

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten, IX<sup>1)</sup>

**Abfangversuche mit photochemisch erzeugtem monoatomarem und diatomarem Schwefel. Schwefeladdition an 1,2-Dimethylencyclohexan. — Synthese von 1,4,5,6,7,8-Hexahydrobenzo[*d*][1,2]dithiin und 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen**

Rudolf Jahn und Ulrich Schmidt \*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien,  
A-1090 Wien IX, Währinger Straße 38

Eingegangen am 28. Juni 1974

Im Bestrahlungsprodukt von Thionessigsäure-äthylester (1) wurden neben *cis*- und *trans*-2,3-Diäthoxy-2-buten (3) in geringen Mengen noch 2,3-Diäthoxy-1-buten (6), 2,3-Diäthoxy-1,3-butadien (7) und  $\alpha$ -Mercaptodiäthyläther (5) nachgewiesen. — Der gebildete Schwefel addiert sich in geringem Ausmaß an 1,2-Dimethylencyclohexan unter Bildung von 1,4,5,6,7,8-Hexahydrobenzo[*d*][1,2]dithiin (8), 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen (9) und 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[*c*]thiophen (10). Zur sicheren Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden 8, 9 und 10 synthetisiert.

**Photoreactions with Carbonic Acid Derivatives, IX<sup>1)</sup>**

**Experiments on the Capture of Photochemically Produced Monoatomic and Diatomic Sulfur-Sulfur Addition on 1,2-Dimethylencyclohexane. — Synthesis of 1,4,5,6,7,8-Hexahydrobenzo[*d*][1,2]dithiin and 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophene**

In addition to *cis*- and *trans*-2,3-diethoxy-2-butene (3) small amounts of 2,3-diethoxy-1-butene (6), 2,3-diethoxy-1,3-butadiene (7) and 1-ethoxy-1-ethanethiol (5) were found in the irradiation product of *O*-ethyl thioacetate. The produced sulfur adds to a slight extent to 1,2-Dimethylencyclohexane giving 1,4,5,6,7,8-hexahydrobenzo[*d*][1,2]dithiin (8), 1,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[*c*]thiophene (9) and 4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*c*]thiophene (10). For definite identification of the reaction products 8, 9 and 10 were synthesized.

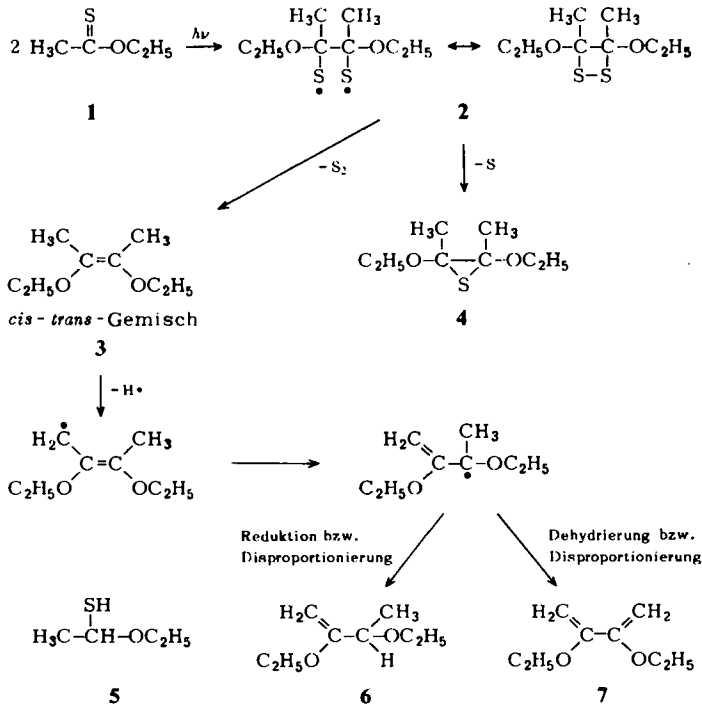
Im Rahmen von Untersuchungen zur Photochemie von Thionverbindungen hatten wir die Schwefeleliminierung aus Senfölen und Thionestern beschrieben<sup>2)</sup>. Durch Bestrahlung von Isothiocyanaten mit Licht der Wellenlänge 254 nm war es gelungen, atomaren Schwefel in Lösung in präparativem Maßstab zu erzeugen und an Cyclohexen zu addieren. Auch bei der Belichtung aliphatischer Thionester mit Licht der Wellenlänge 254 nm ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang) hatten wir eine Schwefelabscheidung beobachtet und als Reaktionsprodukte Alkoxyolefine (z. B. 3) in guter Ausbeute isoliert. In Gegenwart von Cyclohexen war bei dieser Photoreaktion jedoch keine Episulfidbildung gefunden worden, und wir hatten deshalb eine Abspaltung von diatomarem

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: A. Nikiforov und U. Schmidt, Monatsh. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> V. Mitteil.: U. Schmidt, K. H. Kabitzke, I. Boie und C. Osterroht, Chem. Ber. 98, 3819 (1965).

Schwefel nach primärer Cycloaddition zweier Moleküle Thionester zum Dithietan **2** bzw. zum Diradikal angenommen. In dem Bestrahlungsprodukt von Thionessigsäure-äthylester war neben dem Dialkoxybuten **3** in geringer Menge auch das Episulfid **4** unbestimmter Konfiguration aufgefunden worden, dessen Bildung mit der Abspaltung von atomarem Schwefel aus dem Dithietan **2** gedeutet worden war. Anstelle der erwarteten Dialkoxybutene waren aus den Bestrahlungsprodukten von Phenylthionessigsäure-äthylester und *p*-Methoxyphenylthionessigsäure-äthylester Dialkoxybutadiene isoliert worden<sup>3)</sup>. — Unlängst haben *Rungwerth* und *Schwertlick*<sup>4)</sup> gezeigt, daß die Bestrahlung von Thionestern mit Licht der Wellenlänge  $> 350$  nm ( $n$ - $\pi^*$ -Übergang) nicht zur Schwefelabspaltung sondern zur Polymerisation führt.

Um den Reaktionsablauf über ein Dithietan und die Abspaltung von  $S_2$  zu beweisen, haben wir nach Abfangreaktionen für den diatomaren Schwefel gesucht; zuerst wurden aber die Produkte der Bestrahlungsreaktion des Thionessigsäure-äthylesters gründlich gaschromatographisch untersucht.



### Die Reaktionsprodukte der Bestrahlung von Thionessigsäure-äthylester (1)

Neben *cis*- und *trans*-2,3-Diäthoxy-2-buten (**3**) und 2,3-Diäthoxy-2,3-epithiobutan (**4**) wurden mit Hilfe der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie noch 2,3-Diäthoxy-1-buten (**6**) und in geringer Menge 2,3-Diäthoxy-1,3-butadien (**7**) sowie  $\alpha$ -Mercaptodiäthyläther (**5**) nachgewiesen. Auf die Struktur der beiden letzten

<sup>3)</sup> U. Schmidt und C. Osterroht, Chem. Ber. **102**, 2140 (1969).

<sup>4)</sup> D. Rungwerth und K. Schwertlick, Z. Chem. **14**, 17 (1974).

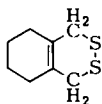
Verbindungen wurde nur aus dem Massenspektrum geschlossen. Vom 2,3-Diäthoxy-1-buten konnten durch präparative Gaschromatographie genügende Mengen zur Aufnahme eines NMR-Spektrums abgetrennt werden.

Das Auftreten des  $\alpha$ -Mercaptodiäthyläthers (5) deutet auf Dehydrierungsreaktionen durch einen angeregten Thionessigsäure-äthylester (Triplet) hin. Die Verbindungen 6 und 7 werden möglicherweise aus 2,3-Diäthoxy-2-buten (3) durch Dehydrierung, Umlagerung zum  $\alpha$ -Ätherradikal und Disproportionierung entsprechend dem oben formulierten Schema gebildet. 3, 6 und 7 fanden sich in einer Siedefraktion. Aus der Integration des Gaschromatogramms dieser Fraktion ergab sich ein Konzentrationsverhältnis von 3 (*cis+trans*) : 6:7 von etwa 40:5:1. Bei der Bestrahlung von Arylthionessigsäureestern ist das Dien dagegen Hauptprodukt<sup>3)</sup>.

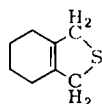
### Abfangreaktionen mit Dienen

Voraussetzung für einen plausiblen Nachweis von diatomarem Schwefel ist eine Abfangreaktion mit einem Reagens, das mit  $S_2$  und  $S_1$  verschiedene Reaktionsprodukte liefert. Bei der Reaktion mit einem konjugierten Dien war mit  $S_1$  eine Vinyl-episulfidbildung zu erwarten und mit  $S_2$  die Addition zum 3,6-Dihydro-1,2-dithiin zu erhoffen. Da das unsubstituierte 3,6-Dihydro-1,2-dithiin bekannt<sup>5)</sup> und zum gaschromatographischen Nachweis geeignet ist, bestrahlte man zunächst ein Gemisch aus Thionessigsäure-äthylester und 1,3-Butadien. Trotz langer Bestrahlungszeit, wobei die Wand des Bestrahlungsgefäßes mehrfach vom abgelagerten Film gesäubert wurde, konnte neben Dimeren und Oligomeren des Butadiens und den Photoreaktionsprodukten des Thionesters das gesuchte cyclische Disulfid nicht aufgefunden werden. Auch der Einsatz von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Sorbinsäureester als Abfangreagentien brachte keinen Erfolg.

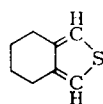
Erst beim cisoid-fixierten Dien 1,2-Dimethylencyclohexan waren Schwefeladditionsprodukte erkennbar. Nach 90stündiger Bestrahlung eines Thionessigsäureester-/Dimethylencyclohexan-Gemisches konnten nach Abtrennen der Ausgangsstoffe, Rohdestillation und Kugelfrohrfraktionierung in der höchstsiedenden Fraktion gaschromatographisch das Dihydrodithiin 8, das Dihydrothiophen 9 und das Thiophen 10 aufgefunden werden. Auf die Konstitutionen wurde zunächst aus den Massenspektren geschlossen, später stellten wir die bisher unbekanntenen Verbindungen 8 und 9 auf übersichtlichem Wege her und verglichen ihre Spektren mit den GC-MS-Kopplungsspektren, wobei sich beide identisch erwiesen. Schließlich wurde das Disulfid 8 auch als Bis-thioäther seines Dimercaptans — nach Reduktion des Bestrahlungsproduktes mit  $LiAlH_4$  und Verätherung mit Dinitrochlorbenzol<sup>6)</sup> — chromatographisch bestimmt. Dadurch konnte noch 1 mg des cyclischen Disulfids 8 neben 100 mg anderen Reaktionsprodukten aufgefunden werden.



8



9



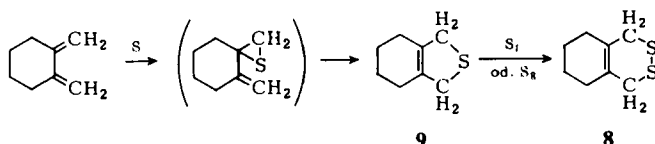
10

<sup>5)</sup> A. Lüttringhaus, S. Kabuss, W. Maier und H. Friebohn, Z. Naturforsch. **16B**, 761 (1961).

<sup>6)</sup> R. W. Bost, J. O. Turner und R. D. Norton, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1985 (1932).

1,2-Dimethylencyclohexan bildet jedoch auch mit *anderen* Schwefelquellen das Disulfid **8**, den Thioäther **9** und das Thiophen **10** (vgl. Tabelle). Thermisch entstehen diese Produkte mit den verschiedenen Schwefeldonatoren nur in sehr geringer Menge. Bei der photochemischen Reaktion ist die Ausbeute aus Schwefel/Diäthylsulfid nur halb so groß wie bei der Umsetzung mit Thionester. Bei der Senfö-Photoreaktion ergibt sich ein anderes Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte. Hier wird offenbar zuerst das Dihydrothiophen **9** gebildet, das mit weiterem Schwefel zu **10** dehydriert wird oder das Disulfid **8** bildet. Von Allylsulfiden sind ja Einschlebungreaktionen mit Sextett-Bruchstücken<sup>7)</sup> bekannt. Allylthioäther und Schwefel liegen im thermischen Gleichgewicht mit den entsprechenden Disulfiden vor<sup>8)</sup>.

Die Bildung des allylischen Disulfids **8** bei der Bestrahlung von Thionester und Dimethylencyclohexan kann also nicht als eindeutiger Abfangversuch für diatomaren Schwefel gewertet werden.



Tab. Bildung von Disulfid **8**, Thioäther **9** und Thiophen **10** aus 1,2-Dimethylencyclohexan und verschiedenen Schwefelquellen

Schwefelquelle	Reaktionsbed.	% Ausb. *)		
		<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Thionessigsäureester	90 h Bestrahlung	2	1	1
Methylsenfö-ol/Diäthylsulfid	90 h Bestrahlung	2	4	3
Schwefel/Diäthylsulfid	90 h Bestrahlung	1	0.5	0.5
Thionessigsäureester	45°C/90 h	0.5	1	1
Methylsenfö-ol/Diäthylsulfid	45°C/90 h	—	<0.5	<0.5
Schwefel/Diäthylsulfid	45°C/90 h	—	<0.5	<0.5

\*)  $\pm$  20%.

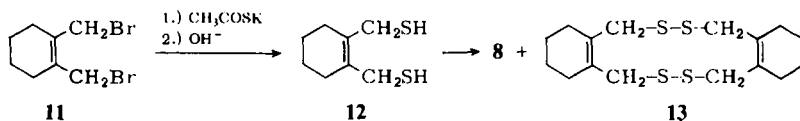
### Synthese von 1,4,5,6,7,8-Hexahydrobenzo[d][1,2]dithiin (**8**), 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[c]thiophen (**9**) und 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[c]thiophen (**10**)

Zur zuverlässigen Identifizierung der Reaktionsprodukte **8**, **9** und **10** haben wir diese auch synthetisiert: Alle Versuche 1,2-Bis(halogenmethyl)cyclohexen via 1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexen zu gewinnen, scheiterten schon an der ungenügenden Zugänglichkeit des letzteren. Die Reduktion von Tetrahydrophthalsäurederivaten mit  $LiAlH_4$  wie mit  $NaAlH_2(OCH_2OCH_3)_2$  ließ sich nicht zu einer befriedigenden Herstellung des Diols heranziehen. Überraschenderweise lieferte die Bromaddition

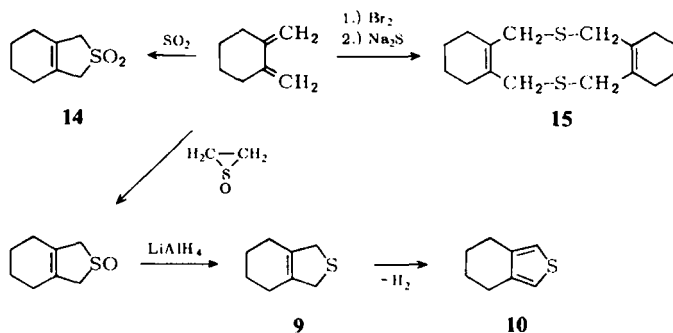
<sup>7)</sup> Einschlebungreaktionen von Carbenen in Allylsulfide: vgl. *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, S. 439, Academic Press, London und New York 1971; *W. Ando*, *S. Kondo*, *K. Nakayama*, *K. Ichibori*, *H. Kohoda*, *H. Jamato*, *I. Imai*, *S. Nakaido* und *I. Migita*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3870 (1972). -- Einschlebung von Phosphinidenen: *A. Ecker* und *U. Schmidt*, Chem. Ber. **106**, 1453 (1973).

<sup>8)</sup> *R. D. Baechler*, *J. P. Hummel* und *K. Mislow*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4442 (1973).

an 1,2-Dimethylencyclohexan nahezu ausschließlich das erwünschte 1,4-Additionsprodukt **11**. Ohne Schwierigkeiten war aus dem Dibromid **11** das Dimercaptan **12** zugänglich, dessen Dehydrierung vorwiegend zum cyclischen Disulfid **8** führte. Daneben entstand das 12gliedrige Dimere **13**. Mittlere Ringe mit mehreren Schwefelatomen bilden sich infolge des größeren S—S- und S—C-Abstandes und des Fehlens von Wasserstoff an einigen Ringgliedern wesentlich leichter als entsprechende Ringe ohne Heteroatome. Aus der Umsetzung des Dibromids **11** mit Natriumsulfid ließ sich sogar nur der zehngliedrige Ring **15** fassen (s. u.).



Reduktion des 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen-2,2-dioxids (**14**) und Entschwefelungsversuche mit Triphenylphosphin am Disulfid **8** führten nicht zum 1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen (**9**). Aus der Umsetzung des Dibromids **11** mit  $\text{Na}_2\text{S}$  konnten wir nur das Dimere **15** isolieren. Zum Aufbau des Dihydrothiophens **9** ließ sich schließlich die 1,4-Addition<sup>9)</sup> von Schwefelmonoxid an Dimethylencyclohexan heranziehen. Erhitzen eines Äthylensulfid/Dimethylencyclohexan-Gemisches und folgende  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion ergab ein Reaktionsprodukt, aus dem das Dihydrothiophen **9** durch präparative Gaschromatographie isoliert wurde. Es ist oxidationsempfindlich und bildet in Sauerstoffatmosphäre innerhalb einiger Wochen das Thiophen **10**. Die Massenspektren der Syntheseprodukte **8**, **9** und **10** stimmten mit den GC-MS-Kopplungsspektren der Photoreaktionsprodukte **8**, **9** und **10** überein.



Wir danken dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Mittel zur Anschaffung eines CH-7 Massenspektrometers und eines XL-100 NMR-Spektrometers.

<sup>9)</sup> R. M. Dodson und R. F. Sauer, J. C. S. Chem. Commun. 1967, 1189.

## Experimenteller Teil

Zur Bestrahlung wurden Hg-Niederdrucklampen der Firma Hanau, Typ NN 5/44 VK, verwendet. Das Substrat wurde in einem Quarzmantelrohr (Inhalt 60 ml, Länge 35 cm) mit einer Lampe im inneren Hohlraum bestrahlt (App. 1) oder in einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit großer Oberfläche durch einen umgebenden Lampenkranz belichtet (App. 2). Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Varian CH-7, Varian A 60 und XL-100, Kombination von GC-1200 und CH-7. Die präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden im Perkin Elmer F 21 durchgeführt.

**Bestrahlung von Thionessigsäure-äthylester (1):** 10 ml **1** werden unter N<sub>2</sub> 47 h bestrahlt (App. 1). Nicht umgesetzter Thionester wird i. Vak. entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Dabei erhält man folgende Fraktionen: a) Sdp. 30–45°C/80 Torr; b) Sdp. 45–65°C/80 Torr; c) Sdp. 65–80°C/80 Torr.

Die Fraktion c) wurde präparativ gaschromatographisch aufgetrennt (4 m XE 60, 50°C): neben *cis*- und *trans*-2,3-Diäthoxy-2-buten (**3**) konnten 100 mg (4%, bez. auf umgesetzten Ester) der Substanz mit kürzester Retentionszeit isoliert werden. Nach den Spektren handelt es sich um 2,3-Diäthoxy-1-buten (**6**).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): τ 5.97 und 6.04 (AB-System, *J* = 2 Hz, endständige CH<sub>2</sub>), 6.18 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub> neben CH<sub>3</sub>), 6.29 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>2</sub> neben CH<sub>3</sub>), 6.48 und 6.55 (zwei q, *J* = 6.5 Hz, CH, wahrscheinlich behinderte Drehbarkeit um mittlere C–C-Bindung), 8.70 (d, *J* = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub> neben CH), 8.71 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub> neben CH<sub>2</sub>), 8.82 (t, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub> neben CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV, 40°C): *m/e* = 144 (0.4%, M<sup>+</sup>), 115 (0.6%, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 100 (45%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CHO), 87 (7%), 73 (41%, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O – C=CH<sub>2</sub>), 72 (50%), 57 (23%), 45 [100%, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sup>+</sup>], 43 (77%), 29 (36%).

Mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie wird in derselben Fraktion das Signal einer Verbindung erhalten, die wir durch Vergleich ihres Massenspektrums mit dem des 2,3-Diäthoxy-2-butens (**3**) als 2,3-Diäthoxy-1,3-butadien (**7**) identifizierten. Im Gaschromatogramm erscheint **7** nach *trans*-**3** (welches die Hauptmenge darstellt) in einer Ausb. von ca. 0.5%, bez. auf umgesetzten Thionester (GC: 2 m XE 60, 50°C).

MS (70 eV, 40°C): *m/e* = 142 (2.7%, M<sup>+</sup>), 113 (0.7%, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 98 (3.7%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CHO), 85 (3.7%), 70 (11.7%), 55 (13%), 43 (100%), 42 (22.5%), 29 (38%), 27 (28%).

In Fraktion b), die aus einer größeren Anzahl in geringer Menge vorhandener Substanzen besteht, wurde durch GC-MS-Kopplung mit großer Wahrscheinlichkeit α-Mercaptodiäthyläther (**5**) nachgewiesen (GC: 2 m XE 60, 40°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min, Retentionszeit ≈ 3–4 min).

MS (70 eV, 40°C): *m/e* = 106 (4.3%, M<sup>+</sup>), 91 (7.4%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 73 (74%, M<sup>+</sup> – SH), 45 [65%, (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>], 43 (100%), 29 (49%), 27 (76.5%).

**Bestrahlung eines 1,2-Dimethylencyclohexan/Thionessigsäure-äthylester-Gemisches:** 4 ml Thionessigsäure-äthylester (**1**) und 2 ml 1,2-Dimethylencyclohexan<sup>10)</sup> werden 90 h bestrahlt (App. 1). Überschüssiger Ester und nicht umgesetztes Dien werden i. Vak. der Diffusionspumpe abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr fraktioniert, wodurch eine Auftrennung in zwei Fraktionen erfolgt (Sdp. 40–100°C und 100–120°C/Öldampftstrahlpumpenvakuum); Umsatz: ca. 75% des Esters, ca. 30% des Diens. In der ersten Fraktion wurden sämtliche beschriebenen Bestrahlungsprodukte des Thionesters gefunden. In der höhersiedenden Fraktion wurden durch GC-MS-Kopplung die Verbindungen **8**, **9** und **10** identifiziert (GC: 2 m

<sup>10)</sup> Dargestellt nach J. E. Wicklatz und J. N. Short, US-Pat. 2601075 (1952) [C. A. 47, 4367c (1953)].

XE 60, 60–150°C, 6°C/min; MS: 70 eV); Ausb. 2% an **8**, 1% an **9**, 1% an **10**, bez. auf umgesetzten Thionester. Die so erhaltenen Massenspektren von **8**, **9** und **10** stimmen völlig mit denen der synthetisierten Verbindungen (s. u.) überein. Die Ausbeute an Disulfid **8** wurde auch durch Umsetzung zu 1,2-Bis(2,4-dinitrophenylthiomethyl)-1-cyclohexen überprüft.

*Bestrahlung von 1,2-Dimethylencyclohexan in Gegenwart von Methylisothiocyanat und Diäthylsulfid:* 3.2 g Methylisothiocyanat werden zusammen mit 3 ml 1,2-Dimethylencyclohexan und 3 ml Diäthylsulfid 90 h bestrahlt (App. 1), wobei zweimal ein Polymerbelag von der Innenwand des Bestrahlungsgefäßes mit rauchender Salpetersäure entfernt werden muß. Die Aufarbeitung und die Herstellung der GC-MS-Kopplungsspektren erfolgt analog zu oben. Umsatz: ca. 50% des Diens (teilweise Polymerisation), ca. 40% des Methylisothiocyanats. Ausb. 2% an **8**, 4% an **9**, 3% an **10**, bez. auf umgesetztes Methylisothiocyanat (ermittelt durch GC-MS-Kopplung; 2 m XE 60, 60–150°C, 6°C/min; MS: 70 eV). Die Ausb. an **8** wurde durch Umsetzung zu 1,2-Bis(2,4-dinitrophenylthiomethyl)-1-cyclohexen überprüft.

*Bestrahlung von 1,2-Dimethylencyclohexan in Gegenwart von Schwefel und Diäthylsulfid:* 3 ml 1,2-Dimethylencyclohexan, 8.5 g Diäthylsulfid und 200 mg Schwefelpulver werden 90 h unter Rühren bestrahlt (App. 2) und analog aufgearbeitet. Umsatz: ca. 20% des Diens. Ausb. 1% an **8**, je ca. 0.5% an **9** und **10**, bez. auf eingesetzten Schwefel (ermittelt aus der GC-MS-Kopplung; GC 2 m XE 60, 60–150°C, 6°C/min; MS: 70 eV). Die Ausb. an **8** wurde zusätzlich durch Umsetzung zu 1,2-Bis(2,4-dinitrophenylthiomethyl)-1-cyclohexen überprüft.

*Bestrahlung eines Cyclohexen/Methylisothiocyanat-Gemisches:* 8 ml Methylisothiocyanat werden zusammen mit 4 ml Cyclohexen 70 h bestrahlt, wobei sich ca. 20% des Methylisothiocyanats umsetzen. Das gesamte Bestrahlungsgemisch wird vom Schwefel abdestilliert und direkt gaschromatographisch untersucht (2 m XE 60, 60–150°C, 10°C/min). Ausb. 80% Cyclohexenepisulfid (bez. auf umgesetztes Methylisothiocyanat, berechnet aus GC-Vergleich mit synthetisiertem Cyclohexenepisulfid).

#### *Thermische Reaktionen*

a) 4 ml Thionessigsäure-äthylester (**1**) und 2 ml 1,2-Dimethylencyclohexan werden 90 h auf 45°C erwärmt. Aufarbeitung und Nachweis der Produkte erfolgt analog zum Bestrahlungsversuch. Ausb. 0.5% an **8**, je 1% an **9** und **10** (bez. auf den beim Bestrahlungsversuch umgesetzten Thionester).

b) 3.2 g Methylisothiocyanat, 3 ml 1,2-Dimethylencyclohexan und 3 ml Diäthylsulfid werden 90 h auf 45°C erwärmt. Aufarbeitung und Nachweis der Produkte erfolgt analog zum Bestrahlungsversuch. Ausb. < 0.5% an **9**, < 0.5% an **10** (bez. auf das beim Bestrahlungsversuch umgesetzte Methylisothiocyanat).

c) 3 ml 1,2-Dimethylencyclohexan, 8.5 g Diäthylsulfid und 200 mg Schwefelpulver werden 90 h auf 45°C erwärmt. Aufarbeitung und Nachweis der Produkte erfolgt analog zum Bestrahlungsversuch. Ausb. < 0.5% an **9**, < 0.5% an **10** (bez. auf eingesetzten Schwefel).

*1,2-Bis(brommethyl)-1-cyclohexen (11):* Zu 3 g (27.8 mmol) 1,2-Dimethylencyclohexan in 35 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub> werden bei Raumtemp. unter Rühren 4.55 g (28.4 mmol) Brom in 40 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub> getropft. Es wird 30 min nachgerührt, i. Vak. von CCl<sub>4</sub> befreit und i. Hochvak. destilliert (Kugelrohr, Luftbadtemp. 50°C). Man erhält 6.5 g (85%) Dibromid **11** als hellgelbe, tränenreizende Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.00 (s, 4H), 7.60–8.00 (m, 4H), 8.15–8.40 (m, 4H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (268.0) Ber. C 35.85 H 4.52 Br 59.63 Gef. C 36.13 H 4.78 Br 59.50

*1,2-Bis(acetylthiomethyl)-1-cyclohexen*: 3.2 g (56 mmol) KOH werden in 11.5 ml Methanol gelöst und mit 4.26 g (56 mmol) Thioessigsäure versetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand noch zweimal mit wasserfreiem Benzol digeriert und i. Vak. eingengt, um Wasser azeotrop zu entfernen. Das Kaliumsalz wird in 15 ml wasserfreiem Benzol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 6.0 g (22.4 mmol) **11** in 13 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Es wird 4 h unter Rückfluß gekocht, in wenig Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Der über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Extrakt wird i. Vak. eingengt und i. Hochvak. destilliert (Kugelrohr, Luftbadtemp. 110°C). Ausb. 5.2 g (91%).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.42 (s, 4H), 7.72 (s, 6H), 7.88–8.10 (m, 4H), 8.27–8.52 (m, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (258.4) Ber. C 55.78 H 7.02 S 24.82 Gef. C 55.50 H 6.87 S 25.20

*1,2-Bis(mercaptomethyl)-1-cyclohexen (12)*: 0.15 g (6.5 mmol) Natrium werden in 34 ml Methanol gelöst, mit 5.2 g (20 mmol) *1,2-Bis(acetylthiomethyl)-1-cyclohexen* versetzt und bei 50°C 2.5 h gerührt. Nach dem Erkalten wird in verd. Salzsäure geschüttelt, mit Petroläther (65–70°C) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Sämtliche Arbeitsvorgänge sind unter Stickstoff auszuführen, um eine Oxidation des entstehenden Dimercaptans zu verhindern. Destillation i. Hochvak. (Kugelrohr, Luftbadtemp. 75°C) liefert eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 2.52 g (78%).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.85 (d, *J* = 7 Hz, 4H), 7.70–8.00 (m, 4H), 8.20–8.50 (m, 4H), 8.52 (t, *J* = 7 Hz, 2H).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (174.3) Ber. C 55.12 H 8.09 S 36.79 Gef. C 55.02 H 7.89 S 37.13

*1,4,5,6,7,8-Hexahydrobenzo[d][1,2]dithiin (8)*: Zu 8 g (49 mmol) FeCl<sub>3</sub> in 35 ml Methanol werden unter Rühren und Kühlen langsam 2.52 g (14.5 mmol) **12** getropft. Man läßt über Nacht stehen, gießt in 400 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Petroläther (65–70°C). Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. destilliert (Kugelrohr, Luftbadtemp. 60°C). Ausb. 1.75 g (70%), Schmp. 27–30°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.92 (s, 4H), 7.80–8.17 (m, 4H), 8.17–8.50 (m, 4H). –

MS (70 eV, 40°C): *m/e* = 172 (53%, M<sup>+</sup>), 139 (9.7%, M<sup>+</sup> – HS), 108 (66%, M<sup>+</sup> – S<sub>2</sub>), 107 (100%, M<sup>+</sup> – HS<sub>2</sub>), 97 (14%), 93 (62%), 91 (53%), 80 (17%), 79 (84%), 77 (33%), 45 (16%), 41 (26%), 39 (34%).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (172.3) Ber. C 55.76 H 7.02 S 37.22 Gef. C 55.35 H 6.87 S 37.00

*1,2,3,4,5,8,9,10,11,12,13,16-Dodecahydrodibenzo[d,j][1,2,7,8]tetrathiacyclododecin (13)*: Der nach der Hochvakuumdestillation von **8** im Kugelrohr verbleibende Rückstand kristallisiert beim Erkalten aus. Waschen mit Aceton und Umkristallisieren aus Aceton liefert 125 mg (5%) des dimeren Disulfids **13**, Schmp. 154–156°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.50 (s, 8H), 7.60–8.00 (m, 8H), 8.10–8.50 (m, 8H). – MS (70 eV, 80°C): *m/e* = 344 (1.1%, M<sup>+</sup>), 236 (0.7%), 204 (1.4%), 172 (61%), 139 (14%), 109 (32%), 108 (68%), 107 (100%), 93 (51%), 91 (42%), 79 (30%).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>S<sub>4</sub> (344.6) Ber. C 55.76 H 7.02 S 37.22 Gef. C 55.55 H 7.05 S 36.71

*1,2-Bis(2,4-dinitrophenylthiomethyl)-1-cyclohexen*: 50 mg (0.29 mmol) des Disulfids **8** in 2–3 ml wasserfreiem Äther werden tropfenweise zu 20 mg (0.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 3 ml wasserfreiem Äther gegeben. Es wird 30 min unter Rückfluß gekocht, mit Wasser versetzt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Unter Stickstoff wird die wäbr. Phase zweimal mit Äther extrahiert und die organ. Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der Äther wird i. Vak. abgedampft und durch 10 ml Äthanol ersetzt. Diese Lösung wird mit 200 mg (1 mmol)



2,4-Dinitrochlorbenzol in 10 ml Äthanol versetzt und vorsichtig mit 0.25 N NaOH alkalisiert, bis Farbumschlag von Gelb zu Orange erfolgt. Nach 2 h filtriert man den Niederschlag ab oder (im Falle sehr kleiner Mengen oder wenn sich kein Niederschlag gebildet hat) chromatographiert an Kieselgel mit Benzol/CHCl<sub>3</sub> (1:1). Ausb. 110 mg (75%), aus Äthanol Schmp. 210–212°C.

MS (70 eV, 150°C):  $m/e = 506$  (0.7%, M<sup>+</sup>), 323 (1.4%), 307 (32%), 183 (30%), 151 (2.7%), 139 (35%), 107 (100%), 105 (30%), 91 (54%), 79 (91%).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (506.5) Ber. N 11.06 S 12.66 Gef. N 10.64 S 12.71

1,2,3,4,5,7,8,9,10,11,12,14-Dodecahydrodibenzo[*c,h*][1,6]dithiacyclodecin (15): Zu 2.97 g (11.1 mmol) **11**, gelöst in 100 ml Dimethylformamid und 3 ml Methanol, fügt man 865 mg (11.1 mmol) Na<sub>2</sub>S, gelöst in 80 ml Dimethylformamid und 2.5 ml Methanol, rührt 48 h bei Raumtemp. und 24 h bei 50°C, versetzt mit dem gleichen Vol. Wasser, extrahiert mit Äther und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach dem Abdampfen des Äthers i. Vak. wird der Rückstand in wenig Aceton digeriert. Es bilden sich farblose Kristalle, die abgenutscht und aus Aceton umkristallisiert werden. Ausb. 150 mg (10%), Schmp. 198.5–199°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): τ 6.95 (s, 8H), 7.50–8.00 (m, 8H), 8.15–8.50 (m, 8H). — MS (70 eV, 70°C):  $m/e = 280$  (22.5%, M<sup>+</sup>), 247 (1.8%, M<sup>+</sup> – HS), 172 (2.6%), 139 (100%), 107 (29%), 97 (41%), 79 (48%), 41 (52%).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (280.5) Ber. C 68.51 H 8.62 S 22.86 Gef. C 68.60 H 8.60 S 23.03

1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen-2,2-dioxid (14): Durch eine mit einer Spatelspitze Pyrogallol versetzte Lösung von 0.5 g (4.6 mmol) 1,2-Dimethylcyclohexan in 50 ml CCl<sub>4</sub> wird bei Raumtemp. 24 h lang ein schwacher SO<sub>2</sub>-Strom geleitet. Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. liefert einen farblosen, kristallinen Rückstand. Ausb. 520 mg (66%), aus Petroläther (65–70°C) Schmp. 94°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.42 (s, 4H), 7.75–8.10 (m, 4H), 8.10–8.40 (m, 4H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (172.3) Ber. C 55.78 H 7.03 S 18.62 Gef. C 55.61 H 6.83 S 18.72

1,3,4,5,6,7-Hexahydrobenzo[*c*]thiophen (9): 5 g (66 mmol) Äthylensulfoxid<sup>11)</sup> werden mit 10.8 g (100 mmol) 1,2-Dimethylcyclohexan in 5 ml Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 115°C). Der flüchtige Anteil wird bei 115°C i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (150 g Kieselgel 0.06–0.2 mm, Benzol). Sobald die erste Hauptfraktion die Säule durchlaufen hat, wird abgebrochen und das Kieselgel am Start (ca. 15% der Säulenlänge), die Sulfoxide enthaltend, mit Methanol extrahiert. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml wasserfreiem Äther aufgenommen. Reduktion mit 1 g LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml wasserfreiem Äther und übliche Aufarbeitung ergibt ein Öl, das durch Kugelrohrdestillation (50°C Luftbadtemp./0.1 Torr) vorgereinigt und schließlich präparativ gaschromatographisch aufgetrennt wird (4 m OV 225, 130°C, 400 ml N<sub>2</sub>/min, Identifizierung der Substanz durch GC-MS-Kopplung). Ausb. 150 mg (10.5%, bez. auf eingesetztes Äthylensulfoxid). Die Verbindung war nicht analysenrein erhältlich.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): τ 6.48 (s, 4H), 7.80–8.12 (m, 4H), 8.18–8.50 (m, 4H). — MS (70 eV, 30°C):  $m/e = 140$  (100%, M<sup>+</sup>), 139 (32%, M<sup>+</sup> – H), 125 (12.5%), 112 (24%, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 111 (70.5%), 107 (20%, M<sup>+</sup> – HS), 98 (65%), 97 (94%), 91 (39%), 79 (51%), 77 (35%), 45 (38%), 39 (59%).

<sup>11)</sup> G. E. Hartzell und J. N. Paige, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2616 (1966).

*4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[c]thiophen*<sup>12)</sup> (**10**): Bei mehrwöchigem Aufbewahren geht das Dihydrothiophen **9** (offensichtlich infolge Dehydrierung durch Luftsauerstoff) in **10** über. Auch die Entstehung von **10** bei den beschriebenen Photoreaktionen und thermischen Reaktionen dürfte auf die leichte Dehydrierbarkeit von **9** zurückzuführen sein. Kugelrohrdestillation (Luftbadtemp. 40°C/0.2 Torr) ergibt mit **9** verunreinigtes **10**, das durch präparative Gaschromatographie (4 m OV 225, 130°C, **10** erscheint vor **9**) weiter gereinigt, aber nicht analysenrein erhalten werden kann.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS):  $\tau$  3.28 (s, 2H), 7.22–7.42 (m, 4H), 8.18–8.34 (m, 4H). — MS (70 eV, 30°C): *m/e* = 138 (60%, M<sup>+</sup>), 137 (27%), 123 (18%), 111 (11%), 110 (100%), 97 (36.5%), 77 (12%), 45 (25%), 39 (16%).

<sup>12)</sup> R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter und K. Gewald, J. Prakt. Chem. **20**, 244 (1963); B. D. Tilak, H. S. Desai und S. S. Gupte, Tetrahedron Lett. **1966**, 1953.

[252/74]