

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 9

S. 2961 – 3240

Kondensierte Ringsysteme, XI<sup>1)</sup>

## 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol aus *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octan

*Klaus Weinges\**, *Gerd-Ulrich Schwarz*, *Manfred Weber* und *Gerhard Schilling*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 16. November 1976

Chlorierung des *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octans (**1**) mit *N*-Chlorsuccinimid und anschließende Oxidation mit Peressigsäure führt zu einem Gemisch chlorierter Disulfone. Durch säulenchromatographische Trennung werden drei isomere Dichlordisulfone (**A** = 9%, **B** = 15%, **C** = 14%) der allgemeinen Konstitution **2** isoliert. Ihre Konstitutionen und Konfigurationen werden mit Hilfe spektroskopischer Methoden (<sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektrometrie) aufgeklärt. Durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion der isomeren Dichlordisulfone **2A** – **C** entstehen das 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**3**) und *p*-Xylol (**4**), die gaschromatographisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Condensed Ring Systems, XI<sup>1)</sup>

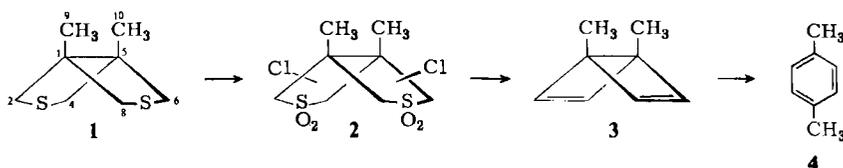
## 1,4-Dimethyl-Dewar Benzene from *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octane

Chlorination of *cis*-1,5-dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octane (**1**) with *N*-chlorosuccinimide and successive oxidation with peracetic acid leads to a mixture of chlorinated disulfones. Three isomeric dichlorodisulfones (**A** = 9%, **B** = 15%, **C** = 14%) of the general constitution **2** are isolated by column chromatographic separation. Their constitutions and configurations are deduced with the aid of spectroscopical methods (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, and mass spectrometry). By means of a double *Ramberg-Bäcklund* reaction of the isomeric dichlorodisulfones **2A** – **C** 1,4-dimethyl-Dewar benzene (**3**) and *p*-xylene (**4**) are formed, which are identified by combined gas chromatography and mass spectrometry.

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: *K. Weinges* und *H. Baake*, Chem. Ber. **110**, 1601 (1977).

Neben der Photocyclisierung entsprechender Benzol-Derivate lassen sich Dewar-Benzole auch auf mehreren anderen Wegen herstellen<sup>2,3)</sup>. Eine neue Synthese<sup>4)</sup> ist die durch Silber(I)-Ionen katalysierte Isomerisierung von Bicyclopropenyl-Derivaten, die *de Wolf, v. Straten* und *Bickelhaupt*<sup>5)</sup> anwendeten, um das 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (3) herzustellen. 3 ist als recht stabile Verbindung beschrieben, die erst bei 100°C innerhalb 1 h zu 4 isomerisiert. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über kondensierte Ring-systeme haben wir versucht, ob sich die für die 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzole bewährte Synthese<sup>1,6,7)</sup> auch auf die nicht überbrückten Dewar-Benzol-Derivate übertragen läßt.

Vor einiger Zeit haben wir die Synthese des *cis*- und *trans*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octans beschrieben<sup>8)</sup>. Durch Überführung der *cis*-Verbindung 1 in die Dichlordisulfone der allgemeinen Konstitution 2 und anschließende doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion sollte eine Ringverengung zu 3 möglich sein.



### Konstitution und Konfiguration der isomeren Dichlordisulfone 2

Wird das *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octan (1) mit *N*-Chlorsuccinimid chloriert und anschließend direkt mit Peressigsäure oxidiert, so erhält man ein Gemisch chlorierter Disulfone. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel lassen sich aus dieser Mischung drei isomere Dichlordisulfone 2 kristallin isolieren, die wir nach ihren  $R_F$ -Werten als Isomere 2A ( $R_F = 0.39$ ), 2B ( $R_F = 0.35$ ) und 2C ( $R_F = 0.32$ ) bezeichnet haben. Da alle drei Isomere durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion, wie gezeigt wird, das 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (3) bilden, kann es sich nur um 2,6- und/oder 2,8-Dichlordisulfone 5 und/oder 6 handeln. Von den konstitutionsisomeren Dichlordisulfonen 5 und 6 sind theoretisch jeweils drei Stereoisomere mit *E,E*-, *E,Z*- (= *Z,E*) und *Z,Z*-Konfiguration\*) möglich. Die Stereoisomerie ist den Formeln 5a–c und 6a–c zu entnehmen. Von den Stereoisomeren wurde jeweils ein Enantiomeres gezeichnet, sofern es sich um racemoide Formen handelt.

Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden soll den aus 1 erhaltenen Isomeren 2A, 2B und 2C eine Konstitution und Konfiguration entsprechend 5a–c bzw. 6a–c zugeordnet werden.

\*) Die Bezeichnung *E* und *Z* bezieht sich auf die Stellung der Chloratome zu den an C-1 und C-5 stehenden Methylgruppen.

2) W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.* **79**, 566 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 518 (1967).

3) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas und K. L. Kirk, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6092 (1971).

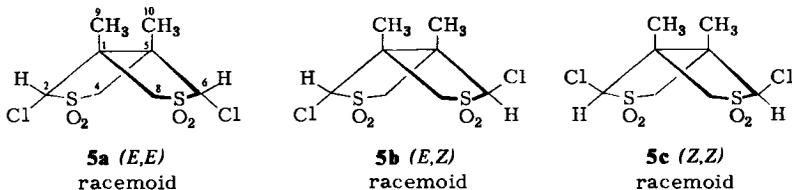
4) R. Weis und C. Schlieff, *Angew. Chem.* **83**, 887 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 811 (1971).

5) W. H. de Wolf, J. W. v. Straten und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3509.

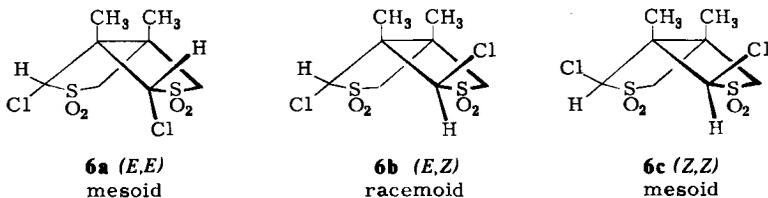
6) K. Weinges und K. Klessing, *Chem. Ber.* **107**, 1915 (1974).

7) K. Weinges und K. Klessing, *Chem. Ber.* **109**, 793 (1976).

8) K. Weinges, M. Weber und K. Klessing, *Chem. Ber.* **106**, 2305 (1973).



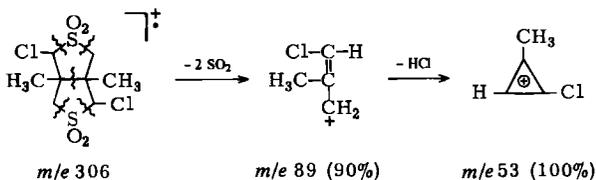
stereoisomere 2,6-Dichlordisulfone



stereoisomere 2,8-Dichlordisulfone

**Massenspektren:** Die Massenspektren der Isomeren **2A** und **2C** zeigen die identischen Bruchstücke mit geringen Unterschieden in ihren rel. Intensitäten. Charakteristisch sind die Fragmente mit  $m/e = 53$  (100%, Basispeak) und 89 (ca. 90%); alle weiteren Bruchstücke liegen unter 50% rel. Intensität. Diese Massenzahlen lassen sich nur durch den Zerfall der 2,6-Dichlordisulfone **5a–c** erklären (s. Schema 1). Somit besitzen **2A** und **2C** die Konstitution **5**.

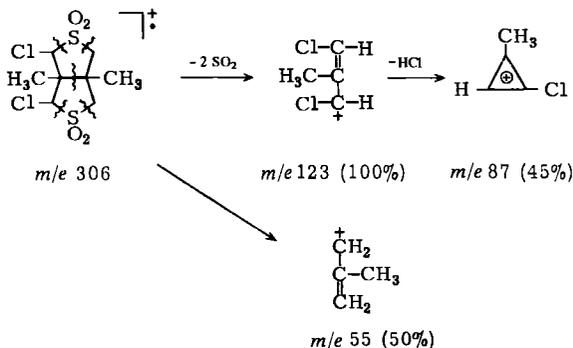
Schema 1. Charakteristische Bruchstücke des massenspektrometrischen Zerfalls der 2,6-Dichlordisulfone **5a–c**



Im Massenspektrum des Isomeren **2B** treten die Bruchstücke  $m/e = 123$  (100%, Basispeak), 87 (ca. 45%) und 55 (ca. 50%) auf. Diese Zerfallsprodukte können nur aus den Isomeren **6a–c** (s. Schema 2) entstehen. Bei Verbindung **2B** handelt es sich demnach um ein 2,8-Dichlordisulfon **6a–c**.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) des Isomeren **2A** findet man für die Protonen der –CHCl-Gruppe (C-2/6) und für die der Methylgruppen je zwei Singulets. Danach müssen diese Protonen verschiedene chemische Umgebungen besitzen. Dieser Befund ist in der Reihe der 2,6-Dichlordisulfone **5a–c** nur mit der *E,Z*-Konfiguration des Isomeren **5b** vereinbar. Damit ist für das Isomere **2A** die Konstitution und Konfiguration **5b** bewiesen.

Schema 2. Charakteristische Bruchstücke des massenspektrometrischen Zerfalls der 2,8-Dichlordisulfone 6a–c



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomeren **2C** absorbieren die beiden Protonen an C-2 und C-6 sowie die der beiden Methylgruppen jeweils bei gleichem Feld als Singulett (Tab. 1). Dies steht nur mit der *E,E*- oder *Z,Z*-Konfiguration **5a** oder **5c** in Einklang. Anhand der chemischen Verschiebungen kann jedoch nicht zwischen diesen beiden Konfigurationen entschieden werden. Eine Klärung liefert das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren **2A**–**2C** ( $\delta$ -Werte in ppm, in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , interner Standard TMS)

Protonen	Isomeres <b>2A</b>	Isomeres <b>2B</b>	Isomeres <b>2C</b>
–CHCl–	5.80 (1H, s) 5.42 (1H, s)	5.69 (2H, s)	6.03 (2H, s)
–CH <sub>2</sub> –	3.97–3.27 (4H, m)	3.72 (4H, s)	3.53 (4H, q) $J_{\text{AB}} = 14.5\ \text{Hz}$
–CH <sub>3</sub>	1.47 (3H, s) 1.39 (3H, s)	1.48 (3H, s) 1.38 (3H, s)	1.52 (6H, s)

Für das Isomere **2B** ist massenspektrometrisch die Konstitution eines 2,8-Dichlordisulfons **6a–c** bewiesen. Einen zusätzlichen Hinweis liefert das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: für beide Methylgruppen treten infolge der unterschiedlichen chemischen Umgebung zwei Singulett auf (Tab. 1). Da für die –CHCl-Protonen nur *ein* Singulett auftritt, kann das *E,Z*-Isomere **6b** mit Sicherheit ausgeschlossen werden, so daß nur das *E,E*- oder *Z,Z*-Isomere **6a** oder **6c** in Frage kommt. Auch hier kann die Unterscheidung nur mit Hilfe der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie getroffen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) des Isomeren **2A** treten für die 8C-Atome 8 Signale auf, wie für das (*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon **5b** erwartet werden muß. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt damit die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Konfigurationsaufklärung des Isomeren **2A**.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) des Isomeren **2C**, dessen Konstitution massenspektrometrisch ebenfalls als 2,6-Dichlordisulfon bewiesen wurde, zeigt nur 4 Signale, wobei jeweils die Atome C-1/5, C-2/6, C-4/8 und C-9/10 bei gleichem Feld absorbieren. Eine

Unterscheidung zwischen den Konfigurationen **5a** und **5c** ist möglich, wenn man die  $\delta$ -Werte mit denen für das unchlorierte Disulfon von **1** vergleicht und dabei vor allem sterische Wechselwirkungen der Chloratome mit  $\gamma$ -ständigen C-Atomen beachtet. Dies trifft für C-9/10 zu: beim Vergleich zum Disulfon von **1** sind sie um 2.28 ppm nach höherem Feld verschoben (Tab. 2, kursiv). Damit ist für das Isomere **2C** eindeutig die Struktur **5c** mit *Z,Z*-Konfiguration bewiesen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2) des Isomeren **2B** treten 6 Signale auf. Um zwischen der *E,E*- und *Z,Z*-Konfiguration **6a** und **6c** unterscheiden zu können, muß auch hier lediglich der sterische Einfluß der Chloratome beachtet werden: das C-Atom 9 erleidet verglichen mit dem Disulfon eine Hochfeldverschiebung um 6.06 ppm (Tab. 2, kursiv). Damit ist die *Z,Z*-Stellung der Chloratome zu den Methylgruppen festgestellt und für das Isomere **2B** die Konstitution und Konfiguration **6c** bewiesen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen  $\delta$  [ppm] für das unchlorierte Disulfon von **1** und die Isomeren **2A**, **2B** und **2C** ( $[\text{D}_6]$ DMSO, interner Standard TMS)

C-Atom	Disulfon von <b>1</b>	$\Delta\delta^a)$	<b>2A</b>	$\Delta\delta^a)$	<b>2B</b>	$\Delta\delta^a)$	<b>2C</b>
1	46.83	0.96	47.79	2.87	49.70	1.68	48.51
2	60.32	15.12	75.44	14.60	74.92	16.43	76.75
4	60.32	5.83	54.49	3.62	56.70	3.62	56.70
5	46.83	1.32	45.51	3.98	42.04	1.68	48.51
6	60.32	13.97	74.29	3.62	56.70	16.43	76.75
8	60.32	4.72	55.60	14.60	74.92	3.62	56.70
9	21.04	0.08	20.96	6.06	14.98	2.28	18.76
10	21.04	1.84	19.20	3.65	24.69	2.28	18.76

<sup>a)</sup>  $\Delta\delta$ -Werte beziehen sich auf den Vergleich Disulfon – Dichlordisulfon.

Vergleicht man bei den Isomeren **2A**, **2B** und **2C** die  $\Delta\delta$ -Werte für die gleichsubstituierten C-Atome, so läßt sich zeigen, daß allein mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten die Konstitution und Konfiguration der isomeren Dichlordisulfone der allgemeinen Konstitution **2** aufgeklärt werden können.

Tab. 3.  $\Delta\delta$ -Werte der gleichsubstituierten C-Atome der Isomeren **2A**, **2B** und **2C**

C-Atome	2,6-Dichlordisulfone		C-Atome	2,8-Dichlordisulfone
	$\Delta\delta$ von <b>2A</b>	$\Delta\delta$ von <b>2C</b>		
1/5	2.28	0.00	1/5	7.66
2/6	1.15	0.00	2/8	0.00
4/8	1.11	0.00	4/6	0.00
9/10	1.76	0.00	9/10	9.71

Liegen (*E,E*)- oder (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfone **5a** oder **5c** vor, so sind alle  $\Delta\delta$ -Werte = 0.00 ppm. Bei den entsprechenden 2,8-Dichlordisulfonen **6a** und **6c** sind die  $\Delta\delta$ -Werte von C-2/8 und C-4/6 = 0.00 ppm und die der C-Atome 1/5 und 9/10 in der Größenordnung 5–10 ppm. Die Unterscheidung der *E,E*- und *Z,Z*-Konfiguration kann durch Beachtung des  $\gamma$ -Effekts der Chloratome ermittelt werden: großer  $\Delta\delta$ -Wert für C-9 des

Dichlordisulfons gegenüber dem unchlorierten Disulfon von **1** (Tab. 2) zeigt *Z,Z*-, kleiner  $\Delta\delta$ -Wert *E,E*-Konfiguration an.

Die *E,Z*-Isomeren der 2,6- und 2,8-Dichlordisulfone **5b** und **6b** zeigen unterschiedliche  $\Delta\delta$ -Werte für alle C-Atome. Es erscheinen also alle Signale bei verschiedenem Feld. Eine Unterscheidung zwischen beiden Konstitutionen kann über die  $\Delta\delta$ -Werte für C-1/5 getroffen werden. Sie sind bei 2,6-Dichlordisulfonen < 3 ppm und bei 2,8-Dichlordisulfonen > 5 ppm (Tab. 3).

Diese Aussagen sind für die Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung der isomeren Dichlordisulfone, die wir aus den Dithiapropellanen hergestellt haben, von großem Interesse<sup>9)</sup>.

**Ergebnis:** Die spektroskopische Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung der erhaltenen Dichlordisulfone führt zu folgendem Ergebnis: Isomeres **2A** ( $R_F = 0.39$ ) = (*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon **5b**, Isomeres **2B** ( $R_F = 0.35$ ) = (*Z,Z*)-2,8-Dichlordisulfon **6c** und Isomeres **2C** ( $R_F = 0.32$ ) = (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfon **5c**. Die weiteren theoretisch möglichen Isomeren **5a**, **6a** und **6b** konnten weder isoliert noch chromatographisch nachgewiesen werden. Aus diesen Ergebnissen darf geschlossen werden, daß die Substitution der Chloratome an das *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octan (**1**) bevorzugt von der „*exo*“-Seite\*) erfolgt. Dies steht mit Modellbetrachtungen der Strukturen **5a–c** und **6a–c** in Einklang. Außerdem zeigt das Modell, daß die Bildung des (*E,E*)-2,8-Dichlordisulfons **6a** wegen der äußerst starken sterischen Hinderung der beiden Chloratome an C-2/8 sehr unwahrscheinlich ist.

### 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**3**) aus den isomeren Dichlordisulfonen **2**

Die isomeren Dichlordisulfone **5b**, **5c** und **6c** werden durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion in das 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**3**) übergeführt. Die verschiedenen Konfigurationen der Isomeren haben auf den Ablauf der Reaktion keinen nachweisbaren Einfluß, so daß auch die Mischung von **5b**, **5c** und **6c** eingesetzt werden kann. Die Reaktionsbedingungen waren analog denen, die in der Vorschrift zur Herstellung der 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzole beschrieben worden sind<sup>6,7)</sup>. Der dabei erhaltene *n*-Pentanextrakt wird i. Vak. (max. 50 Torr) auf wenige ml eingedampft und in einen analytischen Gaschromatographen, der mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist, eingespritzt. Auf Grund der Retentionszeiten (**3**:  $t = 2.15$  min; **4**:  $t = 12.3$  min)<sup>10)</sup> und des massenspektrometrischen Zerfalls ( $M^+$   $m/e = 106$ ; Basispeak  $m/e = 91$ ) können das 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**3**) und *p*-Xylol (**4**) nachgewiesen werden. Die Massenspektren von **3** und **4** unterscheiden sich geringfügig in den Intensitäten ihrer Bruchstücke.

Die im Schema 3 angegebenen Valenzisomerisierungen von **3** sollten im Auftreten von *o*-Xylol zu erkennen sein. Um sie ausschließen zu können, wurden mit einer geeigneten Säule\*\*) die genauen Retentionszeiten des 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzols (**3**:  $t = 1.60$  min),

\*) Die Bezeichnung „*exo*“ wurde von den überbrückten auf die hier beschriebenen kondensierten Ringsysteme übertragen.

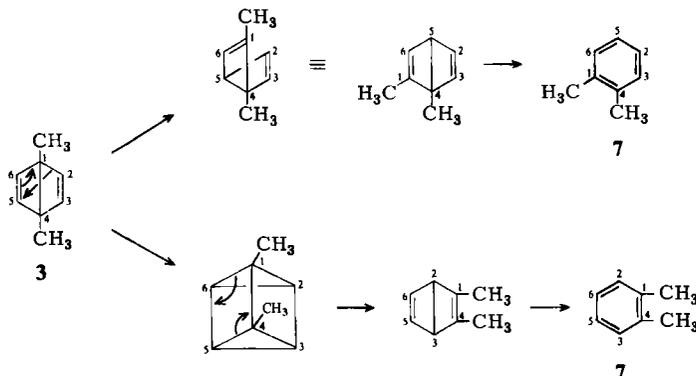
\*\*\*) Carbowax 20 M, Säulentemp. 150 °C, Injek. 160 °C,  $N_2 = 1.5$  kp/cm<sup>2</sup>.

<sup>9)</sup> K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb und G. Schilling, Chem. Ber. **110**, 2978 (1977).

<sup>10)</sup> Die Retentionszeiten wurden mit denen eines authentischen Gaschromatogramms von Herrn Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Universität Amsterdam, verglichen.

des *o*-Xylols (**7**:  $t = 5.06$  min) und *p*-Xylols (**4**:  $t = 5.22$  min) ermittelt. Es zeigte sich, daß der bei der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion erhaltene *n*-Pentanextrakt kein *o*-Xylol (**7**) enthält, während *p*-Xylol (**4**) zu ca. 15% auftritt.

Schema 3. Mögliche Valenzisomerisierungen von **3** zu *o*-Xylol (**7**)



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* in großzügiger Weise gefördert.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker HFX-90 Gerät. — Massenspektren: Massenspektrometer CEC 21–110 der Fa. Dupont. — Kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie: Varian 2700 und Varian CH-7. — Säulenchromatographie: Kieselgel (neutral 200 mesh) der Fa. Merck. — Dünnschichtchromatographie: DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60 F-254 der Fa. Merck. Laufmittel: Benzol/Aceton (9:1). Entwicklung der Platten in einer Iodkammer. Lauflänge:  $1 \times 15$  cm.

*Isomere 2,6- und 2,8-Dichlor-1,5-dimethyl-3,7-dithiabiacyclo[3.3.0]octan-3,3,7,7-tetroxide* (**2**): In einem Dreihalskolben werden 3.48 g (20 mmol) *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabiacyclo[3.3.0]octan (**1**)<sup>9)</sup> in 160 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei  $0^\circ\text{C}$  mit 5.34 g (40 mmol) *N*-Chlorsuccinimid versetzt. Man läßt 3 h rühren, bis sich alles *N*-Chlorsuccinimid umgesetzt hat und das Succinimid an der Oberfläche schwimmt. Unter Luftausschluß wird abgesaugt, der Rückstand mit wenig absol. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, die Filtrate vereinigt und zu einer auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung von 120 mmol Peressigsäure in Methylenechlorid unter Feuchtigkeitsausschluß langsam getropft. Man rührt über Nacht, wobei sich die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 10 mmol Peressigsäure wird noch 4 h gerührt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich im DC keine Veränderung mehr zeigt. Dann versetzt man die Lösung mit 200 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und schüttelt sie nacheinander mit je 100 ml wäbr. Natriumcarbonat-, Kaliumiodid-, Natriumsulfat-Lösung und zweimal mit je 100 ml Wasser aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen der so erhaltenen Lösung erhält man 3.15 g eines gelben Öls.

*(Z,Z)-2,6-Dichlordisulfon* (Isomeres **2c**, **5c**): Das erhaltene gelbe Öl wird in wenig Aceton heiß gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert **5c** aus, das durch weitere fraktionierte Kristallisation rein erhalten wird. Sämtliche Mutterlauge von **5c** werden eingedampft und säulenchromatographisch auf Kieselgel mit Benzol/Aceton (95:5) getrennt. Mit einem Fraktionssammler werden je 20 ml

aufgefangen. Die Fraktion 3 enthält weiteres **5c**.  $R_F$ -Wert 0.32. Gesamtausb. 859 mg (14%). Zers.-P. 290–294°C im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.

(*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon (Isomeres **2A, 5b**): Fraktion 1.  $R_F$ -Wert 0.39. Kristalle aus Ethanol. Ausb. 555 mg (9%). Zers.-P. 251–252°C im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.

(*Z,Z*)-2,8-Dichlordisulfon (Isomeres **2B, 6c**): Fraktion 2.  $R_F$ -Wert 0.35. Kristalle aus Ethanol. Ausb. 922 mg (15%). Zers.-P. 298–300°C im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.

$C_8H_{12}Cl_2O_4S_2$ (307.2)	Ber. C 31.28 H 3.94 Cl 23.08 S 20.87
Isomeres <b>2A</b>	Gef. C 31.35 H 4.12 Cl 22.83 S 20.97
Isomeres <b>2B</b>	Gef. C 31.45 H 4.09 Cl 22.92 S 20.63
Isomeres <b>2C</b>	Gef. C 31.03 H 3.87 Cl 23.12 S 20.83

(*E*)- und (*Z*)-2-Chlor-1,5-dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octan-3,3,7,7-tetroxid: Als vierte Fraktion erhält man eine Mischung der beiden möglichen isomeren Monochlordisulfone, die nicht weiter getrennt wurden.  $R_F$ -Wert 0.21. Ausb. 382 mg (7%). Zers.-P. 305–307°C im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen.

$C_8H_{13}ClO_4S_2$ (272.7)	Ber. C 35.23 H 4.80 Cl 12.99 S 23.51
	Gef. C 35.33 H 4.86 Cl 13.18 S 23.25
	Mol.-Masse 272 (MS)

*Ramberg-Bäcklund-Reaktion der isomeren Dichlordisulfone 5b, 5c und 6c*: Zu Lösungen von je 2.7 g (8.75 mmol) der isomeren Dichlordisulfone **5b, 5c** und **6c** in 400 ml absol. Tetrahydrofuran setzt man bei –30°C unter Rühren und Stickstoff 4.33 g (38.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat portionsweise zu. Man läßt über Nacht rühren, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt. Wenn kein Ausgangsmaterial im DC mehr nachweisbar ist, gibt man 500 ml Wasser zu, wobei die Temp. etwas steigt. Die abgekühlte Lösung wird dreimal mit je 150 ml *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten *n*-Pentanphasen werden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Wasserbad auf 5–10 ml eingedampft (25°C, 50 Torr). Es wird filtriert und die klare Lösung in einen Gaschromatographen (Varian 2700, Säule: Carbowax 1000, Säulentemp. 50°C, Injek. 145°C, Gasfluß: 29 ml/min (Helium), Temperaturprogrammstart nach 6.75 min mit 10°C/min (bis max. 150°C)) eingespritzt, der mit einem Massenspektrometer (Varian CH-7) gekoppelt ist.

1,4-Dimethyl-Dewar-Benzol (**3**): Retentionszeit 2.15 min. Massenspektrum:  $m/e = 106$  ( $M^+$ , 60%); 105 (27%); 91 (Basispeak, 100%); 77 (13%); 65 (7%); 51 (11%); 39 (10%).

*p*-Xylol (**4**): Retentionszeit 12.30 min. Massenspektrum:  $m/e = 106$  ( $M^+$ , 72%); 105 (29%); 91 (Basispeak, 100%); 77 (14%); 65 (6%); 51 (7%); 39 (7%).

Die Mengenverhältnisse von **3** und **4** aus den Isomeren **5b, 5c** und **6c** sind identisch. Die exakten Ausbeuten an **3** und **4** wurden nicht bestimmt.

[487/76]