in nur 35 min bei 20 °C erhalten wurden

Tabelle 4.1: Reaktionen des Sultens **1A** mit den cyclischen Alkenen **2a-e** unter Katalyse verschiedener Lewissäuren (**V-23**)



	Olefin	Lewissäure ^{a)}	Solvens / Temp. / Zeit	Umsatz ^{b)}		Produkte [%] ^{b)}	
				1A [%]	3 ^{c)}	5A	6A
1	<i>trans</i> - 2a	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ / 20 °C / 5 min	> 95	92	-	> 95
2		ZnCl ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 5 min	> 95	> 95	-	> 95
3		SnCl ₄	CDCl ₃ / 20 °C / 5 min	> 95	90	-	> 95
4		TiO(TFA) ₂ ^{d)}	CDCl ₃ / 20 °C / 10 min	68	65	38	26
5		K10 ^{e)}	CDCl ₃ / 20 °C / 30 min	73	73	24	47
6		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CD ₃ COCD ₃ / 20 °C / 45 min	> 95	> 95	-	93
7		Sn(tpp)Cl ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 4 h	44	34	36	9
8		Fe(tdcpp)Cl	CDCl ₃ / 65 °C / 27 h	92	55	23	33
9		Mn(salen*)PF ₆	CDCl ₃ / 20 °C / 30 min	> 95	> 95	30	55
10	<i>cis</i> - 2a	TiO(TFA) ₂ ^{d)}	CDCl ₃ / 80 °C / 72 h	> 95	82	-	76
11		CAN ^{f)}	CD ₃ CN / 65 °C / 27 h	63	15	-	15
12		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CD ₃ COCD ₃ / 20 °C / 90 min	> 95	11	-	89
13		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 35 min	> 95	73	49	39
14		Sn(tpp)Cl ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 60 h	8	-	< 5	-
15		Mn(salen*)PF ₆	CDCl ₃ / 20 °C / 7 h	> 95	58	-	> 95
16	2b	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ / 20 °C / 10 min	> 95	78	-	83
17		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 18 h	> 95	30	23	69
18	2c	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 4.5 h	^{g)}	45	-	60
19	<i>trans</i> - 2d	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 10 min	> 95	65	-	84
20	<i>cis</i> - 2d	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 10 min	> 95	-	-	86
21	<i>cis</i> - 2e	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 20 °C / 90 min	> 95	-	-	83

^{a)} Es wurden 3 bis 10 mol% der jeweiligen Lewissäure eingesetzt; ^{b)} ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischung [Dimethylisophthalat wurde als interner Standard verwendet (Fehler ± 5% der angegebenen Werte)]; ^{c)} der Schwefeltransfer verläuft diastereoselektiv, d. h. aus *trans*-**2a/2d** wird ausschließlich *trans*-**3a/3d** und aus *cis*-**2a** nur *cis*-**3a** gebildet; ^{d)} TFA = Trifluoroacetat; ^{e)} Montmorillonit K10; ^{f)} Cer(IV)ammoniumnitrat ^{g)} nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen mit **2c**.

(Eintrag 12). Die Reaktion ist jedoch stark lösungsmittelabhängig, da in d_6 -Aceton (Eintrag 13) bei längerer Reaktionszeit nur 11% Thiiran *cis*-**3a** gebildet wurden. Unter der Katalyse des Chlorido-Zinnporphyrins $\text{Sn}(\text{tpp})\text{Cl}_2$ war Sulten **1A** auch nach 60 h völlig unreaktiv gegenüber *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) (Eintrag 14), während der Jacobsen-Katalysator $\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$ nach 7 h wenigstens zu 58% Thiiran *cis*-**3a** bei vollständigem Umsatz von Sulten **1A** führte (Eintrag 15).

Für Norbornen (**2b**), das unter TFA-Katalyse ebenso reaktiv ist wie *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**), konnten mit der Lewissäure $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 78% Thiiran **3b** erzielt werden (Eintrag 16). Mit dem Zinnporphyrin $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ sank die Ausbeute an Thiiran **3b** drastisch auf nur 30% (Eintrag 17), und lange Reaktionszeiten (18h) waren für den vollständigen Umsatz des Sultens **1A** nötig. 2-Cyclooctenol (**2c**) war bisher noch nicht als Schwefelakzeptor für Sulten **1A** getestet worden. Unter der Katalyse von $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ wurden moderate 45% des Thiirans *trans*-**3c** gewonnen (Eintrag 18), die *trans*-Diastereoselektivität wurde schon in der Reaktion mit Thiophenendoperoxid **1D** beobachtet. Auch *cis*- und *trans*-Cyclodecen (*cis/trans*-**2d**, Einträge 19,20) sind neue Schwefelakzeptoren, bei denen der Reaktivitätsunterschied noch ausgeprägter ist als bei den Diastereomeren *cis*- und *trans*-Cycloocten: Mit beiden Cyclodecenen war das Sulten unter $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ -Katalyse nach 10 min bei 20 °C vollständig umgesetzt, aber während mit *trans*-**2d** 65% des Episulfids *trans*-**3d** (**V-27**) gebildet wurden, konnte mit *cis*-**2d** nur Schwefelextrusion beobachtet werden. Auch für *cis*-Cyclononen (*cis*-**2e**) wurde unter $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ -Katalyse kein Thiiran *cis*-**3e** gebildet (Eintrag 21).

Obwohl der Schwefeltransfer auf das relativ unreaktive *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) durch die Lewissäurekatalyse erheblich verbessert werden konnte, blieben andere Olefine gegenüber Sulten **1A** nach wie vor unreaktiv. So wurden in der Reaktion zwischen Sulten **1A** und den hochgespannten Alkenen Bicyclopropylen und Methylencyclopropan, dem gespannten Cyclohepten und dem acyclischen *cis*-2-Hepten die entsprechenden Thiirane nicht beobachtet.

4.2.2 TFA-katalysierte Reaktionen des Sultens **1A** mit den cyclischen Olefinen *cis-2a* und *2c-e*

Die Olefine **2c-e** waren bisher noch nicht als Schwefelakzeptoren für Sulten **1A** eingesetzt worden und wurden daher auch unter TFA-Katalyse getestet (Tabelle 4.2). Ähnlich wie

Tabelle 4.2: Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen **2** unter TFA-Katalyse (V-26)

Eintrag	Olefin	TFA ^{b)}	T [°C] / Zeit	Umsatz ^{a)}		Produkte [%] ^{a)}	
				1A [%]	3 ^{c)}	5A	6A
1	2c	kat.	80 / 14 h	76	68	< 5	69
2	2c	stöch.	20 / 29 h	> 95	60	30	51
3	<i>trans-2d</i>	kat.	20 / 66 h	86	85	36	36
4	<i>trans-2d</i>	stöch.	20 / 10 min	> 95	84	-	88
5	<i>cis-2d</i>	kat.	20 / 20 h	44	-	11	21
6	<i>cis-2e</i>	kat	20 / 21 h	82	-	13	40
7	<i>cis-2a</i>	stöch	20 / 5 min	> 95	81	10	87

^{a)} Ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischung mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte); ^{b)} katalytisch = 10 µl einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl₃ (ca. 0.10-0.15 Äquiv. bezüglich Sulten **1A**), stöchiometrisch = 0.63-0.89 Äquiv. konz. TFA bezüglich Sulten **1A**; ^{c)} der Schwefeltransfer verläuft diastereoselektiv, d. h. aus *trans*-Olefin wird ausschließlich *trans*-Episulfid, **2c** ergibt ausschließlich *trans-3c*.

unter Lewissäurekatalyse (vgl. Tabelle 4.1) erhielt man mit 2-Cyclooctenol (**2c**, Eintrag 1) und *trans*-Cyclodecen (*trans-2d*, Eintrag 3) gute bis sehr gute Ausbeuten der entsprechenden Thiirane *trans-3c,d*, während *cis*-Cyclodecen (*cis-2d*, Eintrag 5) und *cis*-Cyclononen (*cis-2e*, Eintrag 6) den Schwefel nicht akzeptierten. Außerdem fiel auf, dass bei Verwendung einer größeren Säuremenge (0.63 bis 0.89 Äquiv., Einträge 2,4) die Reaktionszeit deutlich verkürzt (Eintrag 4) und die Reaktionstemperatur beträchtlich gesenkt (Eintrag 2) werden konnten, weshalb auch die bekannte Reaktion mit *cis*-Cycloocten (*cis-2a*) nochmals mit stöchiometrischen Mengen TFA durchgeführt wurde (Eintrag 7). Hier war die Verbesserung gegenüber katalytischen Mengen TFA noch dramatischer: Die Reaktionszeit verkürzte sich von 6 d²⁶ auf 5 min, statt 80 °C waren 20 °C ausreichend. Anhand einer Reaktionsreihe, in der Sulten **1A** mit *cis*-Cycloocten (*cis-2a*) und verschiedenen Mengen an TFA umgesetzt wurde (Tabelle 4.3, Einträge 1-6), war zu beobachten, dass etwa 80% des Umsatzes von Sulten **1A** in den ersten 10 min der

Tabelle 4.3: Reaktion des Sultens **1A** mit *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) in Abhängigkeit von der TFA-Konzentration (**V-28**)

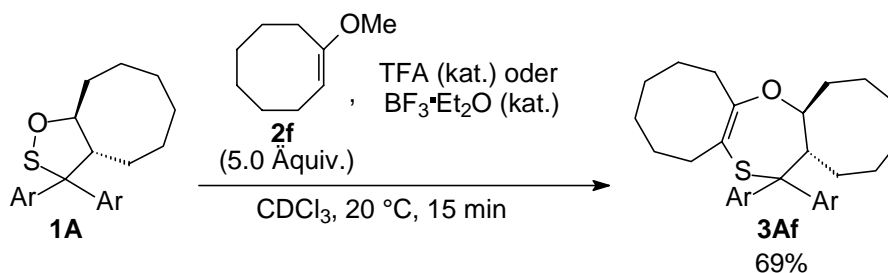
Eintrag	TFA		Umsatz 1 [%] ^{a)}	Produkte [%] ^{a)}		
	[mol%] ^{b)}	Zeit		<i>cis</i> - 3a	5A	6A
1	16	10 min	31	25	15	8
		4 h	39	31	21	12
		52 h	39	31	18	10
2	22	10 min	48	39	22	10
		4 h	56	37	29	20
		52 h	59	45	27	15
3	31	10 min	64	52	35	19
		4 h	79	62	33	28
		52 h	83	65	34	29
4	39	10 min	78	67	39	26
		4 h	92	87	38	41
		52 h	92	80	29	47
5	70	10 min	> 95	93	23	54
		74 h	> 95	> 95	-	80
6	120	10 min	> 95	87	-	77

^{a)} Ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischungen mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte); ^{b)} bezüglich Sulten **1A**.

Reaktion erreicht werden und sich Umsatz und Produktverteilung bei jeweils gleicher Säurekonzentration mit der Zeit nur noch unwesentlich verändern. Außerdem war festzustellen, dass die Ausbeute an Episulfid *cis*-**3a** von der eingesetzten Menge an Säure abhing: Pro Mol Säure konnten zwei Mol Episulfid erzeugt werden. Ein Kontrollexperiment ergab, dass bei der Reaktion von Sulten **1A** mit *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) und katalytischen Mengen TFA kein Episulfid *cis*-**3a** gebildet wird, wenn der Reaktionslösung von Anfang an Episulfid *cis*-**3a** zugesetzt worden war (**V-29**).

4.2.3 Säurekatalysierte Reaktionen des Sultens **1A** mit den cyclischen Enolethern **2f,g**

Bei der TFA-katalysierten Reaktion des Sultens **1A** mit dem Enolether **2f** entstand innerhalb von 15 min bei ca. 20 °C das Insertionsprodukt **3Af** (Schema 4.6, **V-31**). Dabei



Schema 4.6: Säurekatalysierte Reaktion von Sulten **1A** mit Enolether **2f**

wurde Sulten **1A** umso schneller umgesetzt, je mehr Enolether **2f** eingesetzt wurde (Tabelle 4.4, **V-32**).

Tabelle 4.4: Umsatz des Sultens **1A** in Abhängigkeit von der Enoletherkonzentration unter TFA-Katalyse (**V-32**)

Eintrag	Äquiv. 2f	Zeit [h]	Umsatz 1A	
			[%] ^{a)}	3Af [%] ^{a)}
1	1.0	0.25	42	b)
		0.5	54	b)
		1	65	b)
		16	94	65
2	3.0	0.25	55	b)
		0.5	71	b)
		1	90	b)
		16	> 95	64
3	5.0	0.25	> 95	69

^{a)} Ermittelt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohproduktmischung gegen Dimethylisophthalat als internen Standard (Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte); ^{b)} nicht ermittelbar wegen Signalüberlagerung.

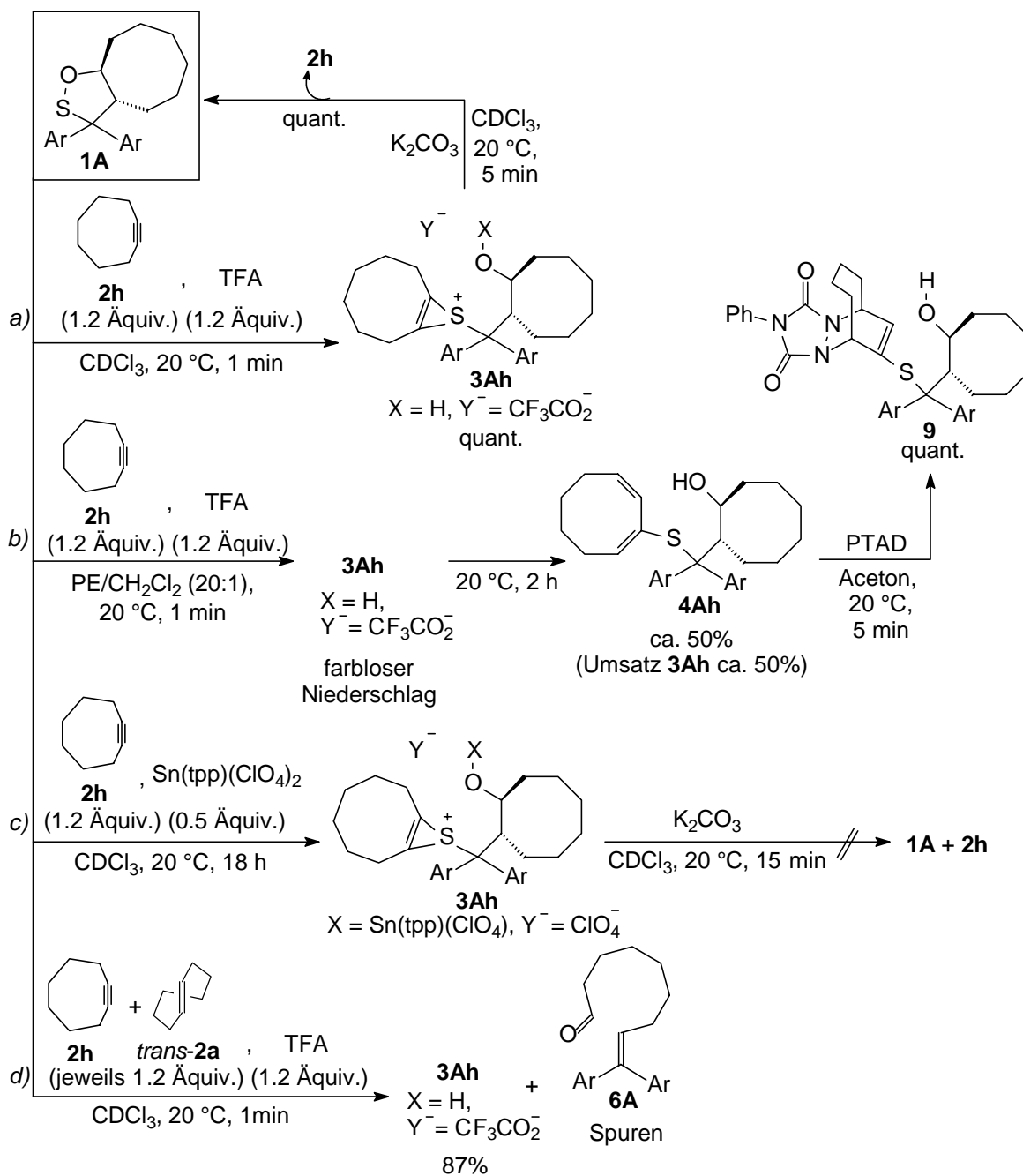
Mit der Lewissäure $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wurde Insertionsprodukt **3Af** bei vollständigem Umsatz von Sulten **1A** ebenfalls gebildet, jedoch in geringerer Menge und mit zahlreichen

Nebenprodukten (**V-33**). Unter Katalyse von $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ entstand lediglich ein komplexes Produktgemisch, in dem **3Af** nicht detektiert werden konnte (**V-33**). Der Enolether **2g** reagierte unter TFA-Katalyse bei 20 °C überhaupt nicht mit Sulten **1A**, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte lediglich zur Zersetzung von Sulten **1A** zu nicht identifizierten Produkten (**V-34**).

4.2.4 Reaktionen des Sultens **1A** mit den Alkinen **2h,i** und stöchiometrischen Mengen Säure oder Lewissäure

Für das in der Reaktion mit Fluorensulfin sehr reaktive Cyclooctin (**2h**) (vgl. Schema 2.9) konnte mit Sulten **1A** und katalytischen Mengen TFA kein Umsatz erzielt werden (**V-35**). Verwendete man jedoch ein Äquivalent TFA, bildete sich bei 20 °C sofort quantitativ das Thiireniumion **3Ah** (Schema 4.7, Weg *a*, **V-36**). Die Bildung dieses Thiireniumions ist komplett reversibel; bei Zugabe von festem Kaliumcarbonat zu der Lösung von **3Ah** werden die Edukte Sulten **1A** und Cyclooctin (**2h**) quantitativ zurückgebildet (**V-40**). Thiireniumion **3Ah** ist in stark saurer Lösung mehrere Stunden unzersetzt haltbar, die vorgeschlagene Struktur wird außerdem gestützt durch zwei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum bei δ 112.9 und 113.2 ppm für die Thiirenium-Ringkohlenstoffe. Diese Resonanzen stimmen gut mit den in der Literatur bekannten Signalen für di-^tbutyl-substituierte Thiireniumionen (δ 114.98 und 115.86 ppm)⁷⁷ überein. Ein weiterer Hinweis ist der Massenpeak von 431 amu im Massenspektrum von **3Ah**.

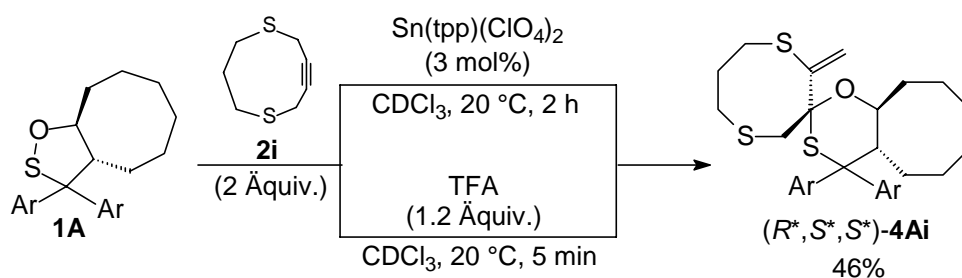
In nur schwach saurer Lösung oder bei der Isolierung durch Fällung in unpolarem Medium (Weg *b*, **V-38**) zersetzt sich das Thiireniumion **3Ah** nach einiger Zeit zu dem Dien **4Ah**, das mit PTAD das [4+2]-Cycloaddukt **9** bildet (**V-39**). Verwendet man eine stöchiometrische Menge der Lewissäure $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ (Weg *c*), so bildet sich **3Ah** ebenfalls, wenn auch sehr viel langsamer (83% nach 18 h) (**V-41**). In diesem Fall kann die Reaktion nicht mit K_2CO_3 rückgängig gemacht werden. In einem Konkurrenzexperiment (Weg *d*) mit gleichen Mengen Cyclooctin (**2h**) und *trans*-Cycloocten (*trans-2a*) wurde fast ausschließlich das Thiireniumion **3Ah** gebildet, Aldehyd **6A** wurde nur in Spuren beobachtet (**V-42**).



Schema 4.7: Reaktion von Sulten **1A** mit Cyclooctin (**2h**) und stöchiometrischen Mengen Säure

Auch mit anderen starken Säuren wie Pikrinsäure, HClO_4 (70%ig in H_2O) oder HBF_4 (50%ig in H_2O) bildete sich das Thiireniumion **3Ah** sofort und quantitativ (V-37). Mit den konzentrierten Mineralsäuren HCl und H_2SO_4 sowie der Lewissäure SbCl_5 wurde ebenfalls **3Ah** beobachtet, es traten jedoch nicht identifizierte Nebenprodukte und rasche Zersetzung auf (V-37). Die wesentlich schwächere Essigsäure bewirkte keinen Umsatz von Sulten **1A**.

Setzt man Sulten **1A** mit dem heterocyclischen Alkin 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und einem Äquivalent TFA um, erhält man die Spiroverbindung (*R**,*S**,*S**)-**4Ai** (Schema 4.8).



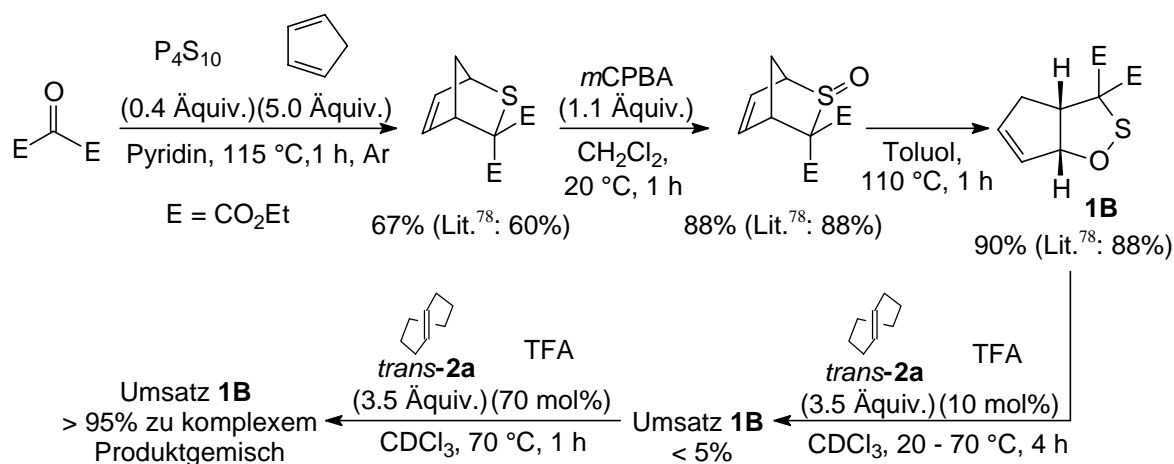
Schema 4.8: Reaktion von Sulten **1A** mit 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und Säure

In TFA-saurer Lösung ist das Thioacetal **4Ai** nicht persistent (**V-44**), wird es jedoch mit 3 mol% Sn(tp_p)(ClO₄)₂ erzeugt, ist es auch in Lösung tagelang haltbar und isolierbar (**V-43**).

4.3 Synthese und Reaktionen der Sulfenate **1B** und **1C**

4.3.1 Synthese und Reaktion des Sultens **1B**

Als weiteres cyclisches Sulfenat und potentieller Schwefeldonor wurde das Sulten **1B** synthetisiert (Schema 4.9). Dafür wurde zunächst Diethyloxomalonat mit P₄S₁₀ zum

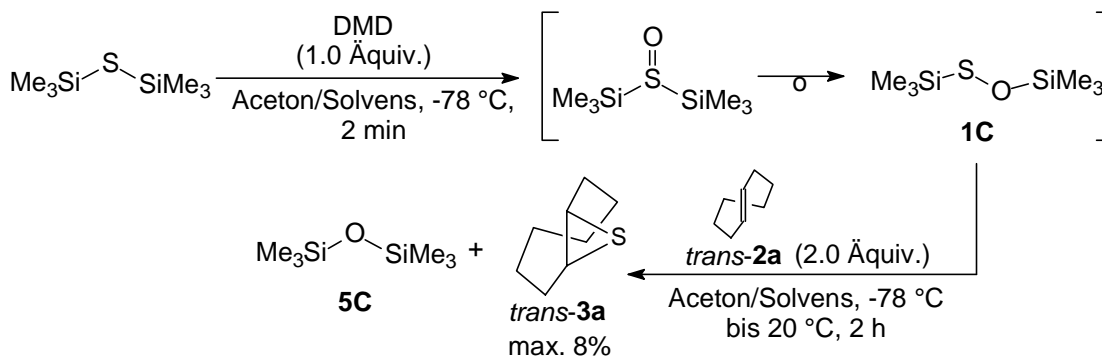


Schema 4.9: Synthese des Sultens **1B** und Reaktion mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Thioketon umgesetzt, das sofort mit Cyclopentadien zum [4+2]-Cycloaddukt abgefangen wurde (**V-3**).⁷⁸ Dieses Sulfid wurde mit *m*CPBA zum Sulfoxid oxidiert (**V-4**),⁷⁸ welches beim Erhitzen in Toluol zum Sulten **1B** umlagerte (**V-5**)⁷⁸. Bei der Umsetzung mit *trans*-Cycloocten (*trans-2a*) und katalytischen Mengen TFA trat zunächst keine Reaktion ein, wurde die Säuremenge erhöht, erhielt man lediglich ein komplexes Produktgemisch (**V-45**).

4.3.2 *In-situ*-Generierung und Reaktion des Sulfenats **1C**

Durch DMD-Oxidation von Hexamethyldisilathian bei tiefer Temperatur erhielt man vermutlich ein disilylsubstituiertes Sulfoxid, das nicht persistent ist, sondern zum Sulfenat **1C** umlagert (Schema 4.10, **V-46**). Weder Sulfoxid noch Sulfenat **1C** konnten isoliert oder



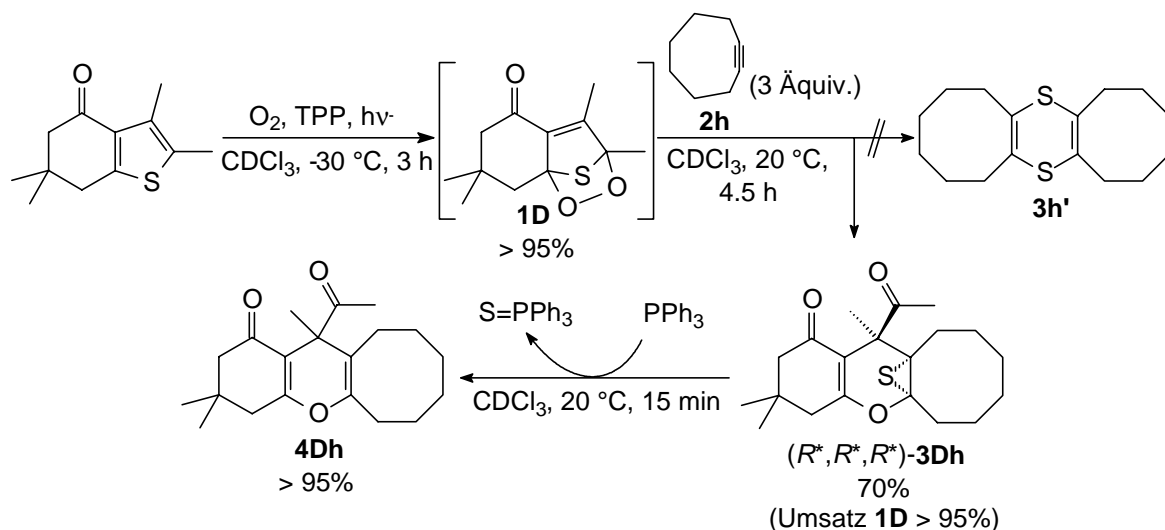
Schema 4.10: Generierung des Sulfenats **1C** und Thermolyse in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans-2a*)

anderweitig beobachtet werden. Erhitzt man eine Lösung des oxidierten Hexamethyldisilathians in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans-2a*), erhielt man bis zu 8% des Thiirans *trans-3a*, wobei sich Methylchlorid gegenüber Acetonitril und Toluol als das beste Cosolvens neben Aceton erwies.

4.4 Reaktion des Thiophenendoperoxids **1D** mit den Alkinen **2h,i**

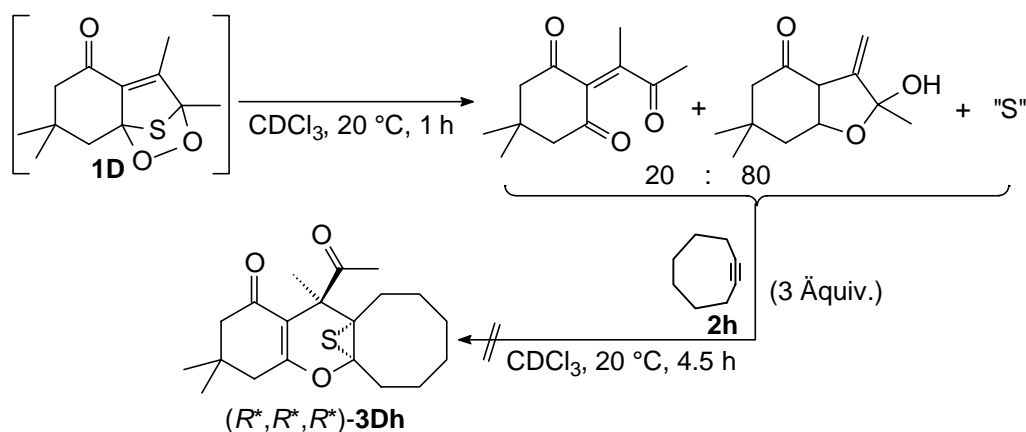
Thiophenendoperoxid **1D** ist als guter Schwefeldonor für gespannte cyclische Alkene bekannt²⁸ und sollte daher auch auf seine Reaktivität gegenüber den Alkinen **2h,i** geprüft werden. Thermolysiert man eine Lösung des Endoperoxids **1D**, das *in situ* durch Photooxygenierung aus dem entsprechenden Thiophen gewonnenen wird, in Gegenwart

von Cyclooctin (**2h**, Schema 4.11, V-47), so erhält man nicht das erwartete Schwefeltransferprodukt, das 1,4-Dithiin **3h'**, sondern in 70 % Ausbeute das Episulfid



Schema 4.11: Thermolyse des Thiophenendoperoxids **1D** in Gegenwart von Cyclooctin

(*R*^{*},*R*^{*},*R*^{*})-**3Dh**. Die relative Konfiguration von **3Dh** ist durch eine Kristallstrukturanalyse und charakteristische NOE-Effekte zweifelsfrei gesichert. In einem Kontrollexperiment, bei dem Cyclooctin (**2h**) nachträglich zu einer bereits thermolysierten Lösung von Thiophenendoperoxid **1D** gegeben wurde, bildete sich Episulfid **3Dh** nicht (Schema 4.12) (V-50).



Schema 4.12: Kontrollexperiment zur Bildung des Episulfids **3Dh**

Durch Behandlung des Episulfids **3Dh** mit Triphenylphosphan bei 20 °C (V-49) erhielt man in kurzer Zeit quantitativ das desulfurierte Pyran **4Dh** (Schema 4.11). Auch das Erhitzen einer CDCl_3 -Lösung von **3Dh** auf 70 °C ergab nach 17 h ca. 70% Schwefelextrusion (V-48). Führt man diese Thermolyse in Gegenwart von *trans*-

Cycloocten (*trans*-**2a**) durch, wurde ebenfalls Pyran **4Dh** gebildet, aber kein Thiiran *trans*-**3a** (**V-48**).

Führte man die Thermolyse von Thiophenendoperoxid **1D** in Gegenwart von 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) durch, erhielt man lediglich die Thermolyseprodukte **5D** und **6D**, zusammen mit nicht umgesetztem Alkin **2i** und elementarem Schwefel.

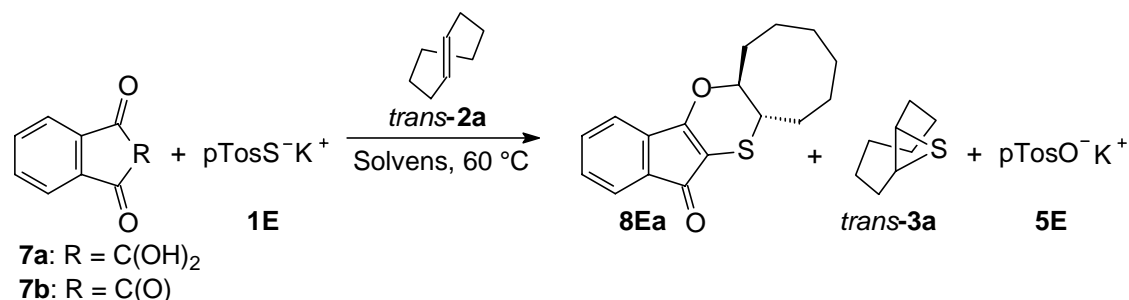
4.5 Reaktionen der Schwefel-Nucleophile **1E** und **1F** mit den Triketonen **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Wenn ein Schwefel-Nucleophil mit einer guten Abgangsgruppe mit einem reaktiven Keton umgesetzt wird, sollte dabei ein Oxathiiran gebildet werden, das in Gegenwart eines reaktiven Olefins sein Schwefelatom unter Bildung eines Episulfids übertragen kann (vgl. Schema 3.3). Daher wurden Kaliumthiosylat (**1E**) und *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) mit den Triketonen **7b,c** und dem Hydrat **7a** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) umgesetzt.

4.5.1 Reaktion von Kaliumthiosylat (**1E**) mit Ninhydrin/Indantrion (**7a,b**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Indantrion (**7b**) wurde aus dem kommerziell erhältlichen Hydrat **7a** durch azeotrope Destillation mit Chlorbenzol^{58c} in 93% Ausbeute (Lit.^{58c}: 99%) gewonnen (**V-51**). Die thermische Reaktion (60 °C, 1-5 h) von Indantrion (**7b**) oder seinem Hydrat Ninhydrin (**7a**) in der Gegenwart eines Überschusses von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**, Tabelle 4.5, **V-53**) führte jedoch nur zu geringen Mengen des Thiirans *trans*-**3a** (11-18%). Als Hauptprodukte wurden das 1,4-Oxathiin **8Ea** (max. 63%) und Kaliumtosylat (**5E**, 90%) gebildet. Die Produktverteilung blieb unabhängig davon, ob Ninhydrin (**7a**) oder 1,2,3-Indantrion (**7b**) als Ausgangsmaterial benutzt wurde, stets die gleiche (Tabelle 4.5, Einträge 1,2). In Acetonitril (Einträge 1-4) fiel bei der Reaktion ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit unabhängig hergestelltem Natriumtosylat (**V-54**) als Kaliumtosylat (**5E**) identifiziert, das im Gegensatz zu Kaliumthiosylat (**1E**) nicht in Acetonitril löslich ist. Mit 2 oder 4 Äquiv. Thiosylat **1E**

Tabelle 4.5: Produktstudie der Reaktion von Ninhydrin/Indantrion (**7a,b**) mit Kaliumthiosylat (**1E**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) (**V-53**)



Eintrag	Substrat	Solvens	Äquiv.		t [h]	Umsatz 7 [%] ^{a)}	Produkte [%]		
			1E	<i>trans</i> - 2a			8Ea ^{a)}	<i>trans</i> - 3a ^{a)}	5E
1	7a	CD ₃ CN	1.0	2.6	5	> 95	55	11	^{b)}
							43 ^{c)}		86 ^{c)}
2	7b	CD ₃ CN	1.0	2.6	5	> 95	56	12	^{b)}
3	7b	CD ₃ CN	2.0	3.0	5	> 95	56	16	^{b)}
4	7b	CD ₃ CN	4.0	4.0	5	> 95	55	18	^{b)}
5	7b	CD ₃ CN	1.0	3.6	1	90	56	5	^{b)}
					3	> 95	60	11	^{b)}
					5	> 95	63	12	^{b)}
6	7b	d ₆ -Aceton	1.0	2.6	4	89	36	9	^{b)}
7	7a	d ₆ -DMSO	1.0	3.0	7	9	11		^{d)}
					23	48	39	< 5	89 ^{a)}
8	7b	d ₆ -DMSO	1.0	3.0	5	31	23		^{d)}
					21	68	50	< 5	90 ^{a)}

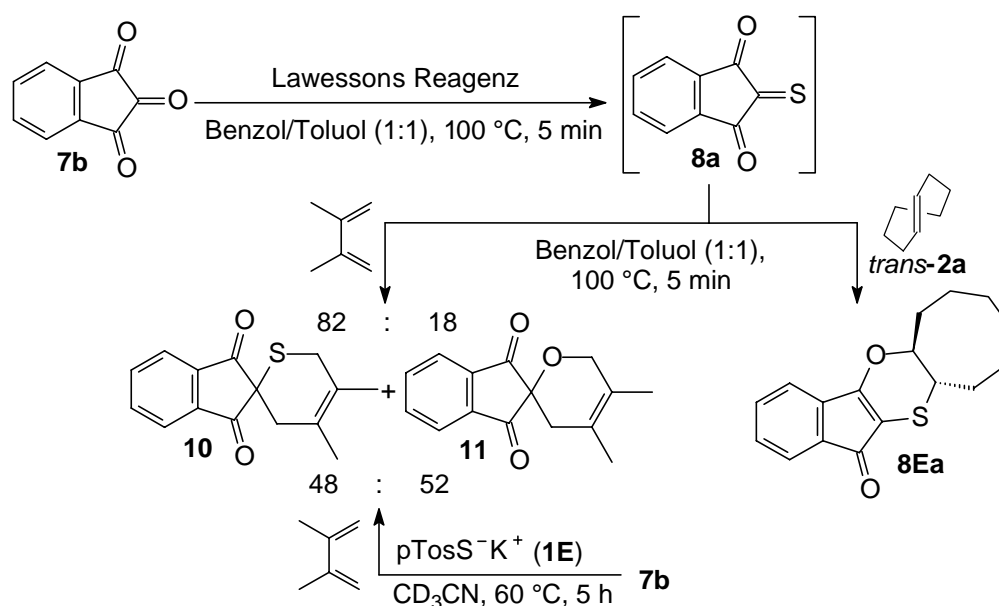
^{a)} Ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischungen nach Abzentrifugieren des Niederschlags von **5E** mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte); Umsatz **1E** nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum; ^{b)} Niederschlag, daher nicht durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmbar; ^{c)} Ausbeute isolierten Materials; ^{d)} nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum mit **7a,b**.

(Einträge 3,4) erhöhte sich die Ausbeute des Thiirans *trans*-**3a** leicht von 11% auf 16 bzw. 18%, während die Menge des 1,4-Oxathiins **8Ea** konstant blieb. Ein Zeitprofil der Reaktion (Eintrag 5) zeigte, daß bereits nach 1 h ca. 90% des Trions **7b** umgesetzt waren. Vollständiger Umsatz von **7b** war nach 3 h ohne signifikante Veränderung in der Produktverteilung erreicht. In d₆-Aceton verlief die Reaktion etwas langsamer und weniger selektiv, es wurden nur 36% von Addukt **8Ea** gebildet (Eintrag 6). In d₆-DMSO (Einträge

7,8) fiel kein Niederschlag aus, da Kaliumtosylat (**5E**) in DMSO löslich ist. Dass diese Löslichkeit der Grund für die deutlich längeren Reaktionszeiten in diesem Solvens ist, wurde durch ein Kontrollexperiment gezeigt: Die Bildung von **8Ea** wird in DMSO unterdrückt, wenn die Reaktionsmischung von Anfang an bereits 2 Äquiv. Tosylat **5E** enthält (**V-57**).

Weitere Kontrollexperimente bewiesen, daß Thiiran *trans*-**3a** unter den Reaktionsbedingungen persistent ist; es wurde von dem nucleophilen Thiotosylat **1E** auch nach 5-stündigem Erhitzen weder geöffnet noch desulfuriert (**V-55**). Die Möglichkeit, daß Thiiran *trans*-**3a** durch Reaktion von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) mit Thiotosylat **1E** oder extrudiertem Schwefel gebildet wird, konnte durch folgende Experimente ausgeschlossen werden: Eine vollständig thermolysierte Mischung von Trion **7b** und Thiotosylat **1E** wurde nachträglich mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) versetzt (**V-58**), was ebensowenig zur Bildung von Thiiran *trans*-**3a** führte wie die Reaktion von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) alleine mit Thiotosylat **1E** (**V-56**).

Da angenommen wurde, daß 1,4-Oxathiin **8Ea** ein Cycloadditionsprodukt aus *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) und dem intermediär generierten Dioxothion **8a** ist, wurde letzteres durch Reaktion von Indantrion (**7b**) mit Lawessons Reagenz unabhängig dargestellt und *in situ* mit *trans*-Cycloocten abgefangen (Schema 4.13, **V-59**). Man erhielt dabei das Oxathiin

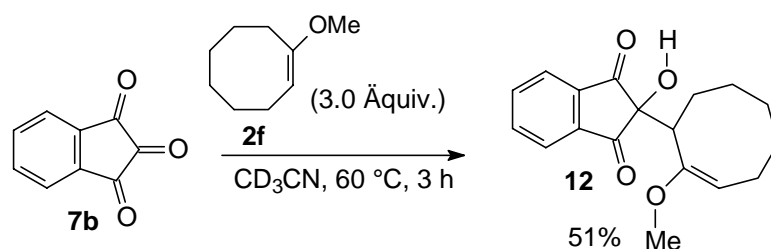


Schema 4.13: Unabhängige Synthese von Dioxothion **8a** mit Lawessons Reagenz

8Ea als Hauptprodukt, zusammen mit beträchtlichen Mengen unidentifizierter Nebenprodukte. Das unabhängig generierte Dioxothion **8a** wurde ebenfalls mit 2,3-Dimethylbutadien abgefangen (**V-60**), wobei das literaturbekannte Dihydrothiopyran **10**⁷⁹ und das ebenfalls bekannte Dihydropyran **11**,⁸⁰ das Reaktionsprodukt zwischen Edukt **7b** und 2,3-Dimethylbutadien, in einer 82:18-Mischung erhalten wurden (Schema 4.13). Die gleichen Produkte in einer 48:52-Mischung wurden in der Reaktion von Indantrion **7b** mit Kaliumthiosylat (**1E**) in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien erhalten (**V-61**). Thermolysierte man Indantrion (**7b**) und Thiosylat **1E** in Gegenwart von *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**), so erhielt man nur ein Gemisch von Zersetzungsprodukten, ein *cis*-Cycloaddukt analog zu 1,4-Oxathiin **8Ea** wurde nicht detektiert (**V-62**).

4.5.2 Reaktion von Indantrion mit 1-Methoxycycloocten (**2f**)

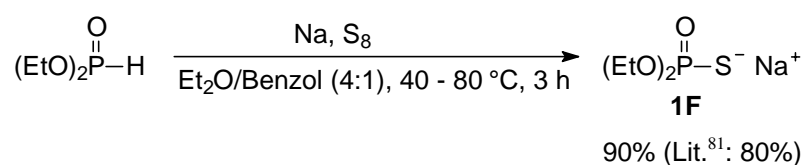
Versuche, den Enolether 1-Methoxycycloocten (**2f**) als elektronenreiches Dienophil in der Reaktion mit Dioxothion **8a** einzusetzen, scheiterten, da Enolether **2f** bereits mit Indantrion (**7b**) reagierte: Es bildete sich in 51% Ausbeute Produkt **12** als einziges Regioisomer der Carbonyl-En-Reaktion zwischen Indantrion (**7b**) und Enolether **2f** (Schema 4.14, **V-63**).



Schema 4.14: Carbonyl-En-Reaktion zwischen Indantrion (**7b**) und Enolether **2f**

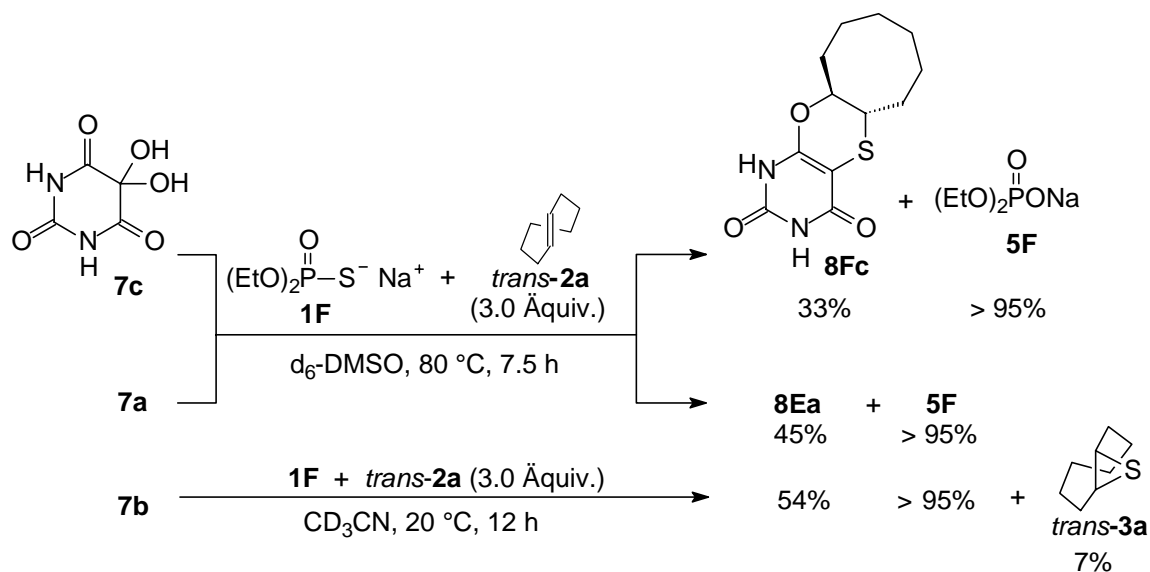
4.5.3 Reaktion von *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Als weiteres Schwefel-Nucleophil mit guter Abgangsgruppe wurde das *O,O*-Diethylphosphorothioat⁸¹ (**1F**) synthetisiert (Schema 4.15, **V-65**) und mit den Substraten **7a-c** in



Schema 4.15: Synthese von *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**)

Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) umgesetzt (Schema 4.16, **V-66**). Auch mit



Schema 4.16: Reaktion des Diethylphosphorothioats **1F** mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**).

diesem Schwefelnucleophil war für die Substrate **7a,b** das 1,4-Oxathiin **8Ea** das Hauptprodukt (45-55%), zusätzlich wurde quantitativ das sowohl in DMSO als auch in Acetonitril lösliche Diethylphosphat **5F** gebildet. Thiiran *trans*-**3a** wurde nur in der Reaktion mit Indantrion (**7b**) in CD_3CN zu 7% detektiert. Als weiteres reaktives Substrat wurde das kommerziell erhältliche Alloxanhydrat (**7c**) eingesetzt, das in DMSO nach 7.5 h bei 80°C das zu 1,4-Oxathiin **8Ea** analoge Cycloadditionsprodukt **8Fc** in nur 33% Ausbeute ergab.

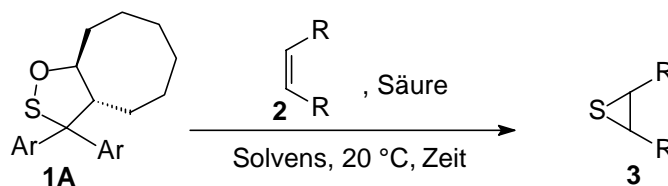
5 DISKUSSION

5.1 Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens **1A** und des Thiophen-Endoperoxids **1D**

5.1.1 Vergleich der Olefin-Reaktivität in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator

Mit den eingesetzten Lewissäuren (Tabelle 5.1, vgl. auch Tabelle 4.1) gelang der Schwefeltransfer auf die Olefine, die von Sulten **1A** auch schon unter TFA-Katalyse episulfidiert wurden (*cis/trans-2a*, **2b**). Außerdem konnten so das 2-Cyclooctenol-Episulfid (*trans-3c*) und das bis dahin noch unbekannte Episulfid des *trans*-Cyclodecens (*trans-3d*) gewonnen werden (Tabelle 4.1).

Tabelle 5.1: Säurekatalysierte Reaktionen des Sultens **1A** mit den Olefinen **2**



Eintrag	Olefin 2	Säure ^{a)}	Solvens / Zeit	Thiiran 3 [%] ^{b)}
1	<i>trans-2a</i>	TFA	CDCl ₃ / 5 min	> 95 ²⁶
2		BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ / 5 min	92
3		ZnCl ₂	CDCl ₃ / 5 min	> 95
4		SnCl ₄	CDCl ₃ / 5 min	90
5		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CD ₃ COCD ₃ / 45 min	> 95
6		Mn(salen*)PF ₆	CDCl ₃ / 30 min	> 95
7	2b	TFA	CDCl ₃ / 10 min	> 95 ²⁶
8		BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃ / 10 min	78
9		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 18 h	30
10	<i>cis-2a</i>	TFA (10 mol%)	CDCl ₃ / 24 h	11 ²⁶
11		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃ / 35 min	73
12		TFA (70 mol%)	CDCl ₃ / 5 min	81

^{a)} Säurekonzentration, soweit nicht anders erwähnt, 5-10 mol% bzgl. Sulten **1A**; ^{b)} Umsatz des Sultens **1A** > 95%.

Für den Schwefeltransfer auf das hochgespannte *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) war mit TFA (Tabelle 5.1, Eintrag 1) bereits der optimale Katalysator gefunden, der von keiner der eingesetzten Lewissäure übertroffen wurde. Mit den Halogeniden $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, ZnCl_2 und SnCl_4 (Einträge 2-4) konnte eine ähnliche Effizienz erreicht werden, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch Hydrolyse Spuren von HCl bzw. HF entstanden, die dann als Brønsted-Säure die Reaktion katalysierten. Mit den Metallkomplexen $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ (Eintrag 5) und $\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$ (Eintrag 6) wurden ebenfalls Thiiran-Ausbeuten von $> 95\%$ erreicht, die gegenüber TFA-Katalyse verlängerten Reaktionszeiten sind durch eine sterische Hinderung des Schwefeltransfer-Prozesses durch die sperrigen Metallkomplexe zu erklären.

Norbornen (**2b**) wurde dagegen unter Lewissäurekatalyse in schlechteren Ausbeuten und mit längeren Reaktionszeiten episulfidiert (Einträge 8,9) als unter TFA-Katalyse (Eintrag 7) was sich direkt mit dem sterischen Anspruch der verwendeten Säure korrelieren ließ (Abbildung 5.1): Im Aggregat zwischen Sulten **1A** und der Säure wird das Schwefel-

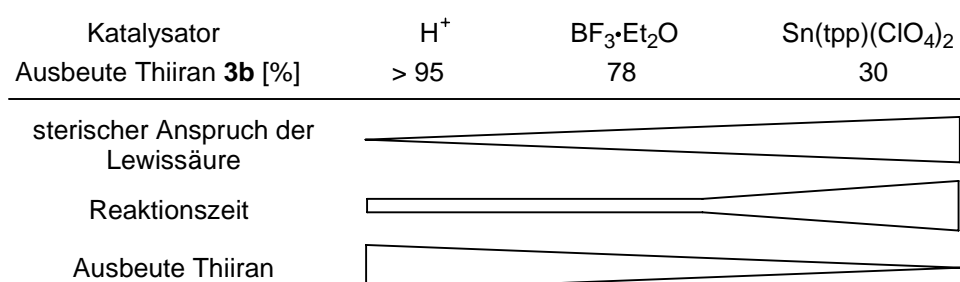
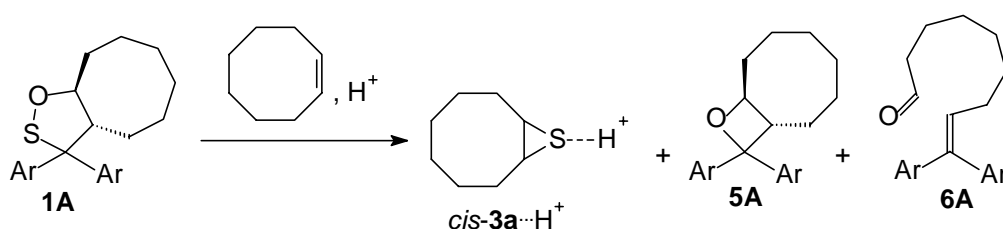


Abbildung 5.1: Einfluss der Säure auf den Schwefeltransfer auf Norbornen (**2b**)

atom mit zunehmender Größe der Lewissäure immer mehr gegen den Angriff des Olefins abgeschirmt. Im bicyclischen Norbornen stellt die zusätzliche CH_2CH_2 -Brücke ein weiteres sterisches Hindernis dar, das den Schwefeltransfer zusätzlich hemmt.

Für das unter TFA-Katalyse wenig reaktive *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**, Eintrag 10) konnte mit $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ eine drastische Verbesserung erzielt werden (Eintrag 11). Die Reaktionszeit ging von 6 d auf 35 min zurück und die Temperatur konnte von $80\text{ }^\circ\text{C}$ auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ verringert werden, dafür musste allerdings eine Minderung der Thiiran-Ausbeute von $> 95\%$ auf 73% hingenommen werden. Diese enorme Steigerung in der Reaktivität trat auch in der Reaktion mit TFA ein, sobald statt katalytischer Mengen (10 - 15 mol%, Eintrag 10) TFA

nun 70 mol% (Eintrag 12) TFA eingesetzt wurden: Der Schwefeltransfer verlief dann innerhalb von 5 min bei 20 °C quantitativ ab. In einer Serie von fünf Reaktionen, in der die Menge an TFA von 16 mol% bis 70 mol% variierte, konnte außerdem festgestellt werden, dass sich Umsatz und Produktverteilung unabhängig von der Säurekonzentration nach den ersten 10 min Reaktionszeit nur noch unwesentlich veränderten (vgl. Tabelle 4.3). Dieses Verhalten legte den Verdacht nahe, dass eines der gebildeten Produkte die Reaktion inhibiert. Ein Kontrollexperiment mit der authentischen Verbindung bestätigte, dass es sich dabei um das Episulfid *cis*-**3a** handelt. Dieses aggregiert, sobald es gebildet wird, mit dem Proton der Säure und entzieht es dem Katalysekreislauf (Schema 5.1), die Reaktion kommt

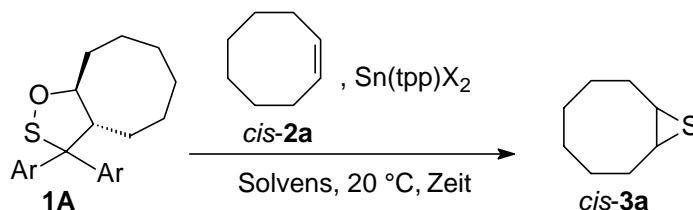


Schema 5.1: Produktinhibierung des Schwefeltransfers auf *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**)

somit zum Erliegen. Ein Säuremolekül kann bei 20 °C lediglich zwei Moleküle Sulten **1A** umsetzen (vgl. Tabelle 4.3). Erhöht man die Temperatur auf 80 °C, wird das Aggregat zwischen Episulfid *cis*-**3a** und dem Proton gelockert, die Säure steht wieder zur Umsetzung von Sulten **1A** zur Verfügung. Zwischen dem Episulfid *cis*-**3a** und dem Zinnporphyrin $Sn(tpp)(ClO_4)_2$ besteht offensichtlich kein derartiges Aggregat, hier reichen katalytische Mengen für eine schnelle, vollständige Umsetzung bei 20 °C aus. Die verminderte Thiiran-Ausbeute ist auch hier wieder eine Folge der sterischen Hinderung zwischen der Lewisäure und dem Schwefeldonor.

Vergleicht man die katalytische Aktivität der beiden Zinnporphyrine $Sn(tpp)(ClO_4)_2$ und $Sn(tpp)Cl_2$ miteinander, fällt eine Abhängigkeit sowohl vom Gegenion (Chlorid gegenüber Perchlorat, Tabelle 5.2, Eintrag 1 vs. 2,3) als auch vom Lösungsmittel (Aceton gegenüber $CDCl_3$) auf (Eintrag 3 vs. 1,2). $Sn(tpp)(ClO_4)_2$ (Einträge 2,3) zeigt gegenüber $Sn(tpp)Cl_2$ (Eintrag 1) die deutlich höhere katalytische Aktivität. Der Grund dafür ist, dass das Perchlorat als freies, nicht-koordinierendes Anion vorliegt, wogegen das Chlorid-Ion kovalent an das Zinn gebunden ist. Dadurch erhält das Zinn in $Sn(tpp)(ClO_4)_2$ eine höhere Lewis-Acidität und aktiviert Sulten **1A** effektiver als $Sn(tpp)Cl_2$. Diese hohe katalytische

Tabelle 5.2: Abhängigkeit des Schwefeltransfers auf *cis*-**2a** vom Gegenion des Zinnporphyrins und dem verwendeten Solvens



Eintrag	Gegenion X	Solvens	Zeit	Umsatz 1A [%]	<i>cis</i> - 3a [%]
1	Cl	CDCl ₃	60 h	8	-
2	ClO ₄	CDCl ₃	35 min	> 95	73
3	ClO ₄	d ₆ -Aceton	90 min	> 95	11

Aktivität kommt jedoch nur in einem relativ unpolaren Lösungsmittel wie CDCl₃ (Einträge 1,2) zum Tragen, da hier das im ersten Schritt gebildete Thiiraniumion schlecht solvatisiert ist und das Thiiran schnell freigesetzt werden kann. Diese Freisetzung ist durch gute Solvation des Thiiraniumions im polaren Aceton (Eintrag 3) gehemmt, weshalb hier eine deutlich längere Reaktionszeit und niedrigere Thiiran-Ausbeute resultierten.

2-Cyclooctenol (**2c**) wurde durch die Zinnporphyrine zwar unter milderer Bedingungen, aber mit etwas schlechterer Ausbeute als unter TFA-Katalyse episulfidiert (vgl. Tabelle 4.1, Eintrag 18). Auf *trans*-Cyclodecen (*trans*-**2d**) wurde der Schwefel schnell, aber mit 65% Ausbeute an Thiiran *trans*-**3d** nur mäßig effizient übertragen (Tabelle 4.1, Eintrag 19). Die weniger gespannten Episulfide *cis*-Cyclononen (*cis*-**2e**) und *cis*-Cyclodecen (*cis*-**2d**) akzeptierten den Schwefel überhaupt nicht (Tabelle 4.1, Einträge 20,21).

Eine allgemeine Reaktivitätsreihenfolge für Olefine lässt sich also für die Lewisäure-Katalyse nicht aufstellen, da die Reaktivität des Olefins auch von der Natur der Lewisäure abhängig ist. Für die effektivste der getesteten Lewisäuren, das Zinnporphyrin Sn(tpp)(ClO₄)₂, ist die beobachtete Reaktivität in Abbildung 5.2 dargestellt. Es zeigte sich,

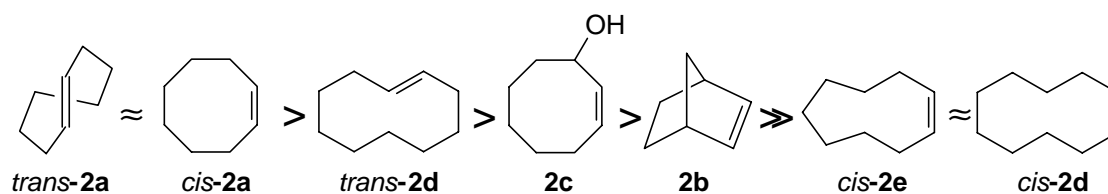


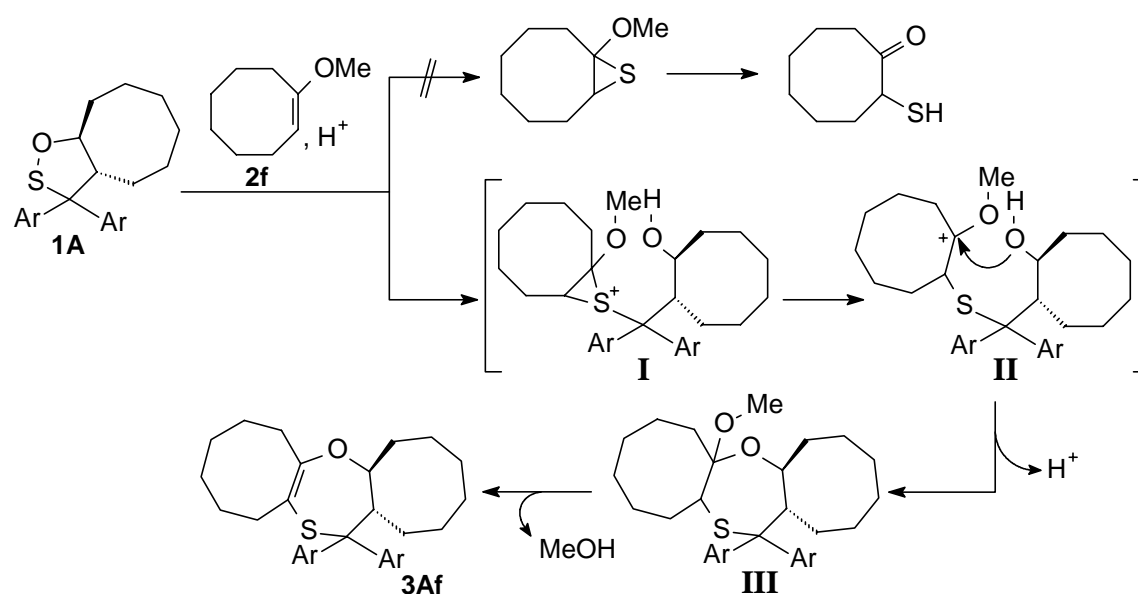
Abbildung 5.2: Reaktivität der Olefine **2** unter Katalyse der Lewisäure Sn(tpp)(ClO₄)₂

dass nicht nur die Spannung des Olefins, sondern auch die räumliche Zugänglichkeit der Doppelbindung für deren Reaktionsbereitschaft ausschlaggebend ist.

5.1.2 Säurekatalysierte Reaktion des Sultens **1A** mit 1-Methoxycycloocten (**2f**)

Im Mechanismus des Schwefeltransfers von Sulten **1A** wird als erster Schritt der nucleophile Angriff des Olefins auf das elektrophil aktivierte Schwefelatom des Sultens **1A** postuliert.²⁶ Es war daher von mechanistischem Interesse herauszufinden, ob die elektronenreichen Enolether 1-Methoxycycloocten (**2f**) und 1-Methoxynorbornen (**2g**) bessere Schwefelakzeptoren sind als ihre unsubstituierten Analoga.

Sulten **1A** wurde mit 1-Methoxycycloocten (**2f**) bei Raumtemperatur tatsächlich in kurzer Zeit vollständig umgesetzt, es entstand jedoch weder das entsprechende methoxy-substituierte Thiiran noch das α -Mercaptocyclooctanon als dessen Ringöffnungsprodukt. Stattdessen wurde das Insertionsprodukt **3Af** gebildet, bei dem der Enolether in die SO-Bindung des Sultens **1A** insertiert ist (Schema 5.2). Die Abhängigkeit des Sultenumsatzes



Schema 5.2: Mechanismus der Bildung des Insertionsproduktes **3Af**

von der Menge des 1-Methoxycyclooctens (vgl. Tabelle 4.4) deutet darauf hin, dass der Enolether am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beteiligt ist. Es kann

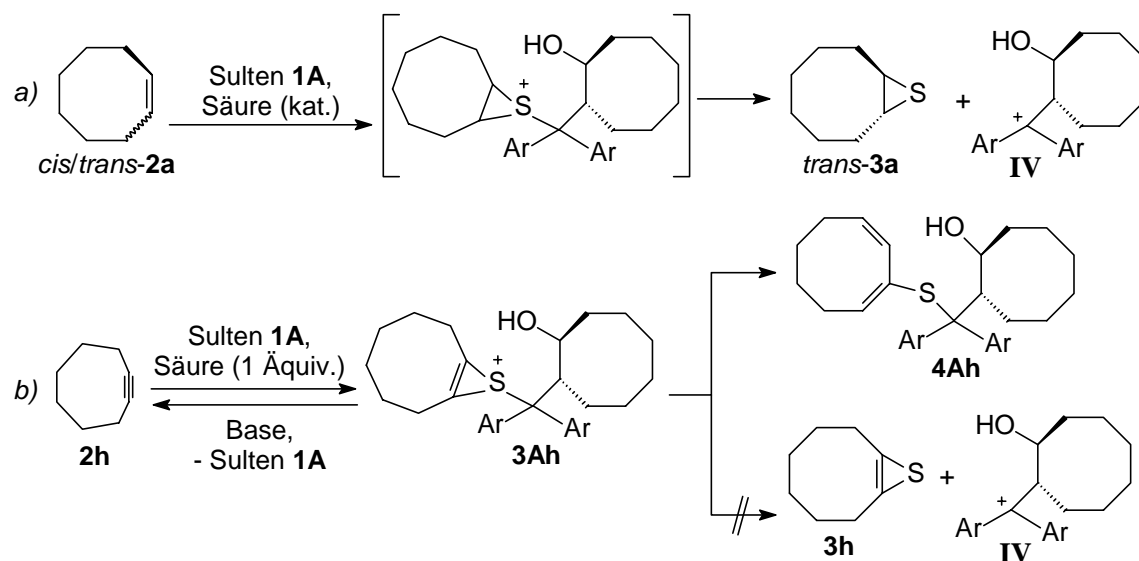
damit angenommen werden, dass der erste Schritt der Reaktion analog der Umsetzung von Sulten **1A** mit gespannten Olefinen verläuft: Der Enoether greift das durch die Säure aktivierte Schwefelatom des Sultens **1A** nucleophil an, und es bildet sich das Thiiranium-Ion **I**. Anders als beim Schwefeltransfer auf unsubstituierte Olefine wird nun nicht das Thiiran freigesetzt, sondern der Dreiring des Thiiranium-Ions **I** zum Kation **II** geöffnet. Diese Ringöffnung wird durch den Methoxy-Substituenten begünstigt, der durch seinen +M-Effekt die positive Ladung im Kation **II** stabilisiert. Die Hydroxy-Gruppe am gegenüberliegenden Achtring kann nun diese Position nucleophil angreifen, und man erhält nach Deprotonierung das Ringschlussprodukt **III**. Die säurekatalysierte Eliminierung von Methanol führt schließlich zum beobachteten Insertionsprodukt **3Af**.

Ein analoger Mechanismus gilt auch bei Verwendung der Lewisäure $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zur Aktivierung von Sulten **1A**, führt aber weniger effektiv zu **3Af**. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die gegenüber der Hydroxygruppe in Kation **II** verringerte Nucleophilie des Sauerstoffatoms, das nun mit BF_3 verbunden ist, wodurch der Ringschluss zu **III** weniger effektiv verläuft.

5.1.3 Reaktionen des Sultens **1A** mit den Alkinen **2h,i** und Säure

5.1.3.1 Vergleich der Reaktionen Sulten **1A**/Cyclooctin und Sulten **1A**/Olefin

Die Bildung des Thiireniumions **3Ah** in der Reaktion von Sulten **1A** mit Cyclooctin (**2h**) und stöchiometrischen Mengen Säure (Schema 5.3, *b*, vgl. auch Schema 4.7, Weg *b*) verläuft analog der Bildung des Thiiraniumions, das als Intermediat in der Reaktion von Sulten **1A** mit *cis*- oder *trans*-Cycloocten (*cis/trans*-**2a**) postuliert wird (Schema 5.3, Weg *a*). In dieser Reaktion kann das Thiireniumion **3Ah** jedoch direkt im NMR-Spektrum beobachtet werden. Mehrere experimentelle Befunde belegen eindeutig die Existenz des Thiireniumions: Zum einen ist die Reaktion unter Einwirkung von Base (K_2CO_3) reversibel, wenn eine Brønsted-Säure (TFA) zur Erzeugung von **3Ah** verwendet wurde, zum anderen bildet sich in leicht saurem oder neutralem Medium das Dien **4Ah**. Die Umkehrung der Reaktion, d.h. die quantitative Wiedergewinnung der Edukte **1A** und **2h** mittels Base ist nicht möglich, wenn die Lewisäure $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ eingesetzt wurde. Aus diesem Unterschied ergibt sich, dass das Sauerstoff-Atom des Thiireniumions **3Ah**



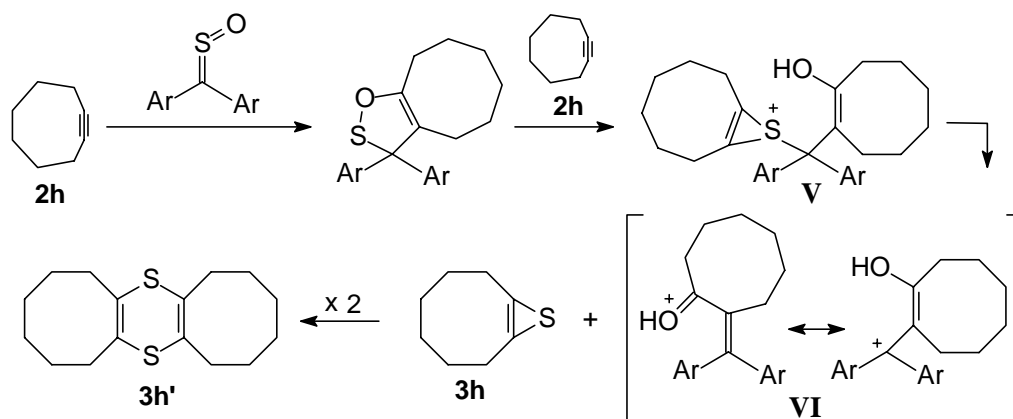
Schema 5.3: Folgereaktionen des intermediär gebildeten Thiiranium- oder Thiirenium-Ions

protoniert vorliegt, wodurch **3Ah** in saurem Medium mehrere Stunden persistent ist.

Die Bildung des Thiireniumions **3Ah** und der erste Schritt des Schwefeltransfers von Sulten **1A** auf *cis/trans*-Cycloocten bestehen beide aus einem nucleophilen Angriff der gespannten Dreifach- bzw. Doppelbindung des Alkins/Olefins auf das durch Protonierung des benachbarten Sauerstoffatoms elektrophil aktivierte Schwefelatom des Sultens **1A**. Üblicherweise ist dabei eine Doppelbindung nucleophiler als eine Dreifachbindung. Ein Konkurrenzexperiment zeigte jedoch, dass die Reaktion von Sulten **1A** mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) offensichtlich viel langsamer ist als die mit Cyclooctin (**2b**), da kein Episulfid *trans*-**3a** gebildet wurde, das Thiireniumion **3Ah** hingegen nahezu quantitativ entstand. Dies ist umso erstaunlicher, als *trans*-Cycloocten bisher der mit Abstand reaktivste Schwefelakzeptor war. Möglicherweise ist die höhere Reaktivität des Cyclooctins auf die extreme Deformation der Dreifachbindung durch die hohe Ringspannung⁸² zurückzuführen.

Der zweite signifikante Unterschied zwischen *trans*-Cycloocten und Cyclooctin wird deutlich, wenn man das Schicksal des zunächst gebildeten Adduktes betrachtet: Das gesättigte Thiiraniumion, das man mit *trans*-Cycloocten erhält (Schema 5.3, Weg *a*), setzt das Episulfid *trans*-**3a** unter Bildung des Aldehyds **6A** frei. Bei dem Thiireniumion **3Ah** (Schema 5.3, Weg *b*) ist die Freisetzung des instabilen antiaromatischen Thiirens **3h**

ungünstig, weshalb stattdessen durch Umlagerung das Dien **4Ah** entsteht oder unter Einwirkung von Base die Rückspaltung zu den Edukte eintritt. Die Freisetzung des Thiirens **3h** aus einem Thiireniumion kann unter anderen Umständen dennoch eintreten: läßt man Cyclooctin (**2h**) mit Fluorenthion-*S*-oxid reagieren, bildet sich zunächst ein dem Sulten **1A** analoges ungesättigtes Sulten, das jedoch nicht isoliert werden kann (Schema 5.4). Dieses überträgt sein Schwefelatom auf Cyclooctin unter Bildung des



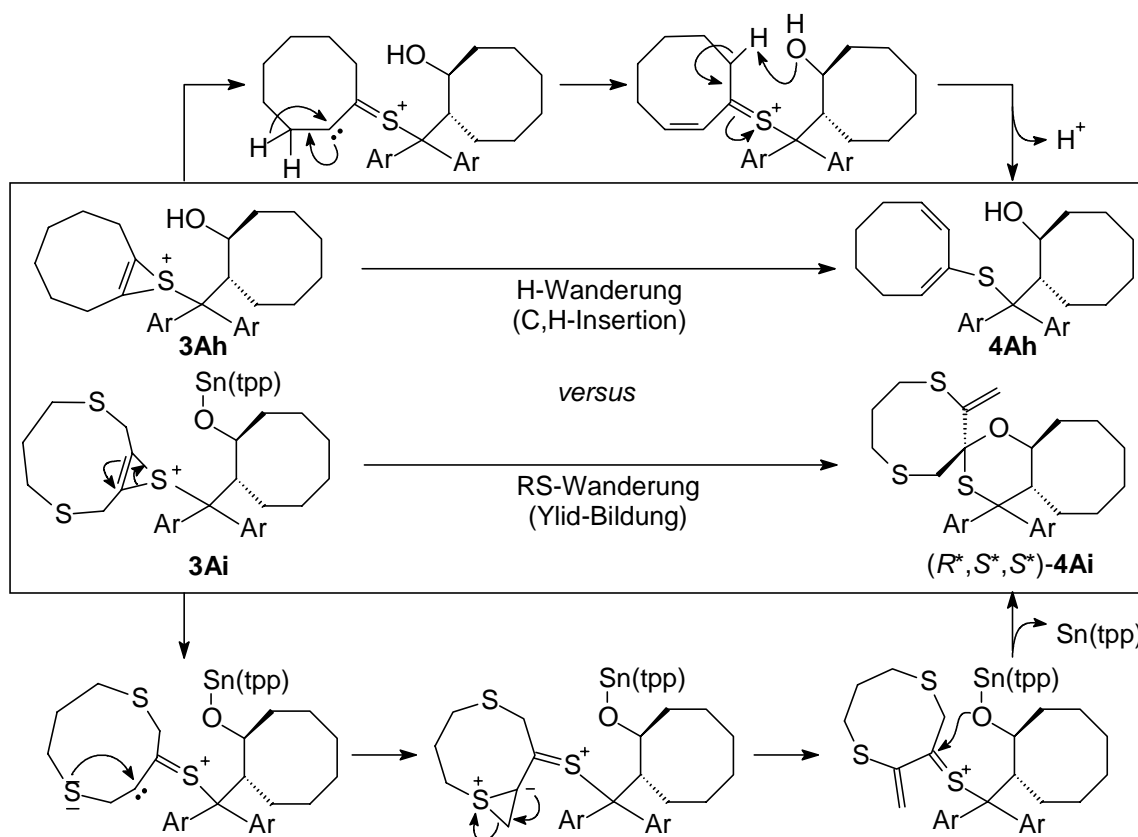
Schema 5.4: Freisetzung und Dimerisierung des Thiirens **3h**

Dithiins **3h'**, welches das Dimerisierungsprodukt des Thiirens **3h** ist. Warum wird also aus Thiireniumion **V** das Thiiren freigesetzt, aus Thiireniumion **3Ah** jedoch nicht? Der Grund dafür kann nur in den verschiedenen Fluorenyl-Kationen **IV** (Schema 5.3) und **VI** (Schema 5.4) liegen, die nach der Thiiren-Abspaltung verbleiben. Während die positive Ladung in Kation **IV** nur über den Fluorenyl-Rest delokalisiert wird, befindet sie sich in Kation **VI** außerdem noch in Allylstellung, sodass eine konjugierte mesomere Grenzstruktur formuliert werden kann. Diese zusätzliche Stabilisierung könnte den Ausschlag dafür geben, daß Thiiren **3h** trotz seiner Antiaromatizität freigesetzt wird.

5.1.3.2 Mechanismus der Bildung von Dien **4Ah** und Spiroverbindung **4Ai**

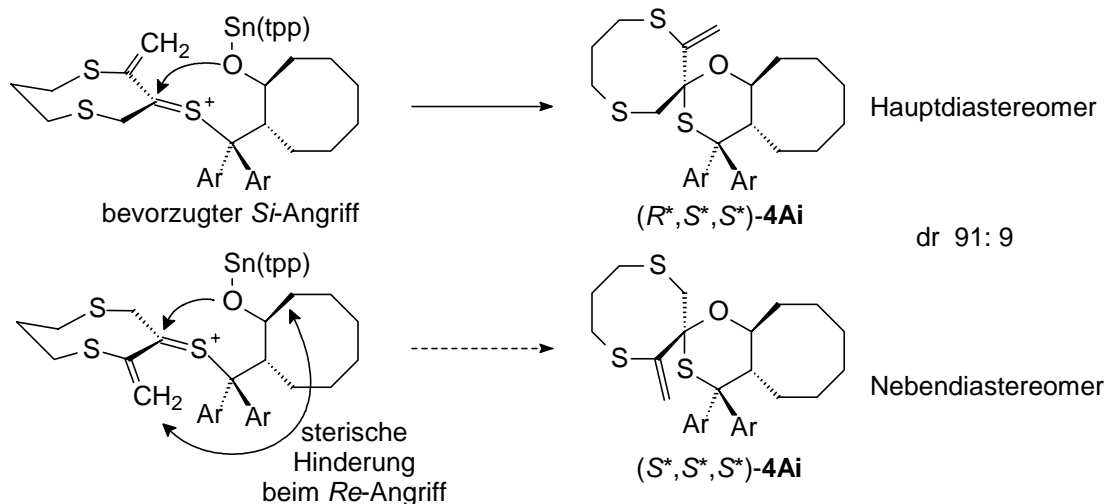
Der Mechanismus der Bildung von Dien **4Ah** aus Thiireniumion **3Ah** lässt sich besser verstehen, wenn man zunächst die ganz ähnliche Reaktion des Sultens **1A** mit dem heterocyclischen Dithiacyclononin **2c** und Sn(tpp)(ClO₄)₂ als Lewisäure betrachtet. In diesem Fall beobachtet man weder die Freisetzung des Thiirens noch eine Dien-Bildung,

stattdessen entsteht die spirocyclische Verbindung **4Ai**. Deren Entstehung kann folgendermaßen erklärt werden: analog zur Ringöffnung von Oxirenen⁸³ wird zunächst der Dreiring des Thiireniumions **3Ai** zu einem α -Thiono-Carben geöffnet (Schema 5.5).



Schema 5.5: H-Wanderung *versus* RS-Wanderung in den Folgereaktionen der Thiireniumionen **3Ah** und **3Ai**

Anschließend greift die β -ständige Thioether-Funktionalität dieses Carben an, wodurch es zur Ringverkleinerung kommt und ein Ylid entsteht, dessen Öffnung die exocyclische Doppelbindung generiert. Von solchen intramolekularen Umlagerungen von β -Thioalkylcarbenen über ein Ylid-artiges Intermediat wurde bereits berichtet.⁸⁴ Letztendlich bildet sich die Spiroverbindung **4Ai** durch nucleophilen Angriff des gegenüberliegenden Sauerstoffatoms am Thiono-Kohlenstoffatom, wobei gleichzeitig die Lewisäure freigesetzt wird. Thioacetal **4Ai** wird bevorzugt als (R^*,S^*,S^*) -Diastereomer gebildet (dr 91:9). Diese ausgeprägte Diastereoselektivität wird durch sterische Wechselwirkungen im Vorläufer von **4Ai** hervorgerufen (Schema 5.6). Der *Si*-Seiten-Angriff, bei dem



Schema 5.6: Erklärung der Diastereoselektivität in der Bildung von Thioacetal **4Ai**

die exocyclische Methylengruppe und die obere Hälfte des Cyclooctan-Rings auf verschiedenen Seiten liegen, ist bevorzugt und bildet das (R^*, S^*, S^*)-Diastereomer.

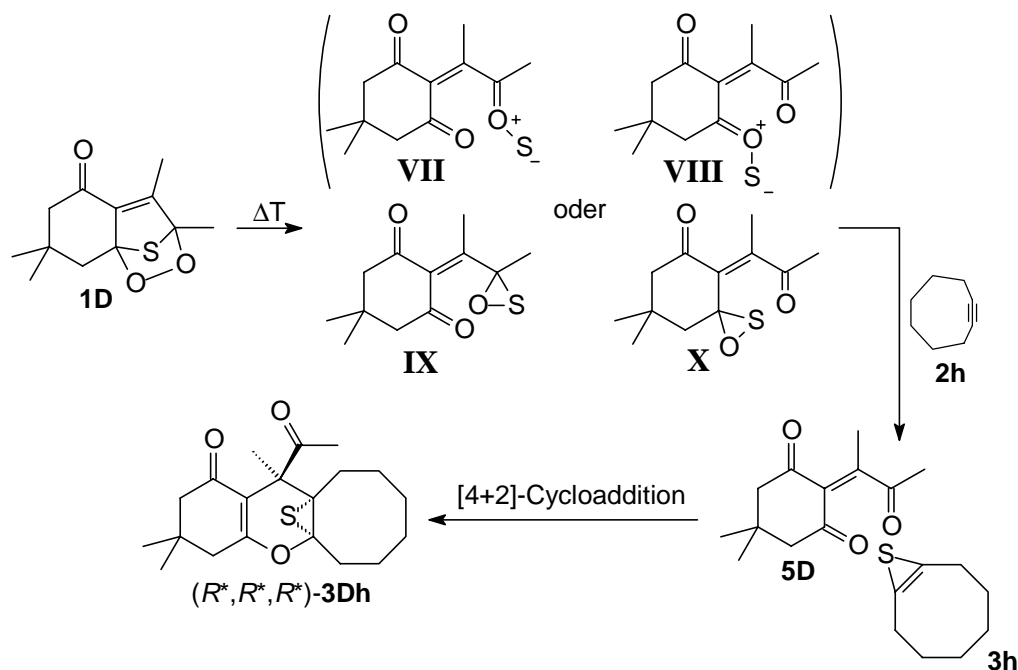
Analog zur Reaktion mit Dithiacyclononin **2c** wird in der Reaktion von Sulten **1A** mit Cyclooctin (**2h**) als erster Schritt nach der Entstehung des Thiireniumions **3Ah** die Carbenbildung postuliert (Schema 5.5). Hier folgt nun jedoch eine H-Wanderung zum Carben, sodass eine endocyclische Doppelbindung entsteht. Im letzten Schritt deprotoniert die Hydroxy-Gruppe den Achtring und es entsteht das Dien **4Ah**.

5.1.4 Reaktion des Thiophenendoperoxids **1D** mit Cyclooctin (**2h**)

5.1.4.1 Mechanismus der Bildung des Episulfids (R^*, R^*, R^*)-**3Dh**

In der Reaktion des Thiophenendoperoxids **1D** mit Cyclooctin (**2h**) trat noch eine weitere Reaktionsmöglichkeit beim Schwefeltransfer auf das gespannte Alkin zu Tage: Es entstand das unerwartete Episulfid (R^*, R^*, R^*)-**3Dh**. Zum Verständnis dieser Transformation sei darauf hingewiesen, dass in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe sowie in Arbeiten von Matturro in der Thermolyse von Thiophenendoperoxiden Oxathirane und/oder Carbonyl-*O*-sulfide als Intermediate postuliert werden.

Im vorliegenden Fall der Reaktion mit Cyclooctin (Schema 5.7) können die Carbonyl-*O*-



Schema 5.7: Mechanismus der Bildung des Episulfids **3Dh**

sulfide **VII** und **VIII** als schwefelübertragende Spezies ausgeschlossen werden, da diese dipolaren Strukturen kaum zu dem beobachteten Episulfid führen würden. Stattdessen ist es wahrscheinlicher, dass die Oxathiirane **IX** oder **X** als Schwefeltransfer-Reagenz auftreten. Da Oxathiiran **IX** kreuzkonjugiert ist, während Oxathiiran **X** eine erweiterte Konjugation aufweist, sollte letzteres das bevorzugte Intermediat für den Schwefeltransfer sein. Von diesem Oxathiiran wird der Schwefel auf die Dreifachbindung des Cyclooctins übertragen, wobei das Trienon **5D** gebildet und gleichzeitig das Thiiren **3h** freigesetzt wird, wie es auch bei der Reaktion von Fluorenthion-*S*-oxid mit Cyclooctin³⁶ (vgl. Schema 5.4) der Fall ist, in dem das freigesetzte Thiiren zum 1,4-Dithiin **3h'** dimerisiert. Da in diesem Fall dieses kurzlebige, hochreaktive Thiiren gleichzeitig mit und in unmittelbarer Nachbarschaft des Heterodiens **5D** entsteht, reagiert es sofort mit diesem in einer [4+2]-Cycloaddition unter Bildung des beobachteten (R^*, R^*, R^*) -Episulfids **3Dh**. Der konzertierte Mechanismus dieser Cycloaddition erklärt auch die beobachtete ausschließliche Bildung eines einzigen Diastereomers.

5.1.4.2 $^1\text{H-NMR-Spektrum des Episulfids } (R^*,R^*,R^*)\text{-3Dh}$

Zur Strukturaufklärung des Episulfids **3Dh** wurden 2D-NMR-Spektren gemessen (C,H-COSY und INADEQUATE), durch die eine interessante Besonderheit bei der chemischen Verschiebung der dem Thiiran-Ring benachbarten Cyclooctan-Protonen offenkundig wurde. Das 200-MHz- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **3Dh** zeigt ein Multiplett von δ 2.70 - 2.90 ppm, das zwei Protonen entspricht. Dieses wurde aufgrund seiner Verschiebung zunächst den Protonen 2- H_i und 2- H_a (Abbildung 5.3) zugeordnet. Ein hoch aufgelöstes

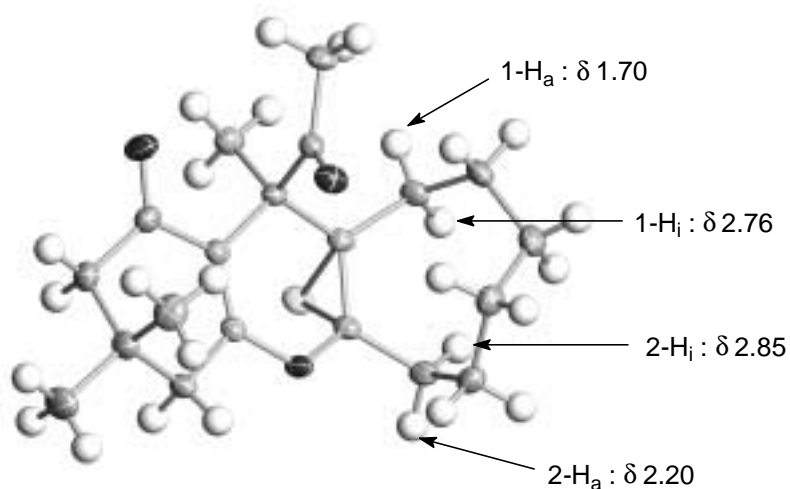


Abbildung 5.3: Chemische Verschiebungen der dem Thiiran-Ring benachbarten Cyclooctan-Protonen 1- $\text{H}_{i/a}$ und 2- $\text{H}_{i/a}$ im Episulfid **3Dh**

600-MHz- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigte dann jedoch zwei getrennte Signale bei $\delta = 2.76$ und 2.85 ppm, und die dazugehörige C,H-Korrelation machte deutlich, dass diese beiden Protonen nicht am selben C-Atom, sondern jeweils eines an den Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 sitzen. Die jeweils zweiten Protonen an diesen C-Atomen waren bei den deutlich niedrigeren Verschiebungen $\delta = 1.70$ und 2.20 ppm zu finden (Abbildung 5.3). Ein NOESY-Spektrum ergab außerdem, dass die beiden Tieffeld-verschobenen Protonen H_i ($\delta = 2.85$ und 2.76 ppm) einen NOE-Effekt zeigen und daher einander zugewandt zur Mitte des Cyclooctan-Ringes zeigen müssen (1- H_i und 2- H_i). Da die hohe chemische Verschiebung nicht mit der Entschirmung durch die angrenzenden Substituenten zu begründen ist (beide Protonen an einem C-Atom müssten dann ungefähr die gleiche Verschiebung aufweisen), muss ein räumlicher magnetischer Effekt diesen Unterschied ($\Delta \delta = 1.06$ bei 1- $\text{H}_{i/a}$ und $\Delta \delta = 0.65$ bei 2- $\text{H}_{i/a}$) bewirken. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um den Anisotropie-Effekt des Thiiran-Dreiringes handelt. Anisotropie-Effekte sind

z. B. für Oxirane (Abbildung 5.4) oder Cyclopropane bekannt; dabei sind die im Bereich

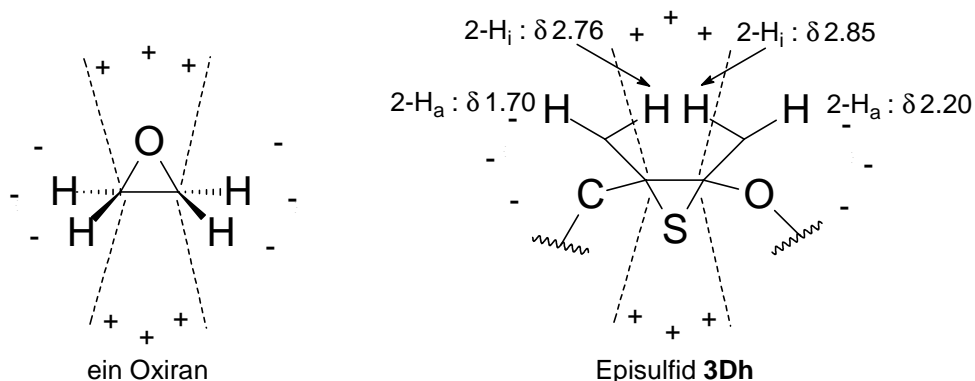


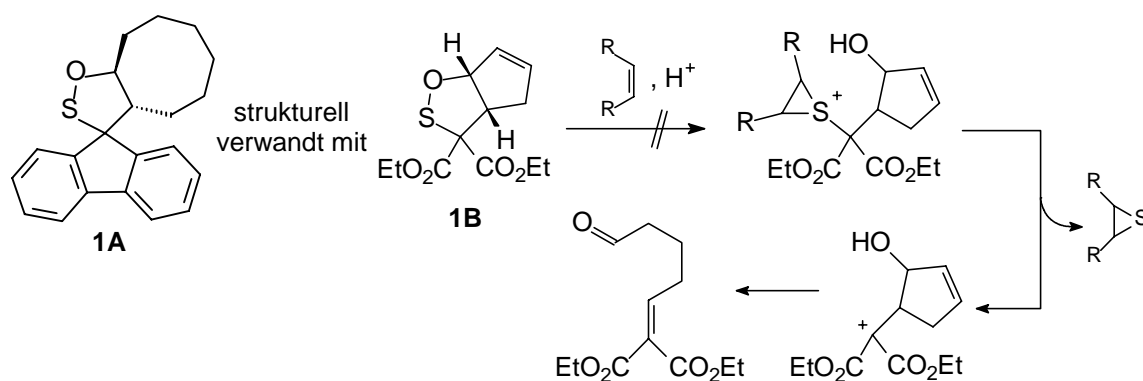
Abbildung 5.4: Anisotropiekegel eines Oxirans und des Episulfids **3Dh**

magnetischer Abschirmung ("-") liegenden Ring-Protonen ungewöhnlich Hochfeld-verschoben.⁸⁵ Im Episulfid **3Dh** gibt es keine Ringprotonen am Heterocyclus, und die dem Thiiran-Ring benachbarten Cyclooctan-Protonen befinden sich zum Teil innerhalb (1-H_i und 2-H_i) und zum Teil außerhalb (1-H_a und 2-H_a) des Anisotropie-Kegels des Thiirans. Die nach innen einander zugewandten Protonen 1-H_i und 2-H_i liegen im Bereich magnetischer Abschirmung ("+") und sind daher ungewöhnlich Tieffeld-verschoben.

5.2 Reaktionen der Sulfenate **1B** und **1C**

5.2.1 Sulten **1B**

Das Sulten **1B**, das mit dem guten Schwefeldonor **1A** strukturell verwandt ist (Schema 5.8), reagiert mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) unter TFA-Katalyse nicht als

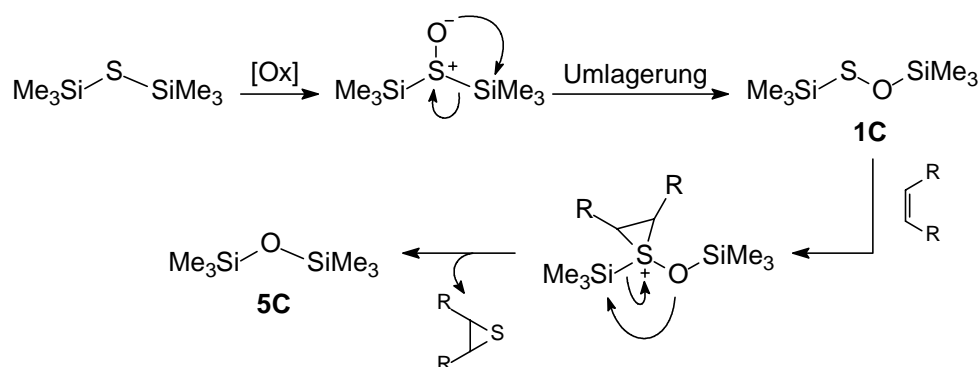


Schema 5.8: Erwartete Reaktion des Sultens **1B** mit Olefinen

Schwefelüberträger. Eigentlich sollte dieses Sulten noch reaktiver sein, da der Schwefel durch die elektronenziehenden Estergruppen zusätzlich elektrophil aktiviert wird und die Ringspannung des Sultenrings durch den annelierten Fünfring erhöht ist. Trotzdem blieb die erwartete Reaktion aus. Für die außerordentliche Reaktivität des Sultens **1A** scheint also der Fluorenyl-Rest maßgeblich mitverantwortlich zu sein, dessen Fähigkeit zur Delokalisierung der positiven Ladung im Kation **IV** (vgl. Schema 5.3, *a*) die Schwefeltransfer-Reaktion begünstigt. Im Thiiraniumion des Sultens **1B** bzw. nach einer eventuellen Freisetzung des Thiirens wäre die positive Ladung durch die Estergruppen destabilisiert. Andererseits ist der Fluorenylrest sterisch relativ anspruchsvoll, was die Annäherung einer ebenfalls sterisch abgeschirmten Doppelbindung verhindern kann. Trotz seiner relativen Ausdehnung ist der Fluorenylrest aber sehr rigide, während die Estergruppen des Sultens **1B** wesentlich beweglicher sind. So ist der Grund für das Ausbleiben einer Schwefeltransfer-Reaktion bei Sulten **1B** wahrscheinlich eine Kombination aus ungünstigen sterischen Faktoren und unzureichender elektronischer Aktivierung.

5.2.2 Sulfenat **1C**

Ein strukturell völlig anderer potentieller Schwefeldonor ist das acyclische Sulfenat **1C**. Es wurde postuliert, dass dieses *in situ* bei der Oxidation von Hexamethyldisilathian durch Umlagerung des Bistrimethylsilylsulfoxids entsteht (Schema 5.9). Es wurde erwartet, dass



Schema 5.9: Postulierter Mechanismus für die Generierung und den Schwefeltransfer von Sulfenat **1C**

die Tendenz zu dieser thermischen Umlagerung, die schon für andere Sulfoxide beschrieben wurde,⁸⁶ sollte für das Bistrimethylsilylsulfoxid besonders groß ist, da

Sauerstoff eine starke Affinität zu Silicium hat. Auch für die nachfolgende Freisetzung des Thiirans sollte diese Affinität hilfreich sein. In der Tat wurde bei der Tieftemperatur-Oxidation von Hexamethyldisilathian in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) das Thiiran *trans*-**3a** gefunden (vgl. Abschnitt 4.3.2), allerdings lediglich in maximal 8% Ausbeute. Was können die Gründe für diese geringe Ausbeute sein? Weder das Sulfoxid noch das Sulfenat **1C** können direkt beobachtet werden. Hexamethyldisilathian (Sdp. 48 °C / 30 Torr)⁸⁷ kann nach der Aufarbeitung (Abdestillieren des Lösungsmittel bei 20 °C / 20 mbar) in der Rohproduktmischung nicht mehr ¹H-NMR-spektroskopisch detektiert werden; man kann also davon ausgehen, dass die Oxidation zum Sulfoxid quantitativ verlaufen ist. Hexamethyldisiloxan (**5C**) wird gebildet, geht aber wegen seines niedrigeren Siedepunktes (43 °C / 100 Torr)⁸⁸ bei der Aufarbeitung zum Teil verloren, sodass eine genau Quantifizierung nicht möglich ist. Dass es aber überhaupt gebildet wird, spricht dafür, dass die Umlagerung zum Sulfenat **1C** zumindest teilweise stattgefunden haben muss. Statt Schwefeltransfer auf das *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) fand dann jedoch hauptsächlich Schwefelextrusion statt.

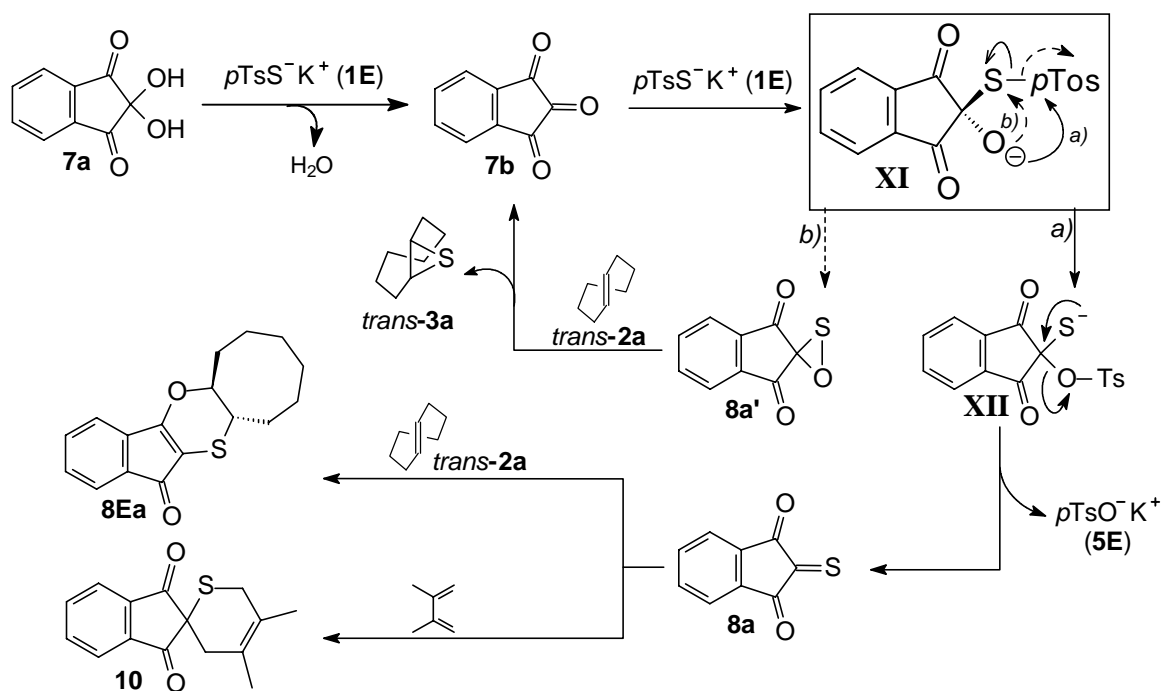
5.3 Reaktionen der Schwefelnucleophile **1E,F** mit den Triketonen **7a-c** in Gegenwart verschiedener Olefine

5.3.1 Reaktion der Schwefelnucleophile **1E,F** mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) oder Dimethylbutadien

Die Reaktion von Kaliumthiosylat (**1E**) mit Ninhydrin (**7a**) oder Indantrion (**7b**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) lieferte das erwartete *trans*-Cyclooctenepisulfid (*trans*-**3a**) nur als Nebenprodukt, während hauptsächlich das 1,4-Oxathiin **8Ea** gebildet wurde. Ein Mechanismus, der widerspruchsfrei zu allen experimentellen Fakten passt, ist in Schema 5.10 dargestellt. Ninhydrin (**7a**) wird zunächst von Kaliumthiosylat (**1E**) zum Trion **7b** dehydratisiert. Dessen mittlere, reaktivste Carbonylgruppe wird nun von Thiosylat (**1E**) unter Bildung des tetraedrischen Intermediates **XI** nucleophil angegriffen. Diesem stehen nun zwei Reaktionswege offen: Einerseits kann die Sulfinat-Gruppe (*pTs*⁻) in einer 1,3-Wanderung (Weg *a*) vom Schwefel zum negativ geladenen Sauerstoffatom gelangen, wobei Intermediat **XII** gebildet wird. Die Triebkraft für diese Wanderung besteht, trotz des ungünstigen viergliedrigen

Übergangszustandes, in der Vorliebe des "harten" Sulfinat-Elektrophils für das ebenfalls "harte" Sauerstoff-Nucleophil gegenüber dem "weichen" Schwefel (HSAB-Prinzip⁸⁹).

Addukt **XII** kann dann das Tosylat-Anion **5E** unter Bildung des α,α' -Dioxothions **8a** eliminieren. In der Bilanz findet hier ein Sauerstoff-Schwefel-Austausch zwischen



Schema 5.10: Mechanismus für die Produktbildung in der Reaktion von Ninhydrin/Indantrion (**7a,b**) mit Thiosulfat (**1E**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

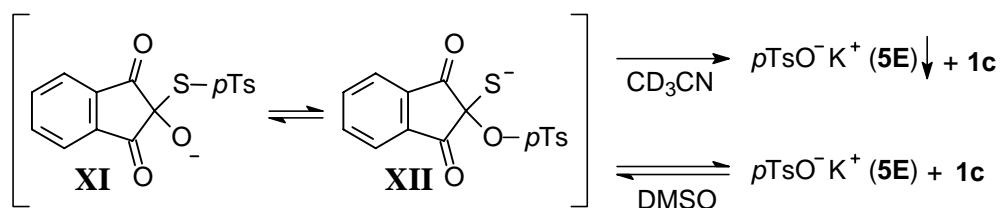
dem Trion **7b** und Kaliumthiosulfat (**1E**) statt, bei dem das Thion **8a** und Kaliumtosylat (**5E**) gebildet werden. Andererseits kann im Intermediat **IV** der negativ geladene Sauerstoff das Schwefelatom der Thiosulfat-Gruppe angreifen und unter 1,3-Eliminierung des Sulfinat-Anions zum Oxathiiran **8a'** cyclisieren.

Sowohl Thion **8a** als auch Oxathiiran **8a'** sind labile, nicht isolierbare Zwischenstufen, die sofort weiterreagieren. In Gegenwart des reaktiven *trans*-Cyclooctens (*trans*-**2a**) findet eine [4+2]-Cycloaddition zwischen der Heterodien-Einheit von **8a** und dem Olefin statt, aus der das 1,4-Oxathiin **8Ea** entsteht. Oxathiiran **8a'** kann, wie andere Oxathiirane auch, sein Schwefelatom an *trans*-Cycloocten abgeben, sodass *trans*-Cyclooctenepisulfid (*trans*-

3a) und Trion **7b** gebildet werden. Die Möglichkeit, daß Episulfid *trans-3a* durch extrudierten elementaren Schwefel gebildet wurde, konnte dadurch ausgeschlossen werden, dass *trans*-Cycloocten einer komplett thermolysierten Mischung von Trion **7b** und Thiotosylat **1E** zugesetzt wurde, wodurch kein Thiiran *trans-3a* entstand. Auch Thiotosylat **1E** alleine transferiert keinen Schwefel auf *trans*-Cycloocten.

Daher kann man davon ausgehen, dass nach Addition des Thiotosylates **1E** an das Trion **7b** lediglich die Sulfinat-Wanderung (Weg *a*) mit der Sulfinat-Eliminierung (Weg *b*) konkurriert, wobei die Wanderung und damit die Bildung des α,α -Dioxothions **8a** deutlich dominiert. Erhöht sich die Ausbeute an Thiiran *trans-3a*, so geschieht dies nicht auf Kosten des Cycloadduktes **8Ea**, weil dabei das Trion **7b** regeneriert wird, das dann wieder von Thiotosylat **1E** zum 1,4-Oxathiin **8Ea** umgesetzt werden kann.

Die deutlich längeren Reaktionszeiten in DMSO lassen sich erklären, wenn man davon ausgeht, dass die 1,3-Wanderung der Sulfinatgruppe eine Gleichgewichtsreaktion ist (Schema 5.11). In Acetonitril wird dieses Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben,



Schema 5.11: Solvensabhängiges Gleichgewicht in der Wanderung der Sulfinatgruppe

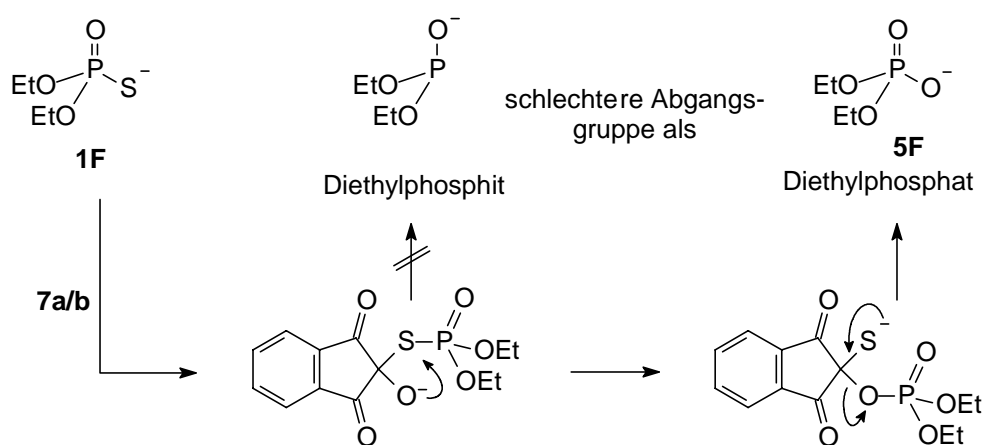
weil das letztendlich gebildete Kaliumtosylat (**5E**) in Acetonitril unlöslich ist. Intermediat **XII** wird damit dem Gleichgewicht entzogen und somit die Reaktion beschleunigt. Ein Kontrollexperiment bestätigte das Vorhandensein dieses Gleichgewichts: Gibt man in eine DMSO-Lösung der Reaktionsmischung aus Trion **7b** und Thiotosylat **1E** von vornherein 2 Äquiv. Tosylat **5E**, kann damit die Bildung des Cycloadduktes **8Ea** völlig unterdrückt werden.

Die *trans*-Konfiguration des Cyclooctens *trans-2a* bleibt im Cycloaddukt **8Ea** erhalten, weshalb eine konzertierte [4+2]-Cycloaddition zwischen dem Dioxothion **8a** und *trans*-Cycloocten (*trans-2a*) stattfinden muss. Dies ist insofern überraschend, als elektronenarme

Heterodiene wie **8a** bisher - neben ihrer Reaktivität als Dienophile - nur mit elektronenreichen Olefinen in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf abgefangen werden konnten. Im vorliegenden Fall überwiegt jedoch die außergewöhnliche Reaktivität des *trans*-Cyclooctens, die von seiner Pyramidalisierung durch die *trans*-Konfiguration herrührt,⁹⁰ die elektronischen Erfordernisse. Die eben erwähnte Reaktivität des Thions **8a** als Dienophil tritt zutage, wenn man die Reaktion von Trion **7b** mit Thiotosylat **1E** in Gegenwart von Dimethylbutadien durchführt (Schema 5.10), wobei dann das Thiopyran **10** gebildet wird.

Um sicherzugehen, dass tatsächlich das Thion **8a** der Vorläufer des Adduktes **8Ea** ist, wurde Thion **8a** außerdem durch Reaktion von Indantrion (**7b**) mit Lawessons Reagenz generiert (Schema 4.13). Diese Transformation, die Ketone in Thioketone umwandelt, verläuft zwar recht unsauber, die Hauptprodukte der Abfangreaktionen waren ebenfalls Cycloaddukt **8Ea** oder Thiopyran **10**, je nachdem, welches Abfangreagenz verwendet wurde.

Wurde das Diethylphosphorothioat **1F** als Schwefelnucleophil verwendet (Schema 4.16), erhielt man sowohl mit Ninhydrin (**7a**) als auch mit Indantrion (**7b**) ebenfalls Cycloaddukt **8Ea** als Hauptprodukt. Auch mit dem Hydrat des Alloxans (**7c**) wurde ein analoges Cycloaddukt **8Fc** gebildet (vgl. Schema 4.16). Es ergab sich also das gleiche Problem wie mit Kaliumthiotosylat: Das als Abgangsgruppe vorgesehene Diethylphosphit (Schema 5.12) erwies sich als schlechtere Abgangsgruppe als das um ein Sauerstoffatom

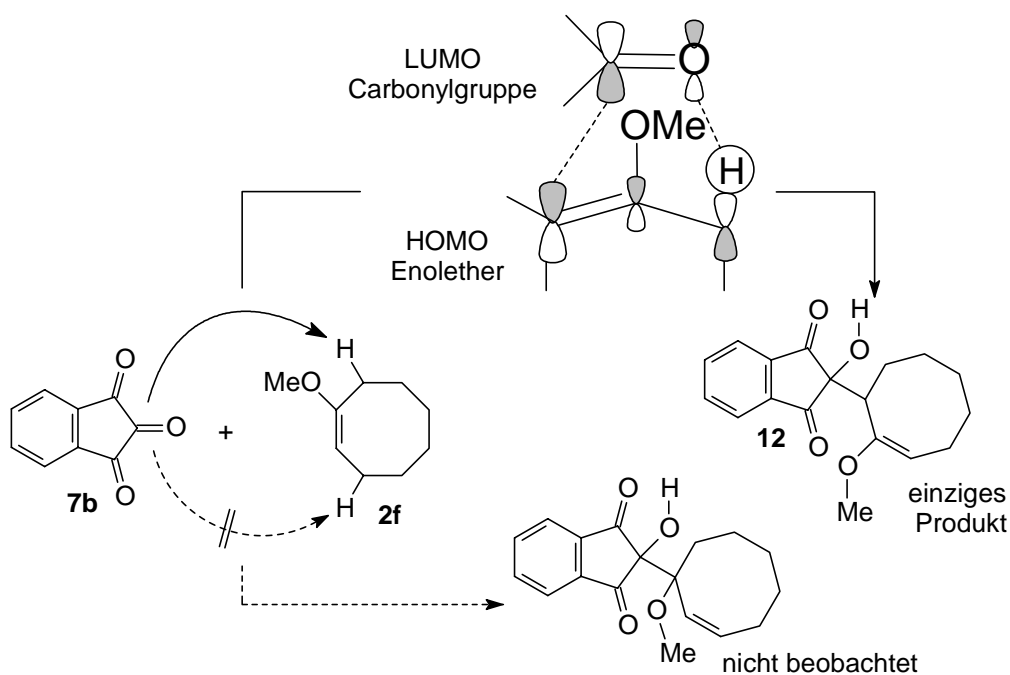


Schema 5.12: Erwartete *versus* tatsächliche Abgangsgruppe im Diethylphosphorothioat **1F**

reichere Diethylphosphat **5F**. Auch hier dominiert also die Wanderung des Phosphitrestes und nachfolgende Bildung des α,α -Dioxothions **8a** über den Ringschluss zum Oxathiiran **8a'**.

5.3.2 Reaktion von Kaliumthiosylat (**1E**) mit Indantrion (**7b**) in Gegenwart von 1-Methoxycycloocten (**2f**)

Der Versuch, den Enolether **2f** als elektronenreiches Dienophil für die Abfangreaktion des Thions **8a** einzusetzen, offenbarte eine weitere Reaktionsmöglichkeit des Indantrions (**7b**): Die Bildung des Carbonyl-En-Adduktes **12**. Die exklusive Bildung nur eines von zwei möglichen Regioisomeren (Schema 5.13) lässt sich durch die Grenzorbitaltheorie erklären. Geht man davon aus, dass das LUMO der elektronenarmen Komponente (Trion) und das HOMO der elektronenreichen Komponente (Enolether) an der Reaktion beteiligt sind, dann erhält man eine optimale Überlappung der Orbitale im sechsgliedrigen Übergangszustand der En-Reaktion, wenn das Carbonyl-Sauerstoffatom in Richtung der Methoxygruppe und des tatsächlich abstrahierten Protons zeigt.⁹¹ Es ist außerdem



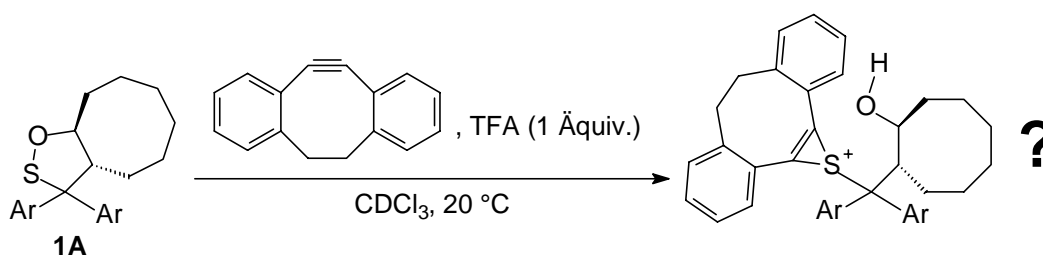
Schema 5.13: Regioselektivität in der Bildung des Carbonyl-En-Produktes **12**

bemerkenswert, dass diese Umsetzung das erste Beispiel einer hochgradig regioselektiven Carbonyl-En-Reaktion zwischen einem cyclischen Enolether und einer Tricarbonyl-Verbindung ist.

6 AUSBLICK

6.1 Dibenzocyclooctin als Schwefelakzeptor für Sulten **1A** - Generierung eines weiteren persistenten Thiireniumions?

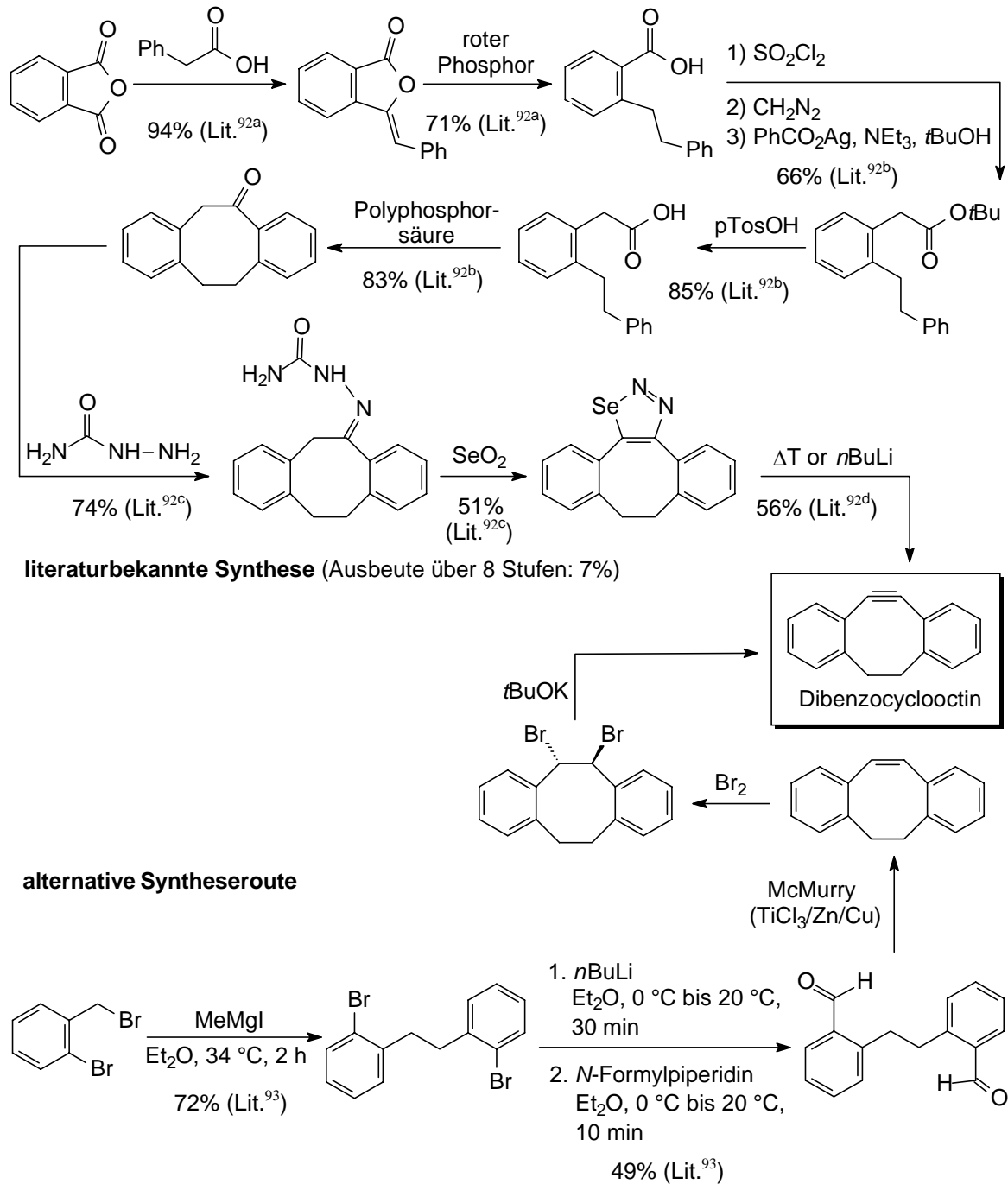
In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Sulten **1A** mit Cyclooctin (**2h**) ein persistentes Thiireniumion **3Ah** bildet, das in Lösung nach einiger Zeit zu dem Dien **4Ah** umlagert. Auch mit Dithiacyclononin (**2i**) wird ein Thiireniumion gebildet, das aber nicht beobachtet werden kann, da es sehr schnell zu der spirocyclischen Verbindung **4Ai** umlagert (vgl. Schema 5.5). Es wäre daher reizvoll, Sulten **1A** mit einem gespannten, reaktiven Alkin umzusetzen, das mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls ein Thiireniumion bildet, das nun aber keine Möglichkeiten zur Umlagerung hat. Ein solches Alkin wäre das literaturbekannte Dibenzocyclooctin (Schema 6.1). Das zu erwartende Thiireniumion hat



Schema 6.1: Bildung eines persistenten Thiireniumions durch Reaktion von Sulten **1A** mit Dibenzocyclooctin

weder Protonen in α -Stellung zur Dreifachbindung, noch andere wanderungsfähige Gruppen am Achtring und sollte daher persistent sein.

Die literaturbekannte Synthese des Dibenzocyclooctins⁹² (Schema 6.2) führt ausgehend von Phthalsäureanhydrid und Phenylelessigsäure über acht Stufen in einer Gesamtausbeute von nur 7% zum Produkt. Es wäre daher lohnend, eine alternative Syntheseroute für dieses Alkin zu erarbeiten. Viel versprechend erscheint dabei eine Reaktionssequenz (Schema 6.2), bei der die ersten beiden Schritte literaturbekannt sind: Zunächst wird 1-Brom-2-brommethylbenzol mittels Methylmagnesiumiodid zum 1,2-Bis-(2-Bromphenyl)ethan gekuppelt,⁹³ welches dann zum Dialdehyd formyliert wird.⁹³ Ausgehend vom Dialdehyd

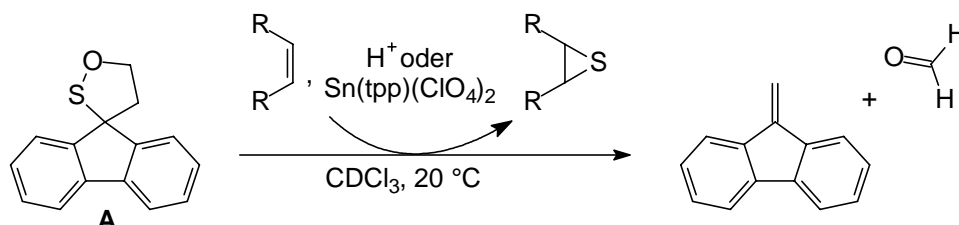


Schema 6.2: Literaturbekannte und alternative Syntheseroute für Dibenzocyclooctin

sollte analog zu ähnlichen Systemen eine McMurry-Kupplung⁹⁴ zum Dibenzocycloocten möglich sein. Analog zur Cyclooctin-Synthese müßte dann die Bromierung und anschließende doppelte Eliminierung von HBr zum Zielmolekül führen.

6.2 Synthese eines dem Sulten 1A strukturverwandten Schwefeldonors

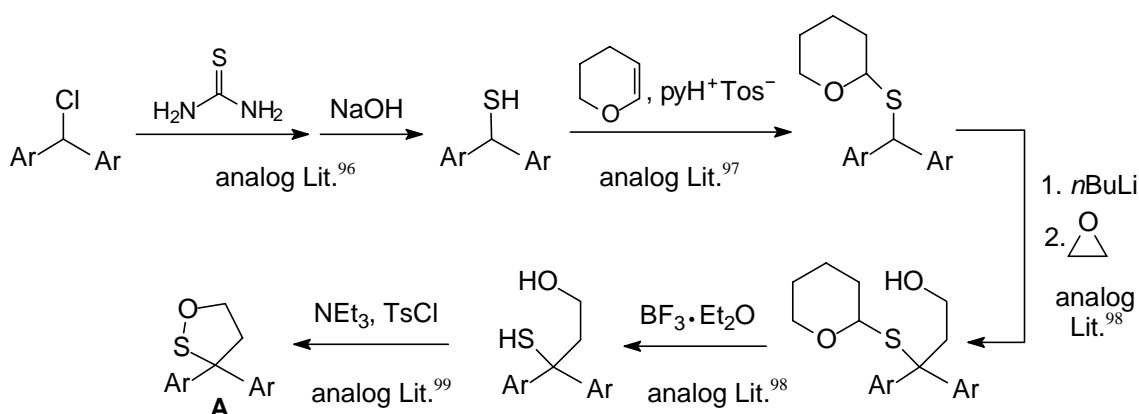
Sulten **1A** ist ein zwar guter, aber leider nicht allgemein anwendbarer Schwefeldonor. Ein alternativer Schwefeldonor ist das Sulten **A** (Schema 6.3). Der für den Schwefeltransfer



Schema 6.3: Schwefeltransfer von Sulten **A** auf Olefine

offensichtlich wichtige Fluorenylrest ist beibehalten, der annellierte Achtring entfällt jedoch, wodurch der Donor sterisch entlastet wird. Beim Schwefeltransfer würde das literaturbekannte⁹⁵ 9-Methylenfluoren und gasförmiger Formaldehyd entstehen, wodurch die Reaktion auf die Produktseite gezogen wird. Auch entropisch wäre diese Reaktion günstiger als die des Sultens **1A**, weil statt des Aldehyds **6A** zwei Moleküle entstehen.

Die Synthese des Sultens **A** (Schema 6.4) wäre dagegen recht aufwendig. Analog zu

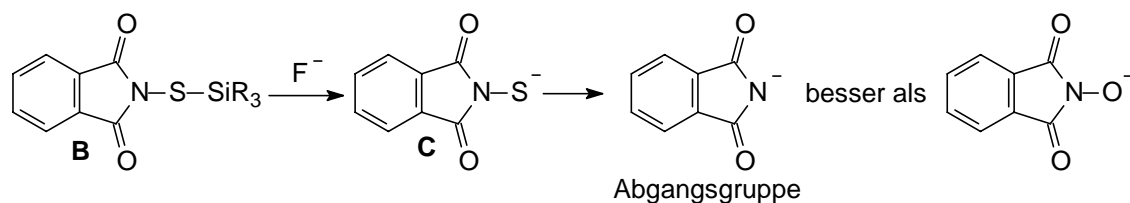


Schema 6.4: Synthese des Sultens **A**

Literaturmethoden wurde ausgehend von 9-Chlorfluoren zunächst eine Mercapto-Gruppe eingeführt⁹⁶ und diese anschließend geschützt.⁹⁷ Durch Reaktion des Anions mit Ethylenoxid⁹⁸ und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe⁹⁸ wird die Vorstufe des Sultens **A** erhalten, bei der der Ringschluß mittels Tosylierung und Reaktion mit Base gelingen sollte.⁹⁹

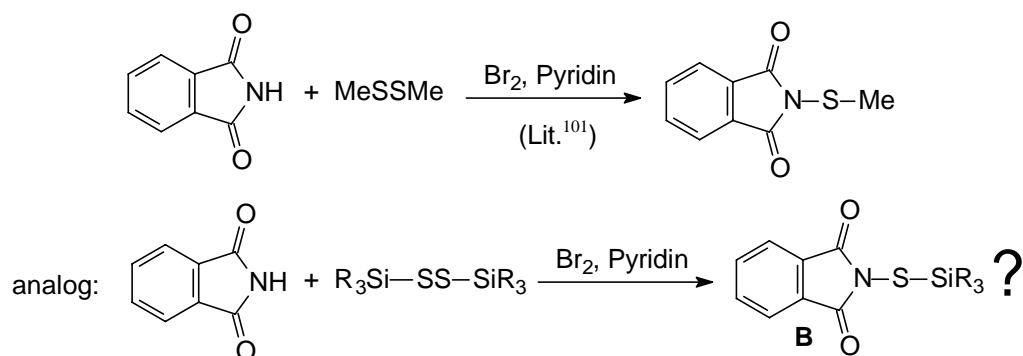
6.3 Synthese eines Schwefelnucleophils

Bei den Reaktionen eines Schwefelnucleophils mit einem reaktiven Keton, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erhielt man das Oxathiiran als Schwefelüberträger nur als Nebenprodukt. Der Grund dafür war, dass das Schwefelnucleophil zwar eine gute Abgangsgruppe trug, diese aber durch den Schwefel-Sauerstoff-Austausch noch verbessert wurde. Um effiziente Oxathiiran-Bildung zu erreichen, muss also ein Schwefelnucleophil gefunden werden, das eine gute Abgangsgruppe trägt, die durch ein zusätzliches Sauerstoffatom nicht verbessert wird. Ein solches Schwefelnucleophil wäre das Anion des *N*-Mercapto-phthalimids (**C**). Dieses sollte sich *in situ* durch Reaktion der entsprechenden



Schema 6.5: Anion des *N*-Mercapto-phthalimids (**C**) als Schwefelnucleophil

silylierten Verbindung **B** mit Fluoridionen¹⁰⁰ generieren lassen. *N*-Silylsulfonyl-phthalimid (**B**) ist zwar nicht literaturbekannt, müsste aber analog der *S*-methylierten Verbindung¹⁰¹ aus Phthalimid und einem silylierten Disulfid zugänglich sein (Schema 6.6).



Schema 6.6: Synthese von *N*-Silylsulfonyl-phthalimid

7 EXPERIMENTALTEIL

7.1 Allgemeine Vorbemerkungen

7.1.1 Spektroskopische und analytische Methoden

- Für die **NMR-Spektroskopie** standen folgende Geräte zur Verfügung:

Bruker AC 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz)

Bruker AC 250 (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 63 MHz)

Bruker AVANCE 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz)

Bruker DMX 600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz)

Als interner Standard diene jeweils ein Signal des unvollständig deuterierten Lösungsmittels¹⁰² [CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H) und 77.0 ppm (^{13}C); CD_3CN : 1.94 ppm (^1H) und 1.3 / 118.3 ppm (^{13}C), d_6 -Aceton: 2.05 ppm (^1H) und 29.8 / 206.3 ppm (^{13}C); d_6 -DMSO: 2.49 ppm (^1H) und 39.7 ppm (^{13}C); d_4 -Methanol: 3.35 ppm (^1H) und 49.3 ppm (^{13}C)].

Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse von Rohprodukten wurden die enthaltenen Substanzen durch den Vergleich charakteristischer Signale mit authentischen Substanzen identifiziert. Die Quantifizierung erfolgte entweder durch Vergleich der Signalintensitäten mit einem internen Standard (Dimethylisophthalat) oder unter der Annahme, dass die Gesamtintensität aller Signale im Aromatenbereich während der Reaktion konstant bleibt. Diese Annahme wurde exemplarisch durch Vergleich der Signalintensitäten mit einem internen Standard (Dimethylisophthalat) bestätigt. Für quantitative Messungen am *Bruker AC 200* wurde der 30° -Puls und eine Relaxationswartezeit von 23 s (RD = 23) verwendet, um eine vollständige Relaxation der Kerne zu gewährleisten. Zweidimensionale Messungen (NOESY, H,H-COSY, C,H-COSY und INADEQUATE) wurden am *Bruker DMX 600* durchgeführt.

Signale wurden nur in eindeutigen Fällen zugewiesen; insbesondere wurden Resonanzen im Aromatenbereich in der Regel nicht einzeln zugeordnet.

Kopplungskonstanten wurden auf eine Nachkommastelle gerundet. Die Multiplizität von ^{13}C -NMR-Resonanzen wurde in zweifelhaften Fällen durch die Aufnahme von DEPT-Spektren (DEPT-135) bestimmt. Die Nummerierung der Positionen in den Strukturformeln entspricht nicht in allen Fällen den Nomenklaturregeln.

- Zur Messung von **IR-Spektren** diente ein *Perkin-Elmer* 1420 Ratio Recording Infrared Spectrometer oder ein *Perkin-Elmer* 1605 FT-IR Spectrophotometer.
- **Elementaranalysen** wurden in der Mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.
- Die **Röntgenstrukturanalyse** wurde von Dipl.-Chem. Sara Bosio am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. D. Stalke durchgeführt.
- **Schmelzpunkte** wurden mit einem Kofler-Mikroheiztisch der Firma *C. Reichert AG* bestimmt und sind unkorrigiert.

7.1.2 Chromatographische Methoden

Zur **Dünnschichtchromatographie** wurden Kieselgel-Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ (20 × 20 cm) der Firma *Merck*, Darmstadt, verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte normalerweise im UV-Licht (Fluoreszenzlöschung bei 254 nm) sowie durch Besprühen mit einer 5-prozentigen Lösung von Molybdätophosphorsäure in Ethanol und anschließendem Erwärmen der Platte mit einem Heißluftfön. Oxidierbare schwefelhaltige Verbindungen wurden durch Eintauchen der DC-Platte in auf Kieselgel aufgezogenes elementares Iod ("Iodkammer") sichtbar gemacht. Verbindungen mit CC-Doppel- und -Dreifachbindungen wurden durch die spontane Entfärbung einer aufgesprühten 1-prozentigen wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung nachgewiesen.

Für die **präparative Säulenchromatographie** wurde Flash-Kieselgel (Korngröße 20 - 63 μm) der Firma *Woelm* verwendet und mit leichtem Überdruck gearbeitet. Das

Adsorbens-Substrat-Verhältnis lag zwischen 50 und 100, die verwendeten Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Versuchen in Klammern angegeben.

Chromatographische Trennungen mit Hilfe eines **Chromatotröns** erfolgten mit einem *Harrison Research* Chromatotron (Modell 7924T). Als stationäre Phase dienten Glasplatten, die mit einer 1-, 2- oder 4 mm starken Schicht aus gipshaltigem 60 PF₂₅₄-Kieselgel der Firma *Merck* beschichtet waren.

Die **gaschromatographische Analyse** wurde an dem Gerät HRGC 5160 der Firma *Carlo Erba Strumentazione* mit einem FID-Detektor (H₂/O₂) durchgeführt. Die Säule war vom Typ SETM-52 (15 m × 0.25 mm), die Injektortemperatur betrug 200 °C. **Mehrdimensionale Gaschromatographie** (MDGC) wurde an dem Gerät HRGC Mega 2 series der Firma *Carlo Erba Strumentazione* mit zwei FID-Detektoren und einem Split-Injektor der Firma *Fisons Instruments* durchgeführt. Als Vorsäule diente eine Permapond CW20M-DF-0.25-Säule, zur Enantiomerentrennung wurde eine Cyclodex-B-Säule eingesetzt (Vorsäulendruck 150 kPa, Mitteldruck 100 kPa).

7.1.3 Reagenzien und Lösungsmittel

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet. *cis*-Cycloocten wurde vor der Verwendung destilliert.

Lösungsmittel wurden generell vor dem Gebrauch destilliert und nötigenfalls gemäß Standardmethoden¹⁰³ getrocknet. Deuteriochloroform für Photooxygenierungen, die NMR-Spektroskopie und Reaktionen im NMR-Maßstab wurde vor der Verwendung durch Filtration über eine kurze Säule aus basischem Aluminiumoxid (*Merck*, Aktivitätsstufe I) von Säurespuren befreit. Für die Säulenchromatographie wurde die Petroletherfraktion 30 - 50 °C verwendet.

Dimethyldioxiran (DMD) wurde von Herrn Joachim Bialas als 0.05 - 0.08 M Lösung in Aceton hergestellt¹⁰⁴ und als solche verwendet. Der Dioxirangehalt dieser Lösung wurde photometrisch bestimmt.

Der Gehalt von Lösungen organometallischer Reagenzien (*n*BuLi, MeLi) wurde vor der Verwendung durch Doppeltitration nach Gilman¹⁰⁵ bestimmt.

7.1.4 Arbeitsmethoden

Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) und einem Vakuum von ca. 15 mbar abdestilliert. Bei Reaktionen unter 0 °C wurde mit einer Ethanol-Trockeneis-Mischung gekühlt.

Bestrahlungen bei 350 oder 254 nm wurden in einem Rayonet-Photoreaktor der Firma *Southern New England Ultraviolet Company*, Branford, USA, mit 16 UV-Lampen (RPR 3500 oder RPR 2537) durchgeführt. Die Proben wurden in einem Ethanolbad gekühlt, das durch einen Kryostaten vom Typ RKT-20-D der Firma *Lauda Dr. Wobser GmbH & Co. KG* temperiert wurde.

Für die Durchführung von photochemischen oder thermischen Reaktionen direkt im NMR-Rohr wurde dieses mit einem Kautschukstopfen und Parafilm fest verschlossen. Bei thermischen Reaktionen wurde das NMR-Rohr zwecks Lichtausschluß mit Alufolie umwickelt.

Photooxygenierungen wurden in einem Reagenzglas durchgeführt, das von einem zylindrischen UV-Glasfilter umgeben und in ein mit Ethanol gefülltes und mit einem Ultra-Kryostaten der Firma *Colora Messtechnik GmbH* auf -50 °C gekühltes Glasgefäß eingetaucht wurde. Das Sauerstoffgas wurde über ein mit Calciumchlorid/Blaugel/Phosphorpentoxid gefülltes U-Rohr durch einen Polyethylenschlauch in das Reaktionsgefäß geleitet, die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einer STA-Schlauchpumpe der Firma *Desaga*, Heidelberg, reguliert. Belichtet wurde mit zwei 400-W-Natriumdampflampen (*Osram* Violax NAV-T). Die gesamte Apparatur war von einem Aluminiumzylinder als Reflektor umgeben.

Die **Handhabung von Peroxiden** verlangt äußerste Vorsicht, da diese Verbindungen unberechenbar explosionsartig zerfallen können. Daher sollten unbedingt Vorsichtsmaßnahmen (Schutzschild, Schutzhandschuhe, möglichst niedrige Temperaturen) getroffen werden.

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV-1: Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen **2a-d** unter Katalyse verschiedener Lewissäuren

Eine Lösung von 65 bis 80 μmol Sulten **1A** und 3 bis 4 Äquiv. des jeweiligen Olefins **2a-d** in 1.0 ml des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels (CDCl_3 , d_6 -Aceton oder CD_3CN) wurde in ein NMR-Rohr gefüllt. Als interner Standard wurde Dimethylisophthalat (ca. 0.06 mmol) zugesetzt. Von diesem Reaktionsansatz wurde vor Reaktionsbeginn ein ^1H -NMR-Spektrum zur genauen Quantifizierung der Edukte gemessen. Anschließend wurde die jeweilige Lewissäure (3 bis 10% bezüglich Sulten **1A**) zugesetzt, das NMR-Rohr wurde fest verschlossen (Gummistopfen, Parafilm) und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Das NMR-Rohr wurde mit Alufolie umwickelt (Lichtausschluss) und bei Raumtemperatur stengelassen. Wenn höhere Reaktionstemperaturen erforderlich waren, wurde das NMR-Rohr in ein Ölbad der entsprechenden Temperatur gestellt. Die Rohproduktlösung wurde in regelmäßigen Abständen ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert, um den Umsatz an Sulten **1A** und die Produktverteilung [jeweils gegen den internen Standard] zu ermitteln.

AAV-2: Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen *cis*-**2a**, **2c** und **2d** unter TFA-Katalyse

Eine Lösung von 65 bis 80 μmol Sulten **1A** und 3 bis 4 Äquiv. des jeweiligen Olefins *cis*-**2a**, **2c,d** in 1.0 ml CDCl_3 wurde in ein NMR-Rohr gefüllt. Als interner Standard wurde Dimethylisophthalat (ca. 0.06 mmol) zugesetzt. Von diesem Reaktionsansatz wurde vor Reaktionsbeginn ein ^1H -NMR-Spektrum zur genauen Quantifizierung der Edukte gemessen. Anschließend wurde Trifluoressigsäure zugegeben.

- Für katalytische Reaktionsführung: 10 μl einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl_3 (entspricht 0.0120 mmol TFA oder 15 bis 18 mol% bezüglich Sulten **1A**)

- Für stöchiometrische Reaktionsführung: 0.63 bis 0.89 Äquiv. konzentrierter TFA (bezüglich Sulten **1A**)

Das NMR-Rohr wurde fest verschlossen (Gummistopfen, Parafilm) und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Die Rohproduktlösung wurde in regelmäßigen Abständen ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert, um den Umsatz an Sulten **1A** und die Produktverteilung [jeweils gegen den internen Standard] zu ermitteln.

AAV-3: Reaktion des Sultens 1A mit den Enolethern 2e,f unter TFA- oder Lewissäure-Katalyse

In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 65 bis 80 μmol Sulten **1A** und 1 -5 Äquiv. des jeweiligen Enolethers in 1.0 ml CDCl_3 gelöst. Als interner Standard wurde Dimethylisophthalat (ca. 0.06 mmol) zugesetzt. Von diesem Reaktionsansatz wurde vor Reaktionsbeginn ein ^1H -NMR-Spektrum zur genauen Quantifizierung der Edukte gemessen. Anschließend wurde entweder TFA (10 μl einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl_3 , entsprechend 0.012 mmol TFA) oder eine Lewissäure (ca. 10 mol% bezüglich Sulten **1A**) zugesetzt, das NMR-Rohr wurde fest verschlossen und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Die Rohproduktlösung wurde in regelmäßigen Abständen ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert, um den Umsatz an Sulten **1A** und die Produktverteilung [jeweils gegen den internen Standard] zu ermitteln.

AAV-4: Reaktion des Sultens 1A mit den Alkinen 2h,i und stöchiometrischen Mengen Brønsted- oder Lewissäure

In einem NMR-Rohr wurden 0.0639 bis 0.0881 mmol Sulten **1A** und 2 Äquiv. Alkin in CDCl_3 (1.0 ml) gelöst. Anschließend wurden 1 bis 2 Äquiv. einer Brønsted-Säure oder 0.5 bis 1.0 Äquiv. einer Lewissäure zugesetzt, das NMR-Rohr wurde fest verschlossen (Gummistopfen, Parafilm) und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Von der Rohproduktlösung wurde sofort ein ^1H -NMR-Spektrum

gemessen, um den Umsatz an Sulten **1A** und Alkin **2** sowie die Produktverteilung festzustellen.

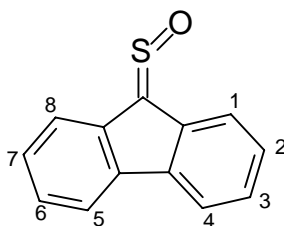
AAV-5: Reaktion der Schwefel-Nucleophile **1E,F mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)**

Ein NMR-Rohr oder ein 10-ml-Rundkolben wurde mit einer Lösung von 0.14 bis 0.15 mmol des Substrates **7** in dem entsprechenden deuterierten Solvens (CD₃CN, d₆-Aceton oder d₆-DMSO) befüllt und mit 2.6 bis 4.0 Äquiv. *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) versetzt. Es wurde Dimethylisophthalat (ca. 0.07 mmol) als interner Standard zugegeben und ein ¹H-NMR-Spektrum zur genauen Quantifizierung der Edukte gemessen. Anschließend wurden der Lösung 1 bis 4 Äquiv. festes Kaliumthiosylat (**1E**) oder *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) zugesetzt, und das fest verschlossene NMR-Rohr (Gummistopfen, Parafilm) wurde ca. 20 s heftig geschüttelt. Anschließend wurde das NMR-Rohr für 23 h in ein 60 °C warmes Ölbad gestellt. Nach dieser Zeit wurde ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung gemessen, um den Umsatz an Substrat **7** und Schwefelnucleophil **1E,F** sowie die Produktverteilung [jeweils gegen den internen Standard] zu ermitteln. Bei Reaktionen mit Kaliumthiosylat (**1E**) in CD₃CN und d₆-Aceton wurde vor der Messung des ¹H-NMR-Spektrums der farblose Niederschlag von Kaliumtosylat (**5E**) durch Zentrifugieren abgetrennt.

7.3 Synthese der Edukte und Reagenzien für die Reaktionen des Sultene 1A,B und des Thiophenendoperoxids 1D

7.3.1 Synthese der Sultene 1A,B und von 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo-[b]thiophen-4(5H)-on

V-1: Fluorenthion-S-oxid⁶² (II-BEF-54, III-LEG-45)



Alle Arbeitsschritte wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Stickstoffaufsatz und Innenthermometer wurden 9.00 g (54.1 mmol) Fluoren in trockenem THF (100 ml) gelöst. Bei -78 °C wurden unter Rühren 41 ml einer 1.33 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entspricht 54.5 mmol *n*-Butyllithium) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde wieder auf -78 °C gekühlt und 6.46 g (7.53 ml, 59.5 mmol) frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid zugetropft, wobei sich die dunkelrote Lösung wieder entfärbte. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, nach 30 min bei 20 °C erneut auf -78 °C gekühlt und wiederum 50 ml einer 1.33 M *n*-Butyllithium-Lösung (entspricht 65.5 mmol *n*-Butyllithium) zugetropft. Die dunkelrote Lösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und dann bei -78 °C mittels Stickstoff-Überdruck langsam (innerhalb von ca. 20 min) in einen zweiten 250-ml-Dreihalskolben eingeleitet, in dem sich bei -78 °C eine Lösung von ca. 20 ml Schwefeldioxid in THF (25 ml) befand. Nach vollendeter Zugabe wurde die orange Lösung 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf eine gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (150 ml) gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit THF (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens am Rotationsverdampfer abdestilliert (20 °C, 20 mbar). Das intensiv orange, leicht klebrige

Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Methylenchlorid/Petrol-ether 1 : 1) und aus Methylenchlorid/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert. Man erhielt 4.59 g (40%, Lit.⁶²: 80 %) leuchtend orange Plättchen, die aufgrund ihrer Photolabilität im Dunkeln aufbewahrt wurden.

Schmp.: 105 - 106 °C (Lit.: 111 - 112 °C).-

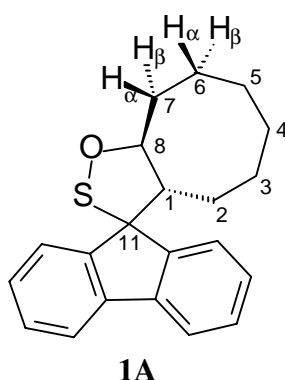
DC (Kieselgel, CH₂Cl₂ / Petrolether 1:1): $R_f = 0.30$.-

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 363 nm(4.27).-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.05 - 7.71$ (m, 7 H), 8.75 (d, $J = 7.1$ Hz, 1 H, 1-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 119.7$ (d), 120.0 (d), 120.7 (d), 127.8 (d), 128.3 (d), 128.6 (d), 130.9 (d), 132.2 (d), 133.9 (s), 134.6 (s), 137.7 (s), 138.2 (s), 179.3 (s, C=S=O).

V-2: Spiro[trans-9-oxa-10-thiabicyclo[6.3.0]undecan-11,9'-[9'H]fluoren] (1A)²⁶
(III-LEG 42, III-LEG-69, III-BEF-11, III-BEF-66)



Eine Lösung aus 1.00 g (4.72 mmol) Fluorenthion-*S*-oxid und 1.95 ml (1.55 g, 14.1 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) in Chloroform (20 ml) wurde mit 382 mg (2.76 mmol) festem Kaliumcarbonat versetzt und 16 h unter Lichtausschluß in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittels am Rotationsverdampfer

abdestilliert (20 °C, 20 mbar) und überschüssiges *trans*-Cycloocten restlos entfernt (50 °C, 0.03 mbar). Das orange Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Diethylether / Petrolether 1 : 50). Das erhaltene hellorange Öl wurde mit wenig Petrolether versetzt und bei -78 °C durch heftiges Kratzen mit einem Metallspatel an der Kolbeninnenwand zur Kristallisation gebracht, Ausbeute 1.20 g (79%, Lit.²⁶: 86%). Die Reinheit dieses hellorangenen Pulvers betrug laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchung mittels Dimethylisophthalat als internem Standard 98%. Ein farbloses Pulver konnte unter drastischen Ausbeuteverlusten durch Umkristallisation aus Petrolether erhalten werden.

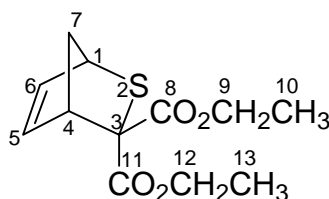
Schmp.: 77-78 °C (Lit.²⁶: 77.5-78.5 °C).-

DC (Diethylether / Petrolether 1: 50): $R_f = 0.33$.-

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.89 - 0.99$ (m, 2 H, 2-H), 1.15 - 1.30 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 1.46 - 1.63 (m, 4 H, 3-H, 4-H, 5-H), 1.71 (m, 1 H, 6-H _{α}), 1.81 (m, 1 H, 6-H _{β}), 2.06 (ddd, $J = 14.0$ Hz, 9.2 Hz, 8.4 Hz, 3.5 Hz, 1 H, 7-H _{β}), 2.26 (dddd, $J = 14.0$ Hz, 9.6 Hz, 4.5 Hz, 3.8 Hz, 1 H, 7-H _{α}), 2.99 (ddd, $J = 10.5$ Hz, 8.5 Hz, 4.2 Hz, 1 H, 1-H), 4.60 (ddd, $J = 9.2$ Hz, 8.5 Hz, 4.5 Hz, 1 H, 8-H), 7.31 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.33 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.37 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.38 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.64 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 1.1 Hz, 0.7 Hz, 1 H), 7.68 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 1.1 Hz, 0.7 Hz, 1 H), 7.69 (ddd, $J = 7.4$ Hz, 1.2 Hz, 0.7 Hz, 1 H), 7.70 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 1.2 Hz, 0.7 Hz, 1 H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 22.4$ (t, C-6), 24.6 (t, C-3), 26.1 (t, C-4), 26.9 (t, C-5), 27.2 (t, C-2), 33.9 (t, C-7), 59.0 (d, C-1), 73.8 (s, C-11), 90.9 (d, C-8), 119.9 (d), 119.9 (d), 124.0 (d), 125.6 (d), 127.7 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 128.5 (d), 139.5 (s), 140.9 (s), 143.5 (s), 147.8 (s).

V-3: 2-Thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3,3-dicarbonsäurediethylester⁷⁸
(V-BEF-48)



In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 0.98 g (4.41 mmol) Diphosphorpentasulfid und 3.71 g (56.1 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in Pyridin (100 ml) suspendiert. Diese Mischung wurde unter Rückfluß (115 °C) erhitzt und dabei 2.01 g (11.5 mmol) Diethyloxomalonat in Pyridin (25 ml) zugetropft. Nach weiterem 60-minütigem Erhitzen unter Rückfluß wurde die klare, honigfarbene Lösung auf 20 °C abgekühlt und durch Zugabe von 2 N HCl (ca. 150 ml) auf pH = 6 eingestellt. Die Mischung wurde mit Diethylether (5 × 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 2 N HCl (50 ml), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde zunächst Diethylether (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar), und dann Pyridin (60 °C / 15 mbar) abdestilliert. Das verbleibende rotbraune Öl wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 1.30 g sauberes Produkt. Der Destillationsrückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 4:1) gereinigt. Gesamtausbeute 1.97 g (7.69 mmol, 67%, Lit.⁷⁸: 60%) 2-Thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3,3-dicarbonsäurediethylester als hellgelbe Flüssigkeit.

Sdp.: 96 °C / 0.02 mbar (Lit.⁷⁸: 106 °C / 0.1 mbar).-

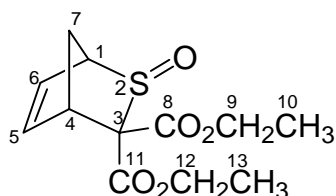
DC (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 4:1): $R_f = 0.50$.-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.1$ Hz, 2 H, 10-H oder 13-H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 10-H oder 13-H), 1.79 (dt, $J = 2.1$ Hz, 9.5 Hz, 1 H, 7-H), 2.03 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, 7-H), 3.81 - 3.89 (m, 1 H, 1-H oder 4-H), 4.06 - 4.12 (m, 1 H, 1-H oder 4-H), 4.10 - 4.31 (m, 4 H, 9-H und 12-H), 5.84 (dd, $J = 5.4$ Hz,

3.1 Hz, 1 H, 5-H oder 6-H), 6.52 (dd, $J = 2.9$ Hz, 5.5 Hz, 1 H, 5-H oder 6-H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 13.7$ (q, C-10 oder C-13), 13.8 (q, C-10 oder C-13), 51.4 (t, C-7), 52.5 (d, C-1 oder C-4), 52.8 (d, C-1 oder C-4), 62.0 ($2 \times$ t, C-9 und C-12), 68.9 (s, C-3), 131.5 (d, C-5 oder C-6), 140.5 (d, C-5 oder C-6), 169.1 (s, C-8 oder C-11), 170.6 (s, C-8 oder C-11).

V-4: 2-Thiabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-3,3-dicarbonsäurediethylester-2-oxid⁷⁸
(V-BEF-49)



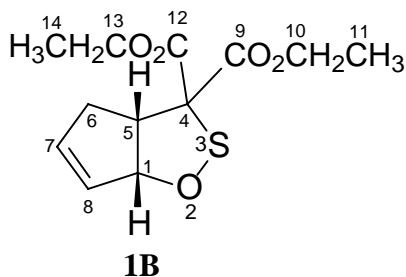
In einem 50-ml-Rundkolben wurden 1.30 g (5.07 mmol) des Cycloadduktes aus **V-3** in Methylenchlorid (10 ml) vorgelegt und unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von 1.37 g *m*CPBA (70%ig, entspricht 5.57 mmol Persäure) in Methylenchlorid (10 ml) zugetropft, dabei wurde anfangs mit einem kalten Wasserbad gekühlt. Dann ließ man die Mischung 1 h bei Raumtemperatur rühren, verdünnte sie mit Methylenchlorid (30 ml) und wusch sie mit 10%iger Natriumsulfit-Lösung (2×30 ml) und Wasser (2×30 ml). Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar). Man erhielt 1.21 g (4.44 mmol, 88%, Lit.⁷⁸: 88%) 2-Thiabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-3,3-dicarbonsäurediethylester-2-oxid als farbloses Öl.

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 10-H oder 13-H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 10-H oder 13-H), 2.42 (dt, $J = 2.2$ Hz, 11.2 Hz, 1 H, 7-H), 3.09 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, 7-H), 3.81 (s, 1 H, 1-H oder 4-H), 3.66 (br s, 1 H, 1-H oder 4-H), 4.10 - 4.35 (m, 4 H, 9-H und 12-H), 6.05 (dd, $J = 5.6$ Hz, 2.9 Hz, 1 H, 5-H

oder 6-H), 6.18 (dd, $J = 5.6$ Hz, 2.9 Hz, 1 H, 5-H oder 6-H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 13.7$ ($2 \times \text{q}$, C-10 und C-13), 45.6 (t, C-7), 47.7 (d, C-4), 62.2 (t, C-9 oder C-12), 62.7 (t, C-9 oder C-12), 69.0 (d, C-1), 82.9 (s, C-3), 130.5 (d, C-5 oder C-6), 141.4 (d, C-5 oder C-6), 164.2 (s, C-8 oder C-11), 166.9 (s, C-8 oder C-11).

V-5: *cis*-Cyclopent[d]-1,2-oxathiole-3,3(3aH)-4,6a-dihydro-dicarbonsäurediethylester (**1B**)⁷⁸
(V-BEF-50)

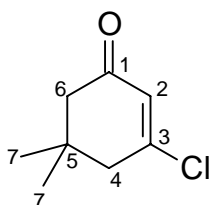


In einem 10-ml-Rundkolben wurden 610 mg (2.21 mmol) des Sulfoxids aus **V-4** in Toluol (4 ml) gelöst und 1 h unter Rückfluss (110 °C) erhitzt. Von der klaren gelben Lösung wurde das Solvens am Rotationsverdampfer (60 °C / 15 mbar) abdestilliert. Man erhielt 0.569 g (2.19 mmol, 99%, Lit.⁷⁸: 88%) des Sultens **1B**. Das Rohprodukt war bereits ausreichend sauber und musste nicht mehr destilliert werden.

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 11-H oder 14-H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, 11-H oder 14-H), 2.22 (ddq, $J = 17.9$ Hz, 4.7 Hz, 2.4 Hz, 1 H, 6-H), 2.61 (ddt, $J = 17.9$ Hz, 8.6 Hz, 2.2 Hz, 1 H, 6-H), 3.66 (ddd, $J = 8.5$ Hz, 6.3 Hz, 4.4 Hz, 1 H, 5-H), 4.12 - 4.40 (m, 4 H, 10-H und 13-H), 5.58 (dt, $J = 6.3$ Hz, 2.1 Hz, 1 H, 1-H), 5.72 (dq, $J = 5.7$ Hz, 2.2 Hz, 1 H, 7-H oder 8-H), 6.13 (dt, $J = 5.1$ Hz, 2.2 Hz, 1 H, 8-H oder 7-H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 13.5$ (q, C-11 oder C-14), 13.7 (q, C-11 oder C-14), 35.8 (t, C-6), 48.4 (d, C-5), 62.3 (t, C-10 oder C-13), 62.4 (t, C-10 oder C-13), 75.9 (s, C-4), 97.6 (d, C-1), 128.3 (d, C-7 oder C-8), 138.3 (d, C-8 oder C-7), 166.3 (s, C-9 oder C-12), 169.1 (s, C-9 oder C-12).

V-6: 3-Chlor-5,5-dimethyl-2-cyclohexenon¹⁰⁶
(VI-BEF-11)



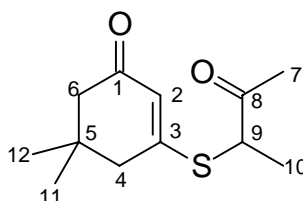
In einem 100-ml-Rundkolben wurden 12.5 g (89.2 mmol) Dimedon in Methylenchlorid (30 ml) suspendiert. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h 15.3 ml (22.6 g, 356 mmol) Oxalsäurechlorid zugetropft (Vorsicht, heftige Gasentwicklung!) und anschließend 6 h unter Rückfluß (ca. 50 °C) erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert (20 °C, 20 mbar) und der klare, honiggelbe Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Man erhielt 12.8 g (90%, Lit.¹⁰⁶: 92%) 3-Chlor-5,5-dimethyl-2-cyclohexenon als farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 82 °C / 15 mbar (Lit.¹⁰⁶: 72 °C / 5 Torr).-

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.06$ (s, 6 H, 7-H), 2.21 (s, 2 H, 4-H), 2.50 (s, 2 H, 6 H), 6.17 (s, 1 H, 2-H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 27.9$ (q, C-7), 33.9 (s, C-5), 47.7 (t, C-4), 50.2 (t, C-6), 127.2 (d, C-2), 156.6 (s, C-3), 196.7 (s, C-1).

V-7: 5,5-Dimethyl-3-(2-oxobutan-3-ylthio)-2-cyclohexenon¹⁰⁷
(VI-BEF-13)



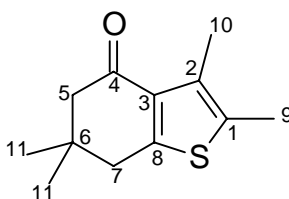
In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 7.33 g (30.5 mmol) Natriumsulfidnonahydrat in Wasser (55 ml) gelöst und auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 1 h wurden 4.68 g (29.5 mmol) 3-Chlor-5,5-dimethyl-2-cyclohexenon zugetropft und die Mischung dann 16 h bei 80 °C gerührt. Die klare rotbraune Lösung wurde mit Diethylether (2 × 17 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde nun unter Rühren innerhalb von 1 h mit 3.64 g (34.2 mmol) 3-Chlor-2-butanon versetzt. Man ließ die Suspension 12 h bei Raumtemperatur rühren und extrahierte sie anschließend mit Diethylether (3 × 30 ml). Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (20 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde im Vakuum von überschüssigem 3-Chlor-2-butanon befreit (0.03 mbar / 50 °C / 6 h). Das verbleibende goldgelbe Öl wurde mit wenig Diethylether versetzt, mit Petrolether überschichtet und durch Stehenlassen bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhielt 5.44 g 5,5-Dimethyl-3-(2-oxobutan-3-ylthio)-2-cyclohexenon (81%, Lit.¹⁰⁷: 73%) als gelblichen Feststoff.

Schmp.: 32 - 33 °C (Lit.¹⁰⁷: 33 - 34 °C).-

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.98 (s, 6 H, 11-H und 12-H), 1.44 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, 10-H), 2.18 (s, 2 H, 4-H), 2.21 (s, 3 H, 7-H), 2.24 (s, 2 H, 6-H), 3.87 (q, *J* = 7.0 Hz, 1 H, 9-H), 5.78 (s, 1 H, 2-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 15.9 (q, C-10), 26.1 (q, C-7), 27.6 (q, C-11 oder C-12), 27.9 (q, C-11 oder C-12), 33.9 (s, C-5), 44.0 (t, C-4), 48.9 (d, C-9), 49.7 (t, C-6), 119.4 (d, C-2), 160.5 (s, C-3), 195.5 (s, C-8).

V-8: 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on¹⁰⁷
(VI-BEF-20)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 3.38 g (14.9 mmol) 5,5-Dimethyl-3-(2-oxobutan-3-ylthio)-2-cyclohexenon und 112 g Polyphosphorsäure unter Rühren 6 h lang auf 95 °C erwärmt. Die noch warme dunkelbraune Mischung wurde dann auf Eiswasser (120 ml) gegossen und mit Methylenchlorid (3 × 30 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden mit gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung (1 × 30 und 1 × 20 ml, Vorsicht Gasentwicklung!) und Wasser (1 × 10 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert (20 °C, 20 mbar) und das verbleibende rotbraune Öl durch Überschichten mit einer Petrolether/Diethylether-Mischung (1:1) kristallisiert. Man erhielt 1.96 g (63%, Lit.¹⁰⁷: 66%) 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on als beiges Pulver. Schmp.: 50 -51 °C (Lit.¹⁰⁷: 52 - 53 °C).-

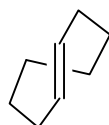
¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.07 (s, 6 H, 11-H), 2.26 (s, 2 H), 2.30 (s, 3 H, 9-H oder 10-H), 2.35 (s, 3 H, 9-H oder 10-H), 2.78 (s, 2 H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 12.4 (q), 13.7 (q), 28.1 (q, C-11), 35.6 (s, C-6), 39.0 (t, C-7), 52.7 (t, C-5), 129.6 (s), 132.1 (s), 133.5 (s), 152.0 (s, C-8), 194.4 (s, C-4).

7.3.2 Synthese der Schwefelakzeptoren

V-9: *trans*-Cycloocten (*trans*-2a)⁶⁵

(II-BEF-13, X-JPB-78)



trans-2a

In einem Quarzglasrohr wurden 95.5 g (864 mmol) *cis*-Cycloocten und 10.2 g (52.5 mmol) Dimethylisophthalat als Photosensibilisator in Cyclohexan (800 ml) gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre im Rayonet-Photoreaktor (254 nm) ohne Kühlung (Reaktionstemperatur ca. 60 °C) bestrahlt. Nach drei Tagen wurde gaschromatographisch ein Verhältnis *trans*-Cycloocten : *cis*-Cycloocten von 22:78 ermittelt.

GC-Bedingungen: 0.3 kg/cm² N₂, 40 °C (30 min), Gradient 20 °C/min, 200 °C (10 min).

Unter diesen Bedingungen betrug die Retentionszeit von *cis*-Cycloocten 24.8 min, die von *trans*-Cycloocten 25.5 min.

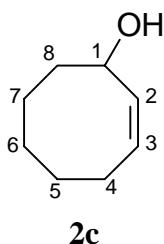
Die Reaktionslösung wurde bei < 5 °C mit 20%iger wässriger Silbernitrat-Lösung (3 × 150 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte bei < 5 °C mit Petrolether (3 × 50 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde bei 0 °C in 25%ige Ammoniak-Lösung (500 ml) getropft und die resultierende Emulsion mit Petrolether (4 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (20 °C, 20 mbar) erhielt man 12.0 g (13%, Lit.⁶⁵: 18%) *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) als farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei -20 °C in einer Argonatmosphäre mehrere Monate unzersetzt und ohne Isomerisierung zu *cis*-Cycloocten haltbar ist.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.84 (m, 2 H), 1.42 (m, 2 H), 1.65 - 2.10 (m, 6 H), 2.36 (m, 2 H), 5.50 (m, 2 H, HC=CH).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 29.1 (t), 35.6 (t), 35.7 (t), 133.9 (d, C=C).

V-10: 2-Cyclooctenol (2c)⁶⁶

(I-BEF-15)



33.5 g (304 mmol) *cis*-Cycloocten und 0.5 g Tetraphenylporphyrin wurden in Methylencchlorid (180 ml) gelöst und in einer Tauschschichtapparatur unter Durchleiten eines schwachen Sauerstoffstromes 24 h bei -10 °C belichtet (250 W-Na-Dampflampe). Die Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung vorsichtig und portionsweise mit 79.7 g (304 mmol) Triphenylphosphan versetzt und anschließend noch 30 min bei ca. 20 °C gerührt. Nach dem Abdestillieren des Solvens (Rotationsverdampfer, 42 °C / 1013 mbar) wurde der braunrote, ölige Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhielt 17.8 g (141 mmol, 46%, Lit.⁶⁶: keine Angaben) 2-Cyclooctenol (**2c**) als farblose Flüssigkeit.

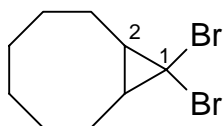
Sdp.: 53 - 54 °C / 0.1 mbar (Lit.⁶⁶: 125 °C / 0.5 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.15 - 1.78 (m, 6 H), 1.78 - 2.28 (m, 5 H), 4.62 (m, 1 H, 1-H), 5.40 - 5.68 (m, 2 H, 2-H und 3-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 23.6 (t), 25.8 (t), 26.2 (t), 29.0 (t), 38.5 (t, C-4), 69.3 (d, C-1), 128.4 (d, C-3), 135.0 (d, C-2).

V-11: 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan⁶⁷

(V-BEF-81)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 11.0 g (0.100 mol) frisch destilliertes *cis*-Cycloocten in Methylencchlorid/EtOH (21 ml, 20:1) vorgelegt und mit 100 mg (0.439 mmol)

Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) versetzt. Anschließend wurden 26.9 ml (0.300 mmol) Bromoform zugegeben und die Mischung unter Rühren mit einer eisgekühlten Lösung von 12.0 g (0.300 mmol) Natriumhydroxid in Wasser (12 ml) versetzt. Die Zweiphasenmischung wurde 2 h bei ca. 20 °C und 17 h bei 50 °C heftig gerührt. Die farblose, leicht trübe Reaktionslösung wurde nun in Wasser (200 ml) gegossen. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase mit Wasser (2 × 100 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar). Nach fraktionierender erhielt man 15.7 g (55.7 mmol, 56%, Lit.⁶⁷: 70%) 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan als farblose Flüssigkeit.

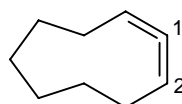
Sdp.: 85-87 °C (0.02 mbar).-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.00 - 1.75 (m, 12 H), 2.00 - 2.03 (m, 1 H, 2-H), 2.08 - 3.00 (m, 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 25.4 (t), 26.3 (t), 27.9 (t), 33.2 (d, C-2), 37.1 (s, C-1).

V-12: 1,2-Cyclononadien⁶⁸

(V-BEF-82)



Alle Arbeitsschritte wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

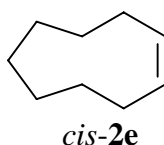
In einem 100-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Stickstoffaufsatz wurden 12.9 g (45.7 mmol) 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan in Diethylether (7 ml) vorgelegt und auf -30 bis -40 °C gekühlt. Unter Rühren wurden innerhalb von 30 min 39 ml einer 1.51 M Lösung Methyllithium-Lösung in Diethylether (entspricht 58.9 mmol MeLi) zugetropft. Die Mischung wurde noch 30 min bei -30 °C, dann 15 min bei ca. 20 °C gerührt. Überschüssiges Methyllithium wurde durch vorsichtige Zugabe von Wasser (7 ml) zerstört, anschließend wurden nochmals Wasser (28 ml) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 3 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 × 5 ml) neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar).

Man erhielt 5.28 g (43.2 mmol, 95%, Lit.⁶⁸: 81-91%) 1,2-Cyclononadien als farblose Flüssigkeit. Das Rohprodukt war bereits ausreichend sauber und musste nicht mehr destilliert werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.25 - 1.90 (m, 10 H), 2.10 - 2.35 (m, 2 H), 5.26 (dt, J = 4.4 Hz, 8.5 Hz, 2 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 25.6 (t), 27.2 (t), 27.9 (t), 92.3 (d, C-2), 205.4 (s, C-1).

V-13: *cis*-Cyclononen (*cis*-**2e**)⁶⁹
(VI-BEF-1b)



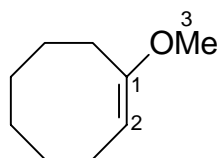
In einem 100-ml-Rundkolben wurden 2.5 g (20.5 mmol) 1,2-Cyclononadien in Methanol (60 ml) vorgelegt und mit 53.6 mg Pd/C (10%ig) suspendiert. Die Mischung wurde mittels einer Gasbürette unter leichten Wasserstoff-Überdruck gesetzt. Nach 4 h wurde der Katalysator über Celite abfiltriert, die klare, farblose Reaktionsmischung wurde mit Wasser (20 ml) versetzt und mit Petrolether (3 × 30 ml) extrahiert. Man erhielt 1.8 g einer sauberen Mischung aus *cis*-Cyclononen (*cis*-**2e**) und Cyclononan (45:55), die so für die Schwefeltransfer-Versuche eingesetzt wurde.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.40 - 1.60 (m, 10 H), 2.05 - 2.25 (m, 4 H), 5.52 (m, 2 H, =C-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 25.1 (t), 25.2 (t), 25.6 (t), 25.8 (t), 130.4 (d).

V-14: 1-Methoxycycloocten (2f)¹⁰⁸

(III-BEF-57)

**2f**

In einem 25-ml-Kolben wurden 3.76 g Cyclooctanon (29.8 mmol) in 3.48 g (32.8 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester gelöst und mit 30.0 mg (0.174 mmol) p-Toluolsulfonsäure versetzt. Der Kolben wurde mit einem Stickstoffballon verschlossen und die Mischung 63 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der klaren gelben Lösung wurde dann zunächst entstandenes Methanol abdestilliert (63°C / 1013 mbar) und anschließend der Rückstand im Vakuum über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhielt 2.73 g (65%, Lit.¹⁰⁸: 70%) 1-Methoxycycloocten (**2f**) als farblose Flüssigkeit.

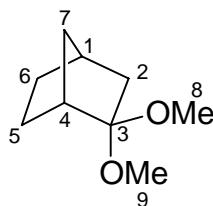
Sdp.: 57 °C / 12 mbar (Lit.¹⁰⁸: 72 °C / 14 Torr).-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.40 - 1.65 (m, 8 H), 2.00 - 2.15 (m, 2 H), 2.22 (t, *J* = 3.5 Hz, 2 H), 3.48 (s, 3 H, 3-H), 4.48 (t, *J* = 8.3 Hz, 1 H, 2-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 24.6 (t), 25.9 (t), 26.0 (t), 28.0 (t), 29.3 (t), 30.8 (t), 53.8 (q, C-3), 94.5 (d, C-2), 158.8 (s, C-1).

V-15: 2,2-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan^{analog 108}

(III-BEF-63)



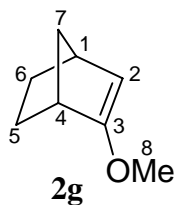
In einem 25-ml-Kolben wurden 4.08 g Norcampher (37.0 mmol) in 4.24 g (40.0 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester gelöst und mit 37.0 mg (0.215 mmol) p-Toluolsulfonsäure versetzt. Der Kolben wurde mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Stickstoffballon verschlossen und die Mischung 68 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann mit etwas Molsieb (4 Å) versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 4.42 g (77 %, Lit.¹⁰⁸: 79%) 2,2-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan als farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 54 °C / 12 mbar (Lit.¹⁰⁸: 73 °C / 20 Torr).-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.10 - 1.80 (m, 8 H), 2.20 - 2.22 (m, 1 H, 1-H oder 4-H), 2.31 - 2.33 (m, 1 H, H-1 oder H-4), 3.12 (s, 3 H, 8-H oder 9-H), 3.17 (s, 3 H, 8-H oder 9-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 21.5 (t), 28.2 (t), 35.6 (d), 36.9 (t), 40.9 (t), 42.8 (d), 47.3 (q, C-8 oder C-9), 49.8 (q, C-8 oder C-9), 110.6 (s).

V-16: 2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (2g)⁷³
(III-BEF-65)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden in einer Stickstoffatmosphäre 4.42 g (28.3 mmol) 2,2-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan und 5.8 ml (4.36 g, 34.0 mmol) Ethyldiisopropylamin in Methylenchlorid (60 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren wurden vorsichtig 6.0 ml (6.91 g, 31.1 mmol) Trimethylsilyltriflat zugetropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die rotbraune Lösung mit 1.0 N NaOH (5.5 ml) hydrolysiert, 2 min heftig gerührt und mit Petrolether (120 ml) verdünnt. Die Mischung wurde 12 h bei -20 °C gekühlt, wobei Ethyldiisopropylammoniumtriflat ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, gefälltes Salz und die wässrige Phase mit

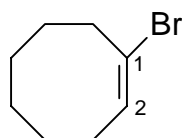
Petrolether (2 × 25 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über Natriumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (20 °C, 20 mbar) am Rotationsverdampfer wurde das verbliebene rotbraune Öl im Vakuum fraktionierend über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 615 mg (18%, Lit.⁷³: 70%) 2-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (**2g**) als farblose Flüssigkeit.

Sdp. 32 °C / 13 mbar (Lit.⁷³: 45 - 50 °C / 20 Torr).-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.95 - 1.30 (m, 3 H), 1.41 - 1.55 (m, 1 H), 1.57 - 1.78 (m, 2 H), 2.63 - 2.71 (m, 1 H, 1-H oder 4-H), 2.78 - 2.88 (m, 1 H, 1-H oder 4-H), 3.50 (s, 3 H, 8-H), 4.55 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H, 2-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 24.8 (t), 28.2 (t), 40.7 (t), 43.8 (d), 47.1 (d), 56.0 (q, C-8), 96.9 (d, C-2), 167.2 (s, C-3).

V-17: 1-Bromcycloocten^{70a}
(III-BEF-5, II-LEG-86)



In einem 500-ml-Rundkolben wurden 48.5 g (0.440 mol) *cis*-Cycloocten in Dichlormethan (150 ml) vorgelegt und mittels eines Ethanol-Trockeneis-Bades auf ca. -40 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 23 ml (70.3 g, 0.440 mol) Brom so langsam zugetropft, dass sich die Reaktionsmischung zwischenzeitlich immer wieder entfärbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel aus der klaren, hellgelben Lösung abdestilliert (20 °C, 15 mbar). Der Rückstand wurde in Diethylether (170 ml) aufgenommen und diese Lösung mittels einer Eiskochsalz-Mischung auf -6 °C gekühlt. Eine Lösung von 98.7 g (0.880 mol) Kalium-*tert*-butylat in THF (200 ml) wurde unter heftigem Rühren innerhalb von 20 min zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend noch 1 h bei 20 °C gerührt. Die beige,

zähflüssige Mischung wurde auf Eiswasser (350 ml) gegossen, die wässrige Phase mit Diethylether (3×50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert ($50\text{ }^\circ\text{C}$, 280 mbar). Der rotbraune Rückstand wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Man erhielt 63.9 g (77%) 1-Bromcycloocten als farblose Flüssigkeit.

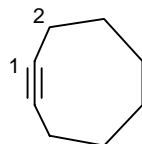
Sdp.: $80\text{ }^\circ\text{C}$ / 18 mbar (Lit.^{70a}: $90 - 95\text{ }^\circ\text{C}$ / 20 Torr).-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.70 - 1.45$ (m, 8 H), 2.20 - 2.00 (m, 2 H), 2.60 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H), 6.0 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 2-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 25.4$ (t), 26.4 (t), 27.4 (t), 28.2 (t), 29.8 (t), 35.1 (t), 124.7 (s, C-1), 131.6 (d, C-2).

V-18: Cyclooctin (2h)⁷⁰

(II-BEF-33, II-BEF-50, III-LEG-56)



2h

Alle Arbeitsschritte wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 9.53 g (94.2 mmol) Diisopropylamin (destilliert über CaH_2) in trockenem THF (40 ml) mittels eines Ethanol-Trockeneis-Bades auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit 68 ml einer 1.30 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (entspricht 88.4 mmol *n*BuLi) versetzt. Nach 15 min wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 33.4 g (177 mmol) frisch destilliertes 1-Bromcycloocten in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei sie sich langsam braun färbte. Die Lösung wurde nun in eine Mischung aus Eiswasser (300 ml) und konz. Salzsäure (8.3 ml) gegossen, die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 2 N Salzsäure (3×20 ml) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit kaltem Pentan (5×50 ml)

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit Wasser (2×20 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar) und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Man erhielt 7.36 g (77%, Lit.⁷⁰: 70%) Cyclooctin (**2g**) als farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Überschüssiges 1-Bromcycloocten konnte bei der Destillation nahezu vollständig zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden. Cyclooctin wurde unter einer Argon-Atmosphäre bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und Lichtausschluß gelagert. Nach acht Wochen war es gelb gefärbt, bei einer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung mit Dimethylisophthalat als internem Standard wurde eine Zersetzung von 20% festgestellt.

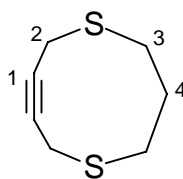
Sdp.: $50 - 52\text{ }^\circ\text{C} / 20$ mbar, Lit.⁷⁰: $50 - 55\text{ }^\circ\text{C} / 20$ Torr).-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.55 - 1.68$ (m, 4 H), $1.75 - 1.94$ (m, 4 H), $2.08 - 2.24$ (m, 4 H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 21.0$ (t), 29.8 (t), 34.7 (t), 94.7 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$).

V-19: 1,5-Dithiacyclononin (2i)¹⁰⁹

(VII-BEF-48)



2i

In einem 2000-ml-Rundkolben wurden 670 mg (12.0 mmol) KOH-Plätzchen in Ethanol (1000 ml) gelöst. Eine Lösung aus 649 mg (6.00 mmol) 1,3-Propandithiol und 737 mg (6.00 mmol) 1,4-Dichlorbutin in einer Mischung aus Ethanol (500 ml) und THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren innerhalb von 4 h langsam zugetropft. Die Mischung wurde anschließend noch 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der farblosen Mischung wurde ausgefallenes Kaliumchlorid über einen Büchnertrichter abfiltriert und das Solvens am Rotationsverdampfer ($45\text{ }^\circ\text{C} / 75$ mbar) abdestilliert. Der

gelbliche Rückstand wurde mit Petrolether (1 × 40 ml und 2 × 30 ml) sorgfältig extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden destillativ vom Solvens befreit (Rotationsverdampfer, 25 °C / 12 mbar). Man erhielt 710 mg (75%, Lit.¹⁰⁹: 75%) 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) als gelbe, leicht stechend riechende, viskose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur zu einer klebrigen Masse verfestigte.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.76 - 1.88 (m, 2 H, 4-H), 2.99 (t, *J* = 5.3 Hz, 4 H, 3-H), 3.18 (s, 4 H, 2-H).-

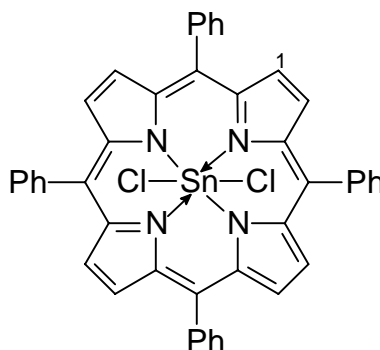
¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 20.7 (t, C-2), 27.2 (t, C-3), 32.4 (t, C-4), 86.4 (s, C-1).

7.3.3 Synthese der Lewissäuren

V-20: Titan(IV)-oxotrifluoroacetat TiO(TFA)₂⁷⁴ (V-BEF-77)

In einem 50-ml-Rundkolben wurden 11.6 g (61.2 mmol) Titan(IV)chlorid mit 23.5 ml konz. Trifluoressigsäure versetzt. Das Zweiphasengemisch wurde 50 h auf 70 °C erhitzt (Vorsicht, starke HCl-Entwicklung im Rückflußkühler!). Nach dieser Zeit wurde überschüssige Trifluoressigsäure abdestilliert und der feste, farblose Rückstand im Hochvakuum sublimiert (190 - 200 °C / 0.005 mbar). Man erhielt 5.2 g (30.6 mmol, 29%, Lit.⁷⁴: keine Angaben) TiO(TFA)₂ als feines farbloses Pulver.

V-21: Zinn(IV)tetraphenylporphyrinchlorid⁷⁵ (IV-BEF-19)

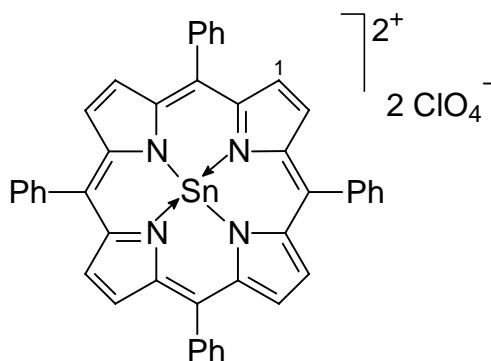


In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 1.00 g (1.63 mmol) Tetraphenylporphyrin und 830 mg (4.38 mmol) wasserfreies Zinn(II)chlorid in Pyridin (90 ml) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Pyridin abdestilliert (115 °C / 1013 mbar) und der lilafarbene Rückstand aus Chloroform/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 1.24 g (1.55 mmol, 95%, Lit.⁷⁵: 80%) Sn(tpp)Cl₂ als feines, dunkelviolettes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.75 - 7.92$ (m, 12 H, *meta*- und *para*-Phenyl-H), 8.28 - 8.38 (m, 8 H, *ortho*-Phenyl-H), 9.23 (t, ⁴J_{Sn-H} = 15.5 Hz, 8 H, 1-H).-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3854$ cm⁻¹, 3752, 3588, 2943, 1654, 1595, 1550, 1474, 1438, 1344, 1207, 1174, 1068, 1023, 802.

V-22: Zinn(IV)tetraphenylporphyrinoperchlorat⁷⁶
(IV-BEF-20)



In einem 25-ml-Kolben wurden 101 mg (0.126 mmol) Zinn(IV)tetraphenylporphyrinoperchlorid in trockenem Benzol (13 ml) suspendiert und auf 55 °C erhitzt. 110 mg (0.531 mmol) Silberperchlorat wurden in Benzol (4 ml) suspendiert und in vier Portionen unter Rühren zugegeben. Die Mischung wurde noch 40 min bei 55 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ausgefallenes Silberchlorid über eine Glasfritte abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit heissem Chloroform (3 × 2 ml) sorgfältig gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats abdestilliert (20 °C, 20 mbar). Man erhielt 106 mg (90%, Lit.⁷⁶: 69%) Zinn(IV)tetraphenylporphyrinoperchlorat als glänzende violette Plättchen.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-Aceton}$, 200 MHz): $\delta = 7.92 - 8.05$ (m, 12 H, *meta*- und *para*-Phenyl-H), 8.37 - 8.48 (m, 8 H, *ortho*-Phenyl-H), 9.60 (t, $^4J_{\text{Sn-H}} = 18.7$ Hz, 8 H, 1-H).-

7.4 Säurekatalysierte Schwefeltransfer-Reaktionen des Sultens 1A

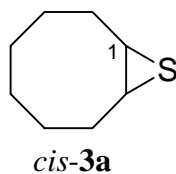
7.4.1 Säurekatalysierte Reaktionen des Sultens 1A mit den cyclischen Alkenen 2a-e

V-23: Reaktion des Sultens 1A mit den Olefinen 2a-e unter Katalyse verschiedener Lewisäuren nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AAV-1), Bildung der Episulfide 3a-d, des Oxetans 5A und/oder des Aldehyds 6A.

siehe Tabelle 7.1, S. 94/95

Spektroskopische Daten der Produkte:

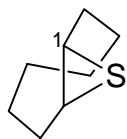
cis-Cyclooctenepisulfid (*cis*-3a)¹⁰⁷



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.20 - 1.80$ (m, 10 H), 2.34 (m, 2 H), 2.93 (m, 2 H, 1-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 26.3$ (t), 29.3 (t), 29.5 (t), 41.2 (d, CH-S).

trans-Cyclooctenepisulfid (*trans*-**3a**)¹⁰⁷

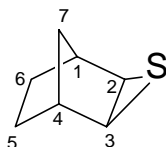


trans-**3a**

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.95 - 1.15 (m, 4 H), 1.60 (m, 2 H), 1.85 - 2.00 (m, 4 H), 2.46 (m, 2 H), 2.66 (m, 2 H, CH-S).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 28.3 (t), 31.9 (t), 36.9 (t), 43.3 (d, CH-S).

exo-Norborenepisulfid {*exo*-3-Thiatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan, (**3b**)}¹⁰⁷

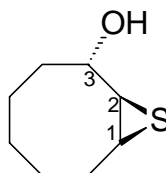


3b

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.65 (d, *J* = 10 Hz, 1 H, 7-H_{anti}), 1.24 (m, 2 H), 1.45 - 1.70 (m, 3 H), 2.45 (s, 2 H, 1-H, 4-H), 2.74 (s, 2 H, 2-H, 3-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 27.5 (3 × t, C-5, C-6 und C-7), 37.5 (d, C-1, C-4), 37.6 (d, C-2, C-3).

2-Cyclooctenolepisulfid {*trans*-9-Thiabicyclo[6.1.0]nonan-2-ol, (*trans*-**3c**)}²⁸



trans-**3c**

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.05 - 1.90 (m, 9 H), 2.00 (m, 1 H), 2.42 (m, 1 H), 2.93 - 3.13 (m, 2 H, 1-H und 2-H), 3.48 (m, 1 H, 3-H).-

Tabelle 7.1: Reaktionen des Sultens **1A** mit den cyclischen Olefinen **2a-e** unter Katalyse verschiedener Lewisäuren

Laborjournal	Olefin	Lewisäure	Solvens	T [°C]	t	Umsatz	Produkte [%]		
						1A [%]	3	5A	6A
III-BEF-70	<i>trans-2a</i>	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃	20	5 min	> 95	92	-	> 95
III-BEF-82a		ZnCl ₂	CDCl ₃	20	5 min	> 95	> 95	-	> 95
III-BEF-82b		SnCl ₄	CDCl ₃	20	5 min	> 95	90	-	> 95
V-BEF-78		TiO(TFA) ₂	CDCl ₃	20	10 min	68	65	38	26
V-BEF-56b		K10	CDCl ₃	20	30 min	73	73	24	47
IV-BEF-23		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	d ₆ -Aceton	20	45 min	> 95	> 95	-	93
IV-BEF-22		Sn(tpp)Cl ₂	CDCl ₃	20	4 h	44	34	36	9
IV-BEF-12		Fe(tdcpp)Cl	CDCl ₃	65	27 h	92	55	23	33
VI-BEF-69		Mn(salen [*])PF ₆	CDCl ₃	20	30 min	> 95	> 95	30	55
V-BEF-79	<i>cis-2a</i>	TiO(TFA) ₂	CDCl ₃	80	72 h	> 95	82	-	76
IV-BEF-11		CAN	CDCl ₃	65	27 h	63	15	-	15
IV-BEF-25		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	d ₆ -Aceton	20	90 min	> 95	11	-	89

Tabelle 7.1: (Fortsetzung)

Laborjournal	Olefin	Lewissäure	Solvens	T [°C]	t	Umsatz	Produkte [%]		
						1A [%]	3	5A	6A
IV-BEF-31	<i>cis</i> - 2a	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	35 min	> 95	73	49	39
IV-BEF-24		Sn(tpp)Cl ₂	CDCl ₃	20	60 h	8	-	< 5	-
VI-BEF-72		Mn(salen [*])PF ₆	CDCl ₃	20	7 h	> 95	58	-	> 95
III-BEF-72	2b	BF ₃ ·Et ₂ O	CDCl ₃	20	10 min	> 95	78	-	83
VII-BEF-60		Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	18 h	> 95	30	23	69
IV-BEF-41	2c	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	4.5 h	^g	45	-	60
VII-BEF-62	<i>trans</i> - 2d	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	10 min	> 95	65	-	84
VII-BEF-67	<i>cis</i> - 2d	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	10 min	> 95	-	-	86
VI-BEF-3a	<i>cis</i> - 2e	Sn(tpp)(ClO ₄) ₂	CDCl ₃	20	90 min	> 95	-	-	83

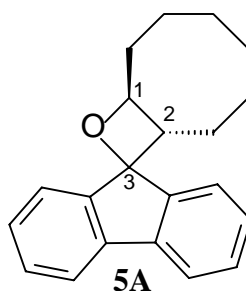
^{a)} Es wurden 3 bis 10 mol% der jeweiligen Lewissäure eingesetzt; ^{b)} ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischung [Dimethylisophthalat wurde als interner Standard verwendet (Fehler ± 5% der angegebenen Werte)]; ^{c)} der Schwefeltransfer verläuft diastereoselektiv, d. h. aus *trans*-**2a/2d** wird ausschließlich *trans*-**3a/3d** und aus *cis*-**2a** nur *cis*-**3a**; ^{d)} TFA = Trifluoroacetat; ^{e)} Montmorillonite K10; ^{f)} Cer(IV)ammoniumnitrat ^{g)} nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen mit **2c**.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 23.8$ (t), 28.2 (t), 29.3 (t), 30.5 (t), 37.0 (t), 40.9 (d, C-1), 48.0 (d, C-2), 73.5 (d, C-3).

trans-11-Thiabicyclo[8.1.0]-decan (*trans*-**3d**)

siehe **V-27**

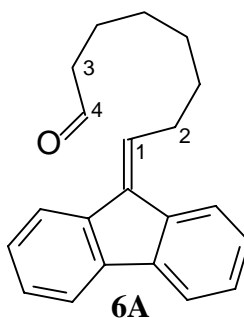
Oxetan **5A**²⁶



^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.03$ (m, 1 H), 1.07 - 1.17 (m, 2 H), 1.22 (m, 1 H), 1.46 (m, 1 H), 1.68 - 1.79 (m, 2 H), 1.92 - 2.11 (m, 4 H), 2.26 (m, 1 H), 3.26 (ddd, $J = 12.0$ Hz, 8.0 Hz, 2.7 Hz, 1 H, 2-H), 5.10 (ddd, $J = 11.1$ Hz, 8.0 Hz, 3.1 Hz, 1 H, 1-H), 7.30 - 7.37 (m, 4 H), 7.55 (m, 1 H), 7.59 (m, 1 H), 7.75 (m, 1 H), 7.84 (m, 1 H).-

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 151 MHz): $\delta = 26.9$ (t), 28.4 ($2 \times$ t), 29.0 (t), 30.6 (t), 38.7 (t), 52.6 (d, C-2), 85.7 (d, C-1), 91.9 (s, C-3), 119.4 (d), 119.9 (d), 124.5 (d), 126.3 (d), 127.2 (d), 127.9 (d), 129.0 (d), 129.3 (d), 139.5 (s), 140.2 (s), 144.8 (s), 147.5 (s).

Aldehyd **6A**²⁶



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.30 - 1.90$ (m, 8 H), 2.45 (dt, $J = 7$ Hz, 2 Hz, 2 H, 3-H), 2.85 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, 2-H), 6.77 (t, $J = 7$ Hz, 1 H, 1-H), 7.25 - 7.43 (m, 4 H), 7.63 - 7.89 (m, 4 H), 9.78 (t, $J = 2$ Hz, 1 H, 4-H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 22.0$ (t), 29.1 (t), 29.2 (t), 29.3 (t), 29.4 (t), 43.9 (t, C-3), 119.5 (d), 119.6 (d), 119.8 (d), 124.9 (d), 126.8 (d), 126.9 (d), 127.4 (d), 127.7 (d), 130.9 (d), 135.5 (s), 137.5 (s), 138.5 (s), 139.3 (s), 140.8 (s), 202.8 (d, C-4).

V-24: Reaktion von Sulten 1A mit *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) unter Katalyse durch $\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$ - Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des Episulfids *trans*-3a
(VII-BEF-82)

In einem 5-ml-Rundkolben wurden 25.3 mg (78.5 μmol) Sulten **1A** und 33 μl (23.6 μmol , 3 Äquiv.) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) in 1.0 ml CDCl_3 gelöst und unter Rühren mit 2.9 mg $\text{Mn}(\text{salen}^*)\text{PF}_6$ (3.93 μmol , 5 mol% bezüglich Sulten **1A**) versetzt. Nach 30 min Rühren bei ca. 20 °C ergab die DC-Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz an Sulten **1A**. Das Episulfid *trans*-**3a** wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 50:1) isoliert und der Enantiomerenüberschuß mittels Gaschromatographie an chiraler Phase ermittelt.

Injektortemperatur: 180 °C

Detektortemperatur: 200 °C

Achirale Säule: t_R (*trans*-**3a**) = 19.6 min

Chirale Säule : t_R (*trans*-**3a**, Enantiomer 1) = 113.8 min

t_R (*trans*-**3a**, Enantiomer 2) = 118.1 min

Die Enantiomere wurden in einem Verhältnis von 51:49 gebildet.

V-25: Reaktion des Sultens 1A mit Bicyclopropyriden, Tetramethylmethylen-cyclopropan, Cyclohepten und *cis*-2-Hepten unter Katalyse durch Sn(tpp)(ClO₄)₂ nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 (AAV-1) (V-BEF-89b, V-BEF-86a,b, IV-BEF-32, IV-BEF-34)

Sulten **1A** wurde mit den Olefinen Bicyclopropyriden, Tetramethylmethylen-cyclopropan, Cyclohepten und *cis*-2-Hepten analog AAV-1 mit Sn(tpp)(ClO₄)₂ umgesetzt.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte zeigte, dass in keinem Fall das entsprechende Episulfid gebildet wurde. Sulten **1A** wurde in allen Fällen bei ca. 20 °C innerhalb weniger Stunden vollständig zum Aldehyd **6A** umgesetzt.

V-26: Reaktion des Sultens 1A mit den Olefinen *cis*-2a und 2c-e unter TFA-Katalyse nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AAV-2), Bildung der Episulfide *cis*-**3a**, *trans*-**3c** und *trans*-**3d** sowie des Oxetans **5A** und/oder des Aldehyds **6A** (Tabelle 7.2)

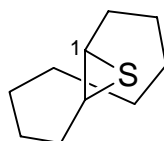
Tabelle 7.2: Reaktion des Sultens **1A** mit den Olefinen **2** unter TFA-Katalyse

Labor- journal	Olefin	TFA ^{b)}	T [°C] / Zeit	Umsatz ^{a)}		Produkte [%] ^{a)}	
				1A [%]	3 ^{c)}	5A	6A
VII-BEF-79	<i>cis</i> - 2a	stöch.	20 / 5 min	> 95	81	10	87
VII-BEF-31a	2c	kat.	80 / 14 h	76	68	< 5	69
VII-BEF-71a	2c	stöch.	20 / 29 h	> 95	60	30	51
VII-BEF-62	<i>trans</i> - 2d	kat.	20 / 66 h	86	85	36	36
VII-BEF-63	<i>trans</i> - 2d	stöch.	20 / 10 min	> 95	84	-	88
VII-BEF-67a	<i>cis</i> - 2d	kat.	20 / 20 h	44	-	11	21
VII-BEF-67b	<i>cis</i> - 2d	stöch.	20 / 15 min	> 95	-	-	71
VI-BEF-4	<i>cis</i> - 2e	kat	20 / 21 h	82	-	13	40

^{a)} Ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischung mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte); ^{b)} katalytisch = 10 µl einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl₃ (ca. 0.10-0.15 Äquiv. bezüglich Sulten **1A**), stöchiometrisch = 0.63 bis 0.89 Äquiv. konz. TFA (bezüglich Sulten **1A**); ^{c)} der Schwefeltransfer verläuft diastereoselektiv, d. h. aus *trans*-Olefin wird ausschließlich *trans*-Episulfid, **2c** ergibt ausschließlich *trans*-**3c**.

V-27: *trans*-11-Thiabicyclo[8.1.0]-decan (*trans*-3d)

(VII-BEF-62, VII-BEF-65)

*trans*-3d

In einem 10-ml-Rundkolben wurden 74.1 mg (0.230 mmol) Sulten **1A** in Methylenchlorid (3 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit 74 μ l (0.464 mmol) *trans*-Cyclodecen (*trans*-**2d**) versetzt. Unter Rühren wurden 11 μ l (0.145 mmol) konzentrierte Trifluoressigsäure zugesetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert (Rotationsverdampfer, 25 °C / 12 mbar) und der ölige orange Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 50 : 1). Man erhielt 28.2 mg (71%) *trans*-Cyclodecenepisulfid (*trans*-**3d**) als farbloses, unangenehm riechendes Öl.

DC (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 50:1): $R_f = 0.52$.-

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ 0.90 - 1.15 (m, 2 H), 1.20 - 1.90 (m, 12 H), 2.44 (ddd, $J = 15.0$ Hz, 1.5 Hz, 7.4 Hz, 2 H), 2.74 (ddd, $J = 12.1$ Hz, 5.2 Hz, 1.5 Hz, , 2 H, 1-H).-

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ 23.9 (t), 25.4 (t), 26.6 (t), 35.6 (t), 47.9 (d, C-1).-

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}$ (170.3)	Ber.	C 70.52	H 10.65	S 18.83
	Gef.	C 70.34	H 10.78	S 18.58.

V-28: Reaktion des Sultens 1A mit 4 Äquiv. *cis*-Cycloocten (*cis*-2a) in Abhängigkeit von der TFA-Konzentration nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 (AAV-2), Bildung des Episulfids *cis*-3a sowie des Oxetans 5A und/oder des Aldehyds 6A

(VII-BEF-79)

Tabelle 7.3 (S. 100)

Tabelle 7.3: Reaktion des Sultens **1A** mit *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) in Abhängigkeit von der TFA-Konzentration

TFA [mol%] ^b	t	Umsatz 1 [%] ^a	Produkte [%] ^a		
			<i>cis</i> - 3a	5A	6A
16	10 min	31	25	15	8
	4 h	39	31	21	12
	52 h	39	31	18	10
22	10 min	48	39	22	10
	4 h	56	37	29	20
	52 h	59	45	27	15
31	10 min	64	52	35	19
	4 h	79	62	33	28
	52 h	83	65	34	29
39	10 min	78	67	39	26
	4 h	92	87	38	41
	52 h	92	80	29	47
70	10 min	> 95	93	23	54
	74 h	> 95	> 95	-	80
120	10 min	> 95	87	-	77

^a) Ermittelt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischungen mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte);

^b) bezüglich Sulten **1A**.

V-29: Reaktion des Sultens **1A mit *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) unter TFA-Katalyse in Gegenwart des Episulfids *cis*-**3a****
(VII-BEF-80)

In einem NMR-Rohr wurden 19.3 mg (59.9 μmol) Sulten **1A**, 28.2 mg (0.202 mmol, 3.3 Äquiv.) Episulfid *cis*-**3a** und 33 μL (26.4 mg, 0.240 mmol, 4.0 Äquiv.) *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) in 1.0 ml CDCl₃ gelöst. Dimethylisophthalat (9.9 mg, 0.0510 mmol) wurde als interner Standard hinzugefügt und ein ¹H-NMR-Spektrum zur Quantifizierung der Reaktionspartner gemessen. Anschließend wurden 8 μl einer 1.2 M Lösung von TFA in CDCl₃ [entspricht 9.58 μmol (16 mol% bezüglich Sulten **1A**) TFA] hinzugefügt, das

NMR-Rohr wurde verschlossen (Gummistopfen, Parafilm) und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Nach 10 und 60 min wurde die Probe ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Es wurden detektiert:

nach 10 min: Umsatz **1A**: 11%

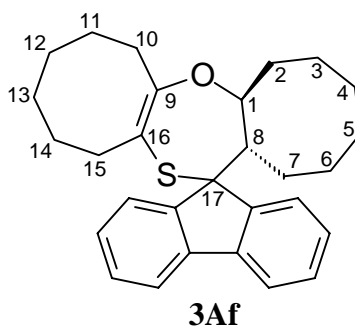
nach 60 min: Umsatz **1A**: 15%, Spuren des Oxetans **5A** und des Aldehyds **6A**

V-30: ^1H -NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung von *cis*-Cyclooctenepisulfid (*cis*-3a**) und TFA (VII-BEF-81)**

In einem NMR-Rohr wurden zu einer Lösung von 25.5 mg (0.179 mmol) *cis*-Cyclooctenepisulfid (*cis*-**3a**) in 0.7 ml CDCl_3 150 μl einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl_3 (entspricht 0.18 mmol TFA) gegeben. Das NMR-Rohr wurde fest verschlossen (Gummistopfen, Parafilm) und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Das ^1H -NMR-Spektrum der resultierenden Lösung zeigte neben den unveränderten Signalen des Episulfids *cis*-**3a** (siehe **V-23**) ein scharfes Singulett bei δ 9.3 ppm für das TFA-Proton, das normalerweise als breites Signal bei δ 10-11 ppm erscheint.

7.4.2 Säurekatalysierte Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxy-cycloocten (2f)

V-31: Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxycycloocten (2f) unter TFA-Katalyse
5a,6,7,8,9,10,11,11a,1',2',3',4',5',6'-Decatetrahydro(5aS*,9aS*)-spiro[5aH-dicyclooct[b,f][1,4]oxathiepin-5,9''-[9''H]fluoren] (3Af)
(III-BEF-61)



In einem 10-ml-Rundkolben wurden 120 mg (0.372 mmol) Sulten **1A** und 196 μ l (157 mg, 1.12 mmol) 1-Methoxycycloocten (**2e**) in Chloroform (3 ml) gelöst. Anschließend wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) unter Rühren 30 μ l einer 1.2 M Lösung von TFA in CDCl_3 (entspricht 35.7 mmol TFA) zugegeben, und die Lösung wurde 3 d bei ca. 20 °C gerührt. Das Solvens wurde abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C/15 mbar) und der ölige orange Rückstand chromatographisch (Chromatotron, 2-mm-Kieselgel-Platte, Petrolether/Diethylether 20:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petrolether erhielt man 104 mg (0.241 mmol, 65%) **3Af** als farbloses Pulver.

Schmp.: 169 - 171 °C (aus CH_2Cl_2 /Petrolether).-

DC (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 20:1): $R_f = 0.42$.-

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3035, 2925, 2850, 1695, 1635, 1460, 1440, 1190, 1095, 1080, 1015.-

MS (EI, 70 eV): $m/e = 430$ (6, M^+), 203 (10), 191 (12), 179 (19), 178 (100), 165 (17), 43 (15), 41 (11).-

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.65 - 0.95$ (m, 2 H), 1.00 - 1.90 (m, 15 H), 1.95 - 2.15 (m, 4 H), 2.25 - 2.65 (m, 3 H), 3.13 (dt, $J = 10.4$ Hz, 3.0 Hz, 1 H, 8-H), 4.43 (ddd, $J = 10.4$ Hz, 5.3 Hz, 2.1 Hz, 1 H, 1-H), 7.17 - 7.27 (dt, $J = 7.6$ Hz, 1.2 Hz, 1 H, arom. H), 7.32 - 7.42 (m, 3 H, arom. H), 7.60 - 7.69 (m, 2 H, arom. H), 7.70 - 7.78 (m, 2 H, arom. H).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 21.5$ (t), 24.7 (t), 25.4 (t), 26.2 (t), 26.5 (t), 27.0 (t), 28.1 (t), 28.3 (t), 29.2 (t), 31.6 (t), 32.0 (t), 33.3 (t), 50.5 (d, C-8), 58.3 (s, C-17), 79.0 (d, C-1), 116.9 (s, C-16), 120.2 (d), 120.6 (d), 123.8 (d), 124.3 (d), 127.3 (d), 127.9 (d), 128.0 (d), 128.4 (d), 140.0 (s), 140.8 (s), 147.9 (s), 148.4 (s), 162.4 (s, C-9).-

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{OS}$ (430.7)	Ber.	C 80.80	H 7.96	S 7.45
	Gef.	C 80.59	H 7.77	S 7.31.

V-32: Produktstudie für die Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxycycloocten (2f) unter TFA-Katalyse in Abhängigkeit von der Enolether-Konzentration nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 (AAV-3), Bildung des 1,4-Oxathiepins **3Af**, Tabelle 7.4

Es wurden 65 bis 80 μmol Sulten **1A** und jeweils 1, 3 oder 5 Äquiv. 1-Methoxycycloocten (**2f**) nach AAV-3 umgesetzt.

Die Rohproduktlösungen wurden nach 15 min, 30 min, 1 h und 16 h $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert, um den Umsatz an Sulten **1A** und die Produktverteilung [jeweils gegen den internen Standard] zu ermitteln. Spektroskopische Daten von **3Af**: siehe **V-23**.

Tabelle 7.4: Umsatz des Sultens **1A** in Abhängigkeit von der Konzentration des Enolethers **2f** unter TFA-Katalyse

Laborjournal	Äquiv. 2f	t [h]	Umsatz 1A	
			[%] ^{a)}	3Af [%] ^{a)}
VII-BEF-10a	1.0	0.25	42	b)
		0.5	54	b)
		1	65	b)
		16	94	65
III-BEF-10b	3.0	0.25	55	b)
		0.5	71	b)
		1	90	b)
		16	> 95	64
III-BEF-10c	5.0	0.25	> 95	69

^{a)} Ermittelt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohproduktmischung gegen Dimethylisophthalat als internen Standard (Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte);

^{b)} nicht ermittelbar wegen Signalüberlagerung.

V-33: Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxycycloocten (2f) unter Katalyse der Lewisäuren $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$
(III-BEF-75, IV-BEF-39)

Für die Umsetzung gemäß der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 (AAV-3) wurden 32.9 oder 35.8 mg (0.102 oder 0.111 mmol) Sulten **1A** und 54 oder 97 μl (0.306 oder 0.555 mmol) Enolether **2f** verwendet.

In der Reaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ war Sulten **1A** nach 35 min bei 20 °C vollständig umgesetzt. Das 1,4-Oxathiepin **3Af** wurde im ^1H -NMR-Spektrum der Rohproduktmischung detektiert, konnte aber wegen Signalüberlagerungen mit zahlreichen nicht identifizierten Nebenprodukten nicht quantifiziert werden.

In der Reaktion mit $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ war nach 2.5 h bei 20 °C das Sultens **1A** vollständig umgesetzt; 1,4-Oxathiepin **3Af** wurde nicht detektiert.

V-34: Reaktion des Sultens 1A mit 1-Methoxynorbornen (2g) und katalytischen bzw. stöchiometrischen Mengen TFA
(III-BEF-68, VII-BEF-9)

Für die Umsetzung gemäß AAV-3 wurden 32.7 mg (0.101 mmol) Sulten **1A** und 47 μl (0.303 mmol) Enolether **2g** bzw. 22.6 mg (70.1 μmol) Sulten **1A** und 48 μl (0.351 mol) Enolether **2g** verwendet.

Katalytische Mengen TFA: Nach 100 h bei ca. 20 °C war im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung kein Umsatz erkennbar. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C führte nach 8 d zu vollständigem Umsatz von Sulten **1A** und einem komplexen Gemisch nicht identifizierbarer Produkte.

Stöchiometrische Mengen TFA: Nach 72 h bei ca. 20 °C war bei unvollständigem Umsatz des Sultens **1A** ebenfalls nur ein komplexes Produktgemisch detektierbar.

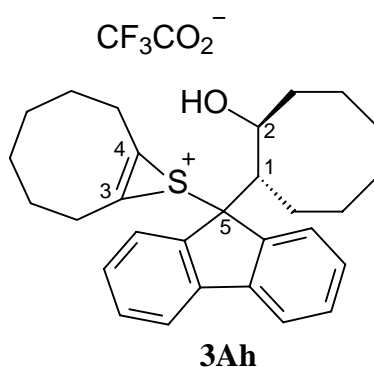
7.4.3 Reaktionen des Sultens **1A** mit Cyclooctin (**2h**) und stöchiometrischen Mengen Säure oder Lewissäure

V-35: Reaktion des Sultens **1A mit Cyclooctin (**2h**) und katalytischen Mengen TFA bzw. $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ nach den Allgemeinen Arbeitsvorschriften 1 und 2 (AAV-1,2)
(III-BEF-9, IV-BEF-45)**

Für die Umsetzung gemäß AAV-2 wurden 31.2 mg (96.7 μmol) Sulten **1A** mit 48 μl (0.387 mmol) Cyclooctin (**2b**) und TFA umgesetzt. Nach 2 h bei ca. 20 °C war kein Umsatz des Sultens **1A** zu erkennen.

Für die Umsetzung gemäß AAV-1 wurden 34.7 mg (0.108 mmol) Sulten **1A** mit 66 μl (0.540 mmol) Cyclooctin (**2b**) mit $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ umgesetzt. Nach 70 min bei ca. 20 °C war das Sulten **1A** zu < 5% umgesetzt, nach 15 h bei 60 °C wurde bei > 95% Umsatz von **1A** nur eine komplexe Produktmischung detektiert.

V-36: Reaktion des Sultens **1A mit Cyclooctin (**2h**) und einem Überschuß TFA
Bildung des Thiireniumions **3Ah**
(VII-BEF-12)**



In einem NMR-Rohr wurden 61.8 mg (0.192 mmol) Sulten **1A** und 31 μl (0.229 mmol) Cyclooctin (**2h**) gemäß AAV-4 mit 44 μl (0.576 mmol) konz. TFA umgesetzt. Die sofortige ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der entstandenen Lösung ergab vollständigen Umsatz des Sultens **1A** zum Thiireniumion **3Ah**. Das Thiireniumion **3Ah** war in Lösung bei ca. 20 °C mehrere Stunden haltbar.

MS (DCI, CDCl₃, Isobutan, 120-150 eV): $m/e = 431$ (15, M⁺), 413 (9), 387 (10), 379 (9), 339 (31), 323 (29), 317 (7), 292 (26, M⁺ - C₈H₁₂S), 291 (100, M⁺ - C₈H₁₃S), 276 (11), 275 (50), 179 (5), 141 (14).-

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.43$ (d, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 0.50 - 2.95 (m, 23 H), 3.04 (ddd, $J = 9.9$ Hz, 5.5 Hz, 1.9 Hz, 1 H, 1-H), 4.33 (ddd, $J = 10.5$ Hz, 8.0 Hz, 2.8 Hz, 1 H, 2-H), 7.36 - 7.40 (m, 2 H), 7.45 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.61 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.68 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.89 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), OH nicht detektierbar.-

Die ¹H-Signale in der Region von 0.50 - 2.95 ppm wurden teilweise überlagert von Signalen des überschüssigen Cyclooctins.

¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): $\delta = 21.8$ (t), 22.7 (t), 22.9 (t), 23.6 (t), 24.1 (t), 24.2 (t), 25.3 (t), 25.5 (t), 26.1 (t), 26.6 (t), 27.1 (t), 34.2 (t), 45.1 (d, C-1), 73.9 (d, C-2), 76.8 (s, C-5), 112.9 (s, C-3 oder C-4), 113.2 (s, C-3 oder C-4), 120.3 (d), 120.4 (d), 124.1 (d), 128.3 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 130.3 (d), 130.6 (d), 136.7 (s), 140.3 (s), 141.1 (s), 142.5 (s).

V-37: Reaktion des Sultens 1A mit Cyclooctin (2h) und verschiedenen Säuren
nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 (AAV-4), Bildung des Thiireniumions **3Ah** und des Diens **4Ah**
siehe Tabelle 7.5, S. 107

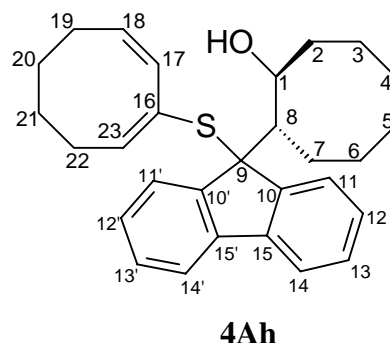
Spektroskopische Daten des Thiireniumions **3Ah** und des Diens **4Ah**: sh. V-36 bzw. V-38.

Tabelle 7.5: Reaktion des Sultens **1A** mit Cyclooctin (**2h**) und verschiedenen Säuren

Laborjournal	Säure [Äquiv.]	Solvens	t	Produkte [%] ^{a)}	
				3Ah	4Ah
VI-BEF-75	TFA (1.0)	CDCl ₃	2 min	> 95	-
VI-BEF-82	TFA (2.5)	C ₆ D ₆	2 min	> 95	-
			17 h	54	23
VII-BEF-28	TFA (2.0)	CD ₃ CN	5 min	> 95	-
VII-BEF-14	HOAc (3.2)	CDCl ₃	72 h	- ^{b)}	- ^{b)}
VII-BEF-13	HCl (2.0)	CDCl ₃	5 min	55	15
			15 min	21	25
			21 h	-	-
VII-BEF-15	HBF ₄ ^{c)} (1.8)	CDCl ₃	5 min	> 95	-
			45 min	> 95	-
			72 h	54	-
VII-BEF-17a	Pikrinsäure (2.0)	CDCl ₃	5 min	> 95	-
			105 min	91	-
			18 h	61	19
			66 h	-	41
VII-BEF-17b	HClO ₄ ^{d)} (1.5)	CDCl ₃	5 min	> 95	-
			105 min	> 95	-
			18 h	80	-
			66 h	40	-
VII-BEF-17c	H ₂ SO ₄ (2.0)	CDCl ₃	5 min	50	-
			105 min	41	-
VII-BEF-29b	SbCl ₅	CDCl ₃	5 min	46	8 ^{e)}

^{a)} Bestimmt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischungen mit der Summe der aromatischen Signale als internem Standard (Fehler ± 5% der angegebenen Werte); Umsatz des Sultens **1A** jeweils > 95%; ^{b)} Umsatz Sulten **1A** < 5%; ^{c)} 50%ig in H₂O; ^{d)} 70%ig in H₂O; ^{e)} zusätzlich werden 8% Aldehyd **6A** gebildet.

V-38: Reaktion des Sultens 1A mit Cyclooctin (2h) und stöchiometrischen Mengen TFA; Isolierung des Diens 4Ah
(VII-BEF-35)



In einem 10-ml-Rundkolben wurden 403 mg (1.25 mmol) Sulten **1A** und 340 μ l (2.51 mmol) Cyclooctin (**2h**) in 5.3 ml Petrolether vorgelegt. Unter Rühren wurde tropfenweise Methylenchlorid zugesetzt, bis das Sulten **1A** gelöst war (ca. 0.3 ml). Unter heftigem Rühren wurden 144 μ l (1.88 mmol) konz. TFA zugesetzt, woraufhin sofort ein farbloser Niederschlag ausfiel, der schlagartig zu einem zähen Öl verklebte. Durch heftiges Kratzen mit einem Metallspatel an der Kolbenwand konnte dieses Öl wieder kristallisiert werden. Der Feststoff wurde rasch über einen Hirschtrichter abfiltriert, mit 3×5 ml eiskaltem Petrolether sorgfältig gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach 2 h Stehen bei ca. 20 °C wurde der erneut klebrig gewordene Feststoff in CDCl_3 aufgenommen und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum davon gemessen. Es wurde eine saubere 50:50-Mischung von Thiireniumion **3Ah** und Dien **4Ah** detektiert. Das Lösungsmittel wurde wieder abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar) und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Methylenchlorid 2:1) gereinigt. Man erhielt nach Umkristallisation aus Petrolether 211 mg (0.490 mmol, 39% bezüglich ursprünglich eingesetzten Sultens **1A**) Dien **4Ah** als farbloses Pulver.

Schmp.: 179-181 °C (aus Petrolether).-

DC (Kieselgel, Petrolether/Methylenchlorid 2:1): $R_f = 0.22$.-

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3630, 3470, 3080, 3040, 2940, 2865, 1810, 1480, 1455, 1365, 1225, 1175, 1155, 1135, 1020, 955, 925, 860, 840, 745.-

MS (EI, 70 eV): $m/e = 430$ (3, M^+), 291 (100, $M^+ - C_8H_{11}S$), 217 (15), 203 (11), 191 (59), 179 (34), 178 (52), 166 (16), 165 (87, C_9H_{13}), 95 (32), 79 (8), 69 (15), 55 (9), 41 (12).-

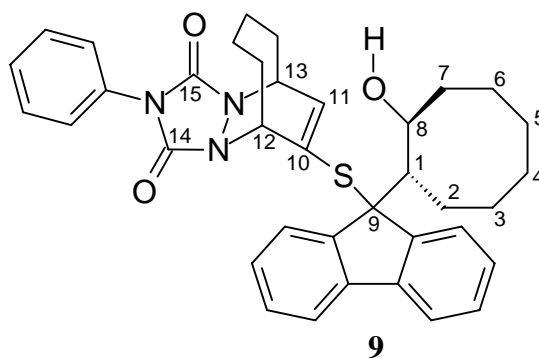
1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): $\delta = 0.80$ -1.83 (m, 20 H, 2-H-bis 7-H und 19-H bis 22-H), 2.25 (br s, 1 H, OH), 2.61 (ddd, $J = 8.3$ Hz, 6.4 Hz, 1.6 Hz, 1 H, 8-H), 3.65 - 3.82 (m, 1 H, 1-H), 4.93 - 4.98 (m, 2 H, 17-H und 18-H), 5.68 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H, 23-H), 7.26 - 7.32 (m, 4 H, 12-H, 12'-H, 13-H, 13'-H), 7.55 (dd, $J = 5.7$ Hz, 2.4 Hz, 1 H, 14-H), 7.57 (dd, $J = 5.6$ Hz, 2.1 Hz, 1 H, 14-H oder 14'-H), 7.64 (dd, $J = 5.7$ Hz, 2.2 Hz, 1 H, 11'-H), 7.72 (dd, $J = 5.7$ Hz, 2.1 Hz, 1 H, 11-H).-

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 150 MHz): $\delta = 21.5$ (t, C-20), 22.0 (t, C-3), 22.4 (t, C-21), 25.5 (t, C-5), 26.5 (t, C-7), 26.7 (t, C-4), 27.3 (t, C-19), 28.9 (t, C-22), 30.1 (t, C-6), 31.5 (t, C-2), 51.1 (d, C-8), 66.7 (s, C-9), 72.4 (d, C-1), 119.3 (d, C-14'), 119.8 (d, C-14), 125.2 (d, C-11'), 126.1 (d, C-11), 127.0 (d, C-12 oder C-12'), 127.1 (d, C-12 oder C-12'), 127.5 (d, C-13'), 127.8 (2 \times d, C-13 und C-16), 128.4 (s, C-16), 131.2 (d, C-18), 140.2 (d, C-23), 140.7 (s, C-15'), 140.9 (s, C-15), 147.3 (s, C-10), 148.4 (s, C-10').-

Die Signale wurden anhand von 2D-Messungen [H,H -COSY, C,H -COSY (HMQC, HMBC), INADEQUATE, NOESY] zugeordnet.

$C_{29}H_{34}OS$ (430.7)	Ber.	C 80.88	H 7.96	S 7.44
	Gef.	C 80.49	H 7.84	S 7.25.

V-39: Reaktion des Diens 4Ah mit *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD)
Isolierung des PTAD-Adduktes 9
 (VII-BEF-36)



In einem 10-ml-Rundkolben wurden 158.6 mg (0.368 mmol) des Diens **4Ah** in Aceton (9 ml) gelöst und unter Rühren spatelweise mit 63.2 mg (0.361 mmol) *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) versetzt, das sich bei der Zugabe jeweils sofort entfärbte. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 5 min bei ca. 20 °C gerührt, anschließend wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar) und der verbleibende farblose Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, MTBE/Petrolether 1:1) gereinigt. Man erhielt 174.2 mg (0.288 mmol, 80%) des Adduktes **9** als Gemisch von zwei Diastereomeren (dr = 70 : 30) in Form farbloser, glänzender Nadeln.

Schmp.: 98-99 °C (aus Petrolether).-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3410, 3040, 2900, 2820, 1740, 1675, 1490, 1430, 1400, 1315, 1225, 1075, 1015, 905.-

MS (EI, 70 eV): m/e = 605 (0.85, M⁺), 587 (100, M⁺-H₂O), 572 (10), 571 (19), 410 (13), 382 (23), 329 (15), 316 (10), 315 (24), 283 (14), 282 (23), 273 (23), 259 (18), 247 (12), 215 (18), 203 (19), 202 (13), 191 (31), 179 (10), 178 (40), 165 (41), 163 (14), 119 (15), 112 (11), 79 (14), 67 (12), 55 (12), 41 (13), 39 (14).-

Hauptdiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.15 - 2.00$ (m, 20 H), 2.69 (t, $J = 6.4$ Hz, 1 H, 1-H), 3.85 - 3.95 (m, 1 H, 13-H), 4.05 (t, $J = 3.3$ Hz, 1 H, 12-H), 4.43 (t, $J = 4.9$ Hz, 1 H, 8-H), 5.27 (d, $J = 6.6$ Hz, 1 H, 11-H), 7.20 - 7.80 (m, 8 H, arom. H).-

Nebendiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 3.65 - 3.75$ (m, 1 H, 13-H), 4.00 (t, $J = 3.3$ Hz, 1 H, 12-H), 5.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H, 11-H); fehlende Signale waren überlagert mit denen des Hauptdiastereomers.-

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 21.8$ (t), 21.9 (t), 22.5 (t), 22.6 (t), 25.2 (t), 25.3 (t), 26.5 (t), 26.6 (t), 26.7 (t), 26.8 (t), 27.1 (t), 27.2 (t), 30.1 (t), 30.3 (t), 31.0 (t), 31.5 (t), 31.6 (t), 31.8 (t), 31.9 (t), 32.7 (t), 50.0 (d, C-1), 50.1 (d, C-1), 51.1 (d, C-12 or C-13), 55.3 (d, C-12 or C-13), 55.4 (d, C-12 or C-13), 68.0 (s, C-9), 68.2 (s, C-9), 72.1 (d, C-8), 72.7 (d, C-8), 119.8 (d), 120.1 (d), 124.4 (d), 124.9 (d), 125.0 (d), 125.1 (d), 125.8 (d), 127.5 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.2 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 128.5 (d), 128.9 (d), 131.9 (s), 140.1 (s), 140.2 (s), 140.9 (s), 141.0 (s), 146.0 (s), 146.1 (s), 146.5 (s), 146.6 (s), 146.8 (s), 146.8 (s), 206.9 (s, C-14 or C-15), 207.0 (s, C-14 or C-15).-

Das ^{13}C -Spektrum des Diastereomergemisches sollte 70 Kohlenstoff-Signale zeigen, es wurden aufgrund zahlreicher Überlagerungen jedoch nur 57 Signale detektiert.

Exakte Masse für $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ [EI, (M - H_2O) $^+$]: Ber.: 587.2606

Gef.: 587.2604.

V-40: Reaktion des Thiireniumions 3Ah mit K₂CO₃

(VII-BEF-12)

In einem 5-ml-Kolben wurden 20 mg (62.0 μmol) Sulten **1A** und 10 μl (74.4 μmol) Cyclooctin (**2h**) gemäß AAV-4 mit 6 μl (74.4 mmol) konz. TFA umgesetzt. Nachdem nach 2 min mittels ¹H-NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz zum Thiireniumion **3Ah** festgestellt wurde, wurden der Lösung 15 mg (0.107 mmol) festes Kaliumcarbonat zugesetzt und 5 min bei ca. 20 °C kräftig gerührt. Die erneute Messung eines ¹H-NMR-Spektrums ergab vollständigen Umsatz des Thiireniumions **3Ah** zu Sulten **1A** und Cyclooctin (**2h**) (jeweils > 95%).

V-41: Reaktion des Sultens 1A mit Cyclooctin (2h) und Sn(tpp)(ClO₄)₂ und Zusatz von K₂CO₃ zu dieser Lösung

(VII-BEF-33)

In einem NMR-Rohr wurden 19.0 mg (58.9 μmol) Sulten **1A** mit 24 μl (17.7 μmol) Cyclooctin (**2h**) gemäß AAV-4 mit 27.0 mg (29.5 μmol) Sn(tpp)(ClO₄)₂ umgesetzt. Nach 18 h bei ca. 20 °C wurden ¹H-NMR-spektroskopisch 93% des Thiireniumions **3Ah** detektiert. Zu dieser Lösung wurde eine Spatelspitze festes Kaliumcarbonat gegeben und kräftig geschüttelt. Die erneute Messung eines ¹H-NMR-Spektrums ergab keinen Umsatz des Thiireniumions **3Ah**.

V-42: Reaktion des Sultens 1A mit Cyclooctin (2h) und TFA in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) (Konkurrenz-Experiment)

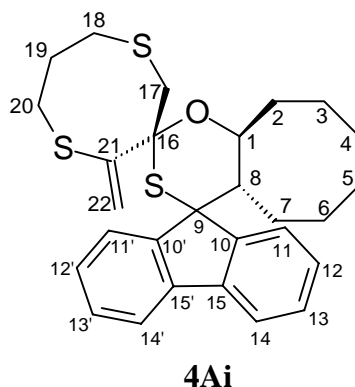
(VII-BEF-27)

In einem NMR-Rohr wurden 22.0 mg (68.2 μmol) Sulten **1A** mit 28 μl (0.205 mmol) Cyclooctin (**2h**) und 28 μl (0.205 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) gemäß AAV-4 mit 8 μl (0.103 mmol) konz. TFA umgesetzt. Ein sofort gemessenes ¹H-NMR-Spektrum zeigte 87% des Thiireniumions **3Ah** und Spuren des Aldehyds **6A**.

7.4.4 Reaktionen des Sultens **1A** mit 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und TFA oder $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$

V-43: Reaktion des Sultens **1A** mit 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ Isolierung der Spiroverbindung **4Ai**

(VII-BEF-49, VII-BEF-52a,b)



In einem NMR-Rohr wurden 28.2 mg (0.0875 mmol) oder 22.4 mg (0.0695 mmol) Sulten **1A** mit 27.7 mg (0.175 mmol) oder 33.0 mg (0.209 mmol) 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und TFA bzw. $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ gemäß AAV-4 umgesetzt.

Reaktion mit TFA: Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurde nach 5 min bei 20 °C vollständiger Umsatz des Sultens **1A** zur Spiroverbindung **4Ai** festgestellt, nach 25 h bei ca. 20 °C hatte sich **4Ai** in dieser sauren Lösung zu einem komplexen Produktgemisch zersetzt.

Reaktion mit $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$: Nach 2 h bei 20 °C wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie vollständiger Umsatz von **1A** festgestellt. Es wurden 46% der Spiroverbindung **4Ai** als Diastereomergemisch (dr 91:9) detektiert. Die Substanz war in dieser Lösung bei ca. 20 °C mehrere Tage persistent.

Zur Isolierung von **4Ai** wurden in einem 10-ml-Rundkolben 250 mg (0.775 mmol) Sulten **1A** in 6.5 ml CDCl_3 gelöst und mit 245 mg (1.55 mmol) 1,5-Dithiacyclononin (**2i**) und 22.3 mg (0.0240 mmol) $\text{Sn}(\text{tpp})(\text{ClO}_4)_2$ gemäß AAV-4 umgesetzt. Nach 2 h Rühren bei ca. 20 °C wurde das Lösungsmittel abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar) und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 10:1) ge-

reinigt. Man erhielt 136.1 mg (0.283 mmol, 37%) der Spiroverbindung **4Ai** farbloses Pulver.

Schmp.: 216-218 °C.-

DC (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 10:1): $R_f = 0.17$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2880, 2830, 1590, 1455, 1430, 1390, 1265, 1190, 1090, 1035, 1015, 990, 895.-

MS (EI, 70 eV): $m/e = 480$ (47, M^+), 273 (17), 210 (13), 203 (13), 196 (34), 191 (46), 178 (100), 174 (79), 165 (45), 146 (35), 95 (10), 55 (27), 41 (12).-

Hauptdiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.43 - 0.49$ (m, 1 H, 7-H), 0.68 - 0.83 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 1.18 - 1.33 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 1.50 - 1.64 (m, 4 H, 3-H, 2 \times 4-H, 5-H), 1.96 - 2.07 (m, 3 H, 2 \times 2-H, 3-H), 2.13 - 2.26 (m, 2 H, 19-H, 20-H), 2.62 - 2.69 (m, 3 H, 8-H, 18-H, 19-H), 2.76 (ddd, $J = 15.1 \text{ Hz}$, 6.7 Hz, 3.1 Hz, 1 H, 20-H), 3.34 (d, $J = 14.5 \text{ Hz}$, 1 H, 17-H), 3.46 (d, $J = 14.5 \text{ Hz}$, 1 H, 17-H), 3.53 (ddd, $J = 13.8 \text{ Hz}$, 6.3 Hz, 4.6 Hz, 1 H, 18-H), 4.73 - 4.78 (m, 1 H, 1-H), 5.70 (s, 1 H, 22-H), 6.04 (s, 1 H, 22-H), 7.24 (ddd, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 7.6 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 12'-H), 7.31 - 7.37 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, u. a. 13'-H), 7.62 - 7.68 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, u. a. 14'-H), 7.84 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H, 11'-H).-

Nebendiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 3.61$ (d, $J = 14.9 \text{ Hz}$, 1 H, 17-H), 3.80 (d, $J = 14.9 \text{ Hz}$, 1 H, 17-H), 4.63 - 4.68 (m, 1 H, 1-H), 5.72 (s, 1 H, 22-H), 6.43 (s, 1 H, 22-H); fehlende Signale waren überlagert mit denen des Hauptdiastereomers.-

Hauptdiastereomer:

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 21.7$ (t), 24.5 (t), 25.1 (t), 26.9 (t), 29.4 (t), 29.9 (t), 31.4 (t), 31.5 (t, C-2), 32.5 (t, C-18), 43.8 (d, C-8), 50.7 (t, C-17), 60.6 (s, C-9), 74.2 (d, C-1), 89.0 (s, C-16), 119.4 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 119.7 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$). 121.5 (t, C-22), 124.9 (d, C-11 oder C-11'), 126.7 (d, C-11 oder C-11'), 126.9 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.6 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.7 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.5 (d, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 140.3 (s, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 140.4 (s, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 146.6 (s, C-21), 147.3 (s, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 148.5 (s, $\text{C}_{\text{arom.}}$)-

Die Signale wurden anhand von 2D-Messungen (C,H-COSY) zugeordnet.

Die relative Konfiguration wurde aufgrund eines NOESY-Spektrums aufgeklärt (Abbildung 7.1).

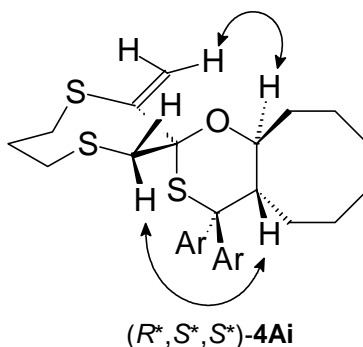


Abbildung 7.1: Relevante NOE-Effekte für Festlegung der relativen Konfiguration von $(R^*, S^*, S^*)\text{-4Ai}$

Exakte Masse für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{OS}_3$ [EI, M^+]: Ber.: 480.1615
Gef.: 480.1613.

V-44: Kontrollexperiment: Reaktion der Spiroverbindung 4Ai mit TFA
(VII-BEF-52)

Eine NMR-Lösung der isolierten Spiroverbindung **4Ai** in CDCl_3 wurde mit einem Tropfen konz. TFA versetzt. Nach 5 min bei ca. 20 °C hatte sich **4Ai** vollständig zu einer komplexen Produktmischung zersetzt.

7.5 Reaktionen der Sulfenate **1B** und **1C**

7.5.1 Reaktion des Sultens **1B**

V-45: Reaktion des Sultens **1B** mit *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) unter TFA-Katalyse

(V-BEF-50a)

In einem NMR-Rohr wurden 33.9 mg (0.125 mmol) des Sultens **1B** und 60 μ l (0.436 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) in 1.0 ml CDCl_3 gelöst. Dazu wurden 10 μ l einer 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl_3 (entspricht 12.0 μ mol TFA oder 10 mol% bezüglich Sulten **1B**) gegeben und das NMR-Rohr ca. 20 sec. kräftig geschüttelt. Nach 2 d bei Raumtemperatur wurde ^1H -NMR-spektroskopisch kein Umsatz des Sultens **1B** < 5% detektiert (< 5%). Nachdem das NMR-Rohr in einem Ölbad 4 h auf 70 °C erwärmt wurde, war der Umsatz von **1B** noch immer < 5%. Daraufhin wurden 60 μ l der 1.2 M Lösung von konz. TFA in CDCl_3 zugegeben (entspricht 72.0 μ mol TFA) und nochmals 1 h auf 70 °C erhitzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische und dünnschichtchromatographische Analyse der Reaktionslösung zeigte nahezu vollständige Zersetzung zu einem komplexen Produktgemisch.

7.5.2 *In-situ*-Generierung und Reaktion des Sulfenats **1C**

V-46: Oxidation von Hexamethyldisilathian bei -78 °C in verschiedenen Solventien und Thermolyse des entstandenen Sulfoxids in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

(V-BEF-62a-e)

Alle Arbeitsschritte wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

In einem 10-ml-Rundkolben wurden jeweils 42 μ l (0.200 mmol) Hexamethyldisilathian in 3 ml des entsprechenden Solvens (CH_2Cl_2 , CH_3CN oder Toluol) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 3.2 ml einer 0.067 M Lösung von DMD in Aceton (entspricht 0.214 mmol DMD) zutropft. Nach 2 min war ein Peroxid-Test negativ, und

es wurden 83 μl (0.603 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde nun 2 h bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gerührt, anschließend wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 °C / 15 mbar). Das farblose, ölige Rohprodukt wurde in 0.7 ml CDCl_3 aufgenommen, mit Dimethylisophthalat (ca. 0.06 mmol) als internem Standard versehen und der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse unterzogen.

In CH_2Cl_2 wurden 8% Episulfid *trans*-**3a**, in CH_3CN Spuren und in Toluol kein Produkt erhalten.

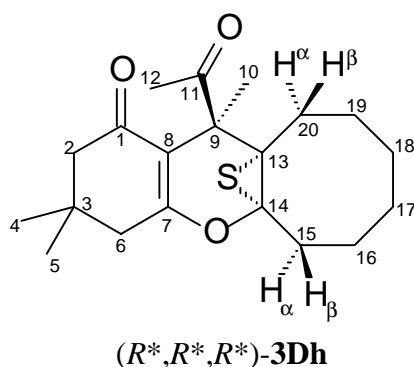
7.6 Reaktionen des Thiophenendoperoxids **1D** mit Cyclooctin (**2h**)

7.6.1. Thermolyse des Thiophenendoperoxids **1D** in Gegenwart von Cyclooctin (**2h**)

V-47: Photooxygenierung von 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on und Thermolyse des Thiophenendoperoxids **1D** in Gegenwart von Cyclooctin (**2h**)

Isolierung des Episulfids (*R**,*R**,*R**)-**3Dh**

(VI-BEF-28)



In einem Reagenzglas wurden 51.1 mg (0.247 mmol) 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-on in CDCl_3 (1.0 ml) gelöst und mit ca. 1 mg Tetraphenylporphyrin versetzt. Bei -30 °C wurde ein schwacher Strom trockenes Sauerstoffgas durch diese Lösung geleitet, wobei gleichzeitig mit zwei externen Natriumdampflampen ($2 \times 400 \text{ W}$) bestrahlt wurde. Nach 3 h wurde die Lösung bei -30 °C

in ein NMR-Rohr gegeben, das 102 μl (0.741 mmol) Cyclooctin (**2h**) und 11.4 mg (58.7 μmol) Dimethylisophthalat als internen Standard enthielt. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zeigte vollständigen Umsatz des Thiophens zum Thiophenendoperoxid **1D**. Daraufhin wurden die Lösung auf Raumtemperatur (ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$) erwärmt. Nach 4.5 h bei ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Lösung erneut ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde vollständiger Umsatz des Thiophenendoperoxids **1D** festgestellt, und 70% des Episulfids (R^*,R^*,R^*)-**3Dh** wurden detektiert.

Zur Isolierung des Episulfids **3Dh** wurde die Reaktion im präparativen Maßstab wiederholt. Dazu wurden 247.5 mg (1.19 mmol) 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo-[b]thiophen-4(5H)-on in 3.0 ml CDCl_3 photooxygeniert und mit 491 μl (3.57 mmol) Cyclooctin (**2h**) umgesetzt. Nach 5 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert (Rotationsverdampfer, $20\text{ }^\circ\text{C}$ / 15 mbar) und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylenchlorid) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petrolether erhielt man 206 mg (0.591 mmol, 50%) des Episulfids (R^*,R^*,R^*)-**3Dh** als farbloses Pulver.

Schmp.: $120 - 124\text{ }^\circ\text{C}$. -

DC (Kieselgel, Methylenchlorid): $R_f = 0.25$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2930, 2900, 2840, 1685, 1645, 1625, 1465, 1450, 1435, 1415, 1360, 1320, 1285, 1255, 1230, 1210, 1185, 1160, 1125, 1105, 1095, 1085, 1045, 1035, 1005, 945, 905, 855.-

MS (EI, 70 eV): $m/e = 316$ (0.35 M^+ - S), 274 (21), 273 (100), 256 (2, S_8), 218 (3), 217 (11), 105 (3), 91 (5), 79 (4), 77 (3), 55 (4), 43 (7, $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$), 41 (5). -

^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.01$ (s, 3 H, 4-H oder 5-H), 1.04 (s, 3 H, 4-H oder 5-H), 1.09 - 1.15 (m, 1 H, 18-H), 1.30 - 1.49 (m, 3 H, 16-H, 17-H und 19-H), 1.53 (dddd, $J = 18.0\text{ Hz}$, 5.8 Hz, 5.8 Hz, 3.0 Hz, 1 H, 19-H), 1.59 - 1.65 (m, 1 H, 17-H), 1.68 - 1.75 (m, 1 H, 18-H), 1.70 (ddd, $J = 16.0\text{ Hz}$, 13.6 Hz, 3.2 Hz, 1 H, 20- H_β), 1.85 (s, 3 H, 10-H), 1.88-1.94 (m, 1 H, 16-H), 2.07 (dd, $J =$

15.2 Hz, 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 2.20 (ddd, $J = 15.1$ Hz, 13.2 Hz, 4.0 Hz, 1 H, 15-H $_{\beta}$), 2.25 (dd, $J = 17.3$ Hz, 1.5 Hz, 1 H, 6-H), 2.29 (d, $J = 15.2$ Hz, 1 H, 2-H), 2.31 (d, $J = 17.3$ Hz, 1 H, 6-H), 2.42 (s, 3 H, 12-H), 2.76 (ddd, $J = 16.0$ Hz, 5.6 Hz, 2.3 Hz, 1 H, 20-H $_{\alpha}$), 2.85 (dt, $J = 15.1$ Hz, 3.5 Hz, 1 H, 15-H $_{\alpha}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 22.4$ (q, C-10), 22.5 (t, C-17), 25.0 (t, C-16), 25.7 (t, C-18), 26.7 (q, C-4 oder C-5), 27.3 (t, C-19), 29.1 (q, C-4 oder C-5), 30.2 (q, C-12), 32.3 (s, C-3), 35.4 (t, C-15), 35.8 (t, C-20), 42.0 (t, C-6), 51.1 (s, C-9), 51.4 (t, C-2), 60.9 (s, C-13), 90.5 (s, C-14), 115.9 (s, C-8), 163.3 (s, C-7), 197.4 (s, C-1), 211.0 (s, C-11).

Die Signale wurden anhand von 2D-NMR-Messungen [H,H-COSY, C,H-COSY (HMQC und HMBC), INADEQUATE und NOESY] zugeordnet (Abbildung 7.2).

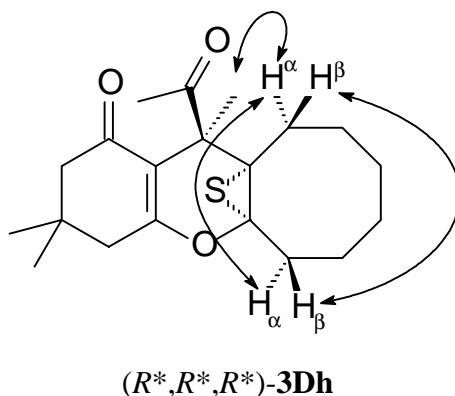


Abbildung 7.2: Relevante NOE-Effekte für die Festlegung der relativen Konfiguration von $(R^*,R^*,R^*)\text{-3Dh}$

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$ (348.5)	Ber.	C 68.93	H 8.10	S 9.20
	Gef.	C 68.44	H 7.80	S 8.89.

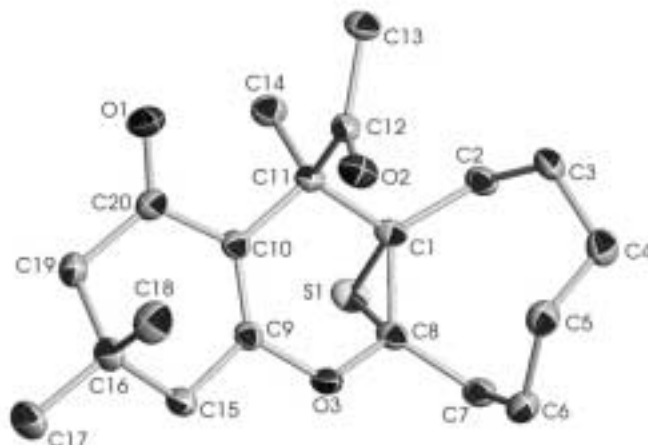


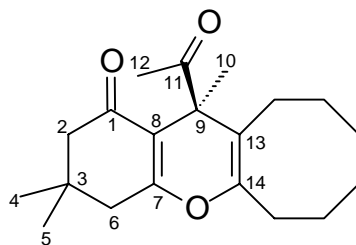
Abbildung 7.2: Röntgenstruktur des Episulfids (R^*,R^*,R^*)-**3Dh**

7.6.2 Folgereaktionen des Episulfids **3Dh** und Kontrollexperimente

V-48: Thermolyse des Episulfids **3Dh** bei Raumtemperatur in Gegenwart und in Abwesenheit von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Isolierung des Pyrans **4Dh**

(VII-BEF-28a)



4Dh

In einem NMR-Rohr wurden 20.0 mg (0.0574 mmol) des Episulfids **3Dh** in 0.7 ml CDCl_3 gelöst und auf 70 °C erhitzt. Nach 17 h zeigte ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung, dass 70% des Episulfids **3Dh** in Pyran **4Dh** übergegangen waren.

In einem NMR-Rohr wurden 229.7 mg (0.659 mmol) Episulfid **3Dh** mit 100 μl (0.725 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) versetzt und in einem Ölbad auf 70 °C erhitzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion in regelmäßigen Abständen ergab, dass das Episulfid **3Dh** langsam zu Pyran **4Dh** desulfuriert wurde, ohne dass sich Thiiran *trans*-**3a** bildete. Nach 4 d bei 70 °C war Episulfid **3Dh** quantitativ in Pyran **4Dh**

übergegangen. Zur Isolierung von Pyran **4Dh** wurden Lösungsmittel und *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) abdestilliert (Rotationsverdampfer, 20 bis 50 °C / 15 mbar) und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Methylenchlorid) gereinigt. Man erhielt 156 mg (0.494 mmol, 75%) Pyran **4Dh** als farbloses Pulver.

Smp. = 98-100 °C.-

DC (Kieselgel, Methylenchlorid): $R_f = 0.35$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2900, 2860, 2820, 1690, 1670, 1625, 1605, 1450, 1435, 1360, 1340, 1310, 1265, 1250, 1215, 1170, 1155, 1115, 1070, 1055, 1035, 955, 930, 900.-

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 1.09$ (s, 6 H, 4-H und 5-H), 1.34 (s, 3 H, 10-H), 1.38 - 2.05 (m, 10 H), 2.09 (s, 3 H, 12-H), 2.20 - 2.40 (m, 6 H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): $\delta = 22.7$ (q, C-10), 25.4 (t), 26.3 (t), 26.3 (t), 26.9 (q), 27.7 (t), 28.2 (q), 28.4 (q), 28.8 (t), 31.1 (t), 32.1 (s, C-3), 41.4 (t, C-6), 49.4 (s, C-9), 51.1 (t, C-2), 112.4 (s, C-8 oder C-13), 114.5 (s, C-8 oder C-13), 146.5 (s, C-14), 164.9 (s, C-7), 197.4 (s, C-1), 208.1 (s, C-11).-

C ₂₀ H ₂₈ O ₃ (316.4)	Ber.	C 75.91	H 8.92
	Gef.	C 75.50	H 8.45.

V-49: Reaktion des Episulfids **3Dg mit Triphenylphosphan**
(VII-BEF-28b)

In einem NMR-Rohr wurden 29.3 mg (0.0841 mmol) des Episulfids **3Dh** in CDCl₃ (1.0 ml) gelöst und bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) mit 40.0 mg (0.153 mmol, 1.8 Äquiv) Triphenylphosphan versetzt. Nach 15 min bei ca. 20 °C zeigte die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung, dass Episulfid **3Dh** quantitativ in Pyran **4Dh** übergegangen war. Zudem wurde eine 55:45-Mischung von Triphenylphosphansulfid und Triphenylphosphan detektiert.

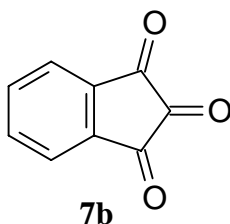
V-50: Kontrollexperiment: Zusatz von Cyclooctin (2h) zu einer thermolysierten Lösung des Thiophenendoperoxids 1D
(VI-BEF-32)

Eine Lösung von 41.7 mg (0.200 mmol) 2,3,6,6-Tetramethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]-thiophen-4(5*H*)-on in CDCl₃ (1.0 ml) wurde analog zu **V-47** photooxygeniert und anschließend 1 h bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) thermolysiert. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysats zeigte vollständigen Umsatz des Thiophenendoperoxids **1D** zu einer Mischung des Entrions **5D** und des Allylalkohols **6D** im Verhältnis 20:80. Diese Lösung wurde nun mit 83 µl (0.600 mmol) Cyclooctin (**2h**) versetzt und nochmals 4.5 h bei ca. 20 °C gerührt. Ein ¹H-NMR-Spektrum dieser Mischung zeigte keinen Umsatz des Cyclooctins (**2h**), weder Episulfid **3Dh** noch Pyran **4Dh** wurden detektiert.

7.7 Reaktionen der Schwefel-Nucleophile 1E und 1F mit den Substraten 7a-c in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a)

7.7.1 Reaktionen von Thiotosylat (1E) mit Ninhydrin/Indantrion (7a/b) und *trans*-Cycloocten (*trans*-2a)

V-51: 1,2,3-Indantrion (7b)⁵⁸
(IV-BEF-63)



In einem 250-ml-Rundkolben wurden 2.93 g (16.4 mmol) Ninhydrin (**7a**) in Chlorbenzol (100 ml) suspendiert und unter Lichtausschluß 35 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das Ninhydrin langsam löste und die Reaktionsmischung sich intensiv grün verfärbte. Etwa 90 ml des Chlorbenzols wurden nun abdestilliert (130 °C / 1013 mbar), und der Rückstand wurde in einer Argonatmosphäre im Eisbad abgekühlt. Überstehendes Chlorbenzol wurde vorsichtig abpipettiert, der Rückstand mit Hexan (5 ml) gewaschen und im Vakuum

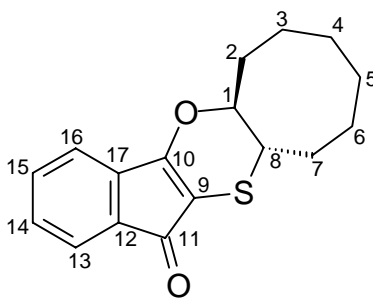
getrocknet. Man erhielt 2.43 g (93%, Lit.⁵⁸: 99%) 1,2,3-Indantrion (**7b**) als himbeerrotes, glänzendes Pulver.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): δ = 8.10 (m, 4 H).-

¹³C-NMR (d₆-DMSO, 50 MHz): δ = 123.8 (d), 136.6 (d), 140.1 (s), 183.4 (C=O), 187.0 (C=O).

V-52: Reaktion von Kaliumthiosylat mit 1,2,3-Indantrion (7b) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a)

Isolierung von *trans*-2,3-[1',2',3',4',5',6'-Hexahydrocycloocta]-2,3-dihydroindeno[1,2*b*][1,4]oxathiin-9-on (8Ea)



8Ea

In einem 25-ml-Rundkolben wurden 200 mg (1.25 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) in Acetonitril (10 ml) gelöst und mit 517 μ l (413 mg, 3.75 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) versetzt. Unter Rühren wurden 283 mg (1.25 mmol) festes Kaliumthiosylat (**1E**) zugesetzt und die resultierende Mischung 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde der farblose Niederschlag abzentrifugiert und aus dem Zentrifugat das Lösungsmittel abdestilliert (Rotationsverdampfer, 30 °C / 15 mbar). Das verbleibende braunrote Öl wurde chromatographisch (Chromatron, 4-mm-Kieselgel-Platte, Petrolether/Methylenchlorid 1:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Hexan erhielt man 154 mg (0.538 mmol, 43%) **8Ea** als leuchtend rotes Pulver.

Schmp.: 78-80 °C (aus Hexan).-

DC (Kieselgel, Petrolether/Methylenchlorid 1:1): R_f = 0.34.-

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2913, 2846, 1691, 1605, 1568, 1464, 1450, 1396, 1347, 1323, 1282, 1132, 1071, 931.-

MS (EI, 70 eV): m/e = 286 (59, M⁺), 178 (100), 176 (9), 132 (10), 109 (21), 76 (8), 67 (31), 55 (7), 41 (9), 39 (4).-

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.40 - 1.93 (m, 9 H), 1.95 - 2.02 (m, 1 H), 2.08 - 2.16 (m, 1 H), 2.21 - 2.29 (m, 1 H), 3.23 (ddd, J = 8.6 Hz, 7.1 Hz, 2.5 Hz, 1 H, 8-H), 4.41 (ddd, J = 8.7 Hz, 6.8 Hz, 2.2 Hz, 1 H, 1-H), 7.00 (d, J = 7.0 Hz, 1 H, 16-H), 7.16 (dd, J = 7.1 Hz, 7.1 Hz, 1 H, 15-H), 7.25 (dd, J = 7.1 Hz, 7.1 Hz, 1 H, 14-H), 7.33 (dd, J = 7.1 Hz, 7.1 Hz, 1 H, 13-H).-

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 23.4, 24.7, 25.7, 25.8, 28.2, 30.5 (6 x t, C-2 bis C-7), 41.1 (d, C-8), 85.1 (d, C-1), 104.4 (s, C-9), 116.8 (d, C-16), 121.4 (d, C-13), 129.2 (d, C-15), 132.6 (d, C-14), 133.1 (s, C-17), 139.6 (s, C-12), 168.6 (s, C-10), 190.8 (s, C-11).-

Die Signale wurden anhand von 2D-Messungen (H,H-COSY, C,H-COSY und HMBC) zugeordnet.

C ₁₇ H ₁₈ O ₂ S (286.4)	Ber.	C 71.30	H 6.34	S 11.19
	Gef.	C 71.13	H 6.50	S 10.97.

V-53: Produktstudie der Reaktion von Kaliumthiosylat (1E) mit Ninhydrin (7a)/Indantrion (7b) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) nach AAV-5, Bildung des 1,4-Oxathiins 8Ea, des Episulfids *trans*-3a und von Kaliumtosylat (5E)
Siehe Tabelle 7.6, S. 125

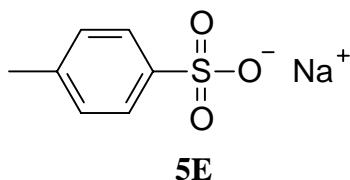
Tabelle 7.6: Produktstudie der Reaktion von Kaliumthiosylat (**1E**) mit Ninhydrin (**7a**)/Indantrion (**7b**) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

Labor- journal	Sub- strat	Solvens	Äquiv.			Umsatz 7 [%] ^{a)}	Produkte [%]		
			1E	<i>trans</i> - 2a	<i>t</i> [h]		8Ea ^{a)}	<i>trans</i> - 3 ^{a)}	5E
V-BEF-6	7a	CD ₃ CN	1.0	2.6	5	> 95	55	11	^{b)}
							43 ^{c)}		86 ^{c)}
V-BEF-4	7b	CD ₃ CN	1.0	2.6	5	> 95	56	12	^{b)}
V-BEF-7	7b	CD ₃ CN	2.0	3.0	5	> 95	56	16	^{b)}
V-BEF-12	7b	CD ₃ CN	4.0	4.0	5	> 95	55	18	^{b)}
V-BEF-9	7b	CD ₃ CN	1.0	3.6	1	90	56	5	^{b)}
					3	> 95	60	11	^{b)}
					5	> 95	63	12	^{b)}
	7b	d ₆ -Aceton	1.0	2.6	4	89	36	9	^{b)}
V-BEF-2	7a	d ₆ -DMSO	1.0	3.0	7	9	11		^{d)}
					23	48	39	< 5	89
V-BEF-1	7b	d ₆ -DMSO	1.0	3.0	5	31	23		^{d)}
					21	68	50	< 5	90

^{a)} Bestimmt aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohproduktmischung, evtl. nach Abzentrifugieren des Niederschlages von **5E**, gegen Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler ±5% der angegebenen Werte); Umsatz **1E** nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen; ^{b)} Niederschlag, daher nicht durch ¹H-NMR-Spektroskopie quantifizierbar; ^{c)} Ausbeute isolierten Materials; ^{d)} nicht bestimmbar wegen Signalüberlagerungen mit **7a,b**.

7.7.2 Kontrollexperimente

V-54: Natriumtosylat (IV-BEF-70)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1.39 g (8.07 mmol) Toluolsulfonsäure in Methanol (35 ml) gelöst und unter Rühren bei ca. 20 °C mit einer Lösung von 0.554 g (8.14 mmol) Natriummethanolat in Methanol (15 ml) versetzt. Man ließ die Mischung 2 h bei Raumtemperatur rühren, anschließend wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 40°C / 20 mbar) und das entstandene farblose Pulver unter Vakuum (0.05 mbar / 20 °C) getrocknet. Man erhielt 1.16 g (5.94 mmol, 74%) Natriumtosylat.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): δ = 2.69 (s, 3 H, *p*-Methyl), 7.15 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, *meta*-Phenyl-H), 7.45 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, *ortho*-Phenyl-H).

V-55: Thermolyse von Episulfid *trans*-3a in Gegenwart von Kaliumthiosylat (1E)
(V-BEF-14)

In einem NMR-Rohr wurden 13.3 mg (93.5 μmol) Episulfid *trans*-3a und 21.1 mg (93.5 μmol) Kaliumthiosylat (1E) in CD₃CN (1.0 ml) gelöst. Das fest verschlossene NMR-Rohr (Gummistopfen, Parafilm) wurde in einem Ölbad 5 h auf 60 °C erhitzt und die farblose Lösung dann ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Der Umsatz von Episulfid *trans*-3a war < 5%.

V-56: Thermolyse von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) in Gegenwart von Kaliumthiosylat (1E)
(IV-BEF-51)

In einem NMR-Rohr wurden 61 μL (48.8 mg, 0.440 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) und 49.8 mg (0.220 mmol) Kaliumthiosylat (1E) in CD₃CN (1.0 ml) gelöst. Das fest verschlossene NMR-Rohr (Gummistopfen, Parafilm) wurde in einem Ölbad 5 h auf 60 °C erhitzt und die farblose Lösung dann ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Episulfid *trans*-3a wurde nicht detektiert (Massenbilanz des Olefins: 90%).

V-57: Reaktion von Indantrion (7b) mit Kaliumthiosylat in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) und Natriumthiosylat (V-BEF-15)

In einem NMR-Rohr wurden 19.2 mg (0.120 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) und 50 μ l (40.0 mg, 0.360 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) in d_6 -DMSO (1.0 ml) gelöst. Anschließend wurden 54.3 mg (0.240 mmol) Kaliumthiosylat (**1E**) und 46.6 mg (0.240 mmol) Natriumthiosylat gleichzeitig zugegeben. Das NMR-Rohr wurde ca. 20 sec. kräftig geschüttelt und 23 h in einem Ölbad auf 60 °C erhitzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktgemisches zeigte 28% Umsatz des Indantrions **7b** zu nicht identifizierten Produkten; weder 1,4-Oxathiin **8Ea** noch Episulfid *trans*-3a wurden detektiert.

V-58: Umsetzung einer Reaktionsmischung von Indantrion (7b) und Kaliumthiosylat (1E) mit *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) (V-BEF-22)

In einem fest verschlossenen NMR-Rohr wurde eine Lösung aus 23.3 mg (0.146 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) und 32.9 mg (0.146 mmol) Kaliumthiosylat in CD_3CN (1.0 ml) 5 h bei 60 °C (Ölbad) umgesetzt. Anschließend wurden 60 μ l (48.0 mg, 0.436 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) zugegeben und die Mischung weitere 2 h bei 60 °C erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Zentrifugat ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Episulfid *trans*-3a wurde nicht detektiert (Massenbilanz des Olefins: 91%).

7.7.3 Unabhängige Synthese des α,α -Dioxothions 8a und dessen Abfangreaktionen

V-59: Reaktion von Indantrion (7b) mit Lawessons Reagenz in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a) (IV-BEF-81)

Alle Arbeitsschritte wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

In einem 25-ml-Rundkolben wurden 0.630 g (1.56 mmol) Lawessons Reagenz und 0.502 g (3.14 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) in einer 1:1-Mischung aus Benzol und Toluol (insgesamt 12 ml) suspendiert. Die Mischung wurde in einem Ölbad auf 100 °C erhitzt, wobei sich die Edukte lösten und sich die Lösung innerhalb von 5 min von purpurrot nach braun verfärbte. Daraufhin wurden 1.23 ml (9.00 mmol) *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) zugegeben und weitere 5 min auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 40 °C / 15 mbar). Das verbleibende rotbraune Öl wurde in CDCl₃ aufgenommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Das 1,4-Oxathiin **8Ea** (für die spektroskopischen Daten siehe **V-52**) wurde als Hauptprodukt detektiert, zusammen mit einigen nicht identifizierbaren Nebenprodukten.

V-60: Reaktion von Indantrion (7b) mit Lawessons Reagenz in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien (IV-BEF-84)

Alle Arbeitsschritte wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.

In einem 25-ml-Rundkolben wurden 0.630 g (1.56 mmol) Lawessons Reagenz und 0.502 g (3.14 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) in einer 1:1-Mischung aus Benzol und Toluol (insgesamt 12 ml) suspendiert. Die Mischung wurde in einem Ölbad auf 100 °C erhitzt, wobei sich die Edukte lösten und sich die Lösung innerhalb von 5 min von purpurrot nach braun verfärbte. Daraufhin wurden 2.00 ml (17.7 mmol) 2,3-Dimethylbutadien zugegeben und weitere 5 min auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur wurde das Solvens abdestilliert (Rotationsverdampfer, 40 °C / 15 mbar). Das verbleibende rotbraune Öl wurde in CDCl₃ aufgenommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Als Hauptprodukte erhielt man das Dihydrothiopyran **10**¹¹⁰ und das Dihydropyran **11**⁹⁰ in einer 82:18-Mischung, ebenfalls zusammen mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten.

V-61: Reaktion von Indantrion (7b) mit Kaliumthiosylat in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien
(IV-BEF-85)

In einem NMR-Rohr wurden 26.8 mg (0.167 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) und 57 μ l (41.4 mg, 0.504 mmol) 2,3-Dimethylbutadien in CD₃CN (1.0 ml) gelöst. Anschließend wurden 37.8 mg (0.167 mmol) Kaliumthiosylat (**1E**) zugegeben und ca. 20 s kräftig geschüttelt. Das fest verschlossene NMR-Rohr (Gummistopfen, Parafilm) wurde in einem 60 °C warmen Ölbad 5 h erhitzt, der farblose Niederschlag wurde abzentrifugiert und das Zentrifugat ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dihydrothiopyran **10**¹¹⁰ und Dihydropyran **11**⁹⁰ wurden als einzige Produkte im Verhältnis 48:52 detektiert.

V-62: Reaktion von Ninhydrin (7a) und Kaliumthiosylat (1E) in Gegenwart von cis-Cycloocten (cis-2a)
(IV-BEF-67)

In einem NMR-Rohr wurden 36.2 mg Ninhydrin (**7a**) (0.203 mmol) mit 32.8 mg (0.145 mmol) Kaliumthiosylat (**1E**) und 50 μ l (0.363 mmol) *cis*-Cycloocten (*cis*-**2a**) in 1.0 ml CD₃CN analog AAV-5 umgesetzt. Nach 2.5 h bei 60 °C konnte kein Cycloadditionsprodukt beobachtet werden.

7.7.4 Reaktion von Indantrion mit 1-Methoxycycloocten (2f)

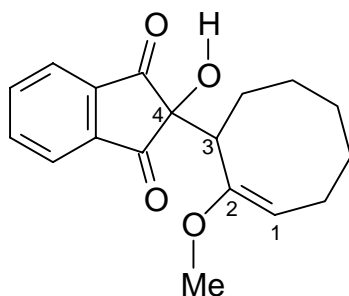
V-63: Reaktion von Indantrion (7b) mit Kaliumthiosylat in Gegenwart von 1-Methoxycycloocten (2f)
(V-BEF-28)

Nach AAV-5 wurden 23.8 mg (0.149 mmol) Indantrion (**7b**) mit 33.7 mg Kaliumthiosylat (**1E**) und 78 μ l (0.447 mmol) 1-Methoxycycloocten (**2f**) umgesetzt. Es wurden durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktgemisches 38% des En-Produktes **12** detektiert.

Spektroskopische Daten des En-Produktes **12**: siehe **V-64**.

V-64: Reaktion von Indantrion (7b) mit 1-Methoxycycloocten (2f)**Isolierung des En-Produktes 12**

(V-BEF-31)

**12**

In einem NMR-Rohr wurden 30.1 mg (0.188 mmol) 1,2,3-Indantrion (**7b**) in CD₃CN (1.0 ml) gelöst und mit 99 µL (79.2 mg, 0.564 mmol) 1-Methoxycycloocten (**2f**) versetzt. Das fest verschlossene NMR-Rohr (Gummistopfen, Parafilm) wurde in einem 60 °C warmen Ölbad 3 h erhitzt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse dieser Lösung zeigte das En-Produkt **12** in 51% Ausbeute (Summe der aromatischen Signale als interner Standard). Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert (Rotationsverdampfer, 30 °C / 15 mbar) und das verbleibende farblose Öl chromatographisch (Chromatotron, 2-mm-Kieselgel-Platte, Petrolether/Diethylether 2:1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Petrolether erhielt man 25.4 mg (84.6 µmol, 45%) des En-Produktes **12** als farblose Nadeln.

Schmp.: 160-162 °C (aus Petrolether).-

DC (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 2:1): *R_f* = 0.30.-

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3380, 2960, 1760, 1715, 1610, 1475, 1385, 1270, 1190, 1060, 955.-

MS (EI, 70 eV): *m/e* = 300 (10, M⁺), 139 (15), 125 (19), 112 (100), 107 (10), 104 (24), 97 (25), 85 (20), 79 (28), 76 (17), 72 (12), 67 (17), 55 (14), 41 (21).-

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.05 - 2.10 (m, 10 H), 2.68 (s, 3 H, OCH₃), 3.36 (dd, *J* = 4.3, 12.4 Hz, 1 H, 3-H), 4.12 (s, 1 H, OH), 4.47 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 1-H), 7.80 - 8.00 (m, 4 H, aromatische H).-

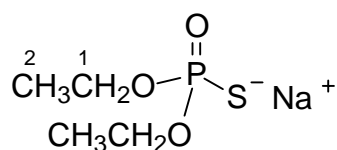
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 26.3$ (t), 26.4 (t), 27.8 (2 \times t), 32.6 (t), 46.5 (d, C-3), 53.8 (q, OCH_3), 77.0 (s, C-4), 99.5 (d, C-2), 124.1 (d), 124.4 (d), 136.7 (d), 137.8 (d), 140.7 (s), 143.9 (s), 155.5 (s), 200.4 (s, C=O), 202.3 (s, C=O).-

Die Signale wurden anhand von 2D-Messungen (H,H-COSY) zugeordnet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (300.3)	Ber.	C 71.98	H 6.71
	Gef.	C 72.05	H 6.62.

7.7.5 Reaktion von Diethylphosphorothioat (**1F**) mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

V-65: *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**)¹¹¹
(V-BEF-87)



1F

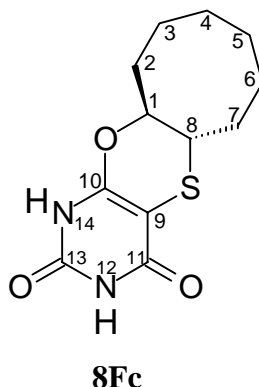
In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 12.0 g (86.9 mmol) frisch destilliertes Diethylphosphit in trockenem Diethylether (100 ml) vorgelegt und mit 1.90 g (82.6 mmol) Natrium in kleinen Stückchen versetzt. Die Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt, bis das Natrium verbraucht war (ca. 2.5 h). Dann wurden 2.87 g (89.5 mmol) elementarer Schwefel, suspendiert in 25 ml trockenem Benzol, innerhalb von 15 min unter Rühren zugegeben (Vorsicht, heftige Reaktion!) und die Mischung nach beendeter Zugabe nochmals 35 min unter Rückfluß erhitzt. Es entstand eine farblose, cremige Masse, die 12 h stehengelassen und dann über einen Büchner-Trichter abfiltriert wurde. Der farblose Filterkuchen wurde mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 15.0 g (78.1 mmol, 90%, Lit.¹¹¹: 80%) *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) als farbloses Pulver.

^1H -NMR (CD_3CN , 200 MHz): $\delta = 1.21$ (t, 6 H, 2-H), 3.80 - 4.00 (m, 4 H, 1-H).-

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 50 MHz): $\delta = 16.5$ (q, C-2), 60.1 (t, C-1).

V-65: Reaktion von *O,O*-Diethylphosphorothioat (1F) mit Alloxanhydrat (7c) in Gegenwart von *trans*-Cycloocten (*trans*-2a); Isolierung des Cycloadduktes 8Fc

(VI-BEF-18, III-LEG-53)



In einem 5-ml-Rundkolben wurden 137 mg (0.855 mmol) Alloxanhydrat und 0.355 ml (2.565 mmol) *trans*-Cycloocten in 3 ml d_6 -DMSO gelöst und unter Rühren mit 164 mg (0.855 mmol) *O,O*-Diethylphosphorothioat versetzt. Die Lösung wurde anschließend 72 h bei 60 °C gerührt, wobei sie sich rotbraun verfärbte. Ein ^1H -NMR-Spektrum der Rohproduktlösung zeigte die Bildung des Cycloadduktes **8Fc** und vollständige Isomerisierung des überschüssigen *trans*-Cyclooctens zu *cis*-Cycloocten. Die DMSO-Lösung wurde mit 40 ml Wasser versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel und die überstehende Lösung sich pink verfärbte. Der Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Petrolether sorgfältig gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar / 80 °C) getrocknet. Man erhielt 46.0 mg (0.171 mmol, 20%) des Cycloadduktes **8Fc** als farbloses Pulver.

Schmp.: 265 °C (Zersetzung).-

MS (EI, 70 eV): $m/e = 268$ (12, M^+), 160 (42), 109 (36), 81 (12), 67 (100), 55 (19), 41 (23), 39 (10).-

^1H -NMR (d_6 -DMSO, 200 MHz): $\delta = 1.35 - 2.10$ (m, 12 H, 2-H bis 7-H), 3.17 - 3.27 (m, 1 H, 8-H), 4.37 (ddd, $J = 8.5$ Hz, 5.8 Hz, 2.6 Hz, 1 H,

1-H), 11.0 (s, 1 H, 12-H oder 14-H), 11.1 (s, 1 H, 12-H oder 14-H).-

^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 50 MHz): $\delta = 22.7, 24.5, 25.4, 25.6, 27.8, 30.0$ ($6 \times t$, C-2 bis C-7), 40.1 (d, C-8), 82.6 (s, C-9), 84.5 (d, C-1), 149.1 (s, C-11 oder C-13), 153.5 (s, C-11 oder C-13), 162.0 (s, C-10).-

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (268.3)	Ber.	C 53.71	H 6.01	N 10.44	S 11.95
	Gef.	C 53.48	H 5.81	N 10.15	S 11.74.

V-66: Reaktion von *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von 3 Äquivalenten *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**) nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 5 (AAV-5), Bildung der 1,4-Oxathiine **8Ea** und **8Ec**, des Episulfids *trans*-**3a** und von Natriumdiethylphosphat **5F**

Tabelle 7.7: Reaktion von *O,O*-Diethylphosphorothioat (**1F**) mit den Substraten **7a-c** in Gegenwart von 3 Äquiv. *trans*-Cycloocten (*trans*-**2a**)

L. J.	Substrat	Solvens	T [°C] / t [h]	Produkte [%] ^{a)}		
				8Ea	8Fc	<i>trans</i> - 3a
VI-BEF-9	7b	CD_3CN	20 / 12	54	-	7
VI-BEF-19	7a	d_6 -DMSO	80 / 7.5	45	-	-
VI-BEF-18	7c	d_6 -DMSO	80 / 7.5	-	33	-

^{a)} Bestimmt aus den ^1H -NMR-Spektren der Rohproduktmischungen mit Dimethylisophthalat als internem Standard (Fehler $\pm 5\%$ der angegebenen Werte), Umsatz Substrat **7** jeweils $> 95\%$; quantitative Bildung von **5F**.

8 LITERATUR

- ¹ D. C. Dittmer in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: E. D. Lwowski), Pergamon Press, Oxford, **1984**, Vol. 7, S. 131-184.
- ² H. Hart in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: E. D. Lwowski), Pergamon Press, Oxford, **1984**, Vol. 7, S. 185-193.
- ³ H. Staudinger, E. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 1941-1951.
- ⁴ a) U. Zoller, in *Small Ring Heterocycles* (Hrsg.: A. Hassner), Vol. 42, John Wiley & Sons, New York, **1983**, S. 333-630. b) D. D. Reynolds, D. L. Fields, in *Heterocyclic Compounds* (Hrsg.: A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, **1964**, S. 576-620. c) G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi, in *Syntheses of Sulphones, Sulphoxides and Cyclic Sulphides* (Hrsg.: S. Patai und Z. Rappoport), John Wiley & Sons, New York, **1994**, S. 529-648.
- ⁵ J. Nakayama, Y. Ito, A. Mizumura, *Sulfur Lett.* **1992**, *14*, 247-250.
- ⁶ a) H. Meier, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie* (Hrsg.: D. Klamann), 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1985**, Vol. 11, S. 1482-1510. b) A. V. Fokin, M. A. Allakhverdiev, A. F. Kolomiets, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 705-737. c) W. Ando, N. Choi, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon Press, Oxford, **1996**, Vol. 1A, S. 173-240. d) S. R. Haring, T. Livinghouse, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon Press, Oxford, **1996**, Vol. 1A, S. 241-258.
- ⁷ M. W. Foxton, C. J. Latham, T. L. Gane, G. Smith, Brit. UK Pat. Appl. GB 2,168,971, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 226147t].
- ⁸ Y. Muyake, *Chem. Abstr.* **1980**, *93*, 61r.
- ⁹ H. Staudinger, E. Pfenninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 1941-1951.
- ¹⁰ G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi, in *Syntheses of Sulphones, Sulphoxides and Cyclic Sulphides* (Hrsg.: S. Patai und Z. Rappoport), John Wiley & Sons, New York, **1994**, S. 529-648.
- ¹¹ a) C. C. Price, P. F. Kirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2369-2400. b) I. Moretti, G. Tore, G. Gotarelli, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4301-4304. c) G. Gotarelli, B. Samori, I. Moretti, G. Torre, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1105-1111.
- ¹² P. K. Klaus, F. W. Vierhapper, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4016-4023.
- ¹³ Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4114-4116.
- ¹⁴ N. Iranpoor, F. Kazemi, *Synthesis* **1996**, 821-822.

- ¹⁵ T. Fujisawa, T. Kobori, *Chem. Lett.* **1972**, 935, 1065-1072.
- ¹⁶ G. Capozzi, S. Menichetti, S. Neri, A. Skowronska, *Synlett* **1994**, 4, 267-268.
- ¹⁷ M. U. Bombala, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 3013-3016.
- ¹⁸ F. Lautenschläger, N. V. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1969**, 3991-3994.
- ¹⁹ P. D. Bartlett, T. Ghosh, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4937-4943.
- ²⁰ T. L. Peppard, F. R. Sharpe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 311-313.
- ²¹ a) D. R. Salahub, A. E. Foti, V. H. Smith, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2847-2859.
b) A. S. Micallef, S. E. Bottle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2303-2306.
- ²² a) O. P. Strausz, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4080-4083. b) J. D. Van Drumpt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1972**, 91, 906-910. c) M. Green, E. M. Lown, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6938-6946.
- ²³ M. M. Taqui Khan, M. Rafiq, H. Siddiqui, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1157-1159.
- ²⁴ W. Adam, R. M. Bargon, *Chem. Commun.* **2001**, 19, 1910-1911.
- ²⁵ W. Adam, R. M. Bargon, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 10, 1959-1962.
- ²⁶ W. Adam, S. Weinkötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4861-4862.
- ²⁷ a) N. A. Porter, in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), John Wiley & Sons, New York, **1992**, S. 157-192. b) A. A. Gorman, M. A. J. Rodgers, in *Handbook of Organic Photochemistry* (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, **1989**, Vol. II, S. 229-247.
- ²⁸ W. Adam, B. Fröhling, K. Peters, S. Weinkötz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8914-8919.
- ²⁹ M. G. Maturro, R. P. Reynolds, R. V. Kastrup, C. F. Pictroski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2775-2776.
- ³⁰ a) M. J. S. Dewar, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 688-689. b) A. C. Hopkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 794-795.
- ³¹ a) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 52-63. b) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 876-890.
- ³² P. Zahradnik, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1965**, 5, 14-17.
- ³³ A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 96, 4842-4844.
- ³⁴ E. Schaumann, J. Ehlers, W.-R. Förster, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1769-1778.
- ³⁵ W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2867-2870.
- ³⁶ W. Adam, B. Fröhling, S. Weinkötz, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9154-9155.

- ³⁷ a) C. M. Buess, N. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3529-3532. b) N. Kharasch, C. M. Buess, W. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6035-6038.
- ³⁸ I. G. Csizmadia, A. J. Duke, V. Lucchini, G. Modena, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 1808-1812.
- ³⁹ V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 177-188.
- ⁴⁰ a) G. Capozzi, O. DeLucchi, V. Lucchini, G. Modena, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 248-249. b) G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, *Rev. Chem. Intermed.* **1979**, *2*, 347-358.
- ⁴¹ G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, P. Scrimin, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 911-912.
- ⁴² V. Lucchini, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4720-4724.
- ⁴³ G. Modena, L. Pasquato, V. Lucchini, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1997**, *95-96*, 265-282.
- ⁴⁴ a) J. Bolster, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 630-631. b) F. Capozzi, G. Capozzi, S. Menichetti, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4177-4180.
- ⁴⁵ V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4527-4531.
- ⁴⁶ a) V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6900-6901. b) V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6600-6607.
- ⁴⁷ L. Carlsen, N. Harrit, A. Holm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1404-1407.
- ⁴⁸ a) R. W. Murray, M. Singh, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1991**; Vol. 1A, S. 429-456. b) W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205-211.
- ⁴⁹ A. Ishii, M. Hoshino, J. Nakayama, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 869-874.
- ⁵⁰ W. Adam, O. Deeg, S. Weinkötz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7084-7085.
- ⁵¹ J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5005-5007.
- ⁵² S. Ruhemann, *Trans. Chem. Soc.* **1910**, 1438.
- ⁵³ S. Oden, B. von Hofsten, *Nature* **1954**, *173*, 449.
- ⁵⁴ W. Bolton, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 5-12.
- ⁵⁵ a) A. Schönberg, E. Singer, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1285-1300. b) M. M. Joullié, T. R. Thompson, N. H. Nemeroff, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8791-8830.
- ⁵⁶ H. H. Wasserman, C. B. Vu, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1409-1412.
- ⁵⁷ a) H.-J. Teuber, J. Hohn, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 90-98. b) H.-J. Teuber, J. Hohn, A. Gholami, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1309-1319.

- ⁵⁸ a) G. B. Gill, K. S. Kirollos, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 28, 1399-1402. b) G. B. Gill, M. S. Hj. Idris, *Tetrahedron* **1993**, 49, 219-234. c) G. B. Gill, M. S. Hj. Idris, K. S. Kirollos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2367-2369.
- ⁵⁹ G. B. Gill, M. S. Hj. Idris, K. S. Kirollos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2355-2365.
- ⁶⁰ K. Beelitz, G. Höhne, K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 417-419.
- ⁶¹ a) G. Capozzi, S. Menichetti, C. Nativi, A. Rosi, G. Valle, *Tetrahedron* **1992**, 48, 9023-9032. b) G. Capozzi, R. W. Franck, M. Mattioli, S. Menichetti, C. Nativi, G. Valle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6416-6426. c) G. Boccardo, G. Capozzi, M. Giuntini, S. Menichetti, C. Nativi, *Tetrahedron* **1997**, 53, 17383-17395.
- ⁶² P. A. T. W. Porskamp, M. van der Leij, B. H. M. Lammerink, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, 102, 400-404.
- ⁶³ L. Dalgaard, S.-O. Lawesson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1974**, 28, 1077-1090.
- ⁶⁴ S. Weinkötz, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**.
- ⁶⁵ Y. Inoue, H. Tsuneishi, T. Hakushi, A. Tai in *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis, An Experimental Course Book*, (Hrsg.: J. Mattay und A. Griesbeck), VCH, Weinheim, **1994**, S. 207.
- ⁶⁶ a) Photooxygenierung: A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1375-1382. b) Reduktion: L. Horner, W. Jurgeleit, *Liebigs Ann.* **1955**, 591, 138-152.
- ⁶⁷ a) E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 521-533; b) L. Skattebøl, G. A. Abskharoun, T. Greibrokk, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 16, 1367-1370.
- ⁶⁸ L. Skattebøl, S. Solomon, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 306-310.
- ⁶⁹ a) P. D. Gardner, M. Narayana, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3518-3519. b) K. J. Shea, J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3044-3051.
- ⁷⁰ a) L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Synthesis* **1978**, 290. b) L. Brandsma in *Acetylenic Preparative Chemistry*, Elsevier, Amsterdam **1988**, S. 183-184.
- ⁷¹ F. M. Kerton, G. F. Mohmand, A. Tersteeegen, M. Thiel, M. J. Wirth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 177-184.
- ⁷² a) K. A. M. Kremer, P. Helquist, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 231-252. b) R. A. Wohl, *Synthesis* **1974**, 38-39.
- ⁷³ P. G. Gassmann, S. J. Burns, K. B. Pfister, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1449-1457.
- ⁷⁴ P. Sartori, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 376-377.

- ⁷⁵ P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1808-1812.
- ⁷⁶ D. P. Arnold, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1957-1963.
- ⁷⁷ M. Fachini, V. Lucchini, G. Modena, M. Pasi, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3944-3950.
- ⁷⁸ G. W. Kirby, W. M. McGregor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 3175-3181.
- ⁷⁹ N.-Z. Huang, N.V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 169-172.
- ⁸⁰ M. K. Leong, V. S. Mastrykov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 149-160.
- ⁸¹ T. M. Chapman, D. G. Kleid, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 250-252.
- ⁸² J. Haase, A. Krebs, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26a*, 1190-1193.
- ⁸³ E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 519-534.
- ⁸⁴ a) J. H. Robson, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7112-7114. b) P. Bissolino, M. Alpegiani, D. Borghi, E. Perrone, G. Franceschi, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1529-1539. c) Y. Tamura, H. Ikeda, M. Hiroyuki, B. Chisato, M. M. Said, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 3430-3433.
- ⁸⁵ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 101-103.
- ⁸⁶ a) J. Amaudrut, D. J. Pasto, O. Wiest, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6061-6064. b) S. Braverman, in *The Chemistry of Sulfoxides*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, C. J. Stirling), Wiley, Chichester, **1988**, S. 717-758. c) A. Padwa, W. H. Bullock, B. H. Norman, J. Prumattam, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4252-4259.
- ⁸⁷ E. W. Abel, S. M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1094-1097.
- ⁸⁸ D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 691-696.
- ⁸⁹ R. G. Pearson, J. Songstand, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827-1836.
- ⁹⁰ M. K. Leong, V. S. Mastrykov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 149-160.
- ⁹¹ I. Fleming, in *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 149 und S. 164.
- ⁹² a) A. C. Cope, S. W. Fenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1673-1678. b) A. C. Cope, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4596-4599. c) H. Meier, H. Gugel, *Synthesis* **1976**, 338-339. d) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, *Synthesis* **1978**, 536-537.
- ⁹³ T. Yamato, N. Sakaue, M. Komine, Y. Nagano, *J. Chem. Res. Miniprint* **1997**, 1708-1735.
- ⁹⁴ A.-E. Gies, M. Pfeffer, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3650-3654.
- ⁹⁵ A. Dormond, A. E. Bouadili, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 688-689.

- ⁹⁶ M. M. Klenk, C. M. Suter, S. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3846-3850.
- ⁹⁷ J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 917-925.
- ⁹⁸ H. Watanabe, S. Ogo, T. Yamamura, *Chem. Lett.* **1996**, 999-1000.
- ⁹⁹ J. Eames, N. Kuhnert, R. V. H. Jones, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1251-1254.
- ¹⁰⁰ B. F. Bonini, G. Mazzanti, P. Zani, G. Maccagnani, G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 964-965.
- ¹⁰¹ J. Klose, C. B. Reese, Q. Song, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14411-14416.
- ¹⁰² H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelmann, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512 - 7515.
- ¹⁰³ S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, vorläufiges Manuskript.
- ¹⁰⁴ W. Adam, J. Bialas, L. Hadjirapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.
- ¹⁰⁵ H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515-1516.
- ¹⁰⁶ L. Dalgaard, S.-O. Lawesson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1974**, *28*, 1077-1090.
- ¹⁰⁷ a) S. Weinkötz, *Dissertation*, Universität Würzburg **1998**. b) W. Adam, S. Weinkötz, *Chem. Commun.* **1996**, 177-178.
- ¹⁰⁸ a) K. A. M. Kremer, P. Helquist, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 231-252. b) R. A. Wohl, *Synthesis* **1974**, 38-39.
- ¹⁰⁹ F. M. Kerton, G. F. Mohmand, A. Tersteegen, M. Thiel, M. J. Wirth, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 177-184.
- ¹¹⁰ N.-Z. Huang, N. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 169-172.
- ¹¹¹ T. M. Chapman, D. G. Kleid, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 250-252.

ANHANG

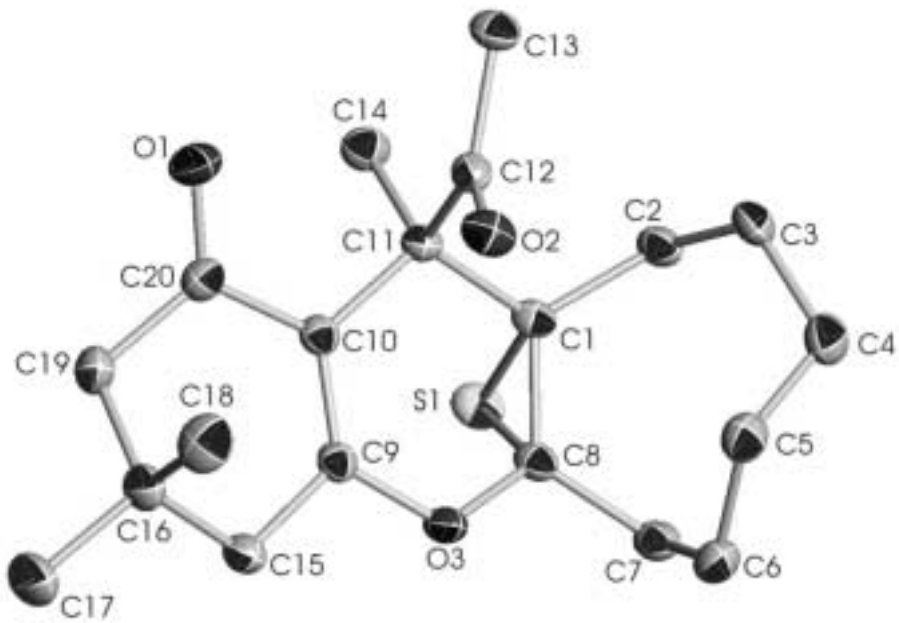
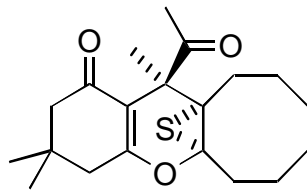
Kristallographische Daten des Episulfids (*R*,R*,R**)-3Dh

Table 1. Crystal data and structure refinement for **3Dh**:

Identification code	3Dh	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₈ O ₃ S	
Formula weight	348.48	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 7.4406(6) Å	α = 90°.
	b = 10.2702(8) Å	β = 92.488(2)°.
	c = 24.6569(19) Å	γ = 90°.
Volume	1882.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.230 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.186 mm ⁻¹	
F(000)	752	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 28.19°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	17903	
Independent reflections	4278 [R(int) = 0.0353]	
Completeness to theta = 28.19°	92.6 %	
Absorption correction	empirical	
Ratio of min./max. transmission	0.787169	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4278 / 0 / 221	
Goodness-of-fit on F ²	1.102	
Final R indices ^{a,b} [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1134	
R indices (all data)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1172	
g ₁ ; g ₂ ^c	0.059400, 0.532600	
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.197 e.Å ⁻³	

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{0.5}$$

$$^c w = [\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P]^{-1}, P = 1/3[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]$$

Crystal data for **3Dh**: The data were collected from shock-cooled crystals on a BRUKER SMART-APEX diffractometer with D8 goniometer (graphite-monochromated Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), equipped with a low-temperature device in omega-scan mode at 193(2) K.¹ The data was integrated with SAINT² and an empirical absorption correction was applied.³ The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)⁴ and refined by full-matrix least-squares methods against F^2 (SHELXL-97).⁵ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms bonded to sp² carbon atoms were assigned ideal positions and refined using a riding model with U_{iso} constrained to 1.2 times the U_{eq} value of the parent atom. All hydrogen atoms bonded to sp³ carbon atoms were assigned ideal positions and refined using a riding model with U_{iso} constrained to 1.5 times the U_{eq} value of the parent atom.

Crystallographic data for the structure reported in this dissertation have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-?. Copies of the data may be obtained free of charge on request from CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (internat.) + 44(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

¹ Stalke, D. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.

² Bruker-AXS Inc., *SAINT-NT*, Madison WI **2000**.

³ Sheldrick, G. M. *SADABS 2.0*, University of Göttingen, **2000**.

⁴ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.

⁵ Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.

Table 2. Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **3Dh**. $U(q)$ is Defined as One Third of the Trace of the Orthogonalized U_{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	914(1)	-1979(1)	3302(1)	26(1)
O(3)	1337(1)	-239(1)	4161(1)	22(1)
O(2)	5756(2)	1031(1)	3770(1)	28(1)
O(1)	3366(2)	2659(1)	2833(1)	35(1)
C(1)	3229(2)	-1323(1)	3463(1)	19(1)
C(10)	2223(2)	1034(1)	3401(1)	20(1)
C(8)	2043(2)	-1394(1)	3938(1)	21(1)
C(11)	3500(2)	17(1)	3179(1)	19(1)
C(12)	5439(2)	547(1)	3326(1)	20(1)
C(9)	1334(2)	884(1)	3863(1)	20(1)
C(15)	227(2)	1912(1)	4130(1)	23(1)
C(20)	2220(2)	2341(2)	3155(1)	25(1)
C(2)	4697(2)	-2363(2)	3400(1)	24(1)
C(7)	2276(2)	-2379(2)	4393(1)	25(1)
C(6)	3548(2)	-1946(2)	4864(1)	28(1)
C(4)	6400(2)	-2578(2)	4355(1)	31(1)
C(16)	671(2)	3310(2)	3947(1)	26(1)
C(14)	3162(2)	-151(2)	2558(1)	26(1)
C(13)	6868(2)	461(2)	2910(1)	27(1)
C(5)	5426(2)	-1544(2)	4694(1)	29(1)
C(3)	6472(2)	-2285(2)	3746(1)	27(1)
C(18)	2489(3)	3753(2)	4206(1)	35(1)
C(17)	-826(3)	4251(2)	4107(1)	41(1)
C(19)	790(2)	3289(2)	3325(1)	28(1)

Table 3. Bond Lengths [\AA] and Angles [$^\circ$] for **3Dh**.

S(1)-C(8)	1.8451(15)
S(1)-C(1)	1.8756(15)
O(3)-C(9)	1.3669(17)
O(3)-C(8)	1.4186(17)
O(2)-C(12)	1.2160(19)
O(1)-C(20)	1.2326(19)
C(1)-C(8)	1.4988(19)
C(1)-C(2)	1.540(2)
C(1)-C(11)	1.560(2)
C(10)-C(9)	1.3508(19)
C(10)-C(20)	1.474(2)
C(10)-C(11)	1.5291(19)
C(8)-C(7)	1.514(2)
C(11)-C(14)	1.552(2)
C(11)-C(12)	1.570(2)
C(12)-C(13)	1.513(2)
C(9)-C(15)	1.507(2)
C(15)-C(16)	1.545(2)
C(20)-C(19)	1.515(2)
C(2)-C(3)	1.543(2)
C(7)-C(6)	1.532(2)
C(6)-C(5)	1.534(2)
C(4)-C(3)	1.535(2)
C(4)-C(5)	1.550(2)
C(16)-C(18)	1.539(2)
C(16)-C(17)	1.540(2)
C(16)-C(19)	1.540(2)
C(8)-S(1)-C(1)	47.50(6)
C(9)-O(3)-C(8)	119.25(11)
C(8)-C(1)-C(2)	119.28(12)
C(8)-C(1)-C(11)	119.01(12)
C(2)-C(1)-C(11)	117.42(12)
C(8)-C(1)-S(1)	65.18(8)
C(2)-C(1)-S(1)	112.22(10)
C(11)-C(1)-S(1)	110.97(10)
C(9)-C(10)-C(20)	117.40(13)
C(9)-C(10)-C(11)	123.93(13)

C(20)-C(10)-C(11)	117.67(12)
O(3)-C(8)-C(1)	120.20(12)
O(3)-C(8)-C(7)	107.64(12)
C(1)-C(8)-C(7)	123.99(13)
O(3)-C(8)-S(1)	116.09(10)
C(1)-C(8)-S(1)	67.32(8)
C(7)-C(8)-S(1)	116.40(11)
C(10)-C(11)-C(14)	110.66(12)
C(10)-C(11)-C(1)	110.36(11)
C(14)-C(11)-C(1)	109.01(12)
C(10)-C(11)-C(12)	105.04(11)
C(14)-C(11)-C(12)	111.97(12)
C(1)-C(11)-C(12)	109.74(11)
O(2)-C(12)-C(13)	121.35(14)
O(2)-C(12)-C(11)	119.35(13)
C(13)-C(12)-C(11)	119.29(13)
C(10)-C(9)-O(3)	124.07(13)
C(10)-C(9)-C(15)	125.76(13)
O(3)-C(9)-C(15)	110.17(12)
C(9)-C(15)-C(16)	113.32(12)
O(1)-C(20)-C(10)	121.16(14)
O(1)-C(20)-C(19)	121.48(14)
C(10)-C(20)-C(19)	117.34(13)
C(1)-C(2)-C(3)	120.11(13)
C(8)-C(7)-C(6)	114.55(13)
C(7)-C(6)-C(5)	114.26(13)
C(3)-C(4)-C(5)	115.47(14)
C(18)-C(16)-C(17)	109.91(15)
C(18)-C(16)-C(19)	109.26(14)
C(17)-C(16)-C(19)	109.72(14)
C(18)-C(16)-C(15)	110.45(13)
C(17)-C(16)-C(15)	110.01(13)
C(19)-C(16)-C(15)	107.46(13)
C(6)-C(5)-C(4)	114.58(14)
C(4)-C(3)-C(2)	117.78(13)
C(20)-C(19)-C(16)	110.88(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms.

Table 4. Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **3Dh**. The Anisotropic Displacement Factor Exponent Takes the Form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}].$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	20(1)	27(1)	32(1)	-5(1)	1(1)	-6(1)
O(3)	24(1)	19(1)	24(1)	1(1)	10(1)	1(1)
O(2)	23(1)	34(1)	27(1)	-7(1)	1(1)	-3(1)
O(1)	42(1)	31(1)	35(1)	9(1)	17(1)	3(1)
C(1)	16(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(10)	17(1)	22(1)	21(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(8)	18(1)	19(1)	25(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(11)	18(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(12)	19(1)	19(1)	24(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	16(1)	20(1)	23(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(15)	22(1)	23(1)	25(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(20)	26(1)	26(1)	21(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(2)	25(1)	21(1)	26(1)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(7)	25(1)	20(1)	31(1)	2(1)	9(1)	-2(1)
C(6)	33(1)	28(1)	24(1)	5(1)	5(1)	3(1)
C(4)	24(1)	33(1)	34(1)	5(1)	-1(1)	4(1)
C(16)	29(1)	20(1)	30(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C(14)	25(1)	32(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
C(13)	22(1)	30(1)	30(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(5)	30(1)	29(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	22(1)	28(1)	33(1)	2(1)	6(1)	7(1)
C(18)	43(1)	23(1)	40(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(17)	46(1)	29(1)	49(1)	3(1)	16(1)	14(1)
C(19)	31(1)	25(1)	29(1)	6(1)	3(1)	7(1)

Table 5. Torsion Angles [°] for **3Dh**.

C(8)-S(1)-C(1)-C(2)	113.16(13)
C(8)-S(1)-C(1)-C(11)	-113.27(13)
C(9)-O(3)-C(8)-C(1)	17.3(2)
C(9)-O(3)-C(8)-C(7)	167.11(12)
C(9)-O(3)-C(8)-S(1)	-60.42(15)
C(2)-C(1)-C(8)-O(3)	149.44(13)
C(11)-C(1)-C(8)-O(3)	-6.7(2)
S(1)-C(1)-C(8)-O(3)	-107.96(13)
C(2)-C(1)-C(8)-C(7)	4.8(2)
C(11)-C(1)-C(8)-C(7)	-151.37(14)
S(1)-C(1)-C(8)-C(7)	107.42(14)
C(2)-C(1)-C(8)-S(1)	-102.61(13)
C(11)-C(1)-C(8)-S(1)	101.21(12)
C(1)-S(1)-C(8)-O(3)	113.73(13)
C(1)-S(1)-C(8)-C(7)	-117.97(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(14)	136.06(15)
C(20)-C(10)-C(11)-C(14)	-55.65(17)
C(9)-C(10)-C(11)-C(1)	15.3(2)
C(20)-C(10)-C(11)-C(1)	-176.40(12)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-102.91(16)
C(20)-C(10)-C(11)-C(12)	65.38(16)
C(8)-C(1)-C(11)-C(10)	-8.39(18)
C(2)-C(1)-C(11)-C(10)	-165.00(12)
S(1)-C(1)-C(11)-C(10)	64.07(13)
C(8)-C(1)-C(11)-C(14)	-130.12(14)
C(2)-C(1)-C(11)-C(14)	73.26(16)
S(1)-C(1)-C(11)-C(14)	-57.66(13)
C(8)-C(1)-C(11)-C(12)	106.91(14)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	-49.70(16)
S(1)-C(1)-C(11)-C(12)	179.37(9)
C(10)-C(11)-C(12)-O(2)	41.61(17)
C(14)-C(11)-C(12)-O(2)	161.77(14)
C(1)-C(11)-C(12)-O(2)	-77.03(16)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-137.59(13)
C(14)-C(11)-C(12)-C(13)	-17.43(18)
C(1)-C(11)-C(12)-C(13)	103.77(14)
C(20)-C(10)-C(9)-O(3)	-174.57(13)
C(11)-C(10)-C(9)-O(3)	-6.3(2)

C(20)-C(10)-C(9)-C(15)	4.5(2)
C(11)-C(10)-C(9)-C(15)	172.85(14)
C(8)-O(3)-C(9)-C(10)	-11.3(2)
C(8)-O(3)-C(9)-C(15)	169.48(12)
C(10)-C(9)-C(15)-C(16)	-19.5(2)
O(3)-C(9)-C(15)-C(16)	159.73(13)
C(9)-C(10)-C(20)-O(1)	159.56(16)
C(11)-C(10)-C(20)-O(1)	-9.5(2)
C(9)-C(10)-C(20)-C(19)	-18.6(2)
C(11)-C(10)-C(20)-C(19)	172.34(13)
C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-78.05(18)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	78.50(17)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-151.15(12)
O(3)-C(8)-C(7)-C(6)	-59.77(16)
C(1)-C(8)-C(7)-C(6)	88.56(17)
S(1)-C(8)-C(7)-C(6)	167.92(11)
C(8)-C(7)-C(6)-C(5)	-54.92(19)
C(9)-C(15)-C(16)-C(18)	-74.00(17)
C(9)-C(15)-C(16)-C(17)	164.50(15)
C(9)-C(15)-C(16)-C(19)	45.10(18)
C(7)-C(6)-C(5)-C(4)	-53.74(19)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	104.97(17)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-69.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	70.81(19)
O(1)-C(20)-C(19)-C(16)	-130.88(17)
C(10)-C(20)-C(19)-C(16)	47.3(2)
C(18)-C(16)-C(19)-C(20)	61.03(17)
C(17)-C(16)-C(19)-C(20)	-178.42(14)
C(15)-C(16)-C(19)-C(20)	-58.83(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Bettina Fröhling
 Geburtsdatum/-ort: 13.12.1970 in Würzburg
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: ledig

09/77 – 07/83 Grund- und Hauptschule Rimpar
 09/83 – 07/87 Städt. Schönborn-Realschule Würzburg
 07/87 Mittlere Reife mit der Note 1.1
 09/90 – 07/92 Franz-Oberthür-Schule Würzburg (Berufsoberschule Technik)
 07/92 Allgemeine Hochschulreife mit der Note 1.4

BERUFSAUSBILDUNG

09/87 – 07/90 Ausbildung zur Lacklaborantin bei der Firma Jordan Lacke GmbH & Co. KG, Würzburg
 07/90 Abschlußprüfung vor der IHK als Lacklaborantin, Gesamtnote sehr gut

HOCHSCHULAUSBILDUNG

11/92 Beginn des Studiums der Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
 05/95 Vordiplomprüfung Chemie, Gesamtnote 2.2
 07/97 Mündliche Diplomprüfung Chemie
 08/97 – 03/98 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, unter der Leitung von Prof. Dr. Waldemar Adam mit dem Thema:
"Thermischer und photochemischer Schwefeltransfer von Sulfinen auf cis-/trans-Cycloocten und Cyclooctin"
 03/98 Diplom Chemie mit der Gesamtnote 1.25
 Seit 05/98 Dissertation am Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, unter der Leitung von Prof. Dr. Waldemar Adam mit dem Thema
"Reaktionen elektrophiler und nucleophiler Schwefeldonoren mit cyclischen Alkenen und Alkinen"
 03/02 Voraussichtlicher Abschluß der Promotion

BERUFSERFAHRUNG

Seit 05/1998 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation "Reaktionen elektrophiler und nucleophiler Schwefeldonoren mit cyclischen Alkenen und Alkinen" selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

(Bettina Fröhling)