

Sterisch gehinderte Alkene, IV<sup>1)</sup>

## Darstellung einiger Octamethylcycloalkylidencycloalkane und verwandter Verbindungen

Adolf Krebs\*, Wolfgang Rüger, Birgit Ziegenhagen, Maren Hebold, Ingrid Hardtke, Ragnhild Müller, Manfred Schütz, Michael Wietzke und Michaela Wilke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 23. März 1983

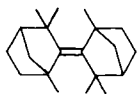
Mit Hilfe der Thiadiazolin- und Selenadiazolin-Methode wurden 16 neue überbrückte Derivate des Tetra-*tert*-butylethens vom Typ **4** dargestellt. Mit wachsender Ringgliederzahl nimmt die Spannung in **4** zu. Die Grenzen der erwähnten Synthesewege liegen für die Alkene bei **4m, n, p** und **q**; sie stellen die Alkene höchster Fragmentierungsspannung dar, die bisher isoliert wurden. Die Ursachen für das Versagen dieser Methoden bei der Synthese sterisch noch stärker gehinderter Alkene werden diskutiert.

**Sterically Hindered Alkenes, IV<sup>1)</sup>**

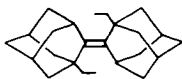
### Preparation of Some Octamethylcycloalkylidencycloalkanes and Related Compounds

Sixteen "tied back" derivatives of tetra-*tert*-butylethene of type **4** were prepared *via* the thiadiazoline and selenadiazoline routes, resp. Strain in **4** increases with increasing number of ring members. The compounds **4m, n, p**, and **q** represent the alkenes of highest fragmentation strain prepared so far, and the limit for the utility of the present synthetic methods. The causes for the failure of these methods in the synthesis of yet more highly strained alkenes are discussed.

Die Beeinflussung von Strukturparametern durch sterische Effekte ist Gegenstand vieler Arbeiten, die wesentlich zum Verständnis der chemischen Bindung beigetragen haben<sup>2)</sup>. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung von sterisch gehinderten Alkenen, bei denen die Strukturparameter in der Nähe der C=C-Bindung durch abstoßende Wechselwirkungen großer Substituenten verändert werden<sup>3)</sup>. Hierbei kann es zu einer Dehnung der C=C-Doppelbindung, aber auch der benachbarten Einfachbindungen kommen, wie die Röntgenstrukturanalysen von **1**<sup>4)</sup> und **2**<sup>5)</sup> zeigen.



1



2

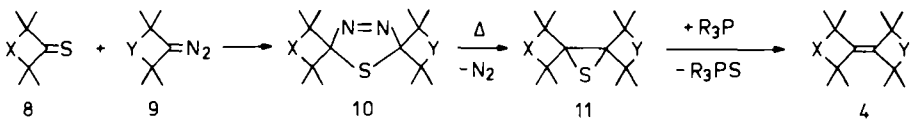
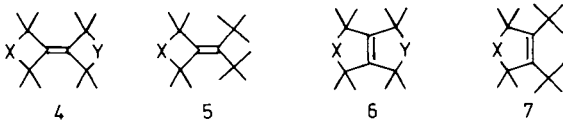


3

Zusätzlich können auch Torsionen und out-of-plane-Deformationen an der C=C-Doppelbindung und Bindungswinkeländerungen an entfernteren Molekülteilen auftre-

ten<sup>4,5</sup>). Noch größere Änderungen als in **1** und **2** und damit höhere Spannungsenergien wurden mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen für das bisher unbekannte Tetra-*tert*-butylethen (**3**) berechnet<sup>6-9</sup>).

Strukturell am nächsten kommen der Verbindung **3** überbrückte Derivate vom Typ **4** – **7**. In dieser Arbeit wird zunächst nur über Verbindungen des Typs **4** und **5** berichtet. In **4** und **5** läßt sich durch Variation der Brücken X und Y die sterische Hinderung der zentralen C=C-Bindung graduell verändern; dabei nimmt die Spannung in **4** für X = Y = [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> mit wachsender Ringgliederzahl n nach Berechnungen zu, bleibt aber noch für n = 3 unter der Spannung des Tetra-*tert*-butylethens (**3**)<sup>7</sup>.



10, 11, 4	X	Y	Ausb. 10 [%]	Ausb. 11 [%]	Ausb. 4 [%]
a	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	22	62	81
b	CH <sub>2</sub>	N=N	78	78	80
c	CH <sub>2</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	66	54
d	CH <sub>2</sub>	Fen <sup>13)</sup>	68	60	89
e	CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	65	87	54
f	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	23	38	81
g	CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	65	65	71
h	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	33	25	25 (bez. auf 10h)
i	CH <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	85	45	93
k	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	84	63	89
l	S	S	–	10 (bez. auf 10l)	67
m	S	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	77	62	76
n	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	–	–
o	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	33	30	65
p	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	82	81	78
q	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	65	–	–
r	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	–	–	–
s	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>	–	–	–
t	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	–	–	–
u	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	–	–	–
v	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	–	–	–
w	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	–	–	–
x	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	–	–	–
y	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	–	–	–



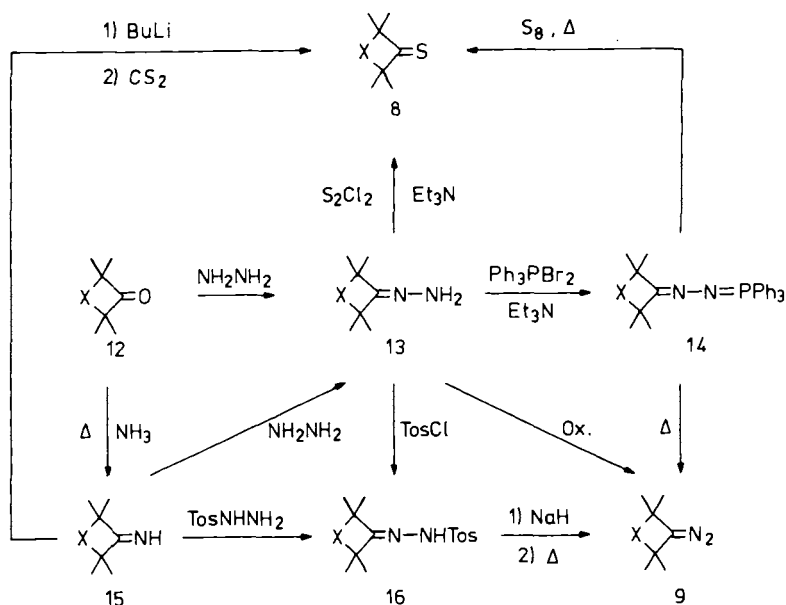
## Synthese der Verbindungen 4 und 5

In den letzten Jahren wurden in erster Linie zwei Methoden zur Herstellung sterisch gehinderter Alkene benutzt: die reduktive Kopplung von Carbonylverbindungen mit Hilfe niederwertiger Titanverbindungen<sup>10</sup> und die Methode der „doppelten Extrusion“, die besonders im Fall der  $\Delta^3$ -1,3,4-Thiadiazoline sehr erfolgreich war und auch die Darstellung unsymmetrisch substituierter Alkene ermöglicht<sup>11,12</sup>. Aus dem letzten Grund haben wir diese Methode zur Synthese von 4 und 5 vorgezogen.

### Synthese der Vorstufen für 4 und 5<sup>13</sup>)

#### Thione und Diazoalkane

Zur Darstellung der Thiadiazoline 10 wurden die Thione 8 mit den Diazoalkanen 9 umgesetzt.



8, 9, 12-16	X, Y	8, 9, 12-16	X, Y	8, 9, 12-16	X, Y
a	$\text{CH}_2$	e	Fen <sup>13</sup> )	i	$\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2$
b	S	f	$[\text{CH}_2]_2$	k	$[\text{CH}_2]_4$
c	$\text{N}=\text{N}$	g	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	l	$\text{CH}_3, \text{CH}_3$
d	$o\text{-C}_6\text{H}_4$	h	$[\text{CH}_2]_3$		

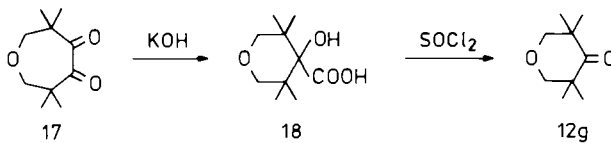


Die Thione 8 waren größtenteils bekannt. So wurden **8a**<sup>14</sup>), **8c**<sup>15</sup>), **8e**<sup>11</sup>), **8f**<sup>14</sup>), **8h**<sup>14</sup>), **8k**<sup>14</sup>) und **8l**<sup>16</sup>) nach Literaturvorschriften hergestellt. **8b**<sup>17</sup>) ließ sich am besten nach der

vor kurzem beschriebenen Methode von *Okazaki* und Mitarbb.<sup>18)</sup> aus dem Hydrazon **13b**<sup>19)</sup> durch Umsetzung mit Dichlordisulfan gewinnen, **8d**<sup>17)</sup> und **8g** hingegen durch Thermolyse der Phosphazine **14d**<sup>17)</sup> und **14g** in geschmolzenem Schwefel<sup>16)</sup>; **8i** konnte ausgehend vom Keton **12i**<sup>20)</sup> durch Reaktion mit Ammoniak unter Druck und anschließende Behandlung des entstandenen Imins **15i** mit *n*-Butyllithium/CS<sub>2</sub><sup>21)</sup> erhalten werden.

Die Thione **8** zeigen im IR-Spektrum eine starke C=S-Valenzschwingungsbande im Bereich zwischen 1100 und 1300 cm<sup>-1</sup>, die aber im allgemeinen erst unter Zuhilfenahme eines Raman-Spektrums eindeutig identifiziert werden kann. Die UV-Spektren<sup>14)</sup> zeigen eine charakteristische langwellige Absorption zwischen 488 und 554 nm, deren Maximum mit zunehmender Ringgröße zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint die Resonanzabsorption des Thion-Kohlenstoffs zwischen 268 und 289 ppm (Einzelheiten im exp. Teil).

Für das oxacyclische System (X = CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>) war auch das zugrundeliegende Keton **12g** noch unbekannt. Es wurde auf analogem Wege wie **12i**<sup>20)</sup> erhalten, und zwar durch Benzilsäure-Umlagerung des Diketons **17**<sup>22)</sup> und anschließende Umsetzung der Hydroxycarbonsäure **18** mit Thionylchlorid.



Die Diazoalkane **9** waren mit Ausnahme von **9a**<sup>23)</sup>, **9c**<sup>15)</sup>, **9i**<sup>24,25)</sup> und **9l**<sup>11,12)</sup> noch unbekannt. Sie konnten auf verschiedenen Wegen dargestellt werden: **9f, h, i** und **k** wurden durch Bamford-Stevens-Reaktion aus den entsprechenden Tosylhydrazonen **16** gewonnen. Ausgangssubstanzen hierfür waren die Imine **15f, h** und **k**<sup>14)</sup>, die entweder direkt mit Tosylhydrazid oder über die Hydrazone **13** durch anschließende Tosylierung in die Tosylhydrazone **16** übergeführt wurden. **16i** wurde aus dem Keton **12i**<sup>20)</sup> über das Hydrazon **13i**<sup>24,25)</sup> und dessen Behandlung mit Tosylchlorid hergestellt.

**9d** und **g** wurden analog zu **9l**<sup>11,12)</sup> durch Thermolyse der Phosphazine **14d**<sup>17)</sup> und **14g** hergestellt, welche wiederum aus der Reaktion der Hydrazone **13d**<sup>17)</sup> und **13g** mit Dibromtriphenylphosphoran resultierten. Schließlich wurden die Hydrazone **13a**<sup>26)</sup>, **13e**<sup>18)</sup> und **13k** erfolgreich durch Nickelperoxid zu den Diazoalkanen **9a**<sup>23)</sup>, **9e** und **9k** dehydriert, wie es auch für **9c**<sup>15)</sup> beschrieben ist.

Die Diazoalkane **9** zeigen die für die Diazogruppierung typische IR-Bande bei 2020–2050 cm<sup>-1</sup>. Im Elektronenanregungsspektrum zeigt sich für das längstwellige Absorptionsmaximum mit zunehmender Ringgröße eine hypsochrome Verschiebung, die auch visuell gut zu erkennen ist (s. Tab. 1). Nur **9b** und **c** bilden hiervon eine Ausnahme, vermutlich bedingt durch starke transannulare Wechselwirkungen.

Tab. 1. Längstwelliges Absorptionsmaximum (Hexan) der Diazoalkane **9**

	<b>9a</b>	<b>9b</b> <sup>19)</sup>	<b>9c</b>	<b>9d</b>	<b>9e</b>	<b>9f</b>	<b>9g</b>	<b>9h</b>	<b>9i</b>	<b>9k</b>	<b>9l</b>
$\lambda_{\max}$ (nm)	506	531	471	504	506	505	492	492	488	490	488

Mit wachsender sterischer Abschirmung der Diazogruppe wird eine erhebliche Erhöhung der thermischen Beständigkeit beobachtet.

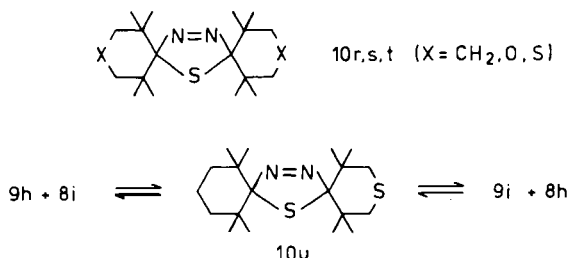
### $\Delta^3$ -1,3,4-Thiadiazoline

Prinzipiell lassen sich alle unsymmetrischen Thiadiazoline **10** ( $X \neq Y$ ) ausgehend von jeweils zwei verschiedenen Vorstufen darstellen, und zwar entweder durch Reaktion des Thions **8** (X) mit dem jeweiligen Diazoalkan **9** (Y) oder bei Vertauschung von X und Y aus dem Thion **8** (Y) und dem Diazoalkan **9** (X). Wegen der leichten thermischen Zersetzlichkeit von **9a**<sup>27)</sup> wurde aber für alle Thiadiazoline **10b–k** mit  $X = \text{CH}_2$  das Thion **8a** als Ausgangsprodukt eingesetzt.

Bei der Reaktion von **8a** mit optisch aktivem **9e** entstanden zwei diastereomere Formen des Thiadiazolins **10d** im Verhältnis 2:1. Die beobachtete geringe Diastereoselektivität dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Annäherung von **8a** von der *exo*- und der *endo*-Seite an **9e** sterisch etwa den gleichen Anspruch besitzt.



Die Geschwindigkeit der Thiadiazolin-Bildung, die sich visuell durch das Entfärben der Reaktionslösung gut verfolgen läßt, scheint im wesentlichen von sterischen Faktoren bestimmt zu werden, denn mit wachsender sterischer Abschirmung der reaktiven Zentren tritt eine Verlangsamung ein. Während die Reaktion im allgemeinen innerhalb von Sekunden oder Minuten beendet ist, benötigt sie bei **10p** und **q** mehrere Stunden. Geht man zu noch stärker gehinderten Derivaten über, so läßt sich gar kein Thiadiazolin mehr isolieren; dies ist z. B. bei den Thiadiazolinen **10r, s** und **t** der Fall. Im Falle der Umsetzung von **9h** mit **8i** konnte ebenfalls kein Thiadiazolin isoliert werden; es wurde aber allmählich das Thion **8h** gebildet. Dieser Austausch der Thiongruppierung ist wahrscheinlich auf ein intermediär gebildetes Thiadiazolin **10u** zurückzuführen, das aber sehr leicht wieder unter Cycloreversion zerfällt. Diese thermodynamische Instabilität deutet sich bereits bei **10q** an, dem am stärksten gehinderten Thiadiazolin, das von uns noch isoliert werden konnte: **10q** ist zwar in Substanz beständig, liegt jedoch in Chloroform-Lösung im Gleichgewicht mit seinen Cycloreversionsprodukten **8f** und **9h** bzw. **8h** und **9f** vor. Analoge Beobachtungen wurden von *Barton* und Mitarbb.<sup>12)</sup> an anderen hochsubstituierten Verbindungen gemacht.



Unabhängig vom Ausmaß der sterischen Hinderung zeigen die Thiadiazoline **10a–q** im UV-Spektrum jeweils drei Banden, und zwar bei 202–210 nm ( $\epsilon = 1000–3000$ ), 289–298 nm ( $\epsilon = 750–1250$ ) sowie eine Schulter bei 328–340 nm ( $\epsilon = 170–350$ ). Auch die Lage der N=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1566–1585  $\text{cm}^{-1}$  wird nicht beeinflusst, wohingegen man mit zunehmender Hinderung Banden zwischen 3005 und 3020  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die auf abstoßende Wechselwirkungen zwischen räumlich eng benachbarten C–H-Bindungen zurückzuführen sind<sup>28)</sup>.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der meisten Thiadiazoline **10** findet man jeweils ein Singulett bei besonders hohem Feld unterhalb von  $\delta = 1.0$ . Aufgrund von Untersuchungen an Azoverbindungen<sup>29)</sup> ist anzunehmen, daß dieses Singulett jeweils denjenigen Methylgruppen zuzuordnen ist, die dem größeren Ring angehören und dem Stickstoff des heterocyclischen Systems zugewandt sind, denn diese Methylgruppen erfahren eine starke Abschirmung durch die Azogruppierung. Diese Interpretation erfährt eine Bestätigung durch die Spektren der Thiadiazoline **10k** und **m**: Das Signal der *tert*-Butylgruppen erscheint hier trotz der größeren sterischen Hinderung bei tieferem Feld als in den cyclischen Derivaten, weil durch die Möglichkeit der freien Rotation eine Mittelung der Resonanzfrequenzen der C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Protonen stattfindet. – Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aller Thiadiazoline **10** zeigen charakteristische Signale für die S–C–N-Kohlenstoffe bei 115–131 ppm.

### Thiirane

Die Thermolyse der Thiadiazoline **10a–k, m, o** und **p** lieferte als Hauptprodukte die entsprechenden Thiirane **11a–k, m, o** und **p**. Es erwies sich als vorteilhaft, die Thermolyse ohne Lösungsmittel bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes durchzuführen, da in Lösung die Cycloreversion als Konkurrenzreaktion in den Vordergrund tritt. Ähnliche Beobachtungen an verwandten Systemen wurden von *Bushby* und *Mitarrb.*<sup>30)</sup> gemacht.

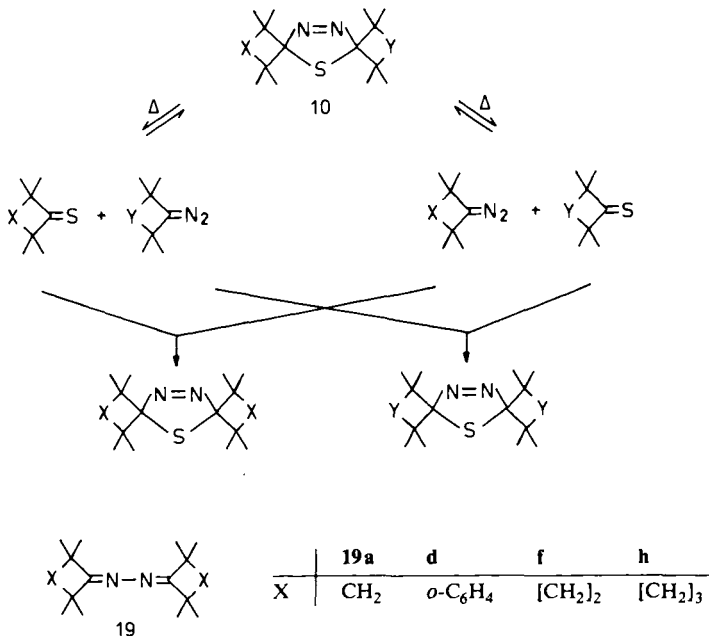
Nach *Kellogg*<sup>31)</sup> entstehen bei der Thermolyse von Thiadiazolinen intermediär Thiocarbonyl-Ylide, deren Ringschluß zu den Thiiranen stereospezifisch in konrotatorischer Weise erfolgt. Die Untersuchung dieser Reaktion an den beiden diastereomeren Thiadiazolinen **10d** zeigt, daß hier aus verschiedenen zusammengesetzten Diastereomerenmischungen **10d** immer das fast gleiche Verhältnis der beiden möglichen Diastereomeren von **11d** entsteht (s. Tab. 2). Offenbar verhindern die sperrigen Reste eine parallele Anordnung der nichtbindenden Orbitale im Thiocarbonyl-Ylid, wodurch die Stereospezifität eingeüßt wird.

Tab. 2. Diastereomerenverhältnisse bei der Thermolyse der Thiadiazoline **10d** zu den Thiiranen **11d**

<b>10d</b>	21:79	81:19	61:39
<b>11d</b>	70:30	63:37	62:38

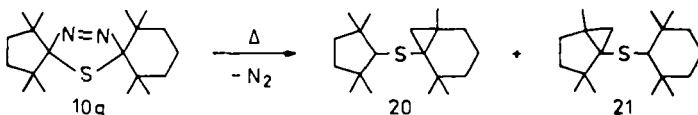
Mit zunehmender sterischer Hinderung und höherer Temperatur wächst die Bedeutung von Nebenreaktionen<sup>12)</sup>. In nahezu allen Fällen (außer bei **10a, c, d** und **e**) trat eine [3 + 2]-Cycloreversion ein. Sie führt einerseits dazu, daß als Nebenprodukte Thione **8**,

Azine **19** und Umlagerungsprodukte der durch Stickstoffabspaltung aus den Diazalkanen **9** entstehenden Carbene isoliert werden; andererseits wird bei hoher sterischer Hinderung durch Austausch der Diazo- und der Thiongruppe letztlich bevorzugt das Thiadiazolin bzw. das Thiiran mit der geringsten sterischen Hinderung gebildet (s. Schema).

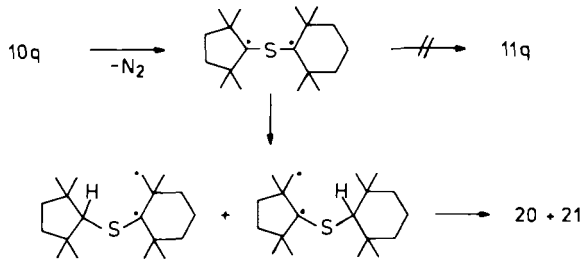


So isoliert man bei der Thermolyse von **10k** neben 63% **11k** auch 6% **11a**, und in analoger Weise entstehen aus **10m** neben 62% **11m** auch 10% **11l**. Von ähnlichen Cycloreversionserscheinungen berichten *Lenoir*<sup>32)</sup> und *Bushby*<sup>15)</sup> an verwandten Systemen.

Bei der Thermolyse von **10n** und **q** treten zusätzliche Konkurrenzreaktionen auf, die hier erstmals beobachtet wurden: Aufgrund der extrem hohen sterischen Hinderung entstehen aus **10q** zu 75% Cycloreversionsprodukte, darunter 34% **11p**; anstelle des gesuchten Thiirans **11q** wurde jedoch ein Gemisch der Thioether **20** und **21** mit 25% Ausbeute isoliert.

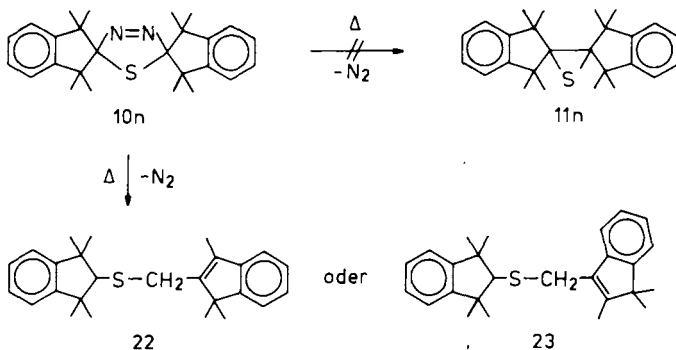


Ihre Bildung erklären wir uns durch eine radikalische Übertragung eines Wasserstoffatoms auf der Stufe des Thiocarbonyl-Ylids über einen Sechsring-Übergangszustand, gefolgt von einem Ringschluß zum Cyclopropan, der sterisch nicht so erschwert ist wie der Ringschluß des Ylids zum Thiiran **11q**:



Der Strukturbeweis für **20** und **21** gründet sich vorwiegend auf ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. So treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches von **20** und **21** zwei AB-Systeme mit  $J_{\text{AB}} = 5.6$  Hz zwischen  $\delta = 0.5$  und  $1.0$  auf, die den Methylengruppen des Cyclopropan-Systems zuzuordnen sind; außerdem verursacht das Methinproton ein Singulett bei  $\delta = 2.29$  bzw.  $2.49$ , und das off-resonance-entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Hauptproduktes beweist die Anwesenheit von sieben Methyl-, sechs Methylengruppen, einem Methinkohlenstoff und fünf quartären C-Atomen.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Thermolyse ( $190^\circ\text{C}$ ) des Thiadiazolins **10n**. Hier tritt ebenfalls eine Umlagerung ein, und anstelle des Thiirans **11n** läßt sich ein einheitlicher Thioether isolieren, dessen spektroskopische Daten sowohl mit der Strukturformel **22** wie mit **23** vereinbar sind. Auch hier tritt offenbar eine 1,5-Wasserstoffverschiebung ein, jedoch folgen weitere Umlagerungen zu **22** bzw. **23**. In diesem Fall scheint aber neben der sterischen Hinderung auch die sehr hohe Reaktionstemperatur den Ringschluß zum Thiiran **11n** zu verhindern. Die Struktur von **22** bzw. **23** wird bewiesen durch die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten. Aufschlußreich ist insbesondere das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das neben vier Singulett für die Methylprotonen (Intensitätsverhältnis 2:2:2:1) ein Singulett für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 3.80$  und eines für das Methinproton bei  $\delta = 2.90$  aufweist.



Die Thiirane **11** zeigen im Gegensatz zu den Thiadiazolinen **10** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein Methylsignal bei hohem Feld; im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Thiirankohlenstoffe bei  $\delta = 71 - 84$ . Im IR-Spektrum läßt sich eine Bande zwischen  $700$  und  $730\text{ cm}^{-1}$  der C-S-Valenzschwingung zuordnen, und aufgrund der Annähe-

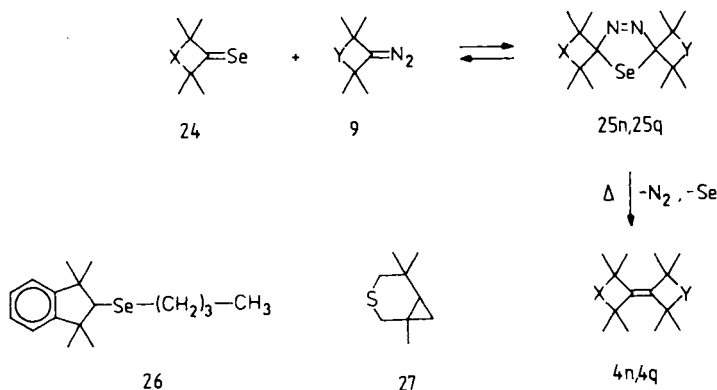


zung der Methylgruppen erscheinen C-H-Valenzschwingungsbanden bis herauf zu  $3110\text{ cm}^{-1}$ .

### Alkene

Die Entschwefelung der Thiirane **11a–m, o** und **p** mit Tri-*n*-butylphosphan, Trimethylphosphit oder Tris(diethylamino)phosphan verlief in allen Fällen problemlos und ohne Nebenreaktionen, so daß auf diese Weise die Alkene **4a–m, o** und **p** erhalten wurden. **4h** entsteht neben **11h** bereits bei der Thermolyse des Thiadiazolins **10h** durch thermische Schwefel-Eliminierung aus **11h**. **4k** konnte außerdem durch hydrierende Entschwefelung von **4h** mit Raney-Nickel W-7 erhalten werden.

**4n** und **q** wurden nach der Selenadiazolin-Methode<sup>12)</sup> hergestellt, da sie auf dem Thiadiazolinwege nicht erhältlich waren\*). Zur Synthese von **4n** wurde das Diazoalkan **9d** mit dem Selen **24d**<sup>17)</sup> zum kristallinen Selenadiazolin **25n** umgesetzt. Dessen Thermolyse bei  $210^\circ\text{C}$  führte zwar zu erheblichen Anteilen an Cycloreversionsprodukten (**24d** wurde mit 62% Ausbeute zurückgewonnen), aber nicht zu einem zu **22** bzw. **23** analogen Selenid, sondern durch Abspaltung von Stickstoff und Selen direkt in 19% Ausbeute zum Alken **4n**<sup>34)</sup>.



25	X	Y	25	X	Y
n	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	v	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>
q	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	w	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>
r	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	x	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>
t	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	y	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>
u	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>			

Zusatz von Tri-*n*-butylphosphan zu **25n** senkte die Ausbeute an **4n** noch weiter ab (2%) und führte zur Bildung von Seleniden, wie **26**, als Nebenprodukten.

\*) Anmerkung bei der Korrektur (4. 10. 1983): **4n** läßt sich aber auf dem Thiadiazolin-Weg darstellen, wenn man die thermische Zersetzung von **10n** in Gegenwart von Tributylphosphan durchführt und auf die Isolierung des Thiirans **11n** verzichtet (H. Eierdanz, Diplomarbeit Marburg 1981; persönl. Mitteilung von Prof. Dr. A. Berndt).

Zur Synthese von **4q** wurde das Diazoalkan **9h** mit dem Selon **24f** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umgesetzt; hierbei bildete sich das Selenadiazolin **25q**, das bei Temperaturen um  $200^{\circ}\text{C}$  neben Cycloreversionsprodukten in 13proz. Ausbeute das Alken **4q** lieferte.

Diese Reaktionen sind unseres Wissens die ersten Beispiele für die synthetische Überlegenheit der Selenadiazolin- gegenüber der Thiadiazolin-Methode. Die Alkene **4a** – **q** zeigen ungewöhnliche strukturelle und spektroskopische Eigenschaften, über die nachstehend berichtet wird<sup>33</sup>.

### Grenzen der Thiadiazolin- und Selenadiazolin-Methode

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Thiadiazolin-Methode nach *Barton*<sup>11</sup> die Synthese von Alkenen erlaubt, die in ihrem Kohlenstoffgerüst dem Tertiärbutylethen (**3**) sehr nahe kommen. So besitzt z. B. **4p** die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen wie **3**, jedoch ist die Spannung durch die Überbrückung noch deutlich geringer als in **3**<sup>7,33</sup>. Ebenso klar treten aber die Grenzen der Thiadiazolin-Methode hervor: Bei zu hoher sterischer Hinderung liegen die Thiadiazoline **10** nur noch in geringen Mengen im Gleichgewicht mit den Diazoalkanen **9** und Thionen **8** vor und sind nicht mehr isolierbar. Dies verhindert z. B. die Synthese der Sechsringderivate **10r,s** und **t**. Außerdem treten mit zunehmender sterischer Hinderung und bei höherer Temperatur bei der Thiadiazolin-Thermolyse unerwünschte Konkurrenzreaktionen in den Vordergrund: einerseits die Cycloreversion in Diazoalkane und Thione, andererseits Umlagerungsreaktionen der intermediären Thiocarbonyl-Ylide, die die Bildung der Thiirane **11n** und **q** verhindern. Die Selenadiazolin-Methode zeigt sich zwar bei der Synthese von **4n** und **q** der Thiadiazolin-Methode überlegen, doch versagt auch sie bei der Darstellung von **4r,t** – **y** und **3**<sup>12</sup>. Zwar werden die Selenadiazoline **25t** – **w** noch gebildet; ihre thermische Zersetzung führt aber nicht zu den entsprechenden Alkenen. Die Thermolysen von **25v** und **w** liefern nur das Alken **4p**, während im Falle von **25t** die bicyclische Verbindung **27** als Hauptprodukt isoliert wurde.

Die Selenadiazoline **25r,x** und **y** werden dagegen gar nicht mehr gebildet.

Bei der Selenadiazolin-Methode treten also analoge Schwierigkeiten wie bei der Thiadiazolin-Methode auf; sie verhindern allerdings erst bei etwas größerer sterischer Hinderung die Synthese der Alkene.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ihre Unterstützung. W. R. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein zweijähriges Promotionsstipendium.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Electrothermal Melting Point Apparatus, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 297, PE 399 und PE 421. – UV/VIS-Spektren: Perkin Elmer PE 200 und PE 552. – Drehwerte: Polarimeter PE 243 Perkin-Elmer. – Raman-Spektren: Geräte Cary 82 (Varian) und Coderg PH 0 unter Verwendung von Ar- und Kr-Lasern der Fa. Spectra Physics. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: T 60 und EM 360 (Varian, 60 MHz), R 32 (Perkin Elmer, 90 MHz) und WH 270 (Bruker, 270 MHz), TMS interner Standard. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Geräte WP 60

(Bruker, 15.09 MHz), WP 80 (Bruker, 20.14 MHz) und WH 270 (Bruker, 67.88 MHz), TMS intern. – Massenspektren: Gerät CH 7 Varian MAT.

#### Synthese von Vorstufen

**Tetrahydro-4-hydroxy-3,3,5,5-tetramethyl-2H-pyran-4-carbonsäure (18)**: 23.02 g (0.125 mol) 3,3,7,7-Tetramethyl-5-oxa-1,2-cycloheptandion (17)<sup>22</sup>, 150 g (2.7 mol) Kaliumhydroxid, 125 ml Wasser und 1250 ml *tert*-Butylalkohol wurden 20 h unter Rückfluß erhitzt, im Rotationsverdampfer eingeengt und in Wasser/Ether aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert und dann im Eisbad neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde in Chloroform aufgenommen und die wäßrige Phase mehrmals mit Chloroform und Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Ausb. 18.0 g (71%), Schmp. 164–168 °C. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man analysenreine Substanz, Schmp. 178–180 °C. – IR (KBr): 3480, 3100–2300, 1705 (C=O), 1475, 1400, 1389, 1365, 1320, 1270, 1232, 1188, 1108, 1079, 1001, 955, 896, 855, 732, 670, 660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.88, 1.24 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 3.46, δ<sub>B</sub> = 3.86, J = 11.4 Hz; 4H, CH<sub>2</sub>); 8.12 (s; 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 22.97, 24.20 (je q; CH<sub>3</sub>); 38.24 (s; CMe<sub>2</sub>); 76.15 (t; CH<sub>2</sub>); 81.00 (s; COH); 177.15 (s; CO<sub>2</sub>H). – MS (70 eV): m/e = 202 (3%, M<sup>+</sup>), 157 (18, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>H), 130 (100, M<sup>+</sup> – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHOH), 85 (93), 84 (94), 69 (92, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 56 (86, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 41 (87, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (202.3) Ber. C 59.39 H 8.97 Gef. C 59.33 H 9.08

**Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyran-4-on (12g)**: Zur Lösung von 17.0 g (84.1 mmol) **18** in 600 ml absol. Benzol wurden bei 20 °C 11.0 g (92.5 mmol) Thionylchlorid getropft, anschließend wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt sublimiert (60 °C/15 Torr, 2 d). Man erhielt 7.56 g farbloses Produkt. Aus der Hydrogencarbonat-Waschlösung ließen sich durch Ansäuern, Extraktion mit Ether und Abziehen des Ethers 4.10 g **18** zurückgewinnen. Ausb. 76%, bezogen auf umgesetzte Säure **18**. Schmp. 46.5–47.5 °C, farblose Nadeln, tränenreizend. – IR (KBr): 2940, 2860, 1690 (C=O), 1460, 1380, 1312, 1287, 1220, 1100 (C–O), 1040, 970, 950, 912, 856, 765, 696 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.12 (s; 12H, CH<sub>3</sub>); 3.62 (s; 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 24.00 (q; CH<sub>3</sub>); 45.22 (s; CMe<sub>2</sub>); 79.19 (t; CH<sub>2</sub>); 216.22 (s; C=O). – MS (70 eV): m/e = 156 (22%, M<sup>+</sup>), 101 (93, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 73 (30, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>CO), 56 (100, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>), 41 (65, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-thiopyran-4-imin (15i)**: 18.9 g (0.11 mol) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-thiacyclohexan-4-on (**12i**)<sup>20</sup> und 100 ml absol. Ethanol wurden in einem 500-ml-Kälteautoklaven auf –50 °C vorgekühlt und 200 ml (9.5 mol) flüssiges Ammoniak hineinkondensiert. Dann wurde 7 d bei 190 °C/300 bar geschüttelt, nach Abkühlen in Ether aufgenommen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingeengt. Laut IR-Spektrum<sup>35</sup>) betrug der Umsatz ca. 60%. Der Versuch einer Trennung durch Einleiten von HCl in eine etherische Lösung des Gemisches bei 0 °C (15 min), Abfiltrieren des Hydrochlorids, Waschen mit Ether und Trocknen ergab 12.1 g Hydrochlorid. Aus der etherischen Phase ließen sich 7.7 g Keton **12i** zurückgewinnen. Das Hydrochlorid wurde in 200 ml absol. CHCl<sub>3</sub> suspendiert, 2 h unter Rückfluß Ammoniakgas eingeleitet, nach dem Abkühlen vom ausgefallenen Ammoniumchlorid abfiltriert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. So wurden 12.2 g Produkt erhalten, das aber immer noch zu 15% mit Keton **12i** verunreinigt war. Die Trennung hiervon gelang durch Destillation an einer Drehbandkolonne (78–80 °C/6 Torr). Ausb. 7.1 g (64% der umgesetzten Menge an Keton **12i**), Sdp. 117 °C/20 Torr; 80 °C/6 Torr. – IR (Film): 3270 (NH), 2960, 2930, 2890, 2820, 1612, 1464, 1445, 1380, 1364, 1332, 1251, 1231, 1146, 1129, 1012, 982, 944, 921, 880, 840, 805, 758, 718, 608 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.28 (s; 12H, CH<sub>3</sub>); 2.57 (s; 4H, CH<sub>2</sub>); 9.2 (s; 1H,

NH). – MS (70 eV):  $m/e = 171$  (39%,  $M^+$ ), 156 (27,  $M^+ - CH_3$ ), 115 (32,  $M^+ - C_4H_8$ ), 100 (13,  $M^+ - CH_3, - C_4H_8$ ), 57 (73,  $C_4H_9^+$ ), 56 (100,  $C_4H_8^+$ ), 41 (68,  $C_3H_5^+$ ).

$C_9H_{17}NS$  (171.3) Ber. C 63.10 H 10.00 N 8.18 S 18.72

Gef. C 62.89 H 10.30 N 7.99 S 18.45

**2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon-hydrazon (13f)**<sup>16)</sup>: Darstellung analog zu Lit.<sup>12)</sup>, Ausb. 77% (Lit.<sup>16)</sup> 84%), Schmp. 63–64°C (Lit.<sup>16)</sup> 66.5–67.5°C). – IR (KBr): 3365, 3280–3200, 2945, 2860, 1612, 1455, 1378, 1363, 1226, 1070, 1042, 995, 901, 843, 780, 690, 660  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.10, 1.36$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.64 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>); 4.81 (s; 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB):  $\delta = 24.48, 27.93$  (je CH<sub>3</sub>); 37.26, 40.41 (je CH<sub>2</sub>); 41.50, 43.86 (je CMe<sub>2</sub>); 167.93 (C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 154$  (94%,  $M^+$ ), 139 (94,  $M^+ - CH_3$ ), 138 (93,  $M^+ - NH_2$ ), 122 (82,  $M^+ - CH_3, - NH_2$ ), 95 (57), 81 (64), 69 (96), 56 (86,  $C_4H_8^+$ ), 55 (92,  $C_4H_7^+$ ), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ):

**Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyran-4-on-hydrazon (13g)**: In einem mit Teflon ausgekleideten Autoklaven wurden 5.5 g (35 mmol) Keton **12g**, 50 ml wasserfreies Hydrazin und 1 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml absol. Ethanol 24 h bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde in Ether und Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (56%), Schmp. 54–55°C, farblose Plättchen. – IR (KBr): 3390, 3360, 3320, 3260–3220, 2950, 2840, 1640, 1595, 1465, 1385, 1365, 1320, 1106 (C–O), 978, 910, 865, 670  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta = 1.07, 1.25$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 3.33, 3.42 (je s; 2H, CH<sub>2</sub>); 5.18 (s; 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB):  $\delta = 23.74, 27.50$  (je CH<sub>3</sub>); 36.10, 38.37 (je CMe<sub>2</sub>); 79.13, 80.61 (je CH<sub>2</sub>); 156.44 (C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 170$  (35%,  $M^+$ ), 155 (3,  $M^+ - CH_3$ ), 140 (22,  $M^+ - 2 CH_3$ ), 84 (58), 56 (61,  $C_4H_8^+$ ), 55 (57,  $C_4H_7^+$ ), 43 (74), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ).

**2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon-hydrazon (13h)**: Darstellung analog zu Lit.<sup>12)</sup>, Ausb. 49%, Schmp. 49–50°C. – IR (KBr): 3370, 3300, 3240–3210, 2950–2860, 1641, 1590, 1460, 1380, 1367, 1310, 1177, 1068, 1046, 995, 980, 957, 870, 820, 760, 630  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta = 1.10, 1.30$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.57 (m; 6H, CH<sub>2</sub>); 5.12 (s; 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB):  $\delta = 17.75, 38.41, 42.65$  (je CH<sub>2</sub>); 26.42, 30.96 (je CH<sub>3</sub>); 36.35, 38.96 (je CMe<sub>2</sub>); 160.48 (C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 168$  (39%,  $M^+$ ), 153 (30,  $M^+ - CH_3$ ), 86 (59), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ).

**2,2,7,7-Tetramethylcycloheptanon-hydrazon (13k)**: Darstellung analog zu Lit.<sup>12)</sup>, Ausb. 53%, Schmp. 48–50°C. – IR (KBr): 3380, 3240, 2920, 1620, 1580, 1480, 1450, 1385, 1370, 1095, 1075, 1035, 955, 720  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.16, 1.40$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.5–1.8 (m; 8H, CH<sub>2</sub>); 5.30 (s; 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 25.23, 25.56, 41.21, 44.06$  (je t; CH<sub>2</sub>); 26.20, 30.67 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.79, 44.38 (s; je CMe<sub>2</sub>); 161.04 (s; C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 182$  (10%,  $M^+$ ), 167 (11,  $M^+ - CH_3$ ), 166 (10,  $M^+ - NH_2$ ), 140 (23), 69 (63,  $C_5H_9^+$ ), 55 (61,  $C_4H_7^+$ ), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ).

**2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon-p-tolylsulfonylhydrazon (16f)**: Darstellung aus **15f**<sup>14)</sup> analog zu Lit.<sup>11)</sup>: Ausb. 65%. Darstellung aus **13f** analog zu Lit.<sup>11)</sup>: Ausb. 60%. Schmp. 143–148°C. – IR (KBr): 3225, 2950, 2860, 1652, 1597, 1492, 1460, 1391, 1362, 1335 (SO<sub>2</sub>), 1290, 1165 (SO<sub>2</sub>), 1090, 1065, 1020, 1004, 930, 866, 840, 814, 758, 715, 696, 675  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.00, 1.16$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.59 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>); 2.40 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 7.1–7.9 (m; 5H, Aromaten-H + NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 Hz, BB und off res.):  $\delta = 21.48$  (q; *p*-CH<sub>3</sub>); 24.71, 27.82 (je q; 2 CH<sub>3</sub>); 36.75, 40.11 (je t; CH<sub>2</sub>); 42.18, 44.90 (je s; CMe<sub>2</sub>); 128.10, 129.14 (je d; Aromaten-CH); 135.35 (s; Aromaten-C-CH<sub>3</sub>); 143.63 (s; CSO<sub>2</sub>);

175.07 (s; C=N). – MS (70 eV):  $m/e$  = 308 (1%, M<sup>+</sup>), 157 (54), 153 (44, M<sup>+</sup> – Tos), 109 (52), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 57 (65, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (308.4) Ber. C 62.30 H 7.84 N 9.08 S 10.38  
Gef. C 62.38 H 8.12 N 9.05 S 10.34

**2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon-*p*-tolylsulfonylhydrazon (16h):** Darstellung aus **15h**<sup>14</sup> analog zu Lit.<sup>11</sup>), Ausb. 60%, Schmp. 127 – 130 °C (aus Petrolether 60 – 70 °C/Chloroform 3 : 1). – IR (KBr): 3240, 2960, 2920, 2860, 1598, 1495, 1460, 1395, 1360, 1335 (SO<sub>2</sub>), 1308, 1188, 1168 (SO<sub>2</sub>), 1081, 1045, 1009, 995, 958, 920, 862, 810, 790, 710, 692, 658 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.01, 1.18 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.4 – 1.8 (m; 6H, CH<sub>2</sub>); 2.41 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 7.1 – 7.9 (m; 5H, Aromaten-H + NH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 17.47, 37.91, 42.18 (je t; CH<sub>2</sub>); 21.48 (q; *p*-CH<sub>3</sub>); 26.91, 30.67 (je q; 2 CH<sub>3</sub>); 36.88, 39.85 (je s; CMe<sub>2</sub>); 128.23, 129.27 (je d; Aromaten-CH); 135.61 (s; Aromaten-C-CH<sub>3</sub>); 143.63 (s; CSO<sub>2</sub>); 167.57 (s; C=N). – MS (70 eV):  $m/e$  = 322 (3%, M<sup>+</sup>), 167 (100, M<sup>+</sup> – Tos), 137 (47), 123 (99, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 91 (77, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (322.5) Ber. C 63.32 H 8.13 N 8.69 S 9.94  
Gef. C 63.32 H 8.24 N 8.80 S 10.23

**Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-thiopyran-4-on-*p*-tolylsulfonylhydrazon (16i):** Darstellung aus **13i** analog zu Lit.<sup>11</sup>), Ausb. 63%, Schmp. 145 – 150 °C (aus Benzol/Hexan 3 : 2). – IR (KBr): 3345, 3055, 2965, 2885, 1597, 1470 – 1445, 1396, 1365, 1336 (SO<sub>2</sub>), 1309, 1292, 1276, 1252, 1221, 1210, 1189, 1171 (SO<sub>2</sub>), 1120, 1090, 1064, 1028, 1018, 1005, 931, 918, 855, 815, 777, 712, 705, 695, 670 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.16, 1.33 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 2.44 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 2.52, 2.57 (je s; 2H, CH<sub>2</sub>); 7.26 (s; NH bzw. CHCl<sub>3</sub>); 7.6 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 21.48 (q; *p*-CH<sub>3</sub>); 25.75, 30.02 (je q; 2 CH<sub>3</sub>); 38.04, 41.15 (je s; CMe<sub>2</sub>); 39.73, 42.96 (je t; CH<sub>2</sub>); 128.10, 129.27 (je d; Aromaten-CH); 135.22 (s; Aromaten-C-CH<sub>3</sub>); 143.89 (s; CSO<sub>2</sub>); 163.95 (s; C=N). – MS (70 eV):  $m/e$  = 340 (4%, M<sup>+</sup>), 185 (48, M<sup>+</sup> – Tos), 155 (30, Tos<sup>+</sup>), 141 (100, Tos<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>), 129 (71, M<sup>+</sup> – Tos, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 97 (82), 91 (77, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (340.5) Ber. C 56.44 H 7.10 N 8.23 S 18.83  
Gef. C 56.36 H 7.16 N 8.34 S 18.84

**2,2,7,7-Tetramethylcycloheptanon-*p*-tolylsulfonylhydrazon (16k):** Darstellung aus **15k**<sup>14</sup> analog zu Lit.<sup>11</sup>), Ausb. 3.5%, Schmp. 121 – 124 °C, farblose Plättchen. – IR (KBr): 3335, 2955, 2910, 2855, 1597, 1455, 1397, 1345 (SO<sub>2</sub>), 1320, 1165 (SO<sub>2</sub>), 1090, 985, 900, 815, 767, 705, 678 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.03, 1.19 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.52 (m; 8H, CH<sub>2</sub>); 2.38 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 7.25 (s; 1H, NH bzw. CHCl<sub>3</sub>); 7.46 (mc; AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 336 (2%, M<sup>+</sup>), 181 (100, M<sup>+</sup> – Tos), 152 (55, M<sup>+</sup> – Tos, – N<sub>2</sub>, – H), 137 (72, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup>), 109 (56, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 95 (72, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 91 (69, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 81 (67, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 69 (70, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55 (77, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (73, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (336.5) Ber. C 64.25 H 8.39 N 8.32 S 9.53  
Gef. C 64.19 H 8.19 N 8.31 S 9.68

**Darstellung und Eigenschaften der Phosphazine 14.** Die Synthesemethode ist bei Barton<sup>12</sup>) beschrieben. Die Rohprodukte wurden aus 2-Propanol oder Petrolether (60 – 70 °C)/Chloroform (3 : 1) umkristallisiert.

**2,2,4,4-Tetramethyl-3-thietanon-(triphenylphosphoranyliden)hydrazon (14b):** Ausb. 43%, Schmp. 149 – 151 °C (aus 2-Propanol), hellgelbes Pulver. – IR (KBr): 3055, 2970, 2955, 2915, 2850, 1572, 1480, 1435, 1368, 1355, 1180, 1105, 1050, 1024, 996, 859, 760, 752, 746, 738, 720, 711, 699, 691, 684, 552, 531, 521, 490 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 220 (42000), 288 nm

(5800), Endabsorption bis 400 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.58, 1.93$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7.2–7.9 (m; 15 H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 29.76, 31.70$  (je q;  $\text{CH}_3$ ); 54.48, 58.88 (je s;  $\text{CMe}_2$ ); 128.17 (dd;  $^3J_{\text{C,P}} = 11.7$  Hz; 6 *m*-CH); 130.44 (d;  $^1J_{\text{C,P}} = 91.8$  Hz; 3 CP); 131.47 (dd;  $^4J_{\text{C,P}} = 2-3$  Hz; 3 *p*-CH); 132.88 (dd;  $^2J_{\text{C,P}} = 7.8$  Hz; 6 *o*-CH); 161.81 (d;  $^3J_{\text{C,P}} = 37.1$  Hz; C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 418$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 344 (1,  $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}$ ), 277 (38,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$ ), 262 (43,  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ), 183 (29,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}^+$ ), 45 (100).

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyran-4-on-(triphenylphosphoranylidene)hydrazon* (**14g**): Ausb. 73%, Schmp. 132–133 °C (aus 2-Propanol), blaßgelb, pulvrig. – IR (KBr): 3060, 2980, 2950, 2850, 1590, 1480, 1465, 1435, 1378, 1350, 1225, 1110, 1050, 1025, 998, 978, 908, 816, 740, 728, 712, 690, 563, 545, 520  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 0.95, 1.48$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.35, 3.40 (je s; 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.3–8.0 (m; 15H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 24.20, 28.08$  (je q;  $\text{CH}_3$ ); 37.40, 38.43 (je s;  $\text{CMe}_2$ ); 79.58, 81.52 (je t;  $\text{CH}_2$ ); 127.97 (dd;  $^3J_{\text{C,P}} = 11.7$  Hz; 6 *m*-CH); 130.63 (d;  $^1J_{\text{C,P}} = 91.8$  Hz; 3 CP); 131.08 (dd;  $^4J_{\text{C,P}} = 2-3$  Hz; 3 *p*-CH); 133.02 (dd;  $^2J_{\text{C,P}} = 7.8$  Hz; 6 *o*-CH); 159.16 (d;  $^3J_{\text{C,P}} = 39.1$  Hz; C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 430$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 277 (23,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$ ), 262 (100,  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ), 183 (39,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}^+$ ), 108 (36,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OP}$  (430.5) Ber. C 75.33 H 7.26 N 6.51 P 7.19

Gef. C 75.33 H 7.06 N 6.56 P 7.43

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-thiopyran-4-on-(triphenylphosphoranylidene)hydrazon* (**14i**): Ausb. 65%, Schmp. 136–138 °C (aus 2-Propanol), blaßgelb, pulvrig. – IR (KBr): 3050, 2980, 2950, 2910, 2855, 1588, 1481, 1439, 1434, 1380, 1367, 1105, 1077, 1044, 1026, 996, 757, 750, 738, 723, 697  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.17, 1.75$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.57, 2.60 (je s; 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.2–7.9 (m; 15H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 25.62, 30.93$  (je q;  $\text{CH}_3$ ); 39.08, 40.50 (je s;  $\text{CMe}_2$ ); 40.89, 43.48 (je t;  $\text{CH}_2$ ); 128.10 (dd;  $^3J_{\text{C,P}} = 11.7$  Hz; 6 *m*-CH); 130.75 (d;  $^1J_{\text{C,P}} = 91.8$  Hz; 3 CP); 131.34 (dd;  $^4J_{\text{C,P}} = 2-3$  Hz; 3 *p*-CH); 133.15 (dd;  $^2J_{\text{C,P}} = 7.8$  Hz; 6 *o*-CH); 159.09 (d;  $^3J_{\text{C,P}} = 37.1$  Hz; C=N). – MS (70 eV):  $m/e = 446$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 277 (98,  $\text{Ph}_3\text{PCH}_3^+$ ), 262 (93,  $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ), 55 (100,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PS}$  (446.6) Ber. C 72.62 H 7.00 N 6.27 P 6.94

Gef. C 72.61 H 7.14 N 6.26 P 6.93

*2,2,4,4-Tetramethyl-3-thietanthion* (**8b**)<sup>17</sup>): Lösungen von 7.91 g (50 mmol) Hydrazon **13b**<sup>19</sup> sowie 6.75 g (50 mmol)  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in jeweils 200 ml absol. Benzol wurden bei 5 °C unter Rühren in äquivalenten Mengen gleichzeitig zu einer Lösung von 11.1 g (110 mmol) Triethylamin in 200 ml absol. Benzol getropft (ca. 10 min). Dann wurde bei 20 °C 30 min nachgerührt, vom Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft (20 °C/15 Torr). Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) wurde eine rote Fraktion erhalten, aus der sich beim Stehenlassen bei 0 °C auch nach Monaten noch elementarer Schwefel ausschied. Laut GC-Analyse enthielt sie **8b** als Hauptprodukt. Sie wurde ohne weitere Reinigung für die Folgereaktionen eingesetzt. Ausb. 4.09 g (51%). – IR (Film): 2975, 2960, 2920, 2855, 1460, 1445, 1357, 1282, 1100 (C=S), 1000, 950, 846, 669, 618  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 206 sh (10700), 210.5 (10900), 235.5 (3700), 292.0 (390), 320 sh (320), 488.5 nm (6). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.68$  (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta = 31.91$  ( $\text{CH}_3$ ); 67.61 ( $\text{CMe}_2$ ); 271.76 (C=S). – MS (70 eV):  $m/e = 160$  (8%,  $\text{M}^+$ ), 86 (100,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 71 (79,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 59 (70), 41 (65,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyran-4-thion* (**8g**): Darstellung aus **14g** analog zu Lit.<sup>16</sup> (160 °C, 0.1 Torr, 3 h; SC auf Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  1:1), Ausb. 78%, rotviolette Flüssigkeit. – IR (Film): 2960, 2925, 2845, 1465, 1396, 1385, 1362, 1260, 1208, 1145 (C=S), 1115 (C–O), 980, 852  $\text{cm}^{-1}$ . – Raman (647.1 nm): 2955, 2925, 2860, 1455, 1260, 1144 (C=S), 1028, 1006,

980, 911, 852, 638, 583, 402, 313  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 210 (3100), 234 (5500), 265 sh (2700), 526 nm (11). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.33 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 3.70 (s; 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta$  = 29.60 ( $\text{CH}_3$ ); 52.57 ( $\text{CMe}_2$ ); 78.53 ( $\text{CH}_2$ ); 273.19 (C=S). – MS (70 eV):  $m/e$  = 172 (90%,  $\text{M}^+$ ), 157 (2,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 142 (17,  $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$ ), 86 (100,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 56 (54,  $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ), 41 (45,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$  (172.3) Ber. C 62.74 H 9.36 S 18.61 Gef. C 62.86 H 9.47 S 18.55

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-thiopyran-4-thion* (**8**): Darstellung aus **15i** und  $\text{CS}_2$  analog zu Lit.<sup>14</sup>): Ausb. 73%, Sdp. 118–121 °C/20 Torr. – IR (Film): 2985, 2960, 2920, 2895, 2820, 1460, 1378, 1360, 1285, 1262, 1140, 1092 (C=S), 975, 918, 827, 766, 682  $\text{cm}^{-1}$ . – Raman (647.1 nm): 2940–2900, 1260, 1232, 1141, 1096 (C=S), 960, 920, 828, 765, 585, 530, 370, 327, 298  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 213 (4750), 238 (5900), 299 (825), 543 nm (12). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.48 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.82 (s; 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta$  = 32.83 ( $\text{CH}_3$ ); 41.07 ( $\text{CH}_2$ ); 53.05 ( $\text{CMe}_2$ ); 273.43 (C=S). – MS (70 eV):  $m/e$  = 188 (71%,  $\text{M}^+$ ), 173 (9,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 155 (36,  $\text{M}^+ - \text{SH}$ ), 132 (25,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 99 (45,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{SH}$ ), 86 (51,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 56 (100,  $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ), 41 (66,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2$  Ber. 188.0693 Gef. 188.0689 (MS)

Tab. 3. Raman-Schwingungsfrequenzen, UV-Absorptionsbanden (Hexan) und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzfrequenzen ( $\text{CDCl}_3$ ) der Thione **8**<sup>a)</sup>

8	X	Raman $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{S}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	UV: $\lambda_{\text{max}}$ (nm), $\epsilon$			$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta_{\text{C}=\text{S}}$ (ppm)
			A	B	C	
a	$\text{CH}_2$	1296	218 5200	233 7400	500 12	289.47
b	S	d)	210.5 10900	235.5 3700	488.5 6	271.76
c	N=N	d)	b)	234.8 7900	528 554 15 15	268.89
d	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4$	b)	b)	b)	504 8	282.09
e	Fen	b)	215 4000	240 10000	488 11 <sup>c)</sup>	279.95
f	$[\text{CH}_2]_2$	b)	214 3200	238 7300	499 9	286.67
g	$\text{CH}_2\text{OCH}_2$	1144	210 3100	234 5500	526 11	273.19
h	$[\text{CH}_2]_3$	1125	217 sh 4050	238 8400	534 11	279.98
i	$\text{CH}_2\text{SCH}_2$	1096	213 4750	238 5900	543 12	273.43
k	$[\text{CH}_2]_4$	d)	217 4000	239 8100	529 9 <sup>e)</sup>	278.49
l	$\text{CH}_3, \text{CH}_3$	1115	220 sh 4400	236 6500	539 8	277.56

<sup>a)</sup> Sofern nicht anders angegeben, wurden die Spektren in dieser Arbeit aufgenommen. – <sup>b)</sup> Keine Zuordnung möglich. – <sup>c)</sup> Lit.<sup>36)</sup>. – <sup>d)</sup> Spektrum wurde noch nicht vermessen. – <sup>e)</sup> Lit.<sup>14)</sup>.

#### Darstellung der Diazoalkane **9**

*Methode A:* Eine Lösung von 20 mmol Tosylhydrazon **16** in 10 ml absol. THF wurde zu einer Suspension von 600 mg (25 mmol) NaH in 40 ml absol. THF getropft. Dann wurde 1 h bei 20 °C

gerührt, danach 4 h unter Rückfluß gekocht, zur Trockne eingengt, bei 0.1 Torr gut getrocknet und das fein gepulverte Salz bei erhöhter Temperatur bei 0.1 Torr zersetzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden in einer Kühlfalle ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) aufgefangen, in Pentan aufgenommen, die Lösungen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingengt ( $20^{\circ}\text{C}$ ) und das Produkt sofort weiter umgesetzt.

**Methode B**<sup>12)</sup>: Das Phosphazin **14** wurde einige h im Ölpumpenvak. auf Temperaturen knapp oberhalb seines Zersetzungspunktes erhitzt. Flüchtige Produkte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen ( $-78^{\circ}\text{C}$ ). Das Rohprodukt wurde in Pentan aufgenommen, die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, bei  $20^{\circ}\text{C}$  im Rotationsverdampfer eingengt und sofort weiterumgesetzt.

**Methode C**: Das Hydrazon **13** wurde zusammen mit ungefähr der fünffachen Menge an Nickelperoxid in absol. Ether oder Hexan gerührt ( $20^{\circ}\text{C}$ ), bis sich kein Hydrazon mehr nachweisen ließ (DC). Dann wurde sehr schnell durch Celite in eine gekühlte Vorlage filtriert und entweder sofort in Lösung weiterverarbeitet oder vom Lösungsmittel befreit und dann weiterumgesetzt.

**2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylindan (9d)**: Darstellung nach Methode B ( $180^{\circ}\text{C}$ , 0.3 Torr, 3 h), Ausb. 73%, rote Kristalle, Schmp.  $65-68^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR (Film): 3060, 3020, 2960, 2920, 2860, 2035 ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ), 1604, 1480, 1450, 1380, 1358, 1305, 1140, 1108, 1020,  $750\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 205 (16300), 224 sh (7500), 262 (2700), 269 (2500), 277 (1600) (Aromaten- $\pi\rightarrow\pi^*$ ); 504 nm (2) ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}-\pi\rightarrow\sigma^*$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.43 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 7.17 (s; 4H, Aromaten-H).

**(1S,4R)-3-Diazo-2,2,4-trimethylnorbornan (9e)**: Darstellung nach Methode C ( $0^{\circ}\text{C}$ , 30 min), Ausb. 68% (bestimmt als Thiadiazolin **10d**). – IR (Hexan):  $2035\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ). – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 506 nm (4.2) (rotviolett).

**2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylcyclopentan (9f)**: Darstellung nach Methode A ( $130^{\circ}\text{C}$ , 4 h), Ausb. 65%. – IR (Film): 2950, 2860, 2030 ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ), 1460, 1382, 1365, 1310, 1255,  $1120\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 505 nm (5) (rotviolett). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.21 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.63 (s; 4H,  $\text{CH}_2$ ).

**4-Diazotetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4H-pyran (9g)**: Darstellung nach Methode B ( $160^{\circ}\text{C}$ , 0.1 Torr, 2–3 h), Ausb. 70–76%. – IR (Film): 2960, 2850, 2035 ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ), 1460, 1395, 1385, 1365, 1330, 1285, 1098 ( $\text{C}-\text{O}$ ),  $965\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 492 nm (7) (orange).

**2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan (9h)**: Darstellung nach Methode A ( $130^{\circ}\text{C}$ , 3 h), Ausb. 87%. – IR (Film): 2965, 2865, 2030 ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ), 1460, 1382, 1365, 1315, 1280, 1173, 1032,  $971\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 492 nm (7) (orangerot). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.17 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.51 (s; 6H,  $\text{CH}_2$ ).

**2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylcycloheptan (9k)**: Darstellung nach Methode A ( $140^{\circ}\text{C}$ , 2 h), Ausb. 78%; Darstellung nach Methode C ( $20^{\circ}\text{C}$ , 30 min), Ausb. 99%. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2920, 2860, 2025 ( $\bar{\text{C}}-\dot{\text{N}}\equiv\text{N}$ ), 1455, 1385, 1363, 1310, 1160, 1135, 935,  $895\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 490 nm (3) (orange). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.14 (s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.63 (s; 8H,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e$  = 180 (5%,  $\text{M}^+$ ), 152 (16,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ), 137 (55,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ , –  $\text{CH}_3$ ), 109 (40,  $\text{C}_8\text{H}_{13}^+$ ), 95 (85,  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$ ), 82 (79,  $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ ), 81 (100,  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ ), 67 (79,  $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ), 55 (60,  $\text{C}_4\text{H}_5^+$ ), 41 (65,  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ).

#### Zerfallsprodukte der Diazoalkane 9

**2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon-azin (19a)**<sup>23)</sup> wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Thiadiazolins **10a** aus **8a** und **9a** in wechselnden Ausbeuten erhalten. Es wurde aus Pentan umkristallisiert. Schmp.  $94^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>23)</sup>  $98-99^{\circ}\text{C}$ ). – IR (KBr): 2955, 2925, 2860, 1677 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1450, 1372, 1358, 1224, 1190, 1046,  $865\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta$  = 1.26, 1.33 (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.66 (s; 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta$  = 26.01, 26.79 (je



$\text{CH}_3$ ); 41.15 ( $\text{CMe}_2$ ); 45.16 ( $\text{CH}_2$ ); 176.63 ( $\text{C}=\text{N}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 248$  (34%,  $\text{M}^+$ ), 233 (7,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 192 (2,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 177 (6,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ), 124 (84,  $\text{M}^+/2$ ), 97 (100,  $\text{M}^+/2 - \text{HCN}$ ), 83 (89,  $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ ), 69 (92,  $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ), 55 (96,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 41 (85,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-indanon-azin (19d)*: 95.7 mg (0.48 mmol) **9d** wurden mit 10 mg CuI bei 20°C gerührt. Es trat sofort eine heftige Gasentwicklung und Entfärbung ein. Nach 1 h wurde in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, im Rotationsverdampfer eingedampft und aus ca. 1 ml Methanol umkristallisiert. Ausb. 9.2 mg (10%), Schmp. 160–162°C. – IR (KBr): 3075, 3045, 3023, 2990, 2960, 2925, 2860, 1649, 1480, 1450, 1370, 1350, 1310, 1186, 1154, 1108, 1070, 1043, 1020, 795, 750, 710  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.63, 1.75$  (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 7.35 (s; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e = 372$  (84%,  $\text{M}^+$ ), 357 (23,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 188 (62,  $\text{M}^+/2 + 2\text{H}$ ), 186 (17,  $\text{M}^+/2$ ), 172 (85,  $\text{M}^+/2 - \text{N}$ ), 170 (100,  $\text{M}^+/2 - \text{NH}_2$ ), 157 (58).

*2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon-azin (19f)* wurde beim Stehenlassen des reinen Diazoalkans **9f** während 16 h bei 20°C erhalten. Es wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 62–64°C. – IR (KBr): 2945, 2865, 1646 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1458, 1378, 1358, 1224, 1131, 1080, 1047, 996, 965, 900, 844  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.15, 1.29$  (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.62 (s; 8H,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 276$  (70%,  $\text{M}^+$ ), 261 (53,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 248 (5,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ), 140 (39), 138 (38,  $\text{M}^+/2$ ), 124 (100,  $\text{C}_9\text{H}_{16}^+$ ), 69 (97,  $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ), 55 (86,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 41 (95,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2$  (276.5) Ber. C 78.20 H 11.67 N 10.13 Gef. C 78.13 H 11.96 N 9.80

*2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon-azin (19h)* entsteht bei der Thermolyse des Thiadiazolins **10q**. Nach Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte bei 80°C/0.1 Torr kann es säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) mit 3% Ausb. isoliert werden ( $R_F = 0.35$ ). Umkristallisation aus Methanol liefert analysenreine Substanz, Schmp. 52–54°C. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930, 2860, 1590 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1460, 1380, 1355, 1215, 1040, 970, 860, 700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.24, 1.27$  (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1.5–1.7 (m; 12H,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 304$  (14%,  $\text{M}^+$ ), 289 (12,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 152 (54,  $\text{M}^+/2$ ), 69 (96,  $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ), 55 (59,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 41 (100,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2$  (304.5) Ber. C 78.88 H 11.92 N 9.20 Gef. C 78.64 H 11.97 N 9.01

### $\Delta^3$ -1,3,4-Thiadiazoline **10**

*Allgemeine Vorschrift*: Äquimolare Mengen von Diazoalkan **9** und Thion **8**, jeweils in einigen ml Ether gelöst, wurden bei 20°C vereinigt und bis zur Entfärbung gerührt. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer bei 20°C eingedampft, und eventuelle flüchtige Nebenprodukte wurden i. Vak. bei 20°C/0.1 Torr entfernt. Das Rohprodukt ließ sich in der Regel aus Pentan (–20 oder –78°C) umkristallisieren.

*1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-5-thia-10,11-diazadispiro[3.1.3]undec-10-en (10a)*: Darstellung aus **9a** + **8a** in Ether, 10 min; Ausb. maximal 22% (bezogen auf Tosylhydraton **16a**). Schmp. 132–135°C (Zers.). – IR (KBr): 2960, 2925, 2860, 1573 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1465, 1445, 1380, 1366, 1253, 1241, 1190, 1045, 1029, 975, 900, 887, 742  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.02, 1.23$  (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); AB-Signal ( $\delta_A = 1.90$ ,  $\delta_B = 2.33$ ,  $J = 11.5$  Hz; 4H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 25.36, 28.86$  (je q;  $\text{CH}_3$ ); 41.67 (s;  $\text{CMe}_2$ ); 46.97 (t;  $\text{CH}_2$ ); 116.71 (s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 265$  (0.2%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 224 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 209 (77,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ , –  $\text{CH}_3$ ), 168 (85,  $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$  (280.5) Ber. C 68.52 H 10.06 N 9.99 S 11.43

Gef. C 67.95 H 10.36 N 9.91 S 11.27

*1,1,3,3,7,7,10,10-Octamethyl-5-thia-8,9,11,12-tetraazadispiro[3.1.4.2]dodeca-8,11-dien (10b)*: Darstellung aus **9c** + **8a** in Ether, 30 min; Ausb. 78%, bezogen auf eingesetztes Hydrazon

**13c.** Schmp. 124–126 °C (Zers.). – IR (KBr): 2980, 2960, 2940, 2865, 1580 (N=N), 1550 (N=N), 1455, 1380, 1365, 1230, 1190, 1035, 975, 895  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.10, 1.24, 1.26, 1.32$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); AB-Signal ( $\delta_A = 1.96, \delta_B = 2.36, J = 11.5$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta = 20.83, 25.62, 26.53, 28.95$  (je  $\text{CH}_3$ ); 41.92, 92.91 (je  $\text{CMe}_2$ ); 46.71 ( $\text{CH}_2$ ); 115.42, 118.53 (je CS). – MS (70 eV):  $m/e = 294$  (0.2%,  $\text{M}^+$ ), 224 (20,  $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{N}_2$ ), 96 (90,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ ), 86 (100%,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{S}^+$ ), 81 (99,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{CCH}_3^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$  (294.5) Ber. C 61.19 H 8.90 N 19.03 S 10.81

Gef. C 61.01 H 8.75 N 19.11 S 10.98

*1'',3''-Dihydro-1'',1'',2,2,3'',3'',4,4-octamethylspiro[cyclobutan-1,2'-[1,3,4]thiadiazol-5',2''-[2H]inden]* (**10c**): Darstellung aus **9d** + **8a** in Ether, 2 d; Ausb. 75%, Schmp. 138 °C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 3040, 2960, 2930, 2860, 1580 (N=N), 1485, 1860, 1450, 1380, 1365, 1315, 1245, 1035, 995, 890, 875, 755, 735, 625, 525  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 214.0 (6000), ca. 251 sh (670), ca. 258 sh (1190), 264.5 (1850), 271.0 (2140), 285.0 (1300), ca. 325 nm (sh, 250). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.92, 1.11, 1.28, 1.34$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); AB-Signal ( $\delta_A = 1.91, \delta_B = 2.29, J = 11.4$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.22 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 22.78, 26.15, 29.12, 31.58$  (je q;  $\text{CH}_3$ ); 42.19, 50.60 (je s;  $\text{CMe}_2$ ); 47.11 (t;  $\text{CH}_2$ ); 118.54, 127.72 (je s; CS); 122.55, 127.21 (je d; Aromaten-CH); 148.69 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 342$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 327 (18,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 286 (21,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 172 (82,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}^+$ ), 171 (38,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}^+$ ), 157 (100,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}^+$ ), 142 (38,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}^+$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}$  (342.5) Ber. C 73.63 H 8.83 N 8.18 S 9.36

Gef. C 73.79 H 9.09 N 8.20 S 9.35

*(6RS,7R,10S)-1,1,3,3,7,11,11-Heptamethyl-5-thia-12,13-diaza-7,10-methanodispiro[3.1.5.2]-tridec-12-en* (**10d**): Darstellung aus **9e** + **8a** in Ether, 30 min; Ausb. 68% Diastereomeregemisch, bezogen auf Hydrazon **13e**. Eine Trennung der Diastereomeren gelang durch Säulenchromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Toluol). Neben einer Hauptfraktion, die nach wie vor das Gemisch enthielt, wurden in kleinen Mengen die reinen Diastereomere **10d<sub>1</sub>** (Hauptprodukt) und **10d<sub>2</sub>** (Nebenprodukt) erhalten.

**10d<sub>1</sub>**:  $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$  (1.5proz. in  $\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr): 2980, 2950, 2885, 1585 (N=N), 1470, 1455, 1390, 1370, 1245, 1045, 995, 905, 890, 740  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 200 sh (4800), 231 sh (550), 291.0 (1060), 331 nm (sh, 270). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.75, 0.95, 0.96, 1.00, 1.09, 1.25, 1.27$  (je s; 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.32–2.77 (m; 7H, 3  $\text{CH}_2$  + 1 CH); AB-Signal ( $\delta_A = 1.92, \delta_B = 2.38, J = 11.3$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 306$  (16%,  $\text{M}^+$ ), 278 (11,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ), 250 (49,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 237 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ ), 210 (58), 169 (64), 81 (45,  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ ), 41 (59,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

**10d<sub>2</sub>**:  $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$  (1.5proz. in  $\text{CCl}_4$ ). – IR (KBr): 2970, 2940, 2880, 1580 (N=N), 1470, 1385, 1365, 1045, 995, 910  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 192.0 (8300), 230 sh (890), 294.5 (1100), 332 nm (sh, 310). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.88, 1.00, 1.04, 1.05, 1.07, 1.24, 1.26$  (je s; 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.32–2.75 (m; 7H, 3  $\text{CH}_2$  + 1 CH); AB-Signal ( $\delta_A = 1.97, \delta_B = 2.40, J = 11.4$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 306$  (16%,  $\text{M}^+$ ), 278 (11,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ), 250 (52,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 237 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$ ), 210 (55), 169 (52), 123 (44), 81 (53,  $\text{C}_6\text{H}_9^+$ ), 41 (74,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

*1,1,3,3,7,7,10,10-Octamethyl-5-thia-11,12-diazadispiro[3.1.4.2]dodec-11-en* (**10e**): Darstellung aus **9f** + **8a** in Ether, 60 min; Ausb. 65%, Schmp. 134–135 °C (Zers.), farblose Plättchen. – IR (KBr): 2930, 2860, 1576 (N=N), 1460, 1378, 1362, 1305, 1252, 1240, 1187, 1030, 1010, 984, 918, 879, 735, 560, 518, 432  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 203.0 (1410), 222 sh (300), 289.0 (1220), 328 nm (sh, 300). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.67, 1.10, 1.13, 1.25$  (je s; 6H,

CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.88$ ,  $\delta_B = 2.26$ ,  $J = 11.4$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); 2.01 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 25.36, 25.88, 28.99, 30.02$  (je q; CH<sub>3</sub>); 38.04, 46.97 (je t; 2 CH<sub>2</sub> bzw. 1 CH<sub>2</sub>); 41.92, 47.49 (je s; CMe<sub>2</sub>); 116.85, 126.55 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 294$  (10%, M<sup>+</sup>), 238 (89, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 223 (93, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 169 (55), 123 (68, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 55 (65, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 43 (84, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S (294.5) Ber. C 69.33 H 10.27 N 9.51 S 10.89  
Gef. C 69.45 H 10.49 N 9.46 S 10.69

*1,1,3,3,7,7,11,11-Octamethyl-9-oxa-5-thia-12,13-diazadispiro[3.1.5.2]tridec-12-en (10f)*: Darstellung aus **9g** + **8a** in Ether, 18 h; Ausb. 23%, Schmp. 156–157 °C (Zers.). – IR (KBr): 3010, 2920, 2860, 1579 (N=N), 1480–1445, 1393, 1380, 1365, 1318, 1275, 1245, 1106 (C–O), 1060, 1030, 973, 908, 885, 850 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 0.44, 1.16, 1.28, 1.35$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.90$ ,  $\delta_B = 2.28$ ,  $J = 11.5$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 3.66$ ,  $\delta_B = 4.07$ ,  $J = 11.5$  Hz; 4H, CH<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB):  $\delta = 23.16, 26.53, 27.30, 28.86$  (je CH<sub>3</sub>); 40.63, 42.31 (je CMe<sub>2</sub>); 47.36 (1 CH<sub>2</sub>); 77.12 (2 CH<sub>2</sub>O); 116.85, 122.41 (je CS). – MS (70 eV):  $m/e = 254$  (14%, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 224 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>2</sub>O), 182 (20), 55 (27, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (47, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>OS (310.5) Ber. C 65.76 H 9.74 N 9.02 S 10.33  
Gef. C 65.73 H 9.63 N 9.04 S 10.32

*1,1,3,3,7,7,11,11-Octamethyl-5-thia-12,13-diazadispiro[3.1.5.2]tridec-12-en (10g)*: Darstellung aus **9h** + **8a** in Ether, 60 min; Ausb. 65%, Schmp. 141–143 °C (Zers.), farblose Nadeln. – IR (KBr): 3018, 2980, 2960, 2950, 2938, 2910, 2855, 1572 (N=N), 1470, 1446, 1380, 1361, 1240, 1200, 1180, 1055, 1026, 970, 928, 882, 854, 718, 422 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 202.5$  (1760), 294.0 (1040), 334 nm (sh, 220). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 0.53, 1.14, 1.20, 1.25$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.84$ ,  $\delta_B = 2.22$ ,  $J = 11.2$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5–2.2 (m; 6H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 19.02, 47.49$  (je t; 1 CH<sub>2</sub>); 26.53, 27.69, 28.86, 29.63 (je q; CH<sub>3</sub>); 38.69 (t; 2 CH<sub>2</sub>); 40.76, 42.18 (je s; CMe<sub>2</sub>); 116.20, 125.64 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 308$  (9%, M<sup>+</sup>), 252 (43, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 224 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – N<sub>2</sub>), 123 (49, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 41 (83, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S (308.5) Ber. C 70.07 H 10.45 N 9.08 S 10.39  
Gef. C 70.14 H 10.57 N 9.03 S 10.19

*1,1,3,3,7,7,11,11-Octamethyl-5,9-dithia-12,13-diazadispiro[3.1.5.2]tridec-12-en (10h)*: Darstellung aus **9i** + **8a** in Ether, 1 min; Ausb. 33%, Schmp. 189–190 °C (Zers.), farblose Plättchen. – IR (KBr): 3015, 2960, 2915, 2870, 1575 (N=N), 1469, 1440, 1382, 1360, 1265, 1245, 1190, 1150, 1030, 993, 975, 940, 890, 850, 825, 755 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 202.0$  (2660), 225 sh (570), 295.5 (910), 338 nm (sh, 170). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 0.58, 1.10, 1.21, 1.36$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.83$ ,  $\delta_B = 2.20$ ,  $J = 11.4$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); AA'XX'-Signal ( $\delta_A = 2.23$ ,  $\delta_X = 3.50$ ,  $J_{AX} = 13.6$ ,  $J_{AX'} = 0.2$ ,  $J_{XX'} = 2.5$ ,  $J_{AA'} = 0$  Hz; 4H, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 326$  (0.3%, M<sup>+</sup>), 270 (82, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 237 (91, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – SH), 224 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>2</sub>S), 214 (97, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 169 (74), 95 (72, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 86 (80, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>), 55 (82, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (87, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (326.56) Ber. C 62.53 H 9.26 N 8.58 S 19.63  
Gef. C 62.51 H 9.15 N 8.60 S 19.63

*1,1,3,3,7,7,12,12-Octamethyl-5-thia-13,14-diazadispiro[3.1.6.2]tetradec-13-en (10i)*: Darstellung aus **9k** + **8a** in Ether, 8 h; Ausb. 85%, Schmp. 116–118 °C (Zers.), farblose Nadeln. – IR (KBr): 3010, 2920, 2850, 1567 (N=N), 1460, 1440, 1375, 1360, 1240, 1170, 1025, 980, 940, 920, 880, 705 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 204.0$  (1640), 297.5 (850), 332 nm (sh, 260). –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.71, 1.14, 1.17, 1.24$  (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); AB-Signal ( $\delta_A = 1.84$ ,  $\delta_B = 2.20$ ,  $J = 11.4$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.48–2.44 (m; 8H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 22.26, 37.91$  (je t; 2  $\text{CH}_2$ ); 26.91, 27.95, 28.99, 31.70 (je q;  $\text{CH}_3$ ); 42.44, 45.16 (je s;  $\text{CMe}_2$ ); 47.88 (t; 1  $\text{CH}_2$ ); 116.07, 129.14 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 322$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 307 (13,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 266 (85,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 251 (33,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CH}_3$ ), 237 (97), 210 (83,  $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ), 209 (88,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 137 (61), 95 (83), 86 (70,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 69 (64,  $\text{C}_3\text{H}_9^+$ ), 55 (96,  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ ), 41 (100,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}$  (322.6) Ber. C 70.75 H 10.63 N 8.69 S 9.94  
Gef. C 70.89 H 10.58 N 8.51 S 10.10

*7,7-Di-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethyl-8-thia-5,6-diazaspiro[3.4]oct-5-en* (**10k**): Darstellung aus **9l** + **8a** in Ether, 18 h; Ausb. 84%, Schmp. 138–140°C (Zers.). – IR (KBr): 3020, 2965, 2930, 2875, 1574 (N=N), 1480, 1465, 1448, 1385, 1370, 1258, 1200, 1135, 1046, 1026, 973, 940, 926, 888, 719  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 206.0 (1400), 230 sh (190), 298.0 (900), 329 nm (sh, 340). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.20$  (s; 18H,  $\text{CH}_3$ ); 1.21, 1.28 (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ); AB-Signal ( $\delta_A = 1.89$ ,  $\delta_B = 2.26$ ,  $J = 11.6$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta = 26.90, 28.93$  (je q;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 30.96 (q;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 42.41, 42.61 (je s;  $\text{C}_{\text{qu}}$ ); 47.77 (t;  $\text{CH}_2$ ); 116.63, 128.63 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 281$  (2%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 240 (49,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ), 239 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 184 (87,  $\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8$ ), 183 (77,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 57 (57,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 41 (90,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}$  (296.5) Ber. C 68.86 H 10.88 N 9.45 S 10.81  
Gef. C 68.58 H 10.58 N 9.64 S 10.96

*7,7-Di-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethyl-2,8-dithia-5,6-diazaspiro[3.4]oct-5-en* (**10m**): Darstellung aus **9l** + **8b** in Ether, 60 min; Ausb. 77%, Schmp. 147–149°C (Zers.). – IR (KBr): 2990, 2960, 2920, 2870, 1571 (N=N), 1475, 1455, 1437, 1395, 1387, 1379, 1368, 1359, 1192, 1172, 1141, 1102, 1047, 990, 949, 918, 877, 835, 711, 656, 502  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 210.5 (2550), 294.0 (860), 339 nm (sh, 200). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.17$  (s; 18H,  $\text{CH}_3$ ); 1.50, 1.68 (je s; 6H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 28.99, 32.75$  (je q;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.19 (q;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 43.10, 51.12 (je s;  $\text{C}_{\text{qu}}$ ); 120.87, 130.96 (je s; CN). – MS (70 eV):  $m/e = 257$  (0.5%,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 229 (2,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{N}_2$ ), 184 (21), 160 (25,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2^+ = \mathbf{8b}^+$ ), 111 (45), 86 (100,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ), 57 (95,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 41 (55,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$  (314.5) Ber. C 61.09 H 9.61 N 8.91 S 20.39  
Gef. C 60.76 H 9.68 N 9.13 S 20.53

*1,1',3,3''-Tetrahydro-1,1,1',1'',3,3,3'',3''-octamethyldispiro[2H-inden-2,2'-[1,3,4]thiadiazol-5',2'-[2H]inden]* (**10n**): Darstellung aus **9d** + **8d** in Ether, 10 min; Umkristallisation aus Nitromethan, Ausb. 40%, Schmp. ab 115°C (Zers.) bis 207°C (wahrscheinlich Phasenumwandlung), schuppige farblose Kristalle. – IR (KBr): 3050, 3020, 2970, 2920, 2860, 1600, 1590, 1485, 1455, 1383, 1360, 1310, 1240, 1175, 1020, 980, 872, 763, 725, 630  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 219.0 (3380), 258.2 (2000), 264.4 (2900), 271.0 (2910), 282 sh (1180), 333.0 nm (210). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.22, 1.45$  (je s; 12H,  $\text{CH}_3$ ); 7.21 (s; 8H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$  1:1, 15.09 MHz, BB):  $\delta = 24.59, 32.61$  (je  $\text{CH}_3$ ); 52.79 ( $\text{CMe}_2$ ); 122.80, 127.59 (je Aromaten-CH); 128.36 (CS); 148.55 (Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 376$  (3%,  $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ), 361 (18,  $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$ ), 204 (37,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}^+ = \mathbf{8d}^+$ ), 189 (100,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{S}^+$ ), 172 (83,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}^+$ ), 157 (97,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}^+$ ), 156 (83,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}^+$ ), 142 (88,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}^+$ ), 141 (86,  $\text{C}_{11}\text{H}_9^+$ ), 129 (68), 115 (58).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}$  (404.6) Ber. C 77.18 H 7.97 N 6.92 S 7.92  
Gef. C 76.77 H 8.01 N 7.00 S 8.03

*1'',3''-Dihydro-1'',1'',2,2,3'',3'',5,5-octamethyldispiro[cyclopentan-1,2'-[1,3,4]thiadiazol-5',2''-[2H]inden]* (**10o**): Darstellung aus **9d** + **8f** in Ether, 2 d; Ausb. 33%, Schmp. 126–128°C (Zers.), farblose Nadeln. – IR (KBr): 3070, 2960, 2940, 2860, 1570 (N=N), 1480, 1460, 1450, 1380, 1360, 1310, 1245, 1025, 1010, 990, 870, 755, 725, 620, 520 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.96, 1.11, 1.36, 1.40 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.96 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>); 7.24 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 23.94, 25.88, 30.15, 32.28 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.79 (t; CH<sub>2</sub>); 49.95, 51.89 (je s; CMe<sub>2</sub>); 122.54, 127.33 (je d; Aromaten-CH); 125.90, 126.81 (je s; CS); 148.42 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV): *m/e* = 356 (0.6%, M<sup>+</sup>), 204 (50, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>S<sup>+</sup> = **8d**<sup>+</sup>), 189 (100, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>S<sup>+</sup>), 172 (71, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>), 171 (67, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 157 (88, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 156 (87, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>), 142 (55, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>), 141 (79, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 109 (93, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S (356.6) Ber. C 74.11 H 9.05 N 7.86 S 8.99

Gef. C 73.99 H 9.31 N 7.88 S 8.84

*1,1,4,4,8,8,11,11-Octamethyl-6-thia-12,13-diazadispiro[4.1.4.2]tridec-12-en* (**10p**): Darstellung aus **9f** + **8f** in Ether, 3 h; Ausb. 82%, Schmp. 135–137°C (Zers.), farblose Nadeln. – IR (KBr): 2950, 2870, 1573 (N=N), 1460, 1381, 1364, 1310, 1255, 1030, 1014, 995, 873, 732 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270 MHz): δ = 0.81, 1.12 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.90 (mc, AA'BB'; 8H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 26.01, 30.02 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.21 (t; CH<sub>2</sub>); 49.30 (s; CMe<sub>2</sub>); 124.87 (s; CS). – MS (70 eV): *m/e* = 308 (1%, M<sup>+</sup>), 280 (3, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>), 251 (13, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 237 (28, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 152 (29), 123 (99, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 109 (100, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 69 (87, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (59, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S (308.5) Ber. C 70.07 H 10.45 N 9.08 S 10.39

Gef. C 69.86 H 10.75 N 9.12 S 10.51

*1,1,4,4,8,8,12,12-Octamethyl-6-thia-13,14-diazadispiro[4.1.5.2]tetradec-13-en* (**10q**): Darstellung aus **9h** + **8f** in Ether, 17 h; Ausb. 65%, Schmp. 116–117°C (Zers.), farblose Nadeln. – IR (KBr): 3005, 2940, 2870, 1566 (N=N), 1460, 1380, 1365, 1306, 1250, 1200, 1188, 1132, 1086, 1055, 1029, 1019, 1008, 980, 932, 869, 836, 710 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 205.5 (1130), 292.5 (760), 335 nm (sh, 175). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.68, 1.01, 1.17, 1.24 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.88 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>); 1.5–2.2 (m; 6H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 19.02 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 26.01, 28.47, 29.76, 32.35 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.73, 41.28 (je t; 2 CH<sub>2</sub>); 41.80, 51.76 (je s; CMe<sub>2</sub>); 123.45, 125.52 (je s; CS). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (0.5%, M<sup>+</sup>), 294 (3, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>), 238 (19, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 170 (11, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S<sup>+</sup> = **8h**<sup>+</sup>), 156 (20, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>S<sup>+</sup> = **8f**<sup>+</sup>), 123 (100, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 81 (64), 41 (48, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S (322.6) Ber. C 70.75 H 10.63 N 8.68 S 9.94

Gef. C 70.80 H 10.56 N 8.75 S 9.92

*Versuch zur Darstellung von 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-7-thia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadec-14-en* (**10r**): Umsetzung von **9h** + **8h** in Ether, 6 Wochen; nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) wurden 96% des Thions **8h** zurückgewonnen.

*Versuch zur Darstellung von 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-3,11-dioxa-7-thia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadec-14-en* (**10s**): Umsetzung von **9g** + **8g** in Ether, 3 Wochen; GC/MS-Kopplungsexperimente zeigen, daß im Reaktionsansatz neben dem Thion **8g** nur das Keton **12g** sowie Carben-Umlagerungsprodukte vorliegen.

*Versuch zur Darstellung von 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-3,7,11-trithia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadec-14-en* (**10t**): Umsetzung von **9i** + **8i** in Ether, 11 Wochen; nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Hexan) wurden 90% des Thions **8i** zurückgewonnen.

*Versuch zur Darstellung von 1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-3,7-dithia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadec-14-en (10u):* Umsetzung von **9h** + **8i** in Ether, 6 Wochen; nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Hexan) wurden neben 67% Thion **8i** auch 32% Thion **8h** zurückgewonnen.

### Thiirane 11

*Allgemeine Vorschrift:* Reines Thiadiazolin **10** wird solange über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu erkennen ist. Sofern hierbei eine Rot- oder Violettfärbung auftritt, werden anschließend bei Temperaturen bis +100°C/0.1 Torr flüchtige Nebenprodukte in eine Kühlfalle (-78°C) abgezogen (Untersuchung durch GC/MS-Kopplung). Der verbleibende Rückstand wird entweder sofort durch Umkristallisieren oder zuvor säulenchromatographisch gereinigt.

*1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-9-thiadispiro[3.0.3.1]nonan (11a):* Darstellung aus **10a**: 140°C, 30 min, Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 62%. Darstellung aus **10k**: s.u., Ausb. 6%. Schmp. 147–150°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 2970, 2925, 2860, 1446, 1384, 1370, 1260, 1177, 1015, 984, 951, 873, 729, 714 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.01, 1.47 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.66, δ<sub>B</sub> = 1.78, J = 10.6 Hz; 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 30.67, 32.22 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.86 (s; CMe<sub>2</sub>); 49.17 (t; CH<sub>2</sub>); 76.22 (s; CS). – MS (70 eV): m/e = 252 (16%, M<sup>+</sup>), 196 (91, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 181 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 41 (87, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>S (252.5) Ber. C 76.12 H 11.18 S 12.70 Gef. C 76.16 H 11.01 S 12.49

*1,1,3,3,6,6,9,9-Octamethyl-10-thia-7,8-diazadispiro[3.0.4.1]dec-7-en (11b):* Darstellung aus **10b**: 140°C, 1 h, Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 78%, Schmp. 181–183°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3012, 2985, 2965, 2935, 2865, 1562 (N=N), 1445, 1385, 1371, 1235, 1180, 875, 716 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.15, 1.50, 1.51, 1.54 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.74, δ<sub>B</sub> = 1.83, J = 11.2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB und off res.): δ = 26.78, 27.95, 31.05, 32.99 (je q; CH<sub>3</sub>); 40.76, 87.86 (je s; CMe<sub>2</sub>), 50.21 (t; CH<sub>2</sub>); 71.29, 72.07 (je s; CS). – MS (70 eV): m/e = 267 (0.4%, M<sup>+</sup> + H), 182 (36, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – N<sub>2</sub>), 96 (99, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 86 (99, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>), 81 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C=CCH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S (266.5) Ber. C 67.62 H 9.84 N 10.51 S 12.03

Gef. C 67.53 H 9.78 N 10.14 S 12.33

*1'',3''-Dihydro-1'',1'',2,2,3'',3'',4,4-octamethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3'',2''-[2H]inden] (11c):* Darstellung aus **10c**: 140°C, 30 min, Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 66%, Schmp. 145°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3080, 3020, 2990, 2970, 2940, 2870, 1480, 1455, 1385, 1370, 1180, 1030, 870, 860, 770, 765, 715 (C–S), 520 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 211.5 (6700), ca. 251 sh (660), 257.4 (890), 263.5 (1170), 270.3 nm (1130). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.25, 1.37, 1.56, 1.66 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.77, δ<sub>B</sub> = 1.82, J = 11.2 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); 7.16 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20.14 MHz, BB und off res.): δ = 28.83, 32.16, 32.53, 33.49 (je q; CH<sub>3</sub>); 40.46, 51.24 (je s; CMe<sub>2</sub>); 48.82 (t; CH<sub>2</sub>); 75.36, 83.66 (je s; CS); 121.28, 127.04\* (je d; Aromaten-CH); 151.02 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV): m/e = 314 (1%, M<sup>+</sup>), 172 (100, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>), 157 (53, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>S (314.5) Ber. C 80.19 H 9.61 Gef. C 80.25 H 9.47

*(5RS,6R,9S)-1,1,3,3,6,10,10-Heptamethyl-11-thia-6,9-methanodispiro[3.0.5.1]undecan (11d):* Darstellung aus **10d** (Diastereomergemisch): 140°C, 1 h; durch Säulenchromatographie (Kie-

\*) Signal ist nur in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sichtbar.

selgel, Hexan) wurden neben einer Mischfraktion die reinen Diastereomeren **11d<sub>1</sub>** (Haupt-) und **11d<sub>2</sub>** (Nebenprodukt) erhalten, Ausb. insgesamt 60%.

**11d<sub>1</sub>**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3010 sh, 2960, 2930, 2860, 1460, 1440, 1380, 1360, 1100, 1060, 620 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.93, 1.00, 1.08, 1.16, 1.17, 1.61, 1.64 (je s; 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.24–1.96 (m; 7 H, 3 CH<sub>2</sub> + 1 CH); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.62, δ<sub>B</sub> = 1.75, J = 11.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/e = 278 (1%, M<sup>+</sup>), 222 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 179 (80), 41 (86, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**11d<sub>2</sub>**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3010 sh, 2960, 2930, 2860, 1380, 1360, 1105, 1075, 620 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.05, 1.09, 1.11, 1.15, 1.43, 1.49, 1.60 (je s; 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.22–1.99 (m; 7 H, 3 CH<sub>2</sub> + 1 CH); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.66, δ<sub>B</sub> = 1.79, J = 11.2 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/e = 278 (8%, M<sup>+</sup>), 222 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 179 (84), 41 (84, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

*1,1,3,3,6,6,9,9-Octamethyl-10-thiadispiro[3.0.4.1]decan* (**11e**): Darstellung aus **10e**, 140°C, 30 min; Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 87%, Schmp. 174–177°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3010, 2980–2920, 2865, 1455, 1440, 1380, 1363, 1260, 1192, 1168, 1130, 1076, 1016, 962, 863, 725, 709 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.00, 1.14, 1.44, 1.48 (je s; 6 H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 1.66, δ<sub>B</sub> = 1.73, J = 11.0 Hz; 2 H, CH<sub>2</sub>); 1.65 (s, AA'BB' entartet; 4 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 30.80, 31.18, 32.09, 33.00 (je q; CH<sub>3</sub>); 40.37, 45.42 (je s; CMe<sub>2</sub>); 42.18 (t; 2 CH<sub>2</sub>); 51.11 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 74.70, 81.26 (je s; CS). – MS (70 eV): m/e = 266 (10%, M<sup>+</sup>), 210 (99, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 195 (59, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 139 (89, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 109 (73, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 55 (81, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>S (266.5) Ber. C 76.62 H 11.35 S 12.03 Gef. C 76.61 H 11.34 S 12.04

*1,1,3,3,6,6,10,10-Octamethyl-8-oxa-11-thiadispiro[3.0.5.1]undecan* (**11f**): Darstellung aus **10f**, 175°C, 30 min; durch Umkristallisation aus Methanol konnten 28% **11f** gewonnen werden sowie weitere 10% aus dem Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Gesamtausb. 38%, farblose Nadeln. Schmp.: ab 120°C Subl. bei langsamem Heizen; bei schnellem Heizen Schmp. bei 180–182°C. – IR (KBr): 3045, 2980, 2935, 2830, 1476, 1455, 1380, 1368, 1321, 1272, 1115 (C–O), 985, 952, 904, 867, 731, 708 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.79, 1.17, 1.51, 1.52 (je s; 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.74 (s, entartetes AB-Signal; 2 H, CH<sub>2</sub>); AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 3.19, δ<sub>B</sub> = 3.31, J = 11.3 Hz; 4 H, CH<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB): δ = 26.66, 28.35, 30.93, 32.75 (je CH<sub>3</sub>); 38.31, 40.64 (je CMe<sub>2</sub>); 51.90 (1 CH<sub>2</sub>); 74.39, 76.09 (je CS); 80.75 ppm (CH<sub>2</sub>O). – MS (70 eV): m/e = 282 (14%, M<sup>+</sup>), 267 (6, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 226 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 181 (41, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – 3 CH<sub>3</sub>), 139 (75, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>2</sub>O, – H), 41 (59, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>OS (282.5) Ber. C 72.28 H 10.70 S 11.35 Gef. C 72.42 H 10.75 S 11.43

*1,1,3,3,6,6,10,10-Octamethyl-11-thiadispiro[3.0.5.1]undecan* (**11g**): Darstellung aus **10g**, 150°C, 150 min, SC (Kieselgel, Hexan), Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 65%, Schmp. 126–128°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3055, 2980, 2920, 2870, 1460, 1442, 1380, 1360, 1268, 1218, 1175, 1135, 984, 940, 850, 765, 709 und 701 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 0.95, 1.19, 1.38, 1.56 (je s; 6 H, CH<sub>3</sub>); 1.25–1.65 (m; 6 H, CH<sub>2</sub>); 1.72 (s; 2 H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 18.89, 52.66 (je t; 1 CH<sub>2</sub>); 27.17, 31.06, 33.26, 35.33 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.21, 41.41 (je s; CMe<sub>2</sub>); 44.77 (t; 2 CH<sub>2</sub>); 76.09, 77.25 (je s; CS). – MS (70 eV): m/e = 280 (2%, M<sup>+</sup>), 224 (66, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 209 (29, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 121 (54), 69 (57, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55 (58, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>S (280.5) Ber. C 77.07 H 11.50 S 11.43 Gef. C 77.04 H 11.61 S 11.37

*1,1,3,3,6,6,10,10-Octamethyl-8,11-dithiadispiro[3.0.5.1]undecan* (**11h**): Darstellung aus **10h**, 190°C, 2 h; nach SC (Kieselgel, Hexan) wurde ein Gemisch aus **11h** und Alken **4h** (jeweils ca. 25% Ausb.) erhalten, das ohne vorherige Trennung zu **4h** weiterverarbeitet wurde. – <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 0.99, 1.17, 1.56$  (je s; 6 bzw. 6 bzw. 12H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.68, \delta_B = 1.74, J = 11.1$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); AA'XX'-Signal ( $\delta_A = 2.06, \delta_X = 2.72, J_{XX'} = 3.2, J_{AA'} = 0.0, J_{AX} = 13.8, J_{AX'} = 0.2$  Hz; 4H, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>).

*1,1,3,3,6,6,11,11-Octamethyl-12-thiadispiro[3.0.6.1]dodecan (11i)*: Darstellung aus **10i**, 140°C, 45 min; SC (Kieselgel, Hexan), Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 45%, Schmp. 95–96°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3060, 2920, 2860, 1440, 1380, 1360, 1270, 1160, 710 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 0.94, 1.22, 1.43, 1.57$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.70 (s, entartetes AB-Signal; 2H, CH<sub>2</sub>); 1.2–1.8 (m; 8H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20.14 MHz, BB und off res.):  $\delta = 24.23, 47.43$  (je t; 2 CH<sub>2</sub>); 31.25, 31.43, 34.71, 35.43 (je q; CH<sub>3</sub>); 43.13, 43.55 (je s; CMe<sub>2</sub>); 53.18 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 75.60 (s; 2 CS). – MS (70 eV):  $m/e = 294$  (0.2%, M<sup>+</sup>), 238 (39, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 223 (23, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 95 (50, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 55 (73, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>S (294.5) Ber. C 77.48 H 11.64 S 10.88 Gef. C 77.49 H 11.61 S 10.84

*2,2-Di-tert-butyl-4,4,6,6-tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan (11k)*: Darstellung aus **10k**, 150°C, 2 h; SC (Kieselgel/Hexan) lieferte zunächst **11k**, danach 6% Thiiran **11a**. **11k** wurde aus Methanol umkristallisiert: Ausb. 63%, Schmp. 158–159°C. – IR (KBr): 3080, 3060, 2960, 2920, 2860, 1490, 1470, 1445, 1385, 1365, 1270, 1205, 1170, 1125, 935, 865, 845, 795, 715 cm<sup>-1</sup> (C–S). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.23, 1.59$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.27 (s; 18H, CH<sub>3</sub>); AB-Signal ( $\delta_A = 1.72, \delta_B = 1.75, J = 11.2$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta = 31.43$  (q; 2 CH<sub>3</sub>); 34.85 (q; 8 CH<sub>3</sub>); 41.14, 43.87 (je s; C<sub>qu</sub>); 53.75 (t; CH<sub>2</sub>); 77.58, 79.49 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 268$  (0.6%, M<sup>+</sup>), 212 (52, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 155 (90, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (98, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>S (268.5) Ber. C 76.05 H 12.01 S 11.94 Gef. C 75.91 H 11.79 S 12.00

*1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-2,7,9-trithiadispiro[3.0.3.1]nonan (11l)*: Darstellung aus **10m** (s.u.); Umkristallisation aus Methanol, Ausb. 10%, Schmp. 189–191°C. – IR (KBr): 2995, 2960, 2925, 1446, 1384, 1371, 1186, 1135, 1105, 997, 958, 869, 727 (C–S), 629 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta = 1.54, 2.09$  (je s; 12H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB):  $\delta = 33.90, 34.55$  (je CH<sub>3</sub>); 51.50 (CMe<sub>2</sub>); 80.35 (CS). – MS (70 eV):  $m/e = 288$  (3%, M<sup>+</sup>), 256 (2, M<sup>+</sup> – S), 241 (1, M<sup>+</sup> – S, – CH<sub>3</sub>), 214 (26, M<sup>+</sup> – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=S), 199 (15, M<sup>+</sup> – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=S, – CH<sub>3</sub>), 128 (100, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>S<sup>+</sup>), 113 (28, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>S<sup>+</sup>), 41 (32, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub> (288.5) Ber. C 58.28 H 8.38 S 33.34 Gef. C 58.23 H 8.49 S 33.36

*2,2-Di-tert-butyl-4,4,6,6-tetramethyl-1,5-dithiaspiro[2.3]hexan (11m)*: Darstellung aus **10m**, 150°C, 1 h; SC (Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1) lieferte zunächst **11m**, danach mit 10% Ausb. das Thiiran **11l**. **11m** wurde aus Methanol umkristallisiert: Ausb. 62%, Schmp. 176–180°C, farblose Blättchen. – IR (KBr): 3110, 3065, 2972, 2925, 1447, 1393, 1372, 1205, 1163, 1136, 1105, 936, 851, 716 (C–S), 675 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta = 1.32$  (s; 18H, CH<sub>3</sub>); 1.64, 2.09 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67.88 MHz, BB):  $\delta = 34.91$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35.05, 37.28 (je C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 40.88, 52.36 (je C<sub>qu</sub>); 78.80, 79.50 (je s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 286$  (0.2%, M<sup>+</sup>), 229 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 101 (71, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CS<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub> (286.5) Ber. C 67.07 H 10.55 S 22.38 Gef. C 66.64 H 10.44 S 22.41

*1'',3''-Dihydro-1'',1'',2,2,3'',3'',4,4-octamethyldispiro[cyclopentan-1,2'-thiiran-3'',2''-[2H]-inden] (11o)*: Darstellung aus **10o**, 140°C, 50 min; SC (Kieselgel, Hexan/CCl<sub>4</sub> 1:1) lieferte mit  $R_F = 0.43$  das Thiiran **11o**; Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 30%, Schmp. 169°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3010, 2980, 2940, 2880, 1595, 1480, 1440, 1380, 1375, 1360, 1120, 1020, 850, 840, 745, 710 cm<sup>-1</sup> (C–S). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 212.0$  (6400), ca. 251 sh (520), 257.9 (800), 263.8 (1130), 270.6 nm (1090). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.28,$



1.53, 1.54, 1.65 (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.70 (mc, AA'BB'; 4H, CH<sub>2</sub>); 7.15 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e = 328$  (9%, M<sup>+</sup>), 313 (38, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 189 (21, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>S<sup>+</sup>), 172 (97, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>), 171 (34, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 157 (71, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 156 (29, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>), 123 (72, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 69 (100, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (70, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>S (328.6) Ber. C 80.42 H 9.82 S 9.76 Gef. C 80.46 H 9.64 S 9.66

*1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-11-thiadispiro[4.0.4.1]undecan* (**11p**): Darstellung aus **10p**, 140°C, 15 min; Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 81%, Schmp. 161 – 162°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3010, 2940, 2855, 1468, 1451, 1379, 1364, 1324, 1306, 1246, 1212, 1182, 1136, 1078, 1025, 855, 793, 712 cm<sup>-1</sup> (C – S). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 190 (3800, Endabsorption), 214 sh (520), 270.0 nm (30). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.15, 1.44 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.62 (mc, AA'BB'; 8H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 30.28, 32.87 (je q; CH<sub>3</sub>); 43.87 (t; CH<sub>2</sub>), 47.36 (s; CMe<sub>2</sub>); 77.51 (s; CS). – MS (70 eV):  $m/e = 280$  (46%, M<sup>+</sup>), 265 (69, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 123 (100, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 109 (88, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 69 (93, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (86, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>S (280.5) Ber. C 77.07 H 11.50 S 11.45 Gef. C 77.17 H 11.58 S 11.49

*(2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl)-(2,2,6-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-sulfid* (**20**) und *(2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl)-(2,2,5-trimethylbicyclo[3.1.0]hex-1-yl)-sulfid* (**21**): 1.38 g (4.28 mmol) Thiadiazolin **10q** wurden 30 min bei 120 – 130°C gerührt, danach 2 h bei +80°C/0.1 Torr flüchtige Bestandteile entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel/Hexan) vorgeeignet. Dabei wurde eine Mischfraktion aus **20**, **21** und dem Thiiran **11p** erhalten (539 mg). 477.8 mg dieses Gemisches (ca. 1.7 mmol) wurden zum Entfernen von **11p** 2.5 h bei 140°C mit 1.40 g (6.8 mmol) Tributylphosphan gerührt. Nach Abkühlen wurde in Pentan aufgenommen, mit 2.00 g (14 mmol) CH<sub>3</sub>I versetzt und weitere 2 h gerührt. Danach wurde vom Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und durch SC (Kieselgel/Hexan) aufgetrennt: zunächst wurden 179.7 mg (34%) Alken **4p** eluiert, danach (R<sub>F</sub> = 0.39) 234.1 mg (19%) eines 2:1-Gemisches der Thioether **20** und **21**.

Durch Umkristallisieren aus Methanol oder Acetonitril erfolgte eine Anreicherung des Hauptproduktes, aber keine Trennung.

Daten des Gemisches aus **20** und **21**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3065, 2945, 2870, 1467, 1460, 1384, 1366, 1310, 1266, 1050 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 190 (5400, Endabsorption), 229 sh (500), 270 nm (sh, 44).

Hauptprodukt **20**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 0.53, δ<sub>B</sub> = 0.89, J = 5.6 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); δ = 1.00, 1.07, 1.08, 1.11, 1.30 (je s; 3H, CH<sub>3</sub>); 1.10 (s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.0–1.8 (m; 10H, CH<sub>2</sub>); 2.29 (s; 1H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.): δ = 19.15, 22.17, 32.05, 37.07, 43.07, 43.51 (je t; CH<sub>2</sub>); 20.17, 22.86, 23.01, 26.31, 26.72, 35.04, 36.00 (je q; CH<sub>3</sub>); 34.29, 37.36, 37.56, 45.25, 46.41 (je s; C<sub>qu</sub>); 63.95 (d; CH). – MS (70 eV, GC-Einlaß):  $m/e = 294$  (10%, M<sup>+</sup>), 156 (21, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>S<sup>+</sup> = **8f**<sup>+</sup>), 123 (100, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 83 (40, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 69 (47, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 57 (52, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (44, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

Nebenprodukt **21** (unvollständig, da teilweise vom Hauptprodukt verdeckt): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 0.65, δ<sub>B</sub> = 0.84, J = 5.6 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>); δ = 1.05, 1.15, 1.26, 1.37 (je s; 3H, CH<sub>3</sub>); 2.49 (s; 1H, CH) u.a. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.): δ = 24.55 (?); 27.37 (?); 67.44 (d; CHS) u.a. – MS (70 eV, GC-Einlaß):  $m/e = 294$  (16%, M<sup>+</sup>), 170 (18, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S<sup>+</sup> = **8h**<sup>+</sup>), 169 (16, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>S<sup>+</sup>), 155 (5, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>S<sup>+</sup>), 137 (33, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup>), 69 (100, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (65, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

*(2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-indenyl)-(1,1,3-trimethyl-2-indenylmethyl)-sulfid* (**22**) oder *(2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-indenyl)-(1,1,2-trimethyl-3-indenylmethyl)-sulfid* (**23**)

a) 599 mg (1.48 mmol) **10n** wurden 30 min bei 180–190°C zersetzt. Flüchtige Produkte wurden bei 100°C/0.1 Torr in eine Kühlfalle abgezogen; der Rückstand ließ sich mit Tributylphosphan (140°C, 30 min) nicht entschwefeln und wurde daher säulenchromatographisch (Kieselgel, CCl<sub>4</sub>) aufgetrennt. Mit  $R_F = 0.38$  wurden 148 mg (26%) **22** oder **23** erhalten. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte analysenreine Substanz.

b) 500 mg (1.40 mmol) **10o** wurden 50 min bei 140°C zersetzt, danach flüchtige Produkte bei 100°C/0.1 Torr entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/CCl<sub>4</sub> 1:1) aufgetrennt. Mit  $R_F = 0.43$  wurde das Thiiran **11o** eluiert (30%), mit  $R_F = 0.18$  aber auch einige mg **22** oder **23**, laut <sup>1</sup>H-NMR identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Ausbeute (nach a) 26%, Schmp. 62–64°C, farblose Prismen. – IR (KBr): 3060, 3040, 2960, 2925, 2855, 1620, 1600, 1580, 1470, 1450, 1410, 1370, 1355, 1305, 1240, 1220, 1100, 1015, 880, 770, 755, 745, 740, 705, 625 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 194.5 (55200), 204 \text{ sh} (32300), 224 \text{ sh} (12100), 263.3 (10600), 269.5 \text{ nm} (8900)$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta = 1.22, 1.23, 1.30$  (je s; 6H, CH<sub>3</sub>); 1.95 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 2.90 (s; 1H, CH); 3.80 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 7.1–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta = 10.14$  (q; 1 CH<sub>3</sub>); 23.98, 27.16, 29.16 (je q; 2 CH<sub>3</sub>); 29.26 (t; CH<sub>2</sub>); 46.39 (s; 2 C<sub>qu</sub>); 49.92 (s; 1 C<sub>qu</sub>); 68.11 (d; CHS); 119.63, 120.93, 124.40, 126.27 (je d; 1 Aromaten-CH); 122.59, 126.86 (je d; 2 Aromaten-CH); 130.44, 150.22 (je s; 1 Aromaten-C); 142.52, 153.00 (je s; C=C); 149.68 (s; 2 Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 376 (12\%, M^+), 171 (65, C_{13}H_{15}^+), 170 (100, C_{13}H_{14}^+), 155 (81, C_{12}H_{11}^+), 141 (31, C_{11}H_9^+)$ .

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>S (376.6) Ber. C 82.92 H 8.56 S 8.51 Gef. C 83.04 H 8.67 S 8.40

#### Alkene 4

##### Allgemeine Darstellungsvorschriften

**Methode A:** Die Lösung von 1.0 mmol Thiiran **11** in 4.0 mmol (800 mg) Tributylphosphan wird solange bei 140–150°C gerührt, bis sich im DC kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen läßt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 10 ml Pentan aufgenommen, 10 mmol (1.4 g) Methyljodid werden zugesetzt, und 3 h wird bei 20°C gerührt. Dann wird vom Niederschlag abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt, danach umkristallisiert.

**Methode B:** 1.0 mmol Thiiran **11** wird mit 2.0 mmol (250 mg) Trimethylphosphit solange unter Rückfluß erhitzt (110°C), bis sich im DC kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen läßt. Das Phosphit wird im Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende Reaktionsgemisch entweder direkt durch Umkristallisieren oder zuvor durch Säulenchromatographie gereinigt.

**Methode C:** Die Lösung von 1.0 mmol Thiiran **11** in 4.0 mmol (800 mg) Tris(diethylamino)-phosphan wird solange auf 140°C erhitzt, bis sich im DC kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen läßt. Nach dem Abkühlen wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mehrfach mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und säulenchromatographisch von Nebenprodukten befreit, danach umkristallisiert.

**2,2,2',2',4,4,4',4'-Octamethyl-1,1'-bicyclobutyliden (4a):** Aus **11a** nach Methode A (140°C, 30 min; SC: Kieselgel, Pentan; Umkristallisation aus Methanol), Ausb. 81%, Schmp. 120–122°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 2975, 2968, 2925, 2855, 1445, 1360, 1252, 1220, 1198, 1101, 970, 875 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3025, 2955, 2920, 2850, 1670 (C=C), 1467, 1440, 1380, 1245, 1212, 1150, 1005, 968, 930, 913, 850, 784, 688, 580, 310 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 199.0 (14600), 204.5 \text{ nm} (14400)$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta = 1.21$  (s; 24H, CH<sub>3</sub>); 1.53 (s; 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta = 30.80$  (q; CH<sub>3</sub>); 37.14 (s; CMe<sub>2</sub>); 48.01 (t; CH<sub>2</sub>); 147.77 (s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 220 (35\%, M^+), 108 (100, M^+ - 2 C_4H_8)$ .

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub> (220.4) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.92 H 12.71

*3,3,5,5-Tetramethyl-4-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)-1-pyrazolin (4b)*: Aus **11b** nach Methode B (110°C, 30 min; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 80%, Schmp. 136–138°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3020, 2980, 2960, 2940, 2860, 1570 (N=N), 1430, 1360, 1250, 1235, 1210, 1190, 890, 870 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3020, 2980, 2940, 2920, 2865, 1650 (C=C), 1475, 1450, 1220, 1170, 1025, 960, 940, 900, 855, 785, 710, 605, 590, 475, 405, 330, 310, 270 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 196.0 (16000), 325.0 nm (180). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.34, 1.54 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.62 (s; 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB):  $\delta$  = 27.14, 31.26 (je CH<sub>3</sub>); 39.38, 89.59 (je CMe<sub>2</sub>); 49.67 (CH<sub>2</sub>); 140.79, 149.03 (je C=C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 235 (0.2%, M<sup>+</sup> + H), 191 (37, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>), 135 (100, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>, – CH<sub>3</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 41 (84, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (234.4) Ber. C 76.87 H 11.18 N 11.95 Gef. C 76.74 H 11.24 N 11.89

*2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)inden (4c)*: Aus **11c** nach Methode A (140°C, 2 h; SC: Kiesegel, Hexan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 54%, Schmp. 135°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3020, 2970, 2930, 2860, 1480, 1460, 1380, 1355, 1195, 1025, 875, 750 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3060, 3030, 3000, 2980, 2970, 2950, 2935, 2865, 1631 (C=C), 1598, 1475, 1450, 1390, 1275, 1160, 1035, 930, 855, 740, 710, 620, 550 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 195.0 (51000), ca. 210 sh (15000), ca. 250 sh (350), 258.0 (700), 264.2 (1130), 271.0 nm (1200). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta$  = 1.47, 1.54 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.67 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.19 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta$  = 31.33, 32.22 (je q; CH<sub>3</sub>); 39.36, 51.48 (je s; CMe<sub>2</sub>); 47.63 (t; CH<sub>2</sub>); 121.70, 126.69 (je d; Aromaten-CH); 148.87, 153.00 (je s; C=C); 150.68 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 282 (5%, M<sup>+</sup>), 267 (37, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 211 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 157 (31, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub> (282.5) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.09 H 10.62

*(1S,4R)-2,2,4-Trimethyl-3-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)norbornan (4d)*: Aus **11d** (Diastereomerenmischung) nach Methode A (140°C, 90 min; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 89%, Schmp. 76–78°C, farblose Nadeln,  $[\alpha]_D^{20}$  (1.5proz. in CCl<sub>4</sub>) = –73°. – IR (KBr): 3000, 2950, 2860, 1460, 1440, 1375, 1355, 1260, 1210 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3010 sh, 2975, 2950, 2935, 2920, 2865, 1629 (C=C), 1470, 1450, 1240, 1110, 1025, 970, 930, 890, 865, 830, 730, 690, 588, 522 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 203.0 nm (16100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta$  = 1.13, 1.21, 1.27, 1.28, 1.30, 1.31, 1.41 (je s; 3H, CH<sub>3</sub>); 0.99–1.82 (m; 7H, 3 CH<sub>2</sub> + 1 CH); 1.54 (s; 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta$  = 24.47, 28.21, 29.13, 30.82, 32.12, 32.21, 32.44 (je q; CH<sub>3</sub>); 26.00, 37.08, 46.88, 51.57 (je t; CH<sub>2</sub>); 37.60, 37.80, 45.25, 51.37 (je s; C<sub>qu</sub>); 50.73 (d; CH); 144.12, 149.77 (je s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 246 (19%, M<sup>+</sup>), 190 (87, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 175 (65, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 147 (64, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 110 (100, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>), 109 (70, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 86.75 H 12.31

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)cyclopentan (4e)*: Aus **11e** nach Methode A (150°C, 1 h; SC: Kiesegel, Pentan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 54%, Schmp. 102–105°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3015, 2960, 2940, 2869, 1456, 1440, 1376, 1356, 1257, 1211, 1182, 1159, 1080, 1003, 870, 712 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3010, 2959, 2941, 2930, 2908, 2862, 1619 (C=C), 1480, 1448, 1385, 1246, 1216, 1181, 1150, 1020, 972, 930, 913, 808, 706, 579, 472, 321, 298, 264, 186 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 203.0 nm (13400). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 1.20, 1.33 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.50 (s; 4H, CH<sub>2</sub>); 1.56 (s; 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.):  $\delta$  = 30.67, 32.22 (je q; CH<sub>3</sub>); 38.17, 44.90 (je s; CMe<sub>2</sub>); 42.05 (t; 2 CH<sub>2</sub>); 51.76 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 146.48, 152.56 (s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 234 (16%, M<sup>+</sup>), 178 (94, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 163 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, – CH<sub>3</sub>), 135

(73, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 121 (58, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 109 (81, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 107 (74, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 91 (59, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55 (55, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (77, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub> (234.4) Ber. C 87.10 H 12.90 Gef. C 87.14 H 12.89

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)-2H-pyran (4f)*: Aus **11f** nach Methode A (140°C, 3 h; SC: Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 81%, Schmp. 116–118°C. – IR (KBr): 3060, 2960–2900, 2860, 1472, 1450, 1386, 1360, 1330, 1265, 1207, 1175, 1121 (C–O), 1011, 993, 945, 908, 882, 811, 710, 616, 594, 553 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3065, 2970, 2930, 2870, 1568 (C=C), 1460, 970, 910, 860, 820, 580 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 201.5 nm (15100). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.22, 1.40 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.61 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 3.24 (s; 4H, CH<sub>2</sub>O). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB): δ = 29.02, 32.47 (je CH<sub>3</sub>); 35.62, 39.86 (je CMe<sub>2</sub>); 53.61 (1 CH<sub>2</sub>); 82.09 (2 CH<sub>2</sub>O); 145.76, 150.97 (je C=C). – MS (70 eV): m/e = 250 (10%, M<sup>+</sup>), 194 (70, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 179 (19, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>), 151 (82), 149 (48, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub>O), 107 (71, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>2</sub>O – H), 41 (100, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)cyclohexan (4g)*: Nach Methode A aus **11g** (150°C, 1 h; SC: Kieselgel, Pentan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 71%, Schmp. 54–55°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3076, 2960, 2923, 2865, 1475, 1455, 1380, 1359, 1267, 1209, 1174, 1147, 995, 959, 861, 701, 596 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3082, 3010, 2970, 2930, 2910, 1545 (C=C), 1455, 1380, 1308, 1271, 1238, 1213, 1183, 1150, 1087, 1043, 1020, 992, 971, 926, 903, 887, 851, 801, 748, 706, 584, 537, 330, 301, 260, 219, 200 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 202.0 nm (14400). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.21, 1.39 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.57 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 1.35–1.54 (m; 6H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 17.86, 54.09 (je t; 1 CH<sub>2</sub>); 32.74, 33.26 (je q; CH<sub>3</sub>); 36.75, 40.37 (je s; CMe<sub>2</sub>); 45.68 (t; 2 CH<sub>2</sub>); 149.32, 149.71 (je s; C=C). – MS (70 eV): m/e = 248 (30%, M<sup>+</sup>), 192 (88, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 177 (91, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>), 149 (77, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub><sup>+</sup>), 121 (78, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>), 110 (100, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>), 95 (69, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 69 (70, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 41 (92, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> (248.5) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.93 H 13.12

*Tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl-4-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)-2H-thiopyran (4h)*: Aus **11h** nach Methode A (140°C, 1 h; SC: Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Ausb. 25% (bezogen auf **10h**), Schmp. 87–88°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3060, 2940, 2900, 2850, 1440, 1370, 1355, 1265, 1240, 1195, 1155, 955, 900, 850, 800, 700, 585 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3085, 3030, 2940, 2920, 2865, 1533 (C=C), 1445, 1262, 1242, 1200, 1158, 966, 910, 852, 806, 788, 769, 757, 704, 570, 545 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 203.0 nm (13600). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.36, 1.40 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.60 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 2.46 (s; 4H, CH<sub>2</sub>S). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 15.09 MHz, BB und off res.): δ = 31.99, 33.09 (je q; CH<sub>3</sub>); 37.20, 40.38 (je s; CMe<sub>2</sub>); 46.37 (t; 2 CH<sub>2</sub>S); 53.92 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 147.01, 151.68 (je s; C=C). – MS (70 eV): m/e = 266 (18%, M<sup>+</sup>), 210 (75, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 195 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>), 139 (69, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CH<sub>3</sub>), 121 (67), 98 (81), 55 (73, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (95, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>S (266.5) Ber. C 76.62 H 11.35 S 12.03 Gef. C 76.46 H 11.19 S 12.06

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,2,4,4-tetramethylcyclobutyliden)cycloheptan (4i)*: Aus **11i** nach Methode A (140°C, 90 min; SC: Kieselgel, Hexan; Umkristallisation aus Acetonitril gelingt nur unter großen Verlusten); Ausb. nach SC 93%, Schmp. 62–64°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3090, 2920, 2870, 1485, 1445, 1380, 1360, 1265, 1215, 1170, 945 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 205.0 nm (13500). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): δ = 1.30, 1.42 (je s; 12H, CH<sub>3</sub>); 1.58 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 1.61 (mc; 8H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20.14 MHz, BB und off res.): δ = 23.51, 44.41 (je t; 2 CH<sub>2</sub>); 33.99 (q; 8 CH<sub>3</sub>); 41.68, 41.98 (je s; CMe<sub>2</sub>); 54.40 (t; 1 CH<sub>2</sub>); 151.63,

151.76 (je s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 262$  (1%,  $M^+$ ), 247 (1,  $M^+ - CH_3$ ), 206 (20,  $M^+ - C_4H_8$ ), 191 (7,  $M^+ - C_4H_8 - CH_3$ ), 110 (100,  $C_8H_{14}^+$ ), 41 (48,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{19}H_{34}$  (262.5) Ber. C 86.94 H 13.06 Gef. C 86.56 H 12.70

**2-(Di-tert-butylmethyl)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (4k):** Nach Methode A aus **11k** (140°C, 30 min; SC: Kiesegel, Hexan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 89%, Schmp. 102–103°C, farblose Nadeln. – IR (KBr): Onset bis 3090, 2980, 2920, 2865, 1490, 1470, 1450, 1390, 1365, 1268, 1207, 865, 600  $cm^{-1}$ . – Raman (514.5 nm): 2920, 1533 (C=C), 1460, 1190, 1125, 1030, 925, 855, 772, 580  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 207.0 nm (11800). –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2/CF_3Cl$  1:1, 270 MHz, –90°C):  $\delta = 1.22$  (s; 18H,  $CH_3$ ); 1.32 (s; 12H,  $CH_3$ ); 1.50 (s; 2H,  $CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta = 33.83$  (q; C( $CH_3$ )<sub>2</sub>); 34.99 (q; C( $CH_3$ )<sub>3</sub>); 38.85, 42.41 (je s;  $C_{qu}$ ); 54.13 (t;  $CH_2$ ); 150.91, 150.99 (je s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 236$  (2%,  $M^+$ ), 180 (39,  $M^+ - C_4H_8$ ), 124 (72,  $M^+ - 2 C_4H_8$ ), 123 (84,  $M^+ - C_4H_8 - C_4H_9$ ), 109 (73,  $C_8H_{13}^+$ ), 57 (100,  $C_4H_9^+$ ), 41 (84,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{17}H_{32}$  (236.5) Ber. C 86.36 H 13.64 Gef. C 86.31 H 13.41

**2,2,2',2',4,4,4',4'-Octamethyl-3,3'-bithietanyliden (4l):** Aus **11l** nach Methode C (140°C, 1 h; SC: Kiesegel,  $CH_2Cl_2$ ; Umkristallisation aus Hexan); Ausb. 67%, Schmp. 208–209°C, farblose Blättchen. – IR (KBr): 2995, 2965, 2935, 2860, 1455, 1444, 1378, 1366, 1206, 1180, 1141, 1104, 965, 820, 619, 598  $cm^{-1}$ . – Raman (514.5 nm): 2990, 2972, 2962, 2930, 2905, 1635 (C=C), 1470, 1445, 1392, 1215, 1170, 1135, 1100, 955, 940, 870, 708, 665, 575, 495, 395, 345, 305, 245  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 193.0 (22600), 203.5 (16400), 223 nm (sh, 1500). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.73$  (s; 24H,  $CH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 20.14 MHz, BB):  $\delta = 34.29$  ( $CH_3$ ); 48.16 ( $CM_{E_2}$ ); 146.67 (C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 256$  (62%,  $M^+$ ), 241 (34,  $M^+ - CH_3$ ), 182 (48,  $M^+ - (CH_3)_2C=S$ ), 167 (100,  $M^+ - (CH_3)_2C=S - CH_3$ ), 59 (62), 41 (58,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{14}H_{24}S_2$  (256.5) Ber. C 65.57 H 9.43 S 25.00 Gef. C 65.53 H 9.37 S 24.94

**3-(Di-tert-butylmethyl)-2,2,4,4-tetramethylthietan (4m):** Aus **11m** nach Methode C (140°C, 2 h; SC: Kiesegel, Hexan/ $CH_2Cl_2$  3:1; Umkristallisation aus Methanol oder Acetonitril); Ausb.: 76%, Schmp. 143–145°C. – IR (KBr): Onset bis 3120, 2985, 2925, 1465, 1388, 1367, 1208, 1187, 1168, 1131, 1101, 858, 835, 670, 609  $cm^{-1}$ . – Raman (514.5 nm): 2970, 2930, 1514 (C=C), 1465, 930, 860, 780, 710, 675, 660, 605, 545  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 209.0 (11900), 240 sh (1600), 277.5 nm (400). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.36$  (s; 18H,  $CH_3$ ); 1.87 (s; 12H,  $CH_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 15.09 MHz, BB):  $\delta = 35.20$  (C( $CH_3$ )<sub>3</sub>); 37.14 (C( $CH_3$ )<sub>2</sub>); 38.95, 52.41 (je  $C_{qu}$ ); 148.94, 152.30 (je C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 254$  (5%,  $M^+$ ), 197 (8,  $M^+ - C_4H_9$ ), 180 (32,  $M^+ - (CH_3)_2C=S$ ), 124 (81,  $M^+ - C_4H_8 - (CH_3)_2C=S$ ), 123 (81,  $M^+ - C_4H_9 - (CH_3)_2C=S$ ), 109 (85,  $C_8H_{13}^+$ ), 81 (91), 57 (100,  $C_4H_9^+$ ), 41 (89,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{16}H_{30}S$  (254.5) Ber. C 75.52 H 11.88 S 12.60 Gef. C 75.60 H 11.83 S 12.47

**2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-(2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden)inden (4o):** Aus **11o** nach Methode A (140°C, 2 h; SC: Kiesegel, Hexan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 65%, Schmp. 84°C, farblose Nadeln. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 193.5 (51100), 209 sh (21000), 225 sh (3700), 251 sh (500), 258.1 (840), 263.9 (1300), 270.7 nm (1380). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta = 1.47$ , 1.67 (je s; 12H,  $CH_3$ ); 1.63 (s; 4H,  $CH_2$ ); 7.14 (mc, AA'BB'; 4H, Aromaten-H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 67.88 MHz, BB und off res.):  $\delta = 32.30$ , 32.83 (je q;  $CH_3$ ); 44.02 (t;  $CH_2$ ); 47.63, 49.44 (je s;  $CM_{E_2}$ ); 121.92, 126.38 (je d; Aromaten-CH); 151.49, 152.84 (je s; C=C); 151.61 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/e = 296$  (59%,  $M^+$ ), 281 (41,  $M^+ - CH_3$ ),

225 (76,  $M^+ - CH_3$ , -  $C_4H_8$ ), 157 (88,  $C_{12}H_{13}^+$ ), 83 (71,  $C_6H_{11}^+$ ), 69 (62,  $C_5H_9^+$ ), 55 (58,  $C_4H_7^+$ ), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{22}H_{32}$  (296.5) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.87 H 10.73

*2,2,2',2',5,5,5',5'-Octamethyl-1,1'-bicyclopentyliden (4p)*: Aus **11p** nach Methode A (140 °C, 2.5 h; SC: Kieselgel, Hexan; Umkristallisation aus Methanol); Ausb. 78%, Schmp. 104–105 °C, farblose Nadeln. – IR (KBr): 3050, 3030, 2945, 2880, 1468, 1391, 1365, 1217, 1191, 1150, 1082, 1025, 872, 610  $cm^{-1}$ . – Raman (514.5 nm): 3050, 3030, 2950, 2920, 1540 (C=C), 1475, 1458, 1253, 1235, 1212, 1175, 1027, 912, 838, 577, 491, 295, 210, 167  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 203.0 nm (15100). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.18 (s; 24H,  $CH_3$ ); 1.35 (s; 8H,  $CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 67.88 MHz, BB und off res., -50 °C):  $\delta$  = 31.50 (q;  $CH_3$ ); 43.96 (t;  $CH_2$ ); 46.40 (s;  $CME_2$ ); 149.78 (s; C=C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 248 (26%,  $M^+$ ), 135 (75), 123 (100,  $C_9H_{13}^+$ ), 83 (69,  $C_6H_{11}^+$ ), 41 (70,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{18}H_{32}$  (248.5) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.94 H 12.88

*Darstellung von 4k durch hydrierende Entschwefelung*: Aus 2.5 g  $NiAl_2$ -Legierung wurde Raney-Nickel der Aktivitätsstufe W-7 hergestellt<sup>37)</sup> und zusammen mit 100 mg (0.37 mmol) Alken **4h** in absol. Dioxan 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Dekantieren wurde der Rückstand mehrfach mit Dioxan gewaschen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, mit Chloroform eluiert und eingengt. Es verblieben 86.1 mg (97%) **4k**, das mit einer authentischen Probe identisch war.

*Darstellung von 1,1',3,3'-Tetrahydro-1,1,1',1',3,3,3',3'-octamethyl-2,2'-bi-2H-inden (4n) und 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden)cyclohexan (4q) über die Selenadiazoline 25*

*1,1'',3,3''-Tetrahydro-1,1,1'',1'',3,3,3'',3''-octamethyl-dispiro[2H-inden-2,2'-[1,3,4]selenadiazol-5',2'-[2H]inden] (25n)*: Lösungen von 720 mg (3.59 mmol) Diazoalkan **9d** und 550 mg (2.19 mmol) Selon **24d**<sup>17)</sup> in je 10 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff bei 20 °C vereinigt, wobei sofort **25n** als farbloser Niederschlag ausfiel. Die überstehende etherische Phase wurde abpipettiert und der Niederschlag mehrfach mit Ether gewaschen, bis die etherische Phase farblos war, danach bei 20 °C/0.1 Torr getrocknet und ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Ausb. 580 mg (59%, bezogen auf **24d**), Schmp. 198–200 °C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 2955, 2920, 2855, 1585, 1475, 1445, 1374, 1359, 1306, 1240, 1165, 970, 855, 748, 610, 530  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 1.20, 1.51 (je s; 12H,  $CH_3$ ); 7.26 (mc, AA'BB'; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 250/252/254 (28/56/11%,  $C_{13}H_{16}Se^+$  = **24d**<sup>+</sup>), 235/237 (16/32,  $C_{12}H_{13}Se^+$ ), 200 (14,  $C_{13}H_{16}N_2^+$  = **9d**<sup>+</sup>), 172 (85,  $C_{13}H_{16}^+$ ), 157 (100,  $C_{12}H_{13}^+$ ), 142 ( $C_{11}H_{10}^+$ ), 141 (79), 129 (73), 128 (56), 115 (74).

**4n**: 318.9 mg (0.71 mmol) **25n** wurden 15 min auf 205–210 °C erhitzt, wobei Gasentwicklung und eine starke Blaufärbung zu beobachten war. Das Rohprodukt wurde mit 3 ml Cyclohexan extrahiert (säulenchromatographische Trennung dieses Extraktes auf Kieselgel/Cyclohexan ergab neben mehreren nicht identifizierten Produkten auch 110 mg **24d** ( $R_F$  = 0.23, Ausb. 62%). Der Rückstand der Cyclohexan-Extraktion wurde mit  $CH_2Cl_2$ /Methanol/Ether ausgezogen. Nach Einengen verblieben 45.6 mg (19%) des Alkens **4n**, die aus Benzol umkristallisiert wurden, Schmp. 263–265 °C, farblose Plättchen. – IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2930, 1620, 1600, 1485, 1440, 1380, 1355, 1300, 1265, 1225, 1180, 1140, 1110, 1030, 860, 750, 705, 610  $cm^{-1}$ . – Raman (514.5 nm): 3070, 3055, 2930, 1615, 1602, 1540 (C=C), 1270, 1160, 1120, 1035, 920, 765, 720, 635, 545  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 199.0 (32300), 209 sh (25800), 227 sh (4600), 233 sh (3700), 257.3 (1470), 263.9 (2160), 270.7 nm (2070). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta$  = 1.79 (s; 24H,  $CH_3$ ); 7.21 (mc, AA'BB'; 8H, Aromaten-H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3/CD_2Cl_2$  1:4, 20.14 MHz, BB):  $\delta$  = 32.78 ( $CH_3$ ); 50.04 ( $CME_2$ ); 121.59, 126.31 (je Aromaten-CH); 150.91

(Aromaten-C); 153.97 (C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 344$  (66%,  $M^+$ ), 329 (53,  $M^+ - CH_3$ ), 301 (18,  $M^+ - C_3H_7$ ), 287 (71), 172 (76,  $M^+/2$ ), 157 (100,  $C_{12}H_{13}^+$ ).

$C_{26}H_{32}$  Ber. 344.2504 Gef. 344.2490 (MS)

In einem weiteren Versuch wurden 277.4 mg (0.50 mmol) **25n** mit 2.59 g (12.8 mmol) Tributylphosphan 30 min bei 210–220°C gerührt. Dabei trat zunächst eine starke Blaufärbung auf, die aber wieder verschwand. Nach Abkühlen wurde in 20 ml Hexan aufgenommen und mit 4 ml Methyljodid versetzt. Nach 2 h Rühren wurde vom Niederschlag abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel). Zunächst wurde mit  $CH_2Cl_2$  eluiert und die Fraktion mit  $R_F = 0.71$  aufgefangen. Es wurden auch mehrere Fraktionen mit niedrigerem  $R_F$ -Wert erhalten, die aber nicht identifiziert werden konnten. Das Eluat wurde eingengt und mit Hexan behandelt. Dabei blieben 8.4 mg ungelöst, die nach Aussage des  $^1H$ -NMR-Spektrums zu ca. 50% das Alken **4n** enthielten (Ausb. 2%). Der lösliche Teil wurde eingengt und säulenchromatographisch (Kieselgel/Hexan) weiter aufgetrennt. Dabei wurden u.a. mit  $R_F = 0.21$  22.1 mg des Selenids **26** erhalten, die durch Sublimation gereinigt werden konnten (140°C/0.1 Torr, 1 h). Ausb. 14.1 mg, farblose Flüssigkeit (9%; Rohprodukt: 14%).

*Butyl-(2,3-dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-2-indenyl)-selenid (26)*: IR ( $CCl_4$ ): 3060, 3020, 2960, 2930, 2855, 1590, 1475, 1455, 1440, 1375, 1355, 1305, 1255, 1190, 1095, 1020, 905, 865  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 270 MHz):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7.4$  Hz; 3 H,  $CH_3$ ); 1.27, 1.42 (je s; 6 H,  $CH_3$ ); 1.49, 1.72 (je quint,  $J = 7.4$  Hz; 2 H,  $CH_2$ ); 2.69 (t,  $J = 7.4$  Hz; 2 H,  $CH_2Se$ ); 3.06 (s; 1 H,  $CHSe$ ); 7.22 (mc, AA'BB'; 4 H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/e = 308/310$  (10/18%,  $M^+$ ), 173 (100,  $C_{13}H_{17}^+$ ), 131 (85), 57 (47,  $C_4H_9^+$ ).

*2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanselon (24f)*: 2.38 g (5.74 mmol) 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanon-(triphenylphosphoranyliden)hydrazon<sup>16)</sup> wurden mit 1.28 g (20 mmol) schwarzem Selenpulver 25 min auf 180–190°C erhitzt. Dabei trat lebhaft Gasentwicklung und allmähliche Blaufärbung ein; nach dem Ende der Gasentwicklung ließ man abkühlen. Das Reaktionsgemisch wurde in *n*-Hexan aufgenommen und von unumgesetztem Selen abfiltriert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch (Kieselgel) aufgetrennt; mit *n*-Hexan wurde **24f** (blaue Nadeln) erhalten, Ausb. 415 mg (41.5%), Schmp. 92°C (Subl.). – IR (KBr): 2970, 2930, 835  $cm^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 220$  (3866), 270 (8400), 670 nm (23). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.23$  (s; 12 H,  $CH_3$ ), 1.95 (s; 4 H,  $CH_2$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 15.08 MHz):  $\delta = 29.36$  ( $CH_3$ ), 37.45 ( $C_{qu}$ ), 64.26 ( $CH_2$ ), 296.15 (C=Se). – MS (70 eV):  $m/e = 204$  (34.2%, bez. auf  $^{80}Se, M^+$ ), 123 (100,  $C_9H_{15}^+$ ).

$C_9H_{16}Se$  (203.2) Ber. C 53.20 H 7.94 Gef. C 53.07 H 8.03

*1,1,4,4,8,8,12,12-Octamethyl-6-selena-13,14-diazadispiro[4.1.5.2]tetradec-13-en (25q)*: Die Lösung von 513 mg (2.4 mmol) **24f** in wenig *n*-Pentan wurde auf –78°C abgekühlt und hierzu unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 360 mg (2.4 mmol) Diazoalkan **9h** in 5 ml *n*-Pentan gegeben; während der Zugabe fiel ein weißer Feststoff aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei –78°C wurden farblose, nadelförmige Kristalle erhalten, die wärme- und lichtempfindlich waren. Ausb. 460 mg (53%), Schmp. 123–125°C (Zers.). – IR (KBr): 3010, 2940, 1575  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz): 0.75 (s; 12 H,  $CH_3$ ), 1.19 (s; 12 H,  $CH_3$ ), 1.46–2.10 (m; 10 H,  $CH_2$ ). – MS (70 eV, geheizter (85°C) Einlaß):  $m/e = 342$  (0.19%,  $M^+ - N_2$ ), 123 (99.9,  $C_9H_{15}^+$ ), 41 (100,  $C_3H_5^+$ ).

$C_{19}H_{34}N_2Se$  (369.5) Ber. C 61.77 H 9.28 N 7.59 Gef. C 60.73 H 9.01 N 7.71

*1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden)cyclohexan (4q)*: 600 mg (1.62 mmol) **25q**, die auf –78°C gekühlt waren, wurden unter Rühren in ein auf 190°C vorgeheiztes Bad gebracht. Es setzte lebhaft Gasentwicklung ein, das Reaktionsgemisch färbte sich blau, und

es fiel schwarzes Selen aus. Nach Abkühlen wurde in *n*-Pentan aufgenommen, vom Selen abfiltriert und durch SC die Alkenfraktion von den entstandenen Selonen und Azinen abgetrennt. Die in der Alkenfraktion enthaltenen Alkene **4q** und **p** wurden durch präparative GC (OV 101, 1.5 m, 15% belegt; isotherm 110°C) getrennt. Ausb. 57 mg (13%) **4q**, farblose Kristalle, Schmp. 125–127°C. – IR (KBr): 3070, 3050, 2940, 1730, 1460, 1370 cm<sup>-1</sup>. – Raman (514.5 nm): 3060, 2925, 1490, 1455, 1281, 1090 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 210 (4761), 228 nm (4891). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz): 1.33 (s; 12H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s; 12H, CH<sub>3</sub>), 1.48–1.78 (m; 10H, CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (6%, M<sup>+</sup>), 135 (48, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>), 123 (100, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>), 69 (65, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub> (262.5) Ber. C 86.94 H 13.06 Gef. C 87.32 H 13.03

*1,1,5,5,9,9,13,13-Octamethyl-7-selena-3,11-dithia-14,15-diazadispiro[5.1.5.2]pentadec-14-en* (**25t**): Die Lösung von 464 mg (2.0 mmol) Selon **24i**<sup>25)</sup> in etwa 1 ml *n*-Pentan wurde auf –78°C vorgekühlt und hierzu unter Rühren eine Lösung von 2.0 mmol Diazoalkan **9i** in etwa 5 ml *n*-Pentan getropft. Das *n*-Pentan wurde im N<sub>2</sub>-Strom bei –78°C vertrieben; es fielen nadelförmige Kristalle aus, die schon bei etwa 0°C Cycloreversion zeigten. Ausb. 450 mg (54%).

*1,5,5-Trimethyl-3-thiabiocyclo[4.1.0]heptan* (**27**): 1.0 g (2.4 mmol) **25t**, auf –57°C gekühlt, wurde in ein auf +185°C vorgeheiztes Bad gebracht. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter heftiger Gasentwicklung blau. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde in *n*-Pentan aufgenommen; nach einigen Stunden hatte sich ein Niederschlag von schwarzem Selen gebildet, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde durch SC (Kieselgel, *n*-Pentan) von Selonen und anderen polaren Verbindungen befreit, eingengt und das flüssige Hauptprodukt **27** durch präparative GC (SE 30, 0.5 m, 15% belegt, isotherm 90°C) isoliert. Ausb. 549 mg (70%). – IR (Film): 3080, 3065, 2970, 2910, 2880, 1470, 1370, 1360 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 0.19–0.24, 0.40–0.46, 0.57–0.61 (ABC-System; insgesamt 3H, Cyclopropan-H), 0.99 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (s; 2H, CH<sub>2</sub>S), AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 2.68, δ<sub>B</sub> = 2.62; 2H, CH<sub>2</sub>S, J<sub>AB</sub> = 14 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 67.91 MHz, BB und off resonance): δ = 14.33 (Cyclopropan-CH<sub>2</sub>), 16.51 (C<sub>qu</sub>), 27.02 (CH<sub>3</sub>), 28.12 (C<sub>qu</sub>), 28.78 (CH<sub>3</sub>), 31.16 (CH<sub>3</sub>), 31.37 (CH), 32.62 (CH<sub>2</sub>S), 38.53 (CH<sub>2</sub>S). – MS (70 eV): *m/e* = 156 (80%, M<sup>+</sup>), 95 (72, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), 85 (100, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>S (156.3) Ber. C 69.16 H 10.32 S 20.52 Gef. C 69.49 H 10.38 S 20.08

- 1) I. Mittel.: A. Krebs und W. Rüger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1305; II. Mittel.: F. Gerson, J. Lopez, A. Krebs und W. Rüger, *Angew. Chem.* **93**, 106 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 95 (1981); III. Mittel.: A. Krebs, W. Rüger und W.-U. Nickel, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4937.
- 2) A. Greenberg und J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- 3) T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- 4) T. Pilati und M. Simonetta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1435.
- 5) D. Lenoir, R. M. Frank, F. Cordt, A. Gieren und V. Lamm, *Chem. Ber.* **113**, 739 (1980).
- 6) O. Ermer und S. Lifson, *Tetrahedron* **30**, 2425 (1974).
- 7) U. Burkert, *Tetrahedron* **37**, 333 (1981).
- 8) D. Lenoir, H. Dauner und R. M. Frank, *Chem. Ber.* **113**, 2636 (1980).
- 9) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; G. Favini, M. Simonetta und R. Todeschini, *J. Computational Chem.* **2**, 149 (1981).
- 10) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees und L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **43**, 3255 (1978), und zit. Lit.
- 11) D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- 12) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec jr., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2079.
- 13) Im folgenden wird zur Vereinheitlichung der Schreibweise auf eine Unterscheidung der Alkene vom Typ **4** und **5** verzichtet. **5** wird als **4** (Y = CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>) dargestellt; analoges gilt für die



- Vorstufen. Außerdem wird auch für den (1*R*,4*S*)-Fenchylidenrest (abgekürzt „Fen“) die allgemeine Schreibweise beibehalten, obwohl er nur drei Methylgruppen trägt.
- 14) C.-P. Klages und J. Voß, J. Chem. Res. **1977**, (S) 146, (M) 1831.
  - 15) R. J. Bushby und M. D. Pollard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 2401.
  - 16) P. de Mayo, G. L. R. Petrašiūnas und A. C. Weedon, Tetrahedron Lett. **1978**, 4621.
  - 17) C.-P. Klages und J. Voß, Chem. Ber. **113**, 2255 (1980).
  - 18) R. Okazaki, K. Inoue und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **1979**, 3673; Bull Chem. Soc. Jpn. **54**, 3541 (1981).
  - 19) R. Kalish, Ph. D. Thesis, University of Illinois 1969.
  - 20) A. de Groot, J. A. Boerma, J. de Valk und H. Wynberg, J. Org. Chem. **33**, 4025 (1968).
  - 21) R. Ahmed und W. Lwowski, Tetrahedron Lett. **1969**, 3611.
  - 22) A. Krebs und G. Burgdörfer, Tetrahedron Lett. **1973**, 2063; P. Y. Johnson, J. Zitsman und C. E. Hach, J. Org. Chem. **38**, 4087 (1973).
  - 23) G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 935 (1965); J. A. Smith, Ph. D. Thesis, Ohio State University 1964 [Diss. Abstr. **25**, 6970 (1965)]. Die angegebenen Literatursausbeuten von 72% **9a** bei der Erzeugung durch Bamford-Stevens-Reaktion aus **16a** konnten von uns nicht annähernd reproduziert werden.
  - 24) J. A. Boerma, Proefschrift, Universität Groningen 1972.
  - 25) F. S. Guziec jr. und C. J. Murphy, J. Org. Chem. **45**, 2890 (1980).
  - 26) H. L. Herzog und E. R. Buchman, J. Org. Chem. **16**, 99 (1951).
  - 27) J. Meinwald, J. W. Wheeler, A. A. Nimetz und J. S. Liu, J. Org. Chem. **30**, 1038 (1965).
  - 28) A. Krebs, R. Kemper, H. Kimling, K.-H. Klaska und R. Klaska, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 473, und dort zitierte Arbeiten.
  - 29) S. N. Ege und R. R. Sharp, J. Chem. Soc. B **1971**, 2014.
  - 30) R. J. Bushby, M. D. Pollard und W. S. McDonald, Tetrahedron Lett. **1978**, 3851.
  - 31) J. Buter, S. Wassenaar und R. M. Kellogg, J. Org. Chem. **37**, 4045 (1972).
  - 32) F. Cordt, R. M. Frank und D. Lenoir, Tetrahedron Lett. **1979**, 505.
  - 33) A. Krebs, W. Rürger, W.-U. Nickel, M. Wilke und U. Burkert, Chem. Ber. **117**, 310 (1984), nachstehend.
  - 34) **4n** wurde inzwischen auch von einem anderen Arbeitskreis nach der Selenadiazolin-Methode hergestellt: E. R. Cullen, F. S. Guziec jr., M. I. Hollander und C. J. Murphy, Tetrahedron Lett. **1981**, 4563.
  - 35) H. Weingarten, J. P. Chupp und W. A. White, J. Org. Chem. **32**, 3246 (1967).
  - 36) J. Fabian und R. Mayer, Spectrochim. Acta **20**, 299 (1964).
  - 37) H. R. Billica und H. Adkins, Org. Synth., Coll. Vol. III, 176 (1955).

[107/83]