



UNIVERSITÄT PADERBORN
Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie

**Untersuchung neuer Umlagerungs-,
Spaltungs- und Homologisierungsreaktionen
von 1,3-Dithianen und
1,3-Dithianmonosulfoxiden**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Stephan Cludius-Brandt

aus Einbeck

Paderborn 2010

Eingereicht am:

10.06.2010

Mündliche Prüfung am:

16.07.2010

Referent:

Prof. Dr. K. Krohn

Korreferent:

PD Dr. K. Khanbabaee

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2007 bis Juni 2010 im Fach Organische Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Krohn für die interessante Themenstellung, die Freiheiten bei der Bearbeitung und die ständige Diskussionsbereitschaft, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Nicht hoch genug einzuschätzen ist sein aufopferungsvoller Einsatz und seine ungebrochene Kampfkraft, die ich bewundere.

Herrn PD Dr. K. Khanbabaee danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. G. Fels möchte ich für seine Unterstützung in schwierigen Situationen danken.

Herrn PD Dr. H. Egold und Frau K. Stolte danke ich für die Messung der NMR-Spektren und ihre Hilfe bei der Betreuung des 200 MHz NMR-Gerätes.

Frau M. Zukowski und Herrn Dr. H. Weber danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau M. Busse und Frau C. Gloger sei Dank für die Messung der Elementaranalysen.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. I. R. Green, Herrn Prof. Dr. S. F. Kouam, Herrn Prof. M. Shafi, Herrn Prof. Dr. W. Zhang, Herrn Dr. I. Ahmed, Herrn Dr. M. Al Sahli, Herrn Dr. A. Aslan, Herrn Dr. H. Hussain, Frau Dr. H. T. Tran-Thien, Herrn Dipl. Chem. C. Karakus und Herrn Dipl. Chem. A. Arcamone für die hervorragende Zusammenarbeit, die Gespräche und die Unterstützung während der Zeit meiner Promotion.

Bei meinen Freunden bedanke ich mich für die vielen fröhlichen und unbeschwerten Stunden abseits der Chemie.

Ein besonderer Dank an meine Eltern und Nora für ihren Glauben an mich und ihre bedingungslose Unterstützung in jeglicher Situation.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

*„Solange besser möglich ist, ist gut nicht genug.“
- Dettmar Cramer -*

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Reaktionen von 1,3-Dithianverbindungen untersucht. Aufbauend auf einer in der Masterarbeit entwickelten Methode zur sauren Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden zu den entsprechenden Carbonylverbindungen wurden komplexere und praxisnähere Substrate, die α -Hydroxy-1,3-Dithiane, den Spaltungsbedingungen unterworfen. Neben den Untersuchungen zur Rückgewinnung der Carbonylfunktion wurden auch die Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen unter den entwickelten sauren Spaltungsbedingungen untersucht und die Möglichkeit einer Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden zu Carbonsäuren über die Zwischenstufe der Keten-S,S-acetalsulfoxide erforscht. Ein kleinerer Teil der Arbeit beschäftigte sich des Weiteren mit der Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen aus Pflanzen und endophytischen Pilzen.

Die Umlagerungsreaktion resultierten bisweilen in überraschenden Ergebnissen. Sekundäre aromatische oder aliphatische Alkohole lieferten die α -Thioketone **30** - **32**, während verwandte tertiäre Alkohole Eliminierungen zu Ketendithioacetalen **4** und **7** eingingen oder auch offenkettige Vinylsulfide **34** und **35** bildeten. Allylische α -Hydroxy-dithiane bildeten in einer Homologisierungsreaktion die Thioester **8** und **9** und zwei tertiäre Alkohole durchliefen eine Deoxygenierung zu den Dithianen **39** und **40**.

Mit der in der Masterarbeit erarbeiteten Spaltungsmethode ist es gelungen α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide, die eine tertiäre Alkoholfunktion besitzen, in meist guten Ausbeuten in die jeweiligen α -Hydroxyaldehyde zu überführen (**65**, **66** und **68**). Bei zwei weiteren tertiären Alkoholen kann von der vorläufigen Bildung der Aldehyde ausgegangen werden, die allerdings anschließend typische Folgereaktionen zum Hydroxy-Aceton-Derivat **63** und dem Aldehyd-Hydrat **67** eingingen. In beiden Fällen wurde das erhaltene Produkt aber in guten Ausbeuten gebildet. Die Methode versagt bei der Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden mit sekundären Alkoholen in α -Position, hier wurden überraschenderweise die Umlagerungsprodukte **30** - **32** erhalten, was auf eine zunächst abgelaufene Deoxygenierung des Sulfoxids zurückgeführt wurde.

Aldehyde und Ketone konnten durch Reaktion mit 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid, über die Zwischenstufe der Ketenacetalsulfoxide, in die homologen Carbonsäuren überführt werden. Eine modifizierte Peterson-Olefinierung diente zur Synthese der Ketendithioacetalsulfoxide, die dann in guten bis sehr guten Ausbeuten in saurem Acetonitril zu den gewünschten Carbonsäuren gespalten werden konnten (**52** - **61**). Bei der Überführung in die Carbonsäuren konnte auf Grund der ausreichenden Reinheit der Produkte generell auf einen zusätzlichen Reinigungsschritt (Säulenchromatographie o. ä.) verzichtet werden.

Die Untersuchungen der Pflanze *Zanthoxylum rhetsa* und des Pilzes 8908 (*Aureobasidium* sp.) ergaben, neben den bekannten biologisch aktiven Substanzen 6-Acetyldihydrochelerythrin, 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin, Arnottianamid, Skimmianin, Indol-3-carbonsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure und *p*-Hydroxymandelsäure, auch die bisher unbekannte Substanz 5,12-Dihydro-12-oxoindolo[2,1-b]quinazolin-6-carbonsäure.

Abstract

Within the scope of the present thesis miscellaneous reactions of 1,3-dithiane-derivatives were investigated. During the master's thesis a methodology for the hydrolysis of 1,3-dithianes to their parent carbonyl compounds via their corresponding monosulfoxides in acidic acetonitrile was developed. In continuation of this work, we initiated an investigation of the acid catalyzed cleavage of α -hydroxy-1,3-dithianes, which are important substrates in organic synthesis. In addition, rearrangement reactions of α -hydroxy-1,3-dithianes under acidic conditions and a possible one-carbon-homologation reaction of aldehydes to carboxylic acids via ketene dithioacetal sulfoxides as intermediates was studied. A smaller part of this thesis dealt with the isolation and structure elucidation of natural products from plants and endophytic fungi.

The investigated rearrangement reactions gave in some cases surprising results. Secondary benzylic or aliphatic α -hydroxydithianes rearrange to α -thioketones **30** - **32** when treated with acid. Related tertiary alcohols eliminated to the corresponding ketene dithioacetals (**4** and **7**) and in some cases gave the open-chained vinyl sulfides (**34** and **35**). Allylic α -hydroxydithianes formed the thioesters and two tertiary alcohols (**10** and **11**) underwent deoxygenation to the respective dithianes **39** and **40**.

With the developed cleavage methodology, α -hydroxy-1,3-dithianes with a tertiary hydroxy group gave the desired α -hydroxyaldehydes in good yields (**65**, **66** and **68**). The cleavage of two other tertiary alcohols resulted in the formation of hydroxy acetone derivative **63** and aldehyde hydrate **67**, which suggested the initial formation of the corresponding α -hydroxyaldehydes. The method failed in cleaving secondary alcohols. Surprisingly, the rearrangement products **30** - **32** were obtained, which could be arisen from a deoxygenation of the sulfoxide unit and subsequent rearrangement reaction.

Aldehydes and ketones were converted into the corresponding homologous carboxylic acids in two steps by treatment with 2-(trimethylsilyl)-1,3-dithiane-1-oxide. A modified Peterson olefination of the carbonyl compounds gave the ketene dithioacetal sulfoxides

that were readily cleaved in acidic acetonitrile to give the required carboxylic acids **52** - **61**. Notably, no further purification step (e. g. column chromatography) is necessary during the work up procedure of the carboxylic acids.

The investigations of the plant *Zanthoxylum rhetsa* and the fungus 8908 (*Aureobasidium* sp.) resulted in addition to the structure elucidation of the known bioactive compounds 6-acetyldihydrochelerythrine, 1-methoxy-7,8-dehydrorutaecarpine, Arnottianamide, Skimmianine, indole-3-carboxylic acid, *p*-hydroxy benzoic acid and *p*-hydroxy mandelic acid in the discovery of the new compound 5,12-dihydro-12-oxoindolo[2,1-b]quinazoline-6-carboxylic acid.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 1,3-Dithian-1-oxid-Derivate als chirale Auxiliare	3
2.2 Aldehyd- und Keton-Homologisierungsreaktionen mit Hilfe von Keten-S,S-acetalen	11
3 Zielsetzung und Motivation	17
3.1 Reaktionen von 1,3-Dithian-Derivaten	17
3.2 Naturstoffe	19
4 Durchführung und Diskussion	21
4.1 Synthese der Substrate	21
4.2 Umlagerungsreaktionen	35
4.3 Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden	47
4.4 Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden und Ketonen	56
4.5 Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen	61
5 Zusammenfassung und Ausblick	69
6 Experimenteller Teil	73
6.1 Allgemeines	73
6.2 Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithiane	75

6.3	Synthese von 1,3-Dithian-1-oxid und 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid .	92
6.4	Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide	94
6.5	Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen	108
6.6	Synthese der Keten-S,S-acetalsulfoxide	120
6.7	Spaltung der Keten-S,S-acetalsulfoxide	129
6.8	Spaltung der α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide	138
6.9	Naturstoffe	147
	Literaturverzeichnis	155

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schreibweisen für Sulfoxide	4
2.2	Struktur von 1,3-Dithian-1-oxiden	4
2.3	Synthese von racemischen 2-Acyl-DiTOX-Derivaten	5
2.4	Enolalkylierung von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten	6
2.5	Grignard-Addition an 2-Acyl-DiTOX-Derivate	8
2.6	Diastereoselektive Ketonreduktion und Cycloaddition von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten	9
2.7	Enantioselektive Synthesen mit 2-Acyl-DiTOX-Derivaten	10
2.8	Synthese von Keten-S,S-acetalen durch eine Peterson-Olefinierung	11
2.9	Synthese von Keten-S,S-acetalen durch eine Wittig-Reaktion	12
2.10	Synthese von Keten-S,S-acetalsulfoxiden	13
2.11	Hydrolyse von Keten-S,S-acetalen	14
2.12	Hydrolyse von Keten-S,S-acetalsulfoxiden	15
3.1	Geplante Homologisierungsreaktion	19
4.1	Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithiane	22
4.2	Synthese der Monosulfoxide	26
4.3	Beobachtete Homologisierung von Substrat 26	29
4.4	Reaktionsschema zur Synthese der Keten-S,S-acetal-1-oxide	30
4.5	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydroxydithian-1-oxid 17	34
4.6	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ketenacetalsulfoxid 42	34
4.7	Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-Dithianen	35
4.8	Umlagerungsreaktionen von 1,3-Dithianen und 1,3-Dithiolanen	36
4.9	Ringerweiterungen um mehr als ein Kohlenstoffatom	37
4.10	Mechanismus der Bildung von 30 - 32 , Variante A	41
4.11	Mechanismus der Bildung von 30 - 32 , Variante B	42
4.12	Mechanismus der Bildung von 30 - 32 , Variante C	42
4.13	Denkbare Thioesterbildung aus Ketenacetalen	43

4.14	Umlagerung von α -Hydroxythioacetalen zu Vinylsulfiden	44
4.15	Denkbare Dimerstruktur von 34 und 35	45
4.16	Thioesterbildung aus α -Hydroxydithianen	45
4.17	Saure Spaltung von α -Hydroxydithian-1-oxiden zu α -Hydroxy-aldehyden	50
4.18	Resultat der sauren Spaltung von 20	51
4.19	Deoxygenierung von Sulfoxiden mit HCl	52
4.20	Bildung des Dimers bei der sauren Spaltung von 20	52
4.21	Reaktionsmöglichkeiten von α -Hydroxyaldehyden	53
4.22	Saure Spaltung von α -Hydroxy-dithian-1-oxid 26	54
4.23	Spaltungsmechanismus von Keten-S,S-acetal-1-oxiden	59
4.24	Struktur von Naturstoff ZX-1 und seinem Reduktionsprodukt ZXR	62
4.25	Struktur von Naturstoff ZY-1	62
4.26	Struktur von Naturstoff ZQ-1	63
4.27	Struktur von Naturstoff ZO	64
4.28	Struktur von Naturstoff ZW	65
4.29	Struktur von Naturstoff 8908-1	66
4.30	Struktur von Naturstoff 8908-2	66
4.31	Struktur von Naturstoff 8908-3	67
5.1	Mögliche Anwendung von chiralen Ketenacetalsulfoxiden	71

Tabellenverzeichnis

4.1	Synthetisierte α -Hydroxy-1,3-dithiane	22
4.2	Synthetisierte Monosulfoxide	26
4.3	Synthetisierte Keten-S,S-acetal-1-oxide	30
4.4	Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen	38
4.5	Saure Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden	47
4.6	Saure Spaltung der Keten-S,S-acetal-1-oxide mit 6 N HCl in Acetonitril	56

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit sollen verschiedene Aspekte der Chemie von Dithianverbindungen untersucht werden. In vorhergehenden Arbeiten wurde von uns eine milde und ökonomische Spaltungsmethode für 1,3-Dithiane über die Zwischenstufe ihrer Monosulfoxide entwickelt.^[1] Dieses Verfahren soll nun auf komplexere und praxisnähere Substrate, die α -Hydroxy-1,3-dithiane, erweitert und an ihnen getestet werden. Neben den Versuchen zur Entschützung der Carbonylfunktion sollen die α -Hydroxy-1,3-dithiane hinsichtlich ihrer Umlagerungsreaktionen, die sie bekanntermaßen unter sauren Bedingungen eingehen,^[2-7] getestet werden. Dithioacetale, genauer Ketendithioacetale, bieten die Möglichkeit, eine Kohlenstoffkette (von z. B. einem Aldehyd oder Keton) genau um ein Kohlenstoffatom zu verlängern, also das nächst höhere Homologe zu bilden.^[8,9] Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Homologisierungsmethode für Aldehyde und Ketone entwickelt werden, die sie über die Zwischenstufe der Ketendithioacetal-sulfoxide in die homologen Carbonsäuren überführt. Abseits der Untersuchungen zu den Dithianverbindungen sollen auch Arbeiten auf dem Gebiet der Naturstoffisolierung durchgeführt werden.

In Kapitel 2 werden einige wichtige theoretische Aspekte der Themengebiete näher beleuchtet. Im Speziellen wird die Anwendung von 1,3-Dithian-1-oxid-Derivaten in der synthetischen Chemie beschrieben sowie kurz auf bekannte Homologisierungsmethoden mit Hilfe von Keten-S,S-acetalen eingegangen. 1,3-Dithian-1-oxid-Verbindungen können mit ihrer Sulfoxidgruppe die Übergangszustände von verschiedenen chemischen Reaktionen beeinflussen und somit das stereochemische Ergebnis der Reaktion steuern.^[10] Abschnitt 2.1 stellt einige diastereo- und enantioselektive Reaktionen vor, die mit 1,3-Dithianmonooxiden gesteuert werden können. Synthesen von Ketenacetalen und Beispielreaktionen für ihre Verwendung in Homologisierungen von Aldehyden und Ketonen werden in Abschnitt 2.2 behandelt.

Kapitel 3 erläutert die Zielsetzung und Motivation der Untersuchungen und Kapitel 4 stellt die durchgeführten Arbeiten und die erhaltenen Ergebnisse vor. Es wird ausführlich

auf die Substratsynthese eingegangen (Abschnitt 4.1) und die erzielten Resultate werden detailliert dargestellt und kritisch diskutiert. Abschnitt 6.9 beschreibt die Isolierung und Strukturaufklärung der Naturstoffe. Zum Abschluss gibt Kapitel 5 eine Zusammenfassung sowie eine kritische Bewertung und Einordnung der Ergebnisse.

Alle durchgeführten Experimente werden in Kapitel 6 detailliert beschrieben und die hergestellten Verbindungen anhand ihrer spektroskopischen und physikalischen Daten charakterisiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 1,3-Dithian-1-oxid-Derivate als chirale Auxiliare

In den 1990er Jahren des letzten Jahrhunderts konnten 1,3-Dithian-1-oxid-Derivate (DiTOX-Derivate) als chirale Auxiliare und Bausteine in der organischen Synthese etabliert werden.^[10] Die leichte Zugänglichkeit, insbesondere von in 2-Position substituierten DiTOX-Derivaten, die Möglichkeit beide Sulfoxid-Enantiomere enantiomerenrein herzustellen^[11–13] sowie die Vielzahl der existierenden Entschützungsverfahren zur Freisetzung der Carbonylgruppe^[14–16] machen DiTOX-Derivate zu sehr gut geeigneten chiralen Auxiliaren. Das vorliegende Kapitel gibt eine Einführung in die Verwendung und Funktionsweise dieser Verbindungen.

2.1.1 Struktur und Schreibweisen von 1,3-Dithian-1-oxiden

Die Literatur verwendet unterschiedliche Schreibweisen für die S-O-Bindung in Sulfoxiden, wie in Abb. 2.1 dargestellt (gilt in gleicher Weise für cyclische Sulfoxide). In der am weitesten verbreiteten Schreibweise, die auch in den gängigen Lehrbüchern verwendet wird, ist die S-O-Bindung als Doppelbindung dargestellt (**I**).^[17,18] Variante **II** zeigt eine andere Schreibweise, in der durch den Pfeil eine semipolare oder auch koordinative Bindung symbolisiert wird. Der Schwefel stellt hierbei formal das bindende Elektronenpaar dem elektronegativeren Sauerstoff zur Verfügung, daher zeigt der Pfeil vom Schwefel in Richtung des Sauerstoffs. Darstellung **III** zeigt, was **II** bedeutet, der Schwefel hat formal ein Elektronenpaar an den Sauerstoff abgegeben. Dadurch erhält er eine positive, der Sauerstoff dagegen eine negative Ladung. Sind die beiden Reste R und R' verschieden, ist das Sulfoxid chiral. Das (nicht eingezeichnete) freie Elektronenpaar des Schwefels kann als vierter Substituent gewertet werden, womit in Sulfoxiden also (im Fall $R \neq R'$) ein asymmetrisches Schwefelatom vorhanden ist. Durch die Abstoßung zwischen diesem freien Elektronenpaar und den Bindungselektronen ist das Sulfoxid nicht (wie Struktur **I** vermuten lässt) planar, sondern vielmehr pyramidal gebaut, wodurch

sich die Chiralität von unsymmetrisch substituierten Sulfoxiden erklärt.

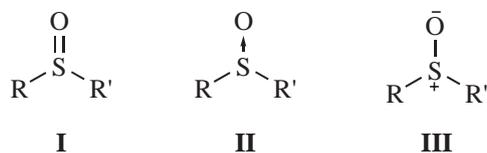


Abbildung 2.1: Schreibweisen für Sulfoxide

Der Sechsring mit den beiden Schwefelatomen liegt, wie in den Derivaten des Dithians, auch in den entsprechenden Monosulfoxiden (**1**, Abbildung 2.2) (2-substituiert oder 2,2-disubstituiert) bevorzugt in der Sesselkonformation vor.^[19] Bei den Monosulfoxiden muss dabei zwischen einer äquatorialen (Struktur **1a**) und einer axialen (Struktur **1b**) Modifikation unterschieden werden, die im Gleichgewicht vorliegen (siehe Abbildung 2.2). COOK und TONGE zeigten, dass die äquatoriale Modifikation die bevorzugte bei den 1,3-Dithian-1-oxiden ist.^[20] Wenn die Sulfoxide in der Sesselkonformation gezeichnet sind, wird Schreibweise **III** aus Abbildung 2.1 für die Darstellung des Sulfoxids verwendet. Auf diese Weise können die äquatoriale und axiale Position deutlicher dargestellt werden.

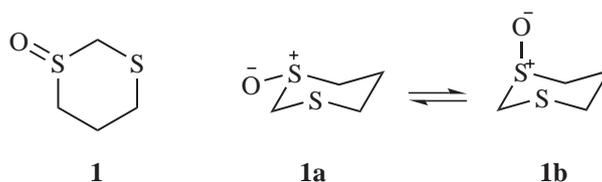


Abbildung 2.2: Struktur von 1,3-Dithian-1-oxiden^[20]

2.1.2 Diastereoselektive Methoden

Die am besten bezüglich ihrer Eignung für die stereochemische Kontrolle organischer Reaktionen untersuchten 1,3-Dithian-1-oxid-Derivate sind die 2-Acyl-1,3-dithian-1-oxide.^[10] Die grundlegende Überlegung der Stereokontrolle mit Hilfe von DiTOX-Derivaten ist die Involvierung der Sulfoxid-Einheit in den Übergangszustand von Reaktionen (beispielsweise durch Chelatisierung mit einem Metall-Gegenion), wodurch das stereochemische Ergebnis gesteuert werden kann. Die Herstellung von racemischen

2-Acyl-2-alkyl-1,3-dithian-1-oxiden ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Durch Reaktion von in 2-Position substituierten 1,3-Dithianen mit *n*-Butyllithium und anschließende Addition des entstandenen Anions an Aldehyde bilden sich α -Hydroxy-1,3-dithiane. Diese können dann nach der Methode von SWERN^[21] zu den 2-Acyl-1,3-dithian-Derivaten oxidiert werden. Die Oxidation zu den racemischen Sulfoxiden ((\pm)-*syn* und (\pm)-*anti*) kann durch Reaktion mit Natriummetaperiodat erreicht werden. Die *syn*- und *anti*-Diastereomere können durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden.^[22]

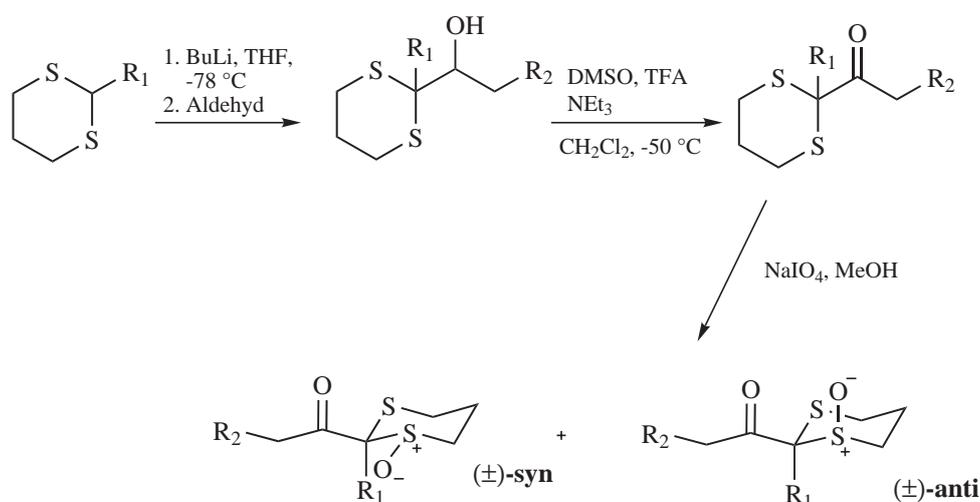


Abbildung 2.3: Synthese von racemischen 2-Acyl-DiTOX-Derivaten^[22]

Im Folgenden sollen einige Anwendungen vorgestellt und die Bildung der jeweils bevorzugten Produkte erläutert werden. Zunächst werden einige diastereoselektive Methoden (Einsatz von racemischen 2-Acyl-2-alkyl-1,3-dithian-1-oxid-Systemen) gezeigt, um im Anschluss auch auf enantioselektive Reaktionen (Einsatz von enantiomerenreinen 2-Acyl-1,3-dithian-1-oxiden) einzugehen.

2.1.2.1 Stereoselektive Enolat-Alkylierung

Bei der Alkylierung von Enolaten von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten wird die Stereoselektivität durch den DiTOX-Rest signifikant beeinflusst.^[22,23] Bei Verwendung von nicht-nukleophilen Basen wie Lithiumhexamethyldisilazid (LHMDS) in THF zur Bildung der Enolate wird die Übergangszustandsgeometrie durch Chelatisierung der Sulfoxidgruppe mit dem Metall-Gegenion beeinflusst. Die Untersuchungen wurden an *syn*- und *anti*-2-Buturyl-2-alkyl-1,3-dithian-1-oxiden durchgeführt; die Resultate sind in

Abbildung 2.4 dargestellt. Für die *syn*-Substrate werden die höchsten Diastereoselektivitäten erreicht, wenn der Rest R eine Methylgruppe ist (Diastereomerenverhältnis: 25 : 1), während für *anti*-Substrate ein Ethylsubstituent die besten Ergebnisse liefert (alleinige Bildung des Diastereomers **d**).

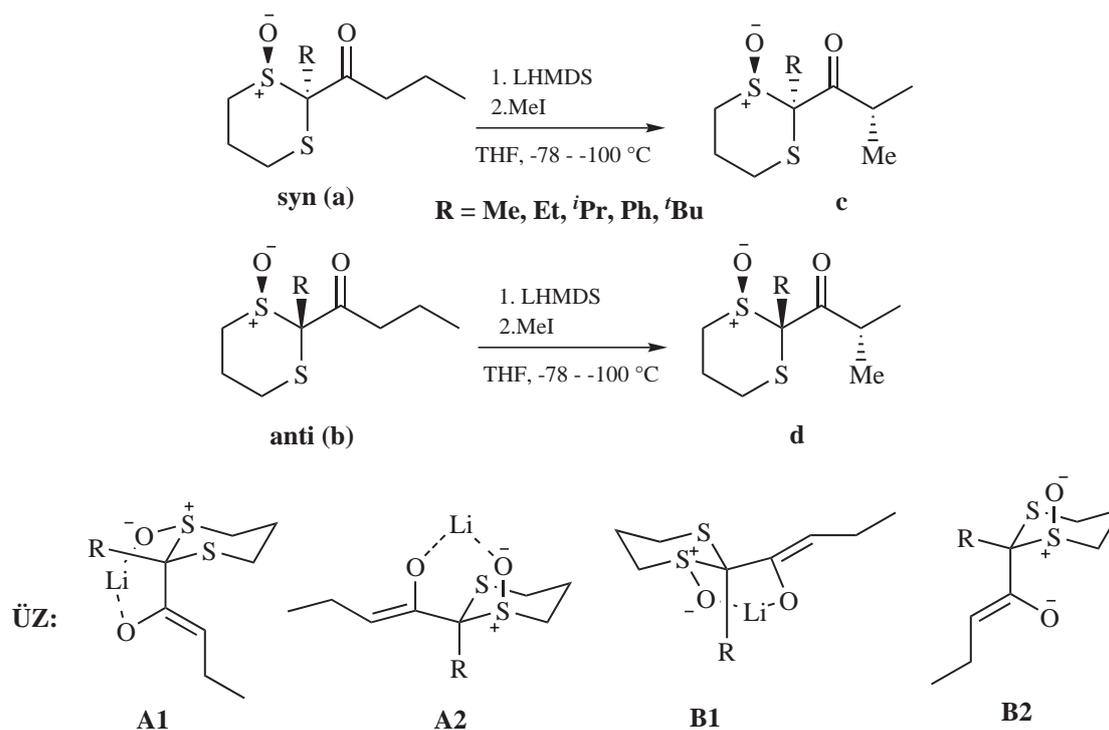


Abbildung 2.4: Enolalkylierung von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten^[22,23]

Eine Erklärung für die auftretende Diastereoselektivität liefert ein Blick auf den Übergangszustand der Reaktion. Bei der Reaktion des *syn*-Substrates mit der Sulfoxidgruppe in äquatorialer Position (ÜZ **A1**) ist eine Seite des Enolats durch den großen Dithian-1-oxid-Rest abgedeckt. Die Stereoselektivität hängt dann von der Größe des Substituenten R ab, sie ist demnach bei kleinen Substituenten am höchsten. In *syn*-Substraten mit der Sulfoxidgruppe in axialer Position (ÜZ **A2**), was bei sehr kleinen axialen Substituenten in 2-Position (beispielsweise Wasserstoff) auftreten könnte, kann keine hohe Stereoselektivität erwartet werden, da das Enolat von keiner Seite abgeschirmt wird. Die Stereoselektivität bei den *anti*-Substraten mit äquatorialem Sulfoxid hängt, anders als bei den *syn*-Vertretern, nur vom Substituenten in 2-Position ab, da der sterisch anspruchsvolle DiTOX-Ring sich weit entfernt vom Reaktionszentrum befindet (ÜZ **B1**). Die Diastereoselektivität steigt daher bei größeren Substituenten in 2-Position.

Übergangszustand **B2** zeigt ein *anti*-Substrat mit dem Sulfoxid in axialer Position, eine mögliche Anordnung für sehr große 2-Alkyl-Substituenten. Eine Chelatisierung ist für diesen Fall nicht möglich und somit ist auch keine hohe Stereoselektivität zu erwarten. Ebenfalls gute Ergebnisse liefert diese Methode für die Iminoalkylierung in asymmetrischen Mannich-Reaktionen^[24] und die stereoselektive Enolat-Halogenierung.^[25] Die beobachteten Diastereoselektivitäten können mit Hilfe der in Abbildung 2.4 Übergangszustände erklärt werden.

2.1.2.2 Diastereoselektive Addition von Grignard-Reagenzien an Ketone

Die Sulfoxid-Funktion in der DiTOX-Einheit beeinflusst die Richtung des Angriffs eines Grignard-Reagenzes auf eine der Dithian-1-oxid-Funktion benachbarte Carbonylgruppe.^[26] In Abbildung 2.5 sind die Reaktionen von *syn*- und *anti*-2-Propionyl-2-methyl-1,3-dithian-1-oxid (**a** und **b**) mit Methylmagnesiumiodid gezeigt. Die jeweils als Hauptprodukte entstehenden diastereomeren Alkohole (**c** und **d**) sind ebenfalls abgebildet. Die besten Ergebnisse wurden für beide eingesetzten Substrate bei einer Temperatur von -78 °C und unter Verwendung von THF als Lösungsmittel erzielt. So konnte für das *syn*-Substrat **a** sogar die exklusive Bildung von **c** beobachtet werden, während für das *anti*-Substrat ein Verhältnis der Diastereomere von 15 : 1 ermittelt wurde. Die neben den Reaktionen abgebildeten Übergangszustände erklären den diastereoselektiven Verlauf. Für das *syn*-Substrat wird die Annäherung des organometallischen Nucleophils durch den großen sterischen Anspruch des DiTOX-Ringes kontrolliert und der Angriff auf das prochirale Keton erfolgt von der weniger gehinderten Seite. Obwohl im Übergangszustand des *anti*-Substrates nur die Methylgruppe in 2-Position einen sterischen Einfluss auf die Angriffsrichtung des Nucleophils hat, werden auch hier gute Diastereoselektivitäten erzielt.

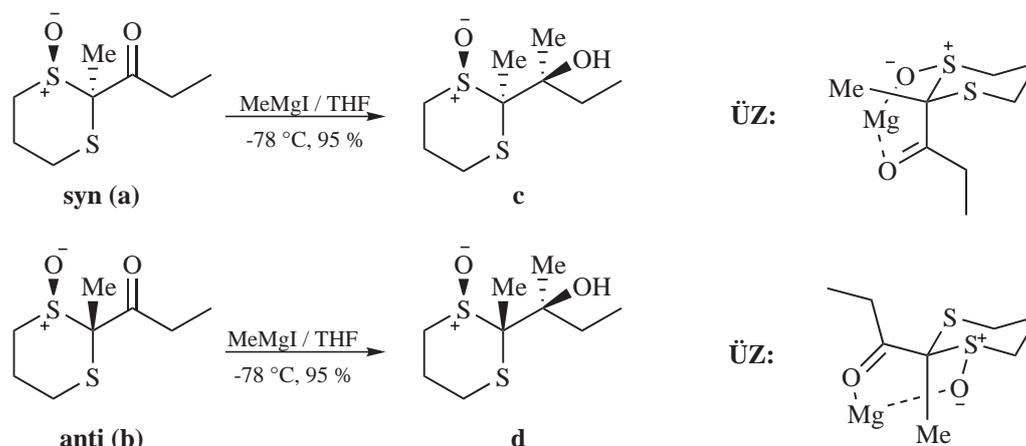


Abbildung 2.5: Grignard-Addition an 2-Acyl-DiTOX-Derivate^[26]

2.1.2.3 Weitere Methoden

Die Reduktion von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten zu den jeweiligen sekundären Alkoholen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) in THF läuft hochgradig diastereoselektiv ab.^[27] Abbildung 2.6 zeigt die Reaktionen von *syn*- und *anti*-2-Acyl-DiTOX-Derivaten mit DIBAL und das jeweils entstehende Hauptprodukt. Die angenommenen Übergangszustände sind rechts von den Reaktionen abgebildet. Der Sulfoxid-Sauerstoff koordiniert an das Aluminiumatom des DIBALs und die Reduktion erfolgt dann durch eine intramolekulare Hydridübertragung. Abbildung 2.6 zeigt zusätzlich die Cycloaddition von *syn*-2-Formyl-2-methyl-1,3-dithian-1-oxid mit dem Danishefsky-Dien (E-1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien), die in Anwesenheit von Magnesiumbromid in verschiedenen Lösungsmitteln mit hoher Diastereoselektivität abläuft.^[28] Der zugehörige Übergangszustand zeigt die Koordination des Sulfoxid-Sauerstoffs und des Carbonyl-Sauerstoffs an die Lewisäure in *syn*-Substraten mit dem Sulfoxid in äquatorialer Position, wodurch eine Seite der Carbonylgruppe durch den sterischen Anspruch des DiTOX-Ringes abgedeckt ist. Das Dien kann sich dann von der weniger gehinderten Seite annähern, was zum stereoselektiven Ablauf der Reaktion führt.

Neben den beschriebenen Reaktionen laufen auch konjugierte Additionen von Lithiumorganocupraten an α,β -ungesättigte 2-Acyl-2-alkyl-1,3-dithian-1-oxide, allerdings in we- niger ausgeprägtem Maße, diastereoselektiv ab.^[29]

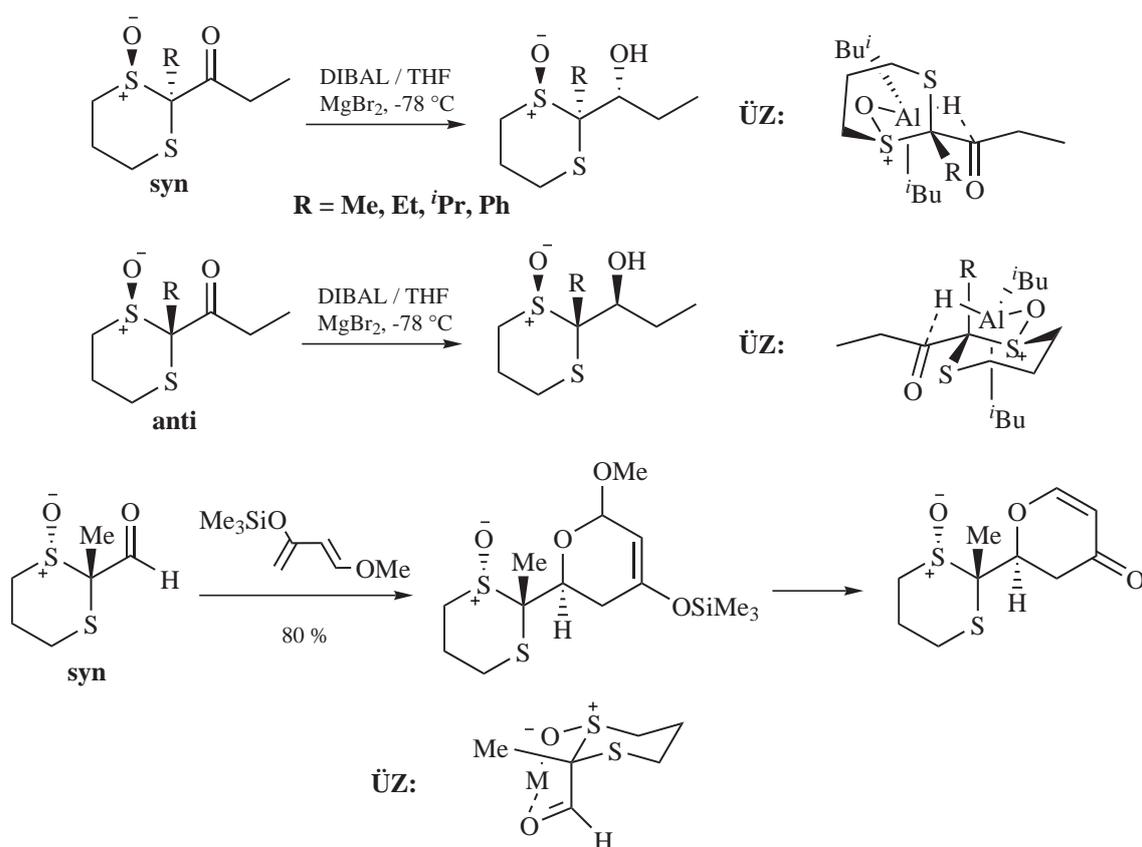


Abbildung 2.6: Diastereoselektive Ketonreduktion^[27] und Cycloaddition^[28] von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten

2.1.3 Enantioselective Methoden

2-Acyl-DiTOX-Derivate können nach einer Methode von PAGE mit ee-Werten von bis zu 97 % enantioselectiv synthetisiert werden.^[13,30,31] Im Folgenden werden einige Beispiele für enantioselective Synthesen unter Beteiligung von DiTOX-Derivaten gezeigt.

Abbildung 2.7 zeigt drei Reaktionen, in denen enantiomerenreine DiTOX-Einheiten als asymmetrische Bausteine eingesetzt wurden. Das erste Beispiel für die Verwendung von DiTOX als chirales Auxiliar stammt aus dem Jahr 1994.^[32] Über zwei Stufen wurde (R)-(-)-2,6-Dimethylheptansäure enantioselectiv hergestellt. (1R, 2R)-(+)-*anti*-2-Propanoyl-2-ethyl-1,3-dithian-1-oxid wurde mit LHMDs enolisiert und anschließend mit 4-Methyliodpentan alkyliert, was zum optisch reinen α -alkylierten Produkt führte. Eine Deacylierung setzt die α -alkylierte Carbonsäure frei. Eine ähnliche Prozedur lässt sich für die Bildung von α -Arylpropansäuren finden.^[32] Enolisierung mit anschließender

2 Theoretische Grundlagen

Alkylierung durch Methyljodid führt zum enantiomerenreinen α -alkylierten Produkt. Durch Entschützen mit NBS in einem Aceton-Wasser-Gemisch und anschließende Spaltung des Diketons wird die α -Arylpropansäure erhalten. Das dritte Beispiel behandelt eine enantioselektive Anwendung der in Abschnitt 2.1.2.3 besprochenen stereoselektiven Reduktion von Ketonen. Das enantiomerenreine 1,3-Dithian-1-oxid-Derivat wird mit DIBAL bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF zum Reduktionsprodukt umgesetzt. Die Entfernung des DiTOX-Restes führt zum α -Hydroxyketon mit einem ee-Wert von 93 %.^[33]

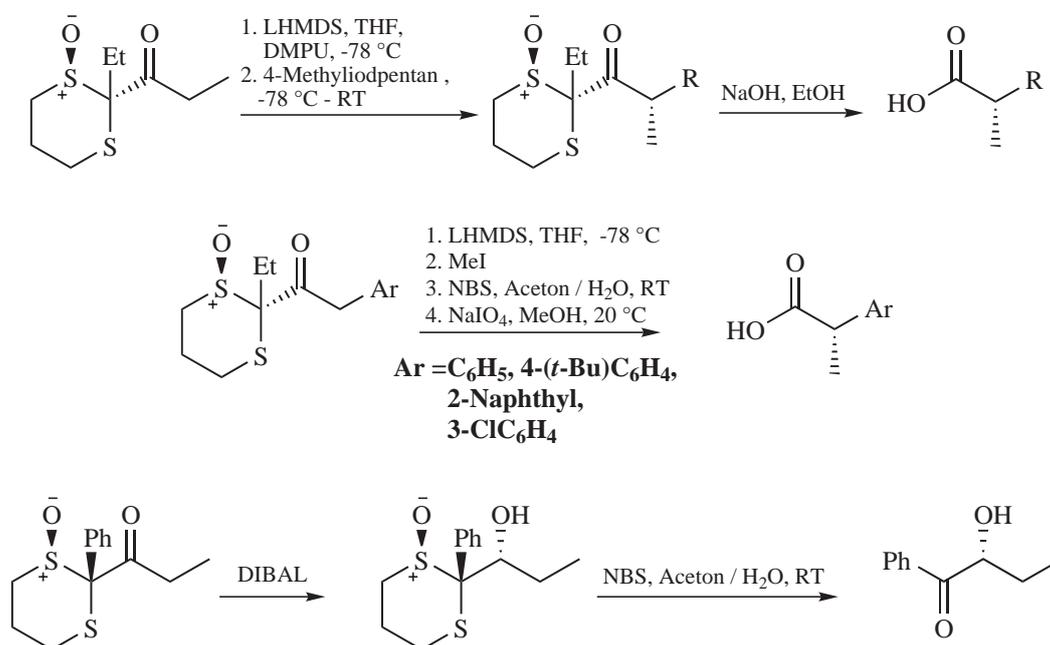


Abbildung 2.7: Enantioselektive Synthese von (R)-(-)-2,6-Dimethylheptansäure,^[32] α -Arylpropansäuren^[32] und α -Hydroxyketonen^[33] mit Hilfe von 2-Acyl-DiTOX-Derivaten

2.2 Aldehyd- und Keton-Homologisierungsreaktionen mit Hilfe von Keten-S,S-acetalen

Neben der wohl bekanntesten Homologisierungsreaktion, der Arndt-Eistert-Reaktion zur Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Carbonsäuren,^[34] existiert eine Vielzahl an Methoden, mit denen Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren in ihre nächst höheren Homologe überführt werden können. Für eine Übersicht sei hier auf zwei Review-Artikel von BADHAM^[8] und MARTIN^[9] verwiesen. Viele dieser Methoden besitzen aber Schwachstellen, wie eine mehrstufige Reaktionsführung, die Verwendung von nicht leicht zugänglichen Reagenzien oder den Einsatz von drastischen Reaktionsbedingungen. Bis heute werden daher noch immer neue Homologisierungsmethoden entwickelt.^[35] Das vorliegende Kapitel wird sich nur mit einem kleinen Aspekt dieser Homologisierungsreaktionen beschäftigen. Besonderes Augenmerk soll hierbei auf den Reaktionen liegen, in denen eine Ein-Kohlenstoff-Homologisierung unter vorheriger Bildung von Keten-S,S-acetalen bewerkstelligt wird. Die Literatur liefert hierfür einige Beispiele, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz dargestellt und erläutert werden sollen.

2.2.1 Herstellung von Keten-S,S-acetalen

Keten-S,S-acetale können leicht mit einer der Peterson-Olefinierung^[36] ähnlichen Reaktion hergestellt werden.^[37-40] Abbildung 2.8 zeigt die dazu passende Reaktionsgleichung am Beispiel der Reaktion von 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian mit einer Carbonylverbindung.^[37] Durch Deprotonierung mit *n*-BuLi bei ca. -60 °C bildet sich das Anion des 2-Trimethylsilyl-1,3-dithians, welches dann durch Addition an die Carbonylverbindung abreagiert. Das entstehende Addukt zerfällt meist spontan (bei Erwärmung auf Raumtemperatur) unter Bildung des Ketenacetals. Diese Methode liefert sowohl für aromatische als auch für aliphatische Carbonylverbindungen zufriedenstellende Ergebnisse.

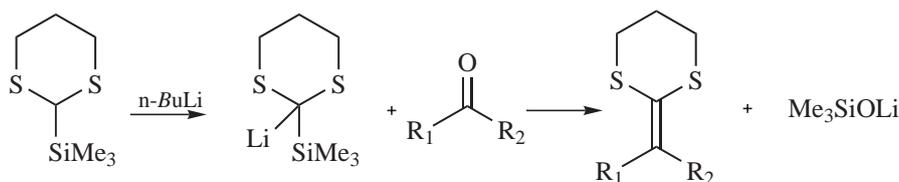


Abbildung 2.8: Synthese von Keten-S,S-acetalen durch eine Peterson-Olefinierung^[37]

Durch eine Wittig- bzw. Wittig-Horner-Reaktion sind Keten-S,S-acetale ebenfalls zugänglich.^[41–43] Das Phosphorylid **A** in Abbildung 2.9 reagiert analog zu einer üblichen Wittig-Reaktion mit einem Aldehyd unter der Bildung eines Olefins.^[41,42] Diese Reaktion ist allerdings auf Aldehyde beschränkt. Abhilfe schafft hier der Einsatz der Phosphorreagenzien **B - D**, sie reagieren sowohl mit Aldehyden als auch mit Ketonen zu den gewünschten Olefinen.^[44,45]

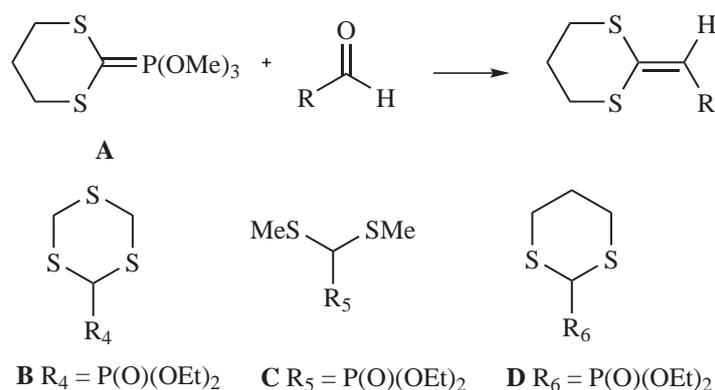


Abbildung 2.9: Synthese von Keten-S,S-acetalen durch eine Wittig bzw. Wittig-Horner-Reaktion^[41–45]

Für die Herstellung von offenkettigen Ketendithioacetalsulfoxiden entwickelten OGURA et al. ein an die Knoevenagel-Reaktion^[46] angelehntes Verfahren, mit dem Methylmethylthiomethylsulfoxid mit Benzaldehyd-Derivaten in Anwesenheit von Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) zu den Keten-S,S-acetalsulfoxiden kondensiert werden kann.^[47] Diese Reaktion ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Methode versagt allerdings beim Einsatz von Ketonen. Ausgehend von Ketonen sind offenkettige Keten-S,S-acetalsulfoxide über einen dreistufigen Reaktionsprozess herzustellen. Durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und Addition an eine Carbonylverbindung entsteht ein α -Hydroxydithioacetal. Durch Acylierung der OH-Gruppe und anschließende Eliminierung durch Einsatz von *t*-BuOK wird das Ketenacetal erhalten (siehe Abbildung 2.10).^[47,48] Die Monosulfoxide von cyclischen und acyclischen Keten-S,S-acetalen können zudem durch einfache Oxidation mit beispielsweise Natriummetaperiodat^[49] gewonnen werden.

2.2 Aldehyd- und Keton-Homologisierungsreaktionen mit Hilfe von Keten-S,S-acetalen

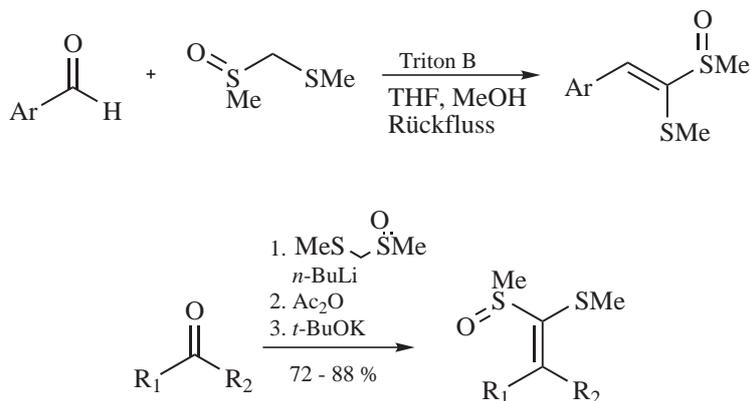


Abbildung 2.10: Synthese von Keten-S,S-acetalsulfoxiden

2.2.2 Hydrolyse von Keten-S,S-acetalen

Abhängig von den Hydrolyse-Bedingungen können aus den hergestellten Keten-S,S-acetalen die Thioester,^[40] Ester^[50,51] oder direkt die Carbonsäuren^[52] gewonnen werden. Die Entstehung der Thioester (Reaktion (1) in Abbildung 2.11) verläuft in Trifluoressigsäure (TFA) und Wasser über eine Protonierung der Doppelbindung und der daraus resultierenden Bildung eines schwefelstabilisierten Carbenium-Ions. Dieses wird durch Wasser abgefangen und das entstandene Halbthioacetal dann unter den sauren Bedingungen zum Thioester gespalten (Mechanismus siehe Abbildung 4.13 in Abschnitt 4.2). Durch Entschützen eines Ketendithioacetals mit Quecksilberchlorid und Perchlorsäure entsteht intermediär ein Keten, welches unter Addition von Methanol den Methylester bildet (Reaktion (2)). Unter stark sauren Bedingungen kann sich, wie in Reaktion (3) gezeigt, direkt die Carbonsäure bilden. Zudem kann, wie Reaktion (4) belegt, unter bestimmten Reaktionsbedingungen auch ein Aldehyd entstehen. Durch Protonierung der Doppelbindung und anschließende Umsetzung mit einem hydridübertragenden Reagenz (hier: Triethylsilan) entsteht das Dithian. Dieses kann dann beispielsweise mit NBS zum Aldehyd entschützt werden.

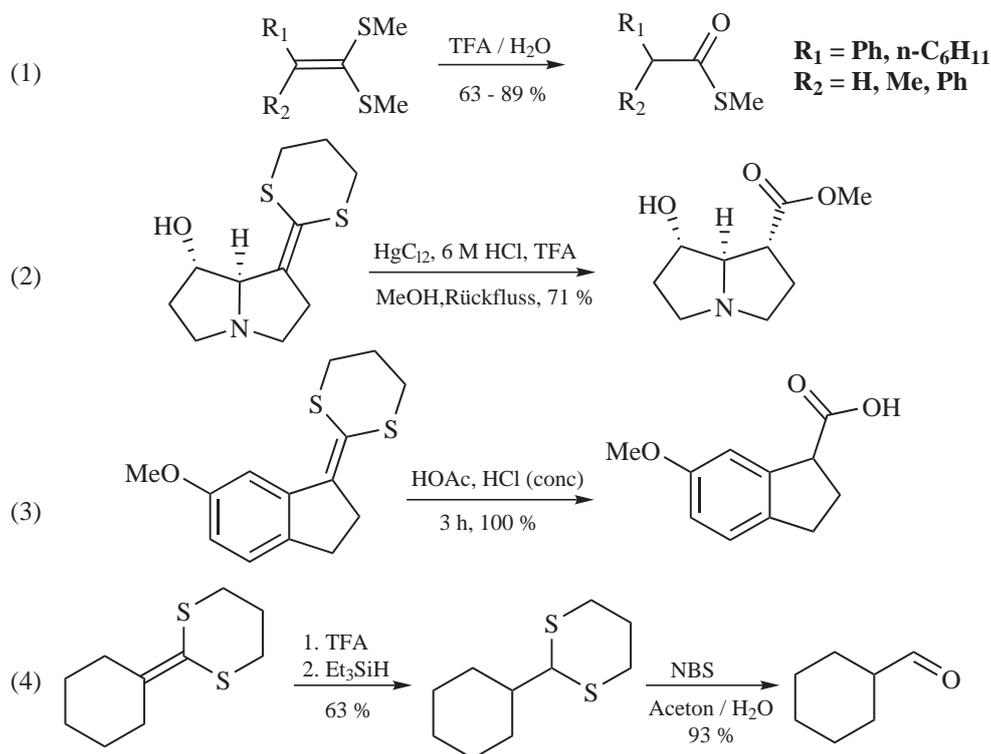


Abbildung 2.11: Hydrolyse von Keten-S,S-acetalen unter Bildung von Thioestern,^[40] Estern,^[50] Carbonsäuren^[52] und Aldehyden^[38]

Neben den erwähnten Methoden können auch beispielsweise Kupfer(II)-Salze in Kombination mit Kieselgel oder Kupfer(II)-sulfat in Methanol zur Bildung der Carbonsäureester verwendet werden.^[53]

OGURA et al. konnten zeigen, dass Keten-S,S-acetalmonosulfoxide zu den Carbonsäuren bzw. zu den Carbonsäureestern hydrolysiert werden können.^[47,48,54,55] Die nach dem in Abbildung 2.12 gezeigten Verfahren hergestellten offenkettigen Ketendithioacetalsulfoxide werden in methanolischer Salzsäure schon bei Raumtemperatur zu den Methylestern der jeweiligen Carbonsäure hydrolysiert. Durch Reaktion mit konzentrierter Salzsäure in Dimethoxyethan (DME) können offenkettige Ketendithioacetalsulfoxide (mit Ar = Ph) in die entsprechende Säure überführt werden (siehe Abbildung 2.12). Der Mechanismus der Hydrolysereaktionen von Ketendithioacetalsulfoxiden wird in Abschnitt 4.4 eingehend diskutiert.

2.2 Aldehyd- und Keton-Homologisierungsreaktionen mit Hilfe von Keten-S,S-acetalen

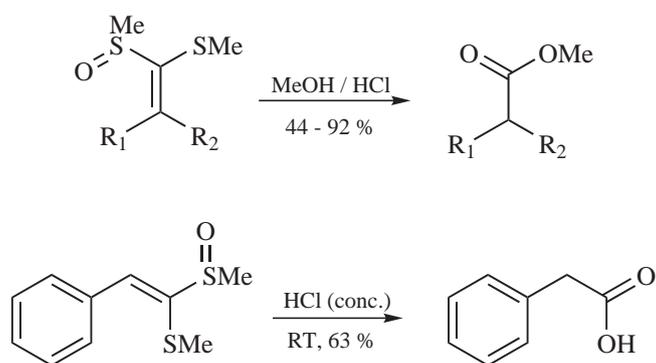


Abbildung 2.12: Hydrolyse von Keten-S,S-acetalsulfoxiden^[47,48]

3 Zielsetzung und Motivation

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Projekte gegliedert. Eines der Projekte schließt an die Masterarbeit an, in der ich mich mit der systematischen Untersuchung der Spaltung von Dithioacetalen, genauer von 1,3-Dithianen, beschäftigt habe. Das zweite Projekt beschäftigt sich mit der Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen aus Pflanzen und endophytischen Pilzen.

3.1 Reaktionen von 1,3-Dithian-Derivaten

1,3-Dithiane finden eine vielfältige Anwendung in der organischen Synthese.^[56,57] Schon 1965 berichteten COREY und SEEBACH von der Möglichkeit, die Anionen der 1,3-Dithiane als nucleophile Acylierungsmittel zu verwenden.^[58] Sie stellen daher Acylanionenäquivalente dar und können mit Elektrophilen reagieren. Anschließend können die so entstandenen 1,3-Dithian-Derivate durch Entfernung der Dithian-Gruppierung zu den entsprechenden Carbonylverbindungen hydrolysiert werden.^[1,14,16] Die ursprüngliche Reaktivität des Carbonyl-Kohlenstoffatoms wird also durch eine Umwandlung in ein 1,3-Dithian-Derivat umgedreht. Es kommt zu einer sogenannten *Umpolung* der Reaktivität. Durch ihre Stabilität sowohl unter sauren als auch unter basischen Bedingungen eignen sie sich hervorragend als Schutzgruppen für Carbonylfunktionen. Das Entfernen des Dithian-Restes stellt allerdings seit Jahrzehnten Probleme dar. So existieren zwar eine ganze Reihe von Verfahren zur Rückgewinnung der Carbonylfunktion, doch besitzen viele von ihnen nicht unerhebliche Nachteile wie lange Reaktionszeiten, die Verwendung von drastischen Reaktionsbedingungen, toxischen Reagenzien, teuren Katalysatoren oder das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen.

Inspiziert durch Arbeiten von KUHN^[59,60] und KROHN^[61] wurde daher in der Masterarbeit die Spaltung von 1,3-Dithianen über 1,3-Dithian-1-oxide als Zwischenstufe untersucht, um eine alternative Spaltungsmethode zu entwickeln. In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Spaltung zu den jeweiligen Carbonylverbindungen unter

weit milderen Bedingungen abläuft als ursprünglich von KUHN für ähnliche Substrate berichtet wurde. Die Spaltungen können in Acetonitril mit einem Überschuss an 6 N HCl schon bei Raumtemperatur mit guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden.^[1] Gaschromatographische Untersuchungen ergaben zudem, dass die entwickelte Methode weder von sterischen noch von elektronischen Effekten beschränkt wird und somit als eine ökonomische und umweltfreundliche Alternative zu bereits existierenden Methoden gelten kann.

Auf diesen Untersuchungen aufbauend sollte im ersten Projekt dieser Arbeit die Tauglichkeit der entwickelten Spaltungsmethode für ein breiteres Substratspektrum untersucht werden. Wurde anfänglich nur an sehr einfachen Substraten (1,3-Dithiane ohne zusätzliche funktionelle Gruppen) gearbeitet, sollten nun in Fortführung dieser Arbeiten auch komplexere Substrate untersucht werden.

Leicht herzustellen durch die Addition von nichtsubstituiertem 1,3-Dithian an Aldehyde und Ketone mit Hilfe von *n*-Butyllithium,^[62] gehören α -Hydroxy-1,3-dithiane zu den wichtigsten Zwischenprodukten in der sogenannten Umpolungschemie^[63] und bieten daher eine hervorragende Möglichkeit die entwickelte Spaltungsmethode weiteren, praxisnäheren Prüfungen zu unterziehen. Die Oxidation der α -Hydroxy-1,3-dithiane zu den jeweiligen Monosulfoxiden soll mit Hilfe von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) nach einer modifizierten Methode von BONADIES erfolgen.^[64] α -Hydroxy-1,3-dithiane sind jedoch nicht nur für die Untersuchungen zur Hydrolyse zu den entsprechenden Carbonylverbindungen von großem Interesse. Bekanntermaßen können sie unter sauren Bedingungen eine Reihe verschiedenster Umlagerungsreaktionen eingehen^[2-7] und die oben beschriebenen Arbeiten bieten nun die Möglichkeit die hergestellten Substrate auch hinsichtlich ihrer möglichen Umlagerungen unter den von uns entwickelten Bedingungen zu untersuchen.

Das zweite Projekt in dieser Reihe beschäftigt sich mit der Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden und Ketonen zu Carbonsäuren. Homologisierungsreaktionen dieser Art sind wichtige Reaktion in der organischen Synthese und in den letzten Jahrzehnten sind eine Vielzahl an verschiedenen Verfahren entwickelt worden.^[8,9] OGU-RA konnte zeigen, dass eine solche Homologisierung über die Zwischenstufe der Keten-S,S-acetalsulfoxide möglich ist.^[47,48,54,55] Als schwefelhaltiges Reagenz verwendete er Methylmethylthiomethylsulfoxid. Das entsprechende Ketenacetalsulfoxid wurde über eine

dreistufige Reaktion hergestellt und dann unter sauren Bedingungen in die entsprechende Säure bzw. den entsprechenden Ester überführt.^[47] Es soll nun gezeigt werden, dass diese Homologisierung auch mit 1,3-Dithian-Derivaten bzw. deren Ketenacetalsulfoxiden möglich ist. Um diese Methode auch für die Praxis interessant zu machen, muss zudem ein Reagenz gefunden werden, welches die Herstellung der Ketenacetale verkürzt und vereinfacht. Das Reaktionsschema für die geplante Homologisierungsreaktion ist in Abb. 3.1 gezeigt.

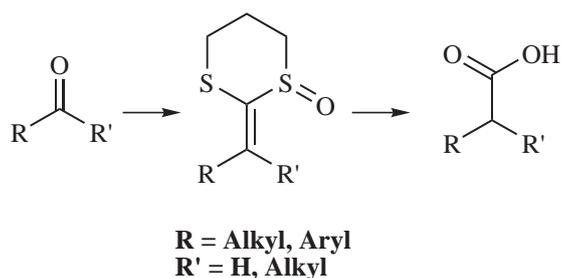


Abbildung 3.1: Geplante Homologisierungsreaktion

3.2 Naturstoffe

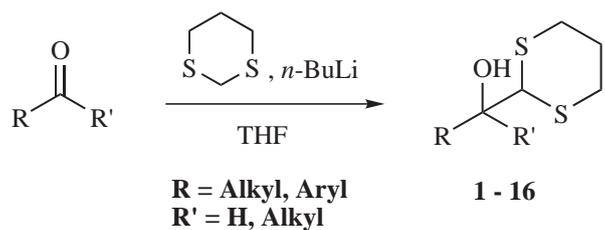
Gleichwohl große Fortschritte auf dem Gebiet der Wirkstoffentwicklung im Pflanzenschutz und in der Pharmaforschung erzielt worden sind, besteht nach wie vor ein großer Bedarf an neuen Wirkstoffen. In der Agrarchemie sind hierbei insbesondere Verbindungen von Interesse, die optimal umweltverträglich, selektiv wirksam und natürlich kostengünstiger sind als bereits vorhandene Produkte. In der Pharmaforschung besteht Interesse an Wirkstoffen gegen beinahe alle Arten von Stoffwechselerkrankungen, immunologische Krankheitsformen, Krebserkrankungen, Erkrankungen des Nervensystems sowie parasitäre, virale und bakterielle Infektionen. Ziel dieses Projektes war es daher pflanzenschutz- und pharmawirksame Substanzen aus Pflanzen und endophytischen Pilzen zu isolieren, sie zu charakterisieren und ihre Struktur aufzuklären. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Frau PD Barbara Schulz von der TU Braunschweig und der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Muhammed Shafi von der Calicut Universität in Indien durchgeführt.

4 Durchführung und Diskussion

4.1 Synthese der Substrate

4.1.1 α -Hydroxy-1,3-dithiane und α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide

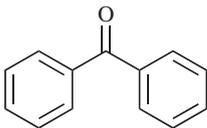
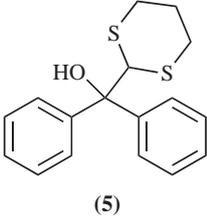
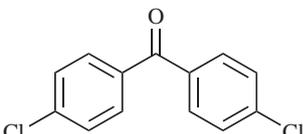
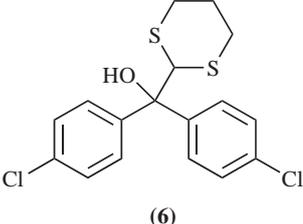
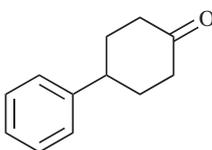
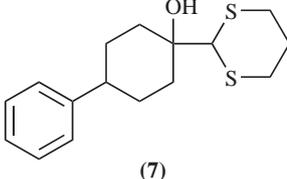
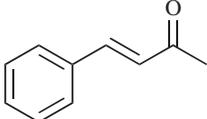
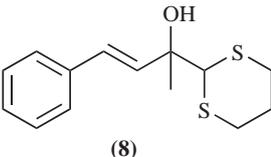
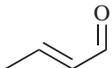
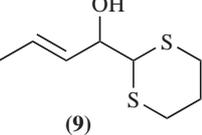
Wie schon einleitend erwähnt, soll in diesem Teil der Arbeit die Eignung der in der Masterarbeit entwickelte Hydrolysemethode von 1,3-Dithianen zu den entsprechenden Carbonylverbindungen an komplexeren Verbindungen getestet werden. Als ideale Modellverbindungen wurden hierfür α -Hydroxy-1,3-dithiane ausgewählt, da sie häufig auftretende Zwischenprodukte in der Umpolungschemie sind.^[63] Zusätzlich zur Untersuchung der Entschützung zu den Carbonylverbindungen sollen anhand dieser 1,3-Dithian-Derivate auch ihre Umlagerungsreaktionen unter den von uns entwickelten sauren Spaltungsbedingungen näher beleuchtet werden. α -Hydroxy-1,3-dithiane können leicht nach einem modifizierten Verfahren von COREY und SEEBACH hergestellt werden.^[62] Als Ausgangsverbindungen hierfür dienten aromatische oder aliphatische Aldehyde und Ketone, die bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit deprotoniertem unsubstituierten 1,3-Dithian zur Reaktion gebracht wurden. Die Deprotonierung des 1,3-Dithians erfolgte mit *n*-Butyllithium ebenfalls bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tabelle 4.1 zeigt die synthetisierten α -Hydroxy-1,3-dithiane (**1** - **16**) sowie die jeweiligen Ausgangsverbindungen und erzielten Ausbeuten. Die erreichten Ausbeuten liegen zwischen 64 und 85 %. Für detailliertere Informationen zu den durchgeführten Reaktionen sei an dieser Stelle auf den experimentellen Teil der Arbeit verwiesen (siehe Kapitel 6). Das Reaktionsschema der beschriebenen Synthese ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Abbildung 4.1: Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithiane nach SEEBACH^[62]Tabelle 4.1: Synthetisierte α -Hydroxy-1,3-dithiane

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)		4	 (1)	70
b)		4	 (2)	80
c)		4.5	 (3)	78
d)		4	 (4)	85

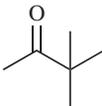
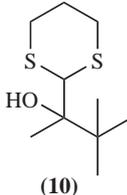
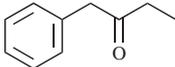
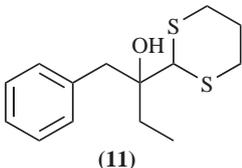
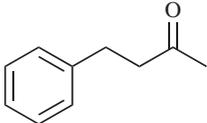
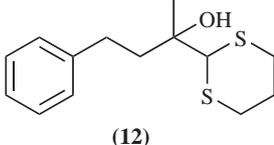
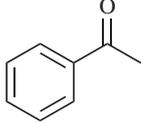
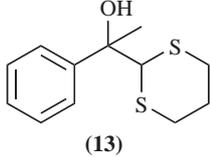
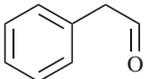
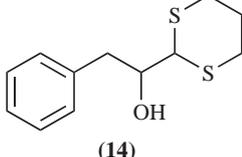
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.1: Synthetisierte α -Hydroxy-1,3-dithiane - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
e)		4	 (5)	85
f)		5	 (6)	83
g)		6	 (7)	81
h)		6	 (8)	71
i)		4	 (9)	68

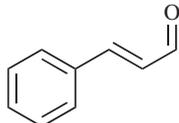
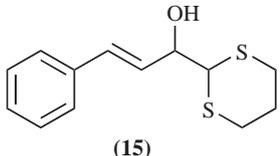
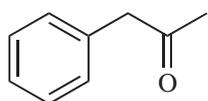
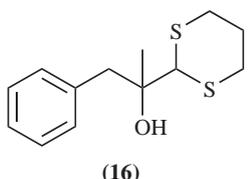
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.1: Synthetisierte α -Hydroxy-1,3-dithiane - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
j)		4	 (10)	70
k)		6	 (11)	75
l)		5	 (12)	53
m)		5.5	 (13)	75
n)		4	 (14)	61

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.1: Synthetisierte α -Hydroxy-1,3-dithiane - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
o)		4	 (15)	69
p)		4	 (16)	64

Für die Arbeit an den Hydrolysereaktionen mussten, analog zur Masterarbeit, zunächst die α -Hydroxy-1,3-dithiane in ihre jeweiligen Sulfoxide überführt werden. Die Oxidation der 1,3-Dithian-Derivate erfolgte unter Verwendung einer modifizierten Methode von BONADIES,^[64] die erstmals von uns auch für die Monooxidation von 1,3-Dithianen verwendet wurde.^[1] Durch Umsetzung mit TBHP in Dichlormethan unter Zusatz katalytischer Mengen Camphersulfonsäure (CSA) sind die Monosulfoxide (**17** - **29**) in guten Ausbeuten zugänglich (65 - 75 %) (Methode A). Die Reaktionsmischung wird nach Zugabe aller Reaktanden über Nacht gerührt, hierfür wird ein Zeitraum von 12 h angesetzt. α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide lassen sich auch direkt über eine Addition eines 1,3-Dithian-1-oxid Anions an Aldehyde oder Ketone herstellen (Methode B). Die Synthese des 1,3-Dithian-1-oxids erfolgt durch einfache Oxidation von 1,3-Dithian mit TBHP oder Natriummetaperiodat und gelingt in nahezu quantitativen Ausbeuten.^[65] Die erzielten Ausbeuten für die anschließende Addition lagen allerdings in den untersuchten Reaktionen (Bildung der Sulfoxide **17** und **26**) nur bei 43 bzw. 30 %. Diese Ausbeuten sind im Einklang mit beschriebenen Literaturausbeuten (Substrat 17).^[66] Methode A erwies sich daher als die in diesem Fall geeignetere Methode zur Synthese der Substrate. Die synthetisierten 1,3-Dithian-1-oxide sind in Tabelle 4.2 zusammen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen, der verwendeten Methode sowie den erzielten Ausbeuten aufgeführt. Abbildung 4.2 zeigt die Reaktionsschemata der Methoden A und B.

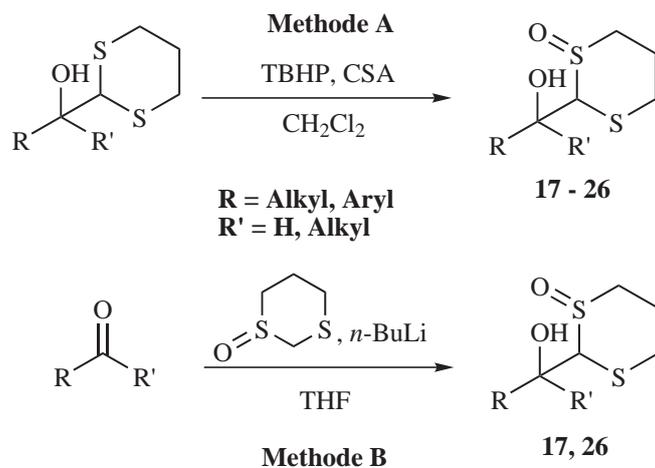


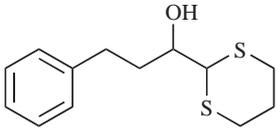
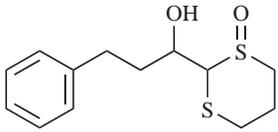
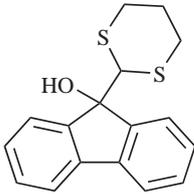
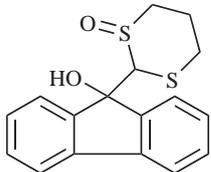
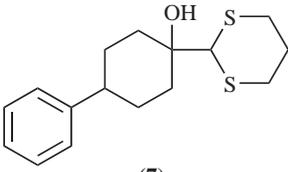
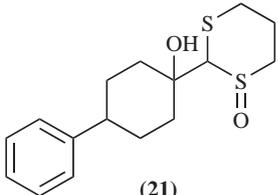
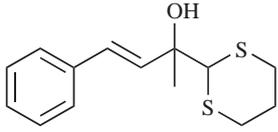
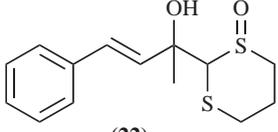
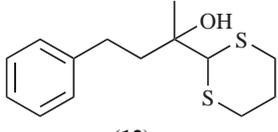
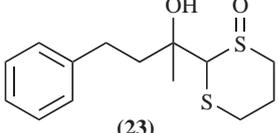
Abbildung 4.2: Synthese der Monosulfoxide nach Methoden A und B

Tabelle 4.2: Synthetisierte Monosulfoxide

Eintrag	Ausgangsverbindung	Methode	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)		A	12		71
b)		B	1		43
c)		A	12		75

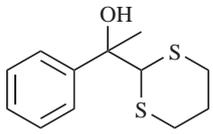
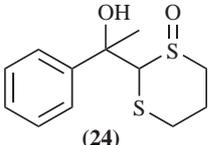
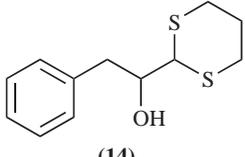
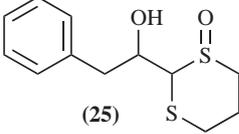
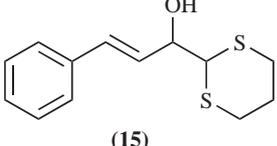
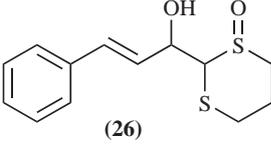
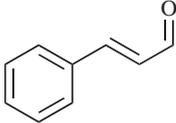
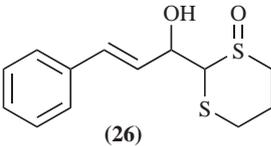
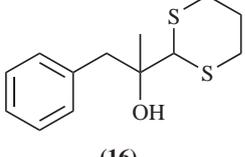
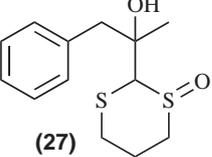
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.2: Synthetisierte Monosulfoxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Methode	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
d)	 (3)	A	12	 (19)	63
e)	 (4)	A	12	 (20)	78
f)	 (7)	A	12	 (21)	75
g)	 (8)	A	12	 (22)	79
h)	 (12)	A	12	 (23)	65

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.2: Synthetisierte Monosulfoxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Methode	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
i)	 (13)	A	12	 (24)	75
j)	 (14)	A	12	 (25)	73
k)	 (15)	A	12	 (26)	60
l)		B	1	 (26)	30
m)	 (16)	A	12	 (27)	55

4.1.2 Keten-S,S-acetal-1-oxide

Während der Untersuchungen der Spaltungsreaktionen der α -Hydroxy-1,3-dithiane-1-oxide wurde bei der Reaktion des Substrates **26** in Acetonitril mit einem Überschuss 6 N

HCl eine sehr interessante Beobachtung gemacht. Unter den angegebenen Spaltungsbedingungen bildete sich an Stelle des erwarteten α -Hydroxyaldehyds die zum Zimtaldehyd homologe Carbonsäure 4-Phenylbut-3-ensäure mit einer Ausbeute von 31 %. Wir nehmen an, dass unter den sauren Bedingungen zunächst eine Eliminierungsreaktion eintritt und sich so das entsprechende Keten-S,S-acetal-1-oxid **A** bildet, aus welchem anschließend über das intermediär gebildete Keten die Carbonsäure entsteht (siehe Abbildung 4.3).

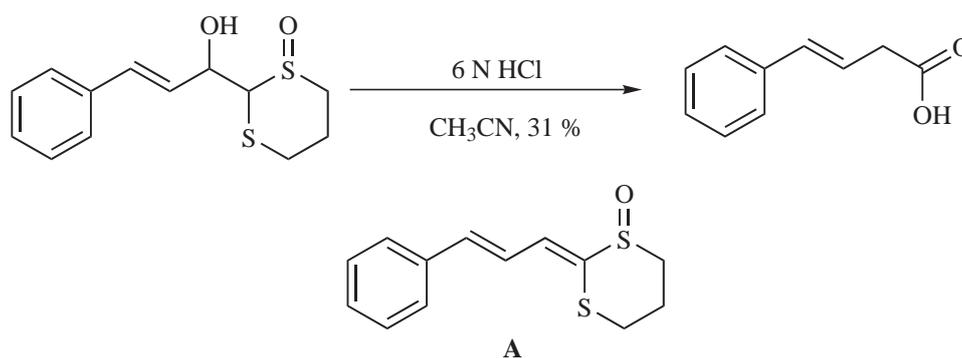


Abbildung 4.3: Beobachtete Homologisierungsreaktion bei der Spaltung von Substrat **26**

Es ist bekannt, dass Keten-S,S-acetale im sauren, abhängig von den jeweiligen Bedingungen, in die entsprechenden Carbonsäuren,^[52,67] Ester^[50,51] oder Thioester^[38,40,63,68] überführt werden können. Auch über die Reaktion von offenkettigen Keten-S,S-acetalmonosulfoxiden zu den entsprechenden Carbonsäuren unter Einwirkung von Säure ist berichtet worden.^[47,48,54,55] Für Keten-S,S-acetal-1-oxide der 1,3-Dithiane sind solche Überführungen bisher aber nicht bekannt. Durch die nicht zu unterschätzende Eignung von 1,3-Dithian-1-oxid-Derivaten als chirale Auxiliare für die enantioselektive Kontrolle einer Vielzahl von Reaktionen,^[10] sind neue Weiterverarbeitungsmöglichkeiten für die 1,3-Dithian-1-oxid-Funktion oder neue Variationen bekannter Verfahren in der organischen Synthese von großem Interesse.

Um die oben beschriebenen Vermutungen bezüglich der Bildung der Carbonsäure zu belegen und idealerweise eine neue Homologisierungsmethode zu entwickeln, müssen zum einen mehrere Keten-S,S-acetal-1-oxide entsprechend **A** aus Abbildung 4.3 synthetisiert werden und muss zum anderen eine möglichst einfache und preiswerte Methode zur Synthese entwickelt werden. In Anlehnung an Arbeiten von SEEBACH^[38] und PODLECH,^[69] die Keten-S,S-acetale mit Hilfe einer der Peterson-Olefinierung^[36] analogen Reaktion aus Aldehyden und 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian hergestellt haben, wurde

2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid (TMSDiTOX) als ideales Reagenz zur Bildung der von uns gewünschten Keten-S,S-acetal-1-oxide gewählt. TMSDiTOX lässt sich leicht aus dem käuflich erhältlichen 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian durch Monooxidation mit TBHP oder Natriummetaperiodat^[65] herstellen. 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian kann zudem auch leicht durch Addition von lithiiertem 1,3-Dithian and Trimethylsilylchlorid hergestellt werden.^[69] Die Ketenacetalsulfoxide sind also in nur einem Reaktionsschritt zugänglich. Das TMSDiTOX wird mit *n*-Butyllithium bei -78 °C deprotoniert und mit dem jeweiligen Aldehyd oder Keton ebenfalls bei dieser Temperatur umgesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, hierfür wird ein Zeitraum von 12 h angesetzt. Die Ausbeuten der Reaktion liegen zwischen 51 und 81 %. Aus α -Hydroxy-1,3-dithianen-1-oxiden können die Ketenacetale durch Mesylierung mit einer anschließenden Eliminierung erhalten werden.^[70] Diese Methode ist jedoch mit erheblich mehr experimentellem Aufwand verbunden als die direkte Herstellung mittels der Peterson-Methode. Abbildung 4.4 zeigt das Reaktionsschema für die Peterson-Olefinierung analoge Reaktion zur Bildung der Keten-S,S-acetal-1-oxide. Die Ausbeuten und die hergestellten Substrate (**41** - **51**) sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

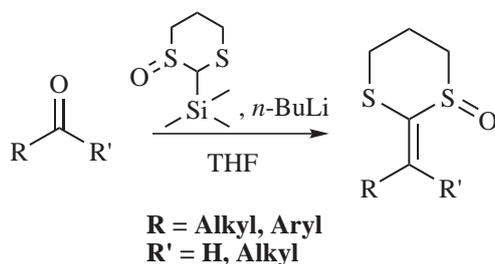


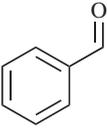
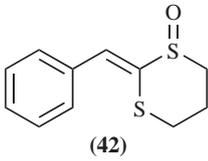
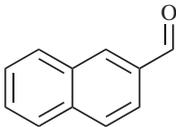
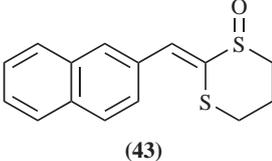
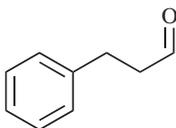
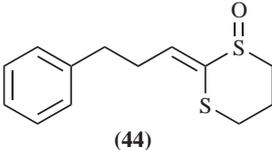
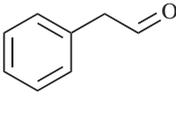
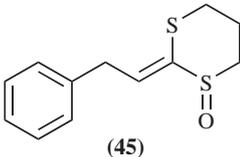
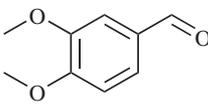
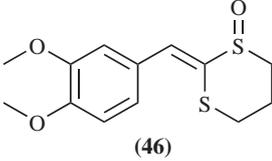
Abbildung 4.4: Reaktionsschema zur Synthese der Keten-S,S-acetal-1-oxide

Tabelle 4.3: Synthetisierte Keten-S,S-acetal-1-oxide

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)		12		76

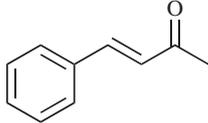
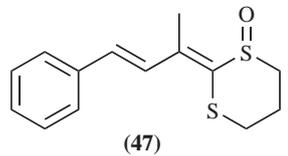
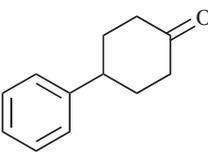
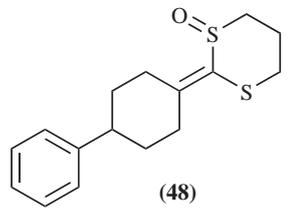
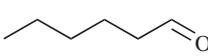
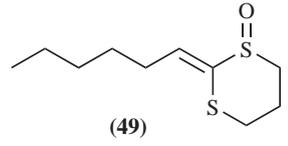
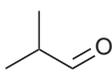
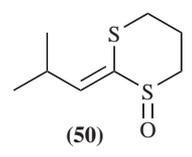
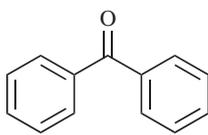
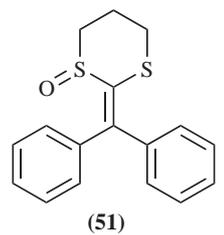
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.3: Synthetisierte Keten-S,S-acetal-1-oxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
b)		12	 (42)	79
c)		12	 (43)	80
d)		12	 (44)	81
e)		12	 (45)	70
f)		12	 (46)	75

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.3: Synthetisierte Keten-S,S-acetal-1-oxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
g)		12	 (47)	65
h)		12	 (48)	60
i)		12	 (49)	55
j)		12	 (50)	51
k)		12	 (51)	63

In den Abbildungen 4.5 und 4.6 sind exemplarisch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Hydroxydithian-1-oxid **17** und Ketenacetalsulfoxid **42** gezeigt. Wie auch in den anderen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der synthetisierten Keten-S,S-acetalsulfoxide und

α -Hydroxy-1,3-dithiansulfoxiden ist ein charakteristisches Ein-Proton-Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3 ppm deutlich zu erkennen. Dieses Multiplett wurde von COOK und TONGE dem Proton in äquatorialer Position (H_q) an C-12 bzw. C-13 in Nachbarschaft zur Sulfoxidgruppe zugeordnet.^[19] Die anderen fünf Ringprotonen zeigen, im Unterschied zu vergleichbaren nichtoxidierten Dithian-Derivaten, ein breites Multiplett meistens im Bereich von 2.2 - 2.8 ppm. In nichtoxidierten Derivaten zeigen die Ringprotonen eine regelmäßige Aufspaltung in ein Multiplett bei ca. 2 ppm und ein Triplett bei ca. 3 ppm.

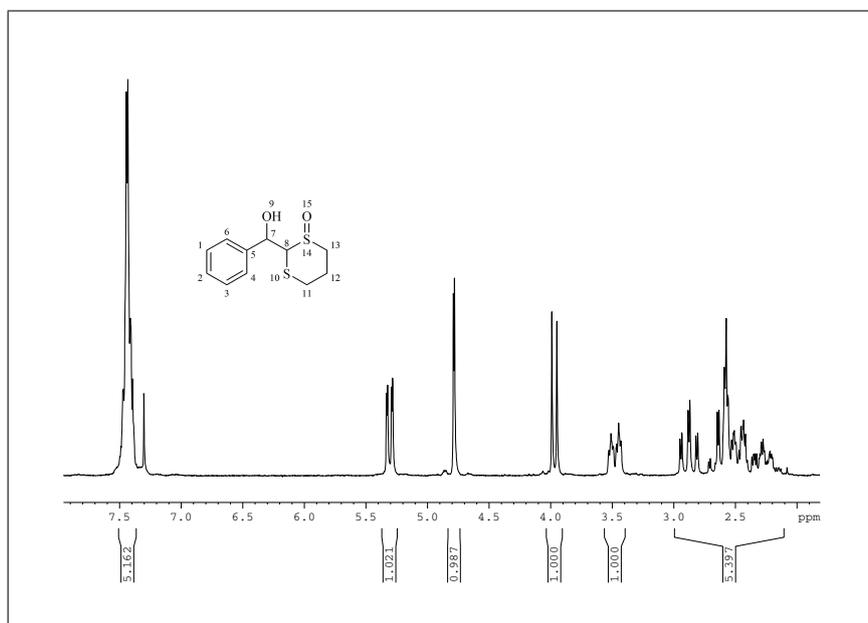


Abbildung 4.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydroxydithian-1-oxid **17**

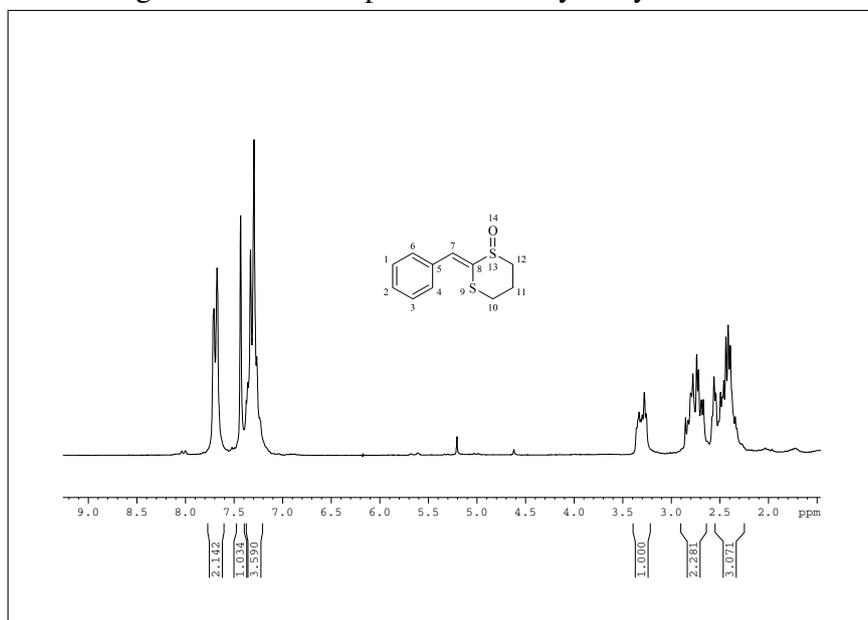


Abbildung 4.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ketenacetalsulfoxid **42**

4.2 Umlagerungsreaktionen

4.2.1 Überblick

Wie bereits erwähnt, können α -Hydroxy-1,3-dithian-Derivate unter sauren Bedingungen Umlagerungsreaktionen eingehen. Hierbei werden in der Regel Ringerweiterungsreaktionen zu 1,4-Dithiepinen beschrieben.^[3-5,7,71] Reaktionen dieser Art wurden auch für solche Derivate der 1,3-Dithiane und 1,3-Dithiolane (dann entstehen 1,4-Dithiine) berichtet, die in α -Position zur Dithianfunktion eine gute Abgangsgruppe besitzen. So kann die Bildung von 1,4-Dithiepinen und 1,4-Dithiinen ebenfalls bei Substraten beobachtet werden, die in α -Position eine Acetat-Funktion,^[72] ein Chlorid,^[73] ein Mesylat,^[7] ein Amid^[74] oder ein Epoxid^[75] tragen. Abbildung 4.7 gibt eine Übersicht über die Umlagerungs- bzw. Ringerweiterungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen zu 1,4-Dithiepinen unter sauren Bedingungen.

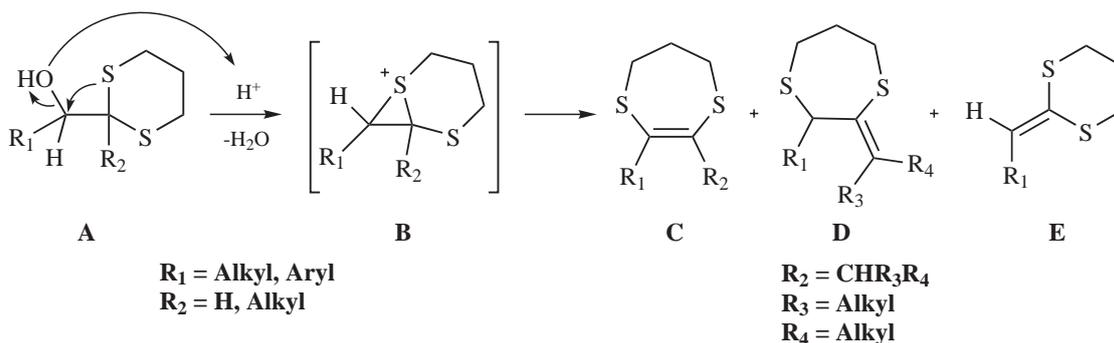


Abbildung 4.7: Beschriebene Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-Dithianen^[3]

Mechanistisch verlaufen diese Reaktionen zunächst über eine Protonierung der Hydroxygruppe in α -Position mit anschließender Alkylierung eines Schwefelatoms unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser. Das so gebildete schwefelstabilisierte Carbokation **B** geht durch Verlust eines Protons in das jeweilige Produkt über. Ist im R_2 -Substituenten in α -Position ein Wasserstoffatom vorhanden, kann es neben dem (thermodynamisch stabileren) *endo*-Isomer **C** auch zur Bildung des *exo*-Isomers **D** kommen.^[4,5] Es konnte zudem gezeigt werden, dass sich die *endo*-Dithiepine **C** durch einen photoinduzierten 1,3-Proton-Shift in das *exo*-Isomer umwandeln lassen.^[76] Zusätzlich kann es durch die Eliminierung von Wasser zur Bildung der Ketenacetale **E** kommen, für den Fall, dass der R_2 -Substituent ein Wasserstoffatom ist.^[58] Ketenacetale können im Sauren zu Thioestern

4 Durchführung und Diskussion

weiterreagieren, worauf an geeigneter Stelle genauer eingegangen wird (siehe Kapitel 4.2.2).^[77,78]

Umlagerungen zu 1,4-Dithiepinen und 1,4-Dithiinen können bei 1,3-Dithianen und 1,3-Dithiolanen auch ohne Anwesenheit einer guten Abgangsgruppe am α -Kohlenstoffatom erreicht werden. Beispielsweise existieren Protokolle für die Verwendung von *o*-Iodoxybenzoesäure (IBX) in Kombination mit Tetraethylammoniumbromid (TEAB),^[79] *tert*-Butylhypochlorit,^[80] (SiO₂Cl) / DMSO sowie WCl₆ / DMSO^[81,82] und *N*-Halo- und *N*-Cyanosuccinimid.^[83] Abbildung 4.8 fasst die genannten Reaktionen zusammen.

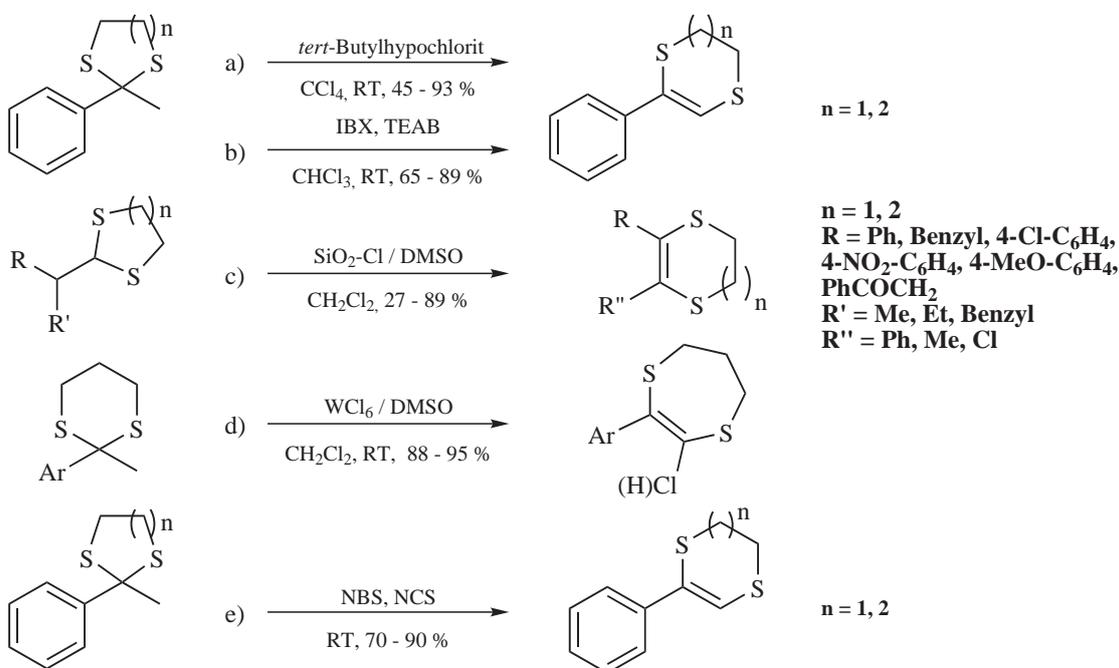


Abbildung 4.8: Umlagerungsreaktionen mit: a) *tert*-Butylhypochlorit,^[80] b) IBX und TEAB,^[79] c) (SiO₂Cl) / DMSO,^[81] d) WCl₆ / DMSO,^[82] e) NBS und NCS^[83]

Durch alle bisher gezeigten Umlagerungen wird der Ring jeweils nur um ein Kohlenstoffatom vergrößert. Hierfür gibt es, wie beschrieben, eine ganze Reihe Möglichkeiten. Im Gegensatz dazu sind nur relativ wenige Umlagerungen bzw. Ringerweiterungen von Dithian- bzw. Dithiolan-Derivaten zur Generierung größerer Ringe bekannt. Nichtsdestotrotz existieren einige Methoden zur Ringerweiterung um bis zu fünf Kohlenstoffatome. So können die heterocyclischen Ringe von Dithianen und Dithiolanen die

in 2-Position durch Alkylhalogenide substituiert sind, durch simples Erhitzen in DMF in Gegenwart von Diisopropylethylamin, um bis zu fünf Kohlenstoffatome erweitert werden.^[84] Auch können γ,δ -ungesättigte Substituenten in 2-Position bei Behandlung mit trockenem Acetonitril und trockenem Triethylamin zu ringerweiterten Produkten führen.^[85] Eine Erweiterung um zwei Kohlenstoffatome kann bei Substraten mit guten Abgangsgruppen (Hydroxy- oder Acetatgruppe) in β -Position vom 2-Substituent durch Reaktion mit P_2O_5 in Benzol erzielt werden.^[6] Erwähnung finden sollte zudem, dass auch 1,3-Dithiolan-1-oxide mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol durch Abspaltung von Wasser in die jeweiligen 1,4-Dithiine übergehen können (siehe Abbildung 4.9).^[86–88] Bei der Anwendung dieser Methode auf 1,3-Dithian-1-oxide kommt es allerdings zu Problemen,^[6] da sich bekanntermaßen unter den genannten oder ähnlichen Bedingungen die jeweiligen Carbonylverbindungen bilden.^[1,59,60] Abhilfe schafft hier die Verwendung von *p*-Toluolsulfonylchlorid in trockenem Pyridin, wodurch 1,3-Dithian-1-oxide in die jeweiligen 1,4-Dithiepine überführt werden können.^[6]

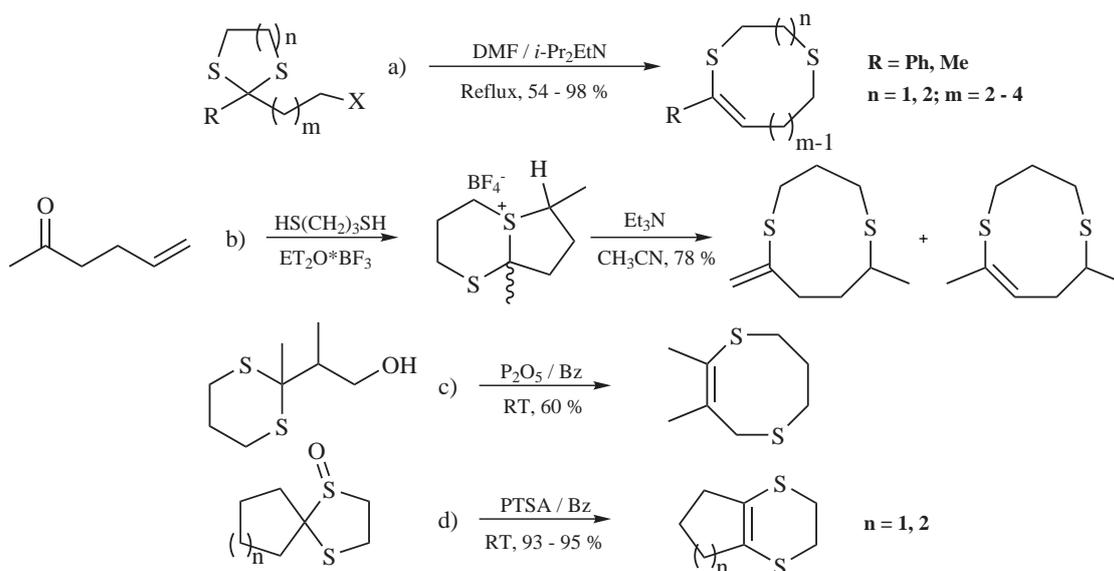


Abbildung 4.9: Ringerweiterungen mit: a) *i*-Pr₂EtN / DMF,^[84] b) Et₃N / CH₃CN,^[85] c) P₂O₅ / Benzol,^[6] d) PTSA / Benzol^[86]

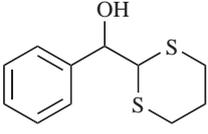
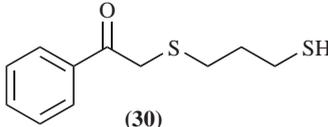
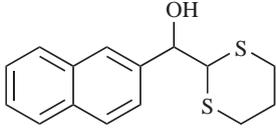
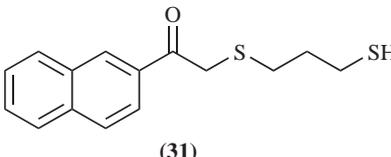
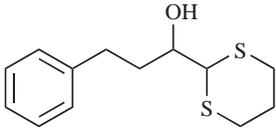
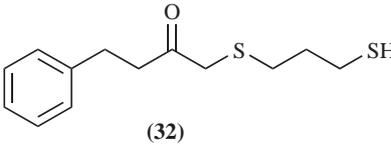
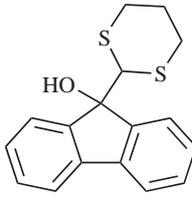
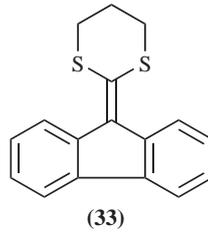
4.2.2 Ergebnisse

Die hergestellten α -Hydroxy-1,3-dithiane (Herstellung siehe Kapitel 4.1) sollen nun hinsichtlich ihrer möglichen Umlagerungsreaktionen unter sauren Bedingungen (für

4 Durchführung und Diskussion

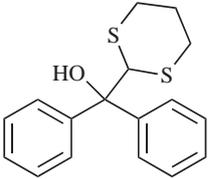
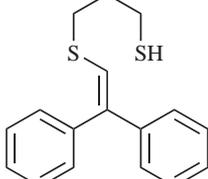
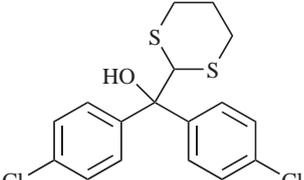
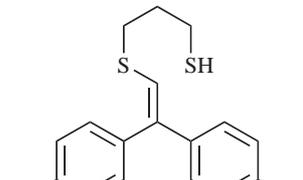
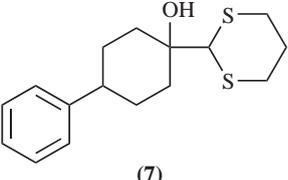
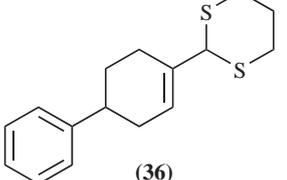
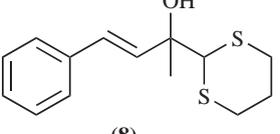
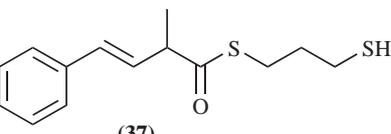
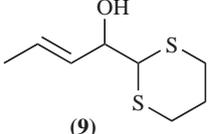
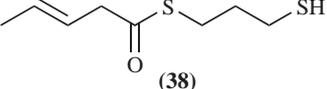
bekannte Umlagerungen siehe Kapitel 4.2.1) untersucht werden. Alle als Substrate dienende 1,3-Dithiane wurden in Acetonitril gelöst und mit einem dreifachen Überschuss an 6 N Salzsäure versetzt. Anschließend wird die Lösung solange zum Sieden erhitzt, bis sich das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt hat. Tabelle 4.4 liefert einen Überblick über die jeweils eingesetzten Substrate, die benötigte Zeit, die beobachteten Ergebnisse und die erzielten Ausbeuten.

Tabelle 4.4: Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen in CH_3CN mit 6 N HCl

Nr.	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)	 (1)	3.5	 (30)	48
b)	 (2)	3	 (31)	53
c)	 (3)	35	 (32)	45
d)	 (4)	1.5	 (33)	88

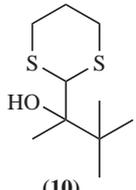
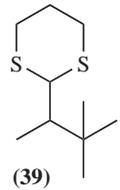
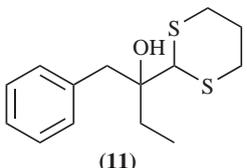
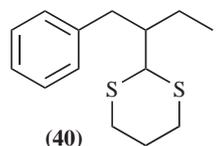
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.4: Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
e)	 (5)	16	 (34)	64
f)	 (6)	2	 (35)	71
g)	 (7)	24	 (36)	52
h)	 (8)	1	 (37)	80
i)	 (9)	20 min	 (38)	43

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.4: Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
j)	 (10)	3	 (39)	79
k)	 (11)	24	 (40)	49

Die Dithiane **1 - 3** ergaben unter den genannten Bedingungen die abgebildeten Ketomercaptane **30 - 32**. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Gemeinsam und gleichzeitig charakteristisch für diese Substanzen ist ein deutliches 2H-Singulett zwischen 3.1 und 3.9 ppm im ^1H -NMR-Spektrum, welches der Methylengruppe zwischen der Carbonylfunktion und dem sulfidischen Schwefelatom zuzuordnen ist. Die Signale der Methyleneinheiten des früheren Dithian-Ringes unterscheiden sich hingegen nicht auffallend von denen des intakten Ringes. Dies ist im ^{13}C -Spektrum jedoch deutlich anders, hier unterscheiden sich die drei offenkettigen Kohlenstoffe signifikant von denen im geschlossenen Ring. Waren die zwei Kohlenstoffe in Nachbarschaft zu den Schwefelatomen im intakten 1,3-Dithian nicht zu unterscheiden (Peak mit hoher Intensität bei ca. 30 ppm), so sind sie jetzt voneinander getrennt im Spektrum sichtbar (ca. 30 und 32 ppm). Dies kann, neben der Methylengruppe bei ca. 45 ppm und dem Signal für die Carbonylfunktion bei ca. 200 ppm, ebenfalls als charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen zählen.

Formal stellt dies eine Oxidation der Hydroxygruppe am α -Kohlenstoff, sowie eine Reduktion der Dithianfunktion dar. Vergleichbare Substanzen wurden, unter ähnlichen Bedingungen, bisher unseres Wissens nach nur einmalig von der Arbeitsgruppe um NICKON hergestellt.^[6] Ursprünglich an der Ringerweiterung von spirocyclischen

Dithioketalen arbeitend, diente die Synthese dieser Verbindungen zur Strukturbestätigung zweier hergestellter Olefine. Ähnliche Substanzen, dargestellt unter anderen Bedingungen (Kochen in *p*-Xylol), sind nur als vermutete Zwischenprodukte von anderen Umlagerungen bekannt.^[89,90] Ansonsten war von vergleichbaren Substraten bzw. den Substraten **1** und **2** nur die Umlagerungen zu den schon in Kapitel 4.2.1 beschriebenen 1,4-Dithiepinen bekannt.^[3-5,7,71] Die bei den drei Substraten beobachtete Reaktion stellt also eine neue, in dieser Form noch nicht beobachtete, säureinduzierte Umlagerungsreaktion von α -Hydroxy-1,3-dithianen dar. Im Folgenden werden drei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert (siehe Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12).

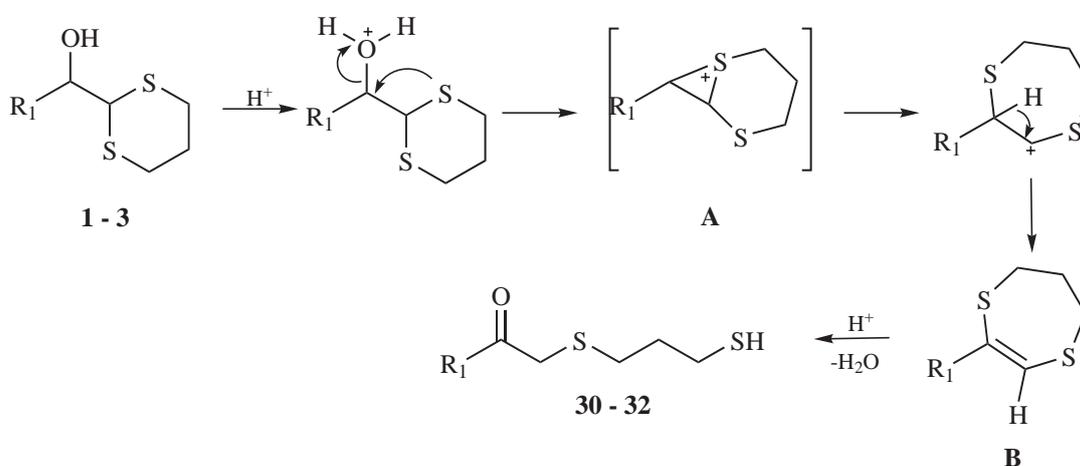


Abbildung 4.10: Mechanismus der Bildung von **30 - 32**, Variante A

Im ersten Schritt des Mechanismus erfolgt die Protonierung der Hydroxygruppe, gefolgt von einem Angriff eines der Schwefelatome. Dies führt unter Abspaltung von Wasser zur Bildung des Kations **A**. Die Bildung dieses Kations ist seit den ersten Berichten über Umlagerungsreaktionen unter Beteiligung von Schwefel mit guten Abgangsgruppen in α -Position als erster Schritt akzeptiert.^[7,71] Kation **A** geht durch Ringöffnung und Abspaltung eines Protons in das Dithiepin **B** über. Durch saure Hydrolyse des Enolsulfids kann das Ketomercaptan erhalten werden (Variante A). Eine verwandte Hydrolyse eines 1,4-Dithiepins wurde mit 20 % Schwefelsäure in Benzol bei 60 °C durchgeführt.^[6] Alternativ könnte ein intramolekularer Hydridshift nach der Öffnung des cyclischen Kations **A** formuliert werden, der dann zu Kation **C** in Abbildung 4.11 führen würde. Dieses könnte dann durch Wasser abgefangen und das entstandene Halbt-hioacetal durch saure Spaltung in das gewünschte Ketomercaptan übergehen (Variante B).

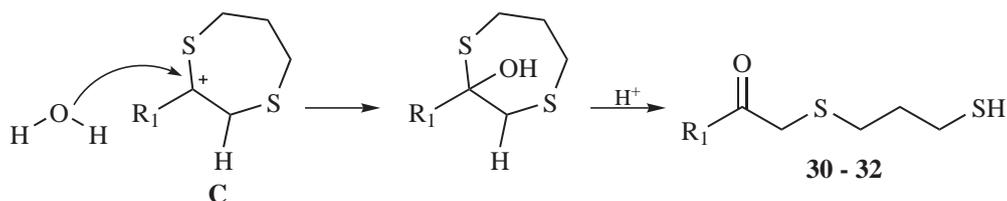


Abbildung 4.11: Mechanismus der Bildung von **30 - 32**, Variante B

Ebenfalls vorstellbar ist eine Protonierung eines der Schwefelatome^[91] mit anschließender Ringöffnung zum schwefelstabilisierten, offenkettigen Carbokation **X**, gezeigt in Abbildung 4.12. Durch Abspaltung eines Protons entsteht das Enol, welches im sauren Milieu im Gleichgewicht mit seiner Keto-Form vorliegt (Variante C).

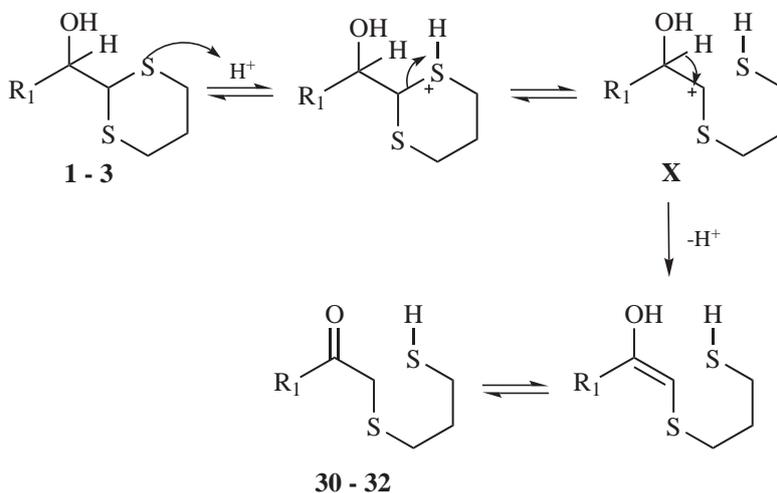


Abbildung 4.12: Mechanismus der Bildung von **30 - 32**, Variante C

Variante B erscheint gegenüber Variante A die plausible Möglichkeit zu sein, da durch den Hydridshift das tertiäre und somit das stabilere Carbokation gebildet wird. Zudem würde so die Bildung des stabilen 1,4-Dithiepins vermieden werden, welches unter den gegebenen Bedingungen unter Umständen die Spaltung zu dem offenkettigen Ketomercaptan nicht durchlaufen würde. Variante C setzt die Protonierung eines Schwefelatoms voraus, ohne das dabei die Hydroxygruppe ebenfalls protoniert würde. Da dies auf Grund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs eher unwahrscheinlich ist, sollte Variante B den bevorzugte Weg darstellen.

Die Reaktionen von **4** und **7** verliefen unter Bildung der Eliminierungsprodukte **33** und **36** in moderaten bis guten Ausbeuten. Im Fall von **33** entsteht das Ketenacetal, was

einer Wassereliminierung aus **4** entspricht.^[58] Eine mögliche Umlagerungsreaktion zu Ringerweiterungsprodukten wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben oder Ketomercaptanen wie **30** - **32** sind vermutlich auf Grund der sterischen Ansprüche der beiden Phenylreste nicht möglich. Eine denkbare Weiterreaktion ist in Abbildung 4.13 dargestellt.^[77,78]

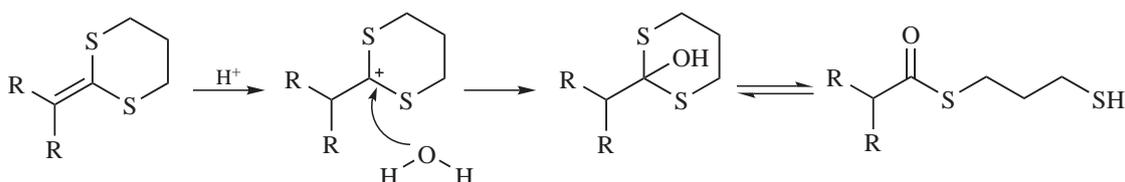


Abbildung 4.13: Denkbare Thioesterbildung aus Ketenacetalen^[77,78]

Durch Protonierung der Doppelbindung und Abfangen des entstandenen Carbokations durch Wasser, könnte sich wie in Abbildung 4.13 gezeigt, ein Thioester bilden.^[77,78,92] Nun ist jedoch die Protonierung der Doppelbindung in Nachbarschaft zu einem Phenylrest, signifikant langsamer als bei aliphatischen Resten.^[78] Eine Weiterreaktion des Ketenacetals **33** ist während der kurzen Dauer der Reaktion und der Nachbarschaft zu zwei Phenylresten eher unwahrscheinlich. Daher ist die Bildung des Ketenacetals an dieser Stelle nachvollziehbar. Im Fall von **36** bildet sich nicht das mögliche Ketenacetal, sondern das dazu isomere Cyclohexen-Derivat in 52 % Ausbeute. Die Identifizierung ist leicht an den NMR-Spektren nachzuvollziehen. Im ¹H-Spektrum zeigt sich ein Peak bei 6.03 ppm, der mit Hilfe des HMQC-Spektrums einem olefinischen Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Zudem ist im H,H-COSY eine Kopplung zu einer Methylengruppe des Cyclohexenrings sichtbar. Im ¹³C-Spektrum zeigt das Verschwinden des Alkohol-Kohlenstoffs bei ca. 75 ppm und die Bildung zweier neuer olefinischer Kohlenstoffe (125.9 und 136.1 ppm) die abgelaufene Eliminierung an. Bisher sind nur vergleichbaren Reaktionen mit Substraten bekannt, in denen das Ketenacetal bevorzugt gebildet wird.^[93] Unter den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen konnte allerdings nur die alleinige Bildung des Cyclohexen-Derivates beobachtet werden. Dies ist eventuell auf eine säureinduzierte Isomerisierung des zunächst gebildeten Ketenacetals zurückzuführen.

Die Spaltung der beiden Diphenyl-Derivate ergab überraschende Ergebnisse. Anstelle der erwarteten Ketenacetale oder Ringerweiterungsprodukte, entstanden die beiden Olefine **34** und **35** in 64 bzw. 71 % Ausbeute. Die olefinische Struktur konnte eindeutig durch ein nichtkoppelndes, olefinisches Proton im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert

werden. Zudem deuten die Peaks des ehemaligen Dithianringes (29, 33 und 37 ppm) im ^{13}C -Spektrum auf eine offenkettige Form hin. Über die Bildung ähnlicher Verbindungen unter sauren Bedingungen ist nur wenig bekannt. In geringen Ausbeuten entstehen sie aus 1-[Bis(phenylthio)methyl]cyclopentanol bei Behandlung mit Trifluoressigsäure (siehe Abbildung 4.14).^[91]

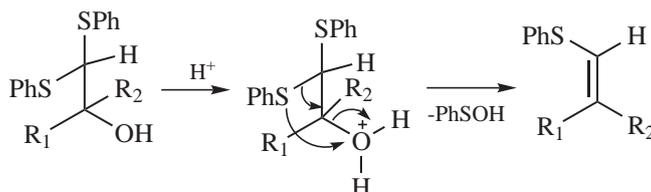
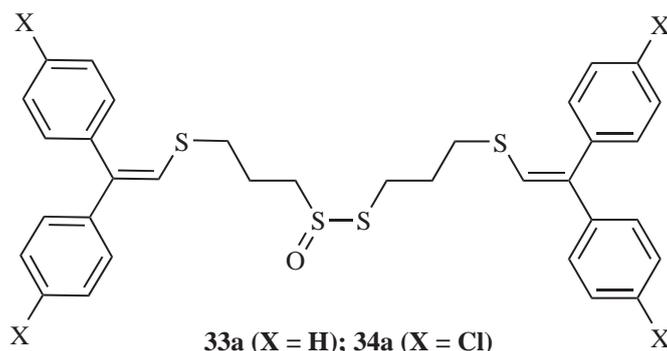
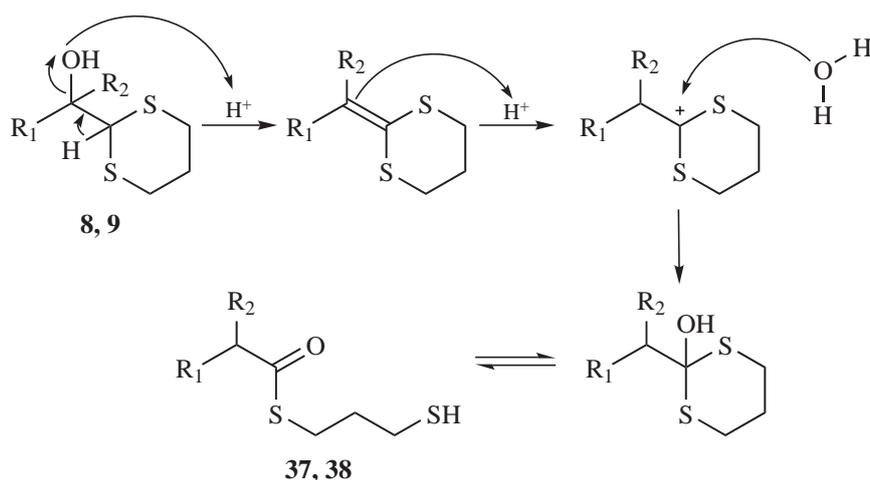


Abbildung 4.14: Umlagerung von α -Hydroxythioacetalen zu Vinylsulfiden^[91]

WARREN et al. formulieren hier eine Sulfensäure als Abgangsgruppe, nachdem die Hydroxygruppe protoniert worden ist. Da eine solche Struktur (mit einer SOH-Gruppe am Kettenende) aber nicht als stabil erachtet werden kann, würde als mögliche Struktur noch eine Dimer-Struktur mit einer Thiosulfonatbrücke (siehe Abbildung 4.15) in Frage kommen.^[94] Eine solche Struktur wäre mit dem in Abbildung 4.14 angegebenen Mechanismus erklärbar. Allerdings würde man an dieser Stelle ein etwas anderes NMR-Spektrum als das beobachtete erwarten, da das Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zur Sulfoxid-Gruppe weiter zu tieferem Feld verschoben sein und sich somit von dem Kohlenstoff in Nachbarschaft zum sulfidischen Schwefelatom unterscheiden sollte. Daher ist die Existenz einer solchen Dimerstruktur als relativ unwahrscheinlich zu bewerten. Des Weiteren ist es denkbar, dass diese Reaktion durch photoinduzierte Spaltung einer C-S-Bindung^[95] oder durch Beteiligung eines reduktiv wirkenden 1,3-Dithian-Derivates ablaufen könnte.^[96] Allerdings sind keine exakt vergleichbaren Beispiele solcher Reaktionen bekannt. Der Mechanismus der Bildung von **34** und **35** konnte demnach nicht vollständig aufgeklärt werden.

Abbildung 4.15: Denkbare Dimerstruktur von **34** und **35**

Die Reaktionen der Hydroxydithiane **8** und **9** lieferten in beiden Fällen den Thioester (Verbindungen **37** und **38**) in guten bzw. moderaten Ausbeuten. Durch das Verschwinden des Singulets bzw. des Dubletts für das Proton an C-2 im ^1H -Spektrum, der Beobachtung eines Carbonylpeaks im ^{13}C -Spektrum, sowie das Ausbleiben der charakteristischen Signale für zuvor bei ähnlichen Reaktionen beobachtete Ketomercaptane (isolierte Methylengruppe zwischen der Carbonylgruppe und dem Schwefelatom) lässt sich zweifelsfrei auf die Bildung des Thioesters schließen. Der Mechanismus für diese Umlagerung ist bekannt und wurde zum Teil schon in Abbildung 4.13 gezeigt.^[77,78] Abbildung 4.16 zeigt nochmals den kompletten Mechanismus der Bildung der Thioester **37** und **38**.

Abbildung 4.16: Thioesterbildung aus α -Hydroxydithianen^[77,78]

Überraschenderweise entstanden bei der Spaltung der α -Hydroxydithiane **10** und **11** die in α -Position deoxygenierten 1,3-Dithian-Derivate **39** und **40** in guten Aus-

beuten. Ähnliche Reaktionen sind bisher nur beispielsweise durch Einwirkung von BF_3 -Ethylether-Komplex mit anschließender Hydridübertragung auf das entstandenen Carbokation durch Triethylsilan beschrieben.^[97] Vergleichbare Fälle für Erhitzen in saurer Lösung sind nicht bekannt. Für diese Reaktionen konnte der Mechanismus nicht geklärt werden. Denkbar wäre auch hier die Beteiligung eines reduzierend wirkenden 1,3-Dithian-Derivates.^[96]

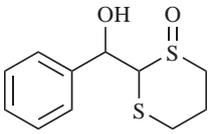
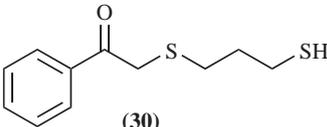
4.3 Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden

1,3-Dithiane spielen als Umpolungsreagenzien und häufig verwendete Schutzgruppen seit Jahren eine große Rolle in der organischen Synthese.^[56–58,63,98] Die allerdings immer wieder auftretenden Schwierigkeiten beim Entfernen der 1,3-Dithiangruppierung führten dazu, dass in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an Entschützungsverfahren für 1,3-Dithiane entwickelt wurden.^[14–16,63] Während der vorangegangenen Masterarbeit wurde eine Spaltungsmethode entwickelt, die 1,3-Dithiane über die Zwischenstufe der 1,3-Dithiansulfoxide auf vergleichsweise milde Weise spalten kann.^[1] Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit war es das entwickelte Verfahren auf komplexere Substrate anzuwenden. Die Wahl fiel hier auf α -Hydroxydithiane bzw. auf α -Hydroxydithian-1-oxide als Testsubstanzen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden dargestellt.

4.3.1 Ergebnisse

Um die Anwendbarkeit der entwickelten Spaltungsmethode zu testen, wurden die α -Hydroxy-1,3-dithiane zunächst in α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide überführt bzw. durch Addition von 1,3-Dithian-1-oxid an Aldehyde oder Ketone hergestellt (siehe Kapitel 4.1.1). Zur Spaltung wurden die synthetisierten 1,3-Dithian-1-oxide in Acetonitril gelöst, mit einem Überschuss an 6 N Salzsäure versetzt und solange unter Rückfluss erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr detektiert werden konnte. Die Ergebnisse der Spaltungsreaktionen sind in Tabelle 4.5 gezeigt.

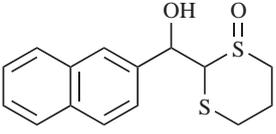
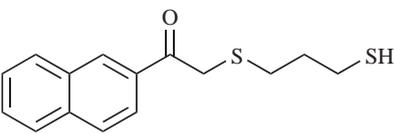
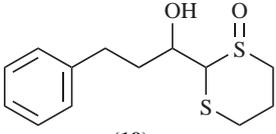
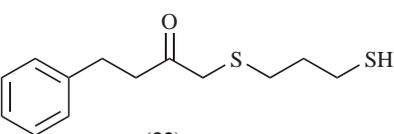
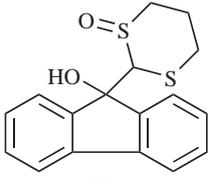
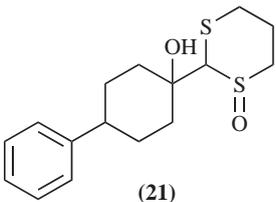
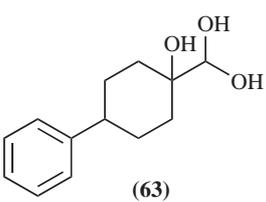
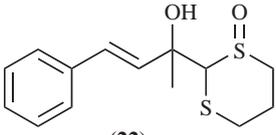
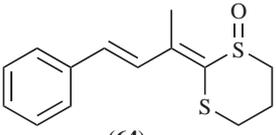
Tabelle 4.5: Saure Spaltung von α -Hydroxy-1,3-Dithian-1-oxiden mit 6 N HCl in Acetonitril

Nr.	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)	 (17)	6	 (30)	46

Fortsetzung auf der nächsten Seite

4 Durchführung und Diskussion

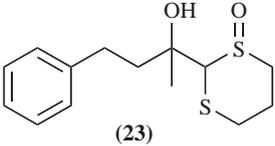
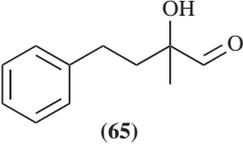
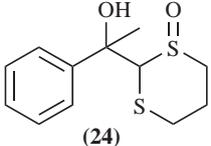
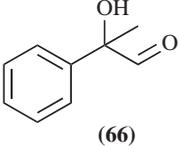
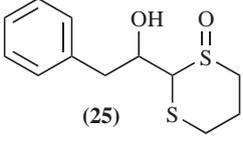
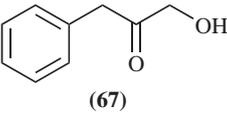
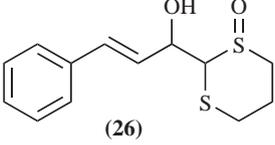
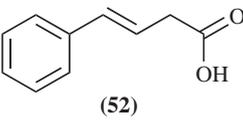
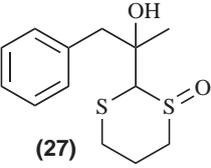
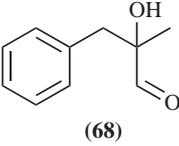
Tabelle 4.5: Saure Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
b)	 (18)	4	 (31)	44
c)	 (19)	17	 (32)	52
d)	 (20)	15	s. Abbildung 4.18	36
e)	 (21)	4	 (63)	65
f)	 (22)	8	 (64)	72

Fortsetzung auf der nächsten Seite

4.3 Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden

Tabelle 4.5: Saure Spaltung von α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
g)		10		75
h)		4		77
i)		12		60
j)		3		31
k)		8		57

Die erhofften und erwarteten Spaltungen zu den α -Hydroxyaldehyden konnten nur in drei Fällen (Eintrag g, h und k, Verbindungen **65**, **66** und **68**) in guten Ausbeuten erzielt werden. Die entstanden Aldehyde sind leicht anhand der charakteristischen NMR-Spektren zu identifizieren. Sie zeigen im ^1H -Spektrum einen charakteristischen Aldehyd-Peak zwischen 9 und 10 ppm und das dazugehörige Kohlenstoffsignal bei ca.

200 ppm sowie ein Alkoholkohlenstoffsignal zwischen 70 und 85 ppm im ^{13}C -Spektrum. Der Spaltungsmechanismus ist identisch mit dem für die Spaltung der simplen 1,3-Dithian-1-oxide^[1] und ist in Abbildung 4.17 gezeigt.

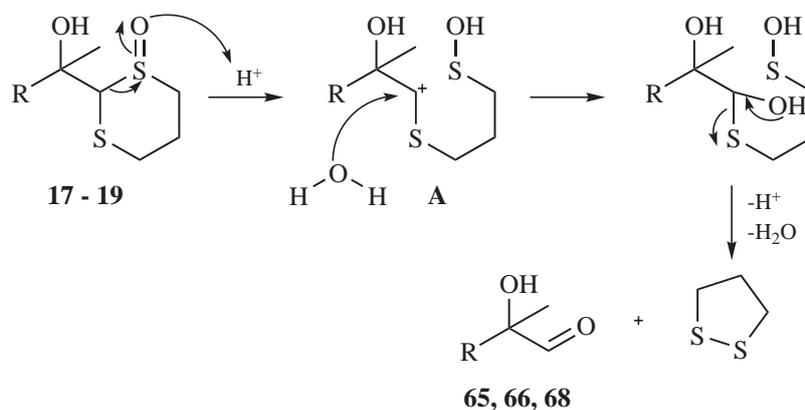
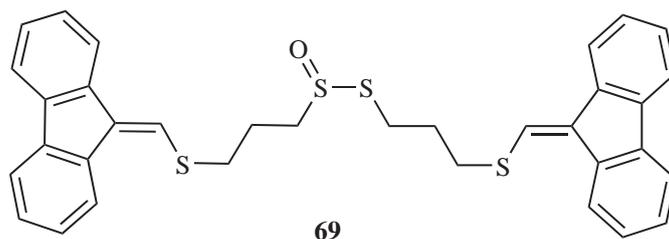


Abbildung 4.17: Saure Spaltung von α -Hydroxydithian-1-oxiden zu α -Hydroxyaldehyden

Die Protonierung des Sulfoxidsauerstoffs führt zunächst zur Bildung eines Sulfonium-Ions woraus durch sofortige Ringöffnung das schwefelstabilisierte Carbenium-Ion **A** hervorgeht. Durch einen nukleophilen Angriff von Wasser entsteht ein Halbthioacetal, welches in saurer Umgebung zur jeweiligen Carbonylverbindung und dem entsprechenden Thiol gespalten wird. Der abgespaltene Schwefelrest trägt an einem Kettenende eine Sulfensäurefunktion und am anderen eine Thiolgruppe. Es kann daher eine intramolekulare Bildung des abgebildeten Disulfids erfolgen. Das Disulfid fällt beim Abkühlen der Lösung als weißer Feststoff aus. Seine Bildung konnte durch NMR-Untersuchungen und Elementaranalysen der jeweils ausgefallenen Feststoffe bestätigt werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen (ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie) des Produktes der Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxid **20** legen die Bildung eines Dimers nahe (mögliche Struktur siehe Abbildung 4.18). Das ^1H -Spektrum zeigt zwei, sich leicht voneinander unterscheidende olefinische Protonen bei 7.17 und 7.23 ppm. Das Sulfoxid in der Thiosulfinatbrücke, verursacht die Verschiebung seines Nachbarkohlenstoffatoms im ^{13}C -Spektrum zu tieferem Feld (es erscheint bei ca. 60 ppm) im Vergleich zu seinem Pendant auf der anderen Seite der Thiosulfinatbrücke (Signal bei ca. 34 ppm), in dessen Nachbarschaft sich nur ein sulfidischer Schwefel befindet.

Abbildung 4.18: Resultat der sauren Spaltung von **20**

Ein Mechanismus für die Entstehung des abgebildeten Dimers lässt sich ausgehend von dem Sulfoxid **20** nicht so ohne Weiteres formulieren, da das Dimer das Produkt der Reaktion zweier Sulfensäuren darstellt.^[94] Ausgehend von einem α -Hydroxy-1,3-Dithian, wie in Abschnitt 4.2 behandelt, wäre ein Dimer dieser Art aber tatsächlich über eine Umlagerungsreaktion zugänglich. Der Mechanismus der Vinylsulfid- und Sulfensäurebildung wurde schon in Abbildung 4.14 in Kapitel 4.2 gezeigt. Eine anschließende Dimerisierung der gebildeten Sulfensäuren würde das gezeigte Dimer entstehen lassen. Damit die Bildung dieses Produktes möglich ist, müsste nun allerdings zunächst eine Deoxygenierung des Sulfoxids in Verbindung **20** auftreten. Für eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Deoxygenierung von Sulfoxiden sei hier auf einen Review-Artikel von MADESCLAIRE verwiesen.^[99] Unter den von uns verwendeten Bedingungen ist eine Deoxygenierung des Sulfoxids nicht auszuschließen. Die ersten Arbeiten zur Deoxygenierung mit HCl gehen auf die Untersuchungen von SMYTHE^[100] sowie GAZDAR und SMILES^[101] aus den Jahren 1909 und 1910 zurück. Sie deoxygenierten Diarylsulfoxide mit HCl in teilweise sehr guten Ausbeuten (> 90 %). Der Mechanismus für diese Reaktion ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Reduktion verläuft über ein Halosulfonium-Ion (**X**), welches sofort durch ein zweites Halogenid zum Thioether umgesetzt wird. Natürlich ist hier die Möglichkeit, dass andere Reaktionen, wie ein Bindungsbruch der C-S-Bindung unter Bildung eines Carbenium-Ions oder Pummerer-Umlagerungen^[102] auftreten, nicht zu unterschätzen.

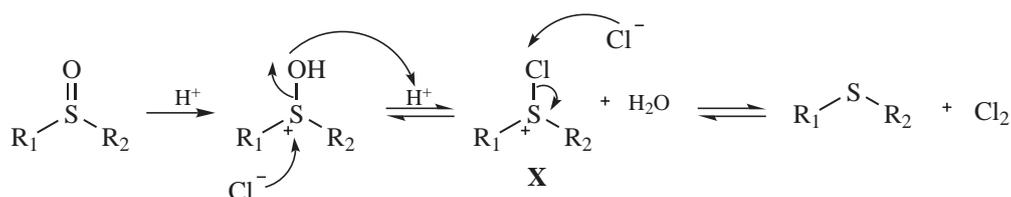


Abbildung 4.19: Deoxygenierung von Sulfoxiden mit HCl^[103]

Unter der Annahme, dass eine solche Deoxygenierung im vorliegenden Fall abgelaufen ist, kann nun ein Mechanismus zur Bildung des in Abbildung 4.18 gezeigten Dimers, analog zu dem in Abbildung 4.14 gezeigten Mechanismus der Vinylsulfidbildung, formuliert werden (Abbildung 4.20).

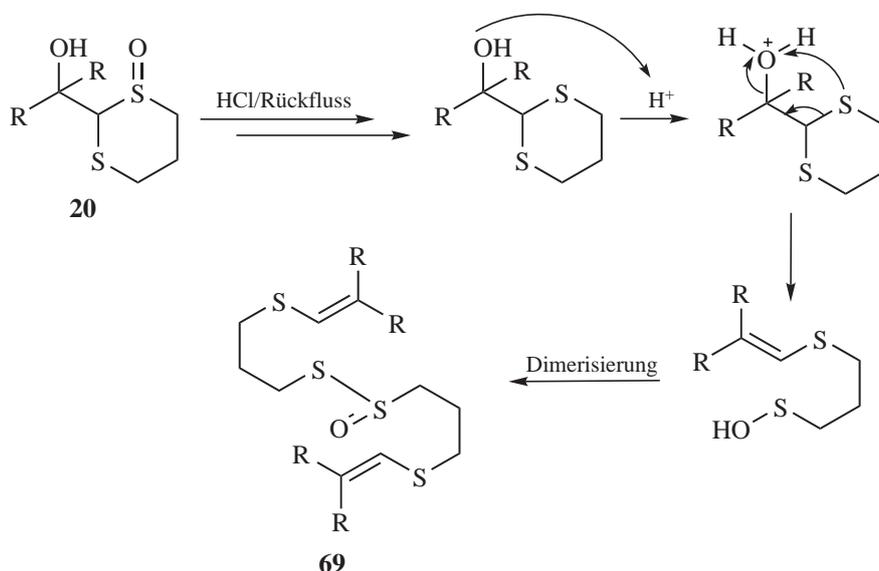
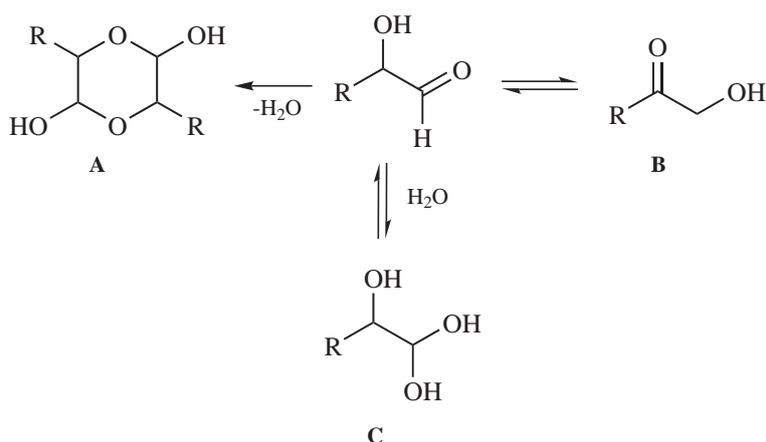


Abbildung 4.20: Bildung des Dimers bei der sauren Spaltung von **20**

Die Spaltung von **22** lieferte das Ketenacetalsulfoxid **64** mit einer Ausbeute von 72 %. Unter den verwendeten sauren Bedingungen findet eine Wassereliminierung statt, wodurch das Ketenacetal gebildet wird. Das Verschwinden eines 1H-Singulets im Bereich zwischen 3 und 4 ppm im ¹H-Spektrum und das Auftreten zweier neuer olefinischer Kohlenstoffe im ¹³C-Spektrum zeigen die Bildung des Ketenacetals.

Bei der Reaktion der Dithian-1-oxide **21** und **25** entstehen das Aldehydhydrat **63** und das Hydroxyaceton-Derivat **67**. Beide Verbindungen sind anhand ihrer NMR-Spektren eindeutig zu identifizieren. Die Signale der Dithian-1-oxid-Gruppierung, die sowohl

im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum der Ausgangsverbindung vorhanden waren, sind in den Spektren dieser Verbindungen verschwunden. Dies lässt auf eine komplette Abspaltung des Dithianrestes schließen, wodurch eine (zumindest) vorläufige Bildung des Aldehyds wahrscheinlich erscheint. Da aber für beide Verbindungen keine typischen Aldehydsignale beobachtet werden, dafür aber zwei, zum Teil stark tieffeldverschobene Alkoholkohlenstoffe (**63**, Signal bei ca. 100 ppm) bzw. ein Carbonylkohlenstoffatom (**67**) lässt sich leicht auf die entstanden Produkte schließen. Die beiden Spaltungsprodukte **63** und **67** zeigen typische Reaktionen von α -Hydroxyaldehyden in wässriger saurer Lösung. Die Synthese von α -Hydroxyaldehyden stellt in der Regel ein nicht einfach zu lösendes Problem dar, da der Aldehyd gerade in saurer wässriger Lösung sehr anfällig für Weiterreaktionen (Gleichgewichtsreaktionen, Umlagerungen) ist.^[48,104,105] Abbildung 4.21 zeigt die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten. Der freie Aldehyd kann in nicht-wässrigen Medien als cyclisches Dimer **A** vorliegen. Zudem existiert in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Aldehyd und seinem Aldehydhydrat **B**. Unter sauren und basischen Bedingungen kann es zudem über eine Endiol-Zwischenstufe zur Umwandlung in das Hydroxyacetonderivat **C** kommen. Die bei den Spaltungsversuchen entstandenen Produkte **63** und **67** deuten also darauf hin, dass zunächst die erwartete Spaltung zum α -Hydroxyaldehyd abläuft und dieser dann, im Gegensatz zu den Verbindungen **65**, **66** und **68**, durch Addition von Wasser in das Aldehydhydrat **67** bzw. über das Endiol in das Hydroxyacetonderivat **63** übergeht. Bei der Spaltung der Verbindungen **23**, **24** und **27** wurden diese Reaktionen nicht beobachtet.

Abbildung 4.21: Reaktionsmöglichkeiten von α -Hydroxyaldehyden^[104]

Überraschende Ergebnisse zeigten die Spaltungen der Verbindungen **17**, **18** und **19**.

Anstatt der erwarteten Aldehyde entstanden, wie schon bei der Reaktion von **1**, **2** und **3**, die Umlagerungsprodukte **30** - **32**. Eine Erklärung wäre, dass zunächst, wie oben bereits beschrieben, eine Deoxygenierung zu den 1,3-Dithianderivaten stattfindet (siehe Mechanismus in Abbildung 4.19), welche sich dann unter den sauren Bedingungen zu den Ketomercaptanen umlagern. Der Mechanismus dieser Umlagerungsreaktion wurde bereits in Kapitel 4.2 (Abbildungen 4.10, 4.11 und 4.12) diskutiert.

Bemerkenswert ist die Bildung der Carbonsäure **52** bei der Spaltung von Substrat **26**. Sie bildete sich mit 31 % Ausbeute und war durch ein Signal bei 178 ppm im ^{13}C -Spektrum leicht zu erkennen. Wir vermuteten, dass das α -Hydroxy-dithian-1-oxid zunächst durch Eliminierung in das Ketenacetal **A** übergeht, woraus sich dann durch saure Spaltung die Carbonsäure bildet (siehe Abbildung 4.22). Der Mechanismus für die Bildung der Carbonsäure aus einem Ketenacetal-1-oxid soll bei der Diskussion der Ketenacetalspaltungen gezeigt werden. Der Versuch Verbindung **26** durch Umsetzung mit Trifluoressigsäure in Methanol direkt in den Methylester der Säure **52** zu überführen schlug fehl und resultierte in der Bildung von Ketenacetal **41**. Die Bildung der Säure bei dieser Spaltungsreaktion war Ausgangspunkt für die Untersuchungen der Ketenacetal-1-oxide und damit der potentiellen Homologisierungsreaktion von Aldehyden und Ketonen, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel (4.4) besprochen werden soll.

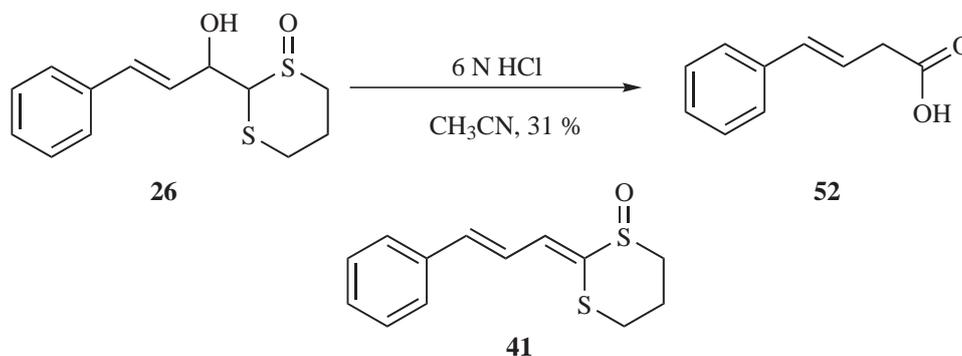


Abbildung 4.22: Saure Spaltung von α -Hydroxy-dithian-1-oxid **26**

Mit der entwickelten Spaltungsmethode ist es gelungen, α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide mit einer tertiären Alkoholfunktion in meist guten Ausbeuten in den jeweiligen α -Hydroxyaldehyd zu überführen (**65**, **66** und **68**). Bei zwei weiteren tertiären Alkoholen kann von der vorläufigen Bildung der Aldehyde ausgegangen werden, die allerdings anschließend typische Folgereaktionen eingingen (**63** und **67**). In beiden Fällen wurde

das erhaltene Produkt aber in guten Ausbeuten gebildet. Überraschende Resultate wurden bei der Spaltung der Substrate **17** - **20** erhalten, wo zunächst scheinbar eine Deoxygenierung des Sulfoxids auftrat und sich anschließend die schon zuvor beobachteten Umlagerungsprodukte **30** - **32** bildeten. Da die Entstehung dieser Produkte aus α -Hydroxy-1,3-dithian schon in Abschnitt 4.2 gezeigt wurde und kein Mechanismus für die Bildung der Produkte aus α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxiden schlüssig erscheint, muss die Deoxygenierung als wahrscheinlichster Verlauf der Reaktion angenommen werden.

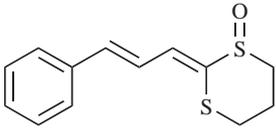
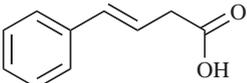
4.4 Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden und Ketonen

Ausgehend vom Ergebnis der sauren Spaltung von Substrat **26** (siehe Kapitel 4.3), bei der zu 31 % die Carbonsäure **52** erhalten wurde, sollte die Spaltung von Keten-S,S-acetal-1-oxiden zu den jeweiligen Carbonsäuren und damit die Möglichkeit einer Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden bzw. Ketonen untersucht werden. Für eine Übersicht über bekannte Homologisierungsmethoden von Aldehyden oder Ketonen zu Carbonsäuren sei hier auf die Review-Artikel von MARTIN^[9] und BADHAM^[8] sowie auf abschnitt 2.2 verwiesen.

4.4.1 Ergebnisse

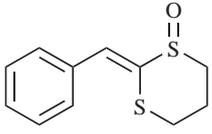
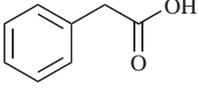
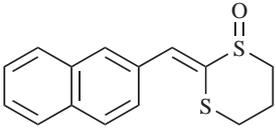
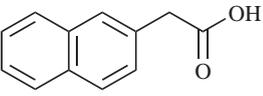
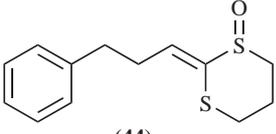
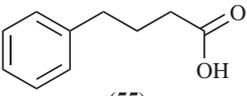
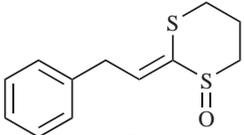
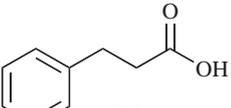
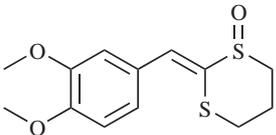
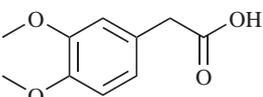
Die hergestellten Ketenacetal-1-oxide (Herstellung siehe Kapitel 4.1.2 bzw. den Experimentellen Teil dieser Arbeit) wurden zur Spaltung zunächst in Acetonitril gelöst und im Anschluss mit etwa dem dreifachen Überschuss an 6 N Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde solange auf 55 - 65 °C erwärmt, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war. Nach wässriger Aufarbeitung, Extraktion mit Dichlormethan sowie Waschen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat wurde das Rohprodukt erhalten. Dieses war in den meisten Fällen so rein, dass keine weiteren Reinigungsschritte (Säulenchromatographie etc.) nötig waren. Die Ergebnisse der Spaltungsreaktionen sind mitsamt den erzielten Ausbeuten in Tabelle 4.6 gezeigt.

Tabelle 4.6: Saure Spaltung der Keten-S,S-acetal-1-oxide mit 6 N HCl in Acetonitril

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
a)	 (41)	7	 (52)	85

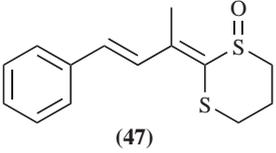
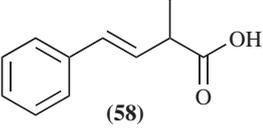
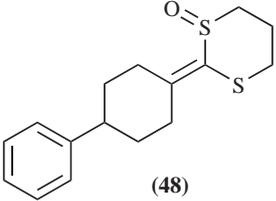
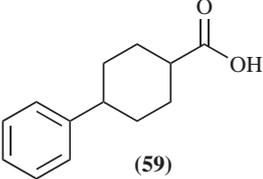
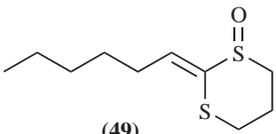
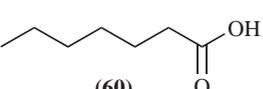
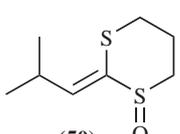
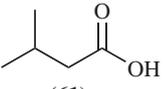
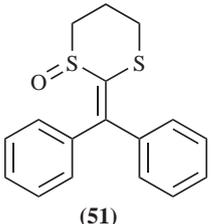
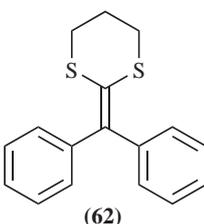
Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.6: Saure Spaltung der Keten-S,S-acetal-1-oxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
b)	 (42)	7	 (53)	94
c)	 (43)	7	 (54)	88
d)	 (44)	6	 (55)	91
e)	 (45)	2.5	 (56)	92
f)	 (46)	15	 (57)	85

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle 4.6: Saure Spaltung der Keten-S,S-acetal-1-oxide - Fortsetzung

Eintrag	Ausgangsverbindung	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%]
g)	 (47)	2.5	 (58)	40
h)	 (48)	3	 (59)	71
i)	 (49)	6	 (60)	92
j)	 (50)	11	 (61)	90
k)	 (51)	1	 (62)	79

Mit Ausnahme der Reaktion von Substrat **51** konnten alle eingesetzten Substrate (**41** - **50**) in größtenteils sehr guten Ausbeuten zu den jeweils erwarteten Carbonsäuren umgesetzt werden. Wie oben bereits erwähnt, war keine weitere Reinigung notwendig, da

das erhaltene Rohprodukt bereits eine sehr gute Reinheit aufwies. Die Identifikation der entstandenen Produkte erwies sich als sehr einfach, da die Carbonsäuren im ^1H -Spektrum in den meisten Fällen an einem breiten Singulett bei ca. 10 ppm und im ^{13}C -Spektrum durch ein Signal zwischen 170 und 180 ppm deutlich zu erkennen sind. Im Folgenden soll der Mechanismus der Entstehung der Carbonsäuren aus Keten-S,S-acetal-1-oxiden diskutiert werden (siehe Abbildung 4.23). Eine Protonierung des Sulfoxidsauerstoffs und ein gleichzeitiger Angriff von Wasser führen zu der offenkettigen Halbthioketenacetal-Struktur **A**. Durch Protonierung des zweiten Schwefelatoms wird das Halbthioacetal zum Keten-Derivat gespalten und die abgespaltene Thiosulfensäure reagiert unter Abspaltung von Wasser intramolekular zum abgebildeten Disulfid. Das intermediär gebildete Keten reagiert nach einem bekannten Mechanismus durch Addition von Wasser zu einer Carbonsäure.^[17]

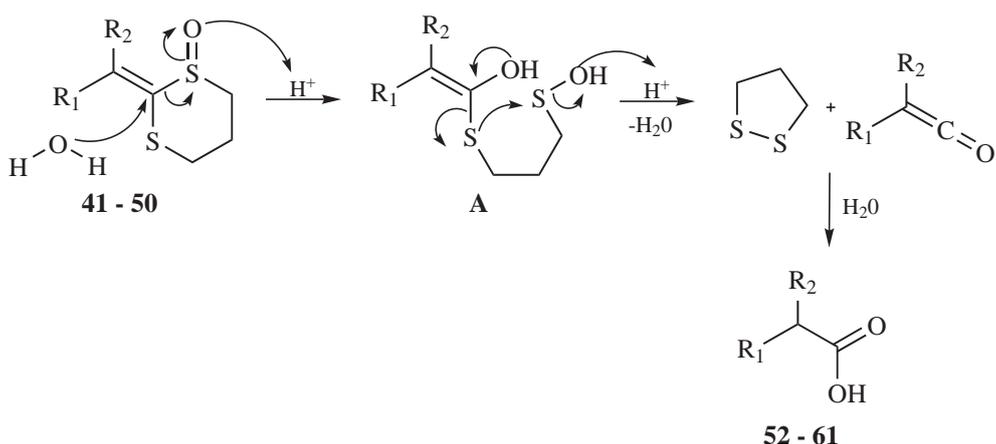


Abbildung 4.23: Spaltungsmechanismus von Keten-S,S-acetal-1-oxiden

Einzig die Spaltung von Substrat **51** führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Anstelle der Carbonsäure bildete sich wie schon bei einigen anderen Substraten beobachtet, das am Schwefel deoxygenierte Produkt (**62**). Der Mechanismus der Deoxygenierung wurde bereits in Abbildung 4.19 gezeigt und diskutiert. Die Ausbeute der Carbonsäure **58** ist im Vergleich zu den anderen Reaktionen auffällig gering. Wir vermuten, dass durch das saure Milieu Nebenreaktionen an der Doppelbindung hervorgerufen werden. Allerdings erschließt sich nicht warum die Reaktion des vergleichbaren Substrates **41** in einer relativ glatten Reaktion die Carbonsäure liefert.

Betrachtet man die Gesamtreaktion, ausgehend von den Aldehyden und Ketonen in Ta-

belle 4.3, stellt die Bildung der Keten-S,S-acetal-1-oxide mit anschließender Spaltung zu den Carbonsäuren eine Erweiterung der Kohlenstoffkette um genau ein Kohlenstoffatom dar und entspricht damit einer Überführung des Aldehyds/Ketons in die nächst höhere homologe Carbonsäure. Die Gesamtausbeuten liegen über die beschriebenen zwei Stufen zwischen 26 - 75 %.

4.5 Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen

In diesem Abschnitt der Arbeit sollten Naturstoffe aus Pflanzen und endophytischen Pilzen isoliert und ihre Struktur mit Hilfe spektroskopischer Methoden aufgeklärt werden.

4.5.1 Naturstoffisolierung aus der Pflanze *Zanthoxylum rhetsa*

Dieser Teil der Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Shafi von der Calicut Universität in Indien durchgeführt. Bei der untersuchten Pflanze handelt es sich um *Zanthoxylum rhetsa* (Szechuan Pfeffer), die hauptsächlich in West- und Südwestindien beheimatet ist. Proben dieser Pflanze wurden auf dem Campus der Calicut Universität in Indien gesammelt. Im Arbeitskreis von Prof. Shafi wurden die Naturstoffe aus dem Methanol-Extrakt der Pflanze isoliert und die spektroskopischen Untersuchungen sowie die Strukturaufklärung wurde in Paderborn durchgeführt. Es wurden fünf Naturstoffe isoliert, deren Strukturaufklärung im Folgenden diskutiert werden soll.

4.5.1.1 Naturstoff ZX-1

Naturstoff ZX-1 liegt als gelber Feststoff vor und schmilzt bei einer Temperatur von 188 °C. ZX-1 ist gut in Dichlormethan und Chloroform löslich. Nach Auswertung des ¹³C- und des DEPT 135-Spektrums ergibt sich, dass die aufzuklärende Substanz aus sieben Methingruppen, zwei Methylengruppen, vier Methylgruppen und elf quartären Kohlenstoffatomen besteht. Das ¹³C-Signal bei $\sigma = 207.4$ ppm ist charakteristisch für eine Ketofunktion und der Peak für eine Methylengruppe bei $\sigma = 101.0$ ppm lässt auf das Vorhandensein einer Methylenedioxy-Gruppe schließen. Zudem sind zwei Methoxygruppen im Molekül vorhanden, wie durch zwei Methylgruppen-Signale im ¹³C-Spektrum (55.8 und 61.0 ppm) deutlich wird. Das ¹H-Spektrum weist ein Singulett bei 2.64 ppm auf, was auf eine an einen Stickstoff gebundene Methylgruppe hindeutet. Das Massenspektrum zeigt einen Molpeak bei 405 m/z. Aus diesen Daten und der Auswertung der zweidimensionalen NMR-Spektren (HMQC, HMBC und H,H-COSY) wird die in Abbildung 4.24 gezeigte Struktur für ZX-1 erhalten.

Es zeigt sich, dass es sich bei dem Naturstoff ZX-1 um 6-Acetyldihydrochelerythrin handelt. 6-Acetyldihydrochelerythrine wurde schon im Jahr 1974, ebenfalls aus einer Pflanze der *Zanthoxylum* Gattung isoliert.^[106] Tests zeigen, dass die Substanz sowohl zytoxische und antifungielle als auch antibakterielle Aktivität besitzt.^[107–109] Durch Reduktion mit Natriumborhydrid lässt sich die Carbonylgruppe von ZX-1 zum Alkohol

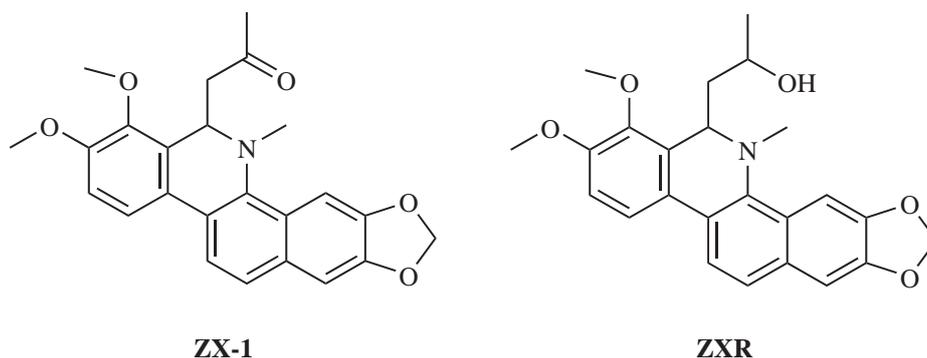


Abbildung 4.24: Struktur von Naturstoff ZX-1 und seinem Reduktionsprodukt ZXR

reduzieren, was zur bisher nicht beschriebenen Substanz ZXR führt (siehe Abbildung 4.24).

4.5.1.2 Naturstoff ZY-1

Substanz ZY-1 kristallisiert als gelbe Nadeln, schmilzt bei einer Temperatur von 160 °C und ist nur in DMSO und DMF löslich. Das ^{13}C -Spektrum der Verbindung zeigt 19 Signale. Mit Hilfe des DEPT-Spektrums zeigt sich, dass es sich um neun Methin, eine Methylgruppe und neun quartäre Kohlenstoffatome handelt. Ein Signal im ^{13}C -Spektrum bei $\sigma = 158.9$ ppm deutet auf eine intramolekulare Amid-Carbonylgruppe hin. Ein Signal bei 4.06 ppm im ^1H sowie das zugehörige Kohlenstoffatom bei 56.4 ppm im ^{13}C , lassen auf das Vorhandensein einer Methoxygruppe im Molekül schließen. Durch Auswertung der übrigen Daten kann auf die Struktur in Abbildung 4.25 gezeigte Struktur geschlossen werden. Eine Literaturrecherche ergab, dass es sich bei ZY-1 um die zytotoxisch aktive, literaturbekannte Verbindung 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin handelt.^[109]

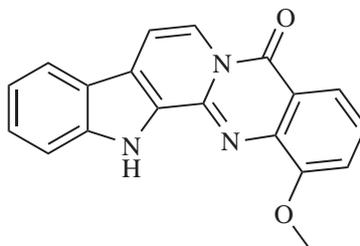


Abbildung 4.25: Struktur von Naturstoff ZY-1

4.5.2 Naturstoff ZQ-1

Die Verbindung ZQ-1 liegt in farblosen, kleinen Kristallen vor, die bei 268 °C schmelzen. Die Substanz ist nicht in Chloroform oder Dichlormethan, dafür aber gut in DMSO löslich. Das ^{13}C -Spektrum zeigt 21 Signale, welche entsprechend dem DEPT 135 sieben CH-Gruppen, drei Methylgruppen, einer Methylengruppe sowie zehn quartären Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Ähnlich wie bereits bei dem Naturstoff ZX-1 kann ein Methylengruppen-Signal bei 101.4 ppm einer Methylendioxygruppe zugeordnet werden. ^1H -Signale bei 3.90 und 3.92 ppm sowie die zugehörigen Kohlenstoffe bei 55.8 und 61.1 ppm zeigen zwei Methoxygruppen im Molekül an. Ebenfalls eindeutig zeigt ein 3H-Singulett bei 2.99 ppm eine, an einen Stickstoff gebundene Methylgruppe an. Auffällig im ^1H -Spektrum der Verbindung ist ein 1H-Singulett bei 8.16 ppm, was mit Hilfe des HMQC-Spektrums einem Kohlenstoffatom mit der chemischen Verschiebung von 164.5 ppm zugewiesen werden kann. Durch eine Kopplung dieses Protons mit der Methylgruppe am Stickstoff (sichtbar im HMBC-Spektrum), kann auf einen ebenfalls an den Stickstoff gebundenen Aldehyd geschlossen werden. Abbildung 4.26 zeigt die, unter Einbeziehung der übrigen Daten, gefundene Struktur von Naturstoff ZQ-1.

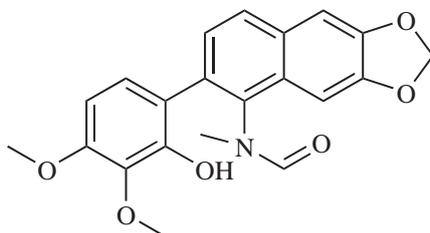


Abbildung 4.26: Struktur von Naturstoff ZQ-1

Eine Literaturrecherche ergab, dass es sich bei dem Naturstoff ZQ-1 um das literaturbekannte Arnottianamid handelt, welches ebenfalls zytotoxische Aktivität zeigt.^[109–112]

4.5.2.1 Naturstoff ZO

Naturstoff ZO liegt als gelb-braune Kristalle vor, die bei einer Temperatur von 175 °C schmelzen. Die Verbindung ist in Chloroform und Dichlormethan gut löslich. Im ^{13}C -Spektrum zeigen sich 14 Signale, welche auf vier Methoxygruppen, drei Methylgruppen sowie sieben quartäre Kohlenstoffatome zurückzuführen sind. Auffällig im Spektrum sind die drei Methoxygruppen, die durch die Signale bei 4.02, 4.11 und 4.42 ppm sowie den zugehörigen Kohlenstoffatomen bei 56.8, 58.9 und 61.6 ppm zweifelsfrei

zu identifizieren sind. Desweiteren zeigt sich ein relativ weit tieffeldverschobenes Dublett bei 8.00 ppm was auf die Nachbarschaft eines Heteroatoms, wie beispielsweise Sauerstoff, schließen lässt. Unter Einbeziehung aller spektroskopischen Daten ergibt sich für Naturstoff ZO die in Abbildung 4.27 gezeigte Struktur.

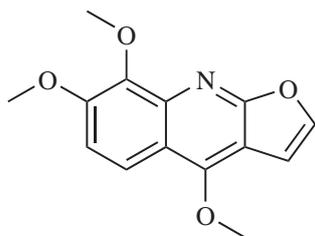


Abbildung 4.27: Struktur von Naturstoff ZO

Es zeigte sich, dass es sich bei der Verbindung ZO um den literaturbekannten Naturstoff Skimmianin handelt, der zytotoxische Wirkung zeigt.^[109,111,113] Die Kristallstruktur von Skimmianin ist ebenfalls bekannt und publiziert.^[114]

4.5.2.2 Naturstoff ZW

Naturstoff ZW liegt als hochschmelzender (> 300 °C), gelber Feststoff vor und ist gut löslich in DMSO. Das ¹³C-Spektrum weist 16 Signale auf, die acht Methingruppen sowie acht quartären Kohlenstoffen zugeordnet werden können. Der Peak bei 169.9 ppm im ¹³C-Spektrum kann einer Carbonsäure zugewiesen werden. Dazu passt ein breites Singulett bei ca. 14.5 ppm im ¹H-Spektrum. Ein quartäres Kohlenstoffatom zeigt eine chemische Verschiebung von 108.1 ppm was auf die Nachbarschaft zu einer Carboxyfunktion schließen lässt. Ein ¹H-Singulett bei 12.79 ppm korreliert im HMQC-Spektrum nicht mit einem der Kohlenstoffatome, daher kann hier auf eine cyclische Aminfunktion geschlossen werden. Mit Hilfe der übrigen Daten kann die Struktur von ZW gelöst werden (siehe Abbildung 4.28).

Eine Literaturrecherche ergibt, dass der Naturstoff ZW bisher nicht beschrieben wurde. Durch eine Elementaranalyse sowie die Messung des Massenspektrums und der hochaufgelösten Masse wurde die Struktur bestätigt. Eine systematische Benennung des Naturstoffes ergibt 5,12-Dihydro-12-oxoindolo[2,1-b]quinazolin-6-carbonsäure.

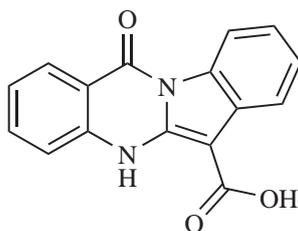


Abbildung 4.28: Struktur von Naturstoff ZW

4.5.3 Pilzstamm 8908

Bei dem Pilz 8908 handelt es sich um *Aureobasidium* sp.. Er wurde aus einer Nymphendolde (*Astdamia latifolia*) auf Gomera isoliert. Die Nymphendolden sind in Nordwestafrika und auf den Kanarischen Inseln beheimatet. In der Arbeitsgruppe von Frau PD Barbara Schulz an der TU Braunschweig wurde der Pilz 21 Tage auf Biomalz-Agar bei 24 °C kultiviert.

4.5.3.1 Isolierung der Naturstoffe

Der Pilz 8908 wurde fünfmal mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol (1:1) aufgenommen und auf Kieselgel adsorbiert. Anschließend wurde der Extrakt säulenchromatographisch aufgetrennt. Als Laufmittel diente hier zunächst Petrolether um stark unpolare Substanzen zu entfernen. Anschließend wurde das Laufmittel auf Dichlormethan umgestellt, dem nach und nach bis zu 50 % Methanol beigemischt wurde. Diese Grobauftrennung lieferte drei Fraktionen, welche durch präparative Schichtchromatographie bzw. weitere Säulenchromatographien weiter aufgetrennt wurden. Während die mittlere und die unpolarste Fraktion verschiedenste Fettsäuren lieferten, konnten aus der polarsten Fraktion die Naturstoffe 8908-1, 8908-2 und 8908-3 isoliert werden, deren Strukturaufklärung im Folgenden diskutiert werden soll. Der Rohextrakt des Pilzes zeigt wachstumshemmende Wirkung gegen *Bacillus megaterium* und *Microbotryum violaceum*.

4.5.3.2 Naturstoff 8908-1

Der Naturstoff 8908-1 liegt als weißer Feststoff vor, schmilzt bei 196 °C und ist gut in Methanol löslich. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt neun Signale, die fünf CH-Gruppen und

vier quartären Kohlenstoffen entsprechen. Das Spektrum zeigt einen Peak bei 167.8 ppm, der auf eine Carbonsäurefunktion zurückzuführen ist. Ein scharfes ^1H -Singulett bei 7.96 ppm, lässt auf ein isoliertes Wasserstoffatom in Nachbarschaft eines Heteroatoms schließen. Durch Auswertung der übrigen Daten wird für 8908-1 die in Abbildung 4.29 gezeigte Struktur erhalten. Es handelt sich um die literaturbekannte Indol-3-carbonsäure.^[115]

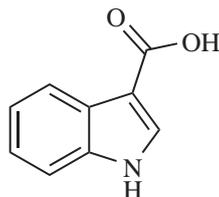


Abbildung 4.29: Struktur von Naturstoff 8908-1

4.5.3.3 Naturstoff 8908-2

Naturstoff 8908-2 liegt als gelblich-weißer Feststoff vor, der bei einer Temperatur von 210 - 211 °C schmilzt. Die Substanz ist gut in Aceton und Methanol löslich. Das ^{13}C -Spektrum zeigt fünf Signale, die zunächst zwei Methingruppen und drei quartären Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Durch die hohe Intensität der Methingruppensignale bei 114.1 und 131.6 ppm, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei anstatt um zwei, um vier Kohlenstoffe und damit um einen symmetrisch substituierten aromatischen Ring handelt. Der Peak bei 172.3 ppm lässt erneut auf eine Carbonsäure schließen. Das ^1H -Spektrum besteht nur aus zwei Dubletts mit jeweils einer Kopplungskonstante von $J = 8.7$ Hz, was auf direkt benachbarte Wasserstoffatome schließen lässt. Durch Auswertung der übrigen Daten kann 8908-2 als die bekannte Substanz *p*-Hydroxybenzoesäure identifiziert werden (siehe Abbildung 4.30).

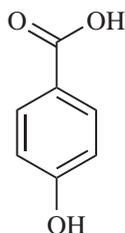


Abbildung 4.30: Struktur von Naturstoff 8908-2

4.5.3.4 Naturstoff 8908-3

8908-3 liegt als weiß-gelber Feststoff vor, der bei 88 °C schmilzt. Er ist gut in Methanol und Ethanol sowie Wasser löslich. Im ^{13}C -Spektrum sind sechs Signale zu erkennen, die mit Hilfe des DEPT 135-Spektrums auf drei Methingruppen und drei quartäre Kohlenstoffatome zurückzuführen sind. Ähnlich wie schon bei der Besprechung von Naturstoff 8908-2 kann auch hier wegen der hohen Intensität der Peaks bei 114.7 und 127.8 ppm davon ausgegangen werden, dass es sich damit um insgesamt fünf Methingruppen handelt und somit um einen symmetrisch substituierten aromatischen Ring. Durch ein Signal bei 175.2 ppm wird das Vorhandensein einer Carbonsäure angezeigt. Im ^1H -Spektrum zeigt sich ein 1H-Singulett bei 5.04 ppm. Durch Kopplungen im HMBC-Spektrum kann auf seine Nachbarschaft zur Säurefunktion sowie zum aromatischen Ring geschlossen werden. In Abbildung 4.31 ist die nach diesen Überlegungen logische Struktur von 8908-3 gezeigt. Es zeigt sich, dass es sich bei Naturstoff 8908-3 um die literaturbekannte und antifungisch wirkende *p*-Hydroxymandelsäure handelt.^[116]

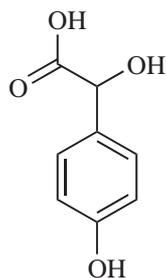


Abbildung 4.31: Struktur von Naturstoff 8908-3

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Chemie von Dithianverbindungen näher beleuchtet. In der vorangegangenen Masterarbeit wurde von uns eine milde und umweltfreundliche Spaltungsmethode für 1,3-Dithian-Verbindungen über 1,3-Dithian-1-oxide als Zwischenstufe entwickelt.^[1] Dieses Verfahren wurde nun auf komplexere und praxisnähere Substrate, die α -Hydroxy-1,3-dithiane, ausgedehnt und an ihnen getestet. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden neben den Versuchen zur Rückgewinnung der Carbonylgruppe auch Untersuchungen zu Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen unter sauren Bedingungen durchgeführt sowie eine neue Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden und Ketonen zu Carbonsäuren entdeckt. Ergänzend wurden Arbeiten auf dem Naturstoffsektor durchgeführt, die zur Entdeckung und Strukturaufklärung einer neuen Substanz führte.

Zur Untersuchung der Umlagerungsreaktionen wurden die α -Hydroxy-1,3-dithiane den entwickelten Spaltungsbedingungen unterworfen, woraus eine Reihe interessanter Ergebnisse resultierten. Neben schon bekannten Reaktionen, wie der Bildung von Thioestern (siehe Umlagerungsreaktionen der Substrate **8** und **9**) oder Eliminierungen (Substrate **4** und **7**) konnten auch neue, in dieser Form noch nicht beobachtete Umlagerungsreaktionen gefunden werden. Beispielsweise wurden die Substrate **1** - **3** in die Ketomercaptane **30** - **32** überführt. Bisher wurde meist nur über die Entstehung von 1,4-Dithiepinen berichtet,^[3] was unter den verwendeten Bedingungen nicht beobachtet werden konnte. Für die Bildung der Ketomercaptane konnte zudem ein schlüssiger Mechanismus entwickelt werden. Auch die Bildung der Vinylsulfide **34** und **35** in guten Ausbeuten muss an dieser Stelle Erwähnung finden. Eine solche Reaktion ist für diese Art von Substraten bisher ebenfalls nicht bekannt. Hier ist, wie auch bei der Bildung der 1,3-Dithian-Derivate **39** und **40** die Beteiligung von reduzierendem 1,3-Dithian oder auch ein radikalischer Verlauf der Reaktion denkbar.

Mit der entwickelten Spaltungsmethode ist es gelungen α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide mit einer tertiären Alkoholfunktion in meist guten Ausbeuten in den jeweiligen

α -Hydroxyaldehyd zu überführen (**65**, **66** und **68**). Bei zwei weiteren tertiären Alkoholen kann von der vorläufigen Bildung der Aldehyde ausgegangen werden, die allerdings anschließend typische Folgereaktionen zum Hydroxy-Aceton-Derivat **63** und dem Aldehyd-Hydrat **67** eingingen. In beiden Fällen wurde das erhaltene Produkt aber in guten Ausbeuten gebildet. Leider versagt die Methode bei der Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden mit sekundären Alkoholen in α -Position. Überraschenderweise wurden bei der Spaltung der Substrate **17** - **20** Verbindungen erhalten, in denen zunächst scheinbar eine Deoxygenierung des Sulfoxids auftritt und sich anschließend Umlagerungsprodukte von α -Hydroxy-1,3-dithianen, analog zu den in Kapitel 4.2 beschriebenen, bilden. Ebenfalls auf eine zunächst ablaufende Deoxygenierung ist die Bildung des Dimers **69** zurückzuführen, dessen Existenz auf Grund der NMR-Untersuchungen der Substanz vermutet wird. Für die Entstehung des Dimers konnte ein Mechanismus entwickelt werden.

Die entdeckte Homologisierungsreaktion bei der Spaltung von α -Hydroxy-Dithian-1-oxid **26** erwies sich als sehr gut geeignet um sowohl Ketone als auch Aldehyde in ihre jeweilige homologe Carbonsäure zu überführen. Die Reaktion verläuft über Keten-S,S-acetalsulfoxide als Zwischenstufe deren Überführung in die Carbonsäuren in guten bis sehr guten Ausbeuten abläuft. Zur Synthese der Ketendithioacetalsulfoxide wurde eine abgewandelte Peterson-Olefinierung unter Einsatz von 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid verwendet. Bei der Überführung in die Carbonsäuren konnte nach der Aufarbeitung generell auf einen Reinigungsschritt (Säulenchromatographie o. ä.) verzichtet werden, da die Substanzen eine ausreichende Reinheit aufwiesen. Diese Einfachheit des Verfahrens macht es für die organische Synthese besonders interessant und zu einem wertvollen Werkzeug. Abbildung 5.1 zeigt eine mögliche synthetische Anwendung von chiralen Ketenacetalsulfoxiden. Durch enantioselektive Oxidation des 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithians^[117,118] kann das Sulfoxid **A** enantiomerenrein hergestellt werden. Das chirale Ketenacetalsulfoxid **B** ist dann durch die bekannte Peterson-Olefinierung zugänglich. Ein solches Substrat wäre dann beispielsweise in einer Michael-Addition von Organolithiumcupraten angreifbar. Die Sulfoxidgruppe könnte durch Koordination mit dem Metall die Struktur des Übergangszustandes der Reaktion und somit das stereochemische Ergebnis steuern. Anschließendes Entschützen würde den in α -Position alkylierten Aldehyd **C** liefern. Die Reaktion würde einer Homologisierung des Aldehyds mit einer zusätzlichen Alkylierung entsprechen. Natürlich könnte das chirale Ketenacetalsulfoxid auch durch enantioselektive Oxidation des Ketenacetals gebildet werden.

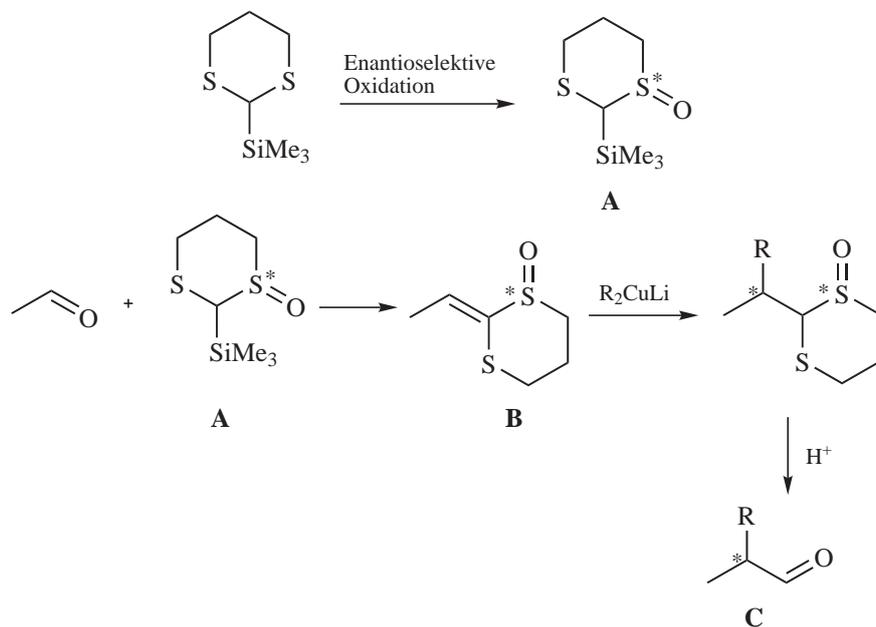


Abbildung 5.1: Mögliche Anwendung von chiralen Ketenacetalsulfoxiden

Bei der Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen konnte neben den bekannten biologisch aktiven Substanzen 6-Acetyldihydrochelerythrin, 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin, Arnottianamid, Skimmianin, Indol-3-carbonsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure und *p*-Hydroxymandelsäure auch die bisher unbekanntene Substanz 5,12-Dihydro-12-oxoindolo[2,1-b]quinazolin-6-carbonsäure entdeckt werden. Die biologischen Tests der Substanzen waren bis zum Zeitpunkt des Abschlusses der Arbeit noch nicht abgeschlossen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Analytische Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Kieselgelplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma E. Merck AG, Darmstadt durchgeführt. Die Detektion der Substanzen wurde durch UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ und 366 nm) und durch Anwendung eines Sprühreagenzes (10 % H₂SO₄ in Cerammoniummolybdatlösung) und anschließendes Erhitzen der DC-Platten mit einer Heißluftpistole vorgenommen. Die zu detektierende Substanz wird dadurch blau gefärbt.

Dickschichtchromatographie

Dickschichtchromatographische Trennungen wurden mit Dickschichtplatten der Firma E. Merck AG, Darmstadt (20 cm x 20 cm, Schichtdicke 0.5, 1 oder 2 mm) durchgeführt.

Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (230-400 mesh, 0.040-0.063 mm) der Firma E. Merck AG, Darmstadt verwendet. Das verwendete Laufmittel ist der jeweiligen Versuchsvorschrift zu entnehmen.

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi SMP-20 Schmelzpunktmessgerät oder mit einer Apparatur der Firma Gallenkamp in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel

Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.^[119,120]

Reaktionen unter inerten Bedingungen

Die Reaktionen sind in ausgeheizten (Trockenschrank, Heißluftistole) und unter Inertgasatmosphäre abgekühlten Reaktionsgefäßen durchgeführt worden. Flüssigkeiten wurden mit Einwegspritzen durch Septendurchstichkappen, Feststoffe unter einem Inertgas-Gegenstrom zugeführt.

Instrumentelle Analytik

IR-Spektroskopie:	FT-IR-Spektrometer Nicolet 510P
Elementaranalysen:	Perkin-Elmer Elementar-Analysator 240
Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 8200 und FISON MD 800
NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX 200 (200 MHz bzw. 50 MHz) Bruker Avance 500 (500 bzw. 125 MHz)

Die angegebenen chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Signale sind auf die chemischen Verschiebungen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bezogen und werden in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten werden durch die Phasenlage im DEPT 135-Spektrum bestimmt.

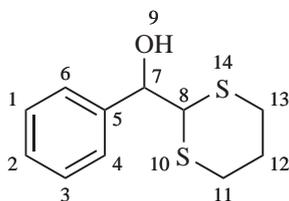
Signalmultiplizitäten:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
dd	Doppeldublett
m	Multipllett
br.	breit

6.2 Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithiane**AAV 1: Addition von 1,3-Dithian an Aldehyde oder Ketone**

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (10 mmol) in trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (10.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1 - 2 h gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, der jeweilige Aldehyd oder Keton (10 mmol) zugegeben und 4 - 6 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf eine gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt.

6.2.1 (1,3-Dithian-2-yl)(phenyl)methanol (1)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.80 g, 15 mmol) in 65 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (15.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, frisch destilliertes Benzaldehyd (1.59 g, 15 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **1** als weißer Feststoff erhalten (2.37 g, 10.5 mmol, 70 %).

Schmelzpunkt: 72 °C; Lit.: 72-73 °C.^[58]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.87-2.19 (m, 2H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.64-3.04 (m, 4H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 4.12 (d, J = 8 Hz, 1H, –SCHS–), 4.94 (d, J = 8 Hz, 1H, –(HO)CH–), 7.28-7.52 (m, 5H, Ar).

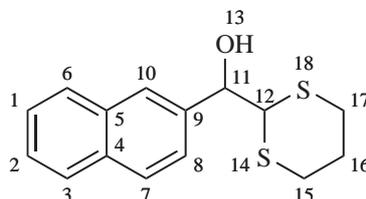
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.8 (C-12), 28.1 (C-11), 28.7 (C-13), 53.2 (C-8), 75.1 (C-7), 127.2 (C-4, C-6), 127.5 (C-2), 128.6 (C-1), 128.8 (C-3), 140.6 (C-5).

IR (KBr): 3452, 2904, 1504, 1452, 1272 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (5) [M]⁺, 119 (100), 91 (29), 77 (89), 51 (30).

HREIMS: C₁₁H₁₄OS₂; ber.: 226.04860; gef.: 226.04671.

6.2.2 (1,3-Dithian-2-yl)(naphthalen-2-yl)methanol (2)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (0.79 g, 6.6 mmol) in 40 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf -20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (7.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf -78 °C abgekühlt, 2-Naphthaldehyd (1.03 g, 6.6 mmol) zugegeben und 4 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **2** als hellgelber Feststoff erhalten (2.26 g, 8.2 mmol, 80 %).

Schmelzpunkt: 127 °C; Lit.: 126-128 °C.^[3]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.73-1.97 (m, 2H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.58-2.86 (m, 4H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 4.21 (d, J = 7 Hz, 1H, –SCHS–), 5.03 (d, J = 7 Hz, 1H, –(HO)CH–), 7.46-7.87 (m, 7H, Ar).

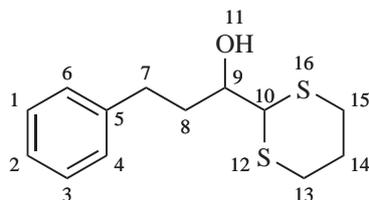
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.4 (C-16), 27.9 (C-15), 28.5 (C-17), 53.0 (C-12), 75.1 (C-11), 124.3 (C-9), 125.3 (C-2), 126.1 (C-1), 127.7 (C-10), 127.8 (C-7), 127.9 (C-6), 128.0 (C-3), 128.3 (C-8), 133.4 (C-4), 137.9 (C-5).

IR (KBr): 3417, 2888, 1600, 1417, 1274 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (5) [M]⁺, 157 (54), 129 (76), 119 (100).

HREIMS: C₁₅H₁₆OS₂; ber.: 276.06427; gef.: 276.06426.

6.2.3 1-(1,3-Dithian-2-yl)-3-phenylpropan-1-ol (3)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf -20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zutropft und anschließend für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf -78 °C abgekühlt, 3-Phenylpropionaldehyd (1.11 g, 8.3 mmol) zugegeben und 4.5 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt.

Durch Eindampfen wird **3** als gelbliches Öl erhalten (1.63 g, 6.4 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.81-2.34 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})-$), 2.65-3.04 (m, 6H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.85-3.97 (m, 2H, $-\text{SCHS}-$, $-(\text{HO})\text{CH}-$), 7.17-7.39 (m, 5H, *Ar*).

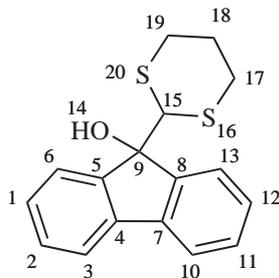
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 26.1 (C-14), 28.2 (C-13), 28.7 (C-15), 32.8 (C-7), 36.1 (C-8), 52.7 (C-10), 71.8 (C-9), 126.3 (C-2), 128.8 (C-4, C-6), 129.1 (C-1, C-3), 142.1 (C-5).

IR (neat): 3434, 2904, 1602, 1454, 1276 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (40) $[\text{M}]^+$, 119 (100), 91 (35), 77 (20), 41 (10).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}_2$; ber.: 254.08001; gef.: 254.10492.

6.2.4 9-(1,3-Dithian-2-yl)-9H-fluoren-9-ol (**4**)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, 9H-Fluoren-9-on (1.49 g, 8.3 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch

Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen und umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und PE wird **4** als weiß-gelbliche Kristalle erhalten (2.22 g, 7.0 mmol, 85 %).

Schmelzpunkt: 154 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.64-2.13 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.67-2.88 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.03 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.28-7.82 (m, 8H, Ar).

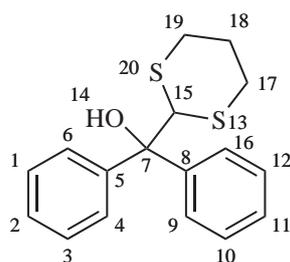
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 26.1 (C-18), 30.8 (C-17), 30.9 (C-19), 57.8 (C-15), 83.7 (C-9), 120.3 (C-2, C-11), 124.6 (C-1, C-12), 128.3 (C-3, C-10), 130.2 (C-6, C-13), 140.6 (C-4, C-7), 146.5 (C-5, C-8).

IR (KBr): 3534, 2923, 1654, 1446, 1274 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (20) $[\text{M}]^+$, 181 (25), 165 (30), 152 (45), 119 (100), 72 (10), 45 (5).

HREIMS: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 300.06426; gef.: 300.09541.

6.2.5 (1,3-Dithian-2-yl)diphenylmethanol (5)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.03 g, 8.5 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf -20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf -78 °C abgekühlt, Benzophenon (1.54 g, 8.5 mmol) zugegeben und 4 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird

anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Durch Eindampfen und umkristallisieren aus CH₂Cl₂ und PE wird **5** als weiße Kristalle erhalten (2.56 g, 7.2 mmol, 85 %).

Schmelzpunkt: 134.6 °C; Lit.: 136.0-136.5 °C.^[121]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.81-2.11 (m, 2H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.83-2.94 (m, 4H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 3.29 (s, 1H, –SCHS–), 7.22-7.59 (m, 10H, Ar).

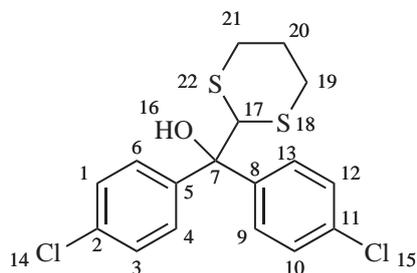
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.2 (C-18), 30.5 (C-17), 30.8 (C-19), 58.6 (C-15), 80.2 (C-7), 126.3 (C-2, C-10), 126.7 (C-9, C-16), 127.4 (C-4, C-6), 128.0 (C-10, C-12), 128.3 (C-1, C-3), 143.5 (C-5, C-8).

IR (KBr): 3534, 2923, 1654, 1450, 1270 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302 (5) [M]⁺, 183 (100), 119 (65), 105 (60), 77 (25).

HREIMS: C₁₇H₁₆OS₂; ber.: 302.08023; gef.: 302.13077.

6.2.6 Bis(4-chlorophenyl)(1,3-dithian-2-yl)methanol (**6**)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.03 g, 8.5 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf -20 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zutropft und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird

die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 4,4'-Dichlorbenzophenon (2.11 g, 8.5 mmol) zugegeben und 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen und umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und PE wird **6** als weiße Kristalle erhalten (2.61 g, 7.0 mmol, 83 %).

Schmelzpunkt: $116\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.74-2.24 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.78-3.09 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.53 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.27-7.72 (m, 8H, Ar).

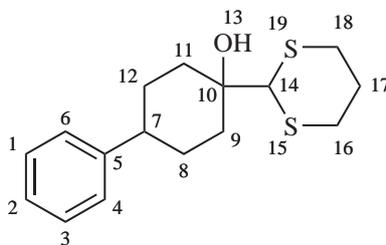
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.4 (C-20), 30.8 (C-19), 31.0 (C-21), 58.8 (C-17), 80.1 (C-7), 128.3 (C-1, C-3), 128.4 (C-10, C-12), 128.7 (C-4, C-6), 128.8 (C-9, C-13), 133.9 (C-2, C-11), 142.2 (C-5, C-8).

IR (KBr): 3521, 2896, 1654, 1450, 1272 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 (5) $[\text{M}]^+$, 280 (20), 240 (30), 165 (35), 139 (50), 119 (100).

HREIMS: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OS}_2$; ber.: 370.00196; gef.: 370.01052.

6.2.7 1-(1,3-Dithian-2-yl)-4-phenylcyclohexanol (7)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-

Butyllithium (10.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 4-Phenylcyclohexanon (1.49 g, 8.3 mmol) zugegeben und 6 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Durch Eindampfen und umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und PE wird **7** als farblose Kristalle erhalten (1.97 g, 6.7 mmol, 81 %).

Schmelzpunkt: $107.1\text{ }^{\circ}\text{C}$; Lit.: $106\text{-}107\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[122]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.59-1.68 (m, 4H, $-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{Ar})\text{CH}_2-$), 1.83-2.14 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CH}(\text{Ar})\text{CH}_2-$), 2.33-2.39 (m, 2H, $-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2-$), 2.61-2.69 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Ar})\text{HCH}_2-$), 2.88-3.02 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4.60 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.17-7.34 (m, 5H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.6 (C-17), 30.2 (C-16, C-18), 30.3 (C-8, C-12), 35.7 (C-9, C-11), 42.4 (C-7), 54.7 (C-14), 73.9 (C-10), 126.1 (C-2), 126.8 (C-4, C-6), 128.3 (C-1, C-3), 145.7 (C-5).

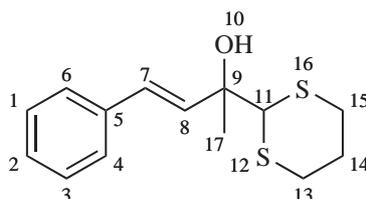
IR (KBr): 3463, 2931, 1494, 1446, 1422, 1361 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (10) $[\text{M}]^+$, 276 (20), 175 (75), 157 (85), 119 (90), 104 (65), 91 (100), 77 (20), 41 (50).

HREIMS: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OS}_2$; ber.: 294.11147; gef.: 294.14925.

6.2.8 trans-2-(1,3-Dithian-2-yl)-4-phenylbut-3-en-2-ol (8)

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird



die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 4-Phenylbut-3-en-2-on (1.21 g, 8.3 mmol) zugegeben und 6 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **8** als gelbliches Öl erhalten (1.56 g, 5.8 mmol, 71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.55 (s, 3H, CH_3), 1.87-2.09 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.79-2.93 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4.22 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 6.41 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, $\text{ArC}=\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{OH})-$), 6.75 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 7.21-7.43 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.5 (C-14), 26.2 (C-17), 29.9 (C-13), 30.3 (C-15), 59.2 (C-11), 75.4 (C-9), 126.7 (C-4, C-6), 127.6 (C-7), 128.5 (C-1, C-3), 128.9 (C-2), 133.1 (C-8), 136.1 (C-5).

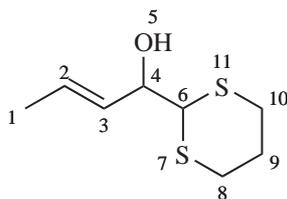
IR (neat): 3444, 2900, 1706, 1446, 1272 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (10) $[\text{M}]^+$, 248 (25), 147 (80), 119 (100), 91 (30), 43 (65).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}_2$; ber.: 266.07983; gef.: 266.08016.

6.2.9 1-(1,3-dithian-2-yl)but-2-en-1-ol (9)

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (9.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und



anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, Crotonaldehyd (0.58 g, 8.3 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **9** als hellgelbes Öl erhalten (1.07 g, 5.6 mmol, 68 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.67 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.78-2.17 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.67-2.96 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.93 (d, $J = 6.5$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 4.21 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$), 5.51 (dd, $J = 15.3$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})-$), 5.73 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 18.1 (C-1), 26.0 (C-9), 28.8 (C-8), 29.1 (C-10), 52.9 (C-6), 74.0 (C-4), 130.0 (C-2), 130.2 (C-3).

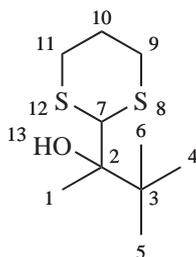
IR (neat): 3426, 2898, 1671, 1421, 1276 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (15) $[\text{M}]^+$, 119 (100), 106 (15), 91 (30), 75 (65), 41 (80).

HREIMS: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 190.04857; gef.: 190.05057.

6.2.10 2-(1,3-Dithian-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol (10)

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (0.87 g, 7.3 mmol) in 40 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (7.8 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zutropft und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird



die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 3,3-Dimethyl-2-butanon (0.73 g, 7.3 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **10** als grünliches Öl erhalten (1.54 g, 7.0 mmol, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.05 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.71-2.14 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.78-3.04 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4.37 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 20.8 (C-4, C-5, C-6), 26.2 (C-1), 26.7 (C-10), 32.0 (C-9), 32.1 (C-11), 39.3 (C-3), 60.0 (C-7), 78.2 (C-2).

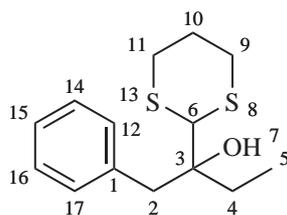
IR (neat): 3505, 2956, 1689, 1421, 1276 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 220 (20) $[\text{M}]^+$, 163 (40), 120 (100), 101 (55), 83 (40).

HREIMS: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: 220.09568; gef.: 220.13583.

6.2.11 2-(1,3-Dithian-2-yl)-1-phenylbutan-2-ol (11)

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (8.8 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zuge-
tropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt,



1-Phenylbutan-2-on (1.22 g, 8.3 mmol) zugegeben und 6 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **11** als gelb-grünliches Öl erhalten (1.66 g, 6.2 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.01 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.59 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.97-2.13 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.77-2.96 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.91 (d, $J = 14.1$ Hz, 1H, $\text{ArCHH}-$), 3.07 (d, $J = 14.1$ Hz, 1H, $\text{ArCHH}-$), 4.13 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.19-7.35 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.4 (C-5), 25.9 (C-10), 29.7 (C-4), 31.1 (C-9), 31.2 (C-11), 41.8 (C-2), 58.4 (C-6), 76.4 (C-3), 126.5 (C-15), 128.1 (C-12, C-17), 130.8 (C-14, C-16), 136.7 (C-1).

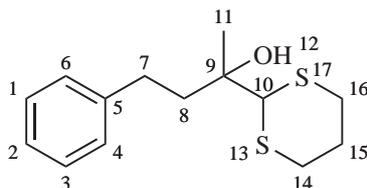
IR (neat): 3463, 2931, 1654, 1446, 1209 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (5) $[\text{M}]^+$, 176 (10), 148 (30), 119 (100), 91 (55), 57 (55).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: 268.09578; gef.: 268.05951.

6.2.12 2-(1,3-Dithian-2-yl)-4-phenylbutan-2-ol (12)

Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.00 g, 8.3 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (8.8 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zutropft und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt,



4-Phenylbutan-2-on (1.22 g, 8.3 mmol) zugegeben und 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Durch Eindampfen wird **12** als gelb-grünliches Öl erhalten (1.17 g, 4.3 mmol, 53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.45 (s, 3H, CH_3), 1.78-2.24 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})-$), 2.75-2.99 (m, 6H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, ArCH_2-), 4.29 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.16-7.41 (m, 5H, *Ar*).

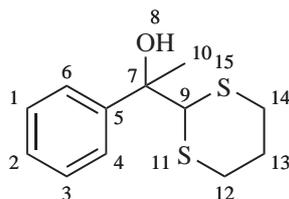
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.4 (C-11), 26.2 (C-15), 30.1 (C-7), 31.3 (C-14), 31.4 (C-16), 42.0 (C-8), 60.4 (C-10), 75.0 (C-9), 126.2 (C-2), 128.8 (C-4, C-6), 128.9 (C-1, C-3), 142.6 (C-5).

IR (neat): 3457, 2933, 1451, 1420, 1274 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (10) $[\text{M}]^+$, 119 (100), 91 (35), 77 (20), 41 (10).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: 268.09555; gef.: 268.09568.

6.2.13 1-(1,3-Dithian-2-yl)-1-phenylethanol (13)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.80 g, 15 mmol) in 65 mL trockenem THF unter

Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (15.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, Acetophenon (1.80 g, 15 mmol) zugegeben und 5.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 40 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 30 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **13** als gelb-grünes Öl erhalten (2.70 g, 11.2 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.79 (s, 3H, CH_3), 1.87-2.14 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.77-2.86 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4.49 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.28-7.62 (m, 5H, Ar).

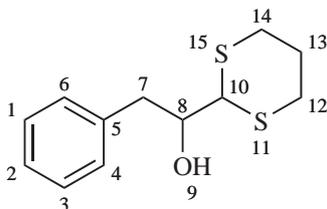
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.8 (C-10), 27.8 (C-13), 30.6 (C-12), 30.8 (C-14), 60.6 (C-9), 77.0 (C-7), 126.0 (C-4, C-6), 127.9 (C-2), 128.4 (C-1, C-3), 145.2 (C-5).

IR (neat): 3453, 2898, 1494, 1445, 1419 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240 (5) $[\text{M}]^+$, 119 (100), 91 (53), 77 (25), 41 (10).

HREIMS: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 240.06425; gef.: 240.06525.

6.2.14 1-(1,3-Dithian-2-yl)-2-phenylethanol (**14**)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.20 g, 10 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser

Lösung wird *n*-Butyllithium (10.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, frisch destilliertes Phenylacetaldehyd (1.20 g, 10 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Durch Eindampfen wird **14** als grünliches Öl erhalten (1.46 g, 6.1 mmol, 61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.83-2.12 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.63-3.01 (m, 6H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, ArCH_2-), 3.89 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 4.10 (m, 1H, $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$), 7.13-7.45 (m, 5H, *Ar*).

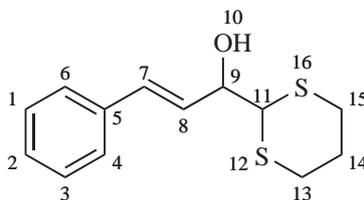
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 26.1 (C-13), 28.4 (C-12), 28.9 (C-14), 40.6 (C-7), 51.8 (C-10), 73.9 (C-8), 126.9 (C-2), 128.8 (C-4, C-6), 130.0 (C-1, C-3), 138.4 (C-5).

IR (neat): 3448, 2898, 1706, 1602, 1421, 1276 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240 (18) $[\text{M}]^+$, 149 (20), 119 (100), 91 (34).

HREIMS: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 240.06425; gef.: 240.06612.

6.2.15 (E)-1-(1,3-Dithian-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-ol (15)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (1.20 g, 10 mmol) in 50 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wird *n*-Butyllithium (10.5 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft

und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, frisch destilliertes Zimtaldehyd (1.32 g, 10 mmol) zugegeben und 4 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 30 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 25 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9.5:0.5) gereinigt. Durch Eindampfen wird **15** als gelb-grünes Öl erhalten (1.73 g, 6.9 mmol, 69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.84-2.22 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.69-3.09 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 4.06 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 4.59 (t, $J = 6.5$ Hz, $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$), 6.38 (dd, $J = 15.4$ Hz, $J = 6.3$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})-$), 6.77 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 7.21-7.53 (m, 5H, *Ar*).

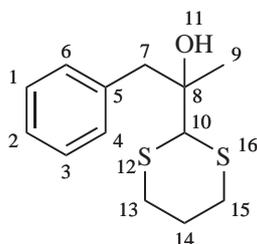
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.9 (C-14), 28.3 (C-13), 28.7 (C-15), 52.4 (C-11), 73.7 (C-9), 127.1 (C-2), 128.3 (C-4, C-6), 128.9 (C-1, C-3), 133.1 (C-8), 136.7 (C-7), 142.8 (C-5).

IR (neat): 3415, 2900, 1677, 1421, 1276 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252 (5) $[\text{M}]^+$, 234 (36), 119 (100), 91 (10), 77 (20), 41 (17).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 252.06425; gef.: 252.07595.

6.2.16 2-(1,3-Dithian-2-yl)-1-phenylpropan-2-ol (16)



Eine Lösung aus 1,3-Dithian (0.51 g, 4.3 mmol) in 30 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre wird mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung

wird *n*-Butyllithium (5.0 mmol, 1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min zugetropft und anschließend für 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung mit einem Aceton/Stickstoff-Gemisch auf -78 °C abgekühlt, frisch destilliertes Benzylmethylketon (0.60 g, 4.3 mmol) zugegeben und 6 h bei -78 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 20 mL gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und dreimal mit 15 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE/EtOAc = 9:1) gereinigt. Durch Eindampfen wird **16** als gelb-grünliches Öl erhalten (0.69 g, 2.7 mmol, 64 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (s, 3H, CH₃), 1.72-2.16 (m, 2H, -SCH₂CH₂CH₂S-), 2.71-3.08 (m, 6H, -SCH₂CH₂CH₂S-, ArCH₂-), 4.06 (s, 1H, -SCHS-), 7.18-7.47 (m, 5H, Ar).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 25.2 (C-9), 26.2 (C-14), 31.0 (C-13), 31.1 (C-15), 45.4 (C-7), 59.3 (C-10), 75.2 (C-8), 127.0 (C-2), 128.5 (C-1, C-3), 131.1 (C-4, C-6), 137.1 (C-5).

IR (neat): 3461, 2896, 1600, 1428, 1276 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (8) [M]⁺, 163 (10), 120 (100), 91 (80), 43 (60).

HREIMS: C₁₃H₁₆OS₂; ber.: 254.07990; gef.: 252.07638.

6.3 Synthese von 1,3-Dithian-1-oxid und 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid

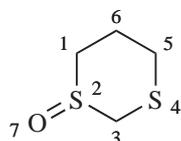
AAV 2: Monooxidation mit Natriummetaperiodat

Zu einer Lösung aus 1,3-Dithian oder 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian (5 mmol) in 250 mL Methanol wird in 20 mL Wasser gelöstes Natriummetaperiodat (5 mmol) gegeben. Die Temperatur wird während der Zugabe unter 10 °C gehalten. Nach 4-5 h bei 0-6 °C lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und filtert das ausgefallene Natriumiodid ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Chloroform und ges. NaCl-Lösung aufgenommen. Durch Trennung der Phasen im Scheidetrichter, Trocknung über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das jeweilige Sulfoxid erhalten.

AAV 3: Monooxidation mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP)

Zu einer Mischung aus Dithian (50 mmol) und TBHP (20 mmol) in 35 mL CH₂Cl₂ wird eine katalytische Menge Camphersulfonsäure (CSA) (5.0 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung zur Reinigung direkt auf eine Kieselgelsäule mit CH₂Cl₂ als Laufmittel gegeben und so das gewünschte Produkt erhalten.

6.3.1 1,3-Dithian-1-oxid



Nach AAV 2: Zu einer Lösung aus 1,3-Dithian (10 mmol, 1.20 g) in ca. 500 mL Methanol wird in 40 mL Wasser gelöstes Natriummetaperiodat (10 mmol, 2.13 g) gegeben. Während der Zugabe wird die Temperatur unterhalb von 5 °C gehalten. Danach wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das ausgefallene Natriumiodat wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.

1,3-Dithian-1-oxid wird als weiße Kristalle erhalten (1.22 g, 9.0 mmol, 90 %).

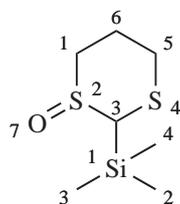
Nach AAV 3: 1,3-Dithian (50.0 mmol, 6.00 g) wird in CH_2Cl_2 gelöst und Campher-sulfonsäure (5.0 mmol, 1.25 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, dann anschließend im Vakuum eingengt und zur Reinigung auf eine Kieselgel-säule gegeben (Laufmittel: CH_2Cl_2). Durch Eindampfen der Produktfraktion wird das 1,3-Dithian-1-oxid als weiße Kristalle erhalten (4.89 g, 36 mmol, 72 %).

Schmelzpunkt: 88.2 °C; Lit.: 89 °C.^[123]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.21-2.72 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.30-3.39 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.64 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, $-\text{SCHHS}-$), 4.02 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H, $-\text{SCHHS}-$).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.2 (C-6), 28.2 (C-5), 50.1 (C-3), 52.9 (C-1).

6.3.2 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian-1-oxid



Nach AAV 2: Zu einer Lösung aus 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian (16.6 mmol, 3.20 g) in ca. 500 mL Methanol wird in 40 mL Wasser gelöstes Natriummetaperiodat (10 mmol, 2.13 g) gegeben. Während der Zugabe wird die Temperatur unterhalb von 5 °C gehalten. Danach wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Das ausgefallene Natriumiodat wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian-1-oxid wird als hellgelbes Öl erhalten (3.21 g, 15.4 mmol, 92 %).

Nach AAV 3: 1,3-Dithian (5.2 mmol, 1.00 g) wird in CH_2Cl_2 gelöst und Camphersulfonsäure (0.5 mmol, 0.13 g) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, dann anschließend im Vakuum eingeengt und zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule gegeben (Laufmittel: CH_2Cl_2). Durch Eindampfen der Produktfraktion wird das 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian-1-oxid als hellgelbes Öl erhalten (0.86 g, 4.1 mmol, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.04 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.90-2.50 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.01 (s, 1H, $-\text{SCHHS}-$), 3.14-3.22 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.64 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H, $-\text{SCHHS}-$), 4.02 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H, $-\text{SCHHS}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -2.02 (C-2, C-3, C-4), 28.1 (C-6), 29.6 (C-5), 52.9 (C-1), 55.3 (C-3).

6.4 Synthese der α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide

AAV 4: Monooxidation der α -Hydroxy-1,3-dithianen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP)

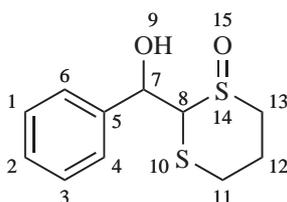
Zu einer Mischung der α -Hydroxy-1,3-Dithiane (5 mmol) und TBHP (10 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 wird eine katalytische Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.5 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung zur Reinigung direkt auf eine Kieselgelsäule gegeben und so die gewünschten Produkte (**17-26**) erhalten.

AAV 5: Addition von 1,3-Dithian-1-oxid an Aldehyde oder Ketone

In einem Zweihalskolben wird 1,3-Dithian-1-oxid (2.0 mmol, 0.27 g) in trockenem THF gelöst vorgelegt und unter Argonatmosphäre auf -20 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.0 mmol, 1.6 M in Hexan) wird zugetropft, dabei steigt die Temperatur nicht über -15 °C. Die resultierende gelbe Lösung wird noch für 30 min bei -20 °C gerührt und dann auf -78 °C abgekühlt. Eine Lösung des Aldehyds/Ketons in THF wird zugegeben und 1 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und wäscht zunächst mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung. Die wässrige Phase wird dreimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und die vereinigten organischen

Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2 :Methanol = 99:1).

6.4.1 2-(Phenylhydroxymethyl)-1,3-dithian-1-oxid (17)



Nach AAV 4: **1** (4.4 mmol, 1.00 g) wird in CH_2Cl_2 (25 mL) gelöst und mit TBHP (8.8 mmol, $c = 3.16 \text{ mol/L}$) versetzt. Zu der Lösung wird eine katalytische Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.44 mmol, 0.11 g) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wird die Lösung direkt auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc} = 9:1 - 1:1$). Beim Eindampfen bilden sich weiße Kristalle von **17** aus, die aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden können (0.75 g, 3.1 mmol, 71 %).

Nach AAV 5: Die Reaktion von 1,3-Dithian-1-oxid (2.0 mmol, 0.27 g) mit Benzaldehyd (2.0 mmol, 0.24 g) ergibt unter den genannten Bedingungen und bei Aufarbeitung und Reinigung wie beschrieben, **17** als weiße Kristalle (0.86 mmol, 0.12 g, 43 %).

Schmelzpunkt: 181.1 °C; Lit.: 185-191 °C.^[124]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.12-2.98 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.45-3.56 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.96 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{SCHS}-$), 5.30 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, $-(\text{HO})\text{CH}-$), 7.37-7.54 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.6 (C-12), 30.6 (C-11), 54.5 (C-13), 70.5 (C-8), 75.8 (C-7), 127.4 (C-4, C-6), 128.8 (C-1, C-3), 129.3 (C-2), 139.0 (C-5).

IR (KBr): 3272, 2927, 1427, 1012 cm^{-1} .

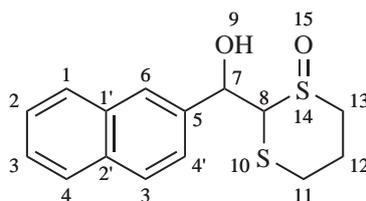
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 242 (3) $[M]^+$, 225 (3), 136 (25), 123 (100), 120 (88), 105 (86), 91 (84), 77 (56).

HREIMS: $C_{11}H_{14}OS_2$; ber.: 242.04352; gef.: 242.04315.

Ansatz für AAV 4: **1** (4.4 mmol, 1.00 g)
 TBHP (8.8 mmol, $c = 3.16$ mol/L)
 CSA (0.44 mmol, 0.11 g)
 CH_2Cl_2 (25 mL)

Ansatz für AAV 5: 1,3-Dithian-1-oxid (2.0 mmol, 0.27 g)
 Benzaldehyd (2.0 mmol, 0.24 g)
 n-BuLi (2.0 mmol, 1.6 M in Hexan)
 THF (10 mL)
 ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL)

6.4.2 2-(Naphthylhydroxymethyl)-1,3-dithian-1-oxid (18)



Zu einer Lösung aus **2** (2.5 mmol, 0.69 g) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird TBHP (5.0 mmol, $c = 3.16$ mol/L) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (0.25 mmol, 0.06 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **18** wird als weiß-gelbliche Kristalle erhalten (0.54 g, 1.8 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 190.3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.04-3.01 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.41-3.57 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 4.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 5.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $-(\text{HO})\text{CH}-$), 7.46-8.01 (m, 5H, *Ar*).

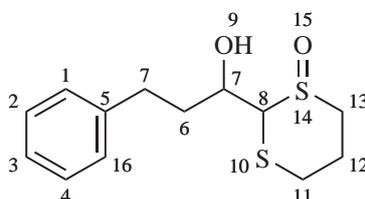
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.1 (C-12), 29.9 (C-11), 53.9 (C-13), 70.4 (C-8), 74.6 (C-7), 124.4 (C-3), 126.3 (C-3, C-6), 126.4 (C-2), 127.7 (C-4'), 128.2 (C-1, C-4), 132.9 (C-2'), 133.5 (C-1'), 136.0 (C-5).

IR (KBr): 3437, 2902, 1635, 1426, 1297, 1014 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (5) $[\text{M}]^+$, 170 (100), 155 (56), 141 (88), 127 (43), 119 (27).

HREIMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 292.05917; gef.: 292.05538.

6.4.3 2-(3-Phenylhydroxypropyl)-1,3-dithian-1-oxid (19)



Zu einer Lösung aus **3** (1.4 mmol, 0.35 g) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird TBHP (2.8 mmol, $c = 3,16$ mol/L) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (0.14 mmol, 0.04 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **19** wird als weißer Feststoff erhalten (0.24 g, 0.84 mmol, 63 %).

Schmelzpunkt: 204.3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.83-3.06 (m, 9H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$), 3.46-3.59 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{H}-$), 3.84 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 4.52 (m, 1H, $-(\text{HO})\text{CH}-$), 7.16-7.38 (m, 5H, *Ar*).

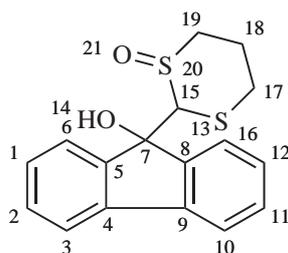
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.9 (C-7), 30.5 (C-12), 31.3 (C-11), 35.9 (C-6), 54.5 (C-13), 69.9 (C-8), 71.8 (C-7), 126.2 (C-3), 128.8 (C-1, C-16), 128.9 (C-2, C-4), 141.9 (C-5).

IR (KBr): 3423, 3280, 2915, 1419, 1025 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 269 (11) $[\text{M-H}]^+$, 251 (10), 123 (65), 105 (39), 91 (100).

HREIMS: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 270.07482; gef.: 270.07516.

6.4.4 9-(1,3-dithian-1-oxid-2-yl)-9H-fluoren-9-ol (20)



4 (3.3 mmol, 1.00 g) wird in CH_2Cl_2 (25 mL) gelöst und mit TBHP (6.6 mmol, $c = 3.16 \text{ mol/L}$) versetzt. Zu der Lösung wird eine katalytische Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.33 mmol, 0.82 g) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wird die Lösung direkt auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc} = 9:1 - 1:1$). Beim Eindampfen bilden sich weiße Kristalle von **20** aus, die aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden können (0.81 g, 2.5 mmol, 78 %).

Schmelzpunkt: 167.4 $^\circ\text{C}$.

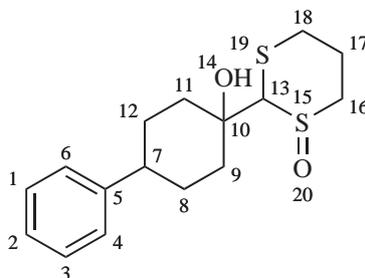
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.12-3.01 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.49-3.56 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 4.33 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.34-7.44 (m, 4H, Ar), 7.59-7.64 (m, 3H, Ar), 7.90 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.7 (C-18), 30.6 (C-17), 54.8 (C-19), 71.1 (C-15), 85.3 (C-7), 119.7 (C-2), 120.1 (C-11), 123.5 (C-1), 125.1 (C-12), 127.9 (C-3), 128.4 (C-10), 129.8 (C-6), 129.9 (C-16), 139.8 (C-4), 140.2 (C-9), 144.6 (C-5), 145.7

(C-8).

IR (KBr): 3345, 2904, 1423, 1292, 1052 cm^{-1} .**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 316 (5) $[\text{M}]^+$, 240 (34), 194 (100), 183 (62), 165 (90), 149 (67), 119 (63), 105 (85), 77 (40).**HREIMS**: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 316.05917; gef.: 316.06212.

6.4.5 1-(1-Oxo-1,3-dithian-2-yl)-4-phenyl-cyclohexanol (21)



Zu einer Lösung aus **7** (3.4 mmol, 1.00 g) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird TBHP (6.8 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (0.34 mmol, 0.85 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **21** wird als weißer Feststoff erhalten (0.79 g, 2.5 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.62-3.02 (m, 14H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, Cyclohexanring), 3.43-3.64 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.88 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.16-7.39 (m, 5H, Ar).

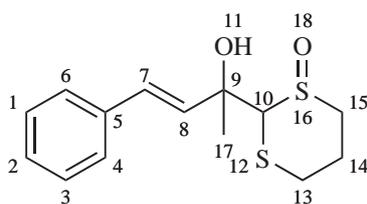
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.1 (C-17), 30.5 (C-18), 31.6 (C-8, C-12), 34.3 (C-9, C-11), 44.0 (C-7), 55.1 (C-16), 71.6 (C-13), 75.0 (C-10), 126.4 (C-2), 127.3 (C-4, C-6), 128.7 (C-1, C-3), 147.2 (C-5).

IR (KBr): 3352, 2927, 1432, 1002 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 310 (16) $[M]^+$, 188 (26), 170 (61), 123 (100), 91 (74), 41 (18).

HREIMS: $C_{16}H_{22}O_2S_2$; ber.: 310.10612; gef.: 310.11441.

6.4.6 2-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-4-phenyl-but-3-en-2-ol (22)



8 (1.9 mmol, 0.5 g) wird in CH_2Cl_2 (15 mL) gelöst und mit TBHP (3.8 mmol, $c = 3.16$ mol/L) versetzt. Zu der Lösung wird eine katalytische Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.19 mmol, 0.05 g) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wird die Lösung direkt auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Laufmittel: $CH_2Cl_2/EtOAc = 9:1 - 1:1$). Beim Eindampfen bilden sich weiß-gelbliche Kristalle von **22** aus, die aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden können (0.42 g, 1.5 mmol, 79 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.52 (s, 3H, CH_3), 2.18-2.88 (m, 5H, $-S(O)CHHCH_2CH_2S-$), 3.33-3.39 (m, 1H, $-S(O)C(H)HCH_2-$), 3.87 (s, 1H, $-SCHS-$), 6.36 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H) 7.21-7.45 (m, 5H, *Ar*).

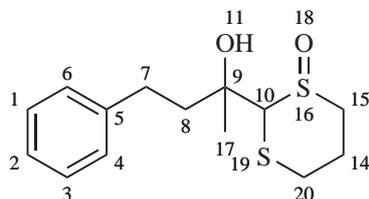
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 28.1 (C-17), 29.8 (C-14), 31.0 (C-13), 54.0 (C-15), 73.5 (C-9), 77.0 (C-10), 127.1 (C-4, C-6), 127.8 (C-2), 128.6 (C-1, C-3), 130.3 (C-7), 131.0 (C-8), 136.5 (C-5).

IR (KBr): 3425, 2921, 1641, 1420, 1266, 1008 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282 (5) $[M]^+$, 265 (5), 160 (100), 147 (11), 131 (14), 117 (31), 91 (15), 43 (90).

HREIMS: $C_{14}H_{18}O_2S_2$; ber.: 282.07482; gef.: 282.08125.

6.4.7 2-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-1-phenylbutan-2-ol (23)



Zu einer Lösung aus **12** (2.9 mmol, 0.80 g) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird TBHP (5.8 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (0.29 mmol, 0.08 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **23** wird als weißer Feststoff erhalten (0.53 g, 1.8 mmol, 65 %).

Schmelzpunkt: 119.8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.48 (s, 3H, CH_3), 1.86-3.07 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.36-3.51 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.90 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.15-7.33 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 26.5 (C-17), 30.0 (C-7), 30.4 (C-14), 31.5 (C-20), 41.2 (C-8), 55.0 (C-15), 74.7 (C-9), 76.6 (C-10), 126.2 (C-2), 128.8 (C-4, C-6), 128.9 (C-1, C-3), 142.5 (C-5).

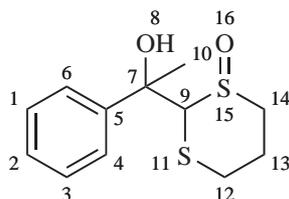
IR (KBr): 3411, 2910, 1409, 1197, 1014 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284 (2) $[\text{M}]^+$, 179 (12), 161 (18), 144 (88), 123 (84), 91 (100), 43 (53).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 284.09047; gef.: 284.19833.

6.4.8 1-(1-Oxo-1,3-dithian-2-yl)-1-phenylethanol (24)

13 (5.8 mmol, 1.4 g) wird in CH_2Cl_2 (30 mL) gelöst und mit TBHP (11.6 mmol, $c = 3.16 \text{ mol/L}$) versetzt. Zu der Lösung wird eine katalytische Men-



ge Camphersulfonsäure (CSA) (0.58 mmol, 0.14 g) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wird die Lösung direkt auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc} = 9:1 - 1:1$). Beim Eindampfen bildet sich **24** als weißer Feststoff (1.11 g, 4.3 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 120.6 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.81 (s, 3H, CH_3), 2.33-2.97 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.30-3.43 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 4.09 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.33-7.63 (m, 5H, Ar).

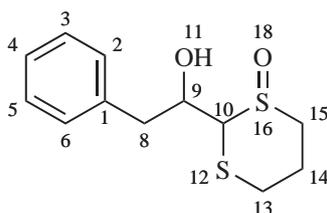
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.3 (C-10), 30.1 (C-13), 31.5 (C-12), 54.6 (C-14), 74.8 (C-7), 78.6 (C-9), 126.2 (C-4, C-6), 126.5 (C-2), 128.4 (C-1, C-3), 142.9 (C-5).

IR (KBr): 3272, 1420, 1026 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (1) $[\text{M}]^+$, 134 (26), 121 (71), 105 (35), 91 (14), 43 (100).

HREIMS: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 256.05917; gef.: 256.03923.

6.4.9 1-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-2-phenylethanol (25)



Zu einer Lösung aus **14** (2.0 mmol, 0.48 g) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird TBHP (4.0 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.2 mmol, 0.05 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **25** wird als weißer Feststoff erhalten (0.37 g, 1.4 mmol, 73 %).

Schmelzpunkt: 145.3 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.20-3.10 (m, 7H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, ArCH_2), 3.38-3.50 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{HCH}_2-$), 3.78 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{SCHS}-$), 4.75 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 1H, $-(\text{HO})\text{CH}-$) 7.22-7.34 (m, 5H, *Ar*).

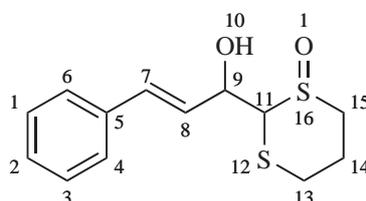
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.5 (C-14), 29.8 (C-13), 40.3 (C-8), 53.9 (C-15), 68.2 (C-10), 72.8 (C-9), 126.9 (C-4), 128.7 (C-2, C-6), 129.4 (C-3, C-5), 136.9 (C-1).

IR (KBr): 3280, 2935, 1454, 1037 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256 (3) $[\text{M}]^+$, 188 (20), 149 (26), 123 (100), 91 (72), 57 (48), 41 (39).

HREIMS: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 256.05917; gef.: 256.02415.

6.4.10 (E)-1-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-ol (26)



Nach AAV 4: Zu einer Lösung aus **15** (5.0 mmol, 1.26 g) in CH_2Cl_2 (25 mL) wird TBHP (10.0 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.5 mmol, 0.12 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 -

1:1) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **26** wird als weißer Feststoff erhalten (0.80 g, 3.0 mmol, 60 %).

Nach AAV 5: Die Reaktion von 1,3-Dithian-1-oxid (7.4 mmol, 1.00 g) mit Zimtaldehyd (7.4 mmol, 0.97 g) ergibt unter den genannten Bedingungen und bei Aufarbeitung und Reinigung wie beschrieben, **26** als weißen Feststoff (2.2 mmol, 0.58 g, 30 %).

Schmelzpunkt: 165.9 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.23-2.92 (m, 5H, -S(O)CHHCH₂CH₂S-), 3.45-3.50 (m, 1H, -S(O)C(H)HCH₂-), 3.92 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, -SCHS-), 4.98 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, -(HO)CH-), 6.28 (dd, $J = 15.4$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 1H, -CH=CHC(OH)-), 6.77 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H, ArCH=CH-) 7.26-7.45 (m, 5H, Ar).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29.3 (C-14), 30.0 (C-13), 54.1 (C-15), 69.9 (C-11), 73.1 (C-9), 126.0 (C-8), 126.8 (C-1, C-3), 128.1 (C-2), 128.5 (C-4, C-6), 133.5 (C-7), 136.0 (C-5).

IR (KBr): 3199, 1430, 1008 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 268 (5) [M]⁺, 250 (39), 147 (100), 117 (95), 91 (76), 77 (76), 41 (71).

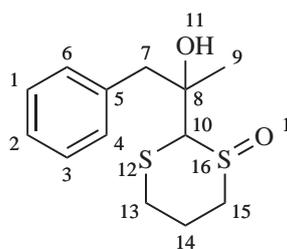
HREIMS: C₁₃H₁₆O₂S₂; ber.: 268.05917; gef.: 268.06896.

Ansatz für AAV 4: **15** (5.0 mmol, 1.26 g)
TBHP (10.0 mmol, c = 3.16 mol/L)
CSA (0.5 mmol, 0.12 g)
CH₂Cl₂ (25 mL)

Ansatz für AAV 5: 1,3-Dithian-1-oxid (7.4 mmol, 1.00 g)
Zimtaldehyd (7.4 mmol, 0.97 g)
n-BuLi (7.4 mmol, 1.6 M in Hexan)
THF (20 mL)

ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL)

6.4.11 2-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-1-phenylpropan-2-ol (27)



Nach AAV 4: Zu einer Lösung aus **16** (2.0 mmol, 0.50 g) in CH_2Cl_2 (25 mL) wird TBHP (4.0 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (CSA) (0.2 mmol, 0.05 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **27** wird als weißer Feststoff erhalten (0.29 g, 1.1 mmol, 55 %).

Schmelzpunkt: 97.1 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.55 (s, 3H, CH_3), 2.16-3.08 (m, 7H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, ArCH_2), 3.32-3.45 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHH}$), 3.48 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.21-7.53 (m, 5H, *Ar*).

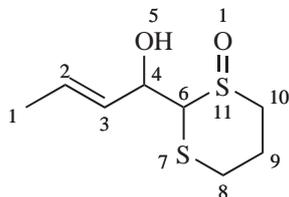
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 26.1 (C-9), 30.6 (C-13), 31.1 (C-14), 46.6 (C-7), 54.9 (C-15), 71.4 (C-8), 76.6 (C-10), 127.1 (C-2), 128.3 (C-1, C-3), 131.5 (C-4, C-6), 136.6 (C-5).

IR (neat): 3364, 2910, 1600, 1417, 1218, 1020 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 270 (10) $[\text{M}]^+$, 252 (3), 179 (26), 148 (40), 123 (100), 91 (99), 43 (53).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 270.07482; gef.: 270.07215.

6.4.12 1-(1-Oxo-1,3-dithian-2-yl)but-2-en-1-ol (28)



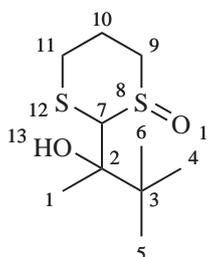
Zu einer Lösung aus **9** (1.3 mmol, 0.25 g) in CH_2Cl_2 (20 mL) wird TBHP (2.6 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge Camphersulfonsäure (0.13 mmol, 0.03 g) wird die Lösung für 2 h gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1)) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **28** wird als weiß-gelblicher Feststoff erhalten (0.21 g, 1.0 mmol, 78 %).

Schmelzpunkt: 116.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.74 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 2.11-2.88 (m, 5H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.34-3.56 (m, 1H, $-\text{S}(\text{O})\text{CHH}$), 4.18 (d, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, $-\text{SHS}-$), 4.84 (m, 1H, $-\text{C}(\text{OH})\text{H}-$), 5.43-5.97 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 18.2 (C-1), 29.8 (C-8), 30.2 (C-9), 54.0 (C-10), 70.6 (C-6), 72.5 (C-4), 129.3 (C-2), 129.9 (C-3).

6.4.13 2-(1-Oxo-1,3-Dithian-2-yl)-3,3-dimethylbutan-2-ol (29)



Nach AAV 4: Zu einer Lösung aus **10** (1.1 mmol, 0.25 g) in CH_2Cl_2 (25 mL) wird TBHP (2.2 mmol, $c = 3,16 \text{ mol/L}$) gegeben. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge

Camphersulfonsäure (CSA) (0.1 mmol, 0.03 g) wird die Lösung über Nacht gerührt. Zur Filtration wird die Lösung direkt auf eine Kieselgelsäule (Laufmittel (PE/EtOAc = 9:1 - 1:1) gegeben und die erhaltene Produktfraktion am Rotationsverdampfer eingedampft. **29** wird als weiß-gelber Feststoff erhalten (0.09 g, 0.4 mmol, 36 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.17 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.51 (s, 3H, -CH₃), 2.24-2.85 (m, 5H, -S(O)CHHCH₂CH₂S-), 3.45-3.58 (m, 1H, -S(O)CHH), 3.95 (s, 1H, -SCHS-).

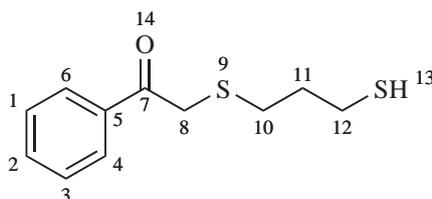
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.8 (C-1), 27.1 (C-4, C-5, C-6), 30.0(C-10), 32.8 (C-11), 39.8 (C-3), 56.8 (C-9), 75.4 (C-7), 82.1 (C-2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (2) [M]⁺, 179 (73), 123 (100), 57 (86).

6.5 Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen**AAV 6: Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen**

Zu einer Lösung des jeweiligen α -Hydroxy-dithians in MeCN wird 6 N HCl im Überschuss gegeben und die Reaktionsmischung bis zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials (DC-Kontrolle) unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt.

6.5.1 1-Phenyl-2-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]ethan-1-on (30)



α -Hydroxy-1,3-dithian **1** (0.3 mmol, 0.07 g) wird in MeCN (5 mL) gelöst, mit 6 N HCl (1.1 mmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt (3.5 h, DC-Kontrolle) wurde, wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **30** wird als wachsartiger farbloser Feststoff erhalten (0.14 mmol, 0.03 g, 48 %).

Schmelzpunkt: 145.1 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.94-2.01 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.64-2.75 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.79 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}-$), 7.44-7.59 (m, 3H, *Ar*), 7.94-7.98 (m, 2H, *Ar*).

6.5 Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen

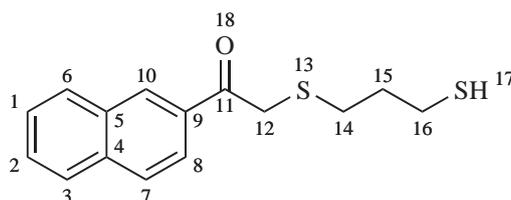
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (C-12), 30.8 (C-11), 37.0 (C-10), 37.1 (C-8), 128.6 (C-1, C-3), 128.7 (C-4, C-6), 133.3 (C-2), 135.2 (C-5), 194.4 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (10) $[\text{M}]^+$, 119 (30), 105 (100), 77 (70), 57 (35), 41 (50).

HREIMS: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 226.04851; gef.: 226.10547.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-Dithian (**1**) (0.3 mmol, 0.07 g)
MeCN (5 mL)
6 N HCl (1.1 mmol)

6.5.2 1-(2-Naphthyl)-2-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]ethan-1-on (**31**)



Das α -Hydroxy-1,3-dithian (**2**) (0.36 mmol, 0.10 g) wird in MeCN (7 mL) gelöst, mit einem Überschuss 6 N HCl (1.2 mmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt (3 h, DC-Kontrolle) wurde, wird die Reaktionsmischung in Wasser (12 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **31** wird als farbloses, zähflüssiges Öl erhalten (0.19 mmol, 0.05 g, 53 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.97-2.05 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.67-2.76 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.91 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}-$), 7.52-7.61 (m, 2H, *Ar*), 7.85-7.91 (m, 3H, *Ar*), 8.00 (d, $J = 8.0$ Hz, *Ar*), 8.49 (s, 1H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (C-16), 30.8 (C-15), 37.1 (C-14), 37.2 (C-12), 124.3 (C-8), 126.8 (C-1), 127.7 (C-3), 128.5 (C-2), 128.6 (C-7), 128.7 (C-10),

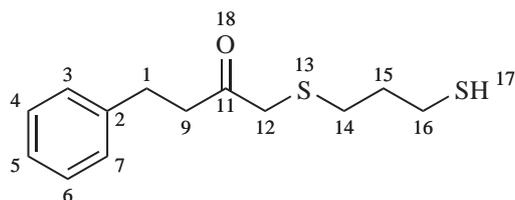
129.6 (C-6), 130.5 (C-2), 132.5 (C-4), 135.7 (C-5), 194.6 (C-9).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (5) $[M]^+$, 170 (30), 155 (100), 127 (85), 106 (25), 77 (10), 41 (10).

HREIMS: $C_{15}H_{16}O_2S_2$; ber.: 276.06426; gef.: 276.06534.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**2**) (0.36 mmol, 0.10 g)
MeCN (7 mL)
6 N HCl (1.2 mmol)

6.5.3 4-Phenyl-1-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]butan-2-on (**32**)



α -Hydroxy-1,3-dithian (**3**) (0.63 mmol, 0.16 g) wird in MeCN (10 mL) gelöst, mit 6 N HCl (1.5 mmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt wurde (35 h, DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **32** wird als hellgelbes zähflüssiges Öl erhalten (0.28 mmol, 0.07 g, 45 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.78-1.84 (m, 2H, $-SCH_2CH_2CH_2S-$), 2.49-2.60 (m, 4H, $-SCH_2CH_2CH_2S-$), 2.92-2.96 (m, 4H, $ArCH_2CH_2-$), 3.16 (s, 2H, $-C(O)CH_2S-$), 7.17-7.31 (m, 5H, *Ar*).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 23.2 (C-16), 29.9 (C-14), 30.3 (C-15), 32.6 (C-1), 41.0 (C-12), 41.6 (C-9), 126.1 (C-5), 128.3 (C-4,C-6), 128.4 (C-3, C-7), 140.7

(C-2), 204.7 (C-11).

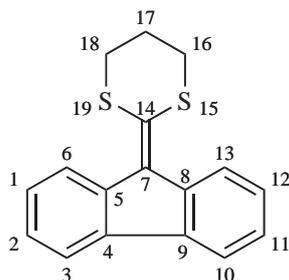
IR (neat): 2925, 2360, 1704, 1454 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (60) $[\text{M}]^+$, 236 (10), 133 (20), 106 (100), 91 (90).

HREIMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 254.08001; gef.: 254.08721.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**3**) (0.63 mmol, 0.16 g)
 MeCN (10 mL)
 6 N HCl (1.5 mmol)

6.5.4 2-(9H-Fluoren-9-ylidene)-1,3-dithiane (**33**)



Eine Lösung aus α -Hydroxy-1,3-dithian (**4**) (0.40 mmol, 0.12 g) in MeCN (10 mL) wird mit 6 N HCl (1.4 mmol) versetzt und für 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt wurde (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **33** wird als hellgelber Feststoff erhalten (0.35 mmol, 0.09 g, 88 %).

Schmelzpunkt: 123.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.15-2.22 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.28-3.12 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 7.26-7.79 (m, 8H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.5 (C-17), 34.4 (C-16), 36.6 (C-18), 119.7 (C-7), 125.2 (C-6, C-13), 126.8 (C-1), 126.9 (C-12), 127.1 (C-3), 127.4 (C-10), 128.4 (C-2), 130.3 (C-11), 132.3 (C-14), 137.0 (C-5), 138.2 (C-8), 140.0 (C-4), 141.1 (C-9).

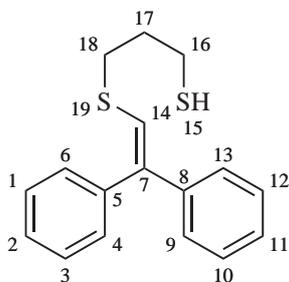
IR (KBr): 2923, 1685, 1560, 1448 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 282 (10) $[\text{M}]^+$, 181 (90), 152 (100), 118 (20), 105 (20), 76 (60), 57 (15), 41 (25).

HREIMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 282.05393; gef.: 282.05439.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**4**) (0.40 mmol, 0.12 g)
 MeCN (10 mL)
 6 N HCl (1.4 mmol)

6.5.5 3-[(2,2-Diphenylvinyl)sulfanyl]propane-1-thiol (**34**)



Eine Lösung aus α -Hydroxy-1,3-dithian (**5**) (0.28 mmol, 0.10 g) in MeCN (8 mL) wird mit 6 N HCl (1.4 mmol) versetzt und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt wurde (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **34** wird als grünliches Öl erhalten (0.22 mmol, 0.06 g, 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.03-2.13 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.74-3.91 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 6.56 (s, 1H, $-\text{SCH}=\text{C}-$) 7.17-7.44 (m, 10H, Ar).

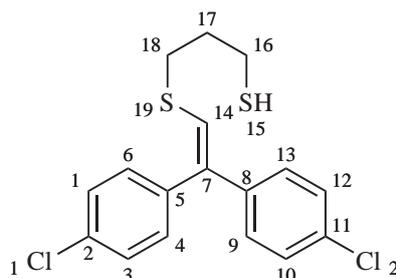
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.3 (C-16), 32.2 (C-17), 36.8 (C-18), 125.4 (C-14), 126.9 (C-13), 127.0 (C-4, C-6, C-9), 128.2 (C-1, C-3), 128.3 (C-2, C-11), 129.9 (C-3, C-10), 139.3 (C-7), 139.4 (C-5), 141.8 (C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (10) $[\text{M}]^+$, 178 (30), 165 (60), 149 (75), 118 (100), 105 (80), 77 (45), 57 (30), 41 (25).

HREIMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 286.08514; gef.: 282.08598.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**5**) (0.28 mmol, 0.10 g)
 MeCN (8 mL)
 6 N HCl (1.4 mmol)

6.5.6 3-[2,2-Bis(4-chlorphenyl)vinyl]sulfanylpropane-1-thiol (**35**)



Eine Lösung aus α -Hydroxy-1,3-dithian (**6**) (0.29 mmol, 0.10 g) in MeCN (8 mL) wird mit 6 N HCl (1.4 mmol) versetzt und für 2 h zum Sieden erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt wurde (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **35** wird

als weißer Feststoff erhalten (0.24 mmol, 0.08 g, 71 %).

Schmelzpunkt: 49.5-50.3 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.02-2.09 (m, 2H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.74-3.09 (m, 4H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 6.55 (s, 1H, –SCH=C–) 7.07-7.37 (m, 8H, Ar).

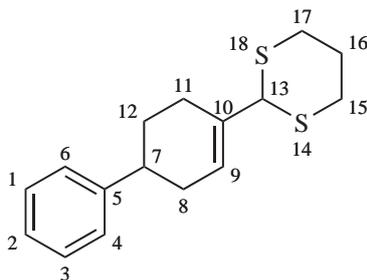
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 29.2 (C-16), 33.1 (C-17), 36.6 (C-18), 126.7 (C-14), 128.2 (C-6, C-13), 128.5 (C-4, C-9), 128.7 (C-1, C-12), 131.0 (C-3, C-10), 133.0 (C-2), 133.5 (C-11), 136.8 (C-14), 137.4 (C-5), 139.8 (C-8).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 354 (30) [M]⁺, 280 (20), 244 (30), 165 (25), 119 (85), 106 (100).

HREIMS: C₁₅H₁₆O₂S₂; ber.: 354.00696; gef.: 354.00882.

Ansatz: α-Hydroxy-1,3-dithian (**6**) (0.29 mmol, 0.10 g)
MeCN (8 mL)
6 N HCl (1.4 mmol)

6.5.7 2-(4-Phenylcyclohexy-1-en-1-yl)-1,3-dithian (**36**)



α-Hydroxy-1,3-dithian (**7**) (0.34 mmol, 0.10 g) wird in MeCN (7 mL) gelöst, mit 6 N HCl (1.2 mmol) versetzt und für 24 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH₂Cl₂ (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie gereinigt werden (Laufmittel: PE). **36** wird als weiße Kristalle erhalten (0.18 mmol, 0.05 g, 53 %).

Schmelzpunkt: 93.8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.78-3.03 (m, 13H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, Methylengruppen-Cyclohexenylring), 4.61 (s, 1H, $-\text{SCHS}-$), 6.04 (m, 1H, $-\text{C}=\text{CH}-$), 7.17-7.32 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 25.7 (C-16), 27.7 (C-11), 29.8 (C-12), 30.6 (C-8), 31.6 (C-15), 33.9 (C-17), 39.6 (C-7), 53.3 (C-13), 126.1 (C-2), 126.2 (C-9), 126.8 (C-4, C-6), 128.4 (C-1, C-3), 135.8 (C-10), 146.5 (C-5).

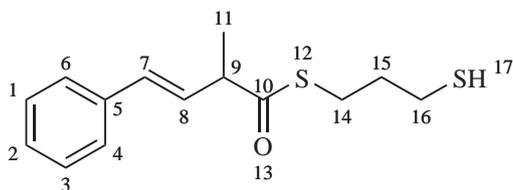
IR (KBr): 2921, 1688, 1446, 1272 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (90) $[\text{M}]^+$, 202 (30), 169 (70), 119 (100), 91 (85), 77 (20), 41 (25).

HREIMS: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2$; ber.: 276.10092; gef.: 276.10143.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**7**) (0.34 mmol, 0.10 g)
 MeCN (7 mL)
 6 N HCl (1.2 mmol)

6.5.8 S-(3-Sulfanylpropyl) (E)-2-Methyl-4-phenylbut-3-enthioat (**37**)



α -Hydroxy-1,3-dithian (**8**) (0.33 mmol, 0.09 g) wird in MeCN (6 mL) gelöst, mit 6 N HCl (1.2 mmol) versetzt und für 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion ist beendet wenn das Ausgangsmaterial komplett umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Anschließend wird die

Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (8 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE). **37** wird als grün-gelbe ölige Substanz erhalten (0.26 mmol, 0.07 g, 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.39 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 1.85-2.01 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.58-2.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{SH}$), 2.94-3.05 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$), 3.41-3.52 (m, 1H, $-\text{CHC}(\text{O})-$), 6.22 (dd, $J = 14.9$ Hz, 7.6 Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 6.53 (d, $J = 14.9$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 7.29-7.42 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 17.1 (C-11), 23.4 (C-16), 27.5 (C-15), 29.7 (C-14), 52.2 (C-9), 126.4 (C-4, C-6), 127.8 (C-2), 128.4 (C-8), 128.6 (C-1, C-3), 132.5 (C-7), 136.7 (C-5), 200.8 (C-10).

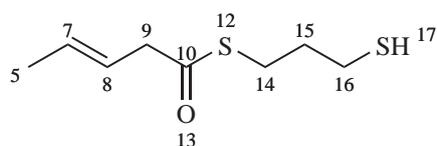
IR (KBr): 2980, 2254, 1687, 1421, 1265 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 266 (5) $[\text{M}]^+$, 176 (20), 159 (20), 131 (100), 107 (80) 91 (75), 77 (60), 57 (70), 41 (75).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}_2$; ber.: 266.07983; gef.: 266.08591.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**8**) (0.33 mmol, 0.09 g)
MeCN (6 mL)
6 N HCl (1.2 mmol)

6.5.9 S-(3-Sulfanylpropyl) (E)-Pent-3-enthioat (**38**)



Eine Lösung aus α -Hydroxy-1,3-dithian (**9**) (0.89 mmol, 0.17 g) in MeCN (10 mL) wird mit 6 N HCl (2.4 mmol) versetzt und für 20 min unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das komplette Ausgangsmaterial umgesetzt wurde (DC-Kontrolle), wird die Reaktionsmischung in Wasser (15 mL) gegeben und dreimal mit CH₂Cl₂ (15 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel: PE) und **38** wird als zähflüssiges Öl erhalten (0.38 mmol, 0.07 g, 43 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.75 (d, J = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 2.04-2.11 (m, 2H, -SCH₂CH₂CH₂S-), 2.64-2.85 (m, 6H, -CH₂SH, -SCH₂CH₂-, -CH=CHCH₂-), 5.37-5.75 (m, 2H, -CH=CH-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 17.6 (C-5), 25.4 (C-16), 29.0 (C-15), 31.1 (C-14), 47.1 (C-9), 128.5 (C-7), 129.2 (C-8), 207.3 (C-10).

IR (KBr): 2923, 2360, 1681, 1427 cm⁻¹.

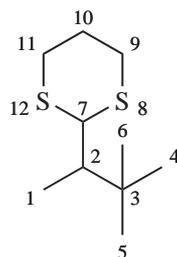
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (30) [M]⁺, 132 (100), 106 (25), 83 (20), 55 (15).

HREIMS: C₈H₁₄OS₂; ber.: 190.04857; gef.: 190.09946.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**9**) (0.89 mmol, 0.17 g)
MeCN (10 mL)
6 N HCl (2.4 mmol)

6.5.10 2-(3,3-Dimethylbutan-2-yl)-1,3-dithian (**39**)

α -Hydroxy-1,3-dithian (**10**) (0.46 mmol, 0.1 g) wird in MeCN (8 mL) gelöst, mit 6 N HCl (1.4 mmol) versetzt und für 3 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion ist beendet wenn das Ausgangsmaterial komplett umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH₂Cl₂ (8 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird zur Filtration auf eine kurze Kieselgelsäule



gegeben (Laufmittel: PE). **39** wird als grünliches Öl erhalten (0.36 mmol, 0.07 g, 79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.99 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 3H, CH_3), 1.60-1.68 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{CHC}-$), 1.73-2.11 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.75-3.09 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$), 4.42 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 11.5 (C-1), 26.0 (C-10), 28.3 (C-4, C-5, C-6), 30.7 (C-3), 32.2 (C-9, C-11), 48.9 (C-2), 52.3 (C-7).

IR (neat): 2921, 2360, 1694, 1444 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (20) $[\text{M}]^+$, 167 (60), 149 (90), 119 (50), 85 (50), 57 (100).

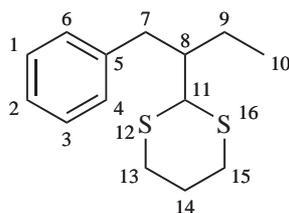
HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}_2$; ber.: 204.10076; gef.: 204.10549.

Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**10**) (0.46 mmol, 0.1 g)
MeCN (8 mL)
6 N HCl (1.4 mmol)

6.5.11 2-(1-Phenylbutan-2-yl)-1,3-dithian (**40**)

Eine Lösung aus α -Hydroxy-1,3-dithian (**11**) (0.45 mmol, 0.12 g) in MeCN (8 mL) wird mit 6 N HCl (1.4 mmol) versetzt und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Wasser (10 mL) gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das durch Verdampfen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt

6.5 Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen



(Laufmittel: PE) und **40** wird als farbloses Öl erhalten (0.22 mmol, 0.05 g, 49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.36-1.74 (m, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$), 1.80-1.97 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.06-2.13 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHC}_2-$), 2.63-2.95 (m, 6H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2$, ArCH_2), 4.15 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, $-\text{SCHS}-$), 7.18-7.31 (m, 5H *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.0 (C-10), 23.5 (C-9), 26.4 (C-14), 31.0 (C-13), 31.2 (C-15), 37.0 (C-7), 47.7 (C-8), 52.9 (C-11), 125.9 (C-2), 128.3 (C-4, C-6), 129.2 (C-1, C-3), 140.6 (C-5).

IR (neat): 2929, 2358, 1600, 1454, 1274 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252 (30) $[\text{M}]^+$, 240 (20), 156 (35), 141 (45), 119 (100), 91 (65), 57 (50), 41 (25).

HREIMS: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: 252.10056; gef.: 251.99349.

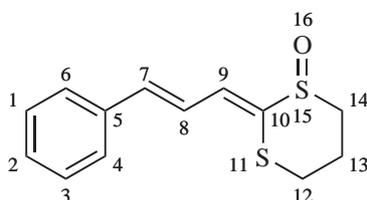
Ansatz: α -Hydroxy-1,3-dithian (**11**) (0.45 mmol, 0.12 g)
MeCN (8 mL)
6 N HCl (1.4 mmol)

6.6 Synthese der Keten-S,S-acetalsulfoxide

AAV 6: Synthese der Keten-S,S-acetalsulfoxide durch eine Peterson-Olefinierung

Eine Lösung aus 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid (2-TMS-1,3-dithian-1-oxid) (10 mmol) in trockenem THF wird unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Aceton/Stickstoff-Gemisches auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-BuLi (11 mmol) über einen Zeitraum von 15 min unter Rühren durch ein Septum zugetropft. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 1 - 2 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und anschließend erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und der jeweilige Aldehyd/das jeweilige Keton (10 mmol) in THF innerhalb von 15 min zugegeben. Die Mischung wird unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend auf eine ges. Ammoniumchlorid-Lösung gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt mit Hilfe einer Kieselgelsäule gereinigt.

6.6.1 2-(3-Phenyliden)-1,3-dithian-1-oxid (41)



Nach **AAV 6** wird Zimtaldehyd (3.2 mmol, 0.42 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (3.2 mmol, 0.66 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-(3-Phenyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**41**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CH_2Cl_2) als grünliches Öl erhalten (0.61 g, 2.4 mmol, 76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.41-3.01 (m, 5H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 6.95 (d, $J = 14.4\text{ Hz}$, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 7.26-7.60 (m, 7H, *Ar*, $\text{ArCH}=\text{CHCH}=\text{C}-$).

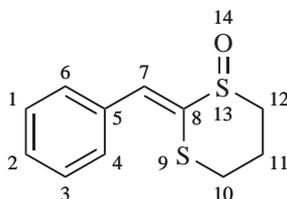
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.1 (C-12), 31.6 (C-13), 55.0 (C-14), 122.2 (C-8), 127.1 (C-4, C-6), 128.7 (C-1, C-3), 128.8 (C-2), 135.3 (C-9), 136.3 (C-5), 137.0

(C-10), 138.9 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 (40) $[M]^+$, 160 (30), 144 (100), 128 (65), 123 (90), 115 (50), 106 (20), 91 (73).

HREIMS: $C_{13}H_{14}OS_2$; ber.: 250.04879; gef.: 250.04915.

6.6.2 2-Benzyliden-1,3-dithian-1-oxid (42)



Nach **AAV 6** wird Benzaldehyd (2.8 mmol, 0.29 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (2.8 mmol, 0.58 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-Benzyliden-1,3-dithian-1-oxid (**42**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CH_2Cl_2) als weißer Feststoff erhalten (0.49 g, 2.2 mmol, 79 %).

Schmelzpunkt: 68.8 °C; Lit.: 70 °C.^[125]

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2.47-2.91 (m, 5H, $-SCHHCH_2CH_2S-$), 3.39-3.45 (m, 1H, $-SCHHCH_2CH_2S-$), 7.33-7.78 (m, 6H, *Ar*, $ArCH=C-$).

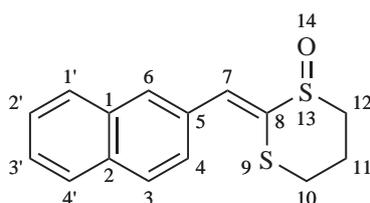
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 27.1 (C-10), 31.8 (C-11), 55.0 (C-12), 128.4 (C-4, C-6), 129.1 (C-2), 130.1 (C-1, C-3), 133.7 (C-5), 134.6 (C-7), 136.7 (C-8).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 224 (51) $[M]^+$, 135 (10), 134 (100), 122 (20), 118 (30), 108 (10), 106 (80), 102 (10), 90 (24), 89 (20).

HREIMS: $C_{11}H_{12}OS_2$; ber.: 224.03301; gef.: 224.03265.

Elementaranalyse: C₁₁H₁₂OS₂; ber.: C 58.91, H 5.39, S 28.54; gef.: C 58.66, H 5.40, S 28.26.

6.6.3 2-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1,3-dithian-1-oxid (43)



Nach **AAV 6** wird 2-Naphthaldehyd (5.3 mmol, 0.83 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (5.3 mmol, 1.12 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1,3-dithian-1-oxid (**43**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: Pentan/CH₂Cl₂: 8:2) als weiß-gelblicher Feststoff erhalten (1.14 g, 4.1 mmol, 80 %).

Schmelzpunkt: 96.8 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.51-2.96 (m, 5H, –SCHHCH₂CH₂S–), 3.41-3.51 (m, 1H, –SCHHCH₂CH₂S–), 7.41-7.89 (m, 6H, Ar, ArCH=C–).

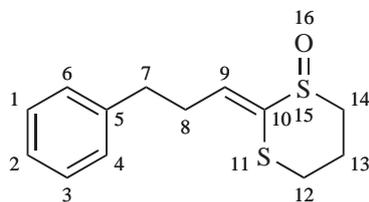
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.0 (C-10), 31.8 (C-11), 55.0 (C-7), 124.9 (C-7), 126.3 (C-4, C-6), 128.0 (C-3'), 128.5 (C-2', C-4'), 128.6 (C-1', C-3'), 131.1 (C-8), 133.7 (C-1), 133.9 (C-2), 136.9 (C-5).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 274 (24) [M]⁺, 209 (28), 172 (31), 168 (61), 152 (27), 106 (16), 91 (17), 73 (100), 41 (25).

HREIMS: C₁₅H₁₄OS₂; ber.: 274.04832; gef.: 274.04978.

Elementaranalyse: C₁₅H₁₄OS₂; ber.: C 65.68, H 5.14, S 23.33; gef.: C 64.95, H 5.16, S 23.08.

6.6.4 2-(3-Phenylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (44)



3-Phenylpropionaldehyd (4.8 mmol, 0.64 g) wird nach **AAV 6** mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (4.8 mmol, 0.99 g) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gegeben und das 2-(3-Phenylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**44**) als gelb-grünes Öl erhalten (3.8 mmol, 0.97 g, 81 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.18-3.06 (m, 9H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, ArCH_2CH_2), 3.14-3.32 (m, 1H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 6.73 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{C}-$), 7.33-7.78 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.4 (C-12), 31.3 (C-13), 32.1 (C-8), 35.6 (C-7), 55.7 (C-14), 126.6 (C-9), 128.7 (C-4, C-6), 128.8 (C-2), 129.2 (C-1, C-3), 137.9 (C-10), 141.1 (C-5).

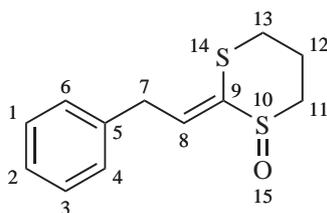
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252 (19) $[\text{M}]^+$, 235 (14), 209 (53), 177 (50), 145 (42), 129 (53), 106 (36), 91 (45), 73 (100), 41 (28).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 252.06425; gef.: 252.06938.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: C 61.88, H 6.39, S 25.36; gef.: C 60.62, H 6.75, S 25.46.

6.6.5 2-(2-Phenylethyliden)-1,3-dithian-1-oxid (45)

Analog zu einer Peterson-Olefinierung wird 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (2.7 mmol, 0.57 g) mit 2-Phenylethanal (2.7 mmol, 0.32 g) nach **AAV 6** zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: CH_2Cl_2) gereinigt und



2-(2-Phenylethyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**45**) wird als gelb-grünes Öl erhalten (1.9 mmol, 0.45 g, 70 %).

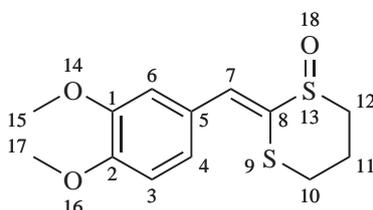
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.32-2.88 (m, 5H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.27-3.43 (m, 1H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.84 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{ArCH}_2\text{C}-$), 6.89 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}-$), 7.19-7.35 (m, 5H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.2 (C-13), 31.9 (C-12), 35.2 (C-7), 55.2 (C-11), 126.9 (C-2), 128.9 (C-1, C-3), 129.1 (C-4, C-6), 137.4 (C-5), 137.9 (C-8), 138.6 (C-9).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 238 (61) $[\text{M}]^+$, 221 (71), 147 (69), 115 (74), 106 (69), 91 (85), 84 (88), 49 (100).

HREIMS: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 238.0486; gef.: 252.0485.

6.6.6 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**46**)



Nach **AAV 6** wird 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (1.2 mmol, 0.27 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (1.2 mmol, 0.25 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**46**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: $\text{PE}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: 8:2) als

gelblicher Feststoff erhalten (0.25 g, 0.9 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 133.6 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.44-2.89 (m, 5H, –SCHHCH₂CH₂S–), 3.33-3.42 (m, 1H, –SCHHCH₂CH₂S–), 3.88 (s, 3H, –OMe), 3.89 (s, 3H, –OMe), 6.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, *Ar*), 7.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, *Ar*), 7.38 (s, 1H, ArCH=C–), 7.50 (s, 1H, *Ar*).

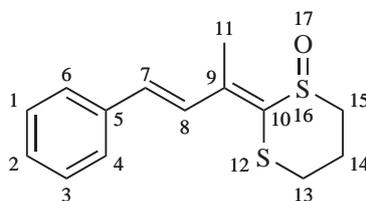
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.1 (C-10), 31.6 (C-11), 55.9 (C-12), 110.8 (C-3), 113.0 (C-6), 124.2 (C-4), 126.7 (C-5), 133.6 (C-8), 134.3 (C-7), 148.7 (C-2), 150.0 (C-1).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 284 (48) [M]⁺, 178 (85), 168 (100), 149 (68), 97 (31), 71 (41), 57 (59).

HREIMS: C₁₃H₁₆O₃S₂; ber.: 284.05387; gef.: 284.05463.

Elementaranalyse: C₁₃H₁₆O₃S₂; ber.: C 54.91, H 5.67, S 22.51; gef.: C 53.90, H 5.55, S 23.31.

6.6.7 2-(4-Phenylbut-3-en-2-yliden)-1,3-dithian-1-oxid (47)



4-Phenylbut-3-en-2-on (2.7 mmol, 0.39 g) wird nach **AAV 6** mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (2.7 mmol, 0.58 g) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule mit CH₂Cl₂ als Laufmittel gegeben und das 2-(4-Phenylbut-3-en-2-yliden)-1,3-dithian-1-oxid (**47**) als leicht gelblicher Feststoff erhalten (1.7 mmol, 0.46 g,

65 %).

Schmelzpunkt: 86.4 °C

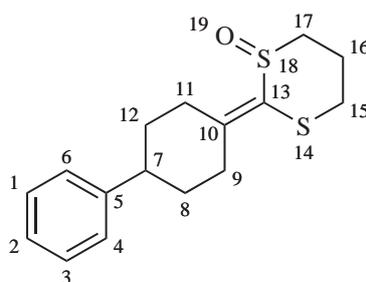
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.61-3.06 (m, 5H, –SCHHCH₂CH₂S–), 3.17-3.37 (m, 1H, –SCHHCH₂CH₂S–), 6.90 (d, J = 15.4 Hz, 1H, ArCH=CH–), 7.33-7.55 (m, 5H, Ar), 7.85 (d, J = 15.4 Hz, 1H, ArCH=CH–).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 16.4 (C-11), 18.0 (C-13), 31.1 (C-14), 48.7 (C-15), 124.2 (C-9), 127.4 (C-4, C-6), 129.0 (C-2), 129.2 (C-1, C-3), 134.2 (C-7), 135.9 (C-8), 136.8 (C-5), 146.4 (C-10).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (12) [M]⁺, 174 (27), 158 (90), 149 (49), 106 (25), 83 (89), 48 (100).

HREIMS: C₁₄H₁₆OS₂; ber.: 264.06425; gef.: 264.06772.

6.6.8 2-(4-Phenylcyclohexyliden)-1,3-dithian-1-oxid (48)



Nach **AAV 6** wird 4-Phenylcyclohexanon (4.8 mmol, 0.83 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (4.8 mmol, 0.99 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-(4-Phenylcyclohexyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**48**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CH₂Cl₂) als weißer Feststoff erhalten (0.83 g, 2.8 mmol, 60 %).

Schmelzpunkt: 155.3 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.49-1.81 (m, 4H, CH_2CHCH_2), 1.83-2.19 (m, 4H, CH_2CCH_2), 2.58-2.98 (m, 6H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, CH_2CHCH_2), 3.08-3.19 (m, 1H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 7.12-7.34 (m, 5H, *Ar*).

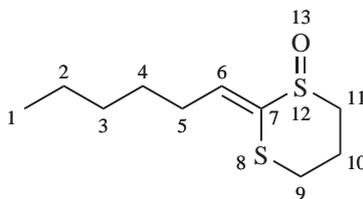
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15.7 (C-117), 30.7 (C-9,C-11), 31.3 (C-16), 35.1 (C-8, C-12), 44.0 (C-7), 48.6 (C-15), 126.3 (C-10), 126.6 (C-2), 126.7 (C-4, C-6), 128.5 (C-1, C-3), 145.5 (C-5), 155.1 (C-13).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (6) $[\text{M}]^+$, 275 (77), 209 (38), 177 (36), 106 (30), 91 (30), 73 (100), 41 (30).

HREIMS: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: 292.09555; gef.: 292.09687.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OS}_2$; ber.: C 65.75, H 6.90, S 21.89; gef.: C 64.95, H 6.82, S 21.75.

6.6.9 2-Hexyliden-1,3-dithian-1-oxid (49)



Nach **AAV 6** wird Hexanal (4.8 mmol, 0.48 g) mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (4.8 mmol, 0.99 g) unter Schutzgasatmosphäre in einer der Peterson-Olefinierung analogen Reaktion umgesetzt. Das 2-Hexyliden-1,3-dithian-1-oxid (**49**) wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: CH_2Cl_2) als gelb-grünliches Öl erhalten (0.57 g, 2.6 mmol, 55 %).

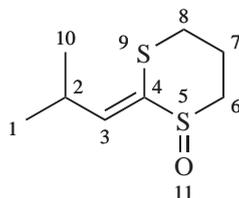
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.85 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.14-1.51 (m, 6H, 3 CH_2), 2.26-3.15 (m, 7H, CH_2 , $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.19-3.33 (m, 1H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 6.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{C}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.3 (C-1), 22.7 (C-2), 27.2 (C-9), 28.6 (C-5), 29.0 (C-4), 31.6 (C-10), 31.8 (C-3), 55.1 (C-11), 136.7 (C-6), 145.2 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218 (10) $[\text{M}]^+$, 201 (15), 163 (27), 131 (44), 113 (78), 106 (39), 84 (97), 55 (86), 43 (100).

HREIMS: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OS}_2$; ber.: 218.07991; gef.: 218.07815.

6.6.10 2-(2-Methylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (50)



Isobutyraldehyd (4.8 mmol, 0.34 g) wird nach **AAV 6** mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (4.8 mmol, 0.99 g) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gegeben und das 2-(2-Methylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**50**) als grünliches Öl erhalten (2.4 mmol, 0.46 g, 51 %).

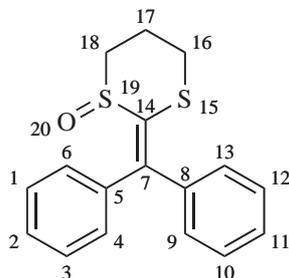
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 1.09 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.28-2.81 (m, 6H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$), 3.01-3.22 (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}-$), 6.52 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{C}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 22.6 (C-1), 22.7 (C-10), 27.4 (C-8), 28.8 (C-2), 32.0 (C-7), 55.2 (C-6), 134.8 (C-3), 145.9 (C-4).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (20) $[\text{M}]^+$, 173 (58), 159 (14), 106 (35), 85 (40), 60 (100).

HREIMS: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 190.04862; gef.: 190.05062.

6.6.11 2-(Diphenylmetylen)-1,3-dithian-1-oxid (51)



Benzophenon (2.4 mmol, 0.43 g) wird nach **AAV 6** mit 2-TMS-1,3-dithian-1-oxid (2.4 mmol, 0.49 g) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt zur Reinigung auf eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gegeben und das 2-(Diphenylmetylen)-1,3-dithian-1-oxid (**51**) als weißer Feststoff erhalten (1.5 mmol, 0.45 g, 63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.90-1.98 (m, 1H, $-\text{SCHHCH}_2-$), 2.74-3.04 (m, 4H, $-\text{S(O)CHHCH}_2\text{CH}_2-$), 3.13-3.30 (m, 1H, $-\text{S(O)CHH}-$), 7.12-7.41 (m, 10H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15.2 (C-17), 30.7 (C-18), 48.0 (C-19), 128.0 (C-7, C-14), 128.1 (C-5, C-10), 128.8 (C-3, C-12), 129.7 (C-4, C-11), 130.1 (C-2, C-13), 136.3 (C-8), 138.9 (C-6), 139.5 (C-9), 153.3 (C-15).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 300 (24) $[\text{M}]^+$, 210 (51), 194 (93), 178 (100), 165 (80), 105 (18), 77 (20).

HREIMS: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}_2$; ber.: 300.06425; gef.: 300.06523.

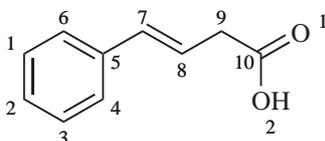
6.7 Spaltung der Keten-S,S-acetalsulfoxide

AAV 7: Spaltung der Keten-S,S-acetalsulfoxide

Eine Lösung des Ketenacetalsulfoxids (1 mmol) in MeCN (10 mL) wird mit einem Überschuss an 6 N HCl (1.5 mmol, 0.25 mL) versetzt und auf 55 - 65 °C erwärmt. Die Reaktion ist beendet wenn das Ausgangsmaterial komplett umgesetzt wurde (DC-

Kontrolle). Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 20 mL Wasser gegeben und mit CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Produkt kann, falls erforderlich (in den meisten Fällen ist das Rohprodukt ausreichend rein), mittels Säulenchromatographie gereinigt werden (Laufmittel: PE/EtOAc).

6.7.1 4-Phenylbut-3-ensäure (52)



Nach **AAV 7** wird 2-(3-Phenyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**41**) (0.37 mmol, 93.0 mg) mit 6 N HCl (0.55 mmol, 0.1 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 7 h bei 58 °C und anschließender Aufarbeitung wird 4-Phenylbut-3-ensäure (**52**) (0.30 mmol, 50.1 mg, 85 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[126]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.35 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, –CHCH₂–), 6.24 (m, 1H, ArCH=CH–), 6.58 (d, *J* = 16 Hz, 1H, ArCH=C–), 7.26-7.49 (m, 5H, Ar), 10.57 (br. s, 1H, –COOH).

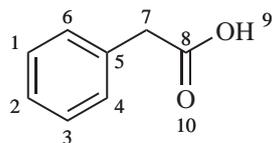
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 38.4 (C-9), 121.3 (C-8), 126.7 (C-4, C-6), 128.2 (C-2), 129.0 (C-1, C-3), 134.4 (C-7), 137.1 (C-5), 178.5 (C-10).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 162 (29) [M]⁺, 117 (88), 115 (100), 91 (46), 77 (40), 51 (49).

HREIMS: C₁₀H₁₀O₂; ber.: 162.06808; gef.: 162.06791.

6.7.2 2-Phenyllessigsäure (53)

Nach **AAV 7** wird 2-Benzyliden-1,3-dithian-1-oxid (**42**) (0.53 mmol, 119 mg) mit 6 N HCl (0.79 mmol, 0.13 mL) in 7 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 7 h bei 60 °C und

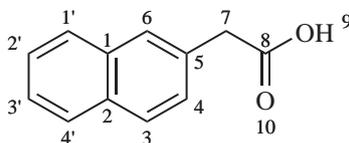


anschließender Aufarbeitung wird die 2-Phenylelessigsäure (**53**) (0.49 mmol, 67.7 mg, 94 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[127]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.69 (s, 2H, ArCH₂-), 7.21-7.45 (m, 5H, Ar), 11.01 (br. s, 1H, -COOH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 41.0 (C-7), 127.2 (C-2), 128.6 (C-4, C-6), 129.0 (C-1, C-3), 133.2 (C-5), 178.1 (C-8).

6.7.3 2-(Naphthalen-2-yl)essigsäure (**54**)

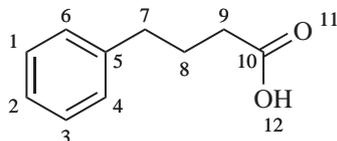


Nach **AAV 7** wird 2-(Naphthalen-2-ylmethyl)-1,3-dithian-1-oxid (**43**) (0.62 mmol, 170 mg) mit 6 N HCl (0.95 mmol, 0.15 mL) in 10 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 7 h bei 60 °C und anschließender Aufarbeitung wird die 2-(Naphthalen-2-yl)essigsäure (**54**) (0.54 mmol, 101.4 mg, 88 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[127]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.85 (s, 2H, ArCH₂-), 7.38-7.92 (m, 7H, Ar), 10.61 (br. s, 1H, -COOH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 41.6 (C-7), 126.4 (C-3'), 126.7 (C-2'), 127.8 (C-6), 128.1 (C-3), 128.6 (C-1'), 128.7 (C-4'), 131.3 (C-2), 132.9 (C-1), 133.8 (C-5), 178.0 (C-8).

6.7.4 4-Phenylbutansäure (55)

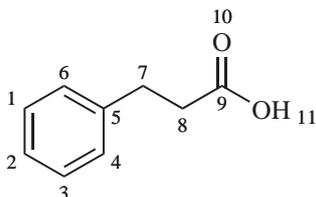


Nach **AAV 7** wird 2-(3-Phenylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**44**) (0.39 mmol, 100 mg) mit 6 N HCl (0.59 mmol, 0.1 mL) in 6 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 6 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 4-Phenylbutansäure (**55**) (0.35 mmol, 57.4 mg, 91 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[128]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.87-1.94 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_2-$), 2.31 (t, J = 7.4 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.61 (t, J = 7.7 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.09-7.23 (m, 5H, *Ar*), 11.65 (br. s, 1H, $-\text{COOH}$).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 26.3 (C-8), 33.2 (C-7), 35.1 (C-9), 126.0 (C-2), 128.4 (C-4, C-6), 128.5 (C-1, C-3), 141.2 (C-5), 178.4 (C-10).

6.7.5 3-Phenylpropansäure (56)



Nach **AAV 7** wird 2-(2-Phenylethyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**45**) (0.26 mmol, 63 mg) mit 6 N HCl (0.39 mmol, 0.06 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 2.5 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 3-Phenylpropansäure (**56**) (0.24 mmol, 37.4 mg, 92 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[128]

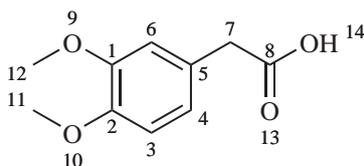
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.69 (t, J = 8 Hz, 2H, $-CH_2-$), 2.97 (t, J = 8 Hz, 2H, $-CH_2-$), 7.19-7.33 (m, 5H, *Ar*), 10.77 (br. s, 1H, $-COOH$).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 30.8 (C-7), 35.7 (C-8), 126.4 (C-2), 128.2 (C-4, C-6), 128.5 (C-1, C-3), 140.2 (C-5), 178.9 (C-9).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 150 (21) [M]⁺, 104 (31), 91 (60), 73 (73), 60 (100), 55 (48), 41 (61).

HREIMS: C₉H₁₀O₂; ber.: 150.06808; gef.: 150.06802.

6.7.6 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäure (57)



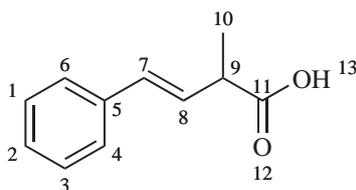
Nach **AAV 7** wird 2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**46**) (0.10 mmol, 30 mg) mit 6 N HCl (0.15 mmol, 0.03 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 15 h bei 60 °C und anschließender Aufarbeitung wird 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäure (**57**) (0.08 mmol, 16.6 mg, 85 %) als weißer, leicht gelblicher Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[129,130]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.69 (s, 2H, $-CH_2-$), 3.89 (s, 3H, CH_3), 3.90 (s, 3H, CH_3), 6.85-7.09 (m, 3H, *Ar*).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 40.6 (C-7), 55.2 (C-11), 55.9 (C-12), 111.5 (C-6), 112.6 (C-3), 121.6 (C-4), 125.7 (C-5), 148.7 (C-2), 150.3 (C-1), 177.8 (C-8).

6.7.7 2-Methyl-4-phenylbut-3-ensäure (58)

Nach **AAV 7** wird 2-(4-Phenylbut-3-en-2-yliden)-1,3-dithian-1-oxid (**47**) (0.37 mmol, 100 mg) mit 6 N HCl (0.55 mmol, 0.1 mL) in 7 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 2.5 h

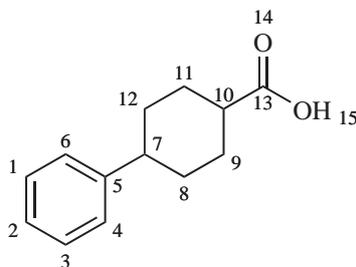


bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 2-Methyl-4-phenylbut-3-ensäure (**58**) (0.15 mmol, 26.0 mg, 40 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[131]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.42 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 3.36 (m, 1H, –CHCHCH₃–), 6.28 (dd, *J* = 15.9 Hz, 7.7 Hz, 1H, –CH=CHCH–), 6.52 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H, ArCH=CH–) 7.28-7.42 (m, 5H, Ar), 10.57 (br. s, 1H, –COOH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 17.2 (C-10), 40.1 (C-9), 126.3 (C-4, C-6), 127.6 (C-2), 128.0 (C-1, C-3), 128.3 (C-8), 131.7 (C-7), 136.7 (C-5), 181.1 (C-11).

6.7.8 4-Phenylcyclohexancarbonsäure (**59**)



Nach **AAV 7** wird 2-(4-Phenylcyclohexyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**48**) (0.34 mmol, 100 mg) mit 6 N HCl (0.51 mmol, 0.09 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 3 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 4-Phenylcyclohexancarbonsäure (**59**) (0.24 mmol, 49.2 mg, 71 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[132]

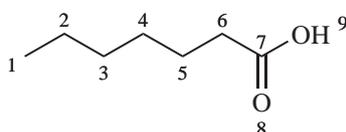
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.45-1.67 (m, 4H, 2 CH₂), 2.07-2.19 (m, 4H, 2 CH₂), 2.48-2.57 (m, 1H, –CH–), 2.71-2.82 (m, 1H, –CH–), 7.15-7.39 (m, 5H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 29.1 (C-9, C-11), 33.2 (C-8, C-12), 42.7 (C-7), 43.5 (C-10), 126.1 (C-2), 126.7 (C-4, C-6), 128.3 (C-1, C-3), 146.7 (C-5), 181.0 (C-13).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (82) $[\text{M}]^+$, 186 (48), 158 (73), 117 (100), 104 (57), 91 (55), 77 (25), 57 (17), 41 (19).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$; ber.: 204.11502; gef.: 204.11478.

6.7.9 Heptansäure (60)



Nach **AAV 7** wird 2-Hexyliden-1,3-dithian-1-oxid (**49**) (0.55 mmol, 120 mg) mit 6 N HCl (0.82 mmol, 0.13 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 6 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird die Heptansäure (**60**) (0.50 mmol, 65.7 mg, 92 %) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[133]

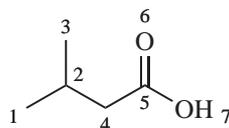
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.91 (t, J = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 1.23-1.70 (m, 8H, 4 $-\text{CH}_2-$), 2.37 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 10.40 (br. s, 1H, $-\text{COOH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.4 (C-1), 22.9 (C-2), 25.0 (C-5), 29.1 (C-4), 31.8 (C-3), 34.5 (C-6), 180.9 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 131 (32) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 113 (43), 84 (94), 69 (60), 55 (100), 43 (95).

6.7.10 3-Methylbutansäure (61)

Nach **AAV 7** wird 2-(2-Methylpropyliden)-1,3-dithian-1-oxid (**50**) (0.36 mmol, 70 mg) mit 6 N HCl (0.54 mmol, 0.09 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 11 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 2-Methyl-4-phenylbut-3-ensäure (**61**) (0.32 mmol, 33.0 mg, 90 %) als weißer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Substanz erfolgte

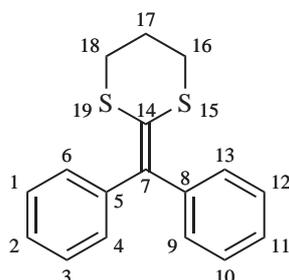


durch Vergleich mit den Literaturdaten.^[134]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.98 (d, J = 6.6 Hz, 6H, 2 CH₃), 2.08-2.12 (m, 1H, $-(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$), 2.23 (d, J = 7.2 Hz, 2H, $-\text{CHCH}_2-$), 10.79 (br. s, 1H, $-\text{COOH}$).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22.3 (C-1, C-3), 25.4 (C-2), 43.0 (C-4), 178.5 (C-5).

6.7.11 2-(Diphenylmethylen)-1,3-dithian (62)



Nach **AAV 7** wird 2-(Diphenylmethylen)-1,3-dithian-1-oxid (**51**) (0.20 mmol, 60 mg) mit 6 N HCl (0.54 mmol, 0.09 mL) in 5 mL Acetonitril umgesetzt. Nach 1 h bei 55 °C und anschließender Aufarbeitung wird 2-(Diphenylmethylen)-1,3-dithian (**62**) (0.15 mmol, 44.8 mg, 79 %) als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.3 (q, J = 6.6 Hz, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.95 (m, t, 4H, J = 6.6 Hz, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 7.19-7.34 (m, 10H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.0 (C-17), 29.5 (C-16, C-18), 127.1 (C-2, C-10), 127.9 (C-4, C-6, C-9, C-12), 129.8 (C-1, C-3, C-9, C-12), 130.0 (C-7), 139.4 (C-14), 141.2 (C-5, C-8).

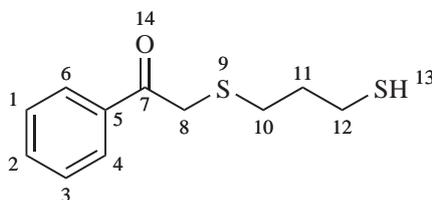
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284 (100) [M]⁺, 210 (95), 165 (75), 149 (40), 77 (13).

HREIMS: C₁₃H₁₆O₂; ber.: 284.06934; gef.: 284.06928.

6.8 Spaltung der α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide**AAV 8: Spaltung der α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide**

Eine Lösung des Sulfoxides (1 mmol) in MeCN (10 mL) wird mit einem Überschuss an 6 N HCl (1.5 mmol, 0.25 mL) versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und ist beendet wenn das Ausgangsmaterial komplett umgesetzt ist. Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Ionentauscher III neutralisiert, mit Wasser verdünnt, abfiltriert und dreimal mit CH_2Cl_2 (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Spaltungsprodukt kann, falls erforderlich, mittels Säulenchromatographie gereinigt werden (Laufmittel: PE/EtOAc).

6.8.1 1-Phenyl-2-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]ethan-1-on (30)



1,3-Dithian-1-oxid **17** (0.41 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 6 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **30** als wachsartiger farbloser Feststoff erhalten (0.19 mmol, 45 mg, 46 %). Die Identifizierung erfolgte zum einen anhand der spektroskopischen Daten und zum anderen durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit dem Produkt der Umlagerungsreaktion von Verbindung **1**.

Schmelzpunkt: 144.9 °C.

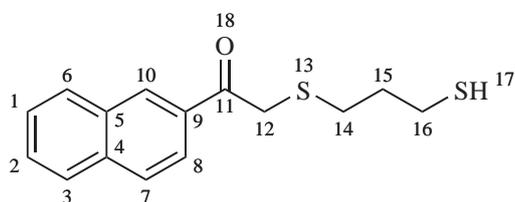
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.94-2.01 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.64-2.75 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.79 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}-$), 7.44-7.59 (m, 3H, *Ar*), 7.94-7.98 (m, 2H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (C-12), 30.8 (C-11), 37.0 (C-10), 37.1 (C-8), 128.6 (C-1, C-3), 128.7 (C-4, C-6), 133.3 (C-2), 135.2 (C-5), 194.4 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (10) $[\text{M}]^+$, 119 (30), 105 (100), 77 (70), 57 (35), 41 (50).

HREIMS: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 226.04851; gef.: 226.10547.

6.8.2 1-(2-Naphthyl)-2-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]ethan-1-on (31)



1,3-Dithian-1-oxid **18** (0.34 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 4 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **31** als farbloses, zähflüssiges Öl erhalten (0.15 mmol, 41 mg, 44 %). Die Identifizierung erfolgte zum einen anhand der spektroskopischen Daten und zum anderen durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit dem Produkt der Umlagerungsreaktion von Verbindung **2**

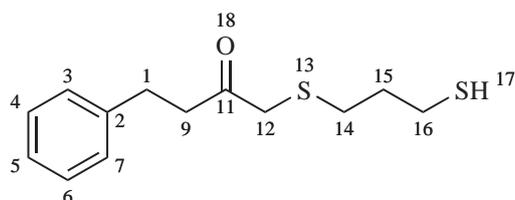
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.97-2.05 (m, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 2.67-2.76 (m, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.91 (s, 2H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}-$), 7.52-7.61 (m, 2H, *Ar*), 7.85-7.91 (m, 3H, *Ar*), 8.00 (d, $J = 8.0$ Hz, *Ar*), 8.49 (s, 1H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (C-16), 30.8 (C-15), 37.1 (C-14), 37.2 (C-12), 124.3 (C-8), 126.8 (C-1), 127.7 (C-3), 128.5 (C-2), 128.6 (C-7), 128.7 (C-10), 129.6 (C-6), 130.5 (C-2), 132.5 (C-4), 135.7 (C-5), 194.6 (C-9).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (5) $[\text{M}]^+$, 170 (30), 155 (100), 127 (85), 106 (25), 77 (10), 41 (10).

HREIMS: C₁₅H₁₆O₂S₂; ber.: 276.06426; gef.: 276.06534.

6.8.3 4-Phenyl-1-[(3-sulfanylpropyl)sulfanyl]butan-2-on (32)



1,3-Dithian-1-oxid **19** (0.33 mmol, 90 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 17 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **32** als wachsartiges Öl erhalten (0.17 mmol, 43 mg, 52 %). Die Identifizierung erfolgte zum einen anhand der spektroskopischen Daten und zum anderen durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit dem Produkt der Umlagerungsreaktion von Verbindung **3**.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.78-1.84 (m, 2H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.49-2.60 (m, 4H, –SCH₂CH₂CH₂S–), 2.92-2.96 (m, 4H, ArCH₂CH₂–), 3.16 (s, 2H, –C(O)CH₂S–), 7.17-7.31 (m, 5H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.2 (C-16), 29.9 (C-14), 30.3 (C-15), 32.6 (C-1), 41.0 (C-12), 41.6 (C-9), 126.1 (C-5), 128.3 (C-4,C-6), 128.4 (C-3, C-7), 140.7 (C-2), 204.7 (C-11).

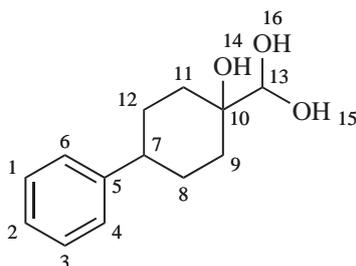
IR (neat): 2925, 2360, 1704, 1454 cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 254 (60) [M]⁺, 236 (10), 133 (20), 106 (100), 91 (90).

HREIMS: C₁₅H₁₆O₂S₂; ber.: 254.08001; gef.: 254.07371.

6.8.4 1-(Dihydroxymethyl)-4-phenylcyclohexanol (63)

1,3-Dithian-1-oxid **21** (0.32 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 4 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung



durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **63** als weißer Feststoff erhalten (0.21 mmol, 46 mg, 65 %).

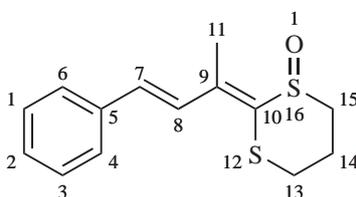
Schmelzpunkt: 149.8 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.40-1.71 (m, 2H, $-\text{CHHC}(\text{OH})\text{CHH}-$), 1.76-2.07 (m, 6H, $-\text{CHHC}(\text{OH})\text{CHH}-$, 2 CH_2), 2.46-2.62 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$), 5.01 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{OH})(\text{OH})$), 7.17-7.36 (m, 5H, Ar).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.5 (C-8), 30.1 (C-12), 31.4 (C-9), 32.9 (C-11), 43.8 (C-7), 83.8 (C-10), 98.9 (C-13), 126.1 (C-2), 126.8 (C-4, C-6), 128.3 (C-1, C-3), 146.9 (C-5).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (6) $[\text{M}-18]^+$ (Wasserspaltung), 175 (87), 157 (46), 91 (100).

6.8.5 2-(4-Phenylbut-3-en-2-yliden)-1,3-dithian-1-dioxid (**64**)



1,3-Dithian-1-oxid **22** (0.33 mmol, 95 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 8 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **64** als leichtgelblicher Feststoff erhalten (0.22 mmol, 63 mg, 72 %).

Schmelzpunkt: 86.1 °C

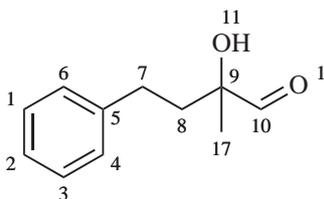
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.61-3.06 (m, 5H, –SCHHCH₂CH₂S–), 3.17-3.37 (m, 1H, –SCHHCH₂CH₂S–), 6.90 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H, ArCH=CH–), 7.33-7.55 (m, 5H, Ar), 7.85 (d, *J* = 15.4 Hz, 1H, ArCH=CH–).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 16.4 (C-11), 18.0 (C-13), 31.1 (C-14), 48.7 (C-15), 124.2 (C-9), 127.4 (C-4, C-6), 129.0 (C-2), 129.2 (C-1, C-3), 134.2 (C-7), 135.9 (C-8), 136.8 (C-5), 146.4 (C-10).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 264 (12) [M]⁺, 174 (27), 158 (90), 149 (49), 106 (25), 83 (89), 48 (100).

HREIMS: C₁₄H₁₆OS₂; ber.: 264.06425; gef.: 264.06772.

6.8.6 2-Hydroxy-2-methyl-4-phenylbutanal (65)



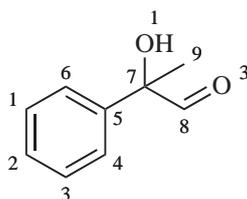
1,3-Dithian-1-oxid **23** (0.35 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 10 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **65** als wachsartiges Öl erhalten (0.26 mmol, 46 mg, 75 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten der Verbindung.^[135]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (s, 3H, –CH₃), 2.01-2.13 (m, 2H, –CH₂C(OH)–), 2.61-2.78 (m, 2H, ArCH₂–), 7.15-7.31 (m, 5H, Ar), 9.51 (s, 1H, –C(O)H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 21.0 (C-17), 29.2 (C-7), 36.8 (C-8), 84.4 (C-9), 126.2 (C-2), 128.2 (C-4, C-6), 128.5 (C-1, C-3), 140.9 (C-5), 198.6 (C-10).

HREIMS: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$; ber.: 178.09937; gef.: 178.05819.

6.8.7 2-Hydroxy-2-phenylpropanal (66)

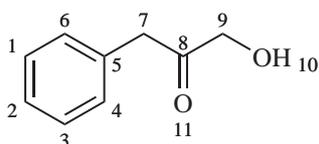


1,3-Dithian-1-oxid **24** (0.39 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 4 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **66** als farbloses Öl erhalten (0.30 mmol, 45 mg, 77 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten der Verbindung.^[136]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.71 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 7.29-7.49 (m, 5H, *Ar*), 9.57 (s, 1H, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23.8 (C-9), 78.6 (C-7), 125.7 (C-1, C-3), 128.1 (C-2), 128.8 (C-4, C-6), 138.6 (C-5), 200.1 (C-8).

6.8.8 1-Hydroxy-3-Phenylpropan-2-on (67)



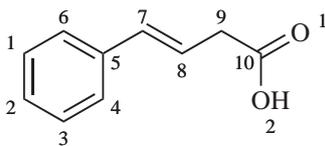
1,3-Dithian-1-oxid **25** (0.39 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 6 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **67** als

grünliches Öl erhalten (0.23 mmol, 35 mg, 60 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten der Verbindung.^[137]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.40-1.71 (m, 2H, –CHHC(OH)CHH–), 1.76-2.07 (m, 6H, –CHHC(OH)CHH–, 2 CH₂), 2.46-2.62 (m, 1H, –CH₂CHCH₂–), 5.01 (s, 1H, –CH(OH)(OH)), 7.17-7.36 (m, 5H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28.5 (C-8), 30.1 (C-12), 31.4 (C-9), 32.9 (C-11), 43.8 (C-7), 83.8 (C-10), 98.9 (C-13), 126.1 (C-2), 126.8 (C-4, C-6), 128.3 (C-1, C-3), 146.9 (C-5).

6.8.9 4-Phenylbut-3-ensäure (52)



1,3-Dithian-1-oxid **26** (0.33 mmol, 90 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 3 h unter Rückfluss, anschließender Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/Ethylacetat = 95:5) wird **52** als weißer Feststoff erhalten (0.10 mmol, 16 mg, 31 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten der Verbindung.^[126]

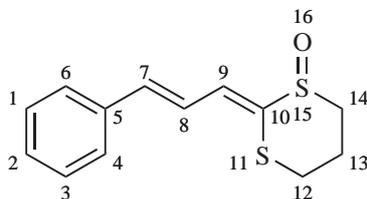
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.35 (d, J = 6.9 Hz, 2H, –CHCH₂–), 6.24 (m, 1H, ArCH=CH–), 6.58 (d, J = 16 Hz, 1H, ArCH=C–), 7.26-7.49 (m, 5H, Ar), 10.57 (br. s, 1H, –COOH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 38.4 (C-9), 121.3 (C-8), 126.7 (C-4, C-6), 128.2 (C-2), 129.0 (C-1, C-3), 134.4 (C-7), 137.1 (C-5), 178.5 (C-10).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 162 (29) [M]⁺, 117 (88), 115 (100), 91 (46), 77 (40), 51 (49).

HREIMS: C₁₀H₁₀O₂; ber.: 162.06808; gef.: 162.06791.

6.8.10 2-(3-Phenyliden)-1,3-dithian-1-oxid (41)



26 (0.05 mmol, 14 mg) wird in Methanol (1 mL) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0.05 mmol, 4 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 24 h gerührt, bis ein vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindung zu erkennen ist (DC-Kontrolle). Wässrige Aufarbeitung, Extraktion mit Dichlormethan (3 x 5 mL) und säulenchromatographische Reinigung (Laufmittel: Dichlormethan) ergeben **41** als grünliches Öl (0.04 mmol, 9 mg, 75 %).

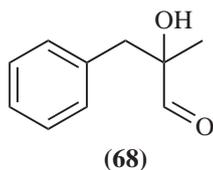
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.41-3.01 (m, 5H, $-\text{SCHHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 6.95 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}-$), 7.26-7.60 (m, 7H, Ar , $\text{ArCH}=\text{CHCH}=\text{C}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.1 (C-12), 31.6 (C-13), 55.0 (C-14), 122.2 (C-8), 127.1 (C-4, C-6), 128.7 (C-1, C-3), 128.8 (C-2), 135.3 (C-9), 136.3 (C-5), 137.0 (C-10), 138.9 (C-7).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 250 (40) $[\text{M}]^+$, 160 (30), 144 (100), 128 (65), 123 (90), 115 (50), 106 (20), 91 (73).

HREIMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}_2$; ber.: 250.04879; gef.: 250.04915.

6.8.10.1 2-Hydroxy-2-methyl-3-phenylpropanal (68)



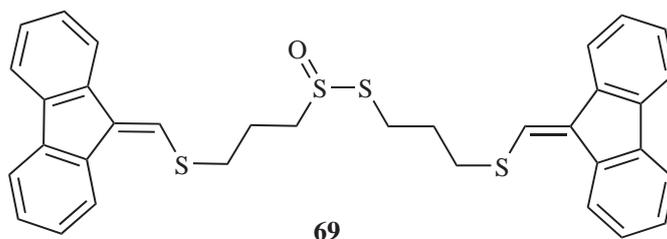
1,3-Dithian-1-oxid **27** (0.41 mmol, 110 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 8 h unter Rückfluss und anschließender Aufarbeitung wird **68** als

gelbliches Öl erhalten (0.24 mmol, 39 mg, 57 %). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten der Verbindung.^[138]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.32 (s, 3H, CH₃), 2.88 (d, J = 14.2 Hz, 1H, ArCHH–), 3.01 (d, J = 14.2 Hz, 1H, ArCHH–), 7.22-7.40 (m, 5H, Ar), 9.61 (s, 1H, CHO).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 22.3 (C-9), 43.6 (C-7), 78.0 (C-8), 126.7 (C-2), 128.1 (C-4, C-6), 128.3 (C-1, C-3), 136.9 (C-5), 203.5 (C-10).

6.8.10.2 Produkt der Spaltung von Substrat 20, Dimer (69)



1,3-Dithian-1-oxid **20** (0.31 mmol, 100 mg) wird den Hydrolysebedingungen nach **AAV 8** unterzogen. Nach 15 h unter Rückfluss und anschließender Aufarbeitung wird **69** als gelblicher Feststoff erhalten (0.11 mmol, 61 mg, 36 %).

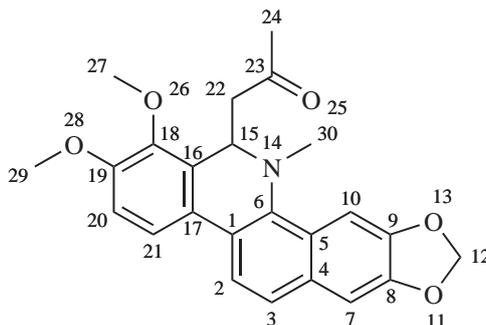
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.12 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 2.35 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 2.95 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.10 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.21 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.50 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 7.27-7.39 (m, 8H), 7.56-7.62 (m, 2H), 7.67-7.77 (m, 4H), 7.98-8.08 (m, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 24.6, 30.0, 33.8, 34.2, 34.3, 60.0, 119.2, 119.3, 119.7, 119.8, 125.2, 125.3, 125.5, 126.0, 126.8, 126.9, 127.0, 127.1, 127.3, 127.6, 127.7, 132.8, 133.2, 136.8, 136.9, 138.0, 138.1, 138.2, 138.3, 140.1, 140.2.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 460 (92), 284 (90) (27), 210 (94), 178 (99), 165 (100), 106 (56).

6.9 Naturstoffe

6.9.1 6-Acetyldihydrochelerythrin



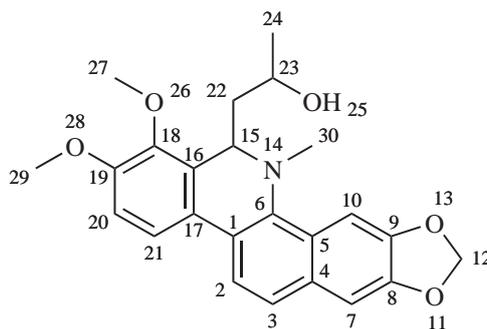
Das 6-Acetylchelerythrin ist eine literaturbekannte Substanz.^[139,140]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.06 (s, 3H, CH₃CO–), 2.26 (dd, J = 14.8 Hz, 3.8 Hz, 1H, –COCHH–), 2.59 (dd, J = 14.8 Hz, 11.1 Hz, 1H, –COCHH–), 2.65 (s, 3H, NCH₃), 3.92 (s, 3H, –OCH₃), 3.95 (s, 3H, –OCH₃), 5.05 (dd, J = 11.3 Hz, 3.8 Hz, 1H, –CHCH₂–), 6.03 (s, 2H, –OCCH₂O–), 6.95 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Ar), 7.10 (s, 1H, Ar), 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar), 7.52 (s, 1H, Ar), 7.53 (d, J = 8.4 Hz, 1H, Ar), 7.70 (d, J = 8.7 Hz, 1H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 31.0 (C-24), 42.8 (C-30), 46.8 (C-22), 54.9 (C-15), 55.8 (C-29), 60.9 (C-27), 100.6 (C-10), 101.0 (C-12), 104.3 (C-7), 111.6 (C-20), 118.8 (C-3), 119.7 (C-21), 123.3 (C-1), 123.9 (C-2), 124.8 (C-16), 127.3 (C-17), 128.1 (C-5), 131.0 (C-4), 139.2 (C-6), 145.5 (C-18), 147.6 (C-9), 148.1 (C-8), 152.1 (C-19), 207.4 (C-23).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (11) [M]⁺, 347 (100), 169 (79), 143 (32), 114 (93), 86 (42), 70 (87).

HREIMS: C₂₄H₂₃NO₅; ber.: 405.15761; gef.: 405.14936.



6.9.2 ZXR

Die Substanz ZXR wurde synthetisch hergestellt. Sie ist das Produkt einer Natriumborhydrid-Reduktion von 6-Acetylchelerythrin. In der Literatur ist diese Substanz bisher nicht bekannt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.01 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH₃COH–), 1.38-1.62 (m, 2H, –COHCH₂CH–), 2.69 (s, 3H, NCH₃), 3.93 (s, 3H, –OCH₃), 3.95 (s, 3H, –OCH₃), 4.02-4.10 (m, 1H –C(OH)H–), 4.61-4.85 (m, 1H, –CHCH₂–), 6.05 (s, 2H, –OCCH₂O–), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar), 7.11 (s, 1H, Ar), 7.47-7.54 (m, 3H, Ar), 7.70 (d, J = 8.6 Hz, 1H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 23.2 (C-24), 41.5 (C-22), 42.9 (C-30), 55.9 (C-29), 58.5 (C-15), 61.2 (C-27), 68.0 (C-23), 99.6 (C-10), 101.1 (C-12), 104.6 (C-7), 111.8 (C-20), 119.2 (C-3), 119.7 (C-21), 123.7 (C-1), 123.9 (C-2), 124.7 (C-16), 127.3 (C-17), 128.1 (C-5), 131.2 (C-4), 139.2 (C-6), 145.5 (C-18), 147.7 (C-9), 148.7 (C-8), 152.2 (C-19).

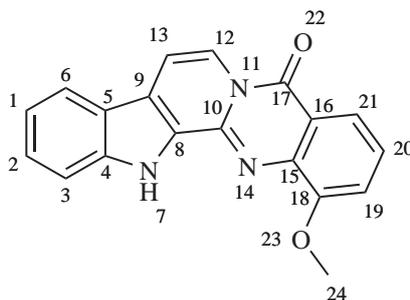
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 407 (69) [M]⁺, 348 (100), 290 (75), 185 (72), 157 (33).

HREIMS: C₂₄H₂₃NO₅; ber.: 407.17326; gef.: 407.04189.

6.9.3 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin

Das 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin ist eine literaturbekannte Substanz.^[109]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 4.04 (s, 3H, –OCH₃), 7.31 (t, J = 7.3 Hz,



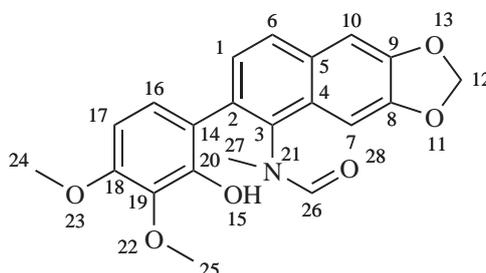
^1H , *Ar*), 7.44 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, *Ar*), 7.46 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, *Ar*), 7.51 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *Ar*), 7.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, *Ar*), 7.87 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, *Ar*), 7.94 (dd, $J = 6.0$ Hz, 3.6 Hz, 1H, *Ar*), 8.21 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, *Ar*), 8.64 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, *Ar*).

^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 56.4 (C-24), 108.8 (C-13), 113.5 (C-3), 114.9 (C-19), 117.5 (C-16), 118.1 (C-12), 118.5 (C-21), 120.2 (C-9), 121.0 (C-1), 121.2 (C-6), 122.3 (C-5), 125.2 (C-20), 127.0 (C-2), 130.1 (C-8), 139.3 (C-10), 139.6 (C-15), 140.6 (C-4), 154.5 (C-18), 158.9 (C-17).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 315 (100) $[\text{M}]^+$, 297 (39), 286 (32), 122 (57), 105 (50), 177 (35).

HREIMS: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$; ber. 315.10077; ; gef.: 315.10014.

6.9.4 Arnottianamid



Arnottianamid ist eine literaturbekannte Substanz.^[141]

^1H -NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 3.01 (s, 3H, NCH_3), 3.90 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.92 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.08 (s, 2H, $-\text{OCCH}_2\text{O}-$), 6.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, *Ar*), 6.80 (d, $J =$

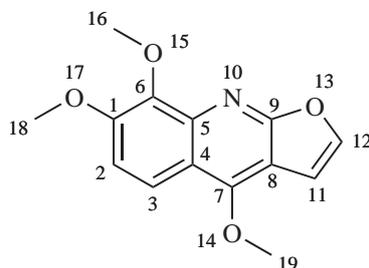
8.4 Hz, 1H, *Ar*), 7.08 (s, 1H, *Ar*), 7.19 (s, 1H, *Ar*), 7.31 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, *Ar*), 7.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, *Ar*), 8.16 (s, 1H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 33.2 (C-27), 55.9 (C-24), 61.3 (C-25), 99.3 (C-7), 101.5 (C-12), 104.1 (C-17), 104.3 (C-10), 118.6 (C-2), 125.0 (C-16), 127.4 (C-1), 127.5 (C-6), 128.8 (C-4), 131.3 (C-5), 133.4 (C-14), 135.6 (C-19), 135.8 (C-3), 146.7 (C-20), 148.1 (C-8), 149.3 (C-9), 152.0 (C-18), 164.5 (C-26).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 381 (100) $[\text{M}]^+$, 353 (26), 322 (42), 307 (21), 161 (13), 84 (31), 66 (36).

HREIMS: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$; ber.: 381.12123; gef.: 381.12088.

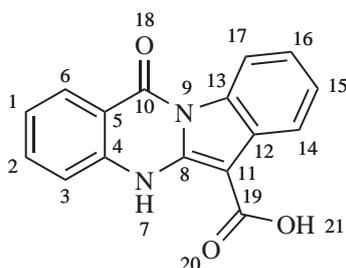
6.9.5 Skimmianin



Skimmianin ist eine literaturbekannte Substanz.^[113,114,142]

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 4.02 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.11 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.42 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 7.03 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHO}-$), 7.22 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, *Ar*), 7.57 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHO}-$), 8.01 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, *Ar*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 56.8 (C-16), 59.2 (C-19), 61.7 (C-18), 102.3 (C-8), 104.6 (C-11), 112.4 (C-3), 114.9 (C-4), 118.1 (C-2), 141.5 (C-5), 142.1 (C-1), 143.0 (C-12), 152.1 (C-6), 157.2 (C-7), 164.3 (C-9).



6.9.6 ZW

ZW ist eine in der Literatur bisher unbekannte Substanz.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *Ar*), 7.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *Ar*), 7.59 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, *Ar*), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, *Ar*), 7.85 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, *Ar*), 7.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, *Ar*), 8.19 (m, 2H, *Ar*), 12.79 (s, 1H), 14.53 (s, 1H).

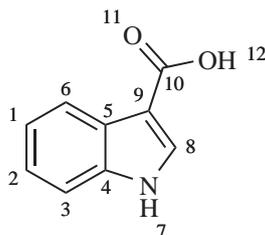
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 108.1 (C-11), 113.5 (C-17), 122.1 (C-5), 122.9 (C-15), 123.1 (C-14), 125.3 (C-16), 126.4 (C-6), 127.5 (C-1, C-3), 127.8 (C-12), 134.7 (C-8), 135.2 (C-2), 136.1 (C-13), 148.9 (C-8), 161.4 (C-10), 169.9 (C-19).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 279 (8) $[\text{M}+1]^+$, 200 (22), 169 (63), 114 (95), 86 (43), 70 (100), 42 (31).

HREIMS: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$; ber.: 278.06914; gef.: 279.02437.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$; ber.: C 69.04, H 3.62, N 10.07; gef.: C 68.85, H 3.59, N 9.98.

6.9.7 Naturstoff 8908-1, Indol-3-carbonsäure

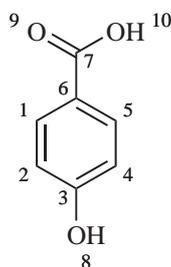


Naturstoff 8908-1 ist eine literaturbekannte Substanz.^[115]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7.16-7.24 (m, 2H, Ar), 7.45 (dd, $J = 7.6$ Hz, 2.7 Hz, 1H, Ar), 7.96 (s, 1H, Ar), 8.08 (dd, $J = 7.6$ Hz, 2.7 Hz, 1H, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 107.3 (C-9), 111.4 (C-3), 120.6 (C-6), 120.9 (C-2), 122.1 (C-1), 126.2 (C-5), 131.9 (C-8), 136.8 (C-4), 167.8 (C-10).

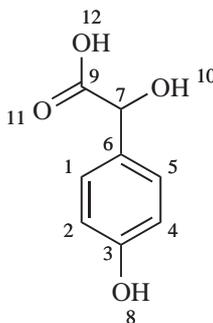
6.9.8 Naturstoff 8908-2, p-Hydroxybenzoesäure



¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 6.77 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz, Ar), 7.85 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz, Ar).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 114.0 (C-2, C-4), 126.2 (C-6), 131.1 (C-1, C-5), 160.2 (C-3), 172.2 (C-7).

6.9.9 Naturstoff 8908-3, p-Hydroxymandelsäure



¹H-NMR (500 MHz, DMSO): δ [ppm] = 5.04 (s, 1H, (HOOC)CH–), 6.78 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, *Ar*), 7.28 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, *Ar*).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 72.8 (C-7), 114.8 (C-2, C-4), 127.8 (C-6), 130.4 (C-1, C-5), 157.1 (C-3), 175.2 (C-9).

Literaturverzeichnis

- [1] K. Krohn, S. Cludius-Brandt, *Synthesis* **2008**, 2369.
- [2] S. Behr, K. Hegemann, H. Schimanski, R. Fröhlich, G. Haufe, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3884.
- [3] C. W. Ong, C. Y. Yen, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9677.
- [4] Y. Wan, L. A. Barnhurst, A. G. Kutateladze, *Org. Lett.* **1999**, 1, 937.
- [5] C. A. M. Afonso, M. T. Barros, L. S. Godinho, C. D. Maycock, *Synthesis* **1991**, 575.
- [6] A. Nickon, A. D. Rodriguez, V. Shirhatti, R. Ganguly, *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (22), 4218.
- [7] J. A. Marshall, H. Roebke, *J. Org. Chem.* **1969**, 34 (12), 4188.
- [8] N. F. Badham, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11.
- [9] S. F. Martin, *Synthesis* **1979**, 633.
- [10] S. M. Allin, P. C. B. Page, *Org. Prep. Proc. Internat.* **1998**, 30, 145.
- [11] P. C. B. Page, E. S. Namwindwa, S. S. Clair, D. Westwood, *Synlett* **1990**, 457.
- [12] P. C. B. Page, E. S. Namwindwa, *Synlett* **1991**, 80.
- [13] P. C. B. Page, J. P. Heer, D. Bethell, E. W. Collington, D. M. Andrews, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2911.
- [14] T. E. Burghardt, *J. Sulfur Chem.* **2005**, 26, 411–427.
- [15] P. C. B. Page, M. B. van Niel, J. C. Prodger, *Tetrahedron* **1989**, 45, 7643.
- [16] B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357–402.
- [17] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, **2004**.
- [18] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, **2000**.
- [19] M. J. Cook, A. P. Tonge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 767–772.

- [20] M. J. Cook, A. P. Tonge, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 849–850.
- [21] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651.
- [22] P. C. B. Page, A. M. Z. Slawin, D. Westwood, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1989**, 185.
- [23] P. C. B. Page, S. S. Klair, D. Westwood, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1989**, 2441.
- [24] P. C. B. Page, S. M. Allin, E. W. Collington, R. A. E. Carr, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6902.
- [25] P. C. B. Page, M. J. McKenzie, S. M. Allin, E. W. Collington, R. A. E. Carr, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1285.
- [26] P. C. B. Page, D. Westwood, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1989**, 1158.
- [27] P. C. B. Page, J. C. Prodger, *Synlett* **1990**, 460.
- [28] P. C. B. Page, J. C. Prodger, *Synlett* **1991**, 84.
- [29] P. C. B. Page, J. C. Prodger, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1990**, 167.
- [30] P. C. B. Page, E. S. Namwindwa, S. S. Klair, D. Westwood, *Synlett* **1990**, 457.
- [31] P. C. B. Page, E. S. Namwindwa, *Synlett* **1991**, 80.
- [32] P. C. B. Page, S. M. Allin, E. W. Collington, R. A. E. Carr, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2607.
- [33] P. C. B. Page, M. Purdie, D. Lathbury, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* 37, 8929.
- [34] F. Arndt, B. Eistert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68*, 200.
- [35] J. McNulty, P. Das, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7794.
- [36] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.
- [37] F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1926.
- [38] D. Seebach, B.-T. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun, K.-H. Geiss, *Angew. Chem. internat. Edit.* **1972**, *11*, 443.
- [39] D. Seebach, M. Kolb, B.-T. Gröbel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2277.
- [40] D. Seebach, R. Bürstinghaus, *Synthesis* **1975**, 461.
- [41] E. J. Corey, G. Märkl, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3201.

- [42] F. A. Carey, J. R. Neergaard, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2731.
- [43] C. G. Kruse, N. L. J. M. Broekhof, a. Wijsman, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 885.
- [44] M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2731.
- [45] M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, B. Mlotkowska, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3081.
- [46] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2345.
- [47] K. Ogura, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett* **1972**, 1383.
- [48] K. Ogura, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2681.
- [49] D. Seebach, R. Bürstinghaus, B.-T. Gröbel, M. Kolb, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 830.
- [50] A. R. Chamberlin, J. Y. L. Chung, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4425.
- [51] R. L. Funk, P. M. Novak, M. M. Abelman, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1493.
- [52] Y.-P. Pang, A. P. Kozikowski, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4499.
- [53] G. M. Caballero, E. G. Gros, *J. Chem. Res., Synop.* **1989**, 320.
- [54] K. Ogura, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3151.
- [55] K. Ogura, S. Mitamura, K. Kishi, G. Tsuchihashi, *Synthe* **1979**, 880.
- [56] P. G. M. Wuts, T. W. Green, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley: New York, 4th Ed., **2006**.
- [57] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 3rd Ed., **2004**.
- [58] E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1134.
- [59] R. Kuhn, W. Baschang-Bister, W. Dafeldecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *641*, 160.
- [60] R. Kuhn, A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2629.
- [61] K. Krohn, B. Behnke, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2011–2017.
- [62] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (2), 231.
- [63] D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- [64] F. Bonadies, F. De Angelis, L. Locati, A. Scettri, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7129.
- [65] F. A. Carey, O. D. Dailey, O. Hernandez, J. R. Tucker, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3975.

- [66] P. C. B. Page, M. T. Gareh, R. A. Porter, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5159.
- [67] M. F. Semmelhack, T. Bargar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7765.
- [68] B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 852.
- [69] T. Wedel, J. Podlech, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4013.
- [70] K. C. Nicolaou, H. J. Mitchell, K. C. Fylaktakidou, R. M. Rodriguez, H. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3116.
- [71] G. Stork, H. T. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3783.
- [72] L. F. Fieser, C. Yuan, T. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1996.
- [73] G. Karmas, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3147.
- [74] J. L. Massingill, Jr., M. G. Reinecke, J. E. Hodgkins, *J. Org.* **1970**, *35*, 823.
- [75] M. Tomeda, M. Ishizaki, H. Kobayashi, S. Kanatomo, T. Koga, M. Inuzuka, T. Furuta, *Tet* **1965**, *21*, 733.
- [76] Y. Wan, A. Kurchan, A. Kutateladze, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1894.
- [77] T. Okuyama, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6590.
- [78] T. Okuyama, S. Kawao, W. Fujiwara, T. Fueno, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 89.
- [79] V. G. Shukla, P. D. Salgaonkar, K. G. Akamanchi, *Synlett* **2005**, 1483.
- [80] N. D. Arote, V. N. Telvekar, K. G. Akamanchi, *Synlett* **2005**, 2935.
- [81] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. Hazarkhani, B. Karimi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2572.
- [82] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, B. Karimi, *Synlett* **1999**, 413.
- [83] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, A. Garzan, H. R. Shaterian, F. Ebrahimzadeh, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 416.
- [84] Z. Sui, P. S. Furth, J. J. De Voss, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6658.
- [85] A. P. Marchand, R. Kaya, S. W. Muchmore, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 825.
- [86] C. H. Chen, B. A. Donatelli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3053.
- [87] W. S. Lee, K. Lee, K. D. Nam, Y. J. Kim, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8091.
- [88] J. W. A. M. Janssen, H. Kwart, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1530.

- [89] N. G. Rivera, D. C. Beerril, C. Guadarrama-Pérez, A. Covarrubias-Zuniga, J. G. Avila-Zárraga, M. Romeo-Ortega, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1201.
- [90] K. H. Lee, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 735.
- [91] P. Blatcher, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. I* **1979**, 1074.
- [92] T. Okuyama, S. Kawao, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3220.
- [93] N. Hatanaka, N. Watanabe, M. Matsumoto, *Heterocycles* **1986**, *24*, 1987.
- [94] F. A. Davis, R. L. Billmers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7016.
- [95] R. Arad-Yellin, D. F. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6147.
- [96] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, H. R. Shaterian, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2826.
- [97] B. B. Shingate, B. G. Hazra, V. S. Pore, R. G. Gonnade, M. M. Bhadbhade, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9343.
- [98] A. B. Smith, III, C. M. Adams, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 365.
- [99] M. Madesclaire, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6537.
- [100] J. A. Smythe, *J. Chem. Soc.* **1909**, 349.
- [101] M. Gazdar, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1910**, 2248.
- [102] P. C. B. Page, J. Shuttleworth, M. J. McKenzie, M. B. Schilling, D. J. Tapolczay, *Synthesis* **1995**, 73.
- [103] G. Modena, *Int. J. Sulfur Chem. C* **1972**, 95.
- [104] J. Dakka, H. Goris, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 265.
- [105] T. D. Inch, P. Watts, N. Williams, *Chem. Commun.* **1971**, 174.
- [106] N. Decaudain, N. Kunesch, J. Poisson, *Phytochemistry* **1974**, *13*, 505.
- [107] F. Chaaib, E. F. Queiroz, K. Ndjoko, D. Diallo, K. Hostettmann, *Planta Med.* **2003**, *69*, 316.
- [108] Y.-C. Chang, P.-W. Hsieh, F.-R. Wu, C.-C. Liaw, K.-H. Lee, Y.-C. Wu, *Planta Med.* **2003**, *69*, 148.
- [109] J.-J. Chen, H.-Y. Fang, C.-Y. Duh, I.-S. Chen, *Planta Med.* **2005**, *71*, 470.
- [110] P. N. Sharma, A. Shoeb, R. S. Kapil, S. P. Popli, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 252.
- [111] M.-J. Cheng, K.-H. Lee, I.-L. Tsai, I.-S. Chen, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5915.

- [112] I.-L. Tsai, W.-Y. Lin, C.-M. Teng, T. Ishikawa, S.-L. Doong, M.-W. Huang, Y.-C. Chen, I.-S. Chen, *Planta Med.* **2000**, *66*, 618.
- [113] F. Fish, P. G. Waterman, *Phytochemistry* **1972**, *11*, 1866.
- [114] O. Cox, J. R. Steiner, C. L. Barnes, H. R. Retamozo, *Acta. Cryst.* **1989**, 1263.
- [115] S. Bano, V. U. Ahmad, S. Perveen, N. Bano, M. Shameel, *Planta Med.* **1987**, 117.
- [116] Y. S. Tsantrizos, H. H. Kope, J. A. Fortin, K. K. Ogilvie, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1113.
- [117] H. B. Kagan, H. B., E. Dunach, C. Nemcek, P. P. S. Pitchen, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1911.
- [118] K. Matsumoto, T. Yamaguchi, J. Fujisaka, B. Saito, T. Katsuki, *Chemistry - Asian J.* **2008**, *3*, 351.
- [119] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, New York.
- [120] *Organikum*, Wiley-VCH, **2000**.
- [121] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (2), 231.
- [122] H. Nagase, A. Watanabe, M. Harada, M. Nakajima, K. Hasebe, H. Mochizuki, K. Yoza, H. Fujii, *Org. Lett.* **2009**, *11* (3), 539.
- [123] K. Schank, A.-M. A. Abdel Wahab, S. Bügler, P. Eigen, J. Jager, K. Jost, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3721.
- [124] R. M. Carlson, P. M. Helquist, *J. Org. Chem.* **1968**, *33* (6), 2596.
- [125] T. Wedel, M. Müller, J. Podlech, H. Goesmann, C. Feldmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4273.
- [126] S. Nakanishi, T. Yamamoto, N. Furukawa, Y. Otsuji, *Synthesis* **1994**, 609.
- [127] L. R. Cafiero, T. S. Snowden, *Org. Lett.* **2008**, *10* (17), 3853.
- [128] Y. Zhang, J. Jiao, R. A. Flowers, II, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4516.
- [129] G. Van Baelen, B. U. W. Maes, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5604.
- [130] M. Shibuya, T. Sato, M. Tomizawa, Y. Iwabuchi, *Chem. Commun.* **2009**, 1739.
- [131] R. H. Van der Veen, H. Cerfontain, *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (3), 343.
- [132] J. L. Muzyka, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (1), 209.
- [133] K. Takahashi, K. Shibasaki, K. Ogura, H. Iida, *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (20), 3566.

- [134] K. S. Webb, S. J. Ruskay, *Tetrahedron* **1998**, 401.
- [135] M. Murakami, T. Kawano, H. Ito, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1458.
- [136] M. Hayashi, T. Yoshiga, N. Oguni, *Synlett* **1991**, 479.
- [137] A. Wissner, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4617.
- [138] J. R. DeBergh, K. M. Spivey, J. M. Ready, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7828.
- [139] K. M. Ng, A. I. Gray, P. G. Waterman, *Phytochemistry* **1987**, 26, 3251.
- [140] B. D. Krane, M. O. Fagbule, M. Shamma, *J. Nat. Prod.* **1984**, 47, 1.
- [141] H. Ishii, T. Ishikawa, J. Haginiwa, *J. Ph. Soc. Jap. (Yakugaku Zasshi)* **1977**, 97, 890.
- [142] N. F. de Moura, H. B. Ribeiro, E. C. S. Machado, E. M. Ethur, N. Zanatta, A. F. Morel, *Phytochemistry* **1997**, 46, 1443.

Publikationsliste

Aus der vorliegenden Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

- [1] K. Krohn, S. Cludius-Brandt, Cleavage of 1,3-Dithianes via Acid-Catalyzed Hydrolysis of the Corresponding 1,3-Dithianemonooxides, *Synthesis*, **2008**, 2369.
- [2] K. Krohn, S. Cludius-Brandt, Acid-Induced Rearrangement Reactions of α -Hydroxy-1,3-dithianes, *Synthesis*, **2010**, 1344.
- [3] K. Krohn, S. Cludius-Brandt, 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithiane 1-Oxide as a Convenient Reagent for the Transformation of Aldehydes and Ketones Into Homologous Carboxylic Acids, *Synthesis*, **2010**, im Druck.
- [4] Vortrag beim „Third German-Hungarian Worksho“ vom 15. - 17. Mai 2008 in Paderborn, Titel: "Cleavage of 1,3-Dithianes via Acid-catalyzed Hydrolysis of the Corresponding 1,3-Dithiane-monooxides"
- [5] Vortrag bei der „International Conference FMNS-2009“ vom 03. - 07. Juni 2009 in Blagoevgrad, Bulgarien, Titel: "Cleavage of Dithioacetals Reactions of 1,3-Dithian-1-oxides"
- [6] Vortrag an der University of the Western Cape in Kapstadt, Südafrika und der University of Venda in Thohoyandou, Südafrika im Rahmen einer Forschungsreise vom 05. - 20. September 2009, Titel: „Cleavage of Dithioacetals - Reactions of 1,3-Dithianes and 1,3-Dithian-1-oxides“
- [7] Posterbeitrag bei der „ORCHEM 2008“ in Weimar.

Weitere Veröffentlichungen:

- [1] K. Krohn, S. F. Kouam, S. Cludius-Brandt, S. Draeger, B. Schulz Bioactive Nitronaphthalenes from an Endophytic Fungus, *Coniothyrium* sp., and Their Chemical Synthesis, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, *21*, 3615.
- [2] K. Krohn, S. F. Kouam, G. M. Kuigoua, H. Hussain, S. Cludius-Brandt, U. Flörke, T. Kurtán, G. Pescitelli, L. Di Bari, S. Draeger, B. Schulz, Xanthones and Oxepino[2, 3-b]chromones from Three Endophytic Fungi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 12121.