

Photolyse von Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazolen

Hanspeter Bühl, Uwe Timm und Herbert Meier *

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

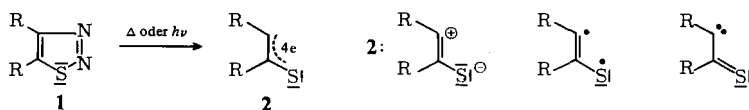
Eingegangen am 23. Februar 1979

Bei der Photolyse der Titelverbindungen **1a–d** werden Heterocyclen der Typen 1,4-Dithiin **5**, 1,3-Dithiol **9**, Thiophen **11** und 1,2,4,5-Tetrathian **12** isoliert. Die Ausbeute auf den Reaktionswegen I–VI in Abhängigkeit von der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol-Ringgröße ist von Interesse (Tab. 1).

Photolysis of Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazoles

Photolysis of the title compounds leads to several types of heterocycles: 1,4-dithiins **5**, 1,3-dithiols **9**, thiophenes **11**, and 1,2,4,5-tetrathianes **12**. The yields of the reaction routes I–VI depend on the ring size of the cycloalkeno-1,2,3-thiadiazoles (table 1).

1,2,3-Thiadiazole **1** sind eine interessante Substanzklasse für thermische^{1–12)} und photochemische^{5,12–18)} Cycloeliminierungen. Im ersten Schritt erhält man durch Abspaltung von molekularem Stickstoff instabile Primärfragmente. Die allgemeine Formel **2** repräsentiert dabei 1,3-Dipole, 1,3-Diradikale und Carbene. Eine qualitative MO-Betrachtung unter Einschluß von Hybridisierungsänderungen führt zu einer weiteren Aufspaltung der Konstitutionsmöglichkeiten. Bei allen Spezies mit zwei einfach besetzten Orbitalen müssen neben Singulett- auch Triplett-Zustände in Betracht gezogen werden.

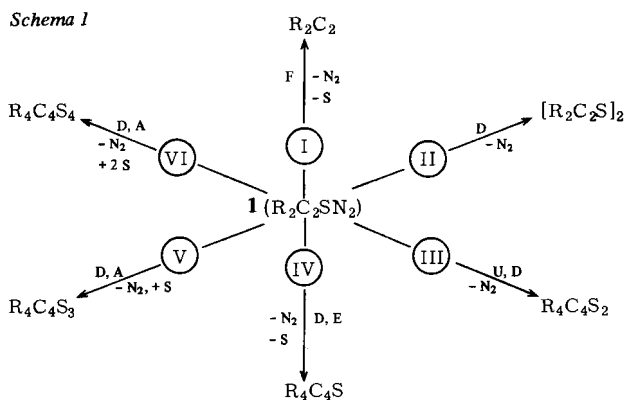


ESR-Messungen bei der Tieftemperaturphotolyse in einer Hexafluorbenzol-Matrix zeigen als Grundzustand für **2** Radikale mit einem „sulphur pattern“, das den Phenylschwefel- bzw. Vinylschwefel-Radikalen entspricht. Halbfeldübergänge zum Nachweis von Triplett-niveaus können nicht gefunden werden¹⁶⁾.

Für die photolytische Ringspaltung von **1** sind höhere Singulett-Zustände verantwortlich. Triplett-Sensibilisatoren erwiesen sich als genauso unwirksam wie Triplett-Quencher. Nach der Regel für die Spinerhaltung beim photochemischen Primärschritt muß man davon ausgehen, daß zunächst unter N₂-Eliminierung ein Fragment **2** im Singulett-niveau entsteht, das dann eingebettet in eine Matrix zur ESR-spektroskopisch beobachteten Spezies relaxiert. Bei den Lösungsphotolyse reagiert es dagegen unter Umlagerung, Dimerisierung etc. ab.

Summarisch beobachtet man die in Schema 1 aufgeführten Photolyseprozesse.

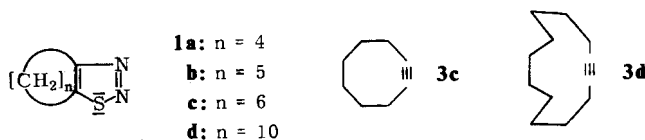
Anhand der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **1a–d** haben wir diese Konkurrenzreaktionen in Abhängigkeit von der Ringgröße untersucht.



Tab. 1. Prozentausbauten der Reaktionswege I – VI*)

Substrat	I (F)	II (D)	III (U, D)	IV (D, E)	V (D, A)	VI (D, A)
1a	–	9 (5a)	66 (9a)	7 (11a)	–	–
1b	–	22 (5b)	–	13 (11b)	17 (C ₁₄ H ₂₀ S ₃)	–
1c	19 (3c)	12 (5c)	–	31 (11c)	–	27 (12c)
1d	57 (3d)	–	–	–	–	11 (12d)

*) Erläuterung: F: Fragmentierung; U: Umlagerung; D: Dimerisierung; E: Eliminierung von Schwefel; A: Addition von Schwefel.



Die Verbindungen **1a–d** zeigen in ihren UV-Spektren drei Maxima: Das längstwellige bei $\lambda \approx 300$ nm ist intensitätsschwach ($\lg \epsilon \approx 2$) und in unpolaren Lösungsmitteln nur als Schulter ausgebildet, die beiden anderen bei $\lambda \approx 260$ nm gehen auf symmetrieerlaubte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurück ($\lg \epsilon \approx 3.5$).

Einstrahlung in den längstwelligen Übergang führt zu keinem nennenswerten Umsatz. Am besten geeignet für die Photolyse von **1** ist der Übergang bei $\lambda_{\max} = 260$ nm. Dazu wird das von einer Quecksilbermitteldruck-Lampe emittierte Licht mit einem Vycorkantenfilter ($\lambda \geq 230$ nm) abgeschnitten.

Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die prozentualen Ausbeuten der Reaktionswege I – VI.

I. Fragmentierung

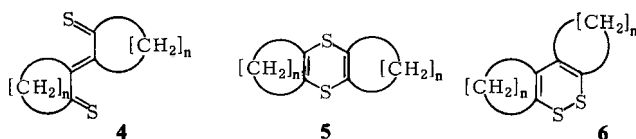
Unter sukzessiver Abspaltung von Stickstoff und Schwefel entstehen aus **1c,d** die Cycloalkine **3c,d**.

Beim Zwölfringssystem ist die Fragmentierung die Hauptreaktion. Im Vergleich dazu ist die Bildung von Cyclooctin (**3c**) stark reduziert. Hier muß im zweiten Schritt die geometrische Ringspannung aufgebaut werden. Die Aktivierungsbarriere für die (ther-

mische) Schwefeleliminierung ist somit erhöht. In noch größerem Ausmaß trifft das für die 7- und 6-Ring-Systeme zu, wo die Fragmentierung daher unterbleibt.

II. Dimerisierung

Für die Dimerisierung zweier Primärfragmente **2** kann man eine lineare und zwei Cycloadditionen formulieren:



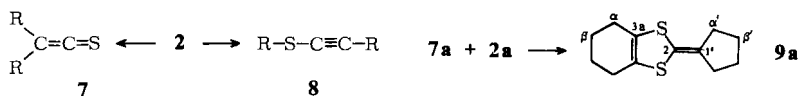
Lineare Dimerisierungen (zu **4**) konnten bisher nicht beobachtet werden, dagegen ist die Bildung von 1,4-Dithiinen **5** und 1,2-Dithiinen **6** aus 1,2,3-Thiadiazolen bekannt⁸⁾. Aufgrund der spektroskopischen Daten (Tab. 2) steht fest, daß bei der Photolyse von **1a**, **b**, **c** regiospezifisch die Cycloaddukte **5a**, **b**, **c** entstehen.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der 1,4-Dithiine **5a** – **c**

	 5a	 5b	 5c
IR (KBr) [cm ⁻¹]			
C–H-Valenzschw.	2860/2920	2850/2910	2835/2905
C=C-Valenzchw.	1605	1605	1600
CH ₂ -Deformationsschw.	1435/1445	1425/1435/1445	1440/1460
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ]			
CH ₂ -α	2.1–2.3 (8 H)	2.3–2.5 (8 H)	2.4–2.7 (8 H)
CH ₂ -β,γ	1.5–1.9 (8 H)	1.4–1.7 (12 H)	1.5–1.7 (16 H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ]			
sp ² -C	127.9	133.3	130.9
sp ³ -C ^α	31.6	36.0	33.3
sp ³ -C ^{β,γ}	23.0	31.7/26.0	29.7/26.3

III. Umlagerung und Dimerisierung

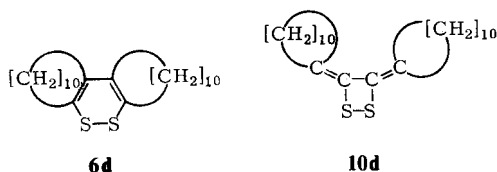
Neben der Fragmentierung existieren als weitere, monomolekulare Stabilisierungsreaktionen der Primärfragmente **2** die Umlagerungen **2**→**7** und **2**→**8**.



Die Alkine **8** wurden bisher nur bei Tieftemperaturphotolysen gefunden^{17,18)}. In Abwesenheit nucleophiler Partner addiert **7** leicht ein nicht umgelagertes Primärfragment **2**. Dabei entstehen 1,3-Dithiole¹³⁾. Bei der Photolyse von **1a** ist **9a** das Hauptprodukt.

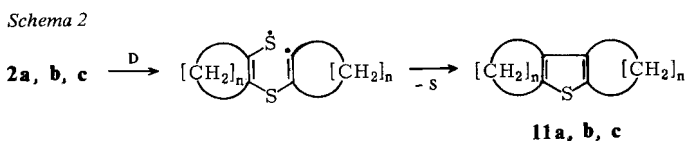
Aus dem IR-Spektrum von **9a** sind neben den C-H-Valenzschwingungen ($2900/2850\text{ cm}^{-1}$) und den CH_2 -Deformationsschwingungen ($1450/1430\text{ cm}^{-1}$) zwei charakteristische Banden im Doppelbindungsbereich (1605 und 1635 cm^{-1}) herauszuheben. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten zwei breite Multipletts gleicher Intensität mit den Zentren bei $\delta = 1.8$ und 2.2 auf, die den α, α' - bzw. β, β' -Protonen zugeordnet werden können. Die ^{13}C -Signale von C-3a, C-2 und C-1' liegen bei $\delta = 124.5, 118.0$ und 126.1 ¹⁹⁾. Die übrigen C-Atome absorbieren bei $\delta = 33.8, 27.5, 25.6$ und 22.6 . **9a** löst sich in starken Säuren wie Trifluoressigsäure, wobei intensiv rote Salze entstehen²⁰⁾.

Bei der Photolyse von **1b, c** bilden sich keine 1,3-Dithiole. In geringem Umfang wird jedoch aus **1d** ein Dimeres $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{S}_2$ erhalten. Aufgrund seiner spektroskopischen Daten können die Endithion-Konstitution **4d**, die 1,4-Dithiin-Konstitution **5d** und die 1,3-Dithiol-Konstitution **9d** ausgeschlossen werden. Aus dem Befund, daß im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur zwei Signale von olefinischen C-Atomen auftreten, kann man folgern, daß $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{S}_2$ durch Addition zweier gleicher Vorstufen (**2d** + **2d**, **7d** + **7d** oder **8d** + **8d**) gebildet wird. Die Lage der beiden Absorptionen bei $\delta = 125.6$ und 127.9 ist mit einer Thiocarbonylgruppe nicht vereinbar. Neben der 1,2-Dithiin-Konstitution **6d** bleibt somit als Alternative mit zwölf chemisch nicht äquivalenten C-Atomen vor allem die 1,2-Dithietan-Konstitution **10d**.



IV. Dimerisierung und partielle Schwefeleliminierung

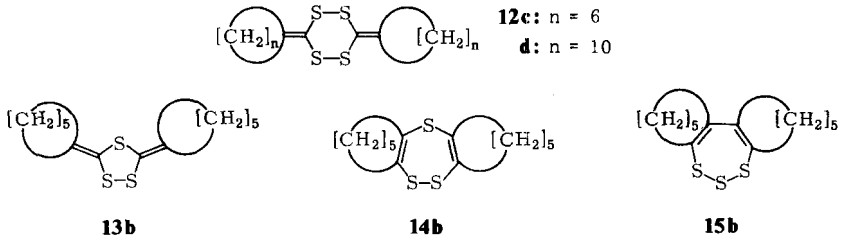
Beim Reaktionstyp IV erfolgt eine Dimerisierung unter Abspaltung eines Schwefels. Die dabei gebildeten Thiophene **11** sind keine photochemischen Sekundärprodukte der 1,4-Dithiine **5**. Markierungsstudien¹²⁾ zeigen vielmehr, daß sie selektiv auf dem in Schema 2 gezeigten Reaktionsweg gebildet werden.



Einen Überblick über die wichtigsten spektroskopischen Daten von **11a-c** gibt die Tab. 3.

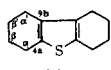
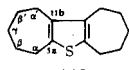
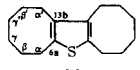
V, VI. Dimerisierung und Addition von Schwefel

Bei den Prozessen $1 \rightarrow 3$ und $1 \rightarrow 11$ wird atomarer Schwefel frei, der infolge seiner hohen Reaktivität leicht in die Dimerisierung von **2** eingreift. Die Addition von *einem* Schwefelatom beobachtet man bei der Photolyse von **1b**. Im Lauf der Photoreaktion von **1c** und **1d** werden sogar *zwei* Schwefelatome eingebaut. Aus **1c** und **1d** entstehen auf diese Weise die Tetrathiane **12c** und **12d**.



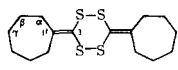
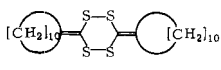
Für das mono-Schwefeladdukt aus **1b** mit der Summenformel $C_{14}H_{20}S_3$ liegt die 1,2,4-Trithiolstruktur **13b** nahe. Als weitere Möglichkeiten kommen die Trithiepine **14b** und **15b** in Frage.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Thiophene **11a–c**

	 11a	 11b	 11c
IR (KBr) [cm^{-1}]			
C–H-Valenzschw.	2840/2910	2835/2900	2840/2925
CH ₂ -Deformationsschw.	1445	1435	1445
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ]			
CH ₂ -α	2.2–2.9 (8H)	2.4–2.8 (8H)	2.4–2.8 (8H)
CH ₂ -β,γ	1.6–2.0 (8H)	1.4–1.8 (12H)	1.2–1.7 (16H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ]			
sp ² -C	132.0 (C-4a)	134.5 (C-5a)	134.2 (C-6a)
sp ² -C	134.0 (C-9b)	140.6 (C-11b)	137.1 (C-13b)
sp ³ -C _{α,α'}	25.0/24.0*	32.8/29.8	32.3/30.6
sp ³ -C _{β,β',γ,γ'}	23.8*/22.7	28.6/28.5/27.7	27.1/26.0/ 26.0/25.2

* Evtl. zu vertauschen.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Tetrathiane **12c, d** und der Verbindung $C_{14}H_{20}S_3$

	 12c	 12d	$C_{14}H_{20}S_3$
IR (KBr) [cm^{-1}]			
C–H-Valenzschw.	2850/2920	2860/2920	2840/2915
CH ₂ -Deformationsschw.	1445/1455	1440/1470	1425/1440/1445
¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ]			
CH ₂ -α	2.4–2.7 (8H)	2.2–2.6 (8H)	2.2–2.6 (8H)
CH ₂ -β,γ	1.5–1.9 (16H)	1.2–1.8 (32H)	1.5–1.7 (12H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) [δ]			
sp ² -C	146.6 (C-3)/ 126.9 (C-1')	146.3 (C-3)/ 129.3 (C-1')	136.9/126.1
sp ³ -C _α	34.7	36.0	35.3/34.8
sp ³ -C _{β,γ}	29.2/27.6	26.3/25.5/ 25.3/24.2	27.3/26.9/25.8

Die wesentlichen spektroskopischen Daten von **12c**, **d** und der Verbindung $C_{14}H_{20}S_3$ sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

Auf den ersten Blick erscheint die Vielfalt der Reaktionsprodukte bei der Photolyse der 1,2,3-Thiadiazole **1a–d** verwirrend (Tab. 1). Eine genaue Betrachtung der Reaktionswege I–VI zeigt jedoch, daß neben individuellen, vom jeweiligen Substrat abhängigen Gesichtspunkten folgendes Prinzip gilt:

Mit wachsender Ringgröße nimmt die Tendenz zur Schwefeleliminierung zu und die Dimerenbildung unter Erhalt des gesamten Schwefels entsprechend ab. Die Fähigkeit, abgespaltenen atomaren Schwefel einzubauen, durchläuft beim Achtringsystem ein Maximum (Abb. 1).

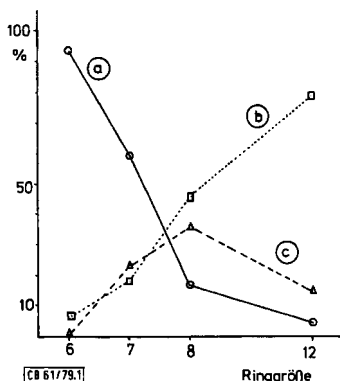


Abb. 1. Auf den Schwefelgehalt bezogene relative Ausbeuten bei der Produktbildung. a) Unter Erhalt des Schwefels, b) unter Schwefelabspaltung, c) unter Schwefeladdition

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 21, in KBr-Preßlingen oder in CCl_4 . – UV-Spektren: Beckman-Acta VII, in Cyclohexan. – 1H -NMR-Spektren: WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker, $CDCl_3$, TMS als interner Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: WP 80 (20.115 MHz) und HFX 90 (22.63 MHz) der Firma Bruker, $CDCl_3$ mit 76.999 ppm als internem Standard. – Massenspektren: MS 9 der Firma AEI und MAT 711 A der Firma Varian, direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie.

Ausgangsverbindungen

Bei der Synthese von **1a–c** konnte auf bekannte Verfahren zurückgegriffen werden^{21,9)}.

4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocyclo-dodeca[d]-1,2,3-thiadiazol (1d): 15.0 g (42.86 mmol) Cyclo-dodecanon-tosylhydrazon²²⁾ werden unter Eiskühlung und Wasserausschluß langsam mit 26 ml Thionylchlorid umgesetzt. Man rührt die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemp., entfernt überschüssiges Thionylchlorid im Rotationsverdampfer und filtriert über ca. 150 g Kieselgel mit Benzol/Ether (8:1) als Elutionsmittel. Ausb. 8.7 g (91%), Umkristallisation aus Methanol, farblose Kristalle, Schmp. 30–31°C.

UV: λ_{\max} (lg ϵ) = 222 (3.8); 262 (3.5); 295 nm (0.4). – IR (KBr): 2920, 2850 (C–H val), 1465, 1445 (δ -CH₂), 1250 cm⁻¹. – ¹³C-NMR: δ = 159.8 (C-3a); 152.0 (C-13a); 30.1, 27.3 (C-4, C-13); 24.4, 24.2, 24.2, 23.6, 23.3, 22.3, 21.8, 21.6 (übrige C-Atome). – MS (70 eV): m/e = 224 (1%, M); 196 (34, M – N₂); 163 (17, M – N₂ – SH); 121 (36); 111 (30); 107 (31); 99 (30); 97 (32); 95 (54); 93 (56); 91 (40); 81 (100); 79 (73); 71 (36); 67 (81); 55 (44); 41 (70).

C₁₂H₂₀N₂S (224.2) Ber. C 64.22 H 8.99 N 12.49 S 14.30
Gef. C 63.96 H 8.97 N 12.37 S 14.53

Allgemeine Photolysevorschrift

1a – d werden in Portionen zu 200 – 500 mg/100 ml Benzol der vycorgefilterten ($\lambda \geq 230$ nm) Strahlung einer 450 Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Das Reaktionsgut wird während der Belichtung mit gereinigtem Stickstoff durchmischt. Das Ende der Reaktion wird dünn-schichtchromatographisch kontrolliert. Die bestrahlten Lösungen werden vereinigt und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydro-1,2,3-benzothiadiazol (1a): 1.9 g (13.57 mmol) **1a** werden entsprechend der allgemeinen Photolysevorschrift belichtet. Das Rohphotolysat wird zunächst säulenchromatographisch (ca. 150 g Kieselgel/Benzol) von polymeren Nebenprodukten befreit und anschließend an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether (Sdp. 60 – 90°C) als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält in der Reihenfolge der Elution:

1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrodibenzothiophen (11a): Ausb. 87 mg (7%), Umkristallisation aus Ethanol, farblose Kristalle, Schmp. 31°C. Identifiziert durch Vergleich mit Literaturdaten²³.

2-Cyclopentyliden-4,5,6,7-tetrahydro-1,3-benzodithiol (9a): Ausb. 1010 mg (66%), Umkristallisation aus Methanol, farblose Kristalle, Schmp. 84°C. – MS (70 eV): m/e = 224 (100%, M); 196 (91, M – C₂H₄); 191 (19); 178 (16); 170 (20); 157 (18).

C₁₂H₁₆S₂ (224.3) Ber. C 64.20 H 7.19 S 28.59 Gef. C 64.17 H 7.25 S 28.89

1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrothianthren (5a): Ausb. 130 mg (9%), Umkristallisation aus Methanol, farblose Kristalle, Schmp. 98°C. Identifiziert durch Vergleich mit Literaturdaten²⁴.

Photolyse von 5,6,7,8-Tetrahydro-4H-cyclohepta[d]-1,2,3-thiadiazol (1b): 3.08 g (20 mmol) **1b** werden gemäß der allgemeinen Photolysevorschrift belichtet. Das Rohphotolysat wird an neutralem, schwach desaktiviertem Aluminiumoxid chromatographiert. Als Elutionsmittel dient Petrolether (Sdp. 60 – 90°C) mit steigendem Benzolgehalt. Man erhält in der Reihenfolge der Elution:

2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-dicyclohepta[b,d]thiophen (11b): Ausb. 222 mg (13%), Umkristallisation aus Ethanol, farblose Kristalle, Schmp. 80°C. – MS (70 eV): m/e = 221 (19%, M + 1); 220 (100, M); 219 (43); 205 (20); 193 (13); 192 (64); 191 (88); 179 (39); 178 (66); 177 (53); 166 (38); 165 (26); 164 (16); 163 (26); 151 (19); 150 (14); 149 (27); 137 (21); 135 (21); 129 (19); 128 (18); 119 (16); 115 (22); 105 (10); 91 (31); 79 (14); 78 (11); 77 (19).

C₁₄H₂₀S (220.4) Ber. C 76.36 H 9.09 S 14.55 Gef. C 75.94 H 9.31 S 14.80

C₁₄H₂₀S₃: Ausb. 374 mg (17%), Umkristallisation aus Petrolether/Benzol (3 : 1), gelbe Kristalle, Schmp. 124 – 125°C. – MS (70 eV): m/e = 284 (40%, M); 126 (100); 125 (22); 93 (25); 91 (19); 78 (17); 57 (11); 28 (20).

C₁₄H₂₀S₃ (284.5) Ber. C 59.15 H 7.04 S 33.80 Gef. C 59.28 H 7.34 S 34.01

2,3,4,5,8,9,10,11-Octahydro-1H,7H-dicyclohepta[b,e][1,4]dithiin (5b): Ausb. 433 mg (22%), Umkristallisation aus Methanol, farblose Kristalle, Schmp. 90 – 91°C. – MS (70 eV): m/e = 253 (12%); 252 (63, M); 219 (100); 197 (26); 165 (34); 164 (28); 97 (14); 91 (26); 77 (19); 42 (20).

C₁₄H₂₀S₂ (252.5) Ber. C 66.66 H 7.94 S 25.40 Gef. C 66.53 H 8.06 S 25.57

Photolyse von 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta[dj]-1,2,3-thiadiazol (**1c**): 4.0 g (23.8 mmol) **1c** werden gemäß der allgemeinen Photolysevorschrift belichtet. Im Rohphotolysat lassen sich durch Abfangreaktion mit Tetracyclon 19% Cyclooctin (**3e**) nachweisen. (Die Identifizierung des entstehenden 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrobenzocyclooctens erfolgt durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authent. Probe.) Das Rohphotolysat wird an neutralem, schwach desaktiviertem Aluminiumoxid chromatographiert. Als Elutionsmittel dient Petrolether (Sdp. 60–90°C) mit steigendem Benzolgehalt. Man erhält in der Reihenfolge der Elution:

1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13-Dodecahydrodicycloocta[b,d]thiophen (**11c**): Ausb. 1050 mg (31%), Umkristallisation aus Ethanol, farblose Kristalle, Schmp. 89–90°C. – MS (70 eV): $m/e = 249$ (22%); 248 (98); 220 (100); 219 (62); 205 (77%); 193 (43); 179 (22); 91 (18).

$C_{16}H_{24}S$ (248.4) Ber. C 77.42 H 9.68 S 12.90 Gef. C 77.85 H 9.65 S 12.45

3,6-Bis-cycloheptyliden-1,2,4,5-tetrathian (**12c**): Ausb. 1090 mg (27%), Umkristallisation aus Petrolether/Benzol (3:1), gelbe Kristalle, Schmp. 88–89°C. – MS (70 eV): $m/e = 344$ (24%); 204 (27); 140 (92); 112 (20); 107 (23); 79 (38); 74 (100); 73 (45); 68 (34); 59 (50); 57 (38); 45 (59); 43 (63).

$C_{16}H_{24}S_4$ (344.6) Ber. C 55.81 H 6.98 S 37.21 Gef. C 56.03 H 6.94 S 36.93

1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13-Dodecahydrodicycloocta[b,e][1,4]dithiin (**5c**): Ausb. 360 mg (12%), Umkristallisation aus Methanol, farblose Kristalle, Schmp. 130–131°C. – MS (70 eV): $m/e = 281$ (22%); 280 (76, M); 248 (20); 219 (10); 193 (14); 91 (23); 79 (16); 69 (13); 44 (46); 32 (100).

$C_{16}H_{24}S_2$ (280.5) Ber. C 68.57 H 8.57 S 22.86 Gef. C 68.83 H 8.43 S 22.74

Photolyse von 4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-Decahydrocyclo-dodeca[dj]-1,2,3-thiadiazol (**1d**): 1.0 g (4.46 mmol) **1d** werden gemäß der allgemeinen Photolysevorschrift belichtet. Das Rohphotolysat wird zunächst säulenchromatographisch (ca. 150 g Kieselgel/Benzol) von polymeren Nebenprodukten befreit und anschließend an ca. 200 g Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 60–90°C) als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält in der Reihenfolge der Elution:

3,6-Bis-cycloundecyliden-1,2,4,5-tetrathian (**12d**): Ausb. 114 mg (11%), Umkristallisation aus Methanol, gelbe Kristalle, Schmp. 74–75°C. – MS (70 eV): $m/e = 456$ (63%, M); 424 (22, M – S); 392 (8, M – 2S); 260 (41); 81 (46); 79 (39); 67 (47); 55 (33); 41 (49).

MS (Hochauflösung): $C_{24}H_{40}S_4$ Ber. 456.2012768 Gef. 456.2011255 (Auflösung $> 10^4$)

Cyclododecin (**3d**): Ausb. 420 mg (57%), farblose Flüssigkeit vom Sdp. 91°C/3 Torr. Identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit Literaturdaten²⁵). – ^{13}C -NMR: $\delta = 81.5$ (C-1); 18.4 (C-2); 25.7, 25.5, 24.9, 24.6 (übrige C-Atome).

$C_{24}H_{40}S_2$: Ausb. 32 mg (4%), farblose Kristalle, Schmp. 141–142°C. – IR (KBr): 2900, 2840 (C–H val); 1460, 1440 (δ -C–H); 1615, 1570 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 1.4$ (d); 1.6 (m); 2.2 (t); 2.4 (t). – ^{13}C -NMR: $\delta = 127.9$; 125.6; 36.8; 27.1; 26.2; 25.6; 24.9; 24.3; 22.2. – MS (70 eV): $m/e = 392$ (100%, M); 349 (11); 335 (17); 293 (13); 281 (25); 267 (57); 254 (25); 241 (33).

$C_{24}H_{40}S_2$ (392.4) Ber. C 73.38 H 10.27 S 16.34 Gef. C 73.21 H 10.08 S 16.58

Literatur

- 1) P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. **277**, 209, 218 (1893).
- 2) H. Staudinger und J. Siegwart, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1918 (1916).
- 3) R. Huisgen und V. Webendorfer, Experientia **17**, 566 (1961).
- 4) S. Hünig und E. Fleckenstein, Liebigs Ann. Chem. **738**, 192 (1970).
- 5) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. **766**, 32 (1972).

- 6) H. Meier und H. Bühl, *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 605 (1975).
- 7) G. Seybold und C. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 248 (1975); *Chem. Ber.* **110**, 1225 (1977).
- 8) H. Bühl, B. Seitz und H. Meier, *Tetrahedron* **33**, 449 (1976).
- 9) H. K. Spencer und M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **41**, 730 (1976).
- 10) L. Benati, P. C. Montevicchi und G. Zanardi, *J. Org. Chem.* **42**, 575 (1977).
- 11) T. Wooldridge und T. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2643.
- 12) U. Timm, H. Bühl und H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 697 (1978).
- 13) W. Kirmse und L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 4 (1958).
- 14) O. P. Strausz, J. Font, F. L. Dedio, P. Kebarle und H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4805 (1967).
- 15) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 537.
- 16) P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron* **27**, 595 (1971).
- 17) A. Krantz und J. Laurenzi, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6768 (1974); **99**, 4842 (1977).
- 18) J. Laurenzi, A. Krantz und R. A. Hajdu, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7872 (1976).
- 19) Die exakte Signalzuordnung basiert auf einer ¹³C-Markierung (vgl. Lit.¹²⁾).
- 20) U. Timm, U. Plücker, H. Petersen und H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, im Druck.
- 21) H. Braun und H. Meier, *Tetrahedron* **31**, 637 (1975).
- 22) J. Casanova und B. Waegell, *Tetrahedron* **31**, 1035 (1975).
- 23) W. Cooper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1386.
- 24) F. Asinger, M. Thiel und H. Hanthal, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 144 (1959).
- 25) V. Prelog und M. Speck, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1786 (1955).

[61/79]