

Kondensierte Ringsysteme, XV¹⁾

Über die Reaktion von α -Chlorsulfoxiden mit Kalium-*tert*-butylat am Beispiel der Synthese von Oxapropellenen

Klaus Weinges*, Wolfgang Kasel, Jürgen Klein, Georg Hubertus, Hermann Irrgartinger, Ursula Huber-Patz und Hans Rodewald

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

Eingegangen am 16. Mai 1983

Es wird die Synthese der Dithia- **1a–3a** und Oxathiapropellene **1b–3b** beschrieben. Aus **1b–3b** werden die α -Chlorsulfoxide **4–6** und α -Chlorsulfone **4a–6a** hergestellt, von denen meist mehrere stereoisomere Racemate erhalten werden. Konstitution, Konfiguration und Konformation des Hauptprodukts der aus **1b** erhaltenen α -Chlorsulfoxide **4** wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Erst dadurch wurde es möglich, mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie die Konstitutionen und Konfigurationen der anderen stereoisomeren α -Chlorsulfoxide **4–6** und α -Chlorsulfone **4a–6a** aufzuklären. Bei der Reaktion der α -Chlorsulfone **4a–6a** mit Kalium-*tert*-butylat (*Ramberg-Bäcklund*-Reaktion) erhält man die entsprechenden Oxapropellene **7–9** nur in geringer Ausbeute (< 10%), während die α -Chlorsulfoxide **4–6** unter analogen Bedingungen Ausbeuten von 80–90% (aus **4, 6**) und 25% (aus **5**) ergeben.

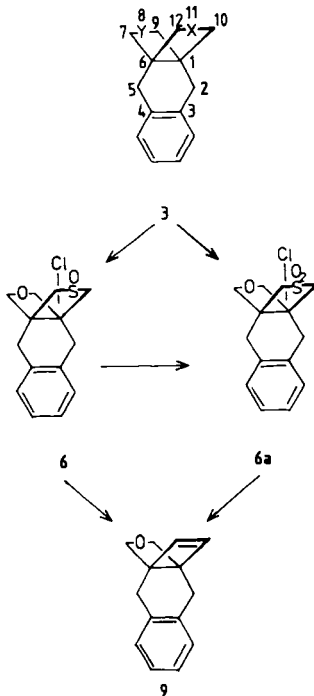
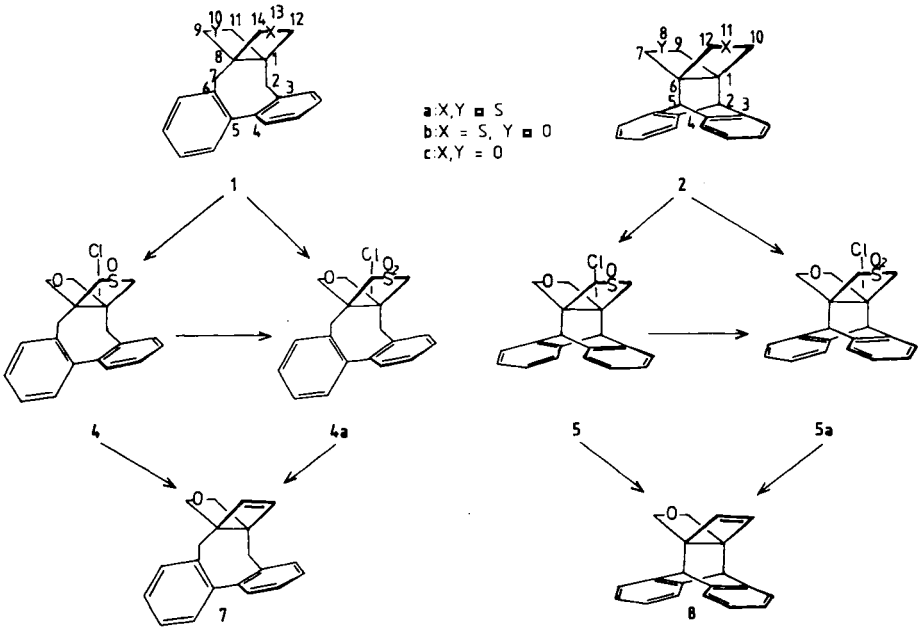
Condensed Ring Systems, XV¹⁾

About the Reaction of α -Chloro Sulfoxides with Potassium *tert*-Butoxide by the Example of the Synthesis of Oxapropellenes

The synthesis of dithia- **1a–3a** and oxathiapropellenes **1b–3b** is described. From **1b–3b** the α -chloro sulfoxides **4–6** and α -chloro sulfones **4a–6a** are prepared, of which in most cases several stereoisomeric racemates are obtained. The constitution, configuration, and conformation of the α -chloro sulfoxide **4**, the main product obtained from **1b**, was elucidated by X-ray structure analysis. Only in that way it was possible to deduce the constitutions and configurations of the other stereoisomeric α -chloro sulfoxides **4–6** and α -chloro sulfones **4a–6a**, respectively, using ¹³C NMR spectroscopy. By the reaction of the α -chloro sulfones **4a–6a** with potassium *tert*-butoxide (*Ramberg-Bäcklund* reaction) the corresponding oxapropellenes **7–9** are obtained only in low yields (< 10%). Contrary, the α -chloro sulfoxides **4–6** under analogous conditions give yields of 80–90% (from **4, 6**) and 25% (from **5**).

Nach dem bewährten Syntheseweg²⁾ für die Polymethylen-diheteropropellane haben wir die Dithia- **1a–3a** und Oxathiapropellene **1b–3b** hergestellt.

Während die Oxathiapropellene **2b** und **3b** symmetrisch sind, besitzt **1b** drei Chiralitätselemente, zwei Chiralitätszentren (C-1/8) und eine Chiralitätsachse (Biphenyl-System). Demnach sollten von **1b** acht optisch aktive Formen bzw. vier Racemate möglich sein. Die Chiralitätszentren C-1/8 können aber wegen der Propellan-Struktur nur



in 1*R*,8*S*- und 1*S*,8*R*-Konfiguration vorliegen, was bekanntlich bei asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit jeweils gleichen Substituenten ohne weitere Chiralitätselemente im Molekül zu einer *meso*-Form führt. Die *meso*-Form muß jedoch durch die Konformation des Biphenyl-Systems ausgeschlossen werden, so daß als einziges Chiralitätselement die Chiralitätsachse übrig bleibt und **1b** deshalb nur in zwei Enantiomeren bzw. einem Racemat vorkommt. Am Modell läßt sich dies leicht zeigen: Man tauscht das Schwefel- und Sauerstoffatom eines Enantiomeren von **1b** aus und dreht das Modell um 180°. Nach diesen Operationen liegt wieder das gleiche Enantiomere vor, obwohl die Heteroatome zuvor ausgetauscht wurden. Nur beim Durchschwingen des Biphenyl-Systems erhält man das andere Enantiomere.

Konfiguration der stereoisomeren α -Chlorsulfoxide **4–6** und α -Chlorsulfone **4a–6a**

Bei der Umsetzung der Oxathiapropellene **1b–3b** mit äquimolaren Mengen *N*-Chlor-succinimid und Peressigsäure entstehen die stereoisomeren α -Chlorsulfoxide **4–6**. Durch die Einführung von zwei neuen Chiralitätszentren in **1b–3b** sind die Substituenten an den quartären Brückenkopfaten nicht mehr gleichwertig, so daß sich die Anzahl der Enantiomerenpaare bei **4** auf acht erhöht und von **5** und **6** jeweils vier Racemate möglich sind*). Von den theoretisch möglichen Racematen wurden ausgehend von **1b** und **3b** je zwei α -Chlorsulfoxide säulenchromatographisch isoliert. **2b** lieferte nur ein α -Chlorsulfoxid. Die Aufklärung ihrer Konfiguration kann allgemein mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie erfolgen. Da durch das Biphenyl-System von **1b** die Kohlenstoffatome 12 und 14 NMR-spektroskopisch nicht äquivalent sind und zunächst nicht zugeordnet werden konnten, wurden die Konstitution, Konfiguration und Konformation des Hauptprodukts der α -Chlorsulfoxide **4** durch Röntgenbeugung bestimmt.

Über die Konformation lassen sich folgende Aussagen machen: Der Achtring C-1 bis C-8 zeigt annähernd eine Wannen-Konformation, die bei C-1/C-8 sehr stark twistförmig verzerrt ist (Torsionswinkel C2–C1–C8–C7 25,9°; Tab. 1). Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Phenylringen beträgt 123,3°. Die beiden Fünfringe C-1, C-8, C-14, S-13, C-12 und C-1, C-8, C-9, O-10 (= O2), C-11 nehmen nahezu eine Briefumschlag-Konformation ein, wobei jeweils C-12 bzw. C-9 aus der Ebene der vier übrigen Atome herausgeklappt ist. Die Konformation entlang der Propellanbindung C-1/8 ist durch einen mittleren Torsionswinkel von 22° gekennzeichnet (Tab. 1). Die Bindungslänge C-1/8 (1,576 Å) unterscheidet sich nicht signifikant von den benachbarten Bindungen (Abb. 1). Die Bindungswinkel stehen in Tab. 2.

Aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) läßt sich folgende Konstitution und Konfiguration erkennen: Das Chloratom steht in *E*-Stellung an C-12 und das Sauerstoffatom

*) Für die Konfigurationszuordnung verwenden wir die früher von uns eingeführte Bezeichnung³⁾. Das Chloratom kann entweder in *Z*- oder *E*-Stellung zum Carbocycclus stehen. Um die Konfiguration am Schwefelatom festzulegen, wird die Stellung des Sauerstoffs bezüglich des Chloratoms mit „*threo*“ oder „*erythro*“ bezeichnet. Demnach können von **5** und **6** folgende Racemate vorliegen: (*E*)-*threo*-, (*Z*)-*threo*-, (*E*)-*erythro*- und (*Z*)-*erythro*-. Bei **4** verdoppelt sich durch das Biphenyl-System die Anzahl der Racemate: (12*E*)-*threo*-, (12*Z*)-*threo*-, (12*E*)-*erythro*-, (12*Z*)-*erythro*-, (14*E*)-*threo*-, (14*Z*)-*threo*-, (14*E*)-*erythro*- und (14*Z*)-*erythro*-.

Tab. 1. Torsionswinkel von (12E)-threo-4

CL	-	C12	-	S	-	O1	-79.2(3)	C2	-	C1	-	C8	-	C14	146.7(4)
CL	-	C12	-	S	-	C14	170.7(3)	C2	-	C1	-	C8	-	C9	-99.1(5)
CL	-	C12	-	C1	-	C11	-57.3(5)	C2	-	C1	-	C8	-	C7	25.9(6)
CL	-	C12	-	C1	-	C2	64.2(5)	C2	-	C3	-	C4	-	C5	-5.2(7)
CL	-	C12	-	C1	-	C8	-167.7(3)	C3	-	C2	-	C1	-	C12	53.4(6)
S	-	C12	-	C1	-	C11	64.6(4)	C3	-	C2	-	C1	-	C11	176.6(4)
S	-	C12	-	C1	-	C2	-173.9(3)	C3	-	C2	-	C1	-	C8	-68.3(6)
S	-	C12	-	C1	-	C8	-45.7(4)	C3	-	C4	-	C5	-	C6	-56.1(7)
S	-	C14	-	C8	-	C9	-97.0(4)	C3	-	C4	-	C5	-	C18	122.8(6)
S	-	C14	-	C8	-	C1	11.3(4)	C4	-	C5	-	C6	-	C7	-7.7(8)
S	-	C14	-	C8	-	C7	139.0(3)	C5	-	C6	-	C7	-	C8	100.8(6)
O1	-	S	-	C12	-	C1	155.6(3)	C6	-	C7	-	C8	-	C14	170.3(4)
O1	-	S	-	C14	-	C8	-139.8(3)	C6	-	C7	-	C8	-	C9	49.2(6)
O2	-	C11	-	C1	-	C12	-105.3(4)	C7	-	C8	-	C1	-	C12	-99.3(5)
O2	-	C11	-	C1	-	C2	131.0(4)	C7	-	C8	-	C1	-	C11	144.1(4)
O2	-	C11	-	C1	-	C8	6.8(5)	C8	-	C14	-	S	-	C12	-32.4(3)
O2	-	C9	-	C8	-	C14	72.2(5)	C8	-	C9	-	O2	-	C11	46.6(5)
O2	-	C9	-	C8	-	C1	-40.3(4)	C8	-	C7	-	C6	-	C15	-87.6(6)
O2	-	C9	-	C8	-	C7	-167.9(4)	C9	-	C8	-	C1	-	C12	135.8(4)
C1	-	C12	-	S	-	C14	45.5(3)	C9	-	C8	-	C1	-	C11	19.2(5)
C1	-	C11	-	O2	-	C9	-32.4(5)	C11	-	C1	-	C8	-	C14	-95.0(4)
C1	-	C2	-	C3	-	C4	99.1(6)	C12	-	C1	-	C8	-	C14	21.5(5)
C1	-	C2	-	C3	-	C22	-85.9(6)	C18	-	C5	-	C4	-	C19	-57.4(7)
C1	-	C8	-	C7	-	C6	-69.0(5)								

Tab. 2. Bindungswinkel von (12E)-threo-4

O1	-	S	-	C12	107.5(2)	C7	-	C6	-	C15	120.4(4)
O1	-	S	-	C14	110.2(2)	C6	-	C7	-	C8	118.0(4)
C12	-	S	-	C14	86.7(2)	C1	-	C8	-	C7	118.2(4)
C9	-	O2	-	C11	104.5(4)	C1	-	C8	-	C9	100.8(4)
C2	-	C1	-	C8	116.9(4)	C1	-	C8	-	C14	107.0(4)
C2	-	C1	-	C11	108.3(4)	C7	-	C8	-	C9	114.1(4)
C2	-	C1	-	C12	112.1(4)	C7	-	C8	-	C14	107.1(4)
C8	-	C1	-	C11	102.5(4)	C9	-	C8	-	C14	109.3(4)
C8	-	C1	-	C12	105.3(4)	O2	-	C9	-	C8	105.3(4)
C11	-	C1	-	C12	111.3(4)	O2	-	C11	-	C1	106.6(4)
C1	-	C2	-	C3	118.4(4)	CL	-	C12	-	S	109.9(3)
C2	-	C3	-	C4	121.9(4)	CL	-	C12	-	C1	115.1(4)
C2	-	C3	-	C22	119.2(5)	S	-	C12	-	C1	106.3(3)
C4	-	C3	-	C22	118.7(5)	S	-	C14	-	C8	111.3(3)
C3	-	C4	-	C5	121.7(5)	C6	-	C15	-	C16	122.4(5)
C3	-	C4	-	C19	119.3(5)	C15	-	C16	-	C17	119.3(6)
C5	-	C4	-	C19	119.0(5)	C16	-	C17	-	C18	120.0(6)
C4	-	C5	-	C6	120.6(4)	C5	-	C18	-	C17	121.2(5)
C4	-	C5	-	C18	120.2(5)	C4	-	C19	-	C20	121.0(6)
C6	-	C5	-	C18	119.3(5)	C19	-	C20	-	C21	119.7(6)
C5	-	C6	-	C7	121.2(4)	C20	-	C21	-	C22	119.9(5)
C5	-	C6	-	C15	117.8(5)	C3	-	C22	-	C21	121.3(6)

an S-13 zu diesem in *threo*-Stellung, wie in der Formel (12E)-*threo*-4 angegeben ist. Durch Oxidation von (12E)-*threo*-4 erhält man das α -Chlorsulfon (12E)-4a. Da sich aus dem isomeren α -Chlorsulfoxid das identische α -Chlorsulfon (12E)-4a herstellen läßt, muß es die (12E)-*erythro*-Konfiguration besitzen. In den Formeln ist jeweils nur ein Enantiomeres gezeichnet.

Betrachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 3) den Einfluß des Chloratoms der α -Chlorsulfone 4a – 6a auf die γ -ständigen Kohlenstoffatome des Carbocyclus im Vergleich mit den entsprechenden Kohlenstoffatomen der Sulfone von 1b – 3b, so sind bei E-Stellung des Chloratoms die $\Delta\delta$ -Werte < 3 und bei Z-Stellung > 5. Steht das Sauer-

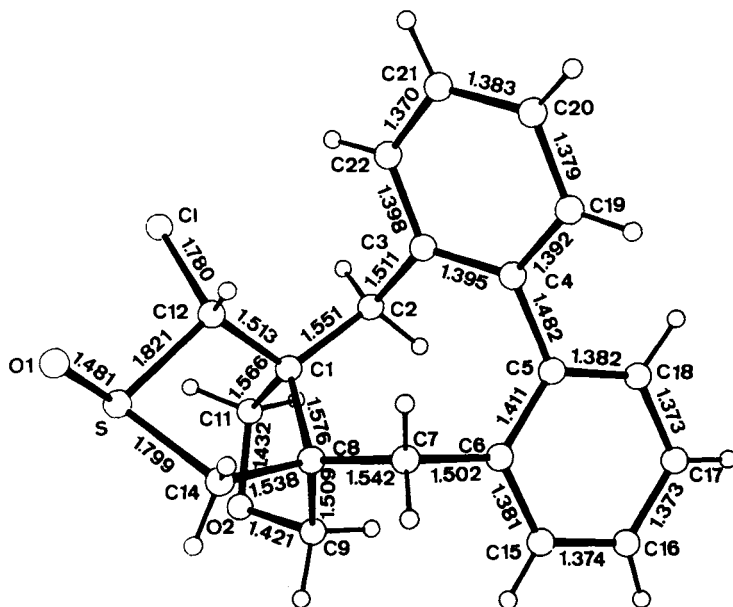
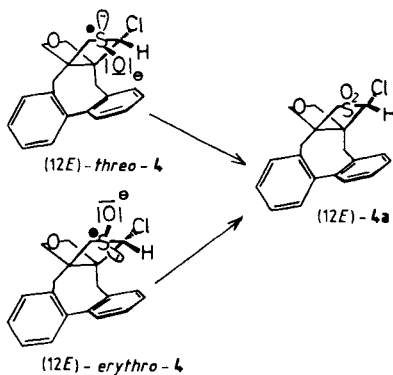


Abb. 1. Röntgenstrukturanalyse von (12*E*)-*threo*-4 (Mittlere Standardabweichung der Bindungslängen 0.007 Å)



stoffatom zum Chloratom bei den α -Chlorsulfoxiden 4–6 in *threo*-Stellung, so sollten die beiden Atome keinen Einfluß gegenseitig ausüben und das Kohlenstoffatom der Chlormethylengruppe eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta > 9$ gegenüber dem entsprechenden des α -Chlorsulfons erleiden.

Aus Tab. 3 geht hervor, daß im (12*E*)-*threo*-4 gegenüber (12*E*)-4a ein $\Delta\delta$ -Wert von 9.71 vorliegt, der die *threo*-Stellung beweist, wie schon durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde. Demgegenüber tritt beim (12*E*)-*erythro*-4 nur ein $\Delta\delta$ -Wert von 1.04 auf, was für die *erythro*-Stellung des Sauerstoffatoms zum Chloratom in diesem α -Chlorsulfoxid spricht. Jedoch kann mit dieser Methode nicht festgestellt werden, ob

Tab. 3. ¹³C-Chemische Verschiebungen und $\Delta\delta$ -Werte der Sulfone von **1b**–**3b**, der α -Chlorsulfone **4a**–**6a** und der α -Chlorsulfoxide **4**–**6**

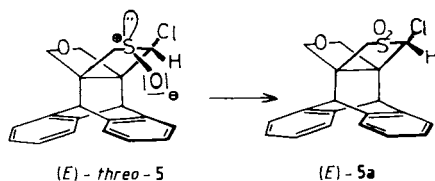
C-	Sulfon von 1b	$\Delta\delta^a)$	(E)- 4a	$\Delta\delta^b)$	(12E)- threo- 4	$\Delta\delta^b)$	(12E)- erythro- 4	C-	Sulfon von 2b	$\Delta\delta^a)$	(E)- 5a	$\Delta\delta^b)$	(E)-threo- 5
1/8	52.27	1.56	53.83	0.64	53.19	6.06	59.89	1/6	56.26	2.08	58.34	1.54	59.88
	50.11	0.11	50.00	1.73	51.73	5.63	55.63			1.85	54.41	2.24	56.65
2/7	39.43	1.67	37.76	0.27	37.49	0.90	38.66	2/5	52.92	2.25	50.67	1.57	49.10
	37.27	0.16	37.11	2.86	34.25	0.24	37.35			0.45	52.47	1.06	51.41
9/11	80.80	3.72	77.08	0.65	77.73	0.30	77.38	7/9	77.30	0.21	77.09	0.00	79.09
	74.44	1.62	76.06	1.18	77.24	1.32	77.38			3.86	73.44	0.85	74.29
12/14	57.34	17.42	74.76	9.71	84.47	1.04	75.80	10/12	56.80	15.35	72.15	11.64	83.79
	64.57	4.54	60.03	3.62	63.65	6.17	66.20			3.74	53.06	5.24	58.30

C-	Sulfon von 3b	$\Delta\delta^a)$	(E)- 6a	$\Delta\delta^a)$	(Z)- 6a	$\Delta\delta^b)$	(E)-threo- 6	$\Delta\delta^b)$	(Z)-threo- 6
1/6	51.20	3.27	54.47	2.57	53.77	2.48	56.95	1.15	54.92
	1.43	49.77	1.32	49.88	3.91	53.68	1.93	51.81	
2/5	37.63	1.24	38.87	6.29	31.34	0.43	38.44	1.93	38.45
	1.01	36.62	1.11	36.52	0.61	36.01	2.04	33.38	
7/9	78.85	0.22	79.07	0.24	78.71	1.78	80.85	0.17	78.44
	2.96	75.89	2.58	76.27	0.86	76.75	0.62	75.65	
10/12	58.42	6.04	52.38	2.34	56.08	11.82	84.18	11.64	86.80
	13.94	72.36	16.74	75.16	6.43	58.81	5.31	61.39	

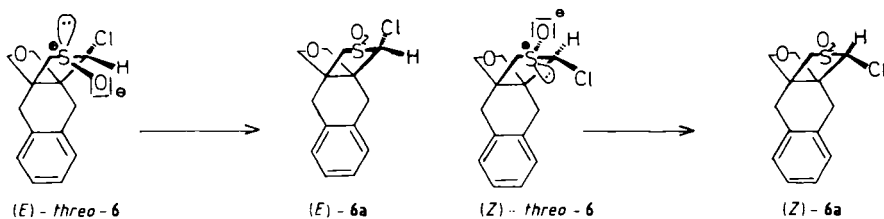
a) $\Delta\delta$ -Werte zu den entsprechenden Sulfonen von **1b**–**3b**. – b) $\Delta\delta$ -Werte zu den entsprechenden α -Chlorsulfonen **4a**–**6a**. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome sind nicht mit aufgeführt, da sie keine Aussage machen.

das Chloratom an C-12 oder C-14 gebunden ist. Die Stellung an C-12 läßt sich nur durch die Röntgenstrukturanalyse beweisen.

Nach der gleichen Methode läßt sich die Konfiguration des α -Chlorsulfons **5a** und des α -Chlorsulfoxids **5** ermitteln. Der $\Delta\delta$ -Wert 2.25 von **5a** gegenüber dem entsprechenden Sulfon von **2b** beweist die *E*-Stellung des Chloratoms. (*E*)-**5a** kann durch Oxidation des erhaltenen α -Chlorsulfoxids **5** hergestellt werden, womit die *E*-Stellung des Chloratoms auch in **5** erwiesen ist. Die große Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms 10 von $\Delta\delta = 11.64$ erklärt die *threo*-Konfiguration des in der Formel (*E*)-*threo*-**5** angegebenen Moleküls.



Aus dem 3,4-Benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en (**3b**) werden zwei diastereomere, racemische α -Chlorsulfoxide **6** erhalten, deren weitere Oxidation zu zwei verschiedenen konfigurierten α -Chlorsulfonen **6a** führt. Da bei den α -Chlorsulfonen **6a** nur ein *E*- und ein *Z*-Isomeres möglich sind, lassen sich aus den $\Delta\delta$ -Werten der Kohlenstoffatome 2 und 5 die Konfigurationen an C-10 eindeutig festlegen. Das *E*-Isomere (*E*)-**6a** zeigt einen $\Delta\delta$ -Wert < 3 für C-2/5 gegenüber denen des Sulfons von **3b**, während bei dem *Z*-Isomeren (*Z*)-**6a** ein $\Delta\delta$ -Wert von 6.29 auftritt. Damit liegen die Konfigurationen der α -Chlorsulfone fest. Die Konfigurationen der α -Chlorsulfoxide lassen sich aus den hohen $\Delta\delta$ -Werten 11.82 bzw. 11.64 für die Kohlenstoffatome 10 gegenüber den entsprechenden Kohlenstoffatomen der α -Chlorsulfone (*E*)-**6a** und (*Z*)-**6a** entnehmen, wonach beide Moleküle in der *threo*-Form vorliegen, wie in den Formeln (*E*)-*threo*-**6** und (*Z*)-*threo*-**6** wiedergegeben ist.



Umsetzung der stereoisomeren α -Chlorsulfone **4a** – **6a** und α -Chlorsulfoxide **4** – **6** mit Kalium-*tert*-butylat

Um die Oxapropellene **7** – **9** herzustellen, haben wir zunächst nach der Vorschrift der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion die α -Chlorsulfone **4a** – **6a** mit Kalium-*tert*-butylat in wasserfreiem Tetrahydrofuran umgesetzt. Wir erhielten Ausbeuten an **7** – **9** von weniger als 10%. Im Gegensatz hierzu konnte aus den isomeren α -Chlorsulfoxiden (*12E*)-*threo*-**4** und (*12E*)-*erythro*-**4** das 3,4:5,6-Dibenzo-10-oxa[6.3.2]propella-3,5,12-

trien (**7**) in Ausbeuten von 90% bzw. 85% gewonnen werden. Die gleiche Umsetzung von (*E*)-*threo*-**6** und (*Z*)-*threo*-**6** führt in 85% zu dem 3,4-Benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (**9**). Ausgehend von (*E*)-*threo*-**5** verlief die Eliminierung zu dem 2,5-*o*-Benzeno-3,4-benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (**8**) nur mit ca. 25% Ausbeute. Die relativ geringe Ausbeute an **8** gegenüber **7** und **9** konnte auch nicht durch Änderung der Reaktionsbedingungen erhöht werden.

Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung der stereoisomeren α -Chlorsulfoxide **4–6** und α -Chlorsulfone **4a–6a** muß von der Struktur der Oxathiapropellene **1b–3b** abhängen. Bei den Oxathiapropellenen **1b** und **2b** kann die Chlor-Substitution wegen des geringen Abstands zwischen Benzol- und Thiolanring nur von der *E*-Seite her erfolgen, während bei **3b** wegen der planaren Anordnung des Benzolrings und der Kohlenstoffatome 2 und 5 sowohl das *Z*- als auch das *E*-Isomere gebildet werden.

Da die chlorierten Oxathiapropellene an der Luft nicht beständig sind, müssen sie sofort oxidiert werden. Die erhaltenen α -Chlorsulfoxide beweisen, daß das Sauerstoffatom bevorzugt in *threo*-Stellung an das Schwefelatom tritt. Dieses Ergebnis läßt sich durch sterische Hinderung des großen Chloratoms erklären. Das (12*E*)-*erythro*-**4**, die einzige Ausnahme, wird nur in 5% Ausbeute erhalten.

Bei der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion wurden bisher nur α -Chlorsulfone verwendet. Als Nebenprodukte werden oft die *O-tert*-Butyl-Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren erhalten. Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten an Alken sind sehr unterschiedlich. Eine Erklärung für die weit höheren Ausbeuten durch das Einsetzen der α -Chlorsulfoxide steht noch aus. Dies soll an einfachen Molekülen geklärt werden.

Der Verlauf der Reaktion sollte analog der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion sein. Der erste Schritt, die HCl-Eliminierung, liefert als Zwischenprodukt ein Thiiranoxid, das sich im zweiten Schritt durch eine basenkatalysierte, thermische SO-Eliminierung zum Alken umsetzt. Über den Mechanismus thermischer SO-Eliminierungen ist schon mehrfach in der Literatur berichtet worden⁴⁾. Mit Sicherheit können wir eine Konfigurationsabhängigkeit der Reaktion ausschließen, da die stereoisomeren α -Chlorsulfoxide **4** und **6** praktisch gleich hohe Ausbeuten an **7** und **9** liefern.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen und dem *Land Baden-Württemberg* für die Bereitstellung der Geräte.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bestimmung in Kapillaren, nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Bruker WH-300, Bruker HFX-90, Varian CFT-20. – Massenspektren: Vacuum Generators ZAB-2F (70 eV). – Säulenchromatographie: Glasdrucksäulen (Reichelt Chemietechnik). Membranpumpen „Prominent“ (Chemie und Filter GmbH). Kieselgel 60 feiner als 230 mesh (Merck). – R_F -Werte: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Betrachtung unter UV bei 254 nm oder Entwicklung in einer Iodkammer.

3,4:5,6-Dibenzo-10-oxa[6.3.2]propella-3,5,12-trien (**7**)

5,6,7,8-Tetrahydrodibenzo[*a,c*]cycloocten-6,6,7,7-tetramethanol: Zu einer Suspension von 50 g (1.3 mol) LiAlH₄ in 1000 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren eine

Lösung von 175 g (0.35 mol) 5,6,7,8-Tetrahydrodibenzo[*a,c*]cycloocten-6,6,7,7-tetracarbonsäure-tetraethylester⁵⁾ in 1500 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, so daß die Reaktionslösung gelinde siedet. Anschließend wird 40 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit ca. 400 ml Eiswasser versetzt und durch Zugabe von 10proz. Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Der Kolbeninhalt wird abgesaugt, der Rückstand 10mal mit je 700 ml Tetrahydrofuran ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 52 g (45%), Schmp. 171–173°C. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₃]Pyridin): AB-Signal (δ_A = 2.80, δ_B = 3.04, *J* = 8 Hz; 4H, 5-H, 8-H), 4.27 (s; 8H, CH₂O), 6.11 (s; 4H, OH), 7.1–8.3 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): δ = 33.96 (t; C-5, C-8), 44.84 (s; C-6, C-7), 61.12, 64.44 (2t; CH₂O), 127.02, 127.35, 129.85, 132.79 (4d; tert. C-Aromaten), 138.51 (s; C-1, C-4), 142.21 (s; C-2, C-3). C₂₀H₂₄O₄ (328.4) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.85 H 7.55

*5,6,7,8-Tetrahydro-6,6,7,7-tetrakis[(methylsulfonyloxy)methyl]dibenzo[*a,c*]cycloocten*: Zur Lösung von 52 g (0.15 mol) des vorstehenden Produkts in 520 ml wasserfreiem Pyridin werden innerhalb 1 h bei –25°C 137 g (1.04 mol) frisch destilliertes Methansulfonylchlorid unter Rühren getropft. Es wird über Nacht gerührt, wobei sich die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt. Man gießt die Lösung auf eine Mischung von 2100 g Eis und 1700 ml konz. Salzsäure. Der sich abscheidende Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wird zweimal kurz mit wenig Methanol aufgeköcht und abgesaugt. Das Rohprodukt wird sofort weiter umgesetzt. Zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 84 g (85%), Schmp. 206–208°C (Zers., Methanol). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.69, δ_B = 2.85, *J* = 16.2 Hz; 4H, 5-H, 8-H), 3.07, 3.10 (2s; 12H, CH₃), AB-Signal (δ_A = 4.00, δ_B = 4.53, *J* = 9 Hz; 4H, CH₂O), AB-Signal (δ_A = 4.14, δ_B = 4.52, *J* = 9 Hz; 4H, CH₂O), 7.1–7.5 (m; 8H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): δ = 33.69 (t; C-5, C-8), 36.74, 37.12 (2q; CH₃), 43.10 (s; C-6, C-7), 68.25, 70.42 (2t; CH₂O), 128.38, 128.55, 130.83, 132.63 (4d; tert. C-Aromaten), 134.64 (s; C-1, C-4), 142.04 (s; C-2, C-3).

C₂₄H₃₂O₁₂S₄ (640.8) Ber. C 44.99 H 5.05 S 20.02 Gef. C 45.08 H 5.27 S 19.84

3,4:5,6-Dibenzo-10,13-dithia[6.3.3]propella-3,5-dien (1a), *3,4:5,6-Dibenzo-10-oxa-13-thia[6.3.3]propella-3,5-dien (1b)* und *3,4:5,6-Dibenzo-10,13-dioxo[6.3.3]propella-3,5-dien (1c)*: Zu einer Lösung von 60 g (0.46 mol) Natriumsulfid (Wassergehalt 40%, bestimmt durch Trocknen von 1 g Substanz bei 110°C/1 Torr bis zur Gewichtskonstanz) in 2000 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) tropft man bei 95°C unter Rühren und Stickstoffatmosphäre innerhalb 1 h 52.5 g (82 mmol) des vorstehenden Tetramesylats, das in 350 ml warmem HMPT gelöst ist. Man rührt noch 24 h bei Raumtemp., kühlt ab und gießt das Reaktionsgemisch auf 10 l Eiswasser, wobei die Produkte **1a–c** ausfallen. Sie werden abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Gemisch wird an Kieselgel mit Toluol, Toluol/Aceton (98:2) und Toluol/Aceton (8:2) als Elutionsmittel säulenchromatographisch in drei Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion 1: Die Toluol-Fraktion wird eingedampft und **1a** aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 5.8 g (22%), Schmp. 203°C, *R_F* = 0.86 (Toluol/Aceton (98:2), Lauflänge 20 cm). – NMR-Spektren s. Lit.¹⁾

C₂₀H₂₀S₂ (324.5) Ber. C 74.03 H 6.21 S 19.76 Gef. C 74.20 H 6.41 S 19.77

Fraktion 2: Die Toluol/Aceton (98:2)-Fraktion wird eingedampft und **1b** aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (21%), Schmp. 157–158°C, *R_F* = 0.46 (Toluol/Aceton (98:2), Lauflänge 20 cm). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.58, δ_B = 2.77, *J* = 14.2 Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal (δ_A = 2.62, δ_B = 2.77, *J* = 14.2 Hz; 2H, 2-H oder

7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.73$, $\delta_B = 3.18$, $J = 11.5$ Hz; 2H, 12-H oder 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.75$, $\delta_B = 3.27$, $J = 11.5$ Hz; 2H, 12-H oder 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.54$, $\delta_B = 4.10$, $J = 8.6$ Hz, 2H, 9-H oder 11-H), 3.88 (s; 2H, 9-H oder 11-H), 7.1–7.4 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 38.08$, 38.62 (2t; C-2, C-7), 39.86, 46.55 (2t; C-12, C-14), 56.75 (s; C-1, C-8), 76.49, 81.83 (2t; C-9, C-11), 127.09, 127.36, 127.57, 129.68, 131.19, 132.00 (6d; tert. C-Aromaten), 136.47 (s; C-3, C-6), 141.54, 141.65 (2s; C-4, C-5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OS}$ (308.4) Ber. C 77.88 H 6.54 S 10.39 Gef. C 77.96 H 6.75 S 10.49

Fraktion 3: Die Toluol/Aceton(8:2)-Fraktion wird eingedampft und **1c** aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (0.5%), Schmp. 159–160°C, $R_F = 0.09$ (Toluol/Aceton (98:2), Lauflänge 20 cm). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.54$, $\delta_B = 2.62$, $J = 14.7$ Hz; 4H, 2-H, 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.42$, $\delta_B = 3.92$, $J = 8.7$ Hz; 4H, 9-H, 12-H oder 11-H, 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.85$, $\delta_B = 3.94$, $J = 8.8$ Hz; 4H, 9-H, 12-H oder 11-H, 14-H), 7.1–7.4 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.25$ (t; C-2, C-7), 54.00 (s; C-1, C-8), 76.49, 82.91 (2t; C-9, C-11, C-12, C-14), 127.14, 127.57, 129.35, 131.19 (4d; tert. C-Aromaten), 136.36 (s; C-3, C-6), 142.24 (s; C-4, C-5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.90 Gef. C 81.92 H 6.97

3,4:5,6-Dibenzo-10-oxa-13-thia[6.3.3]propella-3,5-dien-13,13-dioxid (Sulfon von 1b): Zur Lösung von 500 mg (1.6 mmol) **1b** in 20 ml Dichlormethan werden bei –25°C 8 ml 0.64 M Peressigsäure in Dichlormethan getropft. 3 d wird gerührt und allmählich auf Raumtemp. erwärmt. Die Lösung wird nacheinander mit Wasser, wäßriger Natriumcarbonat-, angesäuertes Kaliumiodid-, Natriumsulfit-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Aceton (1:4) umkristallisiert. Ausb. 380 mg (73%), Schmp. 212–213°C, $R_F = 0.69$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.55$, $\delta_B = 2.90$, $J = 15$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.78$, $\delta_B = 3.10$, $J = 15$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.17$, $\delta_B = 3.58$, $J = 14$ Hz; 2H, 12-H oder 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.30$, $\delta_B = 3.58$, $J = 14$ Hz; 2H, 12-H oder 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.73$, $\delta_B = 4.40$, $J = 9$ Hz; 2H, 9-H oder 11-H), 3.85 (s; 2H, 9-H oder 11-H), 6.9–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (340.4) Ber. C 70.56 H 5.92 S 9.42 Gef. C 70.67 H 6.09 S 9.32

α -Chlorsulfoxide 4: Eine Lösung von 10.0 g (32 mmol) **1b** in 250 ml wasserfreiem Tetrachlormethan wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C unter Rühren mit 4.3 g (32 mmol) *N*-Chlor-succinimid versetzt. Über Nacht erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. Das Succinimid, das auf der Lösung schwimmt, wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und dreimal mit je 50 ml wasserfreiem Tetrachlormethan gewaschen. Dem Filtrat werden bei –25°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 50.6 ml 0.64 M Peressigsäure in Dichlormethan zuge- tropft. Man rührt 2 d und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die Lösung wird nacheinander mit Wasser, wäßriger Natriumcarbonat-, angesäuertes Kaliumiodid-, Natriumsulfit-Lösung und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, wobei die isomeren α -Chlorsulfoxide auskristallisieren. Das Gemisch von **4** wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (95:5) und Toluol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel in zwei Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion 1: Die Toluol/Aceton(95:5)-Fraktion wird eingedampft und das (12*E*)-threo-12-Chlor-3,4:5,6-dibenzo-10-oxa-13-thia[6.3.3]propella-3,5-dien-13-oxid [(12*E*)-threo-4] aus Dichlormethan/Aceton (1:2) umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (52%), Schmp. 192–194°C, $R_F = 0.49$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.59$, $\delta_B = 2.78$, $J = 6$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), 2.80 (s; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.56$, $\delta_B = 3.55$, $J =$

13 Hz; 2H, 14-H), 3.82 (s; 2H, 9-H oder 11-H), ABX-Signal ($\delta_A = 3.13$, $\delta_B = 4.30$, $\delta_X = 4.85$, $J_{AB} = 10$ Hz, $J_{AX} = 2$ Hz, $J_{BX} = 0$ Hz; 3H, 9-H oder 11-H, 12-H), 6.9–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S}$ (359.9) Ber. C 66.93 H 5.34 Cl 9.88 S 8.93
Gef. C 66.91 H 5.37 Cl 9.87 S 8.70

Fraktion 2: Die Toluol/Aceton(9:1)-Fraktion wird eingedampft und das (12*E*)-erythro-12-Chlor-3,4:5,6-dibenzo-10-oxa-13-thia[6.3.3]propella-3,5-dien-13-oxid [(12*E*)-erythro-4] aus Dichlormethan/Aceton (1:2) umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (5%), Schmp. 238–240°C, $R_F = 0.30$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.57$, $\delta_B = 2.72$, $J = 14$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.69$, $\delta_B = 2.83$, $J = 14$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.14$, $\delta_B = 3.38$, $J = 15$ Hz; 2H, 14-H), 4.01 (s; 2H, 9-H oder 11-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.28$, $\delta_B = 4.86$, $J = 9$ Hz; 2H, 9-H oder 11-H), 4.70 (s; 1H, 12-H), 7.1–7.7 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S}$ (359.9) Ber. C 66.93 H 5.34 Cl 9.88 S 8.93
Gef. C 67.14 H 5.50 Cl 9.67 S 8.66

(12*E*)-12-Chlor-3,4:5,6-dibenzo-10-oxa-13-thia[6.3.3]propella-3,5-dien-13,13-dioxid [(12*E*)-4a]: Analog der Vorschrift für das Disulfon von **1b** aus (12*E*)-threo-4 und (12*E*)-erythro-4. Kristalle aus Dichlormethan/Aceton (1:4). Ausb. 80%, Schmp. 225–226°C, $R_F = 0.82$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.78$, $\delta_B = 3.03$, $J = 14$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), 2.85 (s; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.28$, $\delta_B = 3.60$, $J = 14$ Hz; 2H, 14-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.52$, $\delta_B = 4.56$, $J = 11$ Hz; 2H, 9-H oder 11-H), 3.88 (s; 2H, 9-H oder 11-H), 5.04 (s; 1H, 12-H), 7.0–7.6 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClO}_3\text{S}$ (375.9) Ber. C 64.08 H 5.11 Cl 9.76 S 8.61
Gef. C 64.20 H 5.29 Cl 9.76 S 8.61

3,4:5,6-Dibenzo-10-oxa[6.3.2]propella-3,5,12-trien (7): Zu einer Lösung von 150 mg (0.42 mmol) der isomeren α -Chlorsulfoxide **4** bzw. des α -Chlorsulfons **4a** in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren bei -70°C in einer Portion 154 mg (1.26 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich innerhalb 2 h auf Raumtemp. und wird anschließend 2 h bei 55°C gehalten. Es wird auf 50 ml Eiswasser gegossen und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte werden mit Wasser, Ammoniumchlorid-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. 7 kristallisiert aus Methanol. Ausb. 90% aus (12*E*)-threo-4, 85% aus (12*E*)-erythro-4, 5% aus (12*E*)-4a, Schmp. 95–96°C, $R_F = 0.87$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.50$, $\delta_B = 2.54$, $J = 14.6$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.45$, $\delta_B = 2.65$, $J = 13.7$ Hz; 2H, 2-H oder 7-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.92$, $\delta_B = 3.65$, $J = 8.9$ Hz; 2H, 9-H oder 11-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.65$, $\delta_B = 3.72$, $J = 9.3$ Hz; 2H, 9-H oder 11-H), AB-Signal ($\delta_A = 5.97$, $\delta_B = 6.10$, $J = 2.9$ Hz; 2H, 12-H, 13-H), 7.1–7.5 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.43, 35.47$ (2t; C-2, C-7), 58.45, 59.14 (2s; C-1, C-8), 69.62, 73.78 (2t; C-9, C-11), 137.14, 140.95 (2d; C-12, C-13), 126.42, 126.60, 127.02, 127.26, 128.61, 128.73, 130.07, 130.46 (8d; tert. C-Aromaten), 137.26, 137.38 (2s; C-3, C-6), 142.93 (s; C-4, C-5). – MS (70 eV, > 30% rel. Int.): $m/z = 274.1354$ (67%, M^+), 243.1180 (32%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{O}$), 229.1014 (51%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 228.0937 (31%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 215.0854 (42%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$), 203.0864 (34%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$), 202.0790 (41%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 180.0936 (43%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), 179.0875 (62%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_7\text{O}$), 178.0792 (65%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}$), 165.0704 (100%, $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_9\text{O}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ (274.4) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.80 H 6.79

2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (8)

9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,11,12,12-tetramethanol: Die Vorschrift⁶⁾ wird wie folgt abgeändert: In einem 4-l-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, Tielepape-Aufsatz und Schliffstopfen versehen ist, werden 80 g (2.1 mol) LiAlH_4 unter Feuchtigkeitsausschluß in 2 l wasserfreiem Diethylether suspendiert. In dem Tielepape-Aufsatz ist eine Hülse mit 176 g (0.36 mol) 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,11,12,12-tetracarbonsäure-tetraethylester⁶⁾, der durch 72 h Rückflußkochen in den Reaktionskolben gelangt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches gibt man unter Rühren 350 ml Essigester und 160 ml Wasser zu. Unter gutem Rühren stellt man mit ca. 1.5 l 6 N HCl den pH-Wert auf 0.5–1 ein. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Waschen mit Diethylether wird das getrocknete Rohprodukt zur weiteren Synthese eingesetzt. Zur Analyse wird das Produkt in kaltem Dimethylformamid gelöst und unter Rühren mit Wasser versetzt. Farblose Kristalle. Ausb. 82 g (71%), Schmp. 264°C. – $^1\text{H-NMR}$: s. Lit.⁶⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 50.42$ (d; C-9, C-10), 51.19 (s; C-11, C-12), 63.46 (t; CH_2O), 125.44, 125.66 (2d; tert. C-Aromaten), 142.82 (s; quart. C-Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.3) Ber. C 73.61 H 6.79 Gef. C 73.84 H 6.84

9,10-Dihydro-11,11,12,12-tetrakis[(methylsulfonyloxy)methyl]-9,10-ethanoanthracen: Mesylierungsvorschrift in Lit.⁶⁾. Reaktionszeit 48 h. Kristalle aus Methanol. Ausb. 90%, Schmp. 237°C. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.19$ (s; 12H, CH_3), 3.90 (s; 8H, CH_2O), 4.45 (s; 2H, 9-H, 10-H), 7.25, 7.50 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 36.71$ (q; CH_3), 47.43 (d; C-9, C-10), 47.66 (s; C-11, C-12), 67.70 (t; CH_2O), 125.60, 126.86 (2d; tert. C-Aromaten), 139.16 (s; quart. C-Aromaten).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (638.7) Ber. C 45.14 H 4.70 S 20.06 Gef. C 45.42 H 4.93 S 19.78

2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8,11-dithia[4.3.3]propell-3-en (2a), *2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en (2b)*, *2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8,11-dioxa[4.3.3]propell-3-en (2c)*: Analog der Vorschrift für **1a–c** (Tetramesylat in dreifacher Menge HMPT gelöst). Das verwendete Natriumsulfid wird in der Reibschale zerkleinert und über P_4O_{10} bei Raumtemp. und 10^{-1} bis 10^{-2} Torr getrocknet. Zur Trennung von **2a–c** dienen Toluol und Toluol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel.

Fraktion 1: Kristalle von **2a** aus Isopropylalkohol. Ausb. 45%, Schmp. 242–243°C, $R_F = 0.68$ (Toluol/Aceton (8:2)). – ^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$ und MS s. Lit.¹⁾.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (322.5) Ber. C 74.49 H 5.63 S 19.89 Gef. C 74.42 H 5.72 S 19.94

Fraktion 2: Kristalle von **2b** aus Isopropylalkohol. Ausb. 35%, Schmp. 243–244°C, $R_F = 0.60$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.37$, $\delta_B = 2.52$, $J = 12$ Hz; 4H, 10-H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.56$, $\delta_B = 3.85$, $J = 9$ Hz; 4H, 7-H, 9-H), 4.04 (s; 2H, 2-H, 5-H), 7.13, 7.26 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.14$ (t; C-10, C-12), 52.85 (d; C-2, C-5), 67.98 (s; C-1, C-6), 78.83 (t; C-7, C-9), 124.50, 125.71, 126.14, 126.29 (4d; tert. C-Aromaten), 141.68, 141.99 (2s; quart. C-Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OS}$ (306.5) Ber. C 78.43 H 5.80 S 10.45 Gef. C 78.22 H 6.04 S 10.40

Fraktion 3: Kristalle von **2c** aus Isopropylalkohol. Ausb. 5%, Schmp. 223–225°C, $R_F = 0.42$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 3.50$, $\delta_B = 3.62$, $J = 9.3$ Hz; 8H, 7-H, 9-H, 10-H, 12-H), 4.08 (s; 2H, 2-H, 5-H), 7.12, 7.25 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 49.96$ (d; C-2, C-5), 66.14 (s; C-1, C-6), 77.11 (t; C-7, C-9, C-10, C-12), 125.22, 126.26 (2d; tert. C-Aromaten), 142.08 (s; quart. C-Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Ber. 290.1306 Gef. 290.1307 (MS)

2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11,11-dioxid (Sulfon von 2b): 1.0 g (3.3 mmol) **2b** werden bei 50 °C in 30 ml Eisessig gelöst. Es werden 30 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zugesetzt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (98%), Schmp. 320–323 °C, $R_F = 0.37$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.71$, $\delta_B = 3.02$, $J = 12.6$ Hz; 4H, 10-H, 12-H), 3.87 (s; 4H, 7-H, 9-H), 4.15 (s; 2H, 2-H, 5-H), 7.25, 7.28 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.92$ (t; C-2, C-5), 56.26 (s; C-1, C-6), 56.80 (t; C-10, C-12), 77.30 (t; C-7, C-9), 125.09, 126.44, 127.14, 127.46 (4d; tert. C-Aromaten), 139.60, 140.89 (2s; quart. C-Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (338.5) Ber. C 70.98 H 5.36 S 9.47 Gef. C 70.99 H 5.49 S 9.33

(E)-threo-10-Chlor-2,5-o-benzo-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11-oxid [(E)-threo-5]: Analog der Vorschrift für **4** (9fache Menge Lösungsmittel). Das Produkt kann ohne Reinigung an Kieselgel direkt aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden. Ausb. 86%, Schmp. 228–230 °C, $R_F = 0.27$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.35$, $\delta_B = 3.41$, $J = 12.4$ Hz; 2H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.52$, $\delta_B = 3.64$, $J = 12.0$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.52$, $\delta_B = 3.97$, $J = 10.0$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.06, 4.14 (2s; 2H, 2-H, 5-H), 4.31 (s; 1H, 10-H), 7.23, 7.35 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{S}$ (356.9) Ber. C 67.31 H 4.80 Cl 9.93 S 8.98
Gef. C 67.15 H 5.01 Cl 9.75 S 8.89

(E)-10-Chlor-2,5-o-benzo-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11,11-dioxid [(E)-5a]: Analog der Vorschrift für **4a** aus (E)-threo-5. (E)-5a kann auch direkt aus **2b** mit 80% Ausb. hergestellt werden. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und mit Isopropylalkohol versetzt. Farblose Kristalle. Ausb. 92%, Schmp. 234–237 °C, $R_F = 0.45$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.71$, $\delta_B = 3.17$, $J = 13.9$ Hz; 2H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.84$, $\delta_B = 3.86$, $J = 9.6$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.65$, $\delta_B = 4.16$, $J = 9.7$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.17, 4.29 (2s; 2H, 2-H, 5-H), 4.37 (s; 1H, 10-H), 7.18, 7.27 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ (372.9) Ber. C 64.42 H 4.60 Cl 9.51 S 8.60
Gef. C 64.59 H 4.82 Cl 9.31 S 8.58

2,5-o-Benzo-3,4-benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (8): Analog der Vorschrift für **7**. Das Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule mit Toluol/Aceton (9:1) gereinigt. Kristalle aus Methanol. Ausb. 25% aus (E)-threo-5, 6% aus (E)-5a, Schmp. 195–196 °C, $R_F = 0.55$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 3.08$, $\delta_B = 3.65$, $J = 9.8$ Hz; 4H, 7-H, 9-H), 4.15 (s; 2H, 2-H, 5-H), 5.84 (s; 2H, 10-H, 11-H), 7.23, 7.10 (2m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.41$ (d; C-2, C-5), 64.11 (s; C-1, C-6), 68.03 (t; C-7, C-9), 125.04, 126.0, 126.18, 126.51 (4d; tert. C-Aromaten), 137.98 (d; C-10, C-11), 142.21, 142.42 (2s; quart. C-Aromaten). – MS (70 eV, > 20% rel. Int.): $m/z = 272.1200$ (75%, M^+), 242.1096 (45%, $\text{M} - \text{CH}_2\text{O}$), 241.1002 (26%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{O}$), 178.0767 (100%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$ (272.4) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 88.43 H 5.90

3,4-Benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (9)

1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3,3-naphthalintetramethanol: In eine Suspension von 40 g (1.05 mol) LiAlH_4 in 900 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird unter Rühren und Kühlung mit Methanol/Trockeneis eine Lösung von 117.7 g (0.28 mol) 1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3,3-naphthalintetracarbonsäure-tetraethylester⁷⁾ in 450 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft, wobei die Reaktionsmischung zu sieden beginnt. Man kocht 2 d unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige LiAlH_4 durch vorsichtiges Zutropfen von Essigester zerstört. Durch Zu-

gabe von ca. 150 ml halbkonz. Salzsäure wird die Reaktionsmischung auf pH 8 gebracht. Nach 2 h wird abgesaugt, der Filtrerrückstand 7mal mit je 700 ml Tetrahydrofuran ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingedampft. Kristalle aus Methanol. Ausb. 44 g (62%), Schmp. 186 °C. – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.30 (s; 4H, 1-H, 4-H), 3.31, 3.59 (2d; 8H, CH₂O), 4.86 (t; 4H, OH), 7.05 (s; 4H, Aromaten-H).

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.98 Gef. C 66.82 H 7.95

3,4-Benzo-8,11-dithia[4.3.3]propell-3-en (3a) und 3,4-Benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en (3b): Das 1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,3,3-naphthalintetramethanol wird mit wasserfreiem Pyridin und *p*-Toluolsulfonylchlorid tosyliert. Das Rohprodukt wird analog der Vorschrift für **1a–c** umgesetzt. Die Mischung der Propellene **3** wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (95:5) als Elutionsmittel getrennt.

Fraktion 1: Kristalle von **3a** aus Methanol. Ausb. 26%, Schmp. 108 °C, *R_F* = 0.64 (Toluol/Aceton (95:5)). – ¹H-, ¹³C-NMR und MS s. Lit.¹⁾.

Fraktion 2: Kristalle von **3b** aus Methanol. Ausb. 16%, Schmp. 95 °C, *R_F* = 0.39 (Toluol/Aceton (95:5)). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): AB-Signal (δ_A = 2.55, δ_B = 2.37, *J* = 10.5 Hz; 4H, 10-H, 12-H), 2.70 (s; 4H, 2-H, 5-H), 3.60 (s; 4H, 7-H, 9-H), 7.02 (s; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 38.38 (t; C-2, C-5), 42.11 (t; C-10, C-12), 60.90 (s; C-1, C-6), 80.01 (t; C-7, C-9), 126.82, 128.03 (2d; tert. C-Aromaten), 136.79 (s; quart. C-Aromaten).

C₁₄H₁₆OS (232.3) Ber. C 72.37 H 6.94 S 13.80 Gef. C 72.08 H 6.99 S 13.99

3,4-Benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11,11-dioxid (Sulfon von 3b): Analog der Vorschrift für das Sulfon von **1b**. Kristalle aus Isopropylalkohol. Ausb. 78%, Schmp. 244–245 °C, *R_F* = 0.40 (Toluol/Aceton (8:2)). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 3.04, δ_B = 2.80, *J* = 14.6 Hz; 4H, 2-H, 5-H), AB-Signal (δ_A = 3.14, δ_B = 2.95, *J* = 13.7 Hz; 4H, 10-H, 12-H), AB-Signal (δ_A = 3.92, δ_B = 3.57, *J* = 9.3 Hz; 4H, 7-H, 9-H), 7.23 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₄H₁₆O₃S (264.3) Ber. C 63.61 H 6.10 S 12.13 Gef. C 63.63 H 6.10 S 12.06

α-Chlorsulfoxide 6: Analog der Vorschrift für die α-Chlorsulfoxide **4**. Das Gemisch von **6** wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel getrennt.

Fraktion 1: Kristalle von (*E*)-threo-10-Chlor-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11-oxid [(*E*)-threo-6] aus Aceton. Ausb. 42%, Schmp. 132–135 °C, *R_F* = 0.43 (Toluol/Aceton (8:2)). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.92, δ_B = 2.81, *J* = 14.6 Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal (δ_A = 3.04, δ_B = 2.77, *J* = 14.6 Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal (δ_A = 3.37, δ_B = 2.56, *J* = 12.6 Hz; 2H, 12-H), AB-Signal (δ_A = 3.74, δ_B = 3.73, *J* = 12.5 Hz; 2H, 7-H oder 9-H), AB-Signal (δ_A = 4.14, δ_B = 3.57, *J* = 9.9 Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.29 (s; 1H, 10-H), 7.21 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₄H₁₅ClO₂S (282.8) Ber. C 59.46 H 5.53 Cl 12.53 S 11.34
Gef. C 59.62 H 5.50 Cl 12.41 S 11.33

Fraktion 2: Kristalle von (*Z*)-threo-10-Chlor-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11-oxid [(*Z*)-threo-6] aus Aceton. Ausb. 23%, Schmp. 215–216 °C, *R_F* = 0.28 (Toluol/Aceton (8:2)). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): AB-Signal (δ_A = 2.80, δ_B = 2.72, *J* = 14.2 Hz; 2H, 2-H oder 5-H), 2.83 (s; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal (δ_A = 3.54, δ_B = 2.97, *J* = 12.3 Hz; 2H, 12-H), AB-Signal (δ_A = 3.88, δ_B = 3.12, *J* = 9.8 Hz; 2H, 7-H oder 9-H), AB-Signal (δ_A = 3.87, δ_B = 3.25, *J* = 9.7 Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.81 (s; 1H, 10-H), 7.25 (m; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 3.

C₁₄H₁₅ClO₂S (282.8) Ber. C 59.46 H 5.53 Cl 12.53 S 11.34
Gef. C 59.56 H 5.49 Cl 12.41 S 11.54

10-Chlor-3,4-benzo-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en-11,11-dioxide [(E)-6a und (Z)-6a]: Analog der Vorschrift zur Herstellung von 4a.

(E)-6a aus (E)-threo-6: Kristalle aus Isopropylalkohol. Ausb. 71%, Schmp. 167–168 °C, $R_F = 0.49$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 3.15$, $\delta_B = 2.67$, $J = 14.2$ Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.03$, $\delta_B = 2.80$, $J = 14.6$ Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal ($\delta_A = 2.92$, $\delta_B = 2.89$, $J = 10$ Hz; 2H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 4.05$, $\delta_B = 4.01$, $J = 8.9$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.23 (s; 1H, 10-H), AB-Signal ($\delta_A = 4.32$, $\delta_B = 3.79$, $J = 9.7$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 7.23 (m; 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$ (298.8) Ber. C 56.28 H 5.06 Cl 11.87 S 10.73
Gef. C 56.30 H 5.07 Cl 11.68 S 10.61

(Z)-6a aus (Z)-threo-6: Kristalle aus Isopropylalkohol. Ausb. 76%, Schmp. 224 °C, $R_F = 0.49$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 3.16$, $\delta_B = 2.72$, $J =$

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter von (12E)-threo-4

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U_{eq} \cdot 10^3$
CL	0.6009(1)	0.1726(1)	0.3957(2)	63(1)
S	0.6959(0)	0.1829(1)	0.2504(2)	32(1)
O1	0.6964(1)	0.2779(2)	0.2076(5)	45(2)
O2	0.7073(1)	-0.0271(2)	0.3076(5)	44(2)
C1	0.6405(2)	0.0452(3)	0.1840(6)	24(2)
C2	0.5929(2)	0.0038(3)	0.1340(7)	29(3)
C3	0.5658(2)	0.0443(3)	-0.0128(7)	32(3)
C4	0.5668(2)	0.0086(3)	-0.1779(7)	32(3)
C5	0.5977(2)	-0.0664(3)	-0.2221(7)	34(3)
C6	0.6463(2)	-0.0612(3)	-0.1943(7)	31(3)
C7	0.6691(2)	0.0235(3)	-0.1405(7)	28(3)
C8	0.6816(2)	0.0352(3)	0.0508(6)	23(2)
C9	0.7079(2)	-0.0415(3)	0.1272(7)	38(3)
C11	0.6598(2)	-0.0047(4)	0.3451(7)	40(3)
C12	0.6366(2)	0.1431(3)	0.2174(7)	32(3)
C14	0.7118(2)	0.1188(3)	0.0649(6)	25(3)
C15	0.6732(2)	-0.1331(3)	-0.2392(9)	48(3)
C16	0.6542(2)	-0.2085(4)	-0.3070(10)	71(4)
C17	0.6068(2)	-0.2126(4)	-0.3346(10)	73(4)
C18	0.5788(2)	-0.1430(4)	-0.2885(8)	54(4)
C19	0.5383(2)	0.0445(4)	-0.3048(8)	49(3)
C20	0.5097(2)	0.1154(4)	-0.2704(9)	59(4)
C21	0.5088(2)	0.1510(4)	-0.1069(10)	58(4)
C22	0.5360(2)	0.1153(4)	0.0200(8)	44(3)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U_{iso} \cdot 10^2$
H2A	0.575(2)	0.006(3)	0.246(7)	6(2)
H2B	0.598(1)	-0.062(3)	0.101(5)	2(1)
H7A	0.696(1)	0.028(3)	-0.212(5)	2(1)
H7B	0.650(1)	0.074(3)	-0.183(6)	3(1)
H9A	0.693(1)	-0.095(3)	0.091(5)	2(1)
H9B	0.741(2)	-0.045(3)	0.093(6)	4(1)
H11A	0.659(1)	0.033(3)	0.451(5)	3(1)
H11B	0.641(1)	-0.058(3)	0.350(6)	3(1)
H12	0.629(1)	0.174(3)	0.129(6)	2(1)
H14A	0.743(1)	0.109(2)	0.081(5)	2(1)
H14B	0.708(1)	0.156(3)	-0.018(5)	3(1)
H15	0.705(2)	-0.131(3)	-0.223(6)	4(1)
H16	0.675(2)	-0.253(4)	-0.321(7)	6(2)
H17	0.593(2)	-0.261(4)	-0.378(7)	7(2)
H18	0.545(2)	-0.146(3)	-0.317(7)	5(2)
H19	0.541(2)	0.023(3)	-0.414(6)	4(1)
H20	0.494(2)	0.140(4)	-0.362(8)	7(2)
H21	0.490(2)	0.201(3)	-0.072(7)	5(2)
H22	0.535(1)	0.135(3)	0.134(6)	3(1)

14.6 Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.19$, $\delta_B = 2.73$, $J = 14.6$ Hz; 2H, 2-H oder 5-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.34$, $\delta_B = 3.23$, $J = 14.2$ Hz; 2H, 12-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.78$, $\delta_B = 3.21$, $J = 9.7$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.81$, $\delta_B = 3.09$, $J = 9.7$ Hz; 2H, 7-H oder 9-H), 4.86 (s; 1H, 10-H), 7.21 (m; 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 3.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$ (298.8) Ber. C 56.28 H 5.06 Cl 11.87 S 10.73
Gef. C 56.31 H 5.17 Cl 11.88 S 10.80

3,4-Benzo-8-oxa[4.3.2]propella-3,10-dien (9): Analog der Vorschrift zur Herstellung von 7. Kristalle aus Methanol. Ausb. 85% aus (*E*)-*threo*-6 und (*Z*)-*threo*-6, Schmp. 84°C, $R_F = 0.76$ (Toluol/Aceton (8:2)). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): AB-Signal ($\delta_A = 2.83$, $\delta_B = 2.72$, $J = 14.8$ Hz; 4H, 2-H, 5-H), AB-Signal ($\delta_A = 3.89$, $\delta_B = 3.19$, $J = 9.5$ Hz; 4H, 7-H, 9-H), 5.97 (s; 2H, 10-H, 11-H), 7.15 (m; 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.21$ (t; C-2, C-5), 57.82 (s; C-1, C-6), 71.75 (t; C-7, C-9), 126.57, 128.85 (2d; tert. C-Aromaten), 136.69 (s; quart. C-Aromaten), 138.46 (d; C-10, C-11). – MS (70 eV, > 30% rel. Int.): $m/z = 198.1044$ (100%, M^+), 168.0930 (36%, $\text{M} - \text{CH}_2\text{O}$), 167.0861 (75%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{O}$), 165.0717 (39%, $\text{M} - \text{CH}_2\text{O}$), 153.0682 (37%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), 152.0602 (32%, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 141.0718 (54%, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$), 128.0629 (41%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ (198.3) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.80 H 7.13

Röntgenstrukturanalyse von (12*E*)-*threo*-4

Die Kristalle wurden durch langsames Abkühlen aus Methanol gezüchtet. Sie kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit $Z = 8$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten haben folgende Werte: $a = 28.615$ (5); $b = 15.192$ (4); $c = 7.786$ (3) Å. Sie wurden aus 25 Reflexen hoher Ordnung ermittelt. Die Intensitäten haben wir auf einem Diffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Abtastung) vermessen mit einem Kristall der Größe $0.45 \times 0.075 \times 0.075$ mm³. In einem Bereich von $0.02 \leq \sin \theta / \lambda \leq 0.62$ Å⁻¹ haben wir 3324 unabhängige Reflexe erfaßt, von denen 1575 beobachtet waren ($F_o^2 > 2.55 \sigma(F_o^2)$). Die Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN). Die H-Atome haben wir isotrop und die übrigen Atome anisotrop im Voll-Matrix-Verfahren mit Dispersionskorrektur verfeinert. Der endgültige *R*-Wert betrug 0.051. Die Atomkoordinaten stehen in Tab. 4. Sämtliche Rechnungen wurden auf einem PDP 11/44-Computer mit SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius⁸⁾ durchgeführt⁹⁾.

¹⁾ XIV. Mitteil.: K. Weinges, P. Günther, W. Kasel, G. Hubertus und P. Günther, *Angew. Chem.* **93**, 1008 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 960 (1981).

²⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, *Liebigs Ann. Chem.* **746**, 70 (1971); K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, *Chem. Ber.* **106**, 2298 (1973).

³⁾ K. Weinges, J. Pill, K. Klessing und G. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 2969 (1977).

⁴⁾ Übersicht zum Thema „Thermische Schwefelmonoxid-Eliminierung von Thiiran-1-oxiden“ s. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, S, Erg.-Bd. 3, S. 41–46, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.

⁵⁾ L. V. Dvorken, R. B. Smyth und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 486 (1958).

⁶⁾ J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2567.

⁷⁾ J. Jamrozik, *Monatsh. Chem.* **111**, 643 (1980); P. Günther, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1978.

⁸⁾ Die kristallographischen Programme werden beschrieben von B. A. Frenz in *Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi, S. 64, Delft University Press, Delft, Holland 1978.

⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50460, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.