



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 688 A5**5(51) **C 07 D 339/08**
A 01 N 43/32

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 316 401 1
(22) 8713222
8720928(22) 03.06.88
(32) 05.06.87
05.09.87(44) 19.09.90
(33) GB

(71) siehe (73)

(72) Casida, John E., US; Elliott, Michael, GB; Pulman, David A., GB

(73) The Wellcome Foundation Limited, 185-193 Euston Road, London NW1 2BP, GB; The Regents of the University of California, 2199 Addison Street, Berkeley, California 94720/USA, US

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

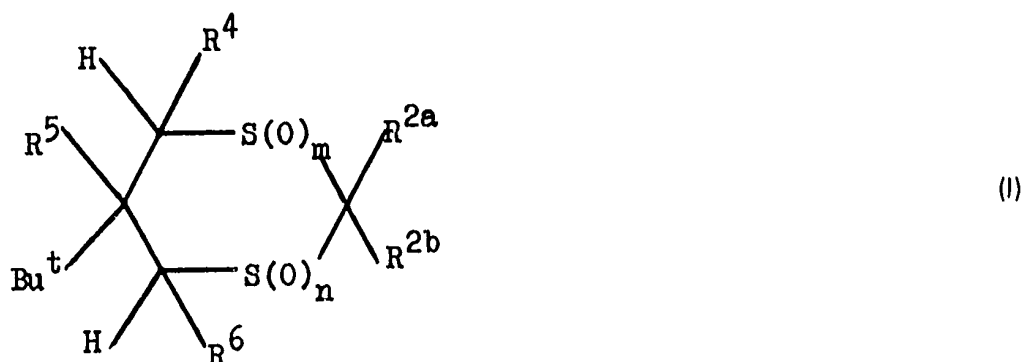
(34) **Verfahren zur Herstellung von neuen 2,5-disubstituierten Dithianen, pestizide Formulierung und Methode für die Bekämpfung von schädlichen Gliederfüßern**

(55) Verfahren; Herstellung; 2,5-disubstituierte Dithiane; pestizide Formulierung; Bekämpfung; Gliederfüßer; Methyl 3-[4-(5(e)-t-butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl]prop-2-ynoat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2,5-disubstituierten Dithianen, eine pestizide Formulierung und eine Methode für die Bekämpfung von schädlichen Gliederfüßern. Beispielsweise wird Methyl 3-[4-(5(e)-t-butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl]prop-2-ynoat hergestellt, das auch den Wirkstoff der pestiziden Formulierung bildet.

Patentansprüche:

1. Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I)

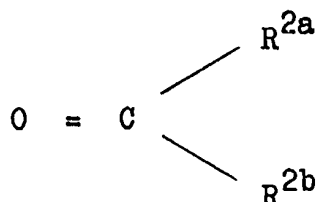


die zwischen 10 und 27 Kohlenstoffatome enthält und worin m und n unabhängig ausgewählt sind unter 0, 1 und 2; R^{2a} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist; R^{2b} Acetylen ist oder zwischen 3 und 18 Kohlenstoffatomen enthält und eine Gruppe R^7 ist, wobei R^7 eine nichtaromatische C_{1-13} -Hydrocarbylgruppe ist, wahlweise substituiert durch eine Cyano- oder C_{1-4} -Carbalkoxygruppe und/oder durch eine oder zwei Hydroxygruppen und/oder durch ein bis 5 Halogenatome, die gleich oder unterschiedlich sind, und/oder durch eine bis drei Gruppen R^8 , die gleich oder unterschiedlich sind und je ein bis vier Heteroatome enthalten, die gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind unter Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silicium, 1 bis 10 Kohlenstoffatome und wahlweise 1 bis 6 Fluor- oder Chloratome, oder R^{2b} ein sechsgliedriger aromatischer Ring ist, substituiert durch Cyano und/oder durch eine bis drei Gruppen R^8 und/oder durch eine Gruppe $-C\equiv CH$, $-C\equiv C-R^7$ oder $C\equiv C$ -Halogen und/oder durch ein bis fünf Halogenatome und/oder durch ein bis drei C_{1-4} -Halogenalkylgruppen, worin R^7 und R^8 wie vorstehend beschrieben sind; R^4 und R^6 gleich oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind unter Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Cyano; und R^5 Wasserstoff oder Methyl ist, vorausgesetzt, daß R^{2b} nicht Propyl oder Butyl ist, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt:

i) die Umsetzung einer Verbindung der Formel (II):



worin X SH ist, mit einem Aldehyd oder Keton der Formel

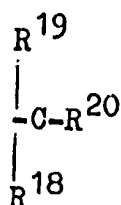


oder einem reaktionsfähigen Derivat davon, worin R^{2a} , R^{2b} , R^4 , R^5 und R^6 der vorstehenden Definition entsprechen, oder

ii) wenn R^{2a} Wasserstoff ist, die Umsetzung eines Dithiaborinandimethylsulfidkomplexes einer Verbindung der Formel (II) mit einer Carbonsäure $R^{2b}-C(=O)OH$ und danach wahlweise Oxidieren eines oder beider der Ringschwefelatome, oder

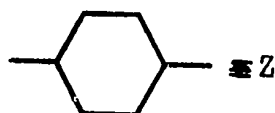
iii) die Umwandlung einer Verbindung der Formel (I) in eine andere Verbindung der Formel (I).

2. Verfahren nach Anspruch 1 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} Phenyl ist, substituiert an der 3-, 4- oder 5-Stellung durch einen bis drei Substituenten, die je ausgewählt sind unter Halogen, C_{1-4} -Halogenalkyl, C_{1-4} -Halogenalkoxy, C_{1-4} -Halogenalkylthio, Cyano oder einer Gruppe $(C\equiv C)_p R^9$, worin p 1 oder 2 ist und R^9 Wasserstoff, Bromo, Chloro, Iodo oder eine Gruppe $S(O)_q R^{10}$ ist, worin q 0, 1 oder 2 ist und R^{10} Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl ist; oder R^9 eine aliphatische Gruppe mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen ist, wahlweise substituiert durch C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-6} -Alkoxyalkoxy, C_{1-6} -Acyloxy, Halogen oder Hydroxy, oder R^9 eine Gruppe COR^{11} ist, worin R^{11} Wasserstoff, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkyl oder eine Gruppe $NR^{12}R^{13}$ ist, worin R^{12} und R^{13} unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; oder R^9 SiR^{14} , R^{15} , R^{16} , worin R^{14} und R^{15} gleich oder unterschiedlich sind und jeweils aliphatische C_{1-4} -Gruppen sind und R^{16} eine aliphatische C_{1-4} -Gruppe oder Phenyl ist, vorausgesetzt, daß R^{14} , R^{15} und R^{16} insgesamt nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome enthalten und die Phenylgruppe an der 2- und/oder 6-Stellung zusätzlich wahlweise durch Fluoro oder Chloro substituiert ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} Phenyl ist, substituiert an der 3-, 4- oder 5-Stellung durch einen bis drei Substituenten, die je ausgewählt sind unter Halogen, Cyano, C_{1-4} -Halogenalkyl oder einer Gruppe $C\equiv C-R^{17}$, worin R^{17} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, jeweils wahlweise substituiert durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Acetoxy; oder R^{17} C_{1-4} -Carbalkoxy ist oder eine Silylgruppe, substituiert durch drei C_{1-4} -Alkylgruppen, und R^{2b} an der 2- und/oder 6-Stellung zusätzlich wahlweise durch Fluoro oder Chloro substituiert ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} eine Gruppe $-A(C\equiv C)Z$ ist, worin A eine aliphatische C_{3-5} -Kette ist, die wahlweise eine Doppelbindung und/oder ein Sauerstoffatom und/oder eine Gruppe $S(O)_q$ enthält, worin q 0, 1 oder 2 ist, wahlweise substituiert durch Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Halogenalkyl, C_{1-4} -Carbalkoxy oder Cyano, und Z Wasserstoff, C_{1-5} -Alkyl, C_{1-3} -Alkoxymethyl oder eine Gruppe SiR^{14} , R^{15} , R^{16} ist, worin R^{14} , R^{15} und R^{16} der vorstehenden Definition entsprechen.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} eine Gruppe $-BZ^1$ ist, worin B eine Gruppe $-CH_2O-$ oder $CH_2S(O)_q$ ist, worin q 0, 1 oder 2 ist, oder eine aliphatische C_{2-6} -Gruppe, die jeweils wahlweise substituiert sein können durch ein bis drei Halogenatome, und Z^1 Silyl ist, substituiert durch drei C_{1-4} -Alkylgruppen, oder Z^1 eine Gruppe



ist, worin R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder unterschiedlich sind und je unabhängig ausgewählt sind unter Halogen, Cyano, C_{1-5} -Carbalkoxy oder einer aliphatischen C_{1-4} -Gruppe, wahlweise substituiert durch Halogen, Cyano, C_{1-5} -Carbalkoxy, C_{1-4} -Alkoxy oder eine Gruppe $S(O)_q R^{21}$, worin q 0, 1 oder 2 ist und R^{21} C_{1-4} -Alkyl ist, oder R^{18} , R^{19} und R^{20} ausgewählt sind unter C_{1-4} -Alkoxy oder einer Gruppe $S(O)_w R^{22}$, worin w 0, 1 oder 2 ist und R^{22} C_{1-4} -Alkyl ist, wahlweise substituiert durch Fluoro, oder R^{18} und R^{19} zu einem C_{3-6} -Cycloalkylring verbunden sind, oder eins von R^{18} , R^{19} und R^{20} Wasserstoff sein kann.

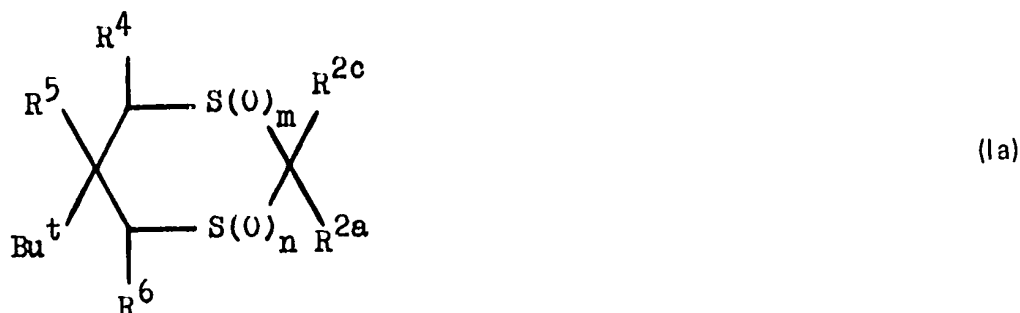
6. Verfahren nach Anspruch 4 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} eine Gruppe



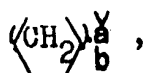
ist, worin Z der Definition in Anspruch 4 entspricht.

7. Verfahren nach Anspruch 5 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} ein $-(C\equiv C)-$ Fragment enthält oder in einer Gruppe Z^1 gemäß vorstehender Definition endet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^{2b} substituiertes Phenyl oder wahlweise substituiertes C_{4-5} -Alkyl oder Cycloalkyl oder N-haltiges C_{4-5} -Heterocycl ist, wobei die Substituenten ausgewählt sind unter Halogen, C_{1-4} -Halogenalkyl, Cyano oder einer Gruppe $(C\equiv C)_p R^{9a}$, worin p 1 oder 2 ist und R^{9a} Wasserstoff, Bromo, Chloro, Iodo oder eine Gruppe $S(O)_q R^8$ ist, worin q 0, 1 oder 2 ist und R^8 der Definition in Anspruch 1 entspricht, oder R^{9a} eine aliphatische Gruppe mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen ist, wahlweise substituiert durch C_{1-4} -Alkoxy, Halogen oder Hydroxy, oder R^{9a} eine Gruppe COR^{11} oder SiR^{14}, R^{15}, R^{16} ist, worin $R^{11}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ der Definition in Anspruch 2 entsprechen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung einer Verbindung der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet**, daß R^4 und R^6 Wasserstoff sind.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der Formel (Ia):



worin m, n, R^{2a}, R^4, R^5 und R^6 der Definition in Anspruch 1 entsprechen und R^{2c} eine Gruppe $(C\equiv C)_r Y(C\equiv C)_t Z^2$ ist, worin r 0 oder 1 und t 1 oder 2 ist und die Summe von r und t nicht größer als 2 ist, Y eine Einfachbindung ist, eine Gruppe



worin v 1, 2 oder 3 ist, und das Fragment $(C\equiv C)_t Z^2$ an die a- oder b-Stellung des Rings gebunden ist, oder Y eine Polymethylenkette mit zwischen 1 und 8 Kohlenstoffatomen ist, in der ein oder zwei Heteroatome und/oder Doppel- oder Dreifachbindungen auftreten können, wobei die Kette wahlweise substituiert ist durch einen bis vier Substituenten, die gleich oder unterschiedlich sein können und je unabhängig ausgewählt sind unter Hydroxy, Oxo, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Acyloxy, Epoxy, einer C_{1-4} -Alkylidengruppe, einer C_{1-6} -Carbalkoxygruppe, C_{1-4} -Halogenalkyl oder Cyano, Z^2 ausgewählt ist und unter Wasserstoff, C_{1-10} -Hydrocarbyl, wahlweise substituiert durch Halogen, C_{1-4} -Alkoxy, Hydroxy, Oxo, eine Gruppe $S(O)_1 R^{10}$ gemäß vorstehender Definition, Cyano, C_{1-4} -Acyloxy oder Carbalkoxy, oder Z^2 Halogen oder eine Gruppe SiR^{14}, R^{15}, R^{16} ist, worin R^{14}, R^{15} und R^{16} der Definition in Anspruch 2 entsprechen, oder Z^2 eine Gruppe $R^{23}OCO$ ist, worin R^{23} C_{1-4} -Alkyl ist, vorausgesetzt, daß $(C\equiv C)_t Y(C\equiv C)_r Z^2$ bis zu maximal 18 Kohlenstoffatome enthält, herstellt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man:
- 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-chlorphenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-iodphenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian
 - 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian
 - 2(a)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[4-(2-trimethylsilylethynyl)phenyl]-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 - 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a)-ethyl-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(a)-(3,4-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-cyanophenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-cyanophenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-(prop-1-ynyl)phenyl)-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(a)-(4-cyanophenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 - 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4-dichlorphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian

5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4-dichlorophenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(3,4-dichlorophenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 cis-2(a)-(4-Bromophenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(4-bromophenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,5-dichlorophenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(2,4-dichlorophenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-2(e)-(4-Bromo-2-fluorophenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-2(e)-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-5(e)-tert-butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian
 trans-2(e)-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4,5-trichlorophenyl)-1,3-dithian
 cis-2(a)-(4-Bromo-3-trifluormethylphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 trans-2(e)-(4-Bromo-3-trifluormethylphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian
 trans-3-(4-[5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian-2-yl]phenyl)prop-2-ynol
 trans-2(e)-(4-Bromo-3-chlorophenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,5-dichlorophenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[2-fluoro-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynyl-2-fluorophenyl)-1,3-dithian
 2-(4-Bromo-3,5-dichlorophenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynyl-3-fluorophenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2-fluoro-4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 3-(4-trans-5(e)-tert-Butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl)prop-2-ynol
 3-[4-(5(e)-tert-Butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl]prop-2-ynyl-acetat
 Methyl 3-[4-(5(e)-tert-butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl]prop-2-ynoat
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-3,4,5-trichlorophenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(3,4,5-trichlorophenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-[3-(2-methoxyethoxy)prop-1-ynyl]phenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[4-(methoxyprop-1-ynyl)phenyl]-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(4-ethynylphenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(4-trimethylsilylethynylphenyl)-1,3-dithian
 2(e)-(4-Bromophenyl)-5(e)-tert-butyl-5(a)-methyl-1,3-dithian
 2(a)-(4-Bromophenyl)-5(e)-tert-butyl-5(a)-methyl-1,3-dithian
 2(a)-(4-Bromophenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e),5(a)-dimethyl-1,3-dithian
 2(e)-(4-Bromophenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a),5(a)-dimethyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(pent-1-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(hex-1-en-5-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(hex-1-en-5-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(pent-4-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(hex-5-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3,3-trichloropropyl)-1,3-dithian
 trans-2(e)-(1-Bromo-3,3,3-trichloroprop-1-enyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(3,3,3-trichloropropyl)-1,3-dithian

trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3-methoxy-3-methylbut-1-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2-(cyclohexylethynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(trans-4(e)-ethynylcyclohexyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(trans-4(e)-ethynylcyclohexyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(6-chloro-3-pyridyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-enyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,2-dimethylpropyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(CE)-1-methylhex-1-en-5ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-5(a)-methyl-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-[2-(1-methylcyclopropyl)ethyl]-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[2-(1-methylcyclopropyl)ethyl]-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(3,3-dimethylpentyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylpentyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethylphenyl)-1,3-dithian-1(e)-oxid
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(2,2-dimethylpropyl)-1,3-dithian-1-oxid
 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian-1(e)-oxid
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-ethynyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 herstellt.

12. Pestizide Formulierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einer Verbindung der Formel (I) gemäß der Definition in den Ansprüchen 1 bis 11 in Mischung mit einem oder mehreren Träger- oder Verdünnungsmitteln besteht.
13. Pestizide Formulierung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich einen Synergisten oder ein Potenzierungsmittel enthält.
14. Pestizide Formulierung nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie außerdem einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe, Lockmittel, Abschreckmittel, Bakteriozide, Fungizide und/oder Wurmmittel enthält.
15. Methode für die Bekämpfung von schädlichen Gliederfüßern oder Würmern, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie das Aufbringen einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel (I) gemäß Definition in Anspruch 1 bis 11 auf den Gliederfüßer oder Wurm oder ihre Umgebung umfaßt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2,5-disubstituierten Dithianen, eine pestizide Formulierung und eine Methode für die Bekämpfung von schädlichen Gliederfüßern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die vorhandenen Pestizidklassen bekämpfen effektiv einige, jedoch nicht alle Schädlingsarten. Es ist auch wünschenswert, neue Pestizidklassen zur Verfügung zu haben, da die Schädlinge mehr oder weniger eine Resistenz gegenüber jedem Pestizid, oder manchmal jeder Pestizidklasse entwickeln, nachdem sie über einen bestimmten Zeitraum selektiv mit derartigen Pestiziden behandelt oder diesen ausgesetzt wurden.

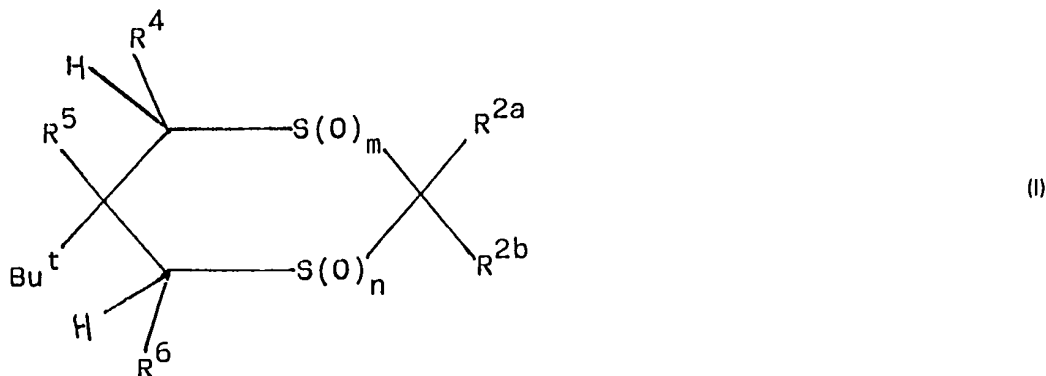
Bestimmte 2,5-dialkylsubstituierte Dithiane wurden als flüssige kristalline Materialien untersucht (siehe zum Beispiel Mol. Cryst. Liq. Cryst., 131. 101), es wurde jedoch nicht über eine pestizide Wirksamkeit bei diesen Verbindungen berichtet. Es wurde entdeckt, daß eine Klasse der neuartigen 2,5-disubstituierten Dithiane pestizide Wirksamkeit besitzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung dieser Dithiane bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Demzufolge stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I):



zur Verfügung, die zwischen 10 und 27 Kohlenwasserstoffatome enthält und worin m und n unabhängig ausgewählt werden unter 0, 1 und 2; R^{2a} Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist; R^{2b} Acetylen ist oder zwischen 3 und 18 Kohlenstoffatome enthält und eine Gruppe R⁷ ist, wobei R⁷ eine nichtaromatische C₁₋₁₃-Hydrocarbylgruppe ist, wahlweise substituiert durch eine Cyano- oder C₁₋₁₄-Carbalkoxygruppe und/oder durch 1 oder 2 Hydroxygruppen und/oder durch 1 bis 5 Halogenatome, die gleich oder verschieden sind und/oder durch 1 bis 3 Gruppen R⁸, die gleich oder verschieden sind und je 1 bis 4 Heteroatome enthalten, die gleich oder verschieden sind und ausgewählt werden unter Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Silicium, 1 bis 10 Kohlenstoffatome und wahlweise 1 bis 6 Fluor- oder Chloratome, oder R^{2b} ein sechsgliedriger aromatischer Ring ist, der substituiert ist durch Cyano und/oder durch 1 bis 3 Gruppen R⁸ und/oder durch eine Gruppe -C≡CH, -C≡C-R₇ oder C≡C-Halogen und/oder durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder durch 1 bis 3 C₁₋₄-Halogenalkylgruppen, worin R⁷ und R⁸ die oben erwähnte Bedeutung haben; R⁴ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unter Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl oder Cyano ausgewählt werden; und R⁵ Wasserstoff oder Methyl ist, vorausgesetzt, daß R^{2b} nicht Propyl oder Butyl ist.

Der Begriff „Halogen“ bezeichnet Fluoro, Chloro, Bromo oder Iodo.

Der Begriff „nichtaromatische Hydrocarbyl“gruppe bedeutet eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe (einschließlich einer cyclischen Alkyl- oder Alkenylgruppe, die wahlweise durch Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl substituiert ist; sowie Alkyl oder Alkenyl, die durch cyclisches Alkyl und Alkenyl substituiert sind).

Der Begriff „sechsgliedriger aromatischer Ring“ bedeutet Phenyl und heteroaromatische Ringe wie Pyridyl.

R^{2b} enthält geeigneterweise zwischen 3 und 12 Kohlenstoffatome. R^{2b} ist geeigneterweise eine C₃₋₉-Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe, von denen jede wahlweise substituiert sein kann durch Halogen oder eine Gruppe R⁸, oder eine substituierte Phenyl- oder Cyclononylgruppe. Die Gruppe R⁸ ist über ein Heteroatom von R^{2b} an die Hydrocarbylgruppe oder den aromatischen Ring geknüpft. Geeignete Substituenten R⁸ für die Gruppe R⁷ sind Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkynyloxy-, Alkoxyalkoxy-, Acyloxy-, Alkylthio-, Alkenylthio-, Alkynylthio-, Alkynylsulfanyl-, Alkynylsulfinyl-, Alkynylloximino-, Trialkylsilyl-, Halogenalkylthio-, Halogenalkoxy-, Halogenalkenyloxy-, Halogenalkynyloxy-, Sulfonyl-, Sulfinyl-, Alkylloximino-, Carbalkoxy- und mono- oder disubstituierte Alkylaminogruppen. Wenn eine Silylgruppe vorhanden ist, befindet sie sich in der Regel benachbart zu einer Ethynylgruppe. Bevorzugte Substituenten R⁸ sind Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy und Halogenalkynyloxy. Geeignetes R⁷ ist substituiert durch bis zu 2 Substituenten R⁸, und vorzugsweise ist R⁷ nichtsubstituiert oder enthält einen Substituenten R⁸.

Vorzugsweise ist nur eine Silylgruppe vorhanden. Die vorhandenen Schwefelatome können auf Wunsch in einer oxydierten Form vorliegen.

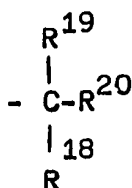
Vorzugsweise sind höchstens 2 Schwefelatome in R^{2b} vorhanden. Geeigneterweise sind höchstens vier und vorzugsweise höchstens drei Sauerstoffatome in R^{2b} vorhanden. Vorzugsweise befindet sich nur 1 Stickstoffatom in R^{2b}.

In einer geeigneten Ausführungsform ist R^{2b} eine Phenylgruppe, die an der 3-, 4- oder 5-Position durch 1 bis 3 Substituenten substituiert ist, die jeweils ausgewählt werden unter Halogen, C₁₋₄-Halogenalkyl, C₁₋₄-Halogenalkoxy, C₁₋₄-Halogenalkylthio, Cyano oder einer Gruppe (C≡C)_pR⁹, worin p 1 oder 2 ist und R⁹ Wasserstoff, Bromo, Chloro, Iodo oder eine Gruppe S(O)_qR¹⁰ ist, worin q 0, 1 oder 2 ist und R¹⁰ Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl ist; oder R⁹ eine aliphatische Gruppe mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen ist, wahlweise substituiert durch C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₆-Alkoxyalkoxy, C₁₋₈-Acyloxy, Halogen oder Hydroxy, oder R⁹ eine Gruppe COR¹¹ ist, worin R¹¹ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkyl oder eine Gruppe NR¹²R¹³ ist, worin R¹² und R¹³ unabhängig ausgewählt werden unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; oder R⁹ SiR¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ ist, worin R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und je eine aliphatische C₁₋₄-Gruppe sind und R¹⁶ eine aliphatische C₁₋₄-Gruppe oder Phenyl ist, vorausgesetzt, R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ enthalten insgesamt nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome. Die Phenylgruppe ist zusätzlich wahlweise an der 2- und/oder 6-Position durch Fluoro oder Chloro substituiert. Wenn der Substituent eine Gruppe (C≡C)_pR⁹ ist, ist geeigneterweise nur 1 derartiger Substituent am Phenylring vorhanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R^{2b} Phenyl, das an der 3-, 4- oder 5-Position substituiert ist durch 1 bis 3 Substituenten, die jeweils ausgewählt werden unter Halogen, Cyano, C₁₋₄-Halogenalkyl oder einer Gruppe C≡C-R¹⁷, wobei R¹⁷ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, die jeweils wahlweise durch Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Acetoxy substituiert sind; oder R¹⁷ C₁₋₄-Carbalkoxy ist oder eine durch drei C₁₋₄-Alkylgruppen substituierte Silylgruppe. R^{2b} ist zusätzlich wahlweise an der 2- und/oder 6-Position durch Fluoro oder Chloro substituiert.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform ist R^{2b} eine Gruppe -A(C≡C)Z, worin A eine aliphatische C₃₋₅ Kette ist, die wahlweise eine Doppelbindung und/oder ein Sauerstoffatom und/oder eine Gruppe S(O)_q enthält, worin q 0, 1 oder 2 ist, wahlweise substituiert durch Halogen, C₁₋₄ Alkyl, C₁₋₄ Halogenalkyl, C₁₋₄ Carbalkoxy oder Cyano und Z Wasserstoff, C₁₋₅ Alkyl, C₁₋₃ Alkoxyethyl oder eine Gruppe SiR¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ ist, worin R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ die oben erläuterte Bedeutung haben.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform ist R^{2b} eine Gruppe $-RZ^1$, worin B eine Gruppe $-CH_2O-$ oder $CH_2S(O)_q$ ist, wobei q 0, 1 oder 2 oder eine aliphatische C_{2-6} -Gruppe ist, die jeweils wahlweise substituiert sein können durch 1 bis 3 Halogenatome, und Z^1 Silyl, substituiert durch drei C_{1-4} -Alkylgruppen, oder Z^1 eine Gruppe



ist, worin R^{18} , R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und jedes unabhängig ausgewählt werden unter Halogen, Cyano, C_{1-6} -Carbalkoxy oder einer aliphatischen C_{1-4} -Gruppe, wahlweise substituiert durch Halogen, Cyano, C_{1-6} -Carbalkoxy, C_{1-4} -Alkoxy oder eine Gruppe $S(O)_qR^{21}$, wobei q 0, 1 oder 2 ist und R^{21} C_{1-4} -Alkyl ist, oder R^{18} , R^{19} und R^{20} ausgewählt werden unter C_{1-4} -Alkoxy oder einer Gruppe $S(O)_wR^{22}$, worin w 0, 1 oder 2 ist und R^{22} C_{1-4} -Alkyl ist, wahlweise substituiert durch Fluoro; oder R^{18} und R^{19} sind verbunden und bilden einen C_{3-6} -Cycloalkylring oder eines von R^{18} , R^{19} oder R^{20} kann Wasserstoff sein.

Der Begriff „aliphatische Gruppe“ bedeutet eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe.

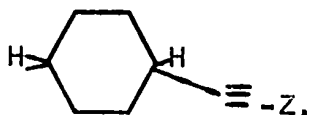
B ist am besten eine Gruppe $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$ oder $-CH_2CH_2-$.

Z^1 ist vorzugsweise tertiäres Butyl, Trichlormethyl oder 2-Methoxyprop-2-yl.

R^{2a} ist vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

R^4 und R^6 sind vorzugsweise Wasserstoff.

In einer vierten bevorzugten Ausführungsform ist R^{2b} eine Gruppe

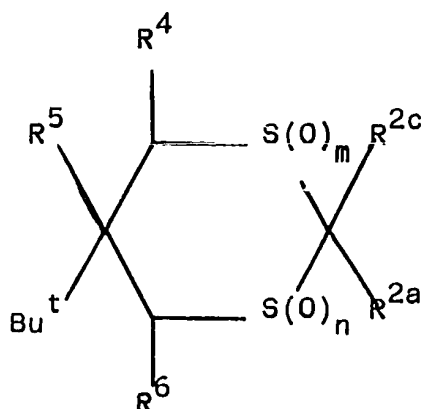


worin Z die bereits erläuterte Bedeutung hat.

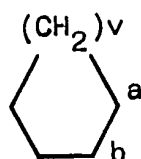
Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) ist diejenige, in der R^{2b} ein $-(C\equiv C)-$ Fragment enthält oder in einer Gruppe Z^1 mit der oben erläuterten Bedeutung endet.

In Übereinstimmung mit einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird eine Verbindung der Formel (I) zur Verfügung gestellt, in der R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , m und n die oben erläuterte Bedeutung haben und R^{2b} substituiertes Phenyl oder wahlweise substituiertes C_{4-6} -Alkyl oder Cycloalkyl oder eine stickstoffhaltige C_{4-6} -heterocyclische Verbindung ist, wobei die Substituenten ausgewählt werden unter Halogen, C_{1-4} -Halogenalkyl, Cyano oder einer Gruppe $(C\equiv C)_pR^{9a}$, worin p 1 oder 2 ist und R^{9a} Wasserstoff, Bromo, Chloro, Iodo oder eine Gruppe $S(O)_qR^8$ mit der oben erläuterten Bedeutung ist, oder R^{9a} eine aliphatische Gruppe mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen ist, wahlweise substituiert durch C_{1-4} -Alkoxy, Halogen oder Hydroxy, oder R^{9a} eine Gruppe COR^{11} oder SiR^{14} , R^{15} , R^{16} ist, worin R^{11} , R^{14} , R^{15} , R^{16} die oben erläuterte Bedeutung haben.

In Übereinstimmung mit einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird eine Verbindung der folgenden Formel (Ia) zur Verfügung gestellt:



worin m , n , R^{2a} , R^4 , R^5 und R^6 die oben erläuterte Bedeutung haben und R^{2c} eine Gruppe $(C\equiv C)_rY$ ist, worin r 0 oder 1 ist und t 1 oder 2 ist und die Summe von r und t nicht größer als 2 ist, Y eine Einfachbindung, eine Gruppe



ist, worin v 1, 2 oder 3 ist und das Fragment $(C\equiv C)_rZ^2$ an die a - oder b -Position des Rings gebunden ist, oder Y eine Polymethylenkette mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, worin 1 oder 2 Heteroatome und/oder Doppel- oder Dreifachbindungen auftreten zu können, wobei die Kette wahlweise substituiert ist durch 1 bis 4 Substituenten, die gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig ausgewählt werden unter Hydroxy, Oxo, Halogen, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Acyloxy, Epoxy,

einer C₁₋₄-Alkylidengruppe, einer C₁₋₆-Carbalkoxygruppe, C₁₋₄-Halogenalkyl oder Cyano, Z² ausgewählt wird unter Wasserstoff, C₁₋₁₀-Hydrocarbyl, wahlweise substituiert durch Halogen, C₁₋₄-Alkoxy, Hydroxy, Oxo, eine Gruppe S(O)_qR¹⁰ mit der oben erläuterten Bedeutung, Cyano, C₁₋₄-Acyloxy oder Carbalkoxy, oder Z² Halogen oder eine Gruppe SiR¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ ist, wobei R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ die oben erläuterte Bedeutung haben, oder Z² eine Gruppe R²³OCO ist, wobei R²³ C₁₋₄-Alkyl ist, vorausgesetzt, (C≡C), Y(C≡C)₂ enthält höchstens 18 Kohlenstoffatome.

r ist geeigneterweise 0, t ist 1 und Y ist eine Einfachbindung oder eine C₃₋₆-Polymethylenkette, die wahlweise eine Doppelbindung enthält, und Z² ist Wasserstoff C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₃-Alkoxyethyl oder eine Gruppe SiR²⁴, R²⁵, R²⁶, wobei R²⁴, R²⁵ und R²⁶ gleich oder verschieden sind und jeweils unter C₁₋₄-Alkyl ausgewählt werden.

Y ist vorzugsweise eine Einfachbindung, und Z² ist C₁₋₄-Alkyl, und R^{2c} ist vorzugsweise eine Gruppe (C≡C)Bu¹.

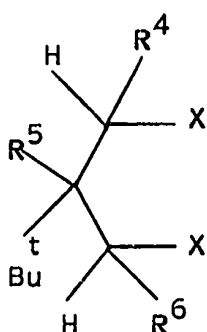
Die Verbindungen der Formel (I) können in einer Reihe von stereoisomeren Formen vorkommen. Die vorliegende Erfindung umfaßt sowohl die einzelnen Konformationen und Stereoisomere als auch die Gemische daraus. Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die radiologisch markierten Verbindungen der Formel (I), insbesondere diejenigen, in denen ein Kohlenstoffatom C¹⁴ ist oder ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Tritium ausgetauscht sein können.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind:

2 (e)-(4-Bromphenyl)-5 (e)-tert-butyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(4-chlorphenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-iodphenyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian
 2 (e)-(4-Bromphenyl)-5 (e)-tert-butyl-2 (a)-methyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-[4-(2-trimethylsilylethynyl)phenyl]-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 2 (e)-(4-Bromphenyl)-5 (e)-tert-butyl-2 (a)-ethyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(3,4-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(4-cyanophenyl)-1,3-dithian
 5 (a)-tert-Butyl-2(e)-(4-cyanophenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-[4-(prop-1-ynyl)phenyl]-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(4-cyanophenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4-dichlorphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(3,4-dichlorphenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 cis-2(a)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(4-bromphenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,5-dichlorphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(2,4-dichlorphenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-2(e)-(4-Bromo-2-fluorphenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 trans-2(e)-[3,5-Bis (trifluormethyl)phenyl]-5 (e)-tert-butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian
 trans-2(e)-[3,5-Bis (trifluormethyl)phenyl]-5 (e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,4,5-trichlorphenyl)-1,3-dithian
 cis-2(a)-(4-Bromo-3-trifluormethylphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
 trans-2(e)-(4-Bromo-3-trifluormethylphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian
 trans-3-[4-[5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-1,3-dithian-2-yl]phenyl]prop-2-ynol
 trans-2 (e)-(4-Bromo-3-chlorphenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,5-dichlorphenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[2-fluor-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynyl-2-fluorphenyl)-1,3-dithian
 2-(4-Bromo-3,5-dichlorphenyl)-5 (e)-tert-butyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynyl-3-fluorphenyl)-1,3-dithian
 5 (e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(2-fluor-4-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian
 3-(4-trans-5 (e)-tert-Butyl-1,3-dithian-2 (e)-yl)phenyl]prop-2-ynol
 3-[4-[5(e)-tert-Butyl-1,3-dithian-2(e)-yl]phenyl]prop-2-ynyl acetat
 Methyl 3-[4-[5(e)-tert-butyl-1,3-dithian-2(e)-yl]phenyl]prop-2-ynoat
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(3,4,5-trichlorphenyl)-1,3-dithian
 5-(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(3,4,5-trichlorphenyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(4-[3-(2-methoxy)prop-1-ynyl]phenyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[4-(methoxyprop-1-ynyl)phenyl]-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2 (a)-(4-ethynylphenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian

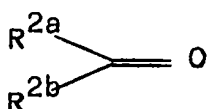
cis-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(4-trimethylsilyl-ethynyl-phenyl)-1,3-dithian
 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-5(a)-methyl-1,3-dithian
 2(a)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-5(a)-methyl-1,3-dithian
 2(a)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(e),5 (a)-dimethyl-1,3-dithian
 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-2(a),5 (a)-dimethyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(pent-1-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(hex-1-en-5-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(hex-1-en-5-ynyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(pent-4-ynyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(hex-5-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-[(E)-3,3,3-trichlorprop-1-enyl]-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3,3-trichlorpropyl)-1,3-dithian
 trans-2 (e)-(1-Bromo-3,3,3-trichlorprop-1-enyl)-5 (e)-tert-butyl-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-methyl-2(e)-(3,3,3-trichlorpropyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3-methoxy-3-methylbut-1-ynyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2-(cyclohexylethynyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(trans-4(e)-ethynylcyclohexyl)-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(trans-4(e)-ethynylcyclohexyl)-1,3-dithian
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(6-chloro-3-pyridyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 trans-5 (e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(3,3-dimethylbutyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-enyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(2,2-dimethylpropyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-[(E)-1-methylhex-1-en-5-ynyl]-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbutyl)-5(a)-methyl-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-[2-(1-methylcyclopropyl)ethyl]-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-[2-(1-methylcyclopropyl)ethyl]-1,3-dithian
 cis-5 (e)-tert-Butyl-2(a)-(3,3-dimethylpentyl)-1,3-dithian
 trans-5(e)-tert-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylpentyl)-1,3-dithian
 5(e)-tert-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian-1(e)-oxid
 cis-5(e)-tert-Butyl-2(a)-(2,2-dimethylpropyl)-1,3-dithian-1-oxid
 2(e)-(4-Bromphenyl)-5(e)-tert-butyl-1,3-dithian-1(e)-oxid
 5(e)-tert-Butyl-2(a)-ethynyl-2(e)-methyl-1,3-dithian

Die vorliegende Erfindung stellt auch die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) durch im Fachgebiet für die Herstellung analogischer Verbindungen bekannte Methoden zur Verfügung. So können die Verbindungen hergestellt werden (i) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II):



(II)

worin X SH ist, mit einem geeigneten Aldehyd oder Keton der Formel



oder einem reaktiven Derivat davon, worin R^{2a} , R^{2b} , R^4 , R^5 und R^6 die oben erläuterte Bedeutung haben und, wenn erforderlich, durch anschließende Oxydierung eines oder beider Ringschwefelatome.

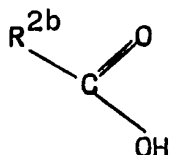
Die Reaktion wird geeigneterweise in Gegenwart eines Katalysators oder eines Dehydratisierungsmittels in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei einer nichtextremen Temperatur durchgeführt. Geeignete Katalysatoren sind ein Dimethylformamid/Dimethylsulfatkatalysator und Katalysatoren wie Sulfonsäuren oder deren perfluorierte Harze oder Lewis-Säure wie Bortrifluoridetherat, oder Zinntetrachlorid oder konzentrierte Methansäure, die auch als Reaktionsmedium dient. Geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluol oder Xylen oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan.

Die Reaktion erfolgt normalerweise bei Temperaturen zwischen 0 und 200°C und günstigerweise zwischen 20°C und 120°C. Geeignete reaktive Derivat der Aldehyde und Ketone sind Acetale und Ketale.

Die Verbindungen der Formel (II) können aus den entsprechenden Diolen, worin X Hydroxy ist, über die Sulfonatderivate (d.h. Verbindungen der Formel (II), worin X eine Gruppe OSC₂R²⁷ ist, wobei R²⁷ ein C₁₋₄-Alkyl oder para-Tolyl ist) nach der Erläuterung in Anhang 1 hergestellt werden. Die Herstellung der Dirole und ihre Umwandlung in die entsprechenden Dithiole kann nach den im Fachgebiet bekannten Methoden wie beispielsweise nach den Erläuterungen in Anhang 1 und 2 erfolgen.

Die mit den Dithiolen der Formel II umgesetzten Aldehyde oder Ketone sind in der Literatur entweder bekannt oder werden nach Methoden aus der Literatur hergestellt, wie beispielsweise die Ethynylcyclohexylcarboxaldehyde nach der Beschreibung in Anhang 3 hergestellt werden.

(ii) Wenn R^{2a} Wasserstoff ist, Reaktion eines Dithiaborinan-Dimethylsulfid-Komplexes einer Verbindung der Formel (II) mit einer Carbonsäure



Diese Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Zinndichlorid in einem inerten Lösungsmittel wie Ether, günstigerweise Tetrahydrofuran, bei einer nichtextremen Temperatur, zum Beispiel zwischen –20°C und 100°C und günstigerweise zwischen 10°C und 30°C.

Der Dithiaborinan-Dimethylsulfid-Komplex wird nach den Fachleuten bekannten Methoden aus dem entsprechenden Dithiol hergestellt.

Es ist oftmals günstig, die Verbindungen der Formel (I) durch gegenseitige Umwandlung anderer Verbindungen der Formel (I) herzustellen, wie beispielsweise:

- (a) wenn es erforderlich ist, eine Verbindung der Formel (I) herzustellen, die eine Ethynylgruppe enthält.
 - (i) durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung, in der R^{2b} ein sechsgliedriger aromatischer Ring ist, der Jod anstelle von –C≡C–R²⁸ enthält, mit einer Verbindung HC≡CR²⁸, worin R²⁸ eine Gruppe R⁷ oder R⁹ mit der zuvor erläuterten Bedeutung ist. Diese Reaktion erfolgt in Gegenwart eines geeigneten Palladiumkatalysators, der dem Fachmann für diese Art Reaktion bekannt ist, wie beispielsweise Bistriphenylphosphinpalladiumdichlorid und einer katalytischen Menge eines Kupfer (II)-halogenids, wie Kupfer(II)-iodid. Die Reaktion wird normalerweise in Gegenwart eines basischen Lösungsmittels wie Diethylamin oder Triethylamin bei einer nichtextremen Temperatur, beispielsweise zwischen –50°C und 100°C und günstigerweise bei Raumtemperatur, durchgeführt. Das Ausgangsmaterial, d.h. das Iodphenyldithian, kann wie oben beschrieben hergestellt werden. Durch die Umwandlung einer Gruppe, z.B. einer Gruppe CH=C(hal)₂ oder (hal)CH=CH₂, worin hal Chloro oder Bromo ist, in eine Ethynylgruppe. Die Reaktion erfolgt günstigerweise durch den Fachleuten bekannte Methoden, wie beispielsweise, wenn die Gruppe –CH=C(hal)₂ bei oder unter Raumtemperatur, z.B. zwischen –70°C und 25°C, in einem inerten Lösungsmittel, günstigerweise einem Ether wie Tetrahydrofuran, umgesetzt wird.
 - (b) wenn es gewünscht wird, eine Verbindung der Formel (I) aus einer Verbindung der Formel I, die eine Gruppe –C≡C–H enthält, durch Umsetzung des Anions aus einer derartigen Verbindung mit einem alkylierenden oder acylierenden Mittel halR⁷, hal R⁹, hal R¹⁷ bzw. halZ, worin hal Halogen ist und R⁷, R⁹, R¹⁷ oder Z etwas anderes als Wasserstoff sind, herzustellen. Diese Reaktion eignet sich besonders für die Herstellung solcher Verbindungen, in denen R⁷, R⁹, R¹⁷ oder Z eine C₁₋₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe COR²⁹, worin R²⁹ eine C₁₋₄-Alkoxygruppe darstellt, ist. Die Reaktion erfolgt normalerweise in Gegenwart einer starken Base, wie einem Alkylolithium, günstigerweise Butyllithium, in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Ether, zum Beispiel Tetrahydrofuran, bei einer nichtextremen Temperatur, zum Beispiel zwischen –50°C und 50°C und günstigerweise zwischen –10°C und 30°C. Das Ausgangsmaterial, d.h. das nichtsubstituierte Alkynylphenyldithian, kann wie oben beschrieben hergestellt werden.
 - (c) wenn es gewünscht wird, eine Verbindung der Formel (I), in der R⁹, R¹⁷ oder Z Wasserstoff ist, durch die Desylierung einer Verbindung der Formel (I), in der R⁹, R¹⁷ oder Z eine tri-C₁₋₄-Alkylsilylgruppe ist, herzustellen. Diese Reaktion kann durch den Fachleuten bekannte Methoden, wie beispielsweise die Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid in einem Ether, z.B. Tetrahydrofuran, bei einer nichtextremen Temperatur, beispielsweise zwischen 0°C und 70°C und günstigerweise bei Raumtemperatur, erfolgen.
 - (d) wenn es gewünscht wird, eine Verbindung der Formel (I), in der R^{2b} eine Alkylthiophenylgruppe ist, durch die Umsetzung der entsprechenden Verbindung, in der R^{2b} eine Halogenphenylgruppe ist, mit einem Dialkyldisulfid in Gegenwart einer Alkylolithiumverbindung, wie zum Beispiel Butyllithium, herzustellen. Das Alkylolithium wird von der Zugabe des Dialkyldisulfids zu der Verbindung der Formel (I) gegeben. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart eines Ethers, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, bei einer niedrigen Temperatur, wie beispielsweise zwischen –50°C und 20°C, z.B. bei –20°C.
 - (e) wenn es erforderlich ist, eine Verbindung der Formel (I), in der R^{2a} ein axiales Wasserstoffatom ist, in die entsprechende Verbindung, in der R^{2a} eine äquatoriales Wasserstoffatom ist, durch Zugabe einer starken Base zur Verbindung der Formel (I) umzuwandeln. Die Reaktion erfolgt günstigerweise in einem inerten Lösungsmittel, günstigerweise einem Ether wie Tetrahydrofuran, bei einer nichtextremen Temperatur, günstigerweise –50°C bis 50°C und am besten bei 0°C und anschließend Abschrecken mit Wasser. Wenn diese Reaktion in Gegenwart eines Alkylierungsmittels erfolgt, wie z.B. Methyljodid, wird die entsprechende äquatoriale, alkylierte Verbindung gewonnen.
 - (f) wenn es erforderlich ist, eine Verbindung der Formel (I), in der R^{2b} eine Hydroxyalkylgruppe ist, durch die Reduktion der entsprechenden, eine Estergruppe enthaltenden Verbindung herzustellen. Diese Reduktion erfolgt günstigerweise durch ein komplexes Metallhydrid wie Lithiumaluminiumhydrid in einem inerten Lösungsmittel wie z.B. einem Ether, beispielsweise Diethylether, bei einer nichtextremen Temperatur, zum Beispiel zwischen 0°C und 70°C und günstigerweise bei Raumtemperatur.

- (g) Die Verbindungen der Formel (I) können zwei oder mehr Schwefelatome enthalten, die bei Bedarf oxydiert sein können. Die Oxydationen erfolgen durch den Fachleuten bekannte Methoden, zum Beispiel unter Verwendung von Persäuren, wie z.B. Peressigsäure aus Wasserstoffperoxid und Essigsäure, oder 3-Chlorperbenzoesäure in Chloroform oder Dichlormethan, oder unter Verwendung von Periodat wie Tetrabutylammoniumperiodat in einem halogenierten Kohlenwasserstoff, z.B. Chloroform, bei einer nichtextremen Temperatur, z.B. zwischen 0°C und 100°C, und günstigerweise zwischen 10°C und 30°C.

Die Verbindungen der Formel (I) können zur Bekämpfung von Schädlingen wie Arthropoden, z.B. schädlichen Insekten und Milben, und Würmern, z.B. Nematoden, eingesetzt werden. Die vorliegende Erfindung stellt daher eine Methode zur Bekämpfung von Arthropoden und/oder Würmern zur Verfügung, die die Aufbringung einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel (I) auf die Arthropoden und/oder Würmer oder deren Umwelt umfaßt. Die vorliegende Erfindung stellt auch eine Methode zur Bekämpfung eines Arthropoden- und/oder Wurmbefalls von Tieren (einschließlich Menschen) und/oder Pflanzen (einschließlich Bäumen) und/oder gelagerten Produkten zur Verfügung, die die Applikation einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel (I) umfaßt. Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin Verbindungen der Formel (I) für die Anwendung in der Human- und Veterinärmedizin, im Gesundheitsschutz und in der Landwirtschaft zur Bekämpfung von schädlichen Arthropoden und/oder Würmern zur Verfügung.

Der Begriff „Bekämpfung“ bedeutet die Befreiung von Luft, Wasser, Boden, Laub von gegenwärtigen oder zukünftigen gesundheitsschädlichen Einflüssen durch Schädlinge und beinhaltet die Abtötung von ausgewachsenen Tieren, Larven und Eiern, die Hemmung der Vermehrung, die Abwehr und/oder Niederschlagung von Schädlingen und jede weitere Beeinflussung deren Verhaltens.

Verbindungen der Formel (I) sind besonders wertvoll beim Schutz von Feldern, Futterpflanzen, Plantagen, Gewächshäusern, Obst- und Weingartenkulturen, von Zierpflanzen und von Plantagen- und Waldbäumen, z.B. von Getreide (wie Mais, Weizen, Reis, Hirse, Hafer, Gerste, Sorghum), Baumwolle, Tabak, Gemüse und Salatpflanzen (wie Bohnen, Kohlpflanzen, Kürbis, Kopfsalat, Zwiebeln, Tomaten und Pfeffer), Feldfrüchten (wie Kartoffeln, Zuckerrüben, Erdnüssen, Sojabohnen, Ölsaatsaps), Zuckerrohr, Weideland- und Futterpflanzen (wie Luzerne), Plantagen (wie für Tee, Kaffee, Kakao, Bananen, Ölpalmen, Kokosnuß, Kautschuk, Gewürze), Obstgärten und Hainen (wie für Stein- und Kernobst, Zitrusfrüchte, Kiwifrüchte, Avocados, Mangos, Oliven und Walnüsse), Weingärten, Zierpflanzen, Blumen und Sträuchern unter Glas und in Gärten und Parks, Waldbäumen (sowohl laubwechselnden als auch immergrünen) in Wäldern, Plantagen und Baumschulen sowie Pflanzen, die für industrielle oder pharmazeutische Zwecke (wie z.B. Nachtkerze) angebaut werden. Sie sind auch für den Schutz von Gehölzen (stehend, gefällt, verarbeitet, gelagert oder Bauholz) vor dem Angriff von Sägewespen (z.B. *Urocerus*) oder Käfern (z.B. *Scolytidae*, *Platypodidae*, *Lyctidae*, *Bostrichidae*, *Cerambycidae*, *Anobiidae*), Termiten (z.B. *Isoptera*) oder anderen belastenden Schädlingen wertvoll.

Sie finden Anwendung beim Schutz von gelagerten Produkten wie Getreide, Früchten, Nüssen, Gewürzen und Tabak, entweder in ganzem, gemahlenem oder in einem verarbeiteten Zustand, vor dem Angriff von Schmetterlingen, Käfern und Milben. Auch gelagerte tierische Produkte wie Häute, Haare, Wolle und Federn in natürlicher oder verarbeiteter Form (z.B. als Teppiche oder Textilien) werden vor einem Schmetterlings- oder Käferangriff geschützt; ebenso gelagerte Fleisch- und Fischprodukte vor einem Angriff von Käfern, Milben, Fliegen.

Die Verbindungen der Formel (I) sind bei der Bekämpfung von Gesundheitsschädlingen, wie Schaben und Ameisen, nützlich. Verbindungen der Formel (I) sind auch bei der Bekämpfung von Arthropoden oder Würmern wertvoll, die für Menschen und Haustiere gesundheitsschädlich sind oder Krankheiten verbreiten oder als Bakterienüberträger wirken, z.B. diejenigen, die im Vorrangegangenen erwähnt wurden, und insbesondere bei der Bekämpfung von Zecken, Milben, Läusen, Fliegen, Stechmücken, Plage- und Myiasisfliegen, Moskitos und Halbflüglern.

Die Verbindungen der Formel (I) können für diese Zwecke eingesetzt werden durch Anwendung der Verbindungen selbst oder in verdünnter Form in bekannter Art und Weise als Bademittel, Spritzmittel, Nebel, Lack, Schaum, Stäubemittel, Pulver, wäßrige Suspension, Paste, Gel, Creme, Shampoo, Fett, Räucherfeststoff, Verdampfungsmatten, Räucherspule, Köder, Nahrungsergänzung, oberflächenaktives Pulver, Granulat, Aerosol, emulgierbares Konzentrat, Ölsuspension, Öllösung, Druckpackungen, imprägnierte Artikel, Mikrokapseln, Formulierungen zur Rückenbegießung oder anderen, den Fachleuten bekannte Standardformulierungen. Spritzmittel können von Hand oder mit Hilfe von Spritzdüse oder -bogen oder mit einem an einem Fahrzeug oder Flugzeug montierten Spritzapparat aufgebracht werden. Tier, Boden, Pflanze oder eine andere Oberfläche, die mit dem Spritzmittel behandelt werden, können mit dem Spritzmittel in einem hohen Volumen gesättigt oder äußerlich mit dem Spritzmittel bedeckt werden, indem ein geringes oder sehr niedriges Volumen angewandt wird. Bademittelkonzentrate werden nicht *per se*, sondern mit Wasser verdünnt angewandt, und die Tiere werden in das das Bademittel enthaltende Tauchbad getaucht. Wäßrige Suspensionen können in der gleichen Art und Weise wie Spritzmittel oder Bademittel verwendet werden. Stäubemittel können mit Hilfe einer Pulverausbringungs Vorrichtung verteilt werden, oder bei Tieren zum Beispiel in perforierten Beuteln, die an Bäumen oder Reibestangen befestigt werden. Pasten, Shampoos und Fette können von Hand aufgebracht oder auf der Oberfläche eines inerten Materials verteilt werden, zum Beispiel darauf, woran sich die Tiere reiben und das Material auf ihre Haut übertragen. Formulierungen zur Rückenbegießung werden als eine Flüssigkeitseinheit von geringem Volumen auf den Rücken der Tiere verteilt, so daß die gesamte oder der größte Teil der Flüssigkeit auf dem Tier verbleibt. Verbindungen der Formel (I) können entweder als gebrauchsfertige Formulierungen für Tiere, Pflanzen oder andere Oberflächen oder als Formulierungen, die vor der Anwendung verdünnt werden müssen, hergestellt werden, beide Formulierungsarten enthalten aber eine Verbindung der Formel (I) in inniger Vermischung mit einem oder mehreren Trägermitteln oder Streckmitteln. Die Trägermittel können flüssig, fest oder gasförmig sein oder Mischungen derartiger Substanzen enthalten, und die Verbindung der Formel (I) kann in einer Konzentration von 0,025 bis 99%, je nachdem, ob die Formulierung weiter verdünnt werden muß, vorhanden sein.

Stäubemittel, Pulver und Granulat und andere feste Formulierungen enthalten die Verbindungen der Formel (I) in inniger Vermischung mit einem pulverförmigen festen inerten Trägermittel wie zum Beispiel Tonarten, Kaolin, Bentonit, Attapulgit, adsorbierendem Ruß, Talk, Glimmer, Siliciumdioxid, Kreide, Gips, Tricalciumphosphat, Korkpulver, Magnesiumsilikat, pflanzlichen Trägermitteln, Stärke oder Diatomeenerde. Diese festen Formulierungen werden im allgemeinen durch

Imprägnierung der festen Streckmittel mit Lösungen der Verbindung der Formel (I) in flüchtigen Lösungsmitteln, Verdampfung der Lösungsmittel und, auf Wunsch, Vermahlung der Produkte zur Gewinnung von Pulvern und, auf Wunsch, Granulierung, Verfestigung oder Einkapselung der Produkte, hergestellt.

Spritzmittel einer Verbindung der Formel (I) können eine Lösung in einem organischen Lösungsmittel (z. B. die oben aufgeführten) oder in einer Emulsion in Wasser (Tauchwände oder Spraywäsche) enthalten, die an Ort und Stelle aus einem emulgierbaren Konzentrat (auch als wassermischbares Öl bekannt) hergestellt werden und auch für die Tauchzwecke verwendet werden können. Das Konzentrat enthält vorzugsweise ein Gemisch des Wirkstoffs mit einem oder ohne ein organisches Lösungsmittel und ein oder mehrere Emulgiermittel. Die Lösungsmittel können innerhalb weiter Grenzen vorhanden sein, aber vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 99,5% der Zusammensetzung, und können ausgewählt werden unter Kerosen, Ketonen, Alkoholen, Xylen, aromatischem Naphtha, Wasser, Mineralöl, aromatischen und aliphatischen Estern und anderen für die Formulierung bekannten Lösungsmitteln. Die Konzentration der Emulgiermittel kann einen breiten Spielraum aufweisen, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 5 bis 25%, und die Emulgiermittel sind günstigerweise nichtionische, oberflächenaktive Mittel einschließlich Polyoxyalkylenester von Alkylphenolen und Polyoxyethylenderivate von Hexitolanhydriden und anionische, oberflächenaktive Mittel einschließlich Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfaten, Na- und Ca-Salzen von Alkylarylsulfonaten und Alkylsulfosuccinaten, Seifen, Lecithinen, hydrolysierten Leimen usw.

Oberflächenaktive Pulver enthalten ein inertes, festes Trägermittel, ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel und wahlweise Stabilisatoren und/oder Antioxydationsmittel.

Emulgierfähige Konzentrate enthalten Emulgiermittel und häufig ein organisches Lösungsmittel wie Kerosen, Ketone, Alkohole, Xylene, aromatische Naphtha oder andere im Fachgebiet bekannte Lösungsmittel.

Oberflächenaktive Pulver und emulgierfähige Konzentrate enthalten normalerweise zwischen 0,5 und 99,5% Wirkstoff und werden vor der Anwendung zum Beispiel mit Wasser verdünnt.

Lacke enthalten eine Lösung des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel zusammen mit einem Harz und wahlweise einem Plastifizierungsmittel.

Tauchwäschen können nicht nur aus emulgierbaren Konzentraten hergestellt werden, sondern auch aus oberflächenaktiven Pulvern, Bademitteln auf Seifebasis und wäßrigen Suspensionen, die eine Verbindung der Formel (I) in einer innigen Vermischung mit einem Dispergiermittel und einem oder mehreren oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

Wäßrige Suspensionen einer Verbindung der Formel (I) können eine Suspension in Wasser zusammen mit Suspendier-, Stabilisier- oder anderen Mitteln enthalten. Die Suspensionen oder Lösungen können *per se* oder in verdünnter Form in bekannter Art und Weise angewandt werden.

Fette (oder Salben) können aus Pflanzenölen, synthetischen Estern von Fettsäuren oder Wollfett zusammen mit einer inerten Base wie Weichparaffin hergestellt werden. Eine Verbindung der Formel (I) wird vorzugsweise gleichmäßig in dem in Lösung oder in Suspension befindlichen Gemisch verteilt. Fette können auch aus emulgierbaren Konzentraten hergestellt werden, indem sie mit einer Salbengrundlage verdünnt werden.

Pasten und Shampoos sind ebenfalls halbfeste Präparate, die eine Verbindung der Formel (I) in einer gleichmäßigen Dispersion in einer geeigneten Grundlage wie beispielsweise flüssiges Paraffin enthalten, oder sie werden auf einer nichtfettigen Grundlage mit Glycerin, Schleim oder einer geeigneten Seife hergestellt. Da Fette, Shampoos und Pasten in der Regel ohne weitere Verdünnung angewandt werden, müssen sie den entsprechenden prozentualen Anteil der Verbindung der Formel (I), der für die Behandlung erforderlich ist, enthalten.

Aerosolsprays können als eine einfache Lösung des Wirkstoffs in dem Treibgas und Verschnittmittel wie beispielsweise halogenierten Alkanen, Propan, Butan, Dimethylether bzw. den oben erwähnten Lösungsmitteln hergestellt werden.

Formulierungen für Rückenbegießung können als eine Lösung oder Suspension einer Verbindung der Formel (I) in einem flüssigen Medium hergestellt werden. Ein Vogel- oder Säugetierwirt kann vor einem Befall mit Milbenektoparasiten geschützt werden, indem ein in geeigneter Weise geformter Plastartikel, der mit einer Verbindung der Formel (I) imprägniert ist, getragen wird. Solche Artikel sind imprägnierte Halsbänder, Anhänger, Bänder, Tücher oder Streifen, die in geeigneter Weise an entsprechenden Körperteilen befestigt werden. Das Plastmaterial ist geeigneterweise Polyvinylchlorid (PVC). Die Konzentration der auf das Tier, die Räumlichkeiten, andere Substrate oder im Freien angewandten Verbindung der Formel (I) hängt von der gewählten Verbindung, dem Zeitraum zwischen den Behandlungen, der Art der Formulierung und dem wahrscheinlichen Befall ab, muß aber im allgemeinen 0,001 bis 20,0% und vorzugsweise 0,01 bis 10% der Verbindung in der angewandten Formulierung betragen. Die Menge der aufgelagerten Verbindung hängt von der gewählten Verbindung, der Aufbringungsmethode, der Aufbringungsfläche, der Konzentration der Verbindung in der angewandten Formulierung, dem Verdünnungsfaktor der Formulierung und der Art der Formulierung ab.

Unverdünnte Formulierungen, wie Formulierungen für die Rückenbegießung, werden im allgemeinen bei einer Konzentration von 0,1 bis 20,0% und vorzugsweise bei 0,1 bis 10% angewandt. Die bei Lagerprodukten angewandte Menge der Verbindung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 20 ppm. Raumsprays können so angewandt werden, daß sich eine durchschnittliche Anfangskonzentration von 0,001 bis 1 mg bei der Verbindung der Formel (I) pro Kubikmeter des behandelten Raumes ergibt. Verbindungen der Formel (I) sind beim Schutz und der Behandlung von Pflanzenarten nützlich, wobei eine wirksame, insektizide, akarizide oder nematozide Menge des Wirkstoffs auf die Pflanze oder auf das Medium, in dem die Pflanze wächst, aufgebracht wird. Die Aufbringungsmenge hängt von der gewählten Verbindung, der Art der Formulierung, der Art der Aufbringung, der Pflanzenart, der Pflanzdichte und dem wahrscheinlichen Befall und anderen wahrscheinlichsten Faktoren ab, im allgemeinen liegt eine geeignete Anwendungsmenge für landwirtschaftliche Nutzpflanzen jedoch im Bereich von 0,001 bis 3 kg/ha und vorzugsweise von 0,01 und 1 kg/ha. Typische Formulierungen für die Anwendung in der Landwirtschaft enthalten zwischen 0,0001% und 50% einer Verbindung der Formel (I) und günstigerweise zwischen 0,1 und 15% einer Verbindung der Formel (I). Stäubemittel, Fette, Pasten und Aerosolformulierungen werden in der Regel willkürlich wie oben beschrieben angewandt, wobei Konzentrationen von 0,001 bis 20% einer Verbindung der Formel (I) in der angewandten Formulierung eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der Formel (I) haben sich gegen die gemeine Hausfliege (*Musca domestica*) als wirksame erwiesen.

Außerdem sind bestimmte Verbindungen der Formel (I) wirksam gegen andere Arthropodenschädlinge wie *Myzus persicae*, *Tetranychus urticae*, *Plutella xylostella*, *Culex* spp., *Tribolium castaneum*, *Sitophilus granarius*, *Periplaneta americana* und

Blattella germanica. Die Verbindungen der Formel (I) sind daher bei der Bekämpfung von Arthropoden, z. B. Insekten und Milben, in jeder Umgebung, in der diese Schädlinge auftreten, z. B. in der Landwirtschaft, in der Viehzucht, im Gesundheitsschutz und in der häuslichen Anwendung, nützlich.

Schadinsekten gehören zu den Ordnungen Coleoptera (z. B. *Anobium*, *Ceutorhynchus*, *Rhynchophorus*, *Cosmopolites*, *Lissorhoptrus*, *Meligethes*, *Hypothenemus*, *Hylesinus*, *Acalymma*, *Lema*, *Psylliodes*, *Leptinotarsa*, *Gonocephalum*, *Agriotes*, *Dermolpoda*, *Heteronychus*, *Phaedon*, *Tribolium*, *Sitophilus*, *Diabrotica*, *Anthonomus* oder *Anthrenus* spp.), Lepidoptera (z. B. *Ephestia*, *Mamestra*, *Earias*, *Pectinophora*, *Ostrinia*, *Trichoplusia*, *Pieris*, *Laphygma*, *Agrotis*, *Amathes*, *Wiseana*, *Tryporyza*, *Diatraea*, *Sparganothis*, *Cydia*, *Archips*, *Plutella*, *Chilo*, *Heliothis*, *Spodoptera* oder *Tineola* spp.), Diptera (z. B. *Musca*, *Aedes*, *Anopheles*, *Culex*, *Glossina*, *Simulium*, *Stomoxys*, *Haematobia*, *Tabanus*, *Hydrotaea*, *Lucilia*, *Chrysomia*, *Callitroga*, *Dermatobia*, *Gasterophilus*, *Hypoderma*, *Hylemyia*, *Atherigona*, *Chlorops*, *Phytomyza*, *Ceratitis*, *Liriomyza* und *Melophagus* spp.), Phthiraptera (Malophaga z. B. *Damalina* spp. und Anoplura z. B. *Linognathus* und *Haematopinus* spp.), Hemiptera (z. B. *Aphis*, *Bemisia*, *Phorodon*, *Aeneolamia*, *Empoasca*, *Parkinsella*, *Pyrilla*, *Aonidiella*, *Coccus*, *Pseudococcus*, *Helopeltis*, *Lygus*, *Dysdercus*, *Oxycarenus*, *Nezara*, *Aleurodes*, *Triatoma*, *Rhodnius*, *Psylla*, *Myzus*, *Megoura*, *Phylloxera*, *Adelges*, *Nilaparvata*, *Nephotettix* oder *Cimex* spp.), Orthoptera (z. B. *Locusta*, *Gryllus*, *Schistocerca* oder *Acheta* spp.), Dictyoptera (z. B. *Blattella*, *Periplaneta* oder *Blatta* spp.), Hymenoptera (z. B. *Athalia*, *Cephus*, *Atta*, *Lasius*, *Solenopsis* oder *Monomorium* spp.), Isoptera (z. B. *Odontotermes* und *Reticulitermes* spp.), Siphonaptera (z. B. *Ctenocephalides* od. *Pulex* spp.), Thysanura (z. B. *Lepisma* spp.), Dermaptera (z. B. *Forficula* spp.), Psocoptera (z. B. *Peripsocus* spp.) und Thysanoptera (z. B. *Thrips tabaci*).

Zu den schädlichen Milben gehören Zecken, z. B. der Gattungen *Boophilus*, *Ornithodoros*, *Rhipicephalus*, *Amblyomma*, *Hyalomma*, *Ixodes*, *Haemaphysalis*, *Dermacentor* und *Anocentor* und Milben und Balg-/Krätzmilben wie *Acarus*, *Tetranychus*, *Psoroptes*, *Notoedres*, *Sarcoptes*, *Psorergates*, *Chorioptes*, *Eutrombicula*, *Demodex*, *Panonychus*, *Bryobia* und *Eriophyes* spp. Zu den Nematoden, die für die Landwirtschaft, Forstwirtschaft und den Gartenbau wichtige Pflanzen und Bäume entweder direkt angreifen oder durch Bakterien, Viren, Mycoplasma oder Pilze hervorgerufene Krankheiten auf die Pflanzen übertragen, gehören Wurzel nematoden wie *Meloidogyne* spp. (z. B. *M. incognita*); Zystenälchen wie *Globodera* spp. (z. B. *G. rostochiensis*); *Heterodera* spp. (z. B. *H. avenae*); *Radopholus* spp. (z. B. *R. similis*); wandernde Wurzel nematoden wie *Pratylenchus* spp. (z. B. *P. pratensis*); *Belonolaimus* spp. (z. B. *B. gracilis*); *Tylenchulus* spp. (z. B. *T. semipenetrans*); *Rotylenchulus* spp. (z. B. *R. reniformis*); *Rotylenchus* spp. (z. B. *R. robustus*); *Helicotylenchus* spp. (z. B. *H. multicinctus*); *Hemicyclophora* spp. (z. B. *H. gracilis*); *Cricconemoides* spp. (z. B. *C. similis*); *Trichodorus* spp. (z. B. *T. primitivus*); Nematoden wie *Xiphinema* spp. (z. B. *X. diversicaudatum*), *Longidorus* spp. (z. B. *L. elongatus*); *Hoplolaimus* spp. (z. B. *H. coronatus*); *Aphelenchoides* spp. (z. B. *A. ritzema-bosi*, *A. besseyi*); Stengel- und Stöckälchen wie *Ditylenchus* spp. (z. B. *D. dipsaci*).

Erfindungsgemäße Verbindungen können mit einem oder mehreren pestiziden Wirkstoffen (wie beispielsweise Pyrethroiden, Carbamaten, Lipidamiden und Organophosphaten) und/oder mit Lockstoffen, Abschreckmitteln, Bakterioziden, Fungiziden, Wurmmitteln und dergleichen kombiniert werden. Außerdem kann die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen durch den Zusatz eines synergistischen oder verstärkenden Mittels, wie zum Beispiel eine der Oxidaseinhibitorklassen von Synergisten wie Piperonylbutoxid oder Propyl 2-propynylphenylphosphat; einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung; oder einer pyrethroiden, pestiziden Verbindung erhöht werden. Wenn ein Oxidaseinhibitorsynergist in einer erfindungsgemäßen Formulierung vorhanden ist, so beträgt das Verhältnis von Synergist zur Verbindung der Formel (I) 500:1 bis 1:25, z. B. 100:1 bis 10:1.

Stabilisatoren zur Verhinderung jeglichen chemischen Abbaus, der bei den erfindungsgemäßen Verbindungen auftreten könnte, sind zum Beispiel Antioxydationsmittel (wie Tocopherole, Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol) sowie Spülmittel (wie Epichlorhydrin) und organische oder anorganische Basen, z. B. Trialkylamine wie Triethylamin, die als basische Stabilisatoren und Spülmittel dienen können.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen bevorzugte Aspekte der Erfindung, ohne diese einzuschränken. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Ausführungsbeispiele

Allgemeine Synthesemethoden und -verfahrenswisen:

Verschiedene Verbindungen wurden nach den folgenden experimentellen Verfahrenswisen synthetisiert und charakterisiert. ¹H NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Bruker AM-250 oder WM-300 in Deuteriochloroformlösungen mit Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard gewonnen und als ppm von TMS, Anzahl der Protonen, Anzahl der Peaks und Kopplungskonstante J_{HZ} ausgedrückt.

Massenspektren wurden auf Instrumenten wie Finnigan 4500 oder Hewlett Packard 5985B gewonnen.

Flüssigkeitsgaschromatographie (GLC) wurde auf einem mit einer 3% OV 210 Säule auf Gas-Chrom Q und einem Flammenionisationsdetektor ausgerüsteten Chromatographen Pye Unicam GCD durchgeführt. Der Verlauf der Reaktionen konnte auch auf Platten (40 mm × 80 mm), die mit 0,25 mm dicken Schichten von Silicagel mit fluoreszierendem Indikator bedeckt waren und in Benzen entwickelt wurden, verfolgt werden. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Abschnitt 1 Dithiane aus 1,3-Dithiolen

Herstellung von Zwischenverbindungen in der Dithiansynthese

1. Dithiole

(a) 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol:

2-t-Butylpropan-1,3-diol (E. L. Eliel und Sr. M. C. Knoeber, J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 3444) ergab 2-t-Butyl-1,3-propan-dithiol (E. L. Eliel und R. O. Hutchins, J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 2703).

(b) **2-t-Butylbutan-1,3-dithiol**: (siehe E. L. Eliel u. a. J. Org. Chem., 1975, 40, 524)

(i) Ein Gemisch von 2-t-Butylbutan-1,3-diol-dimethylsulfonat (2,0g), Schwefel (0,42g) und hydratisiertem Natriumsulfid (3,2g) in Dimethylformamid (50 ml) wurde bei 20°C 6 Tage lang gerührt und dann unter Rühren 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde gekühlt und in Wasser gegossen. Das wäßrige Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Diethylether noch einmal extrahiert. Die zusammengenommenen Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 4-t-Butyl-3-methyl-1,2-dithiolan (1,2g) wurde als dunkles, rötliches Öl gewonnen und ohne weitere Reinigung verwendet. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf:

0,90, 9H, s; 1,40, 3H, d, 6; 1,80, 1H, m; 2,80–3,40, 3H, m.

(ii) 4-t-Butyl-3-methyl-1,2-dithiolan (1,2g) in trockenem Diethylether wurde unter Stickstoff zu einer gerührten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,18g) in trockenem Diethylether (20 ml) gegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde gerührt und unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde gekühlt, und Wasser (5 ml) wurde vorsichtig dazugegeben. Das Gemisch wurde mit 2n Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 2-t-Butylbutan-1,3-dithiol (0,73g) wurde als bernsteinfarbenes Öl gewonnen und ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 1,00, 9H, s; 1,40–1,70, 5H, m; 2,80, 2H, m; 3,50, 1H, m.

(c) **2-t-Butyl-2-methylpropan-1,3-dithiol**:

2-t-Butyl-2-methylpropan-1,3-dithiol wurde wie oben beschrieben (a) aus 2-t-Butyl-2-methylpropan-1,3-diol (siehe C. Hellier u. a., J. C. S. Perk II 1977, 612) hergestellt.

2. Aldehyde und Ketone für die Dithiansynthese

Prozeß A

3',5'-Dichloracetophenon

Zu einer Suspension von Magnesiumdrehspänen (2g) in trockenem Ether (20 ml) wurde unter Stickstoff Iodmethan (12g) in trockenem Ether (50 ml) in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Reaktion unter Rückfluß kochte. Die Zugabe dauerte 1 Stunde. Trockenbenzol (150 ml) wurde zugegeben, und der Ether wurde unter einem kräftigen Stickstoffstrom abgeblasen. 3,5-Dichlorbenzonitril (5g) wurde in trockenem Benzen (60 ml) gelöst und anschließend im Verlauf von 10 Minuten tropfenweise zugefügt, und das entstandene Gemisch wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 0, wurde im Verlauf von 10 Minuten langsam 6n Salzsäure (100 ml) zugegeben. Das entstandene Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wurden Wasser (50 ml) und Ether (50 ml) zugegeben, und das Gemisch wurde filtriert. Die wäßrige Phase wurde mit Ether gewaschen (2× 50 ml), und die zusammengekommenen organischen Schichten wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung (50 ml), Salzlösung (50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Verdampfung wurde die Titelverbindung gewonnen. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 2,6, 3H, s; 7,4, 1H, m; 7,6, 2H, d.

Prozeß B

4-Bromo-3-chlorbenzaldehyd

(i) Ethyl 3-chlor-4-aminobenzoat

Zu einer Lösung von Ethyl 4-aminobenzoat (16g) in trockenem Acetonitril (200 ml) wurde bei 60°C im Verlauf von 30 Minuten N-Chlorsuccinimid (13,35g) gegeben.

Als die exotherme Reaktion nachließ, wurde das Gemisch 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Acetonitril unter Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst. Es wurde mit 50%iger Natriumhydroxidlösung (2× 100 ml), Salzlösung gewaschen, und die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Eindampfung ergab einen Feststoff, der durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid und 10% Ether/Hexan als Elutionsmittel gereinigt wurde.

(ii) Ethyl 4-bromo-3-chlorbenzoat

Zu einer Suspension von Ethyl 3-chlor-4-aminobenzoat (9,9g) in Bromwasserstoffsäure (48%ig, 30 ml) wurde eine frisch hergestellte Lösung von Natriumnitrit (4,6g) in Wasser bei 0°C im Verlauf von 20 Minuten (wobei die Temperatur bei 0°C gehalten wurde) gegeben, um ein Diazoniumsalz zu bilden.

Eine Lösung von Kupfer(I)-bromid (14g) in Bromwasserstoffsäure (48%ig, 40 ml) wurde auf 50°C erhitzt, das Diazoniumsalz wurde als Aufschlämmung dazugegeben, und das entstandene Gemisch wurde 30 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch aus Eis/Wasser (300 ml) gegossen und das Produkt in Ethylacetat extrahiert. Die organische Schicht wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, und nach der Eindampfung ergab sich ein Feststoff.

(iii) 4-Bromo-3-chlorbenzylalkohol

Zu einer Lösung von Ethyl 4-bromo-3-chlorbenzoat (1,0g) in trockenem Dichlormethan wurde im Verlauf von 20 Minuten bei 0°C Diisobutylaluminiumhydrid (7,8g) in Lösung in Toluol gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 20°C gerührt. Gesättigtes Ammoniumchlorid wurde zugefügt, bis sich ein Feststoff bildete.

Nach dem Stehenlassen über 30 Minuten wurde 2n Salzsäure zugegeben, bis eine Lösung gewonnen wurde. Das Gemisch wurde mit Ether (3× 60 ml) extrahiert, und die Etherlösung wurde getrocknet und zu einem Öl eingedampft. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 2,4, 1H, t; 4,5, 2H, d; 7,0, 3H, m.

(iv) 4-Bromo-3-chlorbenzaldehyd

Zu einer gerührten Lösung von Oxalylchlorid (4g) in Dichlormethan (20 ml) wurde bei –60°C eine Lösung von Dimethylsulfoxid (4,6g) in Dichlormethan (10 ml) über einen Zeitraum von 10 Minuten gegeben. Diese wurde 5 Minuten lang gerührt.

Anschließend wurde im Verlauf von 10 Minuten eine Lösung von 4-Bromo-3-chlorbenzylalkohol (6,5g) in Dichlormethan (12 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei –60°C gerührt. Triethylamin (15g) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde gerührt, wobei man die Temperatur bis auf 20°C steigen ließ. Wasser (100 ml) und Dichlormethan (100 ml) wurden zugegeben, und die organische Schicht wurde abgetrennt.

Die organische Schicht wurde mit Salzsäure (2n, 2× 50ml) gewaschen, gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung (satd) (2× 50ml), Salzlösung (100ml) wurde zugegeben, und nach dem Trocknen und Eindampfen ergab sich ein Öl. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 7,6, 3H, m; 10,0, 1H s. Nach analogen Methoden wurden 3,4,5-Trichlorbenzaldehyd und 2,4-Bistrifluormethylbenzaldehyd aus Ethyl 3,4,5-Trichlorbenzoat (Lit.: S. Chiavarelli Gazz. Chim. Ital., 1955, 85, 1405) bzw. 2,4-Bistrifluormethylbenzoesäure (von Yarsley Chemical Company zur Verfügung gestellt) hergestellt.

Prozeß C

Nach der in Schritt (iv), Prozeß B, beschriebenen Methode wurden Pent-4-ynal, Hex-5-ynal, Hept-6-ynal, 4-Methylpentanal aus Pent-4-yn-1-ol (von Lancaster Synthesis zur Verfügung gestellt), Hex-5-yn-1-ol (von Lancaster Synthesis zur Verfügung gestellt), Hept-6-yn-1-ol (C. Crisan Chem. Abs. 51: 5061 b) bzw. 4-Methylpentan-1-ol (von Aldrich zur Verfügung gestellt) hergestellt.

Prozeß D

4-Bromo-2-fluorbenzaldehyd

Zu einem gerührten Gemisch aus Eisessigsäure (88 ml), Essigsäureanhydrid (90 g) und 4-Bromo-2-fluortoluen (10 g) wurde bei –10°C im Verlaufe von 20 Minuten konzentrierte Schwefelsäure (12 ml) gegeben, wobei die Temperatur auf rund 0°C gehalten wurde. Festes Chromtrioxid (14,7 g) wurde über einen Zeitraum von 40 Minuten zugegeben, und die Temperatur wurde unter 5°C gehalten. Das Gemisch wurde 15 Minuten lang gerührt. Das Gemisch wurde auf Eis (300 g) gegossen und gerührt. Das Gemisch wurde mit Ether (2× 300 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit 2%iger Natriumcarbonatlösung (2× 100 ml) gewaschen. Nach der Verdampfung wurde das Rohdiacetat mit einem Gemisch aus Wasser (30 ml), Ethanol (30 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (3 ml) behandelt, und das Gemisch wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt in Ether extrahiert, getrocknet und eingedampft. Die Rekristallisation aus Hexan ergab die Titelverbindung. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf:

7,6, 3H, M; 10,0, 1H, s-

In analoger Weise wurden 4-Chloro-2-fluorbenzaldehyd und 5-Chloro-2-fluorbenzaldehyd aus 4-Chloro-2-fluortoluen bzw. 5-Chloro-2-fluortoluen (beides von Lancaster Synthesis zur Verfügung gestellt) hergestellt.

Prozeß E

4-Bromo-3-trifluormethylacetophenon

Zu 4-Bromo-3-trifluormethylanilin (8 g) (von Aldrich bezogen) in konzentrierter Salzsäure (8 ml), Wasser (7 ml) und kleingehacktem Eis (8 g) wurde eine Lösung aus Natriumnitrit (3,4 g) in Wasser (5 ml) über einen Zeitraum von 30 Minuten gegeben, wobei die Temperatur unter 5°C gehalten wurde.

Nach Beendigung der Zugabe wurde Natriumacetat (2,98 g) in Wasser (5 ml) zugesetzt. Es wurde ein Gemisch aus Acetaldoxim (2,9 g), Natriumacetat (21,7 g), Kupfersulfat (1,63 g), Natriumthiosulfat (131 mg) hergestellt und auf 15°C gekühlt. Das Diazoniumsalz wurde unter der Oberfläche der obengenannten Mischung zugegeben, und das entstandene Gemisch wurde 1 Stunde gerührt und 4 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde durch Dampfdestillation (400 ml) und Etherextraktion des Destillats isoliert. Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf:

2,6, 3H, s; 7,8, 2H, s; 8,2, 1H, s.

Prozeß F

4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl) acetophenon

Zu 4-Bromacetophenon (3 g) in Triethylamin (60 ml) wurde Propargylalkohol (1 ml), Bis-triphenylphosphinpalladiumdichlorid (165,6 mg) und Kupfer (II)-iodid (66 mg) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff gerührt. Ether wurde zugegeben, und das Gemisch wurde filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohmaterial wurde durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid und Ether:Hexan im Verhältnis 1:3 als Elutionsmittel gereinigt. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 2,6, 3H, s; 4,4, 1H, s; 7,4, 4H, dd.

In analoger Weise wurden 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl) benzaldehyd, 4-(3-Methoxyprop-1-ynyl) benzaldehyd und 4/3-(2-Methoxyethoxy)prop-1-ynyl/benzaldehyd hergestellt.

Prozeß G

4-(3-Acetoxyprop-1-ynyl) benzaldehyd

Zu 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl) benzaldehyd (500 mg) in trockenem Benzen (20 ml) wurde Essigsäureanhydrid (326 mg) und wasserfreies Natriumacetat (112 mg) gegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (50 ml) und anschließend Ether (50 ml) zugegeben.

Die organische Schicht wurde abgetrennt und mit Natriumcarbonatlösung (2× 50 ml) und mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid mit Ether:Hexan im Verhältnis 1:1 als Elutionsmittel isoliert. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 2,2, 3H, s; 5,0, 2H, s; 7,5, 4H, dd; 10,0, 1H, s.

Prozeß H

3,4,5-Trichloracetophenon

i) Zu einer Suspension von Magnesiumdrehspänen (0,55 g) in trockenem Ether (20 ml) wurde tropfenweise eine Lösung von Methyljodid (3 g) in trockenem Ether (10 ml) in einer solchen Geschwindigkeit gegeben, daß die Reaktion unter Rückfluß kochte. Nach Beendigung der Zugabe wurde 3,4,5-Trichlorbenzaldehyd (siehe Prozeß B) (4 g) in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß das Gemisch weiter unter Rückfluß kochte. Die Reaktion wurde über Nacht gerührt. Gesättigte

Ammoniumchloridlösung wurde zugegeben und anschließend verdünnte Salzsäure. Die organische Schicht wurde abgetrennt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft und ergab 1-(3,4,5-Trichlorphenyl) ethanol. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 1,2, 3H, d; 4,2, 1H, s; 4,8, 1H, m; 7,3, 2H, s.
ii) Nach der in Schritt (iv), Prozeß B, beschriebenen Methode wurde 3,4,5-Trichloracetophenon aus 1-(3,4,5-Trichlorphenyl) ethanol hergestellt.

Prozeß I

Ethyl (E)-2-methylhept-2-en-6-ynoat

Pent-4-ynal (siehe Prozeß C) (1,8 g) wurde zu einer Lösung von Carbethoxymethylentriphenylphosphoran (8,6 g) in trockenem Chloroform (60 ml) gegeben, und die Lösung wurde über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und Ether wurde zugegeben, das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat wurde eingedampft. Die Chromatographie auf Siliciumdioxid mit Ether:Hexan im Verhältnis 1:9 als Elutionsmittel ergab das Produkt. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 1,2, 3H, t; 1,8, 2H, m; 2,0, 1H, t; 2,2, 2H, m; 4,2, 2H, q.

In analoger Weise wurde Methyl(E)-hept-2-en-6-ynoat hergestellt. Nach den in den Schritten (iii) und (iv) von Prozeß 3 beschriebenen Methoden wurde Hept-2-en-6-ynal hergestellt. In analoger Weise wurde 2-Methylhept-2-en-6-ynal hergestellt.

Prozeß J

2-(But-3-ynylthio) acetaldehyd

i) Zu einer Suspension von Natriumhydrid (1 g) in trockenem Dimethylformamid (20 ml) wurde bei 20°C im Verlauf von 15 Minuten 2-Mercaptoethanol (3 g) in trockenem Dimethylformamid (6 ml) gegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde im Verlauf von 20 Minuten But-3-yn-1-yl methansulfonat (5,7 g) in trockenem Dimethylformamid (15 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang auf einer Temperatur von 80°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Ether (3 × 100 ml) extrahiert.

Die organische Schicht wurde mit 2 n Natriumhydroxid (3 × 50 ml) gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Es wird ein Öl gewonnen. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 2,0, 1H, t; 2,0–3,0, 6H, m; 3,5, 2H, t.

ii) Nach der in Schritt (iv), Prozeß B, beschriebenen Methode wurde 2-(But-3-ynylthio) acetaldehyd aus 2-(But-3-ynylthio) ethanol hergestellt.

Prozeß K

4-Ethynylcyclohexancarboxaldehyd

i) Diisopropylamin (44,7 ml) wurde in trockenem Tetrahydrofuran (400 ml) gelöst und unter Stickstoff und mechanischem Rühren auf –78°C gekühlt. Eine Lösung von n-Butyllithium in Hexan (1,6 M, 197 ml) wurde zugegeben. Nachdem 10 Minuten bei –78°C gerührt worden war, wurde eine Lösung Dimethylcyclohexan-1,4-dicarboxylat ([52,6 g] Lancaster) in Tetrahydrofuran (200 ml) zugegeben. Nach weiterem 30minütigen Rühren bei –78°C wurde eine Lösung von Acetylchlorid (22,5 ml) in Tetrahydrofuran (200 ml) zugefügt. Man ließ das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde Wasser zugesetzt, und das Gemisch wurde mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, verdünnter Salzsäure und Salzlösung gewaschen, anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Eindampfung unter reduziertem Druck ergab ein farbloses Öl, das langsam destilliert wurde, und es entstand Dimethyl 1-acetylcyclohexan-1,4-dicarboxylat (23,3 g, Siedepunkt 114–120°C/0,4 mm Hg). Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 3,89, 3H, s; 3,75, 3H, s; 2,6–1,4, 13H, m. Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 1740, 1710 cm⁻¹.

ii) Dimethyl 1-acetylcyclohexan-1,4-dicarboxylat (23,3 g) wurde zu einer Lösung von konzentrierter Salzsäure (253 ml) in Methanol (126 ml) gegeben. Nach 10stündigem Rückflußkochen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und anschließend mit Dichlormethan extrahiert.

Die organische Phase wurde dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ausgetrieben, und es entstand Methyl 4-acetylcyclohexancarboxylat als ein farbloses Öl. Dieses wurde durch Destillation (Siedepunkt 138–145°C/14 mm Hg) gereinigt. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 3,60, 3H, s; 2,6–1,2, 13H, m. Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 1730–1710 cm⁻¹.

iii) Methyl 4-acetylcyclohexancarboxylat (1,0 g) in trockenem Pyridin (0,7 ml) wurde zu einem gerührten Gemisch aus Phosphorpentachlorid (2,45 g) in trockenem Pyridin (1,4 ml) gegeben. Nach 8stündigem Rühren unter Rückflußkochen wurde das Reaktionsgemisch abgeschreckt, indem es in Wasser gegossen wurde. Das Gemisch wurde dann mit Ether extrahiert, und die organischen Schichten wurden mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und es entstand Methyl 4-(1-chlorethenyl)cyclohexancarboxylat als ein blaßgelbes Öl.

Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 5,03, 2H, s; 3,62, 3H, s; 2,80–1,09, 10H, m.

Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 1730 cm⁻¹.

Massenspektrum (MS), Elektronenstoß M + 1, 203.

iv) Lithiumaluminiumhydrid (283 mg) wurde bei 0°C unter einem Stickstoffstrom zu trockenem Ether gegeben. Nach dem Zusatz von Methyl 4-(1-chlorethenyl)cyclohexancarboxylat (1,0 g) ließ man das Reaktionsgemisch stehen und im Verlauf von 2 Stunden auf 25°C erwärmen. Natriumhydroxidlösung (2,5 ml, 10%ig) wurde vorsichtig zugegeben.

Anschließend wurde die Etherlösung von dem Gemisch dekantiert, getrocknet und zu 4-(1-Chlorethenyl)cyclohexylmethanol eingedampft.

Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 4,97 2H, s; 3,6–3,25, 2H, m; 2,2–0,8, 10H, m.

Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 3400 cm⁻¹.

v) n-Butyllithium (12 ml, 1,6 M) wurde unter einem Stickstoffstrom bei 0°C zu einer gerührten Lösung von 4-(1-Chlorethenyl)cyclohexylmethanol (0,84 g) in trockenem Tetrahydrofuran (15 ml) gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, und bei 25°C wurde es 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde Eis/Wasser (~100 ml) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Extrakte mit Salzlösung und Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

4-Ethynylcyclohexylmethanol wurde durch Säulenchromatographie auf Siliciumdioxid (mit Ether:Hexan, 2:3, eluiert) gereinigt. Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 3,32, 2H, d; 2,80, 1H, s; 2,29–0,80, 11H, m.

Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 3420, 3290 cm⁻¹. Massenspektrum (MS), (Elektronenstoß), M + 1, 139.

vi) Oxalylchlorid (354 µl) wurde unter Stickstoff bei -70°C in trockenem Dichlormethan (3 ml) gelöst. Anschließend wurde Dimethylsulfoxid (650 µl) in Dichlormethan (3 ml) zugefügt. Nach fünfminütigem Rühren wurde eine Lösung von 4-Ethynylcyclohexylmethanol (0,5 g) in Dichlormethan (5 ml) tropfenweise im Verlauf von 5 Minuten zugefügt. Dann wurde das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei -70°C gerührt, bevor Triethylamin (2,5 ml) zugegeben wurde. Nachdem sich das Gemisch im Verlaufe von 3 Stunden auf 25°C erwärmt hatte, wurde Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung gewaschen und getrocknet. Die Eindampfung ergab 4-Ethynylcyclohexancarboxaldehyd als ein farbloses Öl.

Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 9,61, 1H, m; 3,0–1,0, 9H, m.

Infrarotspektrum (IR) (Flüssigkeitsfilm) 3300, 2140, 1710 cm⁻¹.

Prozeß L

Hex-2-ynal

i) Eine Lösung, Propargylalkohol (5,6 g) und Dihydropyran (8,4 g) in Chloroform (16 ml), wurde in einem Eisbad gerührt, wobei eine Lösung, Phosphoroxchlorid (0,05 ml) in Chloroform (1 ml), zugefügt wurde. Nach zweistündigem Rühren bei 10–20°C wurden Diethylether und Wasser zugegeben. Die Etherlösung wurde getrennt und mit Wasser, gesättigter Natriumcarbonatlösung und Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Destillation ergab Prop-2-ynyl-tetrahydropyranylether (7,0 g, Siedepunkt 68–71°C/25 mm).

ii) Der obengenannte Ether (2,0 g) in trockenem Tetrahydrofuran (15 ml) wurde auf -78°C abgekühlt und eine 1 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (10 ml) wurde innerhalb von 10 Minuten zugefügt. Im Verlauf von 3 Stunden ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen, und dann wurde es auf -40°C gekühlt. Eine Lösung von n-Propylbromid (1,3 ml) in trockenem Tetrahydrofuran (5 ml) und Hexamethylphosphoramid (5 ml) wurde im Verlauf von 5 Minuten zugefügt, und das Gemisch wurde über Nacht bei 20°C gerührt. Wasser und Ether wurden zugegeben, und die Etherlösung wurde abgetrennt, nacheinander mit 2 n Salzsäure, gesättigtem Natriumhydrogencarbonat und Salzsäure gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, um ein Öl (1,94 g) zu gewinnen. Nach der zweistündigen Behandlung mit Methanol (10 ml), Amberlyst, 15' (270 g) und p-Toluensulfonsäure (10 mg) bei 20°C folgende Filtration und Eindampfung des Filtrats, um Hex-2-yn-1-ol (1,3 g) zu gewinnen.

Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf: 1,0, 3H, t; 1,6, 4H, m; 3,6, 1H, OH; 4,2, 2H, m.

Hex-2-ynal wurde mittels Schritt (iv), Prozeß B, aus Hex-2-yn-1-ol hergestellt.

Pent-2-ynal wurde auf analoge Art und Weise hergestellt.

Prozeß M

1,1-Diethoxy-4-methoxy-4-methylpent-2-yn

3-Methoxy-3-methylbut-1-yn (5 g) (E. J. Corey u. a. J. Org. Chem. 1978, 43 [17], 3418) wurde zu dem aus Magnesium (1,4 g) und Ethylbromid (6,5 g) hergestellten Grignard-Reagens in Diethylether (50 ml) gegeben. Die Lösung wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt, gekühlt, und Triethylorthoformiat (8,49 g) in Diethylether (20 ml) wurde tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, gekühlt, und gesättigte Ammoniumchloridlösung wurde zugegeben. Die Etherlösung wurde abgetrennt, mit Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, um ein Öl zu ergeben (3,6 g).

Das Kernresonanzspektrum (NMR) von 1,1-Diethoxy-4-methoxy-4-methylpent-2-yn wies die folgenden Werte auf:

¹H: 1,2, 6H, t; 1,4, 6H, s; 3,3, 3H, s; 3,5, 4H, q; 5,25, 1H, s.

Prozeß N

4,4-Dimethylhexanal

i) Tri-n-Butyl-Zinn(N)-hydrid (19,6 ml) und α-azo-Iso-Butyronitril (0,5 g) wurden nacheinander zu einer gerührten Lösung von 2-Bromo-2-methylbutan (10 g) und Acrylnitril (43,5 ml) in trockenem Benzen (200 ml) gegeben. Das Gemisch wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Diethylether (50 ml) gewaschen, und die zusammengekommenen Filtrate wurden unter reduziertem Druck eingedampft. 4,4-Dimethylhexannitril wurde als eine farblose Flüssigkeit (2,1 g), Siedepunkt 85–94°C/20 mm, gewonnen.

ii) 4,4-Dimethylhexanal

Diisobutylaluminiumhydrid (1 M Lösung in Toluol, 18,5 ml) wurde zu einer gerührten Lösung von 4,4-Dimethylhexannitril (2,0 g) in trockenem Diethylether (100 ml) gegeben und unter Stickstoff gerührt. Das Gemisch wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und gekühlt. Eine Lösung aus Wasser (2 ml) und Dioxan (10 ml) wurde tropfenweise zugegeben, anschließend wurde verdünnte Salzsäure (80 ml) zugefügt, und die Lösung wurde 1 Stunde lang gerührt. Diethylether wurde zugegeben, und die Etherextrakte wurden getrennt. Die Etherextrakte wurden getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und eingedampft und ergaben 4,4-Dimethylhexanal (1,3 g).

Das Kernresonanzspektrum wies die folgenden Werte auf: 0,9, 6H, s; 1,4, 7H, m; 2,4, 1H, m; 9,7, 1H, t.

Prozeß O

4-Bromo-3,5-dichlorbenzaldehyd

i) Methyl 4-aminobenzoat (25g) in trockenem Chloroform (250 ml) wurde tropfenweise mit Sulfurylchlorid (10 ml) behandelt, und das Gemisch wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es erfolgte eine weitere Zugabe von Sulfurylchlorid (10 ml), und es wurde noch 2 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, und 2 n Natriumhydroxidlösung wurde zugegeben. Die organische Lösung wurde abgetrennt und die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die zusammengenommene organische Lösung wurde getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und eingedampft und ergab Methyl 4-amino-3,5-dichlorbenzoat als einen Feststoff.

ii) In 48%iger Bromwasserstoffsäure (100 ml) gelöstes Methyl-4-amino-3,5-dichlorbenzoat (32 g) wurde auf 0°C gekühlt, und Natriumnitrit (10,5 g) wurde zugegeben. Die Lösung wurde langsam zu einem Gemisch aus 48%iger Bromwasserstoffsäure (80 ml) und Kupfer (I)-bromid (35 g) gegeben, und das Gemisch wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Ethylacetat extrahiert, und die organischen Extrakte wurden mit Salzlösung gewaschen, getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und eingedampft, um einen dunklen Feststoff zu gewinnen. Die Kristallisation aus Ethylacetat ergab 4-Bromo-3,5-dichlorbenzoat (20 g). Das Kernresonanzspektrum (NMR) wies die folgenden Werte auf:

^1H : 4,0, 3H, s; 7,9, 2H, s.

4-Bromo-3,5-dichlorbenzylalkohol wurde aus Methyl 4-bromo-3,5-dichlorbenzoat mittels Schritt (iii), Prozeß B, und 4-Bromo-3,5-dichlorbenzaldehyd mittels Schritt (iv), Prozeß B, hergestellt.

Prozeß P

3-(1-Methylcyclopropyl)propanal

i) Natrium (5,08 g) wurde in trockenem Ethanol (300 ml) gelöst. Diethylmalonat (35 g) wurde zugegeben und das Gemisch wurde 2 Stunden lang gerührt.

Methylchlorid (20 g) wurde zugegeben und das Gemisch wurde 4 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Das Gemisch wurde gekühlt, der Feststoff abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 2 n Chlorwasserstoffsäurelösung wurde zugefügt, und das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Die Destillation ergab Diethyl 2-methyl-prop-2-enylmalonat als eine farblose Flüssigkeit (28,2 g, Siedepunkt 120–126°C/20 mm).

ii) Ein Gemisch aus Diethyl 2-methylprop-2-enylmalonat (15 g) und Lithiumchlorid (6,0 g) in Dimethylsulfoxid (100 ml) wurde unter Rühren 4 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt.

Das Gemisch wurde destilliert, und das Destillat (185°C, 760 mm) wurde mit Wasser behandelt. Das wäßrige Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und Ethyl 4-methylpent-4-enoat wurde als eine farblose Flüssigkeit (5,34 g) gewonnen.

iii) Diethylzinc (40 ml, 1,1 M Lösung in Toluol) wurde bei –20°C unter Stickstoff tropfenweise zu einer Lösung von Ethyl 4-methylpent-4-enoat (1,25 g) in trockenem Hexan (100 ml) gegeben. Nach 10minütigem Rühren wurde tropfenweise Diiodmethan (23,6 g) zugegeben, und das Gemisch wurde 6 Stunden lang bei –20°C gehalten. Das Gemisch konnte sich auf Raumtemperatur erwärmen, wäßrige Ammoniumchloridlösung (60 ml) wurde zugefügt, und die beiden Schichten wurden getrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert, und die zusammengenommenen organischen Extrakte wurden mit Natriumsulfatlösung (50 ml) und Wasser (50 ml) gewaschen.

Die Extrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Chromatographie auf Siliciumdioxid, Elutionsmittel Diethylether/Hexan-Gemische, ergab Ethyl-3-(1-Methylcyclopropyl) propancat als ein farbloses Öl (1,21 g).

iv) Ethyl 3-(1-methylcyclopropyl) wie hier (1,2 g) propanoat wurde unter Stickstoff tropfenweise zu einer gerührten Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,3 g) in trockenem Diethylether (80 ml) gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren und unter Rückfluß 1,5 Stunden gekocht und dann gekühlt. Wasser (1,0 ml) wurde langsam zugegeben, und danach folgte eine Zugabe von 5%iger Schwefelsäurelösung (1,0 ml).

Das Gemisch wurde filtriert, und die Filtrate wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 3-(1-Methylcyclopropyl) propan-1-ol wurde als ein farbloses Öl (0,73 g) gewonnen.

v) 3-(1-Methylcyclopropyl) propanal wurde mittels Schritt (iv), Prozeß B, aus 3-(1-Methylcyclopropyl) propan-1-ol hergestellt.

Prozeß Q

4,4-Dimethyl-5-methoxypentanal

i) 2,2-Dimethylpent-4-en-1-ol wurde mittels der in Schritt (iv), Prozeß P, beschriebenen Verfahrensweise aus 2,2-Dimethylpent-4-enal hergestellt.

ii) 2,2-Dimethylpent-4-en-1-ol (4,0 g) wurde unter Stickstoff tropfenweise zu einer Suspension von Natriumhydrid (1,13 g, 80%ige Dispersion in Öl, mit Hexan gewaschen) in trockenem Dimethylformamid (80 ml) gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde Iodmethan (5,3 g) tropfenweise zugegeben, und das Gemisch wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Diethylether (100 ml) wurde zugefügt und anschließend langsam Wasser (100 ml). Die Etherextrakte wurden im Vakuum eingedampft, und der Rückstand wurde in Hexan (50 ml) gelöst. Die Hexanlösung wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 4,4-Dimethyl-5-methoxypent-1-en wurde als farbloses Öl (1,9 g) gewonnen.

iii) Boranmethyldiäthylkomplex (2,76 ml, 2 M Lösung in Tetrahydrofuran, Aldrich) wurde unter Stickstoff bei 0°C zu 4,4-Dimethyl-5-methoxypent-1-en (1,9 g) in trockenem Hexan (50 ml) gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang bei 20°C gerührt, und Ethanol (15 ml) wurde zugegeben. Anschließend wurde 2 n wäßrige Natriumhydroxidlösung (6,0 ml) zugefügt. Das Gemisch wurde auf 0°C gekühlt, und Wasserstoffperoxid (5,3 ml, 30%ige wäßrige Lösung) wurde tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und in Eiswasser (100 ml) gegossen. Das wäßrige Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 4,4-Dimethyl-5-methoxypent-1-ol wurde als farbloses Öl (1,12 g) gewonnen.

iv) 4,4-Dimethyl-5-methoxypentanal wurde mittels der in Schritt (iv), Prozeß B, beschriebenen Verfahrensweise aus 4,4-Dimethyl-5-methoxypentan-1-ol hergestellt.

Prozeß R

Ethyl-4-acetylcyclohexancarboxylat

Dimethyl 1-acetylcyclohexan-1,4-dicarboxylat (siehe Prozeß K) (26,5g) wurde zu einer Lösung von konzentrierter Salzsäure (290 ml) in Ethanol (140 ml) gegeben.

Nach 7,5stündigem Rückflußkochen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung gewaschen.

Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und Ethyl 4-acetylcyclohexancarboxylat wurde als farbloses Öl gewonnen.

Dieses Öl wurde durch Destillation (Siedepunkt 144–148°C/14 mm Hg) gereinigt.

Prozeß S

1-Cyclohexyl-3,3-diethoxyprop-1-yn

i) Cyclohexylmethylketon (5,0g) (Lancaster Synthesis) in trockenem Pyridin (5 ml) wurde zu einem Gemisch aus Phosphorpentachlorid (18,0g) und trockenem Pyridin (10 ml) in trockenem Benzen (50 ml) gegeben, und die Lösung wurde unter Rückfluß 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Eiswasser (100 ml) gegeben, und das entstandene Gemisch wurde in Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft, um ein dunkles Öl (3,3g) zu ergeben. Eine Lösung des Rohöls in trockenem Tetrahydrofuran (100 ml) wurde bei 20°C unter einem Stickstoffstrom gerührt. n-Butyllithium (27 ml, 1,6M Lösung in Hexan) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde 2 Stunden lang gerührt.

Wasser wurde zugegeben, und das wäßrige Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Cyclohexylacetylen wurde als eine farblose Flüssigkeit (1,95g, Siedepunkt 125–135°C, 760 mm) gewonnen.

ii) Mittels der in Prozeß M beschriebenen Verfahrensweise wurde 1-Cyclohexyl-3,3-diethoxy-prop-1-yn aus Cyclohexylacetylen hergestellt.

Prozeß T

4-Trifluormethoxybenzaldehyd

Diisobutylaluminiumhydrid (11,8 ml, 1 M Lösung in Toluol) wurde zu einer gerührten Lösung von 4-Cyanophenyltrifluormethylether (2,0g Fairfield) in trockenem Diethylether (100 ml) gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren 3 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch abgekühlt, und Dioxan (8 ml) mit Wassergehalt (1,0 ml) wurde zugegeben. Verdünnte Salzsäure wurde zugegeben (60 ml einer 10%igen Lösung). Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt und mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde durch Chromatographie auf Siliciumdioxid, Elutionsmittel Hexan: Diethylether im Verhältnis 9:1, gereinigt, 4-Trifluormethoxybenzaldehyd wurde als farblose Flüssigkeit (1,65g) gewonnen.

Prozeß U

4-Trifluormethylthiobenzaldehyd

i) p-Toluenthiol (8g) wurde bei –30°C zu flüssigem Ammoniak (60 ml) gegeben. Trifluormethyliodid (18g) wurde zugegeben, und das Gemisch wurde 30 Minuten lang mit UV-Licht (297 nm) bestrahlt. Trockener Diethylether (35 ml) wurde zugegeben, und die Bestrahlung wurde 1 Stunde lang fortgesetzt. Dann konnte die Temperatur des Gemischs auf 20°C ansteigen, und es wurde Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert, und die Etherextrakte wurden mit Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Destillation ergab 4-Trifluormethylthiobenzaldehyd als eine mobile, gelbbraune Flüssigkeit (Siedepunkt 78–80°C, 16 mm).

ii) Ein Gemisch aus 4-Trifluormethylthiobenzaldehyd (1,5g), N-Bromsuccinimid (1,53g) und Benzoylperoxid (0,05g) in trockenem Kohlenstofftetrachlorid (30 ml) wurde unter 4stündigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde abgekühlt und filtriert. Die Filtrate wurden im Vakuum eingedampft und 4-Trifluormethylthiobenzylbromid wurde als kristalliner Feststoff (2,5g) gewonnen.

iii) Natrium (0,2g) wurde in trockenem Ethanol (50 ml) gelöst. 2-Nitropropan (1,025g) wurde zugefügt und das Gemisch wurde 1 Stunde lang bei 20°C gerührt. 4-Trifluormethylthiobenzylbromid wurde zugegeben und das Gemisch wurde 24 Stunden lang gerührt. Das Ethanol wurde im Vakuum entfernt, Wasser wurde zugegeben und das Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Natriumhydroxidlösung (2n) und Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die Etherextrakte wurden im Vakuum eingedampft.

4-Trifluormethylthiobenzaldehyd wurde als blaßgelbes Öl (1,8g) gewonnen.

3. Methoden zur Herstellung von Dithianen aus 1,3-Dithiolen

Einführung

1,3-Dithiane wurden entweder durch bekannte Verfahren in einer Dean-Stark-Apparatur (Methode I) (siehe Eliel und Knoeber; Eliel und Hutchins, ¹⁰c. cit.) oder durch Bildung der Derivate der Carbonylverbindungen in Gegenwart des Adduktes von N,N-Dimethylformamid mit Diethylsulfat (Methode von W. Kantelehn und H.-D. Gutbrod, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1362), einer für Aldehyde und einige Ketone mit 1,3-Dithiolen eingeführten Methode (Methode II), hergestellt, die sich hier jedoch auch für 1,3-Dithiole als geeignet erwiesen hat. Bei einigen Kombinationen der Reagenzien (z. B., 3',4'-Dichloracetophenon und 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol in Gegenwart von Toluol-4-sulfonsäure) war die Reaktion (Dean-Stark-Verfahren) nach 4 Stunden

beendet, und das Produkt wurde auf einfache Weise durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und Eliminierung des Säurekatalysators bei der ersten Rekristallisation (z. B. aus Hexan) isoliert.

Die Reaktion zwischen 4-Acetylbenzonitril und dem gleichen Dithiol war jedoch nach 10,5 Stunden mit Toluol-4-sulfonsäure noch nicht beendet, aber nach der Zugabe von Nafion-H (Methode VI), einem festen perfluorierten Harz-Sulfonsäure-Katalysator (siehe G. A. Salem, *Syntheses* 1981, 282), der anschließend zur Wiederverwendung herausfiltriert wurde, war fast das gesamte Keton nach einer weiteren Reaktionszeit von 6 Stunden verbraucht. Nafion-H kann als Katalysator bei anderen, weniger reaktiven Carbonylverbindungen eingesetzt werden.

Das Verfahren von Kantlehner und Gutbrod (loc. cit.) war für die Herstellung von Kleinstmengen (50–200 mg) und bei potentiell wenig stabilen Verbindungen besonders geeignet. Die meisten Reaktionen dauern 48 Stunden bei Raumtemperatur, und wenn die Phasen zu Beginn oder während der Reaktion getrennt wurden, wurde ausreichend Dichlormethan in Abständen je nach Bedarf zugefügt, um ein homogenes Reaktionsmedium zu erhalten.

Carbonsäuren sind ebenfalls nützliche Ausgangsstoffe für Dithiane (siehe Methode IV).

Methode I

5(e)-t-Butyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian

Ein Gemisch aus 3-Trifluormethylbenzaldehyd (2,24 g, 13 mmol), 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol (1,75 g, 10 mmol) und p-Toluensulfonsäure (50 mg) in Benzen (100 ml) wurde in einer Dean-Stark-Apparatur 6 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in Wasser gegossen, und das wäßrige Gemisch wurde mit Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde aus Hexan rekristallisiert, und 5(e)-t-Butyl-2(e)-(3-trifluormethylphenyl)-1,3-dithian wurde als ein farblos kristalliner Feststoff (1,4 g) gewonnen.

Weitere Verbindungen wurden mittels analoger Verfahrensweisen, die von geeigneten Ausgangsmaterialien ausgingen, gewonnen; diese Verbindungen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in den Tabellen 1A, 1B, 2 und 3 aufgeführt.

Methode II

2-(4-Ethynylphenyl)-5-t-butyl-1,3-dithian

Ein Gemisch aus 4-Ethynylbenzaldehyd (131 mg, 1,00 mmol), 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol (206 mg, 1,25 mmol) (E. L. Eliel und R. O. Hutchins (J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 2703)) und dem Addukt von N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfat (300 mg, 1,50 mmol), verdünnt mit Methylenchlorid (2,0 ml), wurde 48 Stunden lang bei 23° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde Triethylamin (0,2 ml) zugefügt, und die Lösung wurde mit Wasser gewaschen (3 × 2 ml), das wiederum mit Methylenchlorid extrahiert wurde.

Die zusammengekommen organischen Schichten wurden getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und eingedampft, um einen Rückstand zu ergeben (320 mg), der aus Hexan (2,5 ml) rekristallisiert wurde, und es entstand 2-(4-Ethynylphenyl)-5-t-butyl-1,3-dithiane, M. P. 149°, (120 mg, 43%). Weitere Verbindungen wurden mittels analoger Methoden hergestellt, die von geeigneten Ausgangsmaterialien ausgingen; diese Verbindungen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in den Tabellen 1A, 2 und 3 aufgeführt.

Methode III

5(e)-t-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian

Bortrifluoridetherat (1,73 ml) wurde zu einer Lösung von Essigsäure (4 ml) in Chloroform (8 ml) gegeben und unter Stickstoff gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Eine Lösung von 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol (2,46 ml) und 4,4-dim-Ethylpent-2-ynal-diethylacetal (2,6 g) in Chloroform (20 ml) wurde tropfenweise im Verlauf von 30 Minuten zugegeben, und es wurde weiter 1 Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugesetzt und das Gemisch getrennt. Die organische Phase wurde mit 10%iger Natriumhydroxidlösung, Salzlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Die Chromatographie auf Siliciumdioxid, Elutionsmittel Hexan, ergab das Produkt, das aus Hexan kristallisierte (Ausbeute: 400 mg). Weitere Verbindungen wurden mittels analoger Methoden, die von geeigneten Ausgangsmaterialien ausgingen, hergestellt; diese Verbindungen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in den Tabellen 1A, 2 und 3 angegeben.

Methode IV

E-5(e)-t-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-enyl)-1,3-dithian

Eine Lösung von Zinnchlorid (0,74 g) und E-4,4-Dimethylpent-2-ensäure (0,5 g) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) wurde unter Stickstoff gerührt, wobei eine 0,2 M Lösung von 5-t-Butyl-1,3,2-dithiaborinan-dimethylsulfid-Komplex in Tetrahydrofuran (33,2 ml) (J. Org. Chem., 1987, 52 (10), 2114) zugegeben wurde. Die Lösung wurde 20 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, und dann wurde eine 10%ige Kaliumhydroxidlösung (10 ml) und Diethylether zugegeben. Die Etherlösung wurde abgetrennt, getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und unter reduziertem Druck eingedampft, um ein Öl zu ergeben. Die Chromatographie auf Siliciumdioxid, Elutionsmittel Hexan, ergab E-5(e)-t-Butyl-2(e)-(3,3-dimethylbut-1-enyl)-1,3-dithian (30 mg).

Methode V

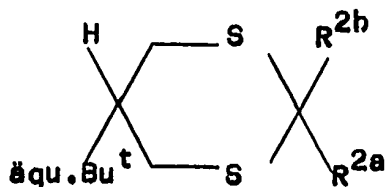
Zu dem in einen mit Stopfen verschlossenen 10-ml-Kolben genau eingewogenen Dithiol (etwa 1,0 ml) wurde eine äquivalente Menge plus etwa 10% Aldehyd (in Vol.-% gemessen) und anschließend Methansäure (5 ml, 95–97%ig) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend fest verschlossen und 2 bis 18 Stunden gerührt. Wenn sich ein Feststoff absetzte, wurde Wasser zugegeben, und das Produkt wurde durch Filtration gesammelt, getrocknet und aus Hexan rekristallisiert. Bei nichtfesten Produkten wurde die Methansäureschicht von dem Öl abgetrennt, mit 10 ml Eis/Wasser verdünnt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Schichten wurden zusammengekommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit gesättigtem Natriumchlorid gewaschen, bis sich kein Kohlendioxid mehr bildete, und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 0,2 bis 0,5 mm Hg destilliert und ergab 1,0–1,3 g des Produktes.

Weitere Verbindungen wurden mittels analoger Methoden, die von geeigneten Ausgangsmaterialien ausgingen, hergestellt; diese Verbindungen und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in den Tabellen 1 A, 2 und 3 aufgeführt.

Methode VI

Die Reaktion zwischen 4-Acetylbenzonitril und 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol (nach der Beschreibung in Methode I) war nach 10,5 Stunden mit Toluol-4-sulfonsäure noch nicht beendet, aber fast das gesamte Keton war nach einer weiteren Reaktionszeit von 6 Stunden verbraucht, nachdem Nafion-H, ein fester perfluorierter Harzsulfonsäurekatalysator (siehe G. A. Salem, *Synthesis* 1981, 282), der anschließend durch Filtration zur Wiederverwendung entfernt wurde, zugegeben worden war.

Tabelle 1 A
Strukturen und Synthesemethoden für Dithiane



Verbindung Nr.	hergestellt aus 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol R ^{2a,b}	Isomerverhältnis (i):(ii)	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
1	äqu. 4-Bromphenyl; ax. H		4-Brombenzaldehyd ¹	I
2	äqu. 4-Chlorphenyl; ax. H.		4-Chlorbenzaldehyd ¹	I
3	äqu. 4-Iodphenyl; ax. H		4-Iodbenzaldehyd ³	I
4	äqu. 4-Ethynylphenyl; ax. H		4-Ethynylbenzaldehyd ⁴	II
5	i) äqu. 4-Bromphenyl; ax. Me ii) ax. 4-Bromphenyl; äqu. Me	2:1	4-Bromacetophenon ¹	I
6	äqu. 4-(2-Trimethylsilylethynyl) phenyl; ax. H		4-(2-trimethylsilylethynyl)- benzaldehyd ⁴	II
7	äqu. 4-Bromphenyl; ax. Et		4-Brompropiofenon ¹	II
8	äqu. 4-Ethynylphenyl; ax. Me		4-Ethynylacetophenon ⁵	II
9	i) äqu. 3,4-Dichlorphenyl; ax. H ii) ax. 3,4-Dichlorphenyl; äqu. H	5:3	3,4-Dichlorbenzaldehyd ¹	II
10	äqu. 4-Cyanophenyl; ax. H		4-Cyanobenzaldehyd ¹	II
11	i) äqu. 4-Cyanophenyl; ax. Me ii) ax. 4-Cyanophenyl; äqu. Me	2:5	4-Cyanoacetophenon ¹	VI
12	äqu. 3,4-Dichlorphenyl; ax. Me		3,4-Dichloracetophenon ¹	II
13	ax. 3,4-Dichlorphenyl; äqu. Me			
14	äqu. 4-Bromphenyl; ax. Me		4-Bromacetophenon ¹	I
15	äqu. 3-Trifluormethylphenyl; ax. H		3-Trifluormethylbenzaldehyd ¹	I
17	äqu. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; ax. H		4,4-Dimethylpent-2-ynal ⁶	I
18	äqu. Trimethylsilylethynyl; ax. H		3-Trimethylsilylpropynal ⁷	I
19	äqu. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; ax. Me		5,5-Dimethylhex-3-yn-2-on ⁸	I
20	i) äqu. 3,4-Dichlorphenyl; ax. Me ii) ax. 3,4-Dichlorphenyl; äqu. Me	2:3	3,4-dichloracetophenon ¹	I
21	äqu. 3-Trifluormethylphenyl; ax. Me		3-Trifluormethylacetophenon ²	I
22	ax. 3-Trifluormethylphenyl; äqu. Me			
23	ax. 4-Bromphenyl; äqu. Me		4-Bromacetophenon ¹	I
25	ax. 3,5-Dichlorphenyl; äqu. Me		3,5-Dichloracetophenon ²	I
26	äqu. 3,5-Dichlorphenyl; ax. Me			
27	i) äqu. 2,4-Dichlorphenyl; ax. Me ii) ax. 2,4-Dichlorphenyl; äqu. Me	1:6	2,4-Dichloracetophenon ²	I
28	ax. 4-Trifluormethylphenyl; äqu. Me		4-Trifluormethylacetophenon ²	I
29	äqu. 4-Trifluormethylphenyl; ax. Me			
30	äqu. 4-Bromo-2-fluorphenyl; ax. H		4-Bromo-2-fluorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß D)	I
31	äqu. 4-Trifluormethylphenyl; ax. H		4-Trifluormethylbenzaldehyd ²	I
32	ax. 3,5-Bistrifluormethylphenyl; äqu. Me		3,5-Bistrifluormethylacetophenon ¹	I
33	äqu. 3,5-Bistrifluormethylphenyl; ax. Me			
34	äqu. 3,5-Bistrifluormethylphenyl; ax. H		3,5-Bistrifluormethylbenzaldehyd ¹	I

Fortsetzung von Tabelle 1 A

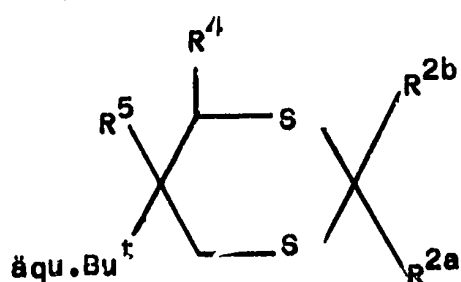
Verbindung Nr.	hergestellt aus 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol R ^{a,b}	Isomerverhältnis (i):(ii)	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
35	äqu. 3,4,5-Trichlorphenyl; ax. H		3,4,5-Trichlorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß B)	I
36	ax. 4-Bromo-3-trifluormethylphenyl; äqu. Me		4-Bromo-3-trifluormethyl-acetophenon (hergestellt durch Prozeß E)	I
37	äqu. 4-Bromo-3-trifluormethyl- phenyl; ax. Me			
38	i) äqu. 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)- phenyl; ax. Me ii) ax. 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)- phenyl; äqu. Me	1:4	4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)- acetophenon (hergestellt durch Prozeß F)	I
39	äqu. 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)- phenyl; ax. Me		4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)-acetophenon (hergestellt durch Prozeß F)	I
40	äqu. 4-Bromo-3-chlorphenyl; ax. H		4-Bromo-3-chlorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß B)	I
41	äqu. 2,4-Dichlorphenyl; ax. H		2,4-Dichlorbenzaldehyd ¹	I
42	äqu. 3,5-Dichlorphenyl; ax. H		3,5-Dichlorbenzaldehyd ¹	I
43	äqu. 4-Methoxyphenyl; ax. H		4-Methoxybenzaldehyd ¹	I
44	äqu. 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl; ax. H		2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd ¹	I
47	i) äqu. 4-Bromo-3,5-dichlorphenyl; ax. H	2:1	4-Bromo-3,5-dichlorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß O)	I
49	äqu. 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl; ax. Me		2,3,4,5,6-Pentafluoracetophenon ¹	I
50	ax. 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl; äqu. Me			
51	äqu. 2-Fluoro-4-trifluormethyl- phenyl; ax. H		2-Fluoro-4-trifluormethylbenzaldehyd ⁹	I
52	äqu. 4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)- phenyl; ax. H		4-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)-benzaldehyd (hergestellt durch Prozeß F)	I
53	äqu. 4-(3-Acetoxyprop-1-ynyl); ax. H		4-(3-Acetoxyprop-1-ynyl)-benzaldehyd (hergestellt durch Prozeß G)	I
55	äqu. 5-Chloro-2-fluorphenyl; ax. H		5-Chloro-2-fluorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß D)	I
56	äqu. 3,4,5-Trichlorphenyl; ax. Me		3,4,5-Trichloracetophenon (hergestellt durch Prozeß H)	I
57	ax. 3,4,5-Trichlorphenyl; äqu. Me			
58	ax. 2,4-Bistrifluormethylphenyl; äqu. H		2,4-Bistrifluormethylbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß B)	I
59	äqu. 4-/3-(2-Methoxyethoxy)prop-1- ynyl/phenyl; ax. H		4-/3-(2-Methoxyethoxy)prop-1-ynyl/ benzaldehyd	I
60	äqu. 4-(3-Methoxyprop-1-ynyl)- phenyl; ax. H		4-(3-Methoxyprop-1-ynyl)-benzaldehyd (hergestellt durch Prozeß F)	I
61	i) äqu. 4-(Trimethylsilylethynyl)- phenyl; ax. Me ii) ax. 4-(Trimethylsilylethynyl)- phenyl; äqu. Me	9:1	4-(Trimethylsilylethynyl)-acetophenon ⁵	I
62	ax. 4-Ethynylphenyl; äqu. Me		4-Ethynylacetophenon ⁵	II
63	ax. 4-(Trimethylsilylethynyl)phenyl; äqu. Me		4-(Trimethylsilylethynyl)-acetophenon ⁵	I
69	i) äqu. Pent-1-ynyl; ax. H ii) ax. Pent-1-ynyl; ax. H	2:1	Hex-2-ynal (hergestellt durch Prozeß L)	I
70	ax. Prop-1-ynyl; äqu. H		2-Butyn-1-aldiethylacetal ¹	III
71	äqu. Prop-1-ynyl; ax. H			
72	ax. Pent-1-ynyl; ax. H		Hex-2-ynal (hergestellt durch Prozeß L)	III
73	ax. E-Hex-1-en-5-ynyl; äqu. H		Hept-2-en-6-ynal	I
74	äqu. E-Hex-1-en-5-ynyl; ax. H		(hergestellt durch Prozeß I)	
75	i) äqu. Pent-4-ynyl; ax. H ii) ax. Pent-4-ynyl; äqu. H	1:1	Hex-5-ynal (hergestellt durch Prozeß C)	I
76	äqu. Hex-5-ynyl; ax. H		Hept-6-ynal (hergestellt durch Prozeß C)	I
79	i) äqu. But-1-ynyl; ax. H ii) ax. But-1-ynyl; äqu. H	2:3	Pent-2-ynal (hergestellt durch Prozeß L)	I

Fortsetzung von Tabelle 1 A

Verbindung Nr.	hergestellt aus 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol R ^{2a,b}	Isomerverhältnis (i):(ii)	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
82	äqu. 3,3,3-Trichlorprop-1-enyl; ax. H		4,4,4-Trichlorbut-2-en-1- alddiethylacetal ¹⁰	III
83	äqu. 3,3,3-Trichlorpropyl; ax. H		2-Bromo-4,4-dimethylpentanal- diethylacetal ¹¹	III
84	äqu. 1-Bromo-3,3,3-trichlorprop-1- enyl; ax. H		2-Bromo-4,4,4-trichlor- butenaldiethylacetal ¹⁰	III
85	äqu. 3,3,3-Trichlorprop-1-ynyl; ax. H		4,4,4-Trichlorbutynal-diethylacetal ¹⁰	III
86	äqu. 3,3,3-Trichlorpropyl; ax. Me		5,5,5-Trichlorpentan-2-on ¹²	III
87	äqu. 2-Hydroxy-3,3,3-Trichlorpropyl; ax. Me		5,5,5-Trichlor-3,4-epoxy-pentan-2-on ¹³	III
88	äqu. 3-Methoxy-3-methylbut-1-ynyl; ax. H		1,1-Diethoxy-4-methoxy-4-methylpent- 2-yn (hergestellt durch Prozeß M)	III
89	i) äqu. Cyclohexylethynyl; ax. H ii) ax. Cyclohexylethynyl; äqu. H		1-Cyclohexyl-3,3-diethoxy-prop-1-yn (Siehe Prozeß S)	III
90	ax. 4-Bromphenyl; äqu. Et		4-Brompropionphenon ¹	I
91	i) äqu. 3-Methylbutyl; ax. H ii) ax. 3-Methylbutyl; äqu. H	5:4	4-Methylpentanal (hergestellt durch Prozeß C)	V
92	i) äqu. n-Pentyl; ax. Me ii) ax. n-Pentyl; äqu. Me	10:7	Heptan-2-on	V
93	i) äqu. 2-Methylpropyl; ax. H ii) ax. 2-Methylpropyl; äqu. H	10:7	3-Methylbutanal ¹	V
94	i) äqu. 3-Methylbutyl; ax. Me ii) ax. 3-Methylbutyl; äqu. Me	2:1	5-Methylhexan-2-on ¹	V
95	i) äqu. 1-Butylethenyl; ax. Me ii) ax. 1-Butylethenyl; äqu. Me	1:1	2-n-Butylacrolein ²	V
96	i) äqu. Heptyl; ax. ii) ax. Heptyl; äqu. H	1:1	n-Octanal ¹	V
97	i) äqu. Pentyl; ax. H ii) ax. Pentyl; ax. H	1:1	n-Hexanal ¹	V
98	i) äqu. 4-Methylpent-3-en-1-yl; ax. Me ii) ax. 4-Methylpent-3-en-1-yl; äqu. Me	1:1	6-Methylhept-5-en-2-on ¹	V
99	i) äqu. 2,6-Dimethylhepta-1,5-dienyl; ax. H ii) ax. 2,6-Dimethylhepta-1,5-dienyl; äqu. H	1:1	E-3,7-Dimethylocta-2,6-dienal ¹	V
100	i) äqu. Pent-1-enyl; ax. H ii) ax. Pent-1-enyl; äqu. H	1:1	Hex-2-enal ¹	V
101	i) äqu. Penta-1,3-dienyl; ax. H ii) ax. Penta-1,3-dienyl; äqu. H	1:1	Hexa-2,4-dienal ¹	V
102	äqu. trans-4(e)-Ethynylcyclohexyl; ax. H		trans-4-Ethynylcyclohexan- carboxaldehyd (hergestellt durch Prozeß K)	I
103	ax. trans-4(e)-Ethynylcyclohexyl; äqu. H			
104	äqu. Cyclohexyl; ax. H		Cyclohexancarboxaldehyd ¹	I
105	äqu. 3-(6-Chlorpyridyl); ax. H		6-Chlorpyridyl-3-carbox-aldehyd ¹⁴	I
106	ax. 3-(6-Chlorpyridyl); äqu. H			
107	i) äqu. 2,2-Dichlor-3,3- dimethylcyclopropyl; ax. H ii) ax. 2,2-Dichlor-3,3- dimethylcyclopropyl; äqu. H	1:2	2,2-Dichlor-3,3-dimethyl- cyclopropan-carboxaldehyd ¹⁵	I
108	äqu. 3,3-Dimethylbutyl; ax. H		4,4-Dimethylpentanal ¹⁶	I
109	i) äqu. 3,3-Dimethylbutyl; ax. H ii) ax. 3,3-Dimethylbutyl; äqu. H	1:1	4,4-Dimethylpentanal ¹⁶	I
110	äqu. 3,3-Dimethylbut-1-enyl; ax. H		E-4,4-Dimethylpent-2-ensäure ¹⁷	IV
111	i) äqu. 2,2-Dimethylpropyl; ax. H ii) ax. 2,2-Dimethylpropyl; äqu. H	7:3	3,3-Dimethylbutansäure ¹	IV
112	i) äqu. 2,2-Dimethylpropyl; ax. Me ii) ax. 2,2-Dimethylpropyl; äqu. Me	3:2	4,4-Dimethylpent-2-on ¹	I
113	i) äqu. But-3-ynylthiomethyl; ax. H ii) ax. But-3-ynylthiomethyl; äqu. H	3:2	2-(But-3-yn-1-ylthio)acetaldehyd (hergestellt durch Prozeß J)	
114	äqu. E-1-Methylhex-1-en-5-ynyl; ax. H		E-2-Methylhept-2-en-6-ynal (hergestellt durch Prozeß I)	I

Verbindung Nr.	hergestellt aus 2-t-Butylpropan-1,3-dithiol R ^{2a,b}	Isomerverhältnis (i):(ii)	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
116	i) äqu. 3-Dimethyl-4-methoxybutyl; ax. H	3:5	4,4-Dimethyl-5-methoxy- pentanal (hergestellt durch Prozeß Q)	I
117	ii) ax. 3,3-Dimethyl-4-methoxybutyl; äqu. H			
117	i) äqu. 2-(1-Methylcyclopropyl)ethyl; ax. H	1:1	3-(1-Methylcyclopropyl)- propanal (hergestellt durch Prozeß P)	I
	ii) ax. 2-(1-Methylcyclopropyl)ethyl; äqu. H			
118	i) äqu. 3,3-Dimethylpentyl; ax. H	4:3	4,4-Dimethylhexanal (hergestellt durch Prozeß N)	I
	ii) ax. 3,3-Dimethylpentyl; äqu. H			
119	äqu. 3,3-Dimethylpentyl; ax. H		4,4-Dimethylhexanal (hergestellt durch Prozeß N)	I
128	4-Ethoxycarbonylcyclohexyl; Me		Ethyl 4-acetylcyclohexan- carboxylat (hergestellt durch Prozeß R)	I
129	äqu. 2-Chloro-4-fluorphenyl; ax. H		2-Chloro-4-fluorbenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß D)	I
130	i) äqu. 4,4-Dimethylpent-2-yl; ax. H	20:1	2,4,4-Trimethylpentanal (hergestellt durch Prozeß C)	I
	ii) ax. 4,4-Dimethylpent-2-yl; äqu. H			
131	i) E-äqu. 3,3-Dimethylbut-1-enyl; ax. H	2:1	E-4,4-Dimethylpent-2-en- säure ¹⁷	IV
	ii) E-ax. 3,3-Dimethylbut-1-enyl; äqu. H			
132	i) äqu. 2,3,3-Trimethylbutyl; ax. H	3:2	3,4,4-Trimethylpentan- säure ¹	IV
	ii) ax. 2,3,3-Trimethylbutyl; äqu. H			
133	äqu. 4-Methoxycarbonylphenyl; ax. H		Methyl 4-formylbenzoat ¹	I
134	i) äqu. 3-Methylbut-1-enyl; ax. Me	1:2	5-Methylhex-3-en-2-on ¹	V
	ii) ax. 3-Methylbut-1-enyl; äqu. Me			
141	i) äqu. trans-4(e)-Ethynylcyclohexyl; ax. H	1:1	trans-4-Ethynylcyclohexan- carboxaldehyd (hergestellt durch Prozeß K)	I
	ii) ax. trans-4(e)-Ethynylcyclohexyl; äqu. H			
143	äqu. 4-Trifluormethoxyphenyl; ax. H		4-Trifluormethoxybenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß T)	I
144	äqu. 4-Trifluormethylthiophenyl; ax. H		4-Trifluormethylthiobenzaldehyd (hergestellt durch Prozeß U)	I

Tabelle 1B
4- und 5-methylierte Dithiane



Verbindung Nr.	R ^{2a,b}	R ⁴	R ⁵	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
16	äqu. 4-Bromphenyl; ax. H.	ax. Me	ax. H	4-Brombenzaldehyd ¹	I
65	äqu. 4-Bromphenyl; ax. H.	H	ax. Me	4-Brombenzaldehyd ¹	I
66	ax. 4-Bromphenyl; äqu. H	H	ax. Me	4-Brombenzaldehyd ¹	I
67	ax. 4-Bromphenyl; äqu. Me	H	ax. Me	4-Bromacetophenon ¹	I
68	äqu. 4-Bromphenyl; ax. Me	H	ax. Me	4-Bromacetophenon ¹	I
115	äqu. 3,3-Dimethylbutyl; ax. H	H	ax. Me	4,4-Dimethylpentanal ¹⁶	I
135	4-Bromphenyl; H	Me	H	4-Brombenzaldehyd ¹	I
			Isomer- gemisch		

Verbindung Nr.	R ^{2a,b}	R ⁴	R ⁵	Ausgangsstoff	Methode zur Dithian- synthese
136	4-Bromphenyl; Me	Me	H	4-Bromacetophenon ¹	I
137	3,4-Dichlorphenyl; Me	Me	Isomer- gemisch	3,4-Dichloracetophenon ¹	I
138	4-Bromphenyl; Me	H	Isomer- gemisch ax. Me Isomer- gemisch	4-Bromacetophenon ¹	I

1. Aldrich
2. Lancaster Synthesis
3. Beilstein 7 241
4. W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan und K. S. Y. Lau J. Org. Chem. 1981, 46, 2286.
5. S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira und N. Hagihara Synthesis 1980, 627.
6. F. Bohlmann Chem. Ber 1953, 86, 63.
7. N. V. Komarov, O. G. Yarosh und L. N. Astaf'eva (c. A. 65:10607 d), Zh. Obshch. Khim 1966, 36, 407.
8. J. W. Wilson und V. S. Stubblefield J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 3423.
9. Yarsley
10. A. Le Coq und E. Levas C. R. Acad. Sc. Paris C 1968, 266, 723.
11. A. Le Coq und E. Levas C. R. Acad. Sc. Paris C 258(16), 4085.
12. Britisches Patent, 1,503,049.
13. R. E. Bowman et al J. Chem. Soc. (C), 1970, 94.
14. Britisches Patent, GB 2,002,368.
15. Deutsches Patent, DOS 3,309,614.
16. R. Quelet, P. Bercot und J. d'Angelo Comp. Rend. 1965, 260(4) 1151.
17. E. L. Foreman und S. M. McElvain J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, 1435.

Abschnitt II

Aus Dithianvorstufen hergestellte Dithiane

Beispiel 1

Methyl 3-/4-(5(e)-t-butyl-1,3-dithian-2(e)-yl)phenyl/prop-2-ynoat

Zu N-Isopropylcyclohexylamin (113 µl) in trockenem Tetrahydrofuran (8 ml) wurde unter Stickstoff bei 0°C n-Butyllithium (1,6 M) (431 µl) über einen Zeitraum von 5 Minuten hinzugegeben. Das Gemisch wurde bei 0°C 20 Minuten gerührt und dann auf -70°C abgekühlt. Eine Lösung von 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-ethynyl)phenyl-1,3-dithian (200 mg) in Tetrahydrofuran (6 ml) wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten zugesetzt. Das Gemisch wurde weitere 10 Minuten bei -70°C gerührt. Methylchloroformiat (70 µl) wurde dem Reaktionsgemisch rein zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, und das wäßrige Gemisch wurde mit Ether extrahiert (2 x 25 ml). Die Etherextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen der Etherextrakte entstand ein Feststoff, der durch Chromatographie auf Silica unter Elution mit Ether:Hexan im Verhältnis 1:4 gereinigt wurde.

Beispiel 2

5-t-Butyl-2(e)-(4-prop-1-ynylphenyl)-1,3-dithian

5-t-Butyl-2(e)-(4-iodphenyl)-1,3-dithian (0,19 g) wurde in trockenem Diethylamin (20 ml) mit Bis-triphenylphosphinpalladiumdichlorid (etwa 20 mg) und Kupfer (II)-iodid (etwa 8 mg) gerührt, bis die Lösung vollständig war, dann wurde über einen Zeitraum von einer Stunde Propin in das Gemisch geleitet. Der Kolben wurde mit einem Stopfen verschlossen, und es wurde weitere 3 Stunden gerührt. Nach Einengung wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Wasser (2 x 10 ml) gewaschen. Das Waschwasser wurde mit Dichlormethan extrahiert, und die zusammen genommenen organischen Schichten wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Produkt wurde durch Chromatographie auf Silica unter Elution mit Hexan:Dichlormethan im Verhältnis 1:1 gereinigt und aus Hexan-Benzol (0,117 g) wieder auskristallisiert. Auf analoge Weise wurden 5(e)-t-Butyl-2(e)-(2-fluoro-4-trimethylsilylethynylphenyl)-1,3-dithian und 5(e)-t-Butyl-2(e)-(3-fluoro-4-trimethylsilylethynylphenyl)-1,3-dithian aus Trimethylsilylacetylen und 5(e)-t-Butyl-2(e)-(2-fluoro-4-iodphenyl)-1,3-dithian bzw. 5(e)-t-Butyl-2(e)-(3-fluoro-4-iodphenyl)-1,3-dithian hergestellt.

Beispiel 3

5(e)-t-Butyl-2(e)-(2-fluoro-4-ethynylphenyl)-1,3-dithian

5(e)-t-Butyl-2(e)-(2-fluoro-4-trimethylsilylethynylphenyl)-1,3-dithian (0,146 g) wurde in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) unter Stickstoff gelöst. Eine Lösung von 1 M n-Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran (0,7 ml) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde eine Stunde gerührt.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Kristallisation aus Hexan ergab die obengenannte Verbindung als weißen Feststoff (0,12 g).

Durch die vorgenannte Verfahrensweise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 5(e)-t-Butyl-2(e)-(3-fluoro-4-ethynylphenyl)-1,3-dithian
- 5(e)-t-Butyl-2(a)-ethynyl-2(e)-methyl-1,3-dithian
- 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-ethynyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian
- 5(e)-t-Butyl-2(a)-(4-ethynylphenyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian.

Beispiel 4**5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian-1-oxid**

Eine Lösung von 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian (280 mg) und n-Tetrabutylammoniumperiodat (440 mg) in trockenem Chloroform (10 ml) wurde 12 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Es wurde Wasser zugesetzt, und die Lösungen wurden getrennt. Die organische Lösung wurde mit Salzlösung gewaschen, getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und im Vakuum eingedampft, so daß ein weißer Feststoff entstand.

Kristallisation aus Ethanol lieferte 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-ethynylphenyl)-1,3-dithian-1-oxid (190 mg).

Folgende Verbindungen wurden auf analoge Weise hergestellt:

5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-bromphenyl)-1,3-dithian-1-oxid und

5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-bromphenyl)-2(a)-methyl-1,3-dithian-1-oxid.

Beispiel 5**5(e)-t-Butyl-2(a)-(prop-1-ynyl)-2(e)-methyl-1,3-dithian**

Eine Lösung von Diisopropylamin (209 µl) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) wurde auf 0°C gekühlt und unter Stickstoff gerührt, während n-Butyllithium (1 ml, 1,6 M in Hexan) zugesetzt wurde. Nach dem Abkühlen auf -70°C wurde eine Lösung von 5(e)-t-Butyl-2(e)-(prop-1-ynyl)-1,3-dithian (320 mg) in trockenem Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 30 Minuten zugesetzt. Methyljodid (300 µl) wurde hinzugegeben, und man ließ die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmen.

Wasser und Ether wurden zugesetzt, und die Lösungen wurden getrennt. Die organische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure und Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde auf Silica unter Elution mit Hexan:Ether im Verhältnis von 9:1 chromatographiert.

Kristallisation aus Hexan ergab einen weißen Feststoff (50 mg).

Die folgenden Verbindungen wurden auf analoge Weise gewonnen:

5-(e)-t-Butyl-2(e)-methyl-2-(a)-(trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian

5-(e)-t-Butyl-2(e)-methyl-2(a)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian

aus 5-(e)-t-Butyl-2(e)-trimethylsilylethynyl)-1,3-dithian bzw. 5(e)-t-Butyl-2-(e)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian.

Beispiel 6**5(e)-t-Butyl-2(a)-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian**

Eine Lösung von Diisopropylamin (200 µl) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) wurde auf 0°C gekühlt und unter Stickstoff gerührt, während n-Butyllithium (1 ml, 1,6 M in Hexan) zugesetzt wurde. Nach 10 Minuten wurde eine Lösung von 5(e)-t-Butyl-2(e)-3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian (300 mg) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden Wasser, verdünnte Salzsäure und Ether hinzugegeben, die Lösungen wurden getrennt, und die organische Phase wurde mit Salzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Flash-Chromatographie auf Silica unter Elution mit Hexan:Ether im Verhältnis 19:1 ergab die Titelverbindung (162 mg).

Analog wurde die folgende Verbindung hergestellt:

5(e)-t-Butyl-2(a)-(4-bromphenyl)-1,3-dithian.

Beispiel 7**5-t-Butyl-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian-1-oxid**

5-t-Butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithian (0,46 g), Essigsäure (10 ml) und Wasserstoffperoxid (200 µl, 30%ige Lösung) wurden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zum Trocknen eingedampft, und das Produkt wurde aus Hexan auskristallisiert, wodurch die Titelverbindung (70 mg) entstand.

5-t-Butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,3-dithiantrioxid und -tetroxid wurden auf ähnliche Weise gewonnen.

Beispiel 8**5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-methylthiophenyl)-1,3-dithian**

n-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan, 2,26 ml) wurde zu einer Lösung von 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-bromphenyl)-1,3-dithian (1,0 g) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) hinzugegeben, die unter Stickstoff bei -20°C gerührt wurde. Nach einer Stunde wurde Methyldisulfid (0,51 g) in trockenem Tetrahydrofuran (5 ml) zugesetzt, und man ließ das Gemisch sich auf 20°C erwärmen. Gesättigte Natriumchloridlösung und Chloroform wurden zugesetzt, und die Lösungen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert, und die zusammengekommenen organischen Extrakte wurden getrocknet (wasserfreies Magnesiumsulfat) und im Vakuum eingedampft, um ein Öl zu gewinnen. Chromatographie auf Silica unter Elution mit Ether:Hexan im Verhältnis 1:10 ergab 5(e)-t-Butyl-2(e)-(4-methylthiophenyl)-1,3-dithian (38 mg).

Beispiel 9**5-t-Butyl-2-(4-hydroxymethylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian**

Eine Lösung von 5-t-Butyl-2-(4-ethoxycarbonylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian (0,76 g) in trockenem Ether (10 ml) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (142 mg) in trockenem Ether (15 ml) bei 0°C unter Stickstoff hinzugegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf 25°C erwärmt hatte, wurde es 2 Stunden gerührt. Wäßrige Natriumhydroxidlösung wurde dann zugesetzt (1,25 ml einer 10%igen Lösung). Die Etherlösung wurde dekantiert, und der Rückstand wurde mit 2 x 25 ml Portionen Ether gewaschen.

Nach Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wodurch 5-t-Butyl-2-(4-hydroxymethylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian entstand.

Beispiel 10**5-t-Butyl-2-(4-ethynylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian**

i) Dimethylsulfoxid (376 µl) in Dichlormethan (2 ml) wurde über einen Zeitraum von 5 Minuten zu einer Lösung von Oxalylchlorid (210 µl) in Dichlormethan (3 ml) bei -70°C hinzugegeben. Nach Rühren über einen Zeitraum von weiteren 5 Minuten wurde eine Lösung von 5-t-Butyl-2-(4-hydroxymethylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian (650 mg) in Dichlormethan (2 ml) zugesetzt. Das

Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten gerührt. Triethylamin (1,5 ml) wurde zugesetzt, und man ließ das Gemisch sich über einen Zeitraum von 3 Stunden auf 25°C erwärmen. Wasser (25 ml) wurde zugesetzt, und das rohe Produkt wurde durch Dichlormethanextraktion gewonnen. Nach Waschen mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung und anschließendem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde die Lösung eingedampft, wodurch 5-t-Butyl-2-(4-formylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian als ein Gummi entstand.

Das magnetische Kernresonanzspektrum (NMR) war folgendermaßen: 0,9–3,0, 27 H, m; 9,5, 1 H, m.

Massenspektrum ($M + 1$) 301.

ii) Eine Lösung von trockenem Kohlenstofftetrabromid (653 mg) in trockenem Dichlormethan (20 ml) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Triphenylphosphin (1,03 g) in Dichlormethan (10 ml) hinzugegeben. Nach 10 Minuten bei 25°C wurde eine Lösung von 5-t-Butyl-2-(4-formylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian (590 mg) zugesetzt.

Nach Rühren über Nacht wurde die gelbe Lösung nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt, und es entstand ein gelber Rückstand, der mechanisch mit Hexan (200 ml) gerührt wurde. Nach einer Stunde wurde das Gemisch filtriert, und das Hexanfiltrat wurde eingedampft, so daß Rohprodukt entstand. Reines 5-t-Butyl-2-(4-(2,2-dibromethenyl)cyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian wurde durch Säulenchromatografie auf Silicagel und Elution mit 5% Ether in Hexan gewonnen.

Das magnetische Kernresonanzspektrum (NMR) war folgendermaßen: 0,9–2,8, 27 H, m; 6,05, 1 H, d, $J = 9$ Hz.

Massenspektrum ($M + 1$) 457.

iii) n-Butyllithium (0,96 ml einer 1,6 M Lösung in Hexan) wurde einer Lösung von 5-t-Butyl-2-(4-(2,2-dibromethenyl)cyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian (250 mg) in trockenem Tetrahydrofuran (5 ml) bei –70°C unter Stickstoff zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt, und man ließ es über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 25°C erwärmen. Ether wurde zugesetzt. Nach Waschen mit Salzlösung wurde die organische Schicht getrocknet, und das Lösungsmittel wurde verdampft, so daß das Rohprodukt entstand. 5-t-Butyl-2-(4-ethynylcyclohexyl)-2-methyl-1,3-dithian wurde durch Säulenchromatografie auf Silicagel und Elution mit 5% Ether in Hexan gereinigt.

Beispiel 11

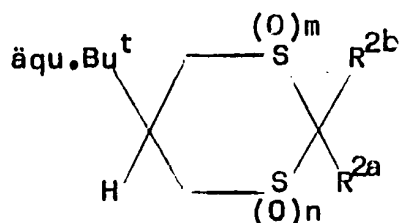
Gemisch aus 5-t-Butyl-2-(4-prop-1-ynyl)cyclohexyl-1,3-dithian und 5-t-Butyl-2-methyl-2-(4-prop-1-ynyl)cyclohexyl-1,3-dithian

n-Butyllithium (0,94 ml einer 1,6 M Lösung in Hexan) wurde bei 0°C unter Stickstoff einer Lösung von 5-t-Butyl-2-(4-ethynylcyclohexyl)-1,3-dithian (105 mg) in trockenem Tetrahydrofuran (10 ml) zugesetzt.

Nach 10minütigem Rühren wurde Mäthylidid (117 µl) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang gerührt. Wasser wurde hinzugegeben, und die organische Schicht wurde mit Salzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt, wodurch das Rohprodukt entstand. Chromatografie auf Silica und Elution mit 10% Ether/Hexan ergab ein Gemisch aus 5-t-Butyl-2-(4-prop-1-ynyl)-cyclohexyl-1,3-dithian und 5-t-Butyl-2-methyl-2-(4-prop-1-ynyl)cyclohexyl-1,3-dithian.

Tabelle 1C

Strukturen und Herstellungsmethoden für Verbindungen aus Dithianvorstufen



Verbindung Nr.	$R^{2a,b}$	m	n	Isomerverhältnis (i):(ii)	Synthesemethode Beispiel
8	äqu. 4-Ethynylphenyl; ax. Me	0	0		Beispiel 3
24	ax. 4-Bromphenyl; äqu. H	0	0		Beispiel 6
45	äqu. 2-Fluoro-4-(trimethylsilylethynyl) phenyl; ax. H	0	0		Beispiel 2
46	äqu. 2-Fluoro-4-ethynylphenyl; ax. H	0	0		Beispiel 3
48	äqu. 3-Fluoro-4-ethynylphenyl; ax. H	0	0		Beispiel 3
54	äqu. 4-(2-Methoxycarbonylethynyl) phenyl; ax. H	0	0		Beispiel 1
62	ax. 4-Ethynylphenyl; äqu. Me	0	0		Beispiel 3
64	äqu. 4-Methylthiophenyl; ax. H	0	0		Beispiel 8
77	ax. Prop-1-ynyl; äqu. Me	0	0		Beispiel 5
78	ax. Trimethylsilylethynyl; äqu. Me	0	0		Beispiel 5
80	ax. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; äqu. H	0	0		Beispiel 6
81	ax. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; äqu. Me	0	0		Beispiel 5
120	äqu. 4-Ethynylphenyl; ax. H	1	0		Beispiel 4
121	i) äqu. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; ax. H ii) ax. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; äqu. H	1	0	1:9	Beispiel 7

Verbindung Nr.	R ^{2a,b}	m	n	Isomerverhältnis (I):(II)	Synthesemethode Beispiel
122	äqu. 4-Bromphenyl; ax. H	1	0		Beispiel 4
123	äqu. 4-Bromphenyl; ax. Me	1	0		Beispiel 4
124	äqu. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; ax. H	2	1		Beispiel 7
125	i) äqu. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; ax. H ii) ax. 3,3-Dimethylbut-1-ynyl; äqu. H	2	2	1:1	Beispiel 7
126	ax. Ethynyl; äqu. Me	0	0		Beispiel 3
127	4-Hydroxymethylcyclohexyl; Me	0	0	4 Isomere	Beispiel 9
139	4-Ethynylcyclohexyl; Me	0	0	2 Isomere	Beispiel 10
140	i) ax. 4-(Prop-1-ynyl)-cyclohexyl; äqu. Me ii) ax. 4-(Prop-1-ynyl)-cyclohexyl; äqu. H	0	0		Beispiel 11
142	äqu. 4-(Prop-1-ynyl)-phenyl; ax. H	0	0		Beispiel 2

Biologische Wirksamkeit

Die folgenden Beispiele veranschaulichen in nichteinschränkender Weise die pestizide Wirksamkeit der Verbindung von Formel (I).

Spritztests

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde durch Lösen der Verbindungen in Aceton (5%) und anschließendes Verdünnen in Wasser: „Symperonic“ (94,5%:0,5%) zur Gewinnung einer wäßrigen Emulsion getestet. Die Lösung wurde dann zur Behandlung der folgenden Insekten eingesetzt.

Musca domestica:

20 weibliche *Musca* waren in einem Pappzylinder, dessen beide Enden mit Gaze abgedeckt waren, enthalten. Die die Verbindung enthaltende Lösung wurde auf die so eingeschlossenen Insekten gespritzt, und nach 48 Stunden bei 25°C wurde die Mortalität ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm (Teile pro Million):

6, 10, 27, 31, 33, 34, 35, 42, 47, 53, 62, 68, 69, 73, 74, 76, 86, 89, 108, 109, 110, 114, 115, 117, 118, 119, 121.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 200 ppm:

1, 3, 4, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 35, 36, 37, 40, 41, 46, 48, 51, 56, 57, 65, 66, 83, 88, 102, 103, 120, 122.

Sitophilus granarius und Tribolium castaneum

20 erwachsene *Sitophilus* und *Tribolium* wurden in 10g Weizen gesetzt, der vorher mit 2 ml der die Verbindung enthaltenden Lösung behandelt worden war. Die Mortalität wurde nach 6 Tagen bei 25°C ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam gegen *Sitophilus granarius* bei < 1000 ppm:

1, 9, 10, 13, 14, 15, 20, 23, 28, 30, 41, 47, 52, 53, 57, 62, 67, 75, 76, 86, 89, 106, 109, 110, 117, 118, 119, 121, 122.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam gegen *Sitophilus granarius* bei < 200 ppm:

4, 8, 17, 18, 19, 24, 46, 48, 54, 60, 73, 74, 78, 82, 83, 88, 108, 120, 126.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam gegen *Tribolium castaneum* bei < 1000 ppm:

4, 8, 18, 47, 48, 49, 62, 69, 76, 84, 114, 115, 117, 118, 119.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam gegen *Tribolium castaneum* bei < 200 ppm:

17, 46, 73, 74, 75, 78, 82, 83, 88, 102, 103, 108, 109, 110, 126.

Myzus persicae:

10 erwachsene *Myzus* wurden auf ein Chinakohlblatt gelegt. 24 Stunden später wurde das Blatt mit der die Verbindung enthaltenden Lösung besprüht. Die Mortalität wurde nach 2 Tagen bei 25°C ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

20, 26, 44, 53, 59, 60, 62, 63, 65, 66, 114.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 200 ppm:

4, 8, 17, 23, 24, 52, 106.

Plutella xylostella:

7 *Plutella*-Larven wurden mit der die Verbindung enthaltenden Lösung besprüht und auf ein Chinakohlblatt gebracht, welches man in gleicher Weise besprüht und trocknen lassen hatte.

Im anderen Falle wurden 8 bis 10 *Plutella*-Larven auf Blattflächen gesetzt und mit der die Verbindung enthaltenden Lösung besprüht. Die Mortalität wurde nach 2 Tagen bei 25°C ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

4, 13, 35, 37, 39, 41, 47, 53, 54, 57, 70, 71, 76, 78, 86, 88, 107, 109, 110, 118, 120.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 200 ppm:

17, 19, 46, 48, 52, 69, 73, 74, 77, 83, 102, 103, 108, 126.

Tetranychus Urticae

Blattflächen mit einer Mischpopulation von *Tetranychus urticae* wurden mit der die Verbindung enthaltenden Lösung besprüht. Die Mortalität wurde nach 2 Tagen bei 25°C ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

3, 4, 10, 17, 29, 35, 41, 59, 70, 73, 74, 77, 82, 102, 103, 107, 112, 126.

Zusatzspritztests

Die Wirksamkeit der Verbindungen wurde weiter untersucht. Die Verbindungen wurden in Aceton (75%) gelöst, und Wasser (25%) wurde zugesetzt. Die Lösung wurde dann verwendet, um die folgenden Insekten zu besprühen:

Aphis fabae

Eine Mischpopulation von *Aphis fabae* wurde auf Nasturtiumblatt getestet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

17, 19, 21, 22, 26, 30, 35, 36, 40, 41, 44, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 76, 122.

Macrosteles fascifrons

Erwachsene *Macrosteles fascifrons* wurden auf Weizensämlingen getestet. Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

17, 19, 21, 22, 44, 47, 62, 66, 76.

Diabrotica undecimpunctata

Diabrotica undecimpunctata der dritten Erscheinungsform wurden auf Filterpapier getestet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1000 ppm:

17, 19, 22, 30, 47, 54, 60, 122.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen nicht betäubte weibliche *Musca domestica* (WRL-Stamm) wurde durch topisches Aufbringen einer Lösung der Testverbindung in Butanon auf das Testinsekt demonstriert.

Die Mortalität wurde nach 48 Stunden ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1 µg:

1, 3, 4, 6, 8, 9, 13, 14, 15, 17, 26, 28, 29, 36.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen nicht betäubte weibliche *Musca domestica* (WRL-Stamm) wurde durch topisches Aufbringen einer Lösung der Testverbindung mit Piperonylbutoxid in Butanon auf das Testinsekt demonstriert.

Die Mortalität wurde nach 48 Stunden ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 1 µg:

17, 19, 20, 23, 24, 28, 29, 30, 36, 37, 46, 48, 56, 65, 66, 83.

Topische Anwendung

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen betäubte männliche *Periplaneta americana* wurde durch topisches Aufbringen einer Lösung der Testverbindung in Butanon auf das Testinsekt demonstriert. Die Mortalität wurde nach 6 Tagen ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 50 µg:

1, 4, 8, 10, 15, 17, 19, 44, 45, 53, 60.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen betäubte männliche *Blattella germanica* wurde durch topisches Aufbringen einer Lösung der Testverbindung in Butanon auf das Testinsekt demonstriert.

Die Mortalität wurde nach 6 Tagen ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren wirksam bei < 5 µg:

4, 6, 8, 17, 46, 48, 59, 60, 74, 82, 83, 88, 102, 103, 108, 109, 110, 115, 120, 121.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen *Meloidogyne* im zweiten Entwicklungsstadium wurde demonstriert, indem 20 Nematoden in eine Testlösung der Verbindung in Aceton mit 100ppm Benetzungsmittel Triton X 100 (Lieferant: BDH) gelegt wurden. Die Verringerung der wellenförmigen Bewegungen pro Minute wurde nach einem Tag ausgewertet.

Die folgenden Verbindungen waren zwischen 41 und 61 % bei 100, 10 und 1 ppm wirksam: 17, 141.

Formulierungen

1. Emulgierbares Konzentrat

Verbindung von Formel (I)	10,00
Ethylan KEO	20,00
Xylen	67,50
Butyliertes Hydroxyanisol	2,50
	<u>100,00</u>

2. Oberflächenaktives Pulver

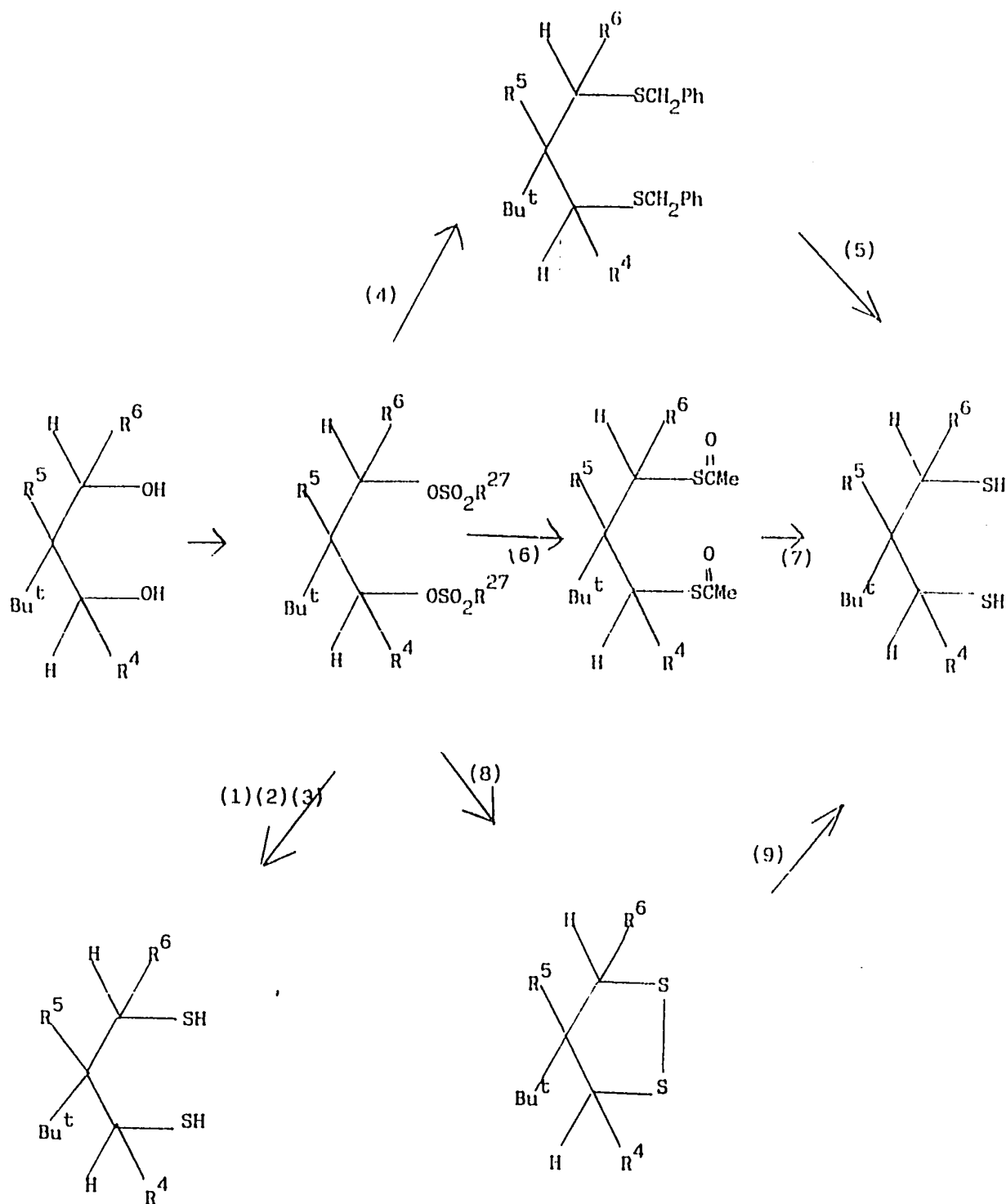
Verbindung von Formel (I)	25,00
Attapuigut	69,50
Natriumisopropylbenzensulfonat	0,50
Natriumsalz von kondensierter Naphthalensulfonsäure	2,50
Butyliertes Hydroxytoluen	2,50
	<u>100,00</u>

3. Stäubemittel

Verbindung von Formel (I)	0,50
Butyliertes Hydroxyanisol	0,10
Talcum	99,40
	<u>100,00</u>

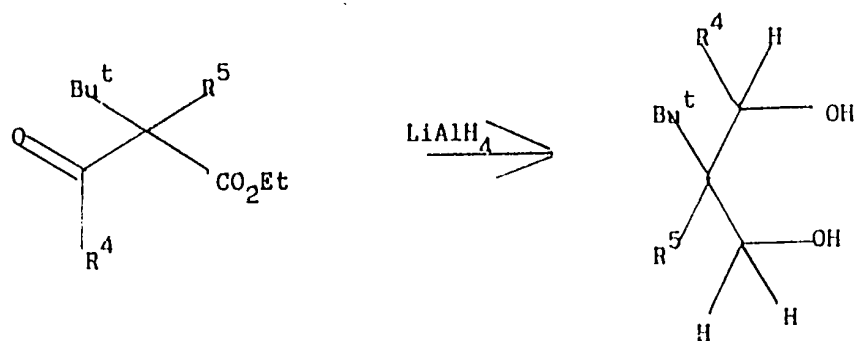
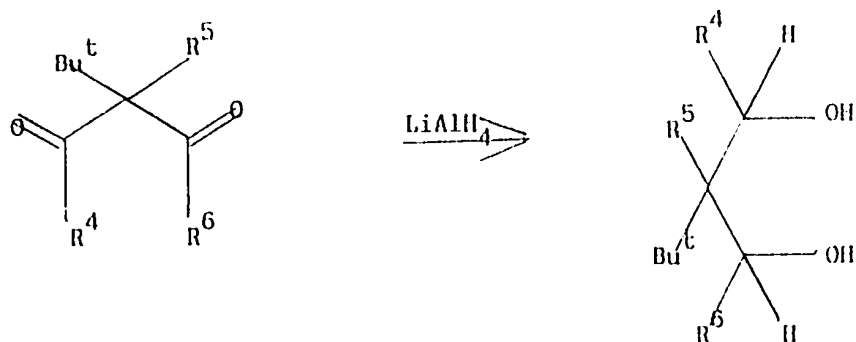
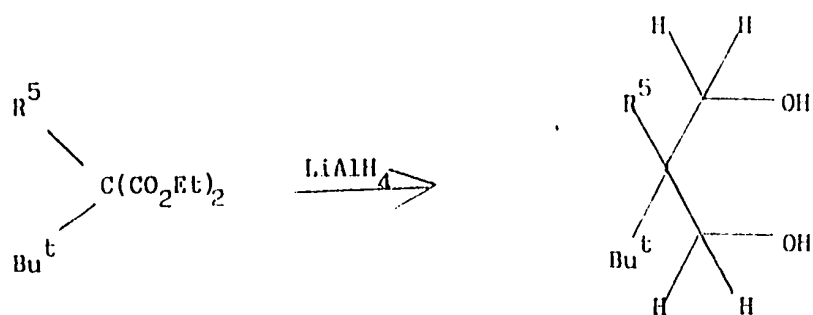
4. Köder	
Verbindung von Formel (I)	40,25
Puderzucker	59,65
Butyliertes Hydroxytoluen	0,10
	<u>100,00</u>
5. Lack	
Verbindung von Formel (I)	2,50
Harz	5,00
Butyliertes Hydroxyanisol	0,50
Hocharomatischer White Sprit	92,00
	<u>100,00</u>
6. Aerosol	
Verbindung von Formel (I)	0,30
Butyliertes Hydroxyanisol	0,10
1, 1, 1-Trichlorethan	4,00
Geruchloses Kerosen	15,60
Arcton 11/12, Mischung 50:50	80,00
	<u>100,00</u>
7. Spritzmittel	
Verbindung von Formel (I)	0,10
Butyliertes Hydroxyanisol	0,10
Xylen	10,00
Geruchloses Kerosen	89,80
	<u>100,00</u>
8. Potenziertes Spritzmittel	
Verbindung von Formel (I)	0,10
Piperonylbutoxid	0,50
Butyliertes Hydroxyanisol	0,10
Xylen	10,10
Geruchloses Kerosen	89,20
	<u>100,00</u>

Anhang 1

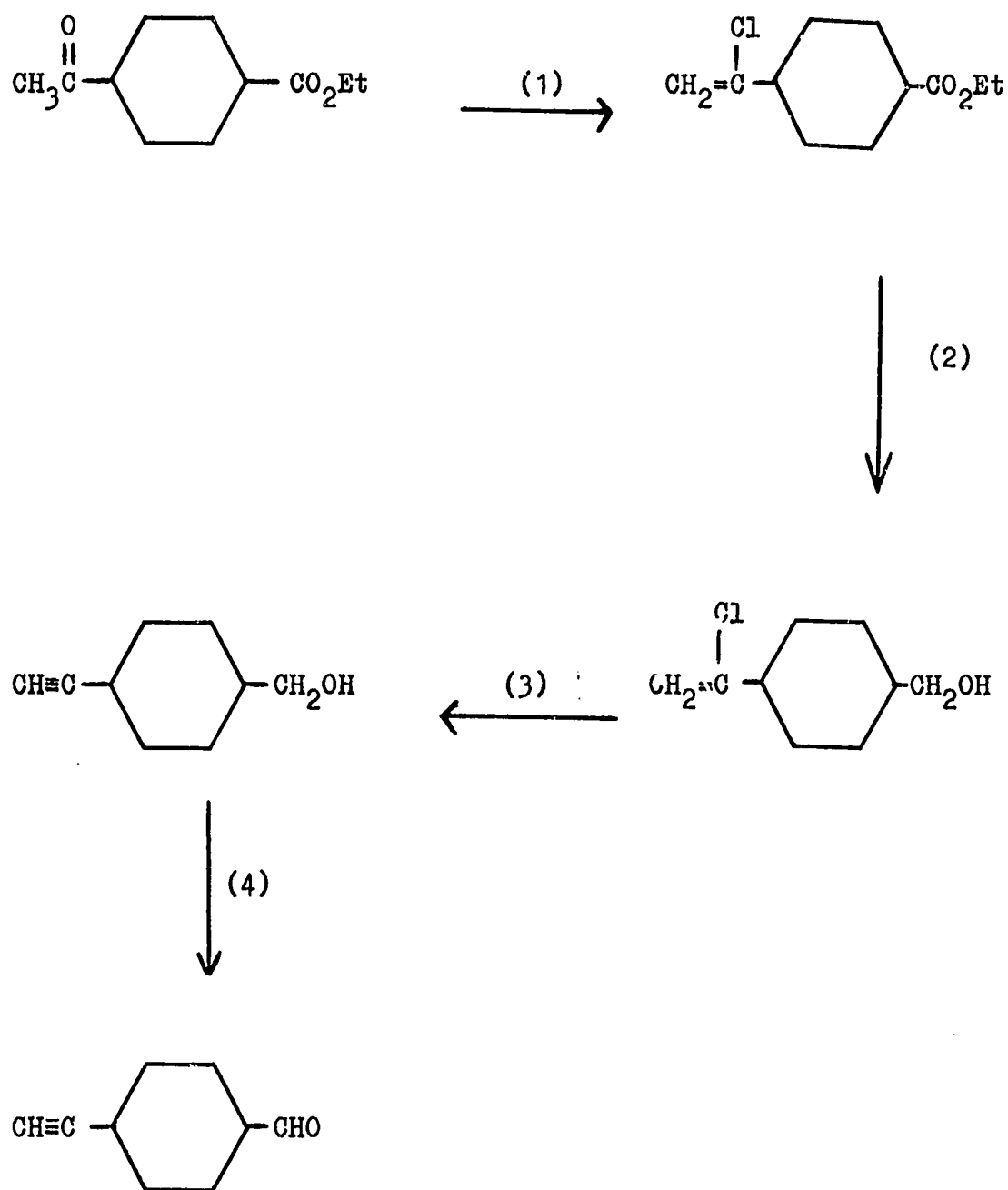


- (1) Na_2CS_3, H_2O (2) HCl (3) $LiAlH_4, Et_2O$ (4) $NaSCH_2Ph, DMF$
 (5) $Na, liq. NH_3$ (6) $KSC(O)Me, EtOH$ (7) $H_2NCH_2CH_2NH_2, EtOH$ (8) $Na_2S/S, DMF$
 (9) $LiAlH_4, Et_2O$

Anhang 2



Anhang 3



- (1) PCl_5 , Pyridin (2) LiAlH_4 , Et_2O (3) $n\text{-BuLi}$, Thf
 (4) Oxalylchlorid, CH_2Cl_2 , DMSO, NEt_3

Tabelle 2

Magnetische Kernresonanzspektren: ^1H ausgeführt in CDCl_3 und ausgedrückt als ppm unterhalb von TMS, (Protone:zahl, Multiplizität, J, Hz, Zuordnung).

1. 0.99(9H,s,-CMe₃), 1.73(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.86(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.99(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.08(1H,s,2-H_{ax}), 7.38(2H,t,J 7 Hz,ArH), 7.49(2H,d,J 7 Hz, ArH)
2. 0.97(9H,s,-CMe₃), 1.74(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.83(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.98(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.30(2H,t,J 7 Hz,ArH), 7.41(2H,d,J 7 Hz)
3. 0.93(9H,s,-CMe₃), 1.76(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.84(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.95(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.08(1H,s,2-H_{ax}), 7.14(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.68(2H,d,J 7 Hz,ArH)
4. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.78(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.84(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.98(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.07(1H,s,-C≡CH), 5.10(1H,s,2-H_{ax}), 7.45(4H,m,ArH).
5. i) 1.00(9H,s,-CMe₃), 1.78(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.22(3H,s,2-Me_{ax}), 2.82(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.04(2H,d,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 7.48(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.68(2H,d,J 7 Hz,ArH)
ii) 0.82(9H,s,-CMe₃), 1.67(3H,s,2-Me_{eq}), 1.74(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.39(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.69(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 7.50(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.48(2H,d,J 7 Hz,ArH).
6. 0.23(9H,s,-SiMe₃), 0.96(9H,s,-CMe₃), 1.77(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.83(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.98(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.10(1H,s,2-H_{ax}), 7.40(4H,m,ArH)
7. 0.84(1H,t,J 7 Hz,CH₂Me), 0.97(9H,s,-CMe₃), 1.70(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.41(2H,q,J 7 Hz,-CH₂Me), 2.78(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 2.90(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 7.45(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.55(2H,d,J 7 Hz,ArH)
8. 0.99(9H,s,-CMe₃), 1.78(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.22(3H,s,2-Me_{ax}), 2.81(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.01(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 3.09(1H,s,C≡CH), 7.50(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.79(2H,d,J 7 Hz,ArH)
9. i) 0.94(9H,s,-CMe₃), 1.79(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.82(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.94(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.04(1H,s,2-H_{ax}), 7.27(1H,dd,J 7 and 1.5 Hz,ArH), 7.40(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.58(1H,d,J 1.5 Hz,ArH)
ii) 0.86(9H,s,-CMe₃), 1.79(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.55(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.70(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 4.77(1H,s,2-H_{eq}), 7.34(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.61(1H,dd,J 7 and 1.5 Hz, ArH), 7.59(1H,d,J 1.5 Hz,ArH).
10. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.76(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.83(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 3.00(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 5.15(1H,s,2-H_{ax}), 7.55(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.65(2H,d,J 7 Hz,ArH)
11. i) 1.00(9H,s,-CMe₃), 3.74(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.22(3H,s,2-Me_{ax}), 2.87(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.04(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 7.69(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.92(2H,d,J 7 Hz,ArH)
ii) 0.83(9H,s,-CMe₃), 1.69(3H,s,2-Me_{eq}), 1.74(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.34(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.70(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 7.69(2H,d,J 7 Hz,ArH), 8.04(2H,d,J 7 Hz,ArH)
12. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.05(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 7.43(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.65(1H,dd,J 7 and 1.5 Hz,ArH), 7.90(1H,d,J 1.5 Hz,ArH)
13. 0.82(9H,s,-CMe₃), 1.66(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.4(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 7.42(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.83(1H,dd,J 7 and 1.5 Hz,ArH), 8.1(1H,d,J 1.5 Hz,ArH)
14. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.78(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.20(3H,s,2-Me_{ax}), 2.83(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 3.02(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 7.45(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.65(2H,d,J 7 Hz,ArH)
15. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.80(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.85(2H,dd,J 14 and 11.5, 4 and 6-H_{ax}), 3.00(2H,dd,J 14 and 2.5, 4 and 6-H_{eq}), 5.20(1H,s,2-H_{ax}), 7.45(1H,t,J 7 Hz,ArH), 7.56(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.65(1H,d,J 7 Hz,ArH), 7.72(1H,s,ArH)
16. 0.97(9H,s,-CMe₃), 1.40(1H,m,5-H_{ax}), 1.70(3H,d,J 7 Hz,4-Me_{ax}), 2.67(1H,dd,J 10.5 and 4.5 Hz,6-H_{eq}), 2.95(1H,dq,J 7 and 2.7 Hz,4-H_{eq}), 3.25(1H,dd,J 14 and 10.5 Hz,6-H_{ax}), 5.70(1H,s,2-H_{ax}), 7.45(2H,d,J 7 Hz,ArH), 7.48(2H,d,J 7 Hz,ArH).
17. 0.99(9H,s,-CHCMe₃), 1.2(9H,s,CCMe₃), 1.70(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.7(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.85(2H,dd,J 14 and 11.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 4.80(1H,s,2-H_{ax}).
18. 0.20(9H,s,SiMe₃), 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.70(1H,tt,J 10 and 3.5 Hz,5-H_{ax}), 2.70(2H,dd,J 10 and 14 Hz, 4 and 6-H_{ax}), 2.90(2H,dd,J 3.5 and 14 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 4.85(1H,s,2-H_{ax}).
19. 0.95(9H,s,CHMe₃), 1.25(9H,s,CCMe₃), 1.80(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.05(3H,s,2-Me_{ax}), 2.80(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{eq}), 2.90(2H,dd,J 11.5 and 2.5 Hz, 4 and 6-H_{ax}).
20. i) 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.4(1H,d,Ar-H), 7.6(1H,d,Ar-H), 7.4(1H,s,Ar-H).
ii) 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.4(1H,d,Ar-H), 7.6(1H,dd,Ar-H), 8.1(1H,d,Ar-H).
21. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(3H,s,2-Me_{ax}), 2.9(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.1(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.5(2H,m,Ar-H), 8.1(2H,m,Ar-H).
22. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.5(2H,m,Ar-H), 8.3(2H,m,Ar-H).

23. 0.8(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.4(2H,d,Ar-H), 7.9(2H,d,Ar-H).
24. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.5-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.8(1H,s,2-H_{eq}), 7.4(2H,d,Ar-H), 7.7(2H,d,Ar-H).
25. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.3(1H,s,Ar-H), 7.9(2H,s,Ar-H).
26. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.3(2H,m,Ar-H), 7.7(1H,d,Ar-H).
27. i) 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 1.9(3H,s,2-Me_{ax}), 2.5(2H,dd,4/6-H_{eq}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.2(2H,m,Ar-H), 7.5(1H,d,Ar-H).
ii) 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 1.8(3H,s,2-Me_{eq}), 2.5(2H,dd,4/6-H_{eq}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.2(2H,m,Ar-H), 7.5(1H,d,Ar-H).
28. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.7(2H,d,Ar-H), 8.2(2H,d,Ar-H).
29. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.5(2H,d,Ar-H), 7.9(2H,d,Ar-H).
30. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.4(1H,s,2-H_{ax}), 7.2(2H,m,Ar-H), 7.5(1H,t,Ar-H).
31. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.2(1H,s,2-H_{ax}), 7.6(4H,s,Ar-H).
32. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.2(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.8(1H,s,Ar-H), 8.5(2H,s,Ar-H).
33. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.4(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.8(1H,s,Ar-H), 8.3(2H,s,Ar-H).
34. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.2(1H,s,2-H_{ax}), 7.8(1H,s,Ar-H), 8.0(2H,s,Ar-H).
35. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.6(1H,d,Ar-H), 8.0(1H,d,Ar-H), 8.3(1H,d,Ar-H).
36. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 7.6(1H,d,Ar-H), 8.0(1H,d,Ar-H), 8.3(1H,d,Ar-H).
37. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.6(1H,d,Ar-H), 7.8(1H,d,Ar-H), 8.1(1H,s,Ar-H).
38. i) 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 4.5(2H,s,CH₂O), 7.5(2H,d,Ar-H), 7.7(2H,d,Ar-H).
ii) 0.8(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 4.5(2H,s,CH₂O), 7.5(2H,d,Ar-H), 8.0(2H,d,Ar-H).
39. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.0(2H,dd,4/6-H_{ax}), 4.5(2H,s,CH₂O), 7.5(2H,d,Ar-H), 7.7(2H,d,Ar-H).
40. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.7-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.5(1H,s,2-H_{ax}), 7.2(1H,m,Ar-H), 7.4(1H,s,Ar-H), 7.6(1H,d,Ar-H).
41. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.7-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.2(1H,dd,Ar-H), 7.6(2H,dd,Ar-H).
42. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,5-H_{ax}), 2.82(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.98(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.04(1H,s,2-H_{ax}), 7.3(3H,m,Ar-H).
43. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,5-H_{ax}), 2.84(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.97(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.8(3H,s,OMe), 5.11(1H,s,2-H_{ax}), 6.87(2H,m,Ar-H), 7.41(2H,m,Ar-H).
44. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.85(1H,tt,5-H_{ax}), 2.89(2H,dd,4/6-H_{ax}), 3.02(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.5(1H,m,2-H_{ax}).
45. 0.27(9H,s,-SiMe₃), 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.76(1H,tt,5-H_{ax}), 2.88(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.99(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.48(1H,s,2-H_{ax}), 7.2(2H,m,Ar-H), 7.56(1H,m,Ar-H).
46. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.45(1H,s,≡C-H), 1.78(1H,tt,5-H_{ax}), 2.89(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.99(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.48(1H,s,2-H_{ax}), 7.23(2H,m,Ar-H), 7.59(1H,m,Ar-H).
47. 0.9 and 0.99(9H,s,-CMe₃), 1.74 and 1.86(1H,tt,5-H), 2.5-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 7.89(2H,s,Ar-H).
48. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.45(1H,m,≡C-H), 1.79(1H,tt,5-H_{ax}), 2.88(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.99(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.04(1H,s,2-H_{ax}), 7.16(3H,m,Ar-H).
49. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,m,5-H_{ax}), 2.4(3H,m,2-Me), 2.9(4H,m,4/6-CH₂).
50. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.0(3H,s,2-Me), 2.8(4H,m,4/6-CH₂).
51. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.5(1H,s,2-H_{ax}), 7.3(1H,d,Ar-H), 7.4(1H,d,Ar-H), 7.7(1H,t,Ar-H).
52. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.5(2H,d,CH₂O), 5.2(1H,s,-OH), 7.4(4H,s,Ar-H).
53. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.2(3H,s,COMe), 2.3-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.8(2H,s,CH₂O), 5.2(1H,s,2-H_{ax}), 7.5(4H,s,Ar-H).
54. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.8(3H,s,OMe), 5.2(1H,s,2-H_{ax}), 7.4-7.6(4H,dd,Ar-H).
55. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.5(1H,s,2-H_{ax}), 7.0(1H,dd,Ar-H), 7.1(1H,dd,Ar-H), 7.7(1H,dd,Ar-H).
56. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.4(3H,s,2-Me_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 7.8(2H,s,Ar-H).
57. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(3H,s,2-Me_{eq}), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 8.0(2H,s,Ar-H).

58. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,tt,5-H_{ax}), 2.5-3.1(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.4(1H,s,2-H_{ax}), 7.8-8.2(3H,m,Ar-H).
59. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.4(3H,s,OMe), 3.6(2H,m,CH₂O), 3.7(2H,m,OCH₂), 4.4(2H,s,≡C-CH₂O), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.4(4H,s,Ar-H).
60. 0.98(9H,s,-CMe₃), 1.80(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8-3.0(4H,m,4/6-H), 3.45(3H,s,OMe), 4.30(2H,s,CH₂O), 5.12(1H,s,2-H_{ax}), 7.40(4H,s,Ar-H).
61. i) 0.25(9H,s,SiMe₃), 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,m,5-H_{ax}), 2.20(3H,s,2-Me_{ax}), 2.75-3.10(4H,m,4/6-H), 7.45(2H,d,Ar-H), 7.75(2H,d,Ar-H).
ii) 0.26(9H,s,SiMe₃), 0.80(9H,s,-CMe₃), 1.67(3H,s,2-Me_{ax}), 1.70(1H,tt,5-H_{ax}), 2.35(2H,dd,4/6-H), 2.67(2H,dd,4/6-H), 7.50(2H,dd,Ar-H), 7.95(2H,dd,Ar-H).
62. 0.80(9H,s,-CMe₃), 1.68(3H,s,2-Me_{ax}), 1.70(1H,tt,5-H_{ax}), 2.40(2H,dd,4/6-H), 2.65(2H,dd,4/6-H), 3.10(1H,s,≡C-H), 7.50(2H,d,Ar-H), 7.92(2H,d,Ar-H).
63. 0.26(9H,s,SiMe₃), 0.80(9H,s,-CMe₃), 1.67(3H,s,2-Me_{ax}), 1.70(1H,tt,5-H_{ax}), 2.35(2H,dd,4/6-H), 2.67(2H,dd,4/6-H), 7.50(2H,dd,Ar-H), 7.95(2H,dd,Ar-H).
64. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,5-H_{ax}), 2.50(3H,s,-SMe), 2.75-3.0(4H,m,4/6-H), 5.08(1H,s,2-H_{ax}), 7.20(2H,d,Ar-H), 7.50(2H,dd,Ar-H).
65. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.3(3H,s,5-Me_{ax}), 2.6(2H,d,4/6-H_{ax}), 3.2(2H,d,4/6-H_{eq}), 5.0(1H,s,2-H_{ax}), 7.4-7.6(4H,m,Ar-H).
66. 0.8(9H,s,-CMe₃), 1.3(3H,s,5-Me_{ax}), 2.3(2H,d,4/6-H_{eq}), 3.1(2H,d,4/6-H_{ax}), 5.0(1H,s,2-H_{eq}), 7.4-7.6(4H,q,Ar-H).
67. 0.8(9H,s,-CMe₃), 1.3(3H,s,5-Me_{ax}), 1.7(3H,s,2-Me_{eq}), 2.3(2H,d,4/6-H_{eq}), 2.8(2H,d,4/6-H_{ax}), 7.5-8.0(4H,dd,Ar-H).
68. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.3(3H,s,5-Me_{ax}), 2.15(3H,s,2-Me_{ax}), 2.4(2H,d,4/6-H_{eq}), 3.35(2H,d,4/6-H_{ax}), 7.5-7.7(4H,dd,Ar-H).
69. 0.9(12H,m,-CMe₃ and -Me), 1.4-1.6(2H,m,-CH₂), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.2-3(2H,m), 2.7-9(4H,m,4/6-H_{eq} + ax), 4.3 and 4.8(1H,s,2-H).
70. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,5-H_{ax}), 1.95(3H,d,2-Me_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.15(2H,dd,4/6-H_{ax}), 4.3(1H,d,2-H_{eq}).
71. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 1.85(3H,d,2-Me_{eq}), 2.75(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.8(1H,d,2-H_{ax}).
72. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.0(3H,t,Me), 1.5(2H,m,-CH₂), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,dt,2-Me_{ax}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.2(2H,dd,4/6-H_{ax}), 4.4(1H,s,2-H_{eq}).
73. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.0(1H,t,≡C-H), 2.3(4H,m,CH₂ × 2), 2.6(2H,dd,4/6-H_{eq}), 2.8(2H,dd,4/6-H_{ax}), 4.1(1H,d,2-H_{eq}), 5.9(2H,m,-CH=CH-).
74. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.0(1H,t,≡C-H), 2.3(4H,m,CH₂ × 2), 2.75(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.6(1H,d,2-H_{ax}), 5.7(1H,dd,≡C-H), 5.95(1H,dt,≡C-H).
75. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.7(5H,m,5-H_{ax} and 2 × CH₂), 1.9(1H,s,≡CH), 2.3(2H,m,CH₂), 2.7(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.5 and 4.1(1H,m,2-H).
76. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(7H,m,5-H_{ax} and 3 × CH₂), 1.9(1H,m,≡CH), 2.2(2H,m,CH₂), 2.7(4H,m,4/6-CH₂), 4.0(1H,m,2-H_{ax}).
77. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 1.75(3H,s,2-Me), 1.95(3H,s,≡C-Me), 2.8(2H,dd,J 14.5 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 3.1(2H,dd,J 14.5 and 11.5 Hz, 4/6-H_{ax}).
78. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.75(3H,s,2-Me), 2.85(2H,dd,J 14.5 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 3.1(2H,dd,J 14.5 and 11.5 Hz, 4/6-H_{ax}).
79. 0.9 and 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.1 and 1.25(3H,t,-Me), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.3(2H,m,≡C-CH₂), 2.6-3.4(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.4 and 4.8(1H,t,2-H).
80. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.3(9H,s,≡C-CMe₃), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.8(2H,m,4/6-H_{eq}), 3.2(2H,m,4/6-H_{ax}), 4.3(1H,s,2-H_{eq}).
81. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.25(9H,s,C≡C-Me₃), 1.6(1H,m,5-H_{ax}), 1.7(3H,s,2-Me), 2.8(2H,dd,J 14.5 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 3.1(2H,dd,J 14.5 and 11.5 Hz, 4/6-H_{ax}).
82. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 2.8(2H,m,4/6-H_{ax}), 2.95(2H,m,4/6-H_{eq}), 4.75(1H,m,2-H_{ax}), 6.4(2H,m,-CH≡CH-).
83. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,J 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.2(2H,m,2-CH₂), 2.7(2H,dd,J 14.5 and 11 Hz, 4/6-H_{ax}), 2.9(4H,m,4/6-H_{eq} and CH₂CCl₃), 4.1(1H,t,J 6.5 Hz, 2-H_{ax}).
84. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,J 11.0 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.8(2H,dd,J 14.5 and 11 Hz, 4/6-H_{ax}), 3.05(2H,dd,J 14.5 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 4.9(1H,s,2-H_{ax}), 7.2(1H,s,≡CH-).
85. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,J 11 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 2.75(2H,dd,J 14 and 11 Hz, 4/6-H_{ax}), 2.95(2H,dd,J 14 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 4.9(1H,s,2-H_{ax}).
86. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.65(1H,tt,J 11 and 3 Hz, 5-H_{ax}), 1.85(3H,s,2-Me), 2.3(2H,m,-CH₂), 2.8(2H,dd,J 14 and 3 Hz, 4/6-H_{eq}), 2.5(2H,dd,J 14 and 11 Hz, 4/6-H_{ax}), 3.1(2H,m,CH₂CCl₃).
87. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.55(3H,s,2-Me), 2.8(6H,m,4/6-H_{ax} + eq, and CH₂COH-), 4.4(1H,d,J 8 Hz, CH-OH).

88. 0.92(9H,s,-CMe₃), 1.45(6H,s,-CMe₂), 1.70(1H,tt,5-H_{ax}), 2.65–2.90(4H,m,4/6-H), 3.35(3H,s,OMe) 4.80(1H,s,2-H_{ax}).
89. (i) 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.2–1.8(11H,m,5-H_{ax} + Cyclohexyl), 2.5–2.9(4H,m,4/6-H), 2.5–2.9 and 3.2(1H,dt,cyclohexyl-1H), 4.80(1H,d,2-H_{ax}).
(ii) 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.2–1.8(11H,m,5-H_{ax} + Cyclohexyl), 2.4–2.9(4H,m,4/6-H), 2.5–2.9 and 3.2(1H,m,Cyclohexyl-1H), 4.37(1H,d,2-H_{ax}).
90. 0.8(9H,s,-CMe₃), 0.8(3H,t,Me), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.0(2H,q,2-H_{eq}), 2.4(2H,dd,4/6-H_{eq}), 2.7(2H,dd,4/6-H_{ax}), 7.5–7.9(4H,dd,Ar-H).
91. 0.9(15H,m), 1.4(2H,m), 1.7(4H,m), 2.0–2.9(4H,m), 3.4 and 4.0(1H,m).
92. 0.9(12H,m), 1.3–1.7(9H,m), 1.5 and 1.8(3H,s), 2.0–3.0(4H,m).
93. 0.9(15H,m) 1.6(4H,m), 2.0–3.0(4H,m), 3.5 and 4.1(1H,m).
94. 0.9(15H,m), 1.3(1H,m), 1.4 and 1.7(3H,s), 1.6(5H,m), 2.0–2.9(4H,m).
95. 0.9(12H,m), 1.3–1.7(5H,m), 2.2(2H,m), 1.8(4H,m), 4.5(1H,s), 5.2(2H,m).
96. 0.9(12H,m), 1.2–1.8(13H,m), 2.0–2.9(4H,m), 3.4 and 4.0(1H,m).
97. 0.9(12H,m) 1.4(5H,m) 1.5(2H,m), 1.7(2H,m), 2.0–2.9(4H,m), 3.4 and 4.0(1H,m).
98. 0.9(9H,s), 1.4(1H,m), 1.4 and 1.8(3H,s), 1.6(6H,m), 1.9(2H,m), 2.0–2.9(4H,m), 2.2(2H,m), 5.1(1H,m).
99. 0.9(9H,s) 1.6(1H,m), 1.6, 1.65 and 1.7(9H,s), 2.1(4H,m), 2.8(4H,m), 4.8(1H,d), 5.1(2H,m).
100. 0.9(12H,m), 1.4(2H,m), 1.6(1H,m), 2.0(2H,m), 2.8(4H,m), 4.6(1H,d), 5.5 and 5.9(2H,m).
101. 0.9 and 1.0(9H,s), 1.6(1H,m), 1.8(3H,m), 2.9(4H,m), 4.7(1H,d), 5.5–6.2(4H,m).
102. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.3–2.2(10H,m), 1.65(1H,tt,J 11 and 2.5 Hz,5-H_{ax}), 2.04(1H,d,J 2 Hz≡CH), 2.65'2H,dd,J 13.8 and 11 Hz,4/6-H_{ax}), 2.91(2H,dt,J 13.8 and 7.5 Hz,4/6-H_{eq}), 3.98(1H,d,J 6 Hz,2-H_{ax}).
103. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.0–2.28(10H,m), 1.8(1H,tt,J 10 and 4 Hz,5-H_{ax}), 2.05(1H,d,J 2 Hz≡C-H), 2.6(2H,dd,J 14 and 4 Hz,4/6-H_{eq}), 2.8(2H,dd,J 14 and 10 Hz,4/6-H_{ax}), 3.25(1H,d,J 9.1 Hz,2-H_{eq}).
104. 0.92(9H,s,-CMe₃), 1.23(6H,m,cyclohexyl), 1.68(2H,m,5-H_{ax} + cyclohexyl-1-H), 1.8(4H,m,cyclohexyl-2-CH₂ × 2), 2.69(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.93(2H,dd,4/6-H_{eq}), 4.0(1H,d,2-H_{ax}).
105. 0.99(9H,s,-CMe₃), 1.75(1H,tt,5-H_{ax}), 2.81(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.99(2H,dd,4/6-H_{eq}), 5.16(1H,s,2-H_{ax}), 7.35(1H,d,Ar-H), 8.1(1H,dd,4/6-H_{ax}), 8.81(1H,d,Ar-H).
106. 0.99(9H,s,-CMe₃), 1.87(1H,d,5-H_{ax}), 2.57(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.72(2H,dd,4/6-H_{eq}), 4.84(1H,s,2-H_{eq}), 7.36(1H,d,Ar-H), 8.1(1H,dd,Ar-H), 8.82(1H,d,Ar-H).
107. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.25, 1.3, 1.35, 1.4(6H,s,2 × Me), 1.7(2H,m,5-H_{ax} and cyclopropyl H), 2.8(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.4 and 3.8(1H,m,2-H).
108. 0.9(9H,s,-CMe₃), 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.45 bis 1.8(4H,m,2 × CH₂), 2.57–2.95(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.95(1H,t,2-H_{ax}).
109. 0.9(9H,s,-CMe₃), 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.3–1.8(4H,m,2 × CH₂), 1.95–2.05(1H,m,5-H_{ax}), 2.7–3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.3 and 4.0(1H,t,2-H).
110. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.6–1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.6–2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.6–6.0(2H,m,2 × =CH).
111. 0.8 and 1.0(18H,s,-CMe₃ × 2), 1.6(3H,m,5-H_{ax} + CH₂eq), 2.1(2H,d,CH₂ax), 2.6–9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.65(1H,t,2-H_{eq}), 4.0(1H,t,2-H_{ax}).
112. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.1(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 1.85(2H,s,CH₂eq), 1.95(2H,s,CH₂ax), 2.3–3.0(4H,m,4/6-H_{ax} + eq).
113. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,tt,5-H_{ax}), 2.1(1H,t,≡C-H), 2.5–3.0(10H,m,SCH₂-CH₂ + 4/6-H_{ax} + eq), 3.7(1H,t,2-H_{eq}), 4.2(1H,t,2-H_{ax}).
114. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,tt,5-H_{ax}), 1.8(3H,d,=C-Me), 2.0(1H,t,≡C-H), 2.4(4H,m,CH₂ × 2), 2.6–9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 1.6(1H,s,2-H_{ax}), 5.8(1H,t,=C-H).
115. 0.9 and 0.95(18H,s,-CMe₃ × 2), 1.25(3H,s,Me), 1.4(2H,m,CH₂), 1.7(2H,m,CH₂), 2.45(2H,d,4/6-H_{ax}), 3.1(2H,d,4/6-H_{eq}), 3.7(1H,t,2-H_{ax}).
116. 0.88 and 0.95(15H,s,-CMe₃ + -CMe₂), 1.45–75(5H,m,5-H_{ax} + CH₂ × 2), 2.75(4H,m,4/6-H), 3.02 and 3.12(2H,s,CH₂O), 3.32 and 3.35(3H,s,OMe), 3.38 and 3.95(1H,t,2-H).
117. 0.25(4H,m,cyclopropyl), 0.92 and 1.04(3H,s,C-Me), 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.35–2.2(5H,m,5-H_{ax}, CH₂ × 2), 2.58–9(4H,m,4/6-H), 3.45 and 4.01(1H,t,2-H).
118. 0.8(3H,t,Me), 0.80, 0.82 and 0.9(15H,-CMe₃ + -CMe₂), 1.2(2H,q,CH₂), 1.35(2H,m,CH₂), 1.58–2.0(3H,m,5-H_{ax} + CH₂), 2.75(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.35 and 3.97(1H,t,2-H).
119. 0.78(3H,t,Me), 0.81(6H,s,-CMe₂), 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.35(2H,m,CH₂), 1.65(3H,m,5-H_{ax} + CH₂), 2.64(2H,dd,4/6-H_{ax}), 2.85(2H,dd,4/6-H_{eq}), 3.95(1H,t,2-H).

120. 1.0(9H,s,-CMe₃), 2.2(1H,t,5-H_{ax}), 2.75(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 3.1(1H,s,≡C-H), 4.5(1H,s,2-H_{ax}), 7.45(4H,m,Ar-H).
121. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.1(9H,s,-CMe₃), 2.1(1H,m,5-H_{ax}), 2.5(4H,m,4/6-H), 4.2 and 4.6(1H,s,2-H).
122. 1.0(9H,s,-CMe₃), 2.1(1H,t,5-H_{ax}), 2.7(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.4(1H,s,2-H_{ax}), 7.3(4H,m,Ar-H).
123. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,m,5-H_{ax}), 2.0(3H,s,2-Me), 2.6(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 7.5(4H,s,Ar-H).
124. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.3(9H,s,-CMe₃), 2.1(1H,m,5-H_{ax}), 3.2(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.6(1H,s,2-H_{ax}).
125. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.2(9H,s,-CMe₃), 1.5(1H,m,5-H_{ax}), 2.2–3.6(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.6 and 5.1(1H,s,2-H).
126. 0.95(9H,s,-CMe₃), 1.6(1H,t,5-H_{ax}), 11.5 and 2.5 Hz, 5-H_{ax}), 1.8(3H,s,2-Me), 2.8(1H,s,≡C-H), 2.85(2H,dd,J, 14.5 and 2.5 Hz, 4/6-H_{eq}), 3.1(2H,dd,J, 14.5 and 11.5 Hz, 4/6-H_{ax}).
127. 0.95(9H,s), 1.0–2.4(15H,m), 2.6–9(4H,m), 3.1–7(2H,m).
128. 0.95(9H,s), 1.2–1.8(13H,m), 2.0–4(4H,m), 2.6–2.9(4H,m), 4.1–2(2H,m).
129. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,t,5-H_{ax}), 2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.55(1H,s,2-H_{ax}), 7.1(2H,m,Ar-H), 7.6(1H,m,Ar-H).
130. 1.0(21H,m), 1.1(3H,m), 1.6(1H,m), 2.8(4H,m), 4.0(1H,m).
131. 1.0(18H,m,-CMe₃ x 2), 1.5(1H,m,5-H_{ax}), 2.8(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.1 and 4.6(1H,d,2-H), 5.5(2H,m,-CH=CH-).
132. 0.9(21H,m), 1.5(5H,m), 2.7(4H,m), 3.5 and 4.0(1H,m).
133. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,t,5-H_{ax}), 2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 4.0(3H,s,OMe), 5.2(1H,s,2-H_{ax}), 7.8(4H,m,Ar-H).
134. 1.0(15H,m), 1.4–2.0(5H,m), 2.1–3.0(4H,m), 5.2–6.0(2H,m).
135. 1.0 and 1.1(9H,s,-CMe₃), 1.4(1H,m,5-H_{ax}), 1.5 and 1.7(3H,d,4-Me), 2.4–3.5(3H,m,4/6-H), 5.2 and 5.3(1H,s,2-H), 7.4(4H,m,Ar-H).
136. 0.9 and 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.3 and 1.6(3H,d,4-Me), 1.4(1H,m,5-H_{ax}), 1.9(3H,s,2-Me), 2.4–3.4(3H,m,4/6-H), 7.5(4H,m,Ar-H).
137. 0.9 and 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.3 and 1.6(3H,d,4-Me), 1.4(1H,m,5-H_{ax}), 1.9(3H,s,2-Me), 2.9(3H,m,4/6-H), 7.6(3H,m,Ar-H).
138. 0.8 and 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.3(3H,s,5-Me)_{ax}), 1.4 and 2.1(3H,s,2-Me), 2.3–3.4(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 7.6(4H,m,Ar-H).
139. 0.95 and 0.97(9H,s), 1.0–2.4(15H,m), 2.5–2.9(4H,m).
140. i) 0.95(9H,s), 1.0–2.4(17H,m), 2.6–3.0(4H,m).
ii) 0.95(9H,s), 1.0–2.4(14H,m), 2.6–3.0(4H,m), 4.01(1H,d)
141. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.0–2.3(12H,m), 2.6–2.7(2H,m,4/6-H_{ax}), 2.8–2.9(2H,m,4/6-H_{eq}), 3.25 and 3.98(1H,d,2-H_{ax}).
142. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.7(1H,m,5-H_{ax}), 2.0(3H,s,≡CMe), 2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.4(4H,m,Ar-H).
143. 1.0(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,t,5-H_{ax}), 2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.4(4H,m,Ar-H).
144. 0.9(9H,s,-CMe₃), 1.8(1H,t,5-H_{ax}), 2.9(4H,m,4/6-H_{ax} + eq), 5.1(1H,s,2-H_{ax}), 7.6(4H,m,Ar-H).

Tabelle 3
Dithiane – Weitere kennzeichnende Daten

Verbindung Nr.	Massenspektrum: – Chemische Ionisierung M + 1 *Elektronenstoß M	Schmelzpunkt °C Siedepunkt °C oder n _D	Beschreibung
1	331	150–155	kristalliner Feststoff
2	287	162	kristalliner Feststoff
3		180	kristalliner Feststoff
4	277	149	kristalliner Feststoff
5	345	106	kristalliner Feststoff
6	349	189	kristalliner Feststoff
7	359	135–136	kristalliner Feststoff
8	291	96	kristalliner Feststoff
9	321	100–123	kristalliner Feststoff
10		146	kristalliner Feststoff
11	*291	103–112	kristalliner Feststoff
12	335	153	Farblose Kristalle
13	335	130	Farbloses Pulver
14	345	117	Weißer kristalliner Feststoff
15	321	121–123	Weißer kristalliner Feststoff
16	345	95	Blaßgelber kristalliner Feststoff
			Blaßgelber kristalliner Feststoff

Verbindung Nr.	Massenspektrum: – Chemische Ionisierung M + 1 *Elektronenstoß M	Schmelzpunkt °C Siedepunkt °C oder n _D	Beschreibung
17	257	143°	Blaßgelber kristalliner Feststoff
18	273	112°	Blaßgelber kristalliner Feststoff
19	271	136°	Blaßgelber kristalliner Feststoff
20	336	113	Weißer Feststoff
21	335		Weißer Halbfeststoff
22	335		Weißer Feststoff
23	345	141	Weißer Feststoff
24	331	92	Gelber Feststoff
25	336		Gelbes Öl
26	336		Weißer Halbfeststoff
27	336		Gelber Halbfeststoff
28	335	61	Weißer Feststoff
29	335	106	Weißer Feststoff
30	349	163	Weißer Feststoff
31	321	152	Weißer Feststoff
32	421		Gelbes Öl
33	421		Halbfeststoff
34	389	68	Weißer Feststoff
35		111	Weißer Feststoff
36	413	125	Weißer Feststoff
37		119	Weißer Feststoff
38	289		Gelber Halbfeststoff
39	289		Gelber Halbfeststoff
40		144	Weißer Feststoff
41	322	138	Weißer Feststoff
42			Hellbrauner Feststoff
43		135–136	Hellbrauner Feststoff
44		140	Weißer Kristalle
45		174	Weißer Kristalle
46		116–118	Beiger Feststoff
47		107–118	Hellbrauner Feststoff
48		133–135	Weißer Kristalle
49	357	1,5180	Braunes Öl
50	357	1,4770	Braunes Öl
51	339	155	Weißer Feststoff
52	307	149	Weißer Feststoff
53	349	117	Lederfarbener Feststoff
54	335	169	Gelber Feststoff
55		150	Lederfarbener Feststoff
56		145	Weißer Feststoff
57		122	Weißer Feststoff
58	389	138	Weißer Feststoff
59	365	66	Weißer Feststoff
60	321		Gelber Feststoff
61			Gelber Feststoff
62		105	Gelber Feststoff
63		150	Weißer Feststoff
64	299	167	Weißer Feststoff
65	345	155	Weißer Feststoff
66	345		Oranges Öl
67	359	105	Weißer Feststoff
68	359	130	Weißer Feststoff
69	243	–	Gelbes Öl
70	215	84	Weißer Kristalle
71	215	70	Gelbe Kristalle
72	203	–	Gelbes Öl
73			Gelbes Öl
74			Gelbes Öl
75	243	1,5430	Gelbes Öl
76		1,5424	Gelbes Öl
77	229	82	Gelber Feststoff

Verbindung Nr.	Massenspektrum: – Chemische Ionisierung M + 1 *Elektronenstoß M	Schmelzpunkt °C Siedepunkt °C oder n_D	Beschreibung
78	287	60–62	Lederfarbener Feststoff
79	225		Farbloses Öl
80	257	87	Lederfarbener Feststoff
81	271	71–74	Lederfarbener Feststoff
82	283	143,5	Weißer Feststoff
83	321	128–130	Weißer Feststoff
84	397	108–112	Brauner Feststoff
85	317	145–150	Weißer Feststoff
86	335	138–139	Weißer Feststoff
87	351	134–135	Brauner Feststoff
88	273	94	Gelber Feststoff
89	283		Gelbes Öl
90	359	70	Weißer Feststoff
91	247	115°/0,2 mm	
92	261	140°/0,2 mm	
93	233	130°/0,8 mm	
94	261	117°/0,3 mm	
95	259	130°/0,2 mm	
96	275	144°/0,2 mm	
97	247	122°/0,3 mm	
98	273		
99	299		
100	245		
101	243	42–46 °C	Farbloser Feststoff
102	283	134	Weißer Feststoff
103	283	100–102	Weißer Feststoff
104		95–96	Weißer Feststoff
105		165–166	Weißer Feststoff
106		106–107	Weißer Feststoff
107	313	111–123	Gelber Feststoff
108	261	115	Weißer Feststoff
109	261	101–103	Weißer Feststoff
110	259		
111	247	63	Weißer Feststoff
112	261	51	Weißer Feststoff
113	275		Gelbes Öl
114	269		Gelbes Öl
115	275	96	Weißer Feststoff
116	291	1,5160	Farbloses Öl
117	259		Halbfeststoff
118	275		Halbfeststoff
119	275	,	Weißer Feststoff
120	293	221	Weißer Feststoff
121	273	184–188	Weißer Feststoff
122	347	176	Weißer Feststoff
123		152–153	Weißer Feststoff
124	305	225–230	Weißer Feststoff
125	321	191–193	Weißer Feststoff
126	215	133	Lederfarbener Feststoff
127	303	119,5	Weißer Feststoff
128	345	73,5	Weißer Feststoff
129	–	151	Weißer Feststoff
130	275	41–45	Weißer Feststoff
131	–	100–103	Weißer Feststoff
132	275	71–73	Weißer Feststoff
133	311	166	Weißer Feststoff
134	259	Siedepunkt 116/0,2 mm	–
135	345	–	Oranger Halbfeststoff
136	–	–	Gelbgrünes Öl
137	–	–	Gelbes Öl

Verbindung Nr.	Massenspektrum: – Chemische Ionisierung M + 1 *Elektronenstoß M	Schmelzpunkt °C Siedepunkt °C oder n_D	Beschreibung
138	–	70	Weißer Feststoff
139	297		Weißer Feststoff
140	297		Weißer Feststoff
	311		
141	283	98,7	Weißer Feststoff
142	291	160–161	Weißer Feststoff
143	337	114,2	Weißer Feststoff
144	353	133,7	Weißer Feststoff