

cis-/trans-[1.1.1]-Trithia- und *trans*-[4.4.4]-Hexathia-tris- σ -homobenzole

Shinzo Kagabu^a, Clemens Kaiser^a, Reinhold Keller^a, Paul G. Becker^a, Klaus-Helmuth Müller^a,
Lothar Knothe^a, Grety Rihs^b und Horst Prinzbach^{*a}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Institut für Organische Chemie und Biochemie^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Ciba-Geigy AG^b, CH-4002 Basel

Eingegangen am 21. Oktober 1987

Die *cis-/trans*-[1.1.1]-Trithia-tris- σ -homobenzole **1/6** und die *trans*-O,O,S-/O,S,S-Analogen **19/21** wurden ausgehend von den *cis-/trans*-Trioxiden **2/7** über regioselektive Epoxidöffnungsreaktionen mit geeigneten S-Nucleophilen hergestellt. *cis*-Trisulfid **1** verliert bei Wärme- bzw. Lichteinfluß rasch Schwefel bzw. geht nicht die $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion ein. Versuche, ausgehend vom *cis*-Trioxid **2** unter dreifacher Sechsringanellierung *cis*-[4.4.4]-Tris- σ -homobenzol-Gerüste aufzubauen, ergaben mit 1,2-Benzoldithiol als 1,4-Dinucleophil bevorzugt *trans*-[4.4.4]-Hexathia-tris- σ -homobenzol **44** (Röntgenstrukturanalyse) — als Ergebnis effizienter S-Nachbargruppenbeteiligung. *cis*-Trisulfid **1** ist ein mäßiger dreizähniger Ligand, nur mit Ni(ClO₄)₂ wurde ein (wahrscheinlich octaedrischer) 2:1-Komplex (**48**) gebildet.

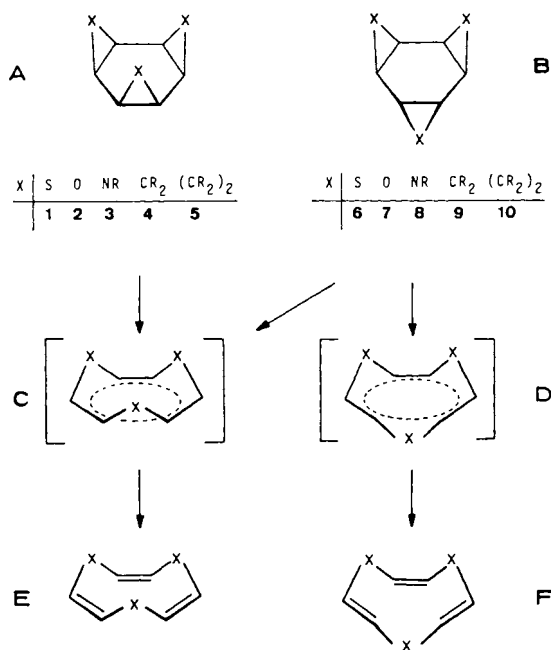
cis-/trans-[1.1.1]-Trithia- und *trans*-[4.4.4]-Hexathia-tris- σ -homobenzenes

Starting from the *cis*- and *trans*-benzene trioxides **2/7** the *cis*-/*trans*-[1.1.1]-Trithia-tris- σ -homobenzenes **1/6** and the *trans*-dioxathia-/oxadithia analogs **19/21** are synthesized by regioselective epoxide opening reactions with appropriate S-nucleophiles. Under the influence of heat and light *cis*-trisulfide **1** quickly loses sulfur and does not undergo $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ cycloreversion. Attempts to build up *cis*-[4.4.4]-tris- σ -homobenzenes from **2** by threefold six-membered ring anellation, in the special case of 1,2-benzenedithiol as 1,4-dinucleophil, led preferably to the *trans*-[4.4.4]-hexathia-tris- σ -homobenzene **44** (X-ray analysis) manifesting effective S-neighbouring group participation. *cis*-Trisulfide **1** is a poor tridentate ligand: only with Ni(ClO₄)₂ a 2:1 complex (presumably octahedral, **48**) is formed.

Der für die Chemie der *cis-/trans*-Tris- σ -homobenzole A/B (Schema 1) ursprünglich zentrale Aspekt, der Nachweis der bis dahin nicht beobachteten pericyclischen $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu den Cyclononatrienen E/F ($[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion), war Anlaß zu einer breiten Variation der am Basissechsring ankondensierten kleinen Ringe (X).

Die damit experimentell belegten Regelmäßigkeiten betreffen (i) die eklatant unterschiedliche kinetische Stabilität der *cis-/trans*-Reihen A/B¹⁾, (ii) die Verringerung dieser kinetischen *cis-/trans*-Differenzierung mit größer werdenden X-Elementen und damit größer werdendem Perimeter in den Übergangszuständen C/D²⁾ und (iii) die „Additivität“ der X-Inkrementen zur Aktivierungsbarriere³⁾. Strukturell modifizierte Gerüste (z.B. Überbrückung von zwei⁴⁾ oder drei Dreiringen⁵⁾) haben den Zusammenhang zwischen Geometrie und pericyclischer Reaktivität bzw. das Ausmaß der Stabilisierung in den trishomobenzoiden Übergangszuständen C (D) zusätzlich verdeutlicht. Über die A/B-Gerüste mit jeweils drei Oxiran-(**2**, **7**)⁶⁾, Aziridin-(**3**, **8**)⁷⁾, Cyclopropan-(**4**, **9**)⁸⁾ und Cyclobutan-Ringen (**5**, **10**)⁹⁾ wurde schon detailliert berichtet.

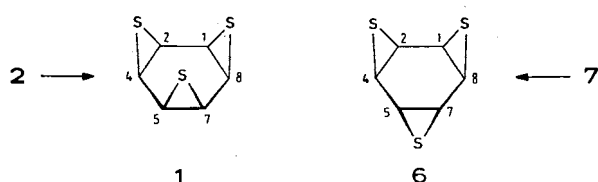
Schema 1



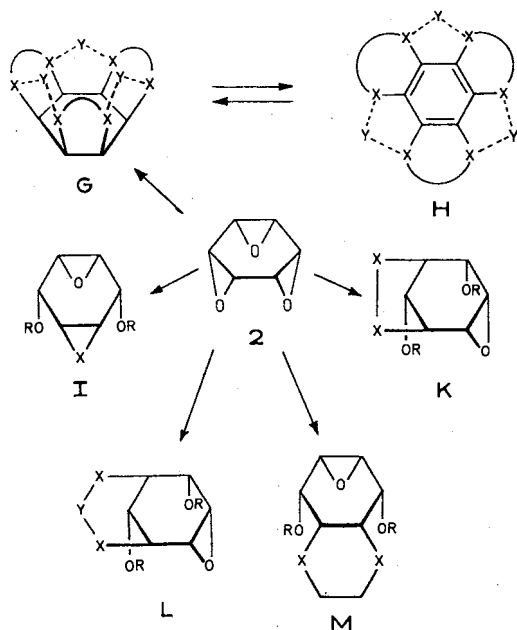
In dieser Arbeit fassen wir unsere Aktivitäten im Umfeld der *cis-/trans*-Trithiaverbindungen **1/6** zusammen. Diese Untersuchungen gehen auf den Zeitpunkt zurück, als mit dem *cis*-⁶⁾ und später dem *trans*-Trioxid **2** bzw. **7**^{10,11)} geeignete Ausgangsmaterialien zugänglich wurden (Schema 2). Dabei war für das *cis*-Trisulfid **1** noch keineswegs ausgeschlossen, daß die $[2 + 2 + 2]$ -Cycloreversion zum Trithionin E (X = S) mit der C–S-Spaltung konkurrieren könnte. Diesbezügliche Bedenken ließen sich erst quantifizieren, als in *cis*-Divinylthiiranen die Konkurrenz zwischen C–C- und C–S-Spaltung mit experimentellen Daten belegt wurde, und die Barriere der Cope-Reaktion sich für das *cis*-Divinylthiiran als deutlich größer erwies als für *cis*-Divinylloxiran und *cis*-Divinylaziridin¹²⁾. Mit der Herstellung von **1/6** aus **2/7** sollten auch die Chancen selektiver Substitution

in **2** und vor allem in **7** durch unterschiedliche S-Nucleophile bzw. der Synthese von SR-Gruppen-haltigen Inosit-Analogen¹³⁾ überprüft werden. Zu diesem Vorhaben zählt auch der über **2** angestrebte, hier mit einigen Vorarbeiten angedeutete Zugang zu den unter diversen Aspekten reizvollen, mit der Formel **G** (X = S) verallgemeinerten Klasse der vom *cis*-Hexathio-inosit abgeleiteten „Heteroperistylane“ (Schema 3). Die Gerüste **G** sind formal durch Hydrierung/Dehydrierung mit den sechsfach X-substituierten Benzolverbindungen **H** verknüpft¹⁴⁾. Dieses Projekt setzt frühere Aktivitäten zum Aufbau neuartiger carba- bzw. heteropolycyclischer Gerüste durch Umsetzung von **2** mit 1,1-(**I**)¹⁶⁾, 1,2-(**K**)¹⁷⁾, 1,3-(**L**)¹⁸⁾ und 1,4-(**M**)⁹⁾ divalenten Nucleophilen fort.

Schema 2



Schema 3

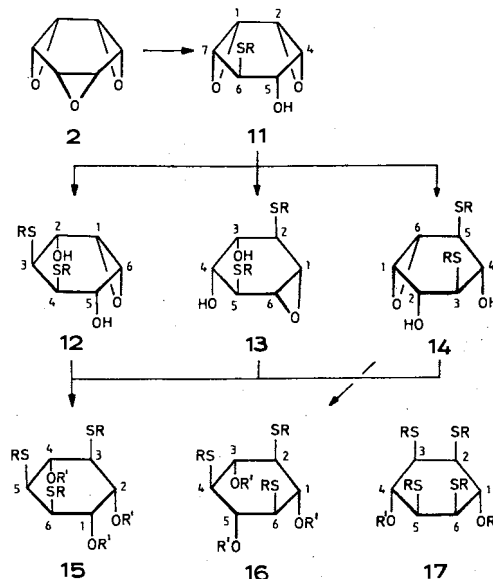


1. *cis*-[1.1.1]-Trithia-tris- σ -homobenzol **1**¹⁹⁾

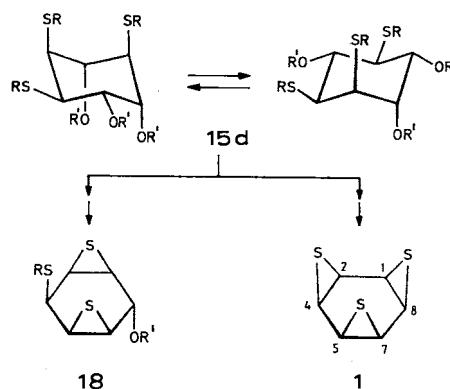
Für die mit der Synthese des *cis*-Trisepisulfids **1** [(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-Trithiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]-nonan] aus dem *cis*-Trioxid **2** implizierte dreifache Epoxid \rightarrow Episulfid-Umwandlung stehen mehrere Standardverfahren zur Verfügung²⁰⁾. Mit den diversen S-Nucleophilen sind allerdings auch unterschiedliche Mechanismen der Episulfidcyclisierung verknüpft, mit der Konsequenz, daß je nach Vorgehen das eine oder andere der aus **2** ohne Komplikationen, z. B. durch Nachbargruppenbeteiligung, prinzipiell erwarteten *chiro*-/*scyllo*-Dreifachöffnungsprodukten

15/16 (Schema 4) vorteilhafter sein sollte. Mehr noch als bei der analogen Herstellung des *cis*-Trisimins **3** aus **2**²¹⁾ bedeutete die Labilität vor allem des Endproduktes **1** eine erhebliche Limitierung der für die Episulfidcyclisierungen in Frage kommenden Reaktionsbedingungen.

Schema 4



	a	b	c	d
R	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	COCH ₃	$\overset{+}{C}(NH_2)_2HSO_4^-$
R'	H	Ac	H	H



Am Beispiel der Umsetzung von **2** mit Thiobenzylalkohol wurde eruiert, inwieweit sich unter typischen S_N2-Bedingungen die Öffnung aller drei Epoxide ohne Nachbargruppenbeteiligung der SR-Substituenten erreichen läßt. Unter den auf Totalumsatz angelegten Bedingungen (ca. 6 Äquiv. Thiol, Methanol, katalytische Mengen CH₃ONa, 60°C) entstand praktisch quantitativ (nach Kristallisation 84%) die *chiro*-Verbindung (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol (**15a**) (Schmp. 111°C). Chromatographisch wurden daneben noch ca. 3% des symmetrischen *scyllo*-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-Isomeren **16a** (Schmp. 81°C) gefunden. Mit J_{1,2} = 3.0 (3), J_{2,3} = 11.0 (12), J_{3,4} = 10.0 (11),

$J_{4,5} = 10.5$ (11), $J_{5,6} = 4.0$, $J_{6,1} = 4.0$ (3) Hz für **15a** und sein Triacetat **15b** bzw. mit $^3J = 10.5$ (11.0) Hz für **16a** (**16b**) sind die Strukturen und Vorzugskonformationen (aeecaa bzw. all-e) belegt; sie sind zudem durch die ^{13}C -NMR-Spektren abgesichert. Die Zuordnung der sechs Cyclohexan-Kohlenstoffatome (s. Exp. Teil) basiert auf heteronuclearen Entkopplungsexperimenten; sie entspricht hinsichtlich der Reihenfolge der $^{13}\text{C}(\text{OH})$ -Kerne der des *chiro*-Inosits²². Ähnlich hohe Selektivität zugunsten der *chiro*-Produkte (**15**) war bei der alkalischen Hydrolyse bzw. der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit N-Nucleophilen (Methylamin, Natriumazid) beobachtet worden⁶. Mit gut einem Äquivalent Thiobenzylalkohol (20°C) entsteht in befriedigender Selektivität das Monoaddukt **11a** (ca. 74% isoliert); es liegt in aprotischem Medium (CHCl_3) als Gleichgewichtsgemisch der 5e,6e- und der durch interne H-Brücke stabilisierten 5a,6a-Konformeren vor (u. a. $J_{4,5} = J_{5,6} = 5$, $J_{6,7} = 3$, $J_{5,\text{OH}} = 10$ Hz). Eine vergleichsweise⁶ unselektive Öffnung in **11a** ist durch die Produktverteilung bei der Reaktion von **2** mit 2 Äquivalenten Thiol (60°C) angezeigt: Neben wenig restlichem **2** werden – unter erheblichem Verlust – chromatographisch 10–14% **11a**, 30–35% *allo*-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 α)-(12a), 5–10% *muco*-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 α)-(13a), 7–10% *myo*-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 α)-Bisaddukt (**14a**) und 4–7% **15a** gewonnen. Durch den voluminösen S-Rest in **11a** bedingte sterische Behinderung der *o*-Zweitsubstitution ist eine plausible Begründung für den relativ niedrigen Anteil des 1,2-Bisaddukts **12a**. Für die durch die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren unterschiedenen und als symmetrisch (**12a**, **13a**) bzw. unsymmetrisch (**14a**) ausgewiesenen Bisaddukte sind die erwarteten konformativen Verhältnisse (aaee bzw. all-e) durch die 3J -Kopplungskonstanten (CDCl_3 ; **12a**: [$J_{1,6} + J_{1,5}$] = 3, [$J_{2,3} + J_{3,5}$] = 5, $J_{2,\text{OH}} = 7$ Hz; **14a**: $J_{1,2} = 1.5$, $J_{2,3} = 10$, $J_{2,\text{OH}} = 4$, $J_{3,4} = 10$, $J_{4,\text{OH}} = 2$, $J_{4,5} = 9$, $J_{5,6} \approx 0$, $J_{6,1} = 4$ Hz) ausgewiesen.

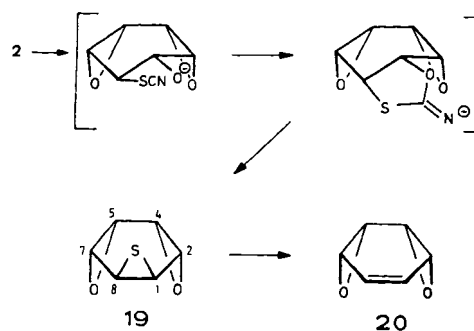
Sehr unterschiedlich waren die Ergebnisse mit den unter Säurekatalyse zur Epoxid \rightarrow Episulfidumwandlung üblicherweise eingesetzten S-Nucleophilen. Das mit großem Überschuss an HSCN (Methanol/Ether, 20°C) nach Totalverbrauch von **2** anfallende Produkt ist laut DC- und ^1H -NMR-Analyse derart komplex, daß auf eine weitere Bearbeitung verzichtet wurde. Die Instabilität der 2-Hydroxythiocyanate bzw. die Konkurrenz durch *trans*-diaxiale Eliminierungen dürfte hierfür mitverantwortlich sein. Erratisch (und deshalb im Exp. Teil nicht spezifiziert) blieb auch die Reaktion mit Thioessigsäure. Bei entsprechendem Überschuss an Reagenz, 60°C und völligem Umsatz von **2** wurde in jeweils komplexen Produktgemischen nach anschließender Acetylierung, um die Umsetzung der 2-Hydroxythioacetate auszuschließen, bis maximal 40% eines 1:1-Gemisches der *chiro*-*scyllo*-Trithiohexaacetate **15c/16c** bzw. bis 40% des *muco*-Tetrathiohexaacetates **17c** identifiziert bzw. isoliert. Eher überraschend kam deshalb die nahezu quantitative Bildung des *chiro*-Trisothiouronium-Salzes **15d** (84% isoliert; analog zu **24c** als Trishydrogensulfat formuliert) bei der Umsetzung von **2** mit ca. 3.5 Äquivalenten Thioharnstoff in Wasser/konz. H_2SO_4 , wobei geringfügige Mengen an **16d** nicht ausgeschlossen sind. **15d** ist vor allem durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Exp. Teil) charakterisiert.

Das für die Herstellung von **19** vorgesehene Monoisothiouronium-Salz **11d** ist über die Umsetzung von **2** mit 1 Äquivalent Thioharnstoff/ H_2SO_4 nicht zugänglich; neben wenig **15d** (und eventuell wenig **11d**) wird bei ca. 50proz. Verbrauch an **2** mit mindestens 80% Ausbeute (bezogen auf Thioharnstoff) das *o*-Bissalz **12d** gewonnen. Entsprechend entstehen aus **2** und 2 Äquivalenten Thioharnstoff/ H_2SO_4 über 80% **12d** und 5–10% **15d**.

Aus dem Trisothiouronium-Salz **15d** läßt sich das *cis*-Trisepisulfid **1** einfach und mit einer im Hinblick auf die Komplexität der damit verknüpften Reaktionsabläufe überraschend guten Ausbeute gewinnen: Wird die saure wäßrige Lösung von **15d** mit Natriumcarbonat auf pH 8 gebracht, die Emulsion mit Chloroform sorgfältig extrahiert, so findet sich in der organischen Phase ausschließlich **1**, welches aus THF (20°C) mit durchschnittlich 40% Ausbeute in farblosen Kristallen anfällt. Einmal mehr kann über die möglichen Intermediate auf dem Weg von **15d** zu **1** nur spekuliert werden; bei den für die Episulfidbildung aus Hydroxythiouronium-Salzen akzeptierten Mechanismen ist Oxathiolanbildung zwischen jeweils vicinalen, e,e-ständigen Partnern naheliegend, wobei die Reihenfolge der einzelnen Fünfring- und Episulfidcyclisierungen offen ist. Keine Anstrengungen wurden unternommen, um das Ausmaß der in vergleichbaren *chiro*-Substraten wirksam konkurrierenden Bildung des tricyclischen Produkts vom Typ **18** festzulegen.

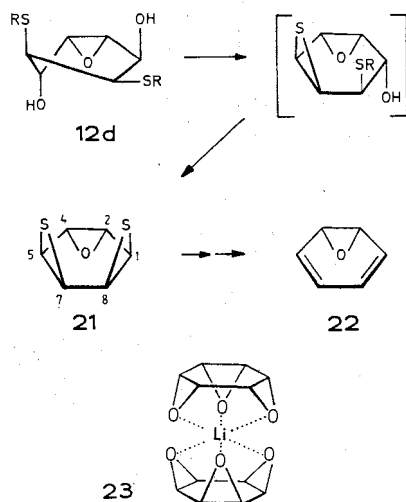
Primär zu Vergleichszwecken wurden die *trans*-Dioxathia- und *trans*-Oxadithia-tris- σ -homobenzole **19/21**²³ angestrebt. Nachdem das Thiouronium-Salz **11d** nicht zur Verfügung stand, bot sich für **19** [(1 α ,2 β ,4 β ,5 β ,7 β ,8 α)-3,6-Dioxa-9-thiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan] die Thiocyanat-Route an (Schema 5). In Methanol ist die Umsetzung zwischen **2** und ca. 2 Äquivalenten KSCN in ca. 10^{-1} M Lösung zwar langsam, bis ca. 30% Umsatz (6 d) indes weitgehend einheitlich, mit zunehmender Reaktionsdauer aber von Polymerbildung begleitet (s. oben). Aus den deshalb nach ca. 30% Umsatz hergestellten CHCl_3 -Extrakten liegen Gemische von **2** und **19** vor (und eventuell wenig **21**), aus denen sich **2** als $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)_2$ -Kronenether-Komplex **23** (Gegenion ClO_4^-) abtrennen läßt. Aus Benzol kristallisiert **19** in farblosen Nadeln, die ab 120°C sublimieren, bei 140–141°C schmelzen und sich ab 160°C zersetzen. Kristallin bzw. in verdünnter Lösung (Benzol, CHCl_3) bleibt **19** bei –20°C (Licht- und Luftausschluß) über Wochen unverändert. Unter den Bedingungen seiner Herstellung war **19** gegenüber

Schema 5



KSCN resistent (nach ca. 6 Wochen waren nur Spuren an **22** erkennbar), massivere Bedingungen führten zur Zersetzung. Für **21** [(1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,7 α ,8 α)-3-Oxa-6,9-dithiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan] erwies sich die wie bei **15d** durchgeführte Episulfidbildung aus dem Bissalz **12d** als brauchbar (Schema 6): Der CHCl₃-Extrakt enthält reines **21**, nach Kristallisation aus THF bis zu 60%. Die farblosen Nadeln können bei 60°C (0.01 Torr) sublimiert werden, zersetzen sich aber beim Schmelzen (119°C) und in Gegenwart von Kieselgel. Selbst bei -20°C sind die Kristalle über längere Zeit nicht haltbar, in verdünnter Lösung ist Polymerisation wie bei **19** und **1** indes sehr langsam.

Schema 6

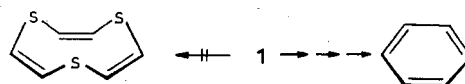


Die sterischen Verhältnisse in den Homobenzolen **1**, **19** und **21** sind spektroskopisch bewiesen: Das für **1** registrierte ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Signal weist mit $\delta = 3.72$ (CDCl₃) [3.10 (C₆H₆)] bzw. $\delta = 35.7$ (CDCl₃) die von anderen bicyclischen Episulfiden bekannten chemischen Verschiebungen auf. Das UV-Maximum bei 270 nm ($\epsilon = 120$, THF) ist gegenüber dem für Ethylensulfid gemessenen ($\lambda_{\max} = 258$ nm, $\epsilon = 35$, $n \rightarrow \sigma^*$, Ethanol)²⁴) deutlich rotverschoben; dabei bleibt offen, ob sich darin eine S,S,S-through-space-Wechselwirkung manifestiert. Das Auftreten intensiver P + 1- und P + 2-Massenlinien im Massenspektrum (Einlaßtemperatur 70°C) ist typisch für Schwefelverbindungen, wobei die beträchtlichen Abweichungen in der gemessenen und berechneten Isotopenzusammensetzung durch bimolekulare Stöße verursacht sein dürften²⁵). Ansonsten ist das Zerfallsmuster durch die sukzessive Eliminierung von Schwefel charakterisiert (u. a. $m/z = 174$ (M⁺), 110(- 2S), 78(- 3S, 100%), 64(S₂, der metastabile Peak $m/z = 56.2$ ist ein Indiz für die Eliminierung als S₂-Fragment). Für **19** weist das ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ nur ein breites Signal um $\delta = 3.45$ auf [vgl. $\delta = 3.45$ (CDCl₃) für **2**⁹], in C₆D₆ ein AA'BB'-Multipllett [$\delta = 2.85$ (2-, 7-H), 2.65(4-, 5-H)] und ein schwach verbreitertes Singulett [$\delta = 2.85$ (1-, 8-H)], in CDCl₃/10% Eu(DPM)₃ das AA'BB'-Multipllett bei $\delta = 4.82$ (2-, 7-H), 4.64(4-, 5-H) und das Singulett bei 4.02(1-, 8-H). Die offensichtlich sehr kleinen Vicinalkopplungen $J_{4,5(7,8)}$ sind charakteristisch für die *trans*-

Anordnung der zugehörigen Dreiringe: Bei abgeschätzten H 4-C 4-C 5-H 5-/H 7-C 7-C 8-H 8-Interplanarwinkeln von ca. 80° errechnet sich nach der für Heterosysteme modifizierten Karplus-Gleichung²⁶) eine Kopplungskonstante von < 0.5 Hz. Die ¹³C-Verschiebungen (CDCl₃) entsprechen mit $\delta = 48.4$, 47.3, (C-2, -7 bzw. C-4, -5) und 32.6(C-1, -8) den Modellen **1/2** (**2**: $\delta = 45.7$, CDCl₃). Das MS-Zerfallsmuster ist insofern bemerkenswert, als es mehr dem von **2** als dem von **1** ähnelt. Bei Abwesenheit eines Peaks bei $m/z = 78$ (Benzol) ist die bevorzugte Eliminierung von CHO-/CHS-Fragmenten [u. a. $m/z = 113$ (M⁺ - CHO), 97(- CHS), 68(- CHO, - CHS), 45 (CHS, 100%)] ausgewiesen. Für **21** wurde in CDCl₃ (C₆D₆) ein kaum verbreitertes Singulett für 2-, 4-H bei $\delta = 3.60$ (2.77) mit $J_{1,2(4,5)} < 1$ Hz und ein AA'BB'-Multipllett für 1-, 5-H [$\delta = 3.55$ (3.05)] und 7-, 8-H [3.35(2.75)] mit $J_{7,8} = 6$ Hz gemessen. Im ¹³C-NMR-Spektrum fällt auf, daß das Epoxidsignal (C-2, -4, $\delta = 53.1$, CDCl₃) mehr noch als bei **19** gegenüber dem von **2** tieffeldverschoben ist (C-1, -5: $\delta = 33.2$, C-7, -8: $\delta = 30.6$). Das MS-Zerfallsmuster manifestiert den eher parallelen Ablauf der für **1** und **2**(**19**) typischen Fragmentierungen; u. a. $m/z = 158$ (M⁺), 129(- CHO) 94(- S₂, 100%), 66(- S₂, - CO).

Das thermische Verhalten der Episulfide **1**, **19** und **21** ist - bei **1** am stärksten ausgeprägt - durch hohe Polymerisationsneigung im Festzustand und in (konzentrierter) Lösung gekennzeichnet. Als *trans*-Tris-hetero-tris- σ -homobenzole zur 3 $\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung ohnedies nicht fähig, zersetzen sich **19** ab 160°C und **21** schon ab 120°C in unspezifischer Weise. Trimethylphosphit (20°C, CDCl₃) bewirkt die selektive Schwefeleliminierung zu *cis*-Benzoldioxid (**20**) bzw. Benzoloxid (Oxepin) (**22**). Kristallines **1** polymerisiert bei 20°C schon innerhalb Stunden. In entgaster ca. 10⁻² M CHCl₃-Lösung bleibt **1** bei 60°C über mindestens 60 min praktisch unverändert, bei 100°C zerfällt es rasch unter Freisetzung von bis zu 70% Benzol. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Benzolbildung wird ersichtlich, daß wie im Falle des einfachen Ethylensulfids bimolekulare Prozesse mitspielen. Bei gezielter Eliminierung mit unterschiedlichen Mengen Trimethylphosphit und bei variierten Temperaturen (-40° \rightarrow +120°C) waren, nicht unerwartet, Disulfid bzw. Monosulfid²⁷) als Intermediate nicht erkennbar (¹H-NMR). Die zur Abschätzung der nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den räumlich nahen, *cis*-fixierten Episulfidringen angestrebte PE-Analyse²⁸) wurde dadurch unmöglich, daß **1** nicht in ausreichender Konzentration unzersetzt in die Gasphase gebracht werden konnte.

Schema 7



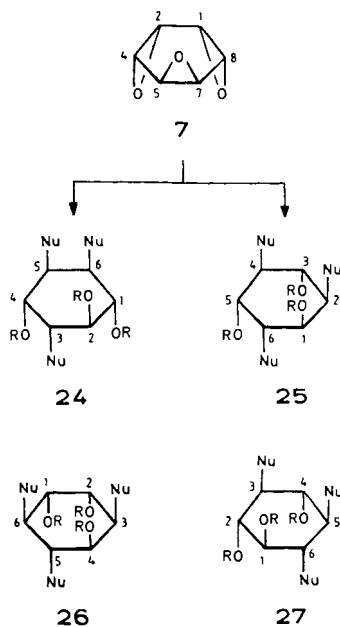
An der Lichtempfindlichkeit ist die u. a. im Zusammenhang mit dem generellen Problem planarisierter Cyclohexane³¹) bzw. der Qualität von **1** als Komplexligand interessierende Röntgenstrukturanalyse gescheitert; die bei guter Kristallqualität hierzu prinzipiell geeigneten Proben **1**

zersetzen sich in Röntgenstrahlen innerhalb weniger Minuten. Der für **1** zu erwartende ungewöhnlich kleine S-S-Transannularabstand bzw. die massive transannulare S,S-Wechselwirkung könnte für die gegenüber einfachen Episulfiden erhöhte Labilität von **1** mitverantwortlich sein. Die $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion (zu **E**, X = S) hatte damit in **1** keine Chance. Trisulfid **1** gehört somit zu den wenigen cis-[1.1.1]-Tris-σ-homobenzol-Verbindungen, in welchen dieser pericyclische Prozeß von einer Konkurrenzreaktion überspielt wird³²⁾.

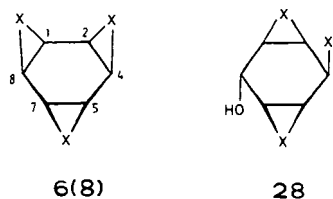
2. trans-[1.1.1]-Trithia-tris-σ-homobenzol **6**³⁵⁾

Die gegenüber **2** geringere Symmetrie von **7** hat zur Folge, daß bei der sukzessiven Öffnung der Epoxidringe bei gleichem Nucleophil (OH⁻ ausgenommen) und bei Ausbleiben von Konkurrenzreaktionen 3 Mono-, 7 Bis- und 4 Trisaddukte entstehen können. Für die Herstellung des trans-Gerüsts **6** [(1α,2α,4α,5β,7β,8α)-3,6,9-Trithiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan] haben von den vier dreifach Nu-substituierten Intermediaten **24–27** (Schema 8) unter den Bedingungen der trans-diaxialen Dreiringbildung die Isomeren mit zwei cis-o- (**24**) bzw. cis-p-ständigen (**26**) Nu-Resten den Vorteil, daß trans-diaxiale Vicinalsubstitutionen nur zu **6** führen können; in **25/27** mit zwei cis-m-ständigen

Schema 8



	a	b	c	d	e
Nu	SCH ₂ C ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	SC(NH ₂) ₂ HSO ₄ ⁺	OH	N ₃
R	H	Ac	H	H	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)

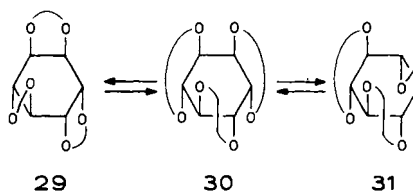


Nu-Resten besteht hingegen prinzipiell die Konkurrenz der Bildung des tricyclischen Gerüsts **28**. Speziell bei den über fünfgliedrige Intermediate verlaufenden Episulfid-Cyclisierungen (RSCN, Thioharnstoff/H₂SO₄) ist nur für **24** der Weg zu **6** konkurrenzlos.

In der wie bei **2** durchgeführten, auf dreifache Ringöffnung abzielenden Umsetzung von **7** mit Thiobenzylalkohol als monovalentem Standard-S-Nucleophil (5 Äquiv., Methanol, katalytische Mengen CH₃ONa, 60°C) gewinnt man nach Totalumsatz ein laut DC-Analyse aus vier neuen Komponenten bestehendes Rohgemisch. Durch PSC lassen sich die beiden Hauptprodukte, **24a** [53%, (1α,2β,3α,4α,5β,6β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol] und **25a** [25%, (1α,2α,3β,4α,5β,6β)-2,4,6-Tris(benzylthio)-1,3,5-cyclohexantriol] rein, **26a/27a** (je ca. 8%) als Gemisch trennen. Aus Letzterem gewinnt man durch Kristallisation aus CCl₄ reines **27a** [(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol]. Die drei kristallinen Triole wurden als Triacetate (**24b**, **25b**, **27b**) derivatisiert. Durch die aus den 360-MHz-¹H-NMR-Spektren lückenlos abgeleitete Interkonkektivität der sechs Basisprotonen bzw. ihrer Kopplungsbeziehungen sind die Zuordnungen, gestützt durch die ¹³C-NMR-Daten, sowie die konformativen Verhältnisse (aaaaee für **24–26**, all-e für **27**) belegt. Die Reaktion zwischen **7** und Thioharnstoff/H₂SO₄ unter den für **2** optimierten Bedingungen (20°C) verläuft bis Totalumsatz zwar noch langsamer (20 d), einmal mehr aber ohne signifikante Konkurrenz durch Hydrolyse und zudem hoch stereoselektiv: Bei dem mit 94% Ausbeute isolierten Trisothiouronium-Salz handelt es sich nach Ausweis der ¹H-NMR-Spektren um **24c**, bei dem geringfügigen Nebenprodukt wahrscheinlich um **25c**.

Zum Vergleich haben wir auch Geschwindigkeit bzw. Verlauf der totalen Hydrolyse von **7** überprüft: Unter sauren Bedingungen, nach 3stdg. Kochen in 2 N H₂SO₄, entstand praktisch quantitativ *chiro*-Inosit (**24d**) (≡ **25d** ≡ **26d**), unter basischen Bedingungen [2 N wäßrige Ba(OH)₂-Lösung, 5 h Rückfluß] neben ca. 70% *chiro*- unter Nachbargruppenbeteiligung („Epoxidwanderung“) ca. 30% *muco*- (vgl. **17**) und daneben Spuren (< 1%) *scyllo*- (**27d**) und *myo*-Inosit. Das Tris-*O*-isopropyliden-Derivat des *chiro*-Inosits (**29**)³⁶⁾, das neben Polymeren zu 36% anfallende Produkt der Umsetzung von **7** mit Aceton/SnCl₄³⁷⁾, wird quantitativ aus **2** als gegenüber **30/31** offensichtlich thermodynamisch begünstigtes Isomer gewonnen³⁸⁾ (Schema 9). Vergleichbar komplex wie die Umsetzung mit Thiobenzylalkohol, wenn auch mit unterschiedlicher Isomerenverteilung, präsentiert sich die in den Experimentellen Teil aufgenommene, mit dem *trans*-Trisimin **8** als Ziel verfolgte Umsetzung von **7** mit

Schema 9



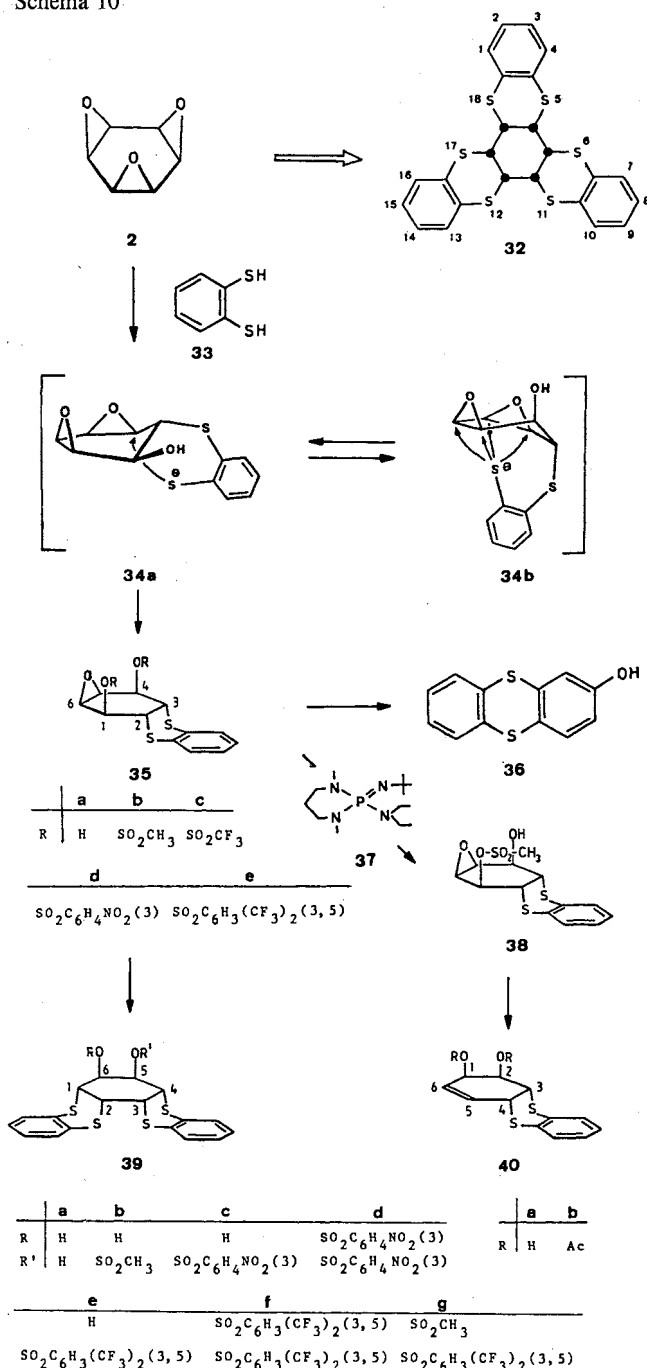
Natriumazid: Nach Veresterung mit *p*-Tosylchlorid wurden 17–20% **24e**, 70–75% **25e** und 4–5% **27e** erhalten. In einer Mischfraktion dürfte auch wenig **26e** vorliegen.

trans-Trisulfid **6** wird aus dem Trissalz **24c** – wie **1** aus **15d** – in wäßriger Lösung mit Na₂CO₃ freigesetzt und nach Extraktion der Emulsion mit CHCl₃, Filtrieren (Al₂O₃) und Kristallisation aus CCl₄ in durchschnittlich 50proz. Ausbeute in Form farbloser Kristalle gewonnen. **6** ist noch unbeständiger als **1**, zersetzt sich bei 20°C oder in konzentrierter Lösung rasch unter Freisetzung von Schwefel. Verdünnte Lösungen sind unterhalb –20°C auf Tage haltbar. Strukturbeweisend sind das im Habitus besonders dem von **7** entsprechende ¹H-NMR-Spektrum mit zwei verbreiterten Singulettsignalen [CDCl₃, δ = 3.65 (5-, 7-H), 3.60 (1-, 2-, 4-, 8-H, *J*_{4,5(7,8)} < 2 Hz)] und das ¹³C-NMR-Spektrum mit den drei typischen Episulfid-C-Signalen [CDCl₃, δ = 33.2 (C-1, -2), 33.4 (C-4, -8), 36.8 (C-5, -7)]. Wegen seiner Instabilität ist auch **6** für die vorgesehenen Substitutionsreaktionen mit O-, N- oder S-Nucleophilen bzw. eine PE-Analyse nicht brauchbar. So wurde in Testexperimenten (0°C) mit Thioessigsäure oder Acetylchlorid lediglich Polymerisation ausgelöst.

3. *trans*-[4.4.4]-Hexathia-tris-*o*-homobenzol **44**³⁹⁾

In Schema 3 ist mit der Formel **M** angedeutet, daß *o*-Disubstitution an **2** mit 1,4-dinucleophilen Partnern die *cis*-Anellierung von Sechsringen ermöglicht⁶⁾. An **M** ist auch abzusehen, daß mit geeigneten Abgangsgruppen OR zwei weitere, gleichartige oder verschiedene Anellierungen möglich sind – womit letztendlich ein variationsfähiger Zugang zu polycyclischen Gerüsten des Typs **G** – in der „Homobenzol“-Terminologie *cis*-[4.4.4]-Tris-*o*-homobenzole – eröffnet würde. Bezüglich der X-Elemente bzw. der Art der brauchbaren 1,4-dinucleophilen Partner waren nach den Erfahrungen beim Aufbau der Polycyclen **I**–**M** insofern Beschränkungen abzusehen, als mit stark basischen Reagentien Eliminierungsprozesse abträglich werden können. Mit diesem letzteren Aspekt hat die Wahl des hier exemplarisch als 1,4-divalentes Nucleophil eingesetzten 1,2-Benzoldithiols (**33**) zu tun (Schema 10). Am angestrebten *all-cis*-Heteroperistylan **32** bestand für uns auch Interesse im Zusammenhang mit den durch die spezielle Anordnung der Heteroelemente bzw. der drei Benzolringe⁴⁰⁾ bedingten chemischen und spektroskopischen/photochemischen Konsequenzen. Aus Modellbetrachtungen war zudem abzusehen, daß im Primäraddukt **34** bei der voraussichtlich vorherrschenden quasi-*e*-Anordnung des voluminösen Nucleophils (**34a**) der 6-*exo*-Angriff (*o*-Disubstitution) mit Abstand bevorzugt sein sollte und daß nur in der ungünstigen quasi-*a,a*-Konformation (**34b**) *m*-(7-*endo*) bzw. *p*-Angriff (8-*endo*) konkurrieren können⁴¹⁾. In der Tat resultierte aus der Reaktion von **2** mit 1.1 Äquivalenten **33** nach 3stündigem Kochen der CH₃OH/CH₃ONa-Lösung laut DC-Kontrolle fast einheitlich das nach Kristallisation aus CHCl₃ zu 90% isolierte **35a** [(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-5,6-Epoxy-2,3-*S*-(1,2-phenylen)-2,3-dithio-1,2,3,4-cyclohexantetrol]⁴²⁾. [*J*_{1,2} + *J*_{1,3}] = 4.5 und [*J*_{1,5} + *J*_{1,6}] = 2.5 Hz sind typische Mittelwerte der zwei

Schema 10



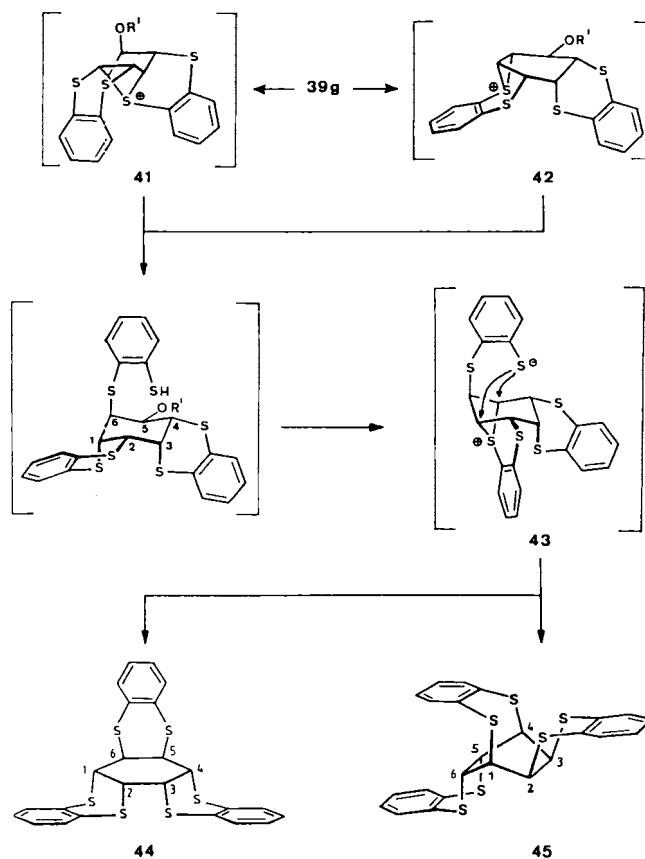
äquivalenten *aace*-Konformationen. Aus unten ersichtlichen Gründen wurde Diol **35a** in verschiedene Mono-/Diester umgewandelt: Mit Methansulfonsäureanhydrid zu **35b** (98%, [*J*_{1,2} + *J*_{1,3}] = 4.5, [*J*_{1,6} + *J*_{1,5}] = 2.5 Hz), mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu dem in Lösung nur deutlich unterhalb 0°C beständigen **35c**, mit 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid zu **35d** (95%, [*J*_{1,2} + *J*_{1,3}] = 5, [*J*_{1,5} + *J*_{1,6}] = 2.5 Hz) und mit 3,5-Bis-(trifluormethyl)benzolsulfonylchlorid zu **35e** (98%, [*J*_{1,2} + *J*_{1,3}] = [*J*_{1,5} + *J*_{1,6}] = 2.5 Hz). Die Versuche, aus **35b** und 1.1 Äquivalenten **33** in protischem (Methanol, *tert*-Butylalkohol) oder aprotischem Medium (Acetonitril, HMPT) und Basen (u. a. CH₃ONa, KOH) unter *o*-Disubstitution an C-1,-6 (C-4,-5) zu **39a** zu kommen, las-

sen sich dahingehend zusammenfassen, daß neben Zersetzungsprodukten in wechselnden Mengen Eliminierungsprodukte von **35** (hauptsächlich 2-Thianthrenol **36**)⁴³ und Oxidationsprodukte von **33** (z. B. Dibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetrathiocin-1,6-dioxid⁴⁴) gefunden wurden. Auch bei Verwendung der sterisch anspruchsvollen Iminophosphoranbase **37**⁴⁵ (HMPT, 50°C) wurde **39a** nur zu 4% gebildet (¹H-NMR); neben wenig **38** (2%, S–O-Spaltung) war **40a** Hauptprodukt (46%). Auch bei einem äquimolaren Ansatz von Monoester **38** und Dithiol **33** dominiert Eliminierung zu **40a**. In letzterem, auch als Diacetat **40b** charakterisiert, manifestiert sich eine für die hier hergestellten *trans*-vicinalen Arylthiosulfonate generelle Ausweichreaktion. Ein ähnlicher Nachbargruppeneffekt dürfte bei der eine präparative Verwendung ausschließenden Instabilität des Bistriflats **35c** mitspielen. Mit dem gegenüber S–O-Spaltung gefeiten, im Vergleich zu **35a** mit besseren Abgangsgruppen ausgestatteten **35d** wird die zweifache Substitution durch **33** (als Mononatriumsalz, HMPT, 50°C) überlegen; der bei 75proz. Umsatz (längere Reaktionszeiten sind abträglich) mit 80% Ausbeute gewonnene kristalline Monoester **39c** (kein **40a**) wurde mit 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid in den symmetrischen Diester **39d** (92%) umgewandelt. 65% (bei Totalumsatz) Monoester **39e** werden aus der heterogen geführten Reaktion zwischen **35e** mit überschüssigem **33** (KOH, THF) gewonnen und zum symmetrischen (**39f**, 91%) und gemischten Diester **39g** (90%) derivatisiert.

Die (1α,2α,3α,4α,5β,6β)-Konfiguration der diversen 1,2:3,4-Bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-Derivate **39** ist durch die durchweg vollständigen ¹H-NMR-Analysen belegt. Dabei zeigte sich bei Raumtemperatur eine Einschränkung der Mobilität des polycyclischen Skeletts, die aber zwischen 50 und 100°C aufgehoben wird (¹H-NMR-Zeitskala). Den z. B. für **39c** bei 70°C gemittelten (u. a. $J_{1,2} = J_{2,3} = 4.5$, $J_{3,4} = 4.0$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,1} = 5.0$ Hz) stehen die für **39d** bei –30°C für die eingefrorene 1a,2e,3a,4e,5e,6a-Konformation gemessenen *J*-Werte (u. a. $J_{1,2} = J_{2,3} \approx 3$, $J_{3,4} = 2$, $J_{4,5} = 11.0$, $J_{5,6} = 2$, $J_{6,1} \approx 3$) gegenüber.

Für die den Weg zu **32** abschließende zweifache Substitution mit **33** in einem der Diester **39** (**d**, **f**, **g**) schienen mehr noch als in den Diestern **35** Konkurrenz durch S–O-Spaltung und S-Nachbargruppenbeteiligung wahrscheinlich. Nach vielfach, auch unter dem Aspekt einer komplexierenden Stabilisierung der *cis*-Anordnung der sechs Schwefelatome, modifizierten Reaktionsbedingungen haben **39g** und K₂CO₃ (HMPT/60°C) ein überschaubares Ergebnis gebracht: Mit einer Ausbeute von ca. 70% bei 60proz. und ca. 45% bei vollständigem Umsatz wurde chromatographisch aus einem jeweils komplexen Produktgemisch eine farblos-kristalline C₂₄H₁₈S₆-Verbindung (Elementaranalyse, MS; Schmp. 236°C) abgetrennt, in einer Mischfraktion daneben zu 5% eine zweite C₂₄H₁₈S₆-Komponente gefunden. Die *all-cis*-Konfiguration **32** ist für das Hauptprodukt ausgeschlossen: Die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei 22°C (69°C) ausgewiesene C_s-Symmetrie für die sechs Basisprotonen (Kohlenstoffatome) [CDCl₃, δ = 4.22 (4.22): 5-,6-H, 3.29 (3.60): 1-,4-H, 3.24 (3.41): 2-,3-H; (C₆D₆) δ = 49.6, 48.2,

Schema 11



45.7(C-1 bis C-6)] ist bei –90°C aufgehoben [CH₂Cl₂; δ = 4.74 (2-H), 4.67(6-H), 4.36(5-H), 4.08 (4-H), 3.77(1-H), 3.17 (3-H)], durch die Änderung der ³*J*-Werte von u. a. $J_{1,6} = J_{4,5} = 6.58$ Hz (Computersimulation) auf $J_{1,6} = 11.0$ Hz die *trans*-Stellung eines der drei 1,4-Dithien-Ringe und damit die unter zweifacher Retention⁴⁶) (über z. B. **41/42** bzw. **43**) entstandene Struktur **44** wahrscheinlich gemacht. Sie wurde durch Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 und Tab. 1–5) bewiesen: Am zentralen Cyclohexan-Sessel stehen drei S-Atome quasi-äquatorial, drei quasi-axial; einer der Dithien-Ringe liegt als Halbsessel, die beiden anderen liegen als verzerrte Wannen vor. Dem Nebenprodukt dürfte die im zeitlichen Mittel spiegelsymmetrische Struktur **45** zukommen: ¹H- [CDCl₃, u. a. δ = 4.20 (m, 5,6-H), 4.16 (m, 1,4-H), 3.92 (m, 2,3-H)] und ¹³C-NMR-Spektrum [CDCl₃, u. a. δ = 52.5, 48.8, 45.4 (C-1 bis C-6)] sind zwischen +20 und –90°C temperaturunabhängig. Wie für eine flexible Cyclohexanwanne in **45** erwartet, fehlen große (> 2Hz) vicinale H/H-Kopplungen.

Es bleibt zu prüfen, ob durch Dehydrierung von **44** das auf klassischem Weg¹⁴) nicht erreichte 5,6,11,12,17,18-Hexathiatrinaphthylen (vgl. **H**, Schema 3), ein reizvoller Komplexpartner⁴⁷), sinnvoll zugänglich wird.

4. *cis*-Trisulfid **1** als dreizähliger Ligand

In der Komplexchemie sind die *cis*-Trihetero-tris-σ-homobenzole **46** als sterisch fixierte Äquivalente der 1,4,7-Tri-

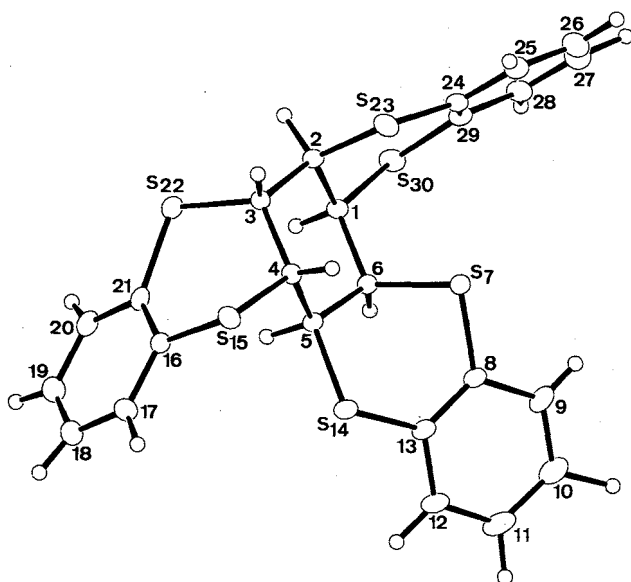


Abb. 1. Kristallstruktur von 44

Tab. 1. Bindungslängen (Å) von 44 · C₆D₆

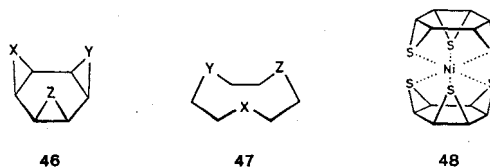
C1 - C2	1.530 (8)	C16 - C17	1.394 (9)
C1 - C6	1.547 (8)	C16 - C21	1.397 (8)
C1 - S30	1.803 (6)	C17 - C18	1.35 (1)
C2 - C3	1.543 (8)	C18 - C19	1.38 (1)
C2 - S23	1.808 (7)	C19 - C20	1.40 (1)
C3 - C4	1.512 (8)	C20 - C21	1.38 (1)
C3 - S22	1.813 (7)	C21 - S22	1.777 (6)
C4 - C5	1.534 (8)	S23 - C24	1.769 (6)
C4 - S15	1.812 (5)	C24 - C25	1.38 (1)
C5 - C6	1.531 (8)	C24 - C29	1.378 (9)
C5 - S14	1.837 (6)	C25 - C26	1.38 (1)
C6 - S7	1.821 (6)	C26 - C27	1.38 (1)
S7 - C8	1.774 (6)	C27 - C28	1.37 (1)
C8 - C9	1.419 (9)	C28 - C29	1.382 (9)
C8 - C13	1.366 (9)	C29 - S30	1.778 (8)
C9 - C10	1.39 (1)	C31 - C32	1.35 (1)
C10 - C11	1.37 (1)	C31 - C36	1.34 (1)
C11 - C12	1.39 (1)	C32 - C33	1.35 (2)
C12 - C13	1.397 (9)	C33 - C34	1.42 (2)
C13 - S14	1.767 (6)	C34 - C35	1.40 (2)
S15 - C16	1.730 (7)	C35 - C36	1.32 (1)

Tab. 2. Bindungswinkel (°) von 44 · C₆D₆

C2 - C1 - C6	116.4 (5)	C8 - C9 - C10	117.5 (7)
C2 - C1 - S30	112.4 (4)	C9 - C10 - C11	120.7 (7)
C6 - C1 - S30	114.3 (4)	C10 - C11 - C12	121.2 (7)
C1 - C2 - C3	109.9 (5)	C11 - C12 - C13	119.2 (7)
C1 - C2 - S23	114.5 (4)	C8 - C13 - C12	119.4 (6)
C3 - C2 - S23	106.6 (4)	C8 - C13 - S14	123.3 (5)
C2 - C3 - C4	112.0 (5)	C12 - C13 - S14	117.0 (5)
C2 - C3 - S22	108.9 (4)	C5 - S14 - C13	104.7 (3)
C4 - C3 - S22	114.4 (4)	C4 - S15 - C16	99.3 (3)
C3 - C4 - C5	111.7 (5)	S15 - C16 - C17	119.5 (5)
C3 - C4 - S15	110.3 (4)	S15 - C16 - C21	122.7 (5)
C5 - C4 - S15	113.6 (4)	C17 - C16 - C21	117.8 (6)
C4 - C5 - C6	113.1 (5)	C16 - C17 - C18	122.1 (7)
C4 - C5 - S14	108.4 (4)	C17 - C18 - C19	120.4 (7)
C6 - C5 - S14	112.8 (4)	C18 - C19 - C20	118.9 (7)
C1 - C6 - C5	108.6 (4)	C19 - C20 - C21	120.3 (7)
C1 - C6 - S7	115.5 (4)	C16 - C21 - C20	120.3 (6)
C5 - C6 - S7	112.6 (4)	C16 - C21 - S22	123.9 (5)
C6 - S7 - C8	94.2 (3)	C20 - C21 - S22	115.7 (5)
S7 - C8 - C9	118.3 (5)	C3 - S22 - C21	107.0 (3)
S7 - C8 - C13	119.9 (5)	C2 - S23 - C24	105.8 (3)
C9 - C8 - C13	121.7 (6)	S23 - C24 - C25	113.8 (5)
S23 - C24 - C29	126.5 (5)	C28 - C29 - S30	114.6 (5)
C25 - C24 - C29	119.7 (6)	C1 - S30 - C29	104.4 (3)
C24 - C25 - C26	120.7 (7)	C32 - C31 - C36	122.6 (8)
C25 - C26 - C27	119.2 (8)	C31 - C32 - C33	119.5 (9)
C26 - C27 - C28	120.2 (8)	C32 - C33 - C34	118.8 (9)
C27 - C28 - C29	120.6 (7)	C33 - C34 - C35	118.3 (9)
C24 - C29 - C28	119.4 (7)	C34 - C35 - C36	120 (1)
C24 - C29 - S30	125.9 (6)	C31 - C36 - C35	121 (1)

heterocyclononane **47** von Interesse. So sind mit dem *cis*-Trioxid **2** und dem *cis*-Trisimin **3** neben zahlreichen Komplexen mit MO₆-/MN₆-Octaeder (z. B. **23**) wegen ihrer speziellen geometrischen und elektronischen Eigenschaften auch Komplexe mit außergewöhnlichen Koordinationszahlen möglich: u. a. CaO₁₀ („Tetracapped“ trigonales Prisma)⁴⁸, SrO₁₂, BaO₁₂⁴⁹, LaN₁₂ (Icosaeder)⁵⁰. In der Komplexierung von **1** (**6**) mit geeigneten Elektrophilen wurden Chancen gesehen, C-Substitutionen gegenüber S-Eliminierungen zu begünstigen.

Schema 12



Für das *cis*-Trisulfid **1**, das „endodontate“-fixierte 1,4,7-Trithiacyclononan **47** (X = Y = Z = S)⁵¹, wurde am Modell (C-S = 1.73 Å; C-C = 1.479 Å, S_{van der Waals} = 1.85 Å) ein Cyclohexan/Episulfid-Interplanarwinkel von 125° berechnet (vgl. 106.9° in **2**⁵²; 113.1°, 112.0°, 103.8° in **3**⁵³). Komplexierungsversuche mit **1** verliefen allerdings enttäuschend: Mit LiClO₄, CsCl, CsClO₄, RbCl, Ba(ClO₄)₂, Pr(ClO₄)₃, YCl₃·H₂O, Y(ClO₄)₃, La(Na₃) AgNO₃ (Methanol), Co(ClO₄)₃, Co(NO₃)₂ (Nitromethan) und TiNO₃ (Aceton) wurden keine Komplexe erhalten. Allein mit Ni(ClO₄)₂ (Nitromethan)⁵⁴ fiel der rotbraun-violette, sehr wahrscheinlich octaedrische 2:1-Komplex **48** (C₁₂H₁₂Cl₂NiO₈S₆, Elementaranalyse, MS) an⁵⁵. Wie **1** ist **48** sehr instabil. Nach kurzzeitigem Schütteln mit D₂O sind im CDCl₃-Extrakt **1** und Benzol nachweisbar. Wie bei **1** ist Zerfall am Tageslicht bzw. unter Einwirkung von Röntgenstrahlung so rasch, daß eine Kristallstrukturanalyse, damit indirekt auch des Liganden **1**, nicht möglich war.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft* und die *BASF AG* unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. — UV: Zeiss DMR 21. — IR: PE 457. — ¹H-, ¹³C-NMR: Varian A 60 D, HA-100 D, Bruker HX 180, WM 250, HX 360, HX 400 (δ = 0, die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar). — MS: MAT 312 Finnigan-MAT.

Umsetzung von **2** mit Thiobenzylalkohol

DL-(1α,2α,4α,5β,6α,7α)-6-(Benzylthio)-3,8-dioxatricyclo-[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol (**11a**): Zur entgasten Lösung von 504 mg (4.0 mmol) **2** und 496 mg (4.0 mmol) Thiobenzylalkohol in 50 ml wasserfreiem Methanol gibt man ca. 50 mg Natriummethanolat und rührt bei Raumtemp. bis zum Totalumsatz (6 h, DC, Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 4:1; neben einem Hauptprodukt und restlichem **2** mehrere Nebenprodukte, lt. DC u. a. **12a**, **14a** und **15a**). Man gießt die Lösung auf 150 ml Eiswasser, extrahiert mit 100 ml CH₂Cl₂,

trocknet die organische Phase (Na₂SO₄) und engt i. Vak. ein. Nach Kristallisation aus CCl₄ 740–780 mg (74–78%) farblose Kristalle, Schmp. 80°C. – IR (KBr): 3490 cm⁻¹, 3010, 2950, 2920, 1490, 1450, 1415, 1265, 1050, 1030, 870, 710. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.3 (m, 5H), 4.07 (dt, 5-H), 3.84 (s, CH₂), 3.46 (m, 2-,4-H), 3.28 (m, 6-H), 3.20 (m, 7-H)*, 3.16 (m, 1-H)*, 2.90 (d, OH); J_{4,5} = J_{5,6} = 5, J_{6,7} = J_{7,1} = 3, J_{5,OH} = 10 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.4 (C₁), 128.9 (C_o, C_m), 127.7 (C_p), 66.2 (C-5), 52.9 (C-4), 48.4, 48.3, 48.2 (C-1,-2,-7), 43.7 (C-6), 36.5 (CH₂).

C₁₃H₁₄O₃S (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 S 12.79
Gef. C 62.27 H 5.62 S 12.52

(1α,2β,3α,4α,5β,6α)-3,4-Bis(benzylthio)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,5-diol (**12a**): Farblose Kristalle, Schmp. 142°C. – 504 mg (4.0 mmol) **2** werden wie oben mit 994 mg (8.0 mmol) Thiobenzylalkohol in 50 ml Methanol, jetzt bei 60°C, umgesetzt. Nach Totalumsatz (2 h) und Aufarbeitung wird das komplexe (DC) ölige Rohprodukt an Kieselgel (Benzol/Ethylacetat 4:1) getrennt. Neben ca. 10–14% **11a** werden 30–35% **12a**, 5–10% **13a**, 7–10% **14a** und 4–7% **15a** isoliert. – IR (KBr): 3510 cm⁻¹, 3010, 2920, 2860, 1490, 1450, 1260, 1245, 1230, 1040, 900, 700. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.3 (m, 10H), 3.96 (m, 2-,5-H), 3.70 (d, 2CH₂) 3.54 (m, 1-,6-H), 2.79 (m, 3-,4-H), 2.52 (d, OH); [J_{1,6} + J_{1,5}] = 3, [J_{2,3} + J_{3,5}] = 5, J_{3,5,OH} = 7 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.5 (C₁), 129.0 (C_o), 128.7 (C_m), 127.5 (C_p), 68.3 (C-2,-5), 56.7 (C-1,-6), 49.6 (C-3,-4), 37.3 (CH₂).

C₂₀H₂₂O₃S₂ (374.4) Ber. C 64.16 H 5.92 S 17.10
12a: Gef. C 63.97 H 5.82 S 17.12
14a: Gef. C 64.04 H 5.86 S 17.21

(1α,2α,3β,4β,5α,6α)-2,5-Bis(benzylthio)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diol (**13a**): Das ölige Produkt wurde nur NMR-spektroskopisch untersucht. – ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.35 (m, 10H), 3.87 (s, 2 CH₂), 3.8 (m, 3-,4-H) 3.2 (m, 1-,2-,5-,6-H), 2.67 (d, 20 H); J_{3,4,OH} = 8.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.3 (C₁), 129.0 (C_o), 128.9 (C_m), 127.6 (C_p), 70.7 (C-3,-4), 56.6 (C-1,-6), 43.9 (C-2,-5), 36.6 (CH₂).

DL-(1α,2β,3α,4β,5α,6α)-3,5-Bis(benzylthio)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,4-diol (**14a**): Farblose Kristalle, Schmp. 107–108°C. – IR (KBr): 3500–3200 cm⁻¹, 3020, 2920, 1490, 1450, 1260, 1055, 710, 695. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.3 (m, 10 H), 3.94 (d, CH₂), 3.84 (d, CH₂), 3.80 (ddd, 2-H), 3.36 (dd, 1-H), 3.28 (ddd, 4-H), 3.20 (d, 6-H), 2.97 (d, 5-H), 2.91 (d, 4-OH), 2.68 (t, 3-H), 2.61 (d, 2-OH); J_{1,2} = 1.5, J_{2,3} = 10, J_{2,OH} = 4, J_{3,4} = 10, J_{4,OH} = 2, J_{4,5} = 9, J_{5,6} = 0, J_{6,1} = Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 72.5 (C-4), 69.2 (C-2), 55.8 (C-6), 55.5 (C-1), 53.2 (C-3), 47.2 (C-5), 36.3 (CH₂), 36.0 (CH₂).

DL-(1α,2α,3β,4α,5β,6β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol (**15a**): Zur entgasten Lösung von 50 mg Natrium in 6 ml wasserfreiem Methanol gibt man unter N₂ 1.26 g (10.0 mmol) **2** und 6.10 g (49.1 mmol) Thiobenzylalkohol und rührt 16 h bei 60°C. Chromatographisch (PSC, Kieselgel, PE 60/70°C: Ethylacetat 2:1) werden neben restlichem Thioalkohol zwei Fraktionen isoliert: (R_f = 0.11–0.24) 4.79 g (96%) **15a** und (R_f = 0.38–0.42) 160 mg (3%) **16a**.

15a: Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 111°C. – IR (KBr): 3300–3500 cm⁻¹, 3057, 3022, 2900, 1597, 1492, 1451, 1380, 1262, 1100, 1067, 1011, 761, 709, 699, 619, 473. – ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.22 (m, 15H), 3.87 (s, 3CH₂), 3.85 (dd, 1-H), 3.83 (s, CH₂), 3.79 (d, CH₂), 3.71 (dd, 2-H), 3.58 (dd, 4-H), 3.26 (dd, 5-H), 3.00 (dd, 6-H), 2.98 (OH), 2.74 (dd, 3-H), 2.71 (OH), 2.40 (OH); J_{1,2} = 3.0, J_{2,3} = 11.0, J_{3,4} = 10.0, J_{4,5} = 10.5, J_{5,6} = J_{6,1} = 4.0 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 139.2, 138.8, 138.0 (3C₁), 129.5, 129.5, 129.4

(3C_m), 129.2, 129.0, 129.0 (3C_o), 127.8, 127.8, 127.5 (3C_p), 73.1 (C-4), 71.9 (C-1), 68.1 (C-2), 54.2 (C-3), 50.8 (C-5), 50.0 (C-6), 38.7 (CH₂), 38.1 (CH₂), 35.0 (CH₂).

C₂₇H₃₀O₃S₃ (498.7) Ber. C 65.03 H 6.06 S 19.29

15a: Gef. C 65.10 H 6.44 S 19.17

16a: Gef. C 65.00 H 6.05 S 18.96

DL-(1α,2α,3β,4α,5β,6β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol-triacetat (**15b**): Das Gemisch von 300 mg (0.60 mmol) **15a**, 2 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin beläßt man 48 h bei 20°C, dann 2 h bei 90°C. Nach Einengen i. Vak. extrahiert man den Rückstand nach Wasserzusatz mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen wird der Rückstand durch PSC (CCl₄/CH₂Cl₂ 5:1) gereinigt. 320 mg (98%) farblose Kristalle, Schmp. 92.0°C. – UV (CH₃OH): λ_{max}(ε) = 266 (3000), 260 nm (3500). – IR (KBr): 1740 cm⁻¹, 1596, 1489, 1450, 1370, 1220, 1060, 1040, 930, 760, 700. – ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 7.5–7.1 (m, 15H), 5.60 (m, 2-H), 5.14 (dd, 4-H), 5.14 (dd, 1-H), 3.1–2.7 (m, 3-,6-H), 3.60 (dd, 6-SCH₂), 3.79 (s, 3-SCH₂)*, 3.86 (s, 5-SCH₂)*, 2.15 (s, CH₃), 2.02 (s, CH₃), 1.84 (s, CH₃); J_{1,2} = 3, J_{2,3} = 12, J_{3,4} = J_{4,5} = 11, J_{6,1} = 3 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.4 (C=O), 169.2 (C=O), 137.8, 137.1, 136.7 (C₁), 129.4, 129.2, 128.5, 127.5, 127.2, (C_o, C_m, C_p), 71.5 (C-1), 71.3 (C-4), 68.0 (C-2), 49.1 (C-3), 47.2 (C-5), 46.5 (C-6), 37.2 (CH₂), 37.0 (CH₂), 33.7 (CH₂), 20.9 (CH₃), 20.7 (CH₃).

C₃₃H₃₆O₆S₃ (624.8) Ber. C 63.43 H 5.81

15b: Gef. C 63.51 H 5.97

16b: Gef. C 63.26 H 5.72

(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-2,4,6-Tris(benzylthio)-1,3,5-cyclohexantriol (**16a**): Farblose Kristalle, Schmp. (Et₂O/Pentan/CCl₄ 1:1:4) 81°C. – IR (KBr): 3700–3200 cm⁻¹, 3090, 3065, 3030, 2920, 2865, 1600, 1583, 1495, 1453, 1292, 1084, 992, 710, 698. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.2–7.5 (m, 15H), 3.93 (s, 3CH₂), 3.29 (t, 1-,3-,5-H), 3.06 (br. s. 20 H), 2.46 (t, 2-,4-,6-H); J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6} = 10.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.0 (C₁), 129.2, 128.8 (C_o, C_m), 127.5 (C_p), 71.0 (C-1,-3,-5), 57.6 (C-2,-4,-6), 36.1 (3CH₂).

(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-2,4,6-Tris(benzylthio)-1,3,5-cyclohexantriol-triacetat (**16b**): 125 mg **16a** (0.25 mmol) werden mit 1 ml Pyridin/1 ml Acetanhydrid 21 d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Einengen i. Vak. und Filtrieren (Kieselgel, CH₂Cl₂/Aceton 1:10) wird aus Ethanol kristallisiert: 139 mg (89%) farblose Kristalle, Schmp. 168.5°C. – IR (KBr): 3085 cm⁻¹, 3065, 3030, 2940, 1748, 1603, 1585, 1496, 1455, 1373, 1228, 1076, 1032, 704, 599. – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 7.27 (15H), 5.10 (t, 1-,3-,5-H), 3.78 (br. s. 3CH₂), 2.58 (t, 2-,4-,6-H), 2.12 (s, 3CH₃); J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = J_{5,6} = 11.0 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.8 (C=O), 136.9 (C₁), 129.6, 128.7 (C_o, C_m), 127.4 (C_p), 68.7 (C-1,-3,-5), 53.5 (C-2,-4,-6), 34.4 (3CH₂), 20.8 (3CH₃).

Umsetzung von **2** mit Thioharnstoff/H₂SO₄

(1α,2β,3α,4α,5β,6α)-2,5-Dihydroxy-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diyldis(S-thiouroniumhydrogensulfat) (**12d**): Der Lösung von 1.0 g (8.0 mmol) **2** und 1.22 g (16.0 mmol) Thioharnstoff in 50 ml Wasser setzt man 785 mg (8.0 mmol) konz. Schwefelsäure zu, verdünnt mit 10 ml Wasser und beläßt die Reaktionsmischung 10 d bei Raumtemp. Die Lösung wird i. Vak. bei 20°C auf 5–10 ml eingeeengt, wobei ein Teil des Salzes ausfällt. Durch Zugabe von 80 ml Ethanol wird die Fällung vervollständigt: Der flockige Niederschlag (ca. 2.5 g, 83%) ist ein ca. 10:1-Gemisch von **12d** und **15d**. Zur Entfernung von restlichem **2** und von **15d** wird aus Wasser/Ethanol umgefällt, je zweimal mit Ethanol und Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. **12d** ist eine farblose, hygroskopische, unter Feuchtigkeitsausschluß kristalline und längere Zeit halt-

bare Substanz, die keinen definierten Schmelzpunkt besitzt, sondern sich ab ca. 150–160°C zersetzt. — IR (KBr): 3500–3000 cm⁻¹, 2960, 1670, 1480, 1300, 1260, 1120, 920. — ¹H-NMR (D₂O, 360 MHz): δ = 4.80 (m, 2-,5-H), 4.45 (m, 3-,4-H), 4.10 (m, 1-,6-H). — ¹³C-NMR (D₂O): δ = 169.4 [C(NH₂)₂], 68.5 (C-2,-5), 56.6 (C-1,-6), 50.8 (C-3,-4).

C₈H₁₆O₇N₄S₃ (376.3) Ber. C 25.53 H 4.25
Gef. C 25.55 H 4.46

DL-(1α,2α,3β,4α,5β,6β)-3,5,6-Trihydroxy-1,2,4-cyclohexantriyl-tris(S-thiouroniumhydrogensulfat) (15d): Zur auf 0°C gekühlten Lösung von 10.3 g (136.0 mmol) Thioharnstoff und 12.0 g (117.0 mmol) konz. H₂SO₄ in 200 ml Wasser gibt man 5.34 g (40.0 mmol) **2** und beläßt die homogene Lösung 10 d bei 25°C. Nach Einengen auf ca. 50 ml setzt man 100 ml Ethanol zu und beläßt 12 h bei 25°C. Das als farbloses Pulver ausgefallene **15d** wird mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. 23.0 g (84%), Schmp. 160–164°C (Zers.). — UV (H₂O): λ_{max} (ε) = 230 nm (9530). — IR (KBr): 3500–3000 cm⁻¹, 1700, 1425, 1115. — ¹H-NMR (D₂O, 100 MHz): δ = 3.2–4.5 (kompl.). — ¹³C-NMR (D₂O/Dioxan): δ = 171.9, 170.5, 168.6 [C(NH₂)₂], 72.6, 72.4, 68.7 (C-3,-5,-6), 55.9 (C-1), 51.9 (C-2)*, 51.1 (C-4)*.

(1α,2α,4α,5α,7α,8α)-3,6,9-Trithiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (1): Zur Lösung von 8.0 g **15d** in 300 ml Wasser gibt man unter Rühren portionsweise Na₂CO₃, bis pH 8 erreicht ist (ca. 1.5 g). Nach 20 min gibt man weitere 1.0 g Na₂CO₃ sowie 200 ml CHCl₃ zu und rührt nochmals 3 h bei 20°C. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Phase 5mal mit je 20 ml CHCl₃. Die vereinigten CHCl₃-Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Man engt bei 0°C auf ca. 30 ml ein, gibt 50 ml vorgekühltes CCl₄ zu und engt wieder ein. Nach dreimaliger Wiederholung des Einengens werden die ausgefallenen Kristalle rasch abgesaugt und mit wenig gekühltem CCl₄ gewaschen. Laut sofortiger ¹H-NMR-Messung ist das so isolierte **1** rein. Es wird rasch in CHCl₃ gelöst und bei -70°C aufbewahrt. Zur Analyse filtriert man diese Lösung über 20 g Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe II) und eluiert mit THF. Das Filtrat wird bei 0°C eingeeengt und auf -20°C abgekühlt. Nach 24 h bei dieser Temperatur saugt man die abgeschiedenen farblosen Kristalle ab. **1** ist schwerlöslich in THF, Methanol, Ethanol, Aceton, CS₂, CH₂Cl₂ und Benzol, kaum löslich in CCl₄, unlöslich in Wasser. Ausb. 1.0 g (42%, bezogen auf **2**); Schmp.: **1** wird beim Erwärmen allmählich gelb (60°C) und zersetzt sich rasch oberhalb 100°C. — UV (THF): λ_{max} (ε) = 270 (120), 220 nm (1660). — IR (KBr): 2996 cm⁻¹, 2990, 1472, 1340, 1148, 1057, 1050, 918, 890, 794, 757, 746, 680, 670, 664. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.72 (s); (C₆H₆): δ = 3.10 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.7. — MS (70°C): u. a. *m/z* (%) = 174 (7, M⁺), 118 (22), 117 (24), 110 (18, M⁺ - 2S), 78 (100, M⁺ - 3S), 77 (60), 64 (59, S₂). — MS (125°C): u. a. *m/z* (%) = 256 (12, S₈), 192 (9, S₆), 160 (15, S₅), 128 (15, S₄), 110 (24, M⁺ - 2S), 78 (100, M⁺ - 3S), 64 (53, S₂).

C₆H₆S₃ (174.3) Ber. C 41.34 H 3.48
Gef. C 41.40 H 3.49

(1α,2β,4β,5β,7β,8α)-3,6-Dioxa-9-thiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (19): Man beläßt die Lösung von 1.00 g (8.0 mmol) **2** und 1.56 g (16.0 mmol) Kaliumthiocyanat in 100 ml wasserfreiem Methanol (pH ca. 11) bei Raumtemp. und verfolgt die Bildung von **19** dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 4:1). Nach ca. 6 d beginnt verstärkt die Bildung von Nebenprodukten, während **2** noch nicht völlig verbraucht ist. Nach Einengen i. Vak. (*T* < 40°C) erhält man ca. 2.6 g einer leicht bräunlichen, stark hygroskopischen Festsubstanz. Diese wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, wobei der Extrakt zunächst **19** neben **2**, später nur noch **2** enthält. Insgesamt werden 0.91 g Gemisch isoliert. Der in

Chloroform unlösliche Anteil besteht in der Hauptsache aus restlichem KSCN, KOCN und polymerem Material. Zur Abtrennung von **2** wird das Gemisch in 10 ml wasserfreiem Aceton gelöst und **2** mit Lithiumperchlorat als Komplex **23** ausgefällt. Aus der Aceton-Mutterlauge gewinnt man praktisch reines **19**. Aus Benzol 320 mg (28%) in farblosen Nadeln; Schmp. 140–141°C. — IR (KBr): 3000 cm⁻¹, 1430, 1365, 1270, 940, 820, 750, 650, 630. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 (br.); (CDCl₃/Eu(DPM)₃): 4.82 (m, 2-,7-H), 4.64 (m, 4-,5-H), 4.02 (br. s, 1-,8-H); (C₆D₆): 2.85 (AA', 2-,7-H), 2.85 (br. s, 1-,8-H), 2.65 (BB' 4-,5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 48.4 (C-2,-7)*, 47.3 (C-4,-5)*, 32.6 (C-1,-8). — MS: u. a. *m/z* (%) = 142 (68, M⁺), 113 (- CHO), 97 (- CHS), 85 (- CHO, - CO), 68 (- CHO, - CHS), 45 (100, CHS).

C₆H₆O₂S (142.1) Ber. C 50.71 H 4.26 S 22.52
Gef. C 50.85 H 4.28 S 22.66

(1α,2β,4β,5α,7α,8α)-3-Oxa-6,9-dithiatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (21): In die Lösung von 2.26 g (6.0 mmol) **12d** in 100 ml Wasser rührt man Natriumcarbonat bis zum Erreichen von pH 8. Nach rascher Trübung der Reaktionsmischung setzt sich innerhalb weniger min ein gelblicher, flockiger Niederschlag ab. Nach 15 min versetzt man mit ca. 100 ml Chloroform und rührt noch 2 h. Falls der pH-Wert unter pH 6–7 absinkt, bringt man erneut mit Na₂CO₃ auf pH 8. Dann wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase wiederholt mit Chloroform extrahiert und von Polymeren abfiltriert. Nach Einengen i. Vak. verbleibt ein hellgelber, ölig Rückstand (530 mg, 56%). Aus wenig Tetrahydrofuran kristallisiert **21** bei -20°C in farblosen Nadeln, die bei 60°C/0.01 Torr sublimieren; Schmp. 119°C (Zers.). Beim Aufbewahren zersetzt sich **21** selbst bei -20°C langsam, ebenso in konzentrierten Lösungen (z. B. Benzol) bei Raumtemp. In ca. 10⁻² M Lösungen bleibt **21** auch bei 100°C über min unverändert. — IR (KBr): 3030 cm⁻¹, 3010, 3000, 1500, 1430, 1340, 1250, 1175, 1165, 1075, 965, 790, 680. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (2-,4-H), 3.55 (AA', 1-,5-H), 3.35 (BB', 7-,8-H); [CDCl₃/Eu(fod)₃]: 8.28 (br. s, 2-,4-H), 5.70 (AA', 1-,5-H), 4.98 (BB', 7-,8-H); (C₆D₆): 3.05 (AA', 1-,5-H), 2.75 (BB', 7-,8-H), 2.77 (br. s, 2-,4-H); *J*_{7,8} = 6 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53.1 (C-2,-4), 33.2 (C-1,-5)*, 30.6 (C-7,-8)*. — MS (70 eV): u. a. *m/z* (%) = 158 (42, M⁺), 129 (- CHO), 94 (100, - S₂), 78 (- S₂, - O), 66 (- S₂, - CO), 45 (CHS); metastabile Peaks bei 56.2 (158 → 94) und 46.5 (94 → 66).

C₆H₆OS₂ (158.1) Ber. C 45.58 H 3.83 S 40.48
Gef. C 45.55 H 3.89 S 40.63

Umsetzung von 7 mit Thiobenzylalkohol: Zur entgasten Lösung von 252 mg (2.0 mmol) **7** und 1.24 g (10.0 mmol) Thiobenzylalkohol in 2 ml Methanol gibt man ca. 30 mg Natriummethanolat und erhitzt 10 h auf 60°C. Durch PSC (Kieselgel Merck PF₂₅₄; PE 60/70°C/Ethylacetat 2:3) isoliert man neben überschüssigem Thiol drei Fraktionen: (*R*_f = 0.15–0.45) 525 mg (53%) **24a**, (*R*_f = 0.46) 164 mg (16%) ca. 1:1-Gemisch aus **26a** und **27a**, (*R*_f = 0.47–0.60) 246 mg (25%) **25a**. Aus dem 1:1-Gemisch kann **27a** durch Kristallisation aus CCl₄ rein erhalten werden.

DL-(1α,2β,3α,4α,5β,6β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol (24a): Farblose Kristalle, Schmp. (EtOH) 116–117°C. — IR (KBr): 3700–3100 cm⁻¹, 3080, 3065, 3025, 2965, 2915, 2850, 1600, 1583, 1493, 1453, 1257, 1112, 1069, 1027, 815, 764, 736, 712, 700, 694. — ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.2–7.5 (m, 15H), 3.84 (s, CH₂), 3.74, 3.71 (AB, CH₂, *J* = 13 Hz), 3.69 (s, CH₂), 3.48–3.56 (m, 1-,2-H), 3.46 (br. t, 4-H) 3.25 (dd, 6-H), 3.13 (dd, 3-H), 3.07 (br. s, OH), 2.94 (t, 5-H), 2.88 (br. s, OH), 2.58 (br. s, OH); *J*_{1,6} = *J*_{2,3} = 10.5, *J*_{3,4} = 2.5, *J*_{4,5} ≈ 4, *J*_{5,6} = 4.5 Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.5, 137.9, 137.6 (3C_s), 128.9, 128.5, 128.4, 127.1, 126.8 (C_o, C_m,

C_p), 76.1, 73.1, 72.1 (C-1,-2,-4), 52.1, 51.4, 49.0 (C-3,-5,-6), 38.4, 38.0, 36.2 (3CH₂).

$C_{27}H_{30}O_3S_3$ (498.7) Ber. C 65.03 H 6.06 S 19.29

24a: Gef. C 64.83 H 5.92 S 19.48

25a: Gef. C 65.14 H 6.02 S 19.11

27a: Gef. C 65.46 H 5.79 S 19.27

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol-triacetat (**24b**): Aus **24a** mit Pyridin/Ac₂O, 21 d, 20°C; farblose Kristalle (90%), Schmp. (EtOH) 118–119°C. – IR (KBr): 3095 cm⁻¹, 3085, 3060, 3030, 2975, 2945, 2920, 1750, 1737, 1600, 1583, 1493, 1453, 1374, 1230, 1220, 1200, 1110, 1061, 1036, 1019, 918, 842, 770, 700. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.0–7.4 (m, 15H), 5.02 (m, 1,-2-H), 4.87 (t, 4-H), 3.67, 3.65 (AB, CH₂, J = 14 Hz), 3.68, 3.63 (AB, CH₂, J = 13.5 Hz), 3.56, 3.45 (AB, CH₂, J = 14.0 Hz), 3.32 (m, 3-H), 2.91 (m, 6-H), 2.77 (dd, 5-H), 2.01, 1.82 (3s, 3CH₃); $J_{1,6} \approx 11$, $J_{2,3} = 11$, $J_{3,4} = 3$, $J_{4,5} = 3$, $J_{5,6} = 4.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.1, 169.6, 169.3 (3CO), 137.6, 137.2 (C_s), 129.4, 129.05, 128.98, 128.7, 128.51, 128.48 (C_o, C_m), 127.4, 127.3, 127.1 (C_p), 74.5, 74.3, 73.2 (C-1,-2,-4), 49.2 (C-3), 45.5, 44.7 (C-5,-6), 37.4, 37.1, 36.9 (3CH₂), 20.8, 20.7 (3CH₃).

$C_{33}H_{36}O_6S_3$ (624.8) Ber. C 63.43 H 5.81 S 15.39

24b: Gef. C 63.75 H 5.68 S 15.23

25b: Gef. C 63.33 H 5.70 S 15.23

27b: Gef. C 63.09 H 5.55 S 15.33

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-2,4,6-Tris(benzylthio)-1,3,5-cyclohexantriol (**25a**): Farblose Kristalle, Schmp. (CCl₄) 95–96°C. – IR (KBr): 3700–3100 cm⁻¹, 3080, 3055, 3020, 2915, 1600, 1583, 1493, 1451, 1290, 1242, 1093, 1068, 1044, 700. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.4–7.8 (m, 15H), 4.03 (m, 5-H), 3.89 (br. s, CH₂), 3.79, 3.77 (AB, CH₂, J = 13.5 Hz), 3.82, 3.76 (AB, CH₂, J = 13.5 Hz), 3.72 (m, 1-H), 3.50 (dt, 3-H), 3.38 (t, 6-H), 3.01 (dd, 2-H), 2.79 (br. t, 4-H), 2.79 (br. s, 1-OH)*, 2.58 (br. d, 5-OH), 2.50 (br. d, 3-OH, J = 2.5 Hz)*; $J_{1,2} = 2.5$, $J_{1,6} = 4.0$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{3,4} = 10.5$, $J_{4,5} = 11.0$, $J_{5,6} = 4.0$, $J_{5,OH} = 5.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.1, 137.8 (C_s), 129.0, 128.8, 128.7 (C_o, C_m), 127.4 (C_p), 71.5, 70.2, 67.5 (C-1,-3,-5), 56.7, 52.9, 52.2 (C-2,-4,-6), 38.0, 36.3, 35.7 (3CH₂).

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-2,4,6-Tris(benzylthio)-1,3,5-cyclohexantriol-triacetat (**25b**): Aus **25a** mit Pyridin/Ac₂O, 21 d, 20°C; farblose Kristalle (90%), Schmp. (EtOH) 113°C. – IR (KBr): 3085 cm⁻¹, 3060, 3030, 2925, 1744, 1600, 1583, 1494, 1453, 1372, 1232, 1070, 1035, 701. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.2–7.4 (m, 15H), 5.15 (m, 1-H), 5.12 (dd, 5-H), 5.10 (br. t, 3-H), 3.73, 3.69 (AB, CH₂, J = 12 Hz), 3.67, 3.65 (AB, CH₂, J = 14 Hz), 3.64, 3.62 (AB, CH₂, J = 13.5 Hz), 3.28 (t, 6-H), 3.18 (dd, 2-H), 2.80 (t, 4-H), 2.12, 2.03, 1.93 (3s, 3CH₃); $J_{1,2} = 2.5$, $J_{1,6} \approx 4$, $J_{2,3} = 11$, $J_{3,4} = 12$, $J_{4,5} = 11$, $J_{5,6} \approx 4$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.8, 169.7, 169.4 (3 C=O), 137.6, 137.5, 137.4 (C_s), 129.2, 129.1, 129.0, 128.7, 128.6, 128.5 (C_o, C_m), 127.5, 127.3, 127.1 (C_p), 73.8, 70.4, 69.9 (C-1,-3,-5), 49.9, 47.8, 47.1 (C-2,-4,-6), 37.1, 36.9, 35.4 (3CH₂), 20.9, 20.8, 20.7 (3CH₃).

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β ,5 α ,6 β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol (**26a**): Die Verbindung wurde nur im Gemisch mit **27a** ¹H-NMR-spektrometrisch charakterisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.1–7.5 (m, 15H), 4.01 (m, 2-H und 4-H)***, 3.75–3.97 (m, 3CH₂), 3.55 (br. d, 1-H)***, 3.35 (t, 3-H), 2.94 (t, 6-H)*, 2.94 (br. s, OH), 2.86 (br. d, OH, $J \approx 4$ Hz), 2.80 (br. t, 5-H)*, 2.60 (br. s, OH); $J_{1,6} \approx 10.5$, $J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx 4.0$, $J_{4,5} \approx J_{5,6} \approx 10.5$ Hz.

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol (**27a**): Farblose Kristalle, Schmp. (CCl₄) 124–125°C. – IR (KBr): 3700–3150 cm⁻¹, 3085, 3055, 3025, 2920, 1600, 1493, 1452, 1080, 1068, 702. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.1–7.5 (m, 15H), 3.91 (br. s, CH₂), 3.97, 3.85 (AB, CH₂, J = 12.5), 3.91, 3.80

(AB, CH₂, J = 12.5 Hz), 3.27 (br. t, 4-H), 3.23 (m, 1,-2-H), 3.16, 3.03, 2.85 (br. s, 3 OH), 2.49 (br. t, 3-H), 2.3–2.5 (m, 5,-6-H); $J_{1,2} \approx J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx J_{4,5} \approx J_{5,6} \approx J_{6,1} = 9.5$ –12.5 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.8, 137.7 (C_s), 129.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.7, 127.4, 127.4 (C_o, C_m, C_p), 76.2, 74.2, 73.2 (C-1,-2,-4), 54.6, 54.0, 51.2 (C-3,-5,-6), 36.5, 36.2, 37.8 (3CH₂).

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-3,5,6-Tris(benzylthio)-1,2,4-cyclohexantriol-triacetat (**27b**): Vgl. **24b**: Farblose Kristalle, Schmp. (EtOH) 167°C. – IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 3025, 2920, 1743, 1600, 1494, 1453, 1372, 1231, 1055, 1043, 1028, 923, 708, 696, 600. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): 7.2–7.4 (m, 15H), 4.9–5.0 (m, 1,-2,-4-H), 3.88, 3.86 (AB, CH₂, J = 12.5 Hz), 3.86 (s, CH₂), 3.77, 3.74 (AB, CH₂, J = 11.5 Hz), 2.5–2.7 (m, 3,-5,-6-H), 2.06, 2.04, 2.00 (3s, 3CH₃).

Umsetzung von 7 mit Thioharnstoff/H₂SO₄

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-3,5,6-Trihydroxy-1,2,4-cyclohexantriol-tris-(S-thiouroniumhydrogensulfat) (**24c**): In der auf 0°C gekühlten Lösung von 1.90 g (25.0 mmol) Thioharnstoff und 2.20 g (21.0 mmol) konz. H₂SO₄ in 40 ml Wasser löst man 1.0 g (7.35 mmol) **7** und beläßt dann 10 d bei 20°C. Nach Einengen auf ca. 10 ml gibt man 80 ml Methanol zu und hält die Lösung 12 h bei 20°C. Das danach ausgefallene Pulver wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Es besteht laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum im wesentlichen aus **24c/25c** (ca. 9:1), von denen nur das Hauptprodukt (**24c**) durch Umfällen aus Wasser/Methanol rein isoliert und charakterisiert wurde. 5.1 g (94%), Schmp. 165°C. – IR (KBr): 3600–2800 cm⁻¹, 1700, 1440, 1110, 1050, 613. – ¹H-NMR (D₂O, 180 MHz): δ = 4.55 (t, 2-H), 4.40 (dd, 1,-4-H), 4.0–3.5 (m, 3,-5,-6-H); $J_{1,2} = 2.0$, $J_{1,6} = 8.0$ Hz. – ¹³C-NMR (D₂O/Dioxan): δ = 74.7, 74.5, 73.1 (C-3,-5,-6), 53.0, 52.6, 50.5 (C-1,-2,-4).

$C_9H_{24}N_6O_{15}S_6$ (648.5) Ber. C 16.66 H 3.73 N 12.95 S 29.66

Gef. C 16.76 H 3.85 N 13.07 S 29.29

Umsetzung von 7 mit Natriumazid: 1.75 g (13.8 mmol) **7**, 4.05 g (63.3 mmol) Natriumazid und 4.64 g (22.8 mmol) MgCl₂·6H₂O werden in 21 ml Methanol bis zum Totalumsatz (2 d) unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. wurde der ölige Rückstand mit 11.9 g (62.4 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid/14 ml wasserfreiem Pyridin verestert (14 d). Nach üblicher Aufarbeitung 8.80 g (89%) eines Gemisches (DC, ¹H-NMR) aus 17–20% **24e**, 70–75% **25e**, 4–5% **27e** und 5–9% mehrerer Komponenten (u. a. **26e**). Durch PSC werden reine Proben der Tristosylate gewonnen.

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-3,5,6-Triazido-1,2,4-cyclohexantriol-tris-(4-methylbenzolsulfonat) (**24e**): Farblose Kristalle, Schmp. (Methanol) 122°C (Zers.). – IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2960, 2930, 2850, 2120, 1595, 1493, 1445, 1380–1370, 1192, 1178, 1095, 1015, 923, 815, 783, 666, 553. – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 7.1–7.9 (12H), 4.81 (5-H), 4.67 (2-H), 4.66 (6-H), 4.20 (3-H), 3.91 (4-H), 3.69 (1-H), 2.45 (3CH₃); $J_{1,2} = 3.0$, $J_{2,3} = 4.5$, $J_{3,4} = 3.75$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{5,6} = 8.5$, $J_{6,1} = 8.5$. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 146.2, 145.6, 145.4 (C_p), 133.3, 133.2, 131.8 (C_s), 130.1, 129.9, 129.7, 128.5 (C_o, C_m), 76.4, 76.2 (C-5,-6), 75.8 (C-2), 61.5 (C-1), 60.6 (C-3), 59.7 (C-4), 21.7 (CH₃).

$C_{27}H_{27}N_9O_9S_3$ (717.8) Ber. C 45.18 H 3.79

24e: Gef. C 44.99 H 3.89

25e: Gef. C 45.27 H 3.98

27e: Gef. C 45.13 H 3.85

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-2,4,6-Triazido-1,3,5-cyclohexantriol-tris-(4-methylbenzolsulfonat) (**25e**): Farblose Kristalle, Schmp. (Methanol) 129°C (Zers.). – IR (KBr): 3060 cm⁻¹, 2960, 2925, 2850, 2120, 1595, 1493, 1448, 1380–1370, 1265, 1192, 1178, 1093, 1018, 970, 815, 783, 670, 555. – ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 7.1–7.9 (12H), 4.70 (1-H), 4.59 (3-H), 4.43 (5-H), 4.32 (2-H), 3.73 (4-H), 3.61 (6-H), 2.50 (CH₃, C-3,-5), 2.40 (CH₃, C-1); $J_{1,2} = 3.5$, $J_{1,6} = 3.5$,

$J_{2,3} = 3.0$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 10.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 146.3$, 145.3 (C_p), 134.0 , 132.1 , 131.8 (C_s), 130.4 , 130.2 , 129.8 (C_m), 128.4 , 128.2 , 127.8 (C_o), 78.0 (C-1), 77.0 (C-3), 76.0 (C-5), 62.0 (C-4), 60.6 (C-2), 58.5 (C-6), 21.8 , 21.6 (CH_3).

DL-(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-3,5,6-Triazido-1,2,4-cyclohexantriol-tris-(4-methylbenzolsulfonat) (27e): Farblose Kristalle, Schmp. (CHCl_3) $211 - 212^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 2930 , 2210 , 2120 , 1598 , 1495 , 1450 , $1385 - 1360$, 1266 , 1193 , 1180 , 1096 , 962 , 832 , 673 , 556 . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 360 MHz): $\delta = 7.1 - 7.9$ (12H), 4.92 (2-H), 4.83 (1-H), 4.72 (4-H), 3.99 (3-H), 3.90 (6-H), 3.81 (5-H), 2.45 (CH_3); $J_{1,2} = 9.0$, $J_{1,6} = 10.0$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 9.5$, $J_{5,6} = 10.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 146.2$, 146.1 (C_p), 135.3 (C_s) 130.9 , 130.6 (C_m), 129.0 , 128.6 (C_o), 79.8 , 78.7 , 78.2 (C-1, -2, -4), 64.7 , 64.4 , 64.0 (C-3, -5, -6), 21.6 (CH_3).

Saure (alkalische) Hydrolyse von 7

a) Die Lösung von 630 mg (5.0 mmol) **7** in 20 ml 2 N H_2SO_4 wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert mit 2 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung, filtriert BaSO_4 ab und engt i. Vak. zur Trockne ein. Der laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse einheitliche Rückstand kristallisiert aus Methanol: 880 mg (98%) **24d**, Schmp. 254°C .

b) Die Lösung von 630 mg (5.0 mmol) **7** in 20 ml 2 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man neutralisiert mit 2 N H_2SO_4 , filtriert BaSO_4 ab und engt i. Vak. zur Trockne ein; 860 mg (96%), farbloses Festprodukt, das laut Papierchromatographie (Phenol/Wasser 4:1) aus 4 Komponenten besteht. Nach Vergleich der literaturbekannten R_f -Werte handelt es sich dabei um **24d** [ca. 70%, *muco*- (ca. 30%), *myo*- (< 1%) und *scyllo*-Inosit (< 1%) (**27d**)].

(1 α ,2 α ,4 α ,5 β ,7 β ,8 α)-3,6,9-Trithiatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan (trans-Trithia-tris- σ -homobenzol, trans-Benzoltrisulfid) (6): In die Lösung von 4.0 g des Rohgemisches von **24c/25c** in 100 ml Wasser rührt man portionsweise Na_2CO_3 bis pH 8 erreicht ist (ca. 1.0 g). Nach 20 min Rühren gibt man weitere 1.0 g Na_2CO_3 sowie 150 ml Chloroform zu und rührt noch 3 h bei 20°C . Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige zweimal mit je 20 ml Chloroform, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Wasser und trocknet (MgSO_4). Man engt bei 0°C auf ca. 15 ml ein und filtriert über eine kurze (10 cm) Al_2O_3 -Säule mit Chloroform. Das Eluat wird bei 0°C auf ca. 20 ml eingengt, dann gibt man vorgekühltes CCl_4 zu und engt wieder ein. Nach dreimaliger Wiederholung des Einengens kühlt man die Lösung auf -30°C ab. Nach 24 h bei dieser Temperatur saugt man die farblosen Kristalle ab. Im kristallinen Zustand tritt schon bei 20°C eine rasche Zersetzung unter Verfärbung nach gelb ein. In Lösung (Chloroform) ist die Verbindung bei -20°C über Tage haltbar. Durchschnittliche Ausbeute 50%. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 3.65$ (m, 5-, 7-H), 3.60 (m, 1-, 2-, 4-, 8-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36.8$ (C-5, -7), 33.4 (C-4, -8), 33.2 (C-1, -2).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_3$ (174.3) Ber. C 41.34 H 3.48
Gef. C 41.19 H 3.65

Umsetzung von 2 und 7 mit Aceton/ SnCl_4 : Die Suspension von 126 mg (1.0 mmol) **2** in 5.0 ml (68.0 mmol) wasserfreiem Aceton wird mit 2 Tropfen SnCl_4 (60 μl , 135 mg, 0.5 mmol) versetzt. Nach ca. 1 h ist die Lösung homogen, nach ca. 2 h beginnt Verfärbung nach hellgelbgrün. Nach 30 h wird die braunrote Lösung i. Vak. eingengt, das kristalline Rohprodukt in Chloroform aufgelöst und die Lösung filtriert (Al_2O_3 basisch, Akt. I). Nach Sublimation ($100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) 267 mg (89%) farblose Kristalle (**29**).

126 mg (1.0 mmol) **7** werden unter gleichen Bedingungen mit Aceton/ SnCl_4 umgesetzt. DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohprodukts weisen neben viel polymerem Material nur **29** aus [nach Filtrieren über Al_2O_3 109 mg (37%)].

Das aus dem *chiro*-Inosit gewonnene Triacetal erweist sich in allen Eigenschaften (u. a. Schmp., $^1\text{H-NMR}$, GC) als identisch mit **29**.

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4:5,6-Tri-O-isopropyliden-chiro-inositol (29): Schmp. 210°C^{33} . — IR (KBr): 2990 cm^{-1} , 2930 , 2915 , 2870 , 1382 , 1377 , 1270 , 1230 , 1213 , 1164 , 1070 , 1050 , 1025 , 850 , 803 . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.40$ (m, 2-, 5-H), 4.36 (m, 1-, 6-H)*, 3.66 (m, 3-, 4-H)*, 1.52 (s, 2 CH_3), 1.45 (s, 2 CH_3), 1.35 (s, 2 CH_3); $[J_{1,2} + J_{2,6}] = [J_{5,6} + J_{1,5}]$ oder $[J_{2,3} + J_{2,4}] = [J_{4,5} + J_{3,5}] = 5.0$, $[J_{3,4} + J_{2,5}]$ oder $[J_{1,6} + J_{2,5}] = 7.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 113.6$ (1C), 110.8 (2C), 79.5 , 78.3 , 76.6 (C-1, -2, -3, -4, -5, -6), 27.3 (2 CH_3), 27.1 (2 CH_3), 24.5 (2 CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (300.4) Ber. C 59.98 H 8.05
Gef. C 60.25 H 8.31

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-5,6-Epoxy-2,3-S-(1,2-phenylen)-2,3-dithio-1,2,3,4-cyclohexantetrol (35a): In die Lösung von 500 mg (4.0 mmol) **2** in 270 ml trockenem CH_3OH rührt man unter N_2 bei $50 - 55^\circ\text{C}$ innerhalb 2 h 600 mg (4.22 mmol) **33** und 3 ml einer 0.33 M $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung in 50 ml CH_3OH und erhitzt bis zum vollständigen Umsatz unter Rückfluß [1 h, DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1; R_f (**2**) = 0.5, R_f (**35a**) = 0.3]. Nach Abkühlung wird mit methanolischer HCl neutralisiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit wenig $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der laut DC einheitliche Rückstand aus CHCl_3 kristallisiert: 965 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 162°C . — IR (KBr): 3350 cm^{-1} , 2940 , 2920 , 2490 , 1458 , 1420 , 1362 , 1348 , 1312 , 1290 , 1272 , 1255 , 1108 , 1055 , 970 , 930 , 908 , 835 , 750 , 729 , 630 , 602 , 572 , 435 , 348 . — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 241 (24000), 268 nm (5250). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 250 MHz): $\delta = 7.11$ (AA', 3', -6'-H), 7.00 (BB', 4', -5'-H), 4.02 (m, 1-, 4-H), 3.68 (m, 2-, 3-H), 3.67 (m, 5-, 6-H); $[J_{1,2} + J_{1,3}] = 4.5$, $[J_{1,6} + J_{1,5}] = 2.5$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2$ (268.4) Ber. C 53.71 H 4.51 S 23.90
Gef. C 53.33 H 4.45 S 23.84

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-5,6-Epoxy-2,3-S-(1,2-phenylen)-2,3-dithio-1,2,3,4-cyclohexantetrol-1,4-bis(methansulfonat) (35b): 130 mg (0.48 mmol) **35a** werden mit 280 mg (1.59 mmol) Methansulfonsäureanhydrid/0.4 ml Triethylamin in CH_2Cl_2 bei Raumtemp. verestert (ca. 5 h). Aus $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1:1) 200 mg (98%) farblose Kristallnadeln, Schmp. 192°C . — IR (KBr): 3036 cm^{-1} , 2965 , 2940 , 1460 , 1360 , 1340 , 1258 , 1182 , 1170 , 1000 , 969 , 960 , 912 , 860 , 755 , 550 , 540 , 525 . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 7.2 - 7.0$ (m, 3', -6'-H), 4.94 (mc, 1-, 4-H), 3.96 (mc, 2-, 3-H), 3.79 (mc, 5-, 6-H), 3.13 (s, CH_3); $[J_{1,2} + J_{1,3}] = 4.5$ $[J_{1,5} + J_{1,6}] = 2.5$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_4$ (424.5) Ber. C 39.61 H 3.80
Gef. C 39.61 H 3.70

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-5,6-Epoxy-2,3-S-(1,2-phenylen)-2,3-dithio-1,2,3,4-cyclohexantetrol-1,4-bis(3-nitrobenzolsulfonat) (35d): 1.25 g (4.65 mmol) **35a**, 4.12 g (18.6 mmol) 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid, 40 ml CH_2Cl_2 , 2 ml Triethylamin, Raumtemp; Totalumsatz nach 6 h. Nach üblicher Aufarbeitung 2.81 g (95%) hellgelber Feststoff, Schmp. 133°C (Aceton). — IR (KBr): 3090 cm^{-1} , 1609 , 1532 , 1460 , 1430 , 1378 , 1355 , 1275 , 1253 , 1192 , 1130 , 1070 , 965 , 950 , 912 , 882 , 860 , 850 , 829 , 812 , 750 , 732 , 670 , 661 , 620 , 598 , 575 . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 250 MHz): $\delta = 8.7 - 8.6$ (m, 4H), 8.42 (ddd, 2H), 8.02 (m, 2H), 6.95 (mc, 3', -6'-H), 6.78 (mc, 4', -5'-H), 5.00 (mc, 1-, 4-H), 3.94 (mc, 2-, 3-H)*, 3.82 (mc, 5-, 6-H)*; $[J_{1,2} + J_{1,3}] = 5.0$ $[J_{1,6} + J_{1,5}] = 2.5$ Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}_4$ (638.7) Ber. C 45.14 H 2.84 N 4.39
Gef. C 45.02 H 2.55 N 4.42

(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-5,6-Epoxy-2,3-S-(1,2-phenylen)-2,3-dithio-1,2,3,4-cyclohexantetrol-1,4-bis[3,5-bis(trifluormethyl)benzolsulfonat] (**35e**): Zur Lösung von 1.00 g (3.7 mmol) **35a** und 2.55 g (8.2 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)benzolsulfonylchlorid in 40 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gibt man unter Eiskühlung 2.0 ml Triethylamin und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die Reaktion wird durch DC verfolgt (CHCl₃/CH₃OH 50:1; R_f (**35a**) 0.1; (**35e**) 0.8). Nach Abschluß der Reaktion (6–8 h) wird mit eiskalter, verd. H₂SO₄, verd. NaHCO₃ sowie destilliertem Wasser ausgeschüttelt, wobei die wäßrigen Phasen jeweils mit CH₂Cl₂ nachextrahiert werden. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO₄) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Zusatz von Methanol und wenig Aceton 2.97 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 149°C. – IR (KBr): 1380 cm⁻¹, 1358, 1275, 1175, 1135, 950, 902, 862, 740, 690, 675, 590. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.36 (br. s, 4H), 8.14 (br. s, 2H), 6.94 (AA', 3',6'-H), 6.75 (BB', 4',5'-H), 4.93 (mc, 1-,4-H), 3.81 (mc, 2-,3-H), 3.74 (mc, 5-,6-H); [$J_{1,2} + J_{1,3}$] = 4.5, [$J_{1,6} + J_{1,5}$] = 2.5 Hz. C₂₈H₁₆F₁₂O₇S₄ (820.6) Ber. C 40.92 H 1.97 S 15.63 Gef. C 40.92 H 1.68 S 15.67

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4-Bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-5-(3-nitrobenzolsulfonat) (**39c**): Zur Lösung von 1.0 g (1.56 mmol) **35d** in 30 ml HMPT gibt man bei 50°C unter N₂ innerhalb 40 min tropfenweise eine Lösung von 280 mg (1.7 mmol) Mononatrium-1,2-benzoldithiolat in 20 ml HMPT, hält 1 h bei 50°C und reinigt nach Einengen i. Vak. durch PSC [Kieselgel, Chloroform/Methanol 50:1, R_f (**39c**): 0.45]: 250 mg (25%) **35d** und 540 mg (80%, bezogen auf Umsatz) **39c**, aus CHCl₃ orange Kristalle, Schmp. 123°C. – IR (KBr): 3500–3400 cm⁻¹, 3060, 1702, 1603, 1528, 1448, 1420, 1372, 1350, 1265, 1187, 1070, 965, 895, 880, 835, 745, 660, 600. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.84 (t, 2''-H), 8.42 (dddd, 4''-H), 8.29 („ddd“, 6''-H), 7.73 (t, 5''-H), 7.30–7.14, 7.12–6.99 (2 \times 4H, 3',6',3'',6''-H), 5.31 (dd, 5-H), 4.55 (mc, 6-H), 4.20 (m, 2-H), 4.13 (dd, 4-H), 3.94 (m, 3-H), 3.82 (dd, 1-H), 2.22 (br, OH); $J_{1,2} = 3.8$, $J_{3,4} = 3.8$, $J_{4,5} = 7.5$, $J_{5,6} = 3.0$, $J_{6,1} = 6.0$, $J_{2,3} = 2.0$, $J_{2,4} = 2.0$, $J_{4,5} = 8.3$, $J_{4,6} = 2.0$, $J_{5,6} = 8.3$ Hz. – (C₆D₆, 70°C, 250 MHz): δ = 8.79 (mc, 2''-H), 7.82 (mc, 4''-H), 7.51 (ddd, 6''-H), 7.05, 6.88, 6.71, 6.63 (mc, 3',6',3'',6''-H), 6.60 (t, 5''-H), 5.34 (dd, 5-H), 4.40 (dd, 6-H), 3.94 (dd, 4-H), 3.62 („t“, 2-H), 3.40 (mc, 1-H), 3.19 (mc, 3-H), 1.64 (br, OH); $J_{1,2} = 4.5$, $J_{1,3} = 0.5$, $J_{2,3} = 4.5$, $J_{3,4} = 4.0$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,1} = 5.0$, $J_{2,4} = J_{2,5} = 2.0$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{4,6} = 2.0$, $J_{5,6} = 8.0$ Hz.

C₂₄H₁₉NO₆S₅ (577.7) Ber. C 49.90 H 3.31 N 2.42
Gef. C 49.91 H 3.63 N 2.29

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4-Bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-5,6-bis(3-nitrobenzolsulfonat) (**39d**): 330 mg (0.57 mmol) **39c** werden mit 700 mg (3.16 mmol) 3-Nitrobenzolsulfonylchlorid und 1 ml (7.2 mmol) Triethylamin in 18 ml trockenem Dioxan 8 h auf 70°C erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand (rotbraunes Öl) durch PSC an Kieselgel gereinigt. (Säule 20.5 cm \times 3.5 cm; Toluol). Aus Benzol 400 mg (92%) feines, hellgelbes Pulver, Schmp. 180°C. – IR (KBr): 3080 cm⁻¹, 1607, 1535, 1390, 1380, 1352, 1191, 1010, 902, 835, 730, 660, 585. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, 50°C): δ = 8.73 (br., 2H), 8.38 (br. d, 2H), 8.21 (br. d, 2H), 7.70 (t, 2H), 7.18–7.0 (m, 4H), 5.35 (br. mc, 5-,6-H), 4.08 (mc, 1-,4-H), 3.97 (mc, 2-,3-H).

C₃₀H₂₂N₂O₁₀S₆ (762.9) Ber. C 47.23 H 2.91 N 3.67
Gef. C 47.30 H 2.65 N 3.57

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4-Bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-5-[3,5-bis(trifluormethyl)benzolsulfonat] (**39e**): 2.50 g (3.05 mmol) **35e**, 0.85 g (6.0 mmol) **33** und 0.50 g (ca. 9 mmol) Kaliumhydroxid werden in 100 ml wasserfreiem

Tetrahydrofuran (N₂) 5 h auf 50°C erhitzt. Bei Eisbadtemp. setzt man unter Rühren 0.50 g H₂SO₄ zu und entfernt das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile i. Vak. Nach Säulenfiltration (Kieselgel/CH₂Cl₂) und Einengen viskoses Öl, durch Anlösen mit CH₃OH/Benzol 1.32 g (65%) **39e**, farblose Nadeln, Schmp. 148°C. – IR (KBr): 3550–3400 cm⁻¹, 3050, 1620–1600, 1448, 1420, 1377, 1353, 1275, 1177, 1135, 960, 900, 850, 735, 690, 678, 597. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.35 (s, 2H), 8.03 (s, 1H), 7.25–7.1 (m, 2H), 7.08–6.96 (m, 2H), 5.32 (mc, 5-H), 4.57 (mc, 6-H), 4.19–4.08 (2-,4-H), 3.8 (3-H), 3.78 (m, 1-H), 3.16 (br. s, OH); $J_{1,2} = J_{3,4} = 3.8$, $J_{4,5} = 8.5$, $J_{5,6} = 2.5$, $J_{6,1} = 6.0$ Hz.

C₂₆H₁₈F₆O₄S₅ (668.7) Ber. C 46.70 H 2.71 S 23.97
Gef. C 46.91 H 2.40 S 23.71

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4-Bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-5,6-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)benzolsulfonat] (**39f**): 700 mg (1.05 mmol) **39e** werden in 20 ml CH₂Cl₂ mit 500 mg (1.6 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)benzolsulfonylchlorid unter Zusatz von 1 ml Triethylamin (10°C) 2 d bei Raumtemp. verestert. Es wird mit verd. H₂SO₄/Eis, wäßriger NaHCO₃-Lösung sowie H₂O ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt: Aus Benzol/Methanol (1:1) 900 mg (91%) farblose Kristalle, Schmp. 185°C. – ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz, 69°C): δ = 8.29 (br. s, 2H), 7.69 (br. s, 1H), 6.9–6.8 (m, 2H), 6.7–6.55 (m, 2H), 5.48 (mc, 5-,6-H), 3.84 (mc, 1-,4-H), 3.18 (mc, 2-,3-H); $J_{1,6} = 6.0$ Hz.

C₃₄H₂₀F₁₂O₆S₆ (944.9) Ber. C 43.22 H 2.13 S 20.36
Gef. C 43.33 H 1.97 S 20.65

DL-(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-6-O-(Methylsulfonyl)-1,2:3,4-bis-S-(1,2-phenylen)-1,2,3,4-tetrathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol-5-[3,5-bis(trifluormethyl)benzolsulfonat] (**39g**): 100 mg (0.15 mmol) **39e** werden mit 40 mg (0.23 mmol) Methansulfonsäureanhydrid und 0.15 ml Triethylamin in 2 ml trockenem CH₂Cl₂ 30 min bei 0°C und 2 h bei Raumtemp. verestert. Nach Einengen i. Vak. und Filtrieren (Kieselgel/CHCl₃) aus CHCl₃/CH₃OH 100 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 162°C. – IR (KBr): 1455 cm⁻¹, 1388, 1373, 1280, 1185, 1001, 905, 897, 835, 680, 600. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.42 (s, 2H), 8.08 (s, 1H), 7.35–7.2 (m, 2H), 7.15–7.0 (m, 2H), 5.4 (mc, 6-H), 5.4 (dd, 5-H), 4.1 (dd, 4-H), 4.0 (br, 1-,2-,3-H), 3.13 (s, CH₃); $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 6.8$, $J_{5,6} = 2.5$ Hz.

C₂₇H₂₀F₆O₆S₆ (746.8) Ber. C 43.42 H 2.70 S 25.76
Gef. C 43.59 H 2.50 S 25.55

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β)-3,4-S-(1,2-Phenylen)-3,4-dithio-5-cyclohexen-1,2,3,4-tetrol (**40a**): Die Lösung von 830 mg (1.95 mmol) **35b**, 350

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **44** · C₆D₆^{a)}

Formel	C ₂₄ H ₁₈ S ₆ · C ₆ D ₆ , Molmasse 582.92
Kristallgröße	0.62 \times 0.36 \times 0.29 mm, farblos, transparent
a	= 8.659(3), b = 16.931(6), c = 18.157(6) Å
V	= 2665 Å ³ , Raumgruppe P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19), Z = 4
Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer, Θ -2 Θ Step scan Meßmethode, Meßzeit Peak/Untergrund = 1/0.5, Strahlung (Mo-K α_1) = 0.70926 Å	
Datensatz $6^\circ \leq 2\Theta \leq 62^\circ$ 4751 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 4412 ($I > 2\Theta(I)$)	
Lösung mit direkten Methoden (Mulan 78) ⁵⁷⁾ , Vollmatrix-Least-Squares-Verfeinerungen bis $R = 0.047$, $R_w = 0.057$, Anzahl Parameter 521	

^{a)} Ein aus C₆D₆ gewonnener glasklarer Kristall wurde mit Araldit Rapid an ein Lindemann-Glasröhrchen geklebt und mit demselben Klebstoff überzogen. Damit blieb der Einkristall vor äußeren Einflüssen geschützt, und ein Abdampfen des im Kristallgitter eingebauten Lösungsmittels wurde verhindert.

mg (2.46 mmol) **33** und 0.6 ml (2.2 mmol) der Base **37** in 3 ml HMPT wird 18 h bei 6°C sowie 3.5 h bei Raumtemp. gehalten. Es wird mit CH₂Cl₂ gegen verd. H₂SO₄ ausgeschüttelt, die organische Phase mit 1 M NaHCO₃ und Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel, CHCl₃/CH₃OH 100:1 und 50:1) liefert neben 150 mg eines Gemisches aus

35b, **38** (ca. 5%) und **39b** (¹H-NMR) sowie weiteren olefinischen Bestandteilen 230 mg (46%) **40a**, farblose Kristalle (CHCl₃ bei -16°C), Schmp. 143°C. - IR (KBr): 3300-3200 cm⁻¹, 2900, 1450, 1425, 1350, 1250, 1098, 1080, 1035, 848, 740. - ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]Aceton, 250 MHz): δ = 7.4-7.3 (m, 3',6'-H), 7.2-7.05 (m, 4',5'-H), 5.90 (ddd, 2-H), 5.81 (ddd, 1-H), 4.32 (mc, 6-H), 4.25-4.1 (AB, 4,5-H), 4.1 (br, 2OH), 3.67 (mc, 3-H); J_{1,2} = 9.8, J_{1,3} = 0.5, J_{2,3} = 4.5, J_{2,6} = 1, J_{3,4} = 4.5, J_{5,6} = 4.0, J_{6,1} = 4.0 Hz.

Tab. 4. Torsionswinkel (°) von **44** · C₆D₆

C6	C1	C2	C3	-51.56 (0.71)
C6	C1	C2	S23	68.37 (0.58)
S30	C1	C2	C3	173.90 (0.42)
S30	C1	C2	S23	-66.17 (0.49)
C2	C1	C6	C5	51.19 (0.68)
C2	C1	C6	S7	-76.38 (0.58)
S30	C1	C6	C5	-175.15 (0.40)
S30	C1	C6	S7	57.28 (0.52)
C2	C1	S30	C29	51.61 (0.50)
C6	C1	S30	C29	-83.89 (0.47)
C1	C2	C3	C4	52.35 (0.69)
C1	C2	C3	S22	-75.27 (0.53)
S23	C2	C3	C4	-72.29 (0.53)
S23	C2	C3	S22	160.09 (0.28)
C1	C2	S23	C24	41.27 (0.46)
C3	C2	S23	C24	163.03 (0.37)
C2	C3	C4	C5	-55.99 (0.68)
C2	C3	C4	S15	176.60 (0.42)
S22	C3	C4	C5	68.64 (0.55)
S22	C3	C4	S15	-58.77 (0.49)
C2	C3	S22	C21	137.02 (0.38)
C4	C3	S22	C21	10.79 (0.47)
C3	C4	C5	C6	56.85 (0.68)
C3	C4	C5	S14	-177.30 (0.42)
S15	C4	C5	C6	-177.52 (0.41)
S15	C4	C5	S14	-51.68 (0.52)
C3	C4	S15	C16	71.46 (0.46)
C5	C4	S15	C16	-54.89 (0.48)
C4	C5	C6	C1	-52.11 (0.65)
C4	C5	C6	S7	77.14 (0.53)
S14	C5	C6	C1	-175.55 (0.40)
S14	C5	C6	S7	-46.31 (0.49)
C4	C5	S14	C13	-137.40 (0.43)
C6	C5	S14	C13	-11.41 (0.50)
C1	C6	S7	C8	-158.31 (0.42)
C5	C6	S7	C8	76.14 (0.42)
C6	S7	C8	C9	135.68 (0.58)
C6	S7	C8	C13	-47.04 (0.59)
S7	C8	C9	C10	179.03 (0.63)
C13	C8	C9	C10	1.81 (1.12)
S7	C8	C13	C12	178.68 (0.55)
S7	C8	C13	S14	-7.81 (0.85)
C9	C8	C13	C12	-4.14 (1.05)
C9	C8	C13	S14	169.37 (0.56)
C8	C9	C10	C11	1.25 (1.28)
C9	C10	C11	C12	-1.92 (1.41)
C10	C11	C12	C13	-0.43 (1.29)
C11	C12	C13	C8	3.42 (1.10)
C11	C12	C13	S14	-170.50 (0.63)
C8	C13	S14	C5	42.66 (0.66)
C12	C13	S14	C5	-143.68 (0.56)
C4	S15	C16	C17	141.23 (0.49)
C4	S15	C16	C21	-37.13 (0.53)
S15	C16	C17	C18	-179.93 (0.50)
C21	C16	C17	C18	-1.48 (0.93)
S15	C16	C21	C20	176.12 (0.47)
S15	C16	C21	S22	-7.57 (0.75)
C17	C16	C21	C20	-2.26 (0.86)
C17	C16	C21	S22	174.04 (0.46)
C16	C17	C18	C19	2.54 (1.05)
C17	C18	C19	C20	0.16 (1.06)
C18	C19	C20	C21	-3.87 (1.02)
C19	C20	C21	C16	4.94 (0.93)
C19	C20	C21	S22	-171.66 (0.52)
C16	C21	S22	C3	25.22 (0.58)
C20	C21	S22	C3	-158.33 (0.47)
C2	S23	C24	C25	173.93 (0.48)
C2	S23	C24	C29	-7.90 (0.63)
S23	C24	C25	C26	-178.01 (0.58)
C29	C24	C25	C26	3.68 (1.02)
S23	C24	C29	C28	176.40 (0.51)
S23	C24	C29	S30	0.70 (0.86)
C25	C24	C29	C28	-5.53 (0.94)
C25	C24	C29	S30	178.77 (0.51)
C24	C25	C26	C27	-0.24 (1.13)
C25	C26	C27	C28	-1.30 (1.20)
C26	C27	C28	C29	-0.60 (1.15)
C27	C28	C29	C24	4.03 (1.01)
C27	C28	C29	S30	-179.80 (0.57)
C24	C29	S30	C1	-19.45 (0.62)
C28	C29	S30	C1	164.68 (0.49)
C36	C31	C32	C33	0.72 (1.51)
C32	C31	C36	C35	-1.34 (1.73)
C31	C32	C33	C34	1.75 (1.41)
C32	C33	C34	C35	-3.56 (1.57)
C33	C34	C35	C36	3.01 (1.79)
C34	C35	C36	C31	-0.62 (1.84)

C₁₂H₁₂O₂S₂ (252.4) Ber. C 57.12 H 4.79 S 25.41
Gef. C 56.75 H 4.79 S 25.52

DL-(1 α ,2 α ,3 β ,4 β)-3,4-*S*-(1,2-Phenyl)-3,4-dithio-5-cyclohexen-1,2,3,4-tetrol-diacetat (**40b**): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.44-7.35 (3',6'-H), 7.18-7.05 (4',5'-H), 6.03 (dd, 1-H), 5.85 (ddd, 2-H), 5.69 (br. t, 6-H), 5.60 (dd, 5-H), 4.31 (dd, 4-H), 3.68 (br. t, 3-H), 2.11 (2 CH₃); J_{1,2} = 10.0, J_{1,3} = 4.5, J_{2,3} = 1.5, J_{3,4} = 5.5, J_{4,5} = 10.0, J_{5,6} = 4.0 Hz.

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,2:3,4:5,6-Tris-*S*-(1,2-phenyl)hexathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol (**44**): 180 mg (0.24 mmol) **39g** werden mit 2.0 ml (14.0 mmol) **33**, 1 ml *N,N*-Dimethylformamid und 400 mg (2.8 mmol) K₂CO₃ 18 h unter N₂ auf 80-85°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Gemisch mit 20 ml Benzol aufgenommen und die Lösung mit einer Lösung von 600 mg NaOH in 40 ml H₂O ausgeschüttelt. Von mehreren Nebenprodukten (u.a. durch Eliminierung entstanden) trennt man chromatographisch (Kieselgel/CCl₄) 50-60 mg (50-60%) **44** und in einer Mischfraktion wenig (ca. 8%) **45** ab. Aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 236°C. - ¹H-NMR (C₆D₆, 250 MHz, 69°C): δ = 7.2-7.0 (m, 6H_o), 6.8-6.7 (m, 6H_m), 4.22 (mc, 5,6-H), 3.60 (mc, 1,4-H), 3.41 (mc, 2,3-H). - (-90°C, CD₂Cl₂): δ = 7.4-7.1 (m, 12H), 4.74 (m, 3H), 4.67 (m, 5-H), 4.36 (m, 6-H), 4.08 (m, 1-H), 3.77 (m, 4-H), 3.17 (m, 2-H); J_{1,6} = J_{4,5} = 11.0 Hz. Aus einer Computersimulation des bei 69°C (C₆D₆) registrierten Spektrums ergeben sich u.a. J_{1,2} = J_{3,4} = 0.51, J_{1,6} = J_{4,5} = 6.58, J_{2,3} = 4.75 Hz. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 129.7, 129.5, 129.2 (C_m), 126.7, 126.5, 126.4 (C_o), 49.6, 48.2, 45.7 (6C). - MS: *m/z* (%) = 498 (7, M⁺), 357 (6, M⁺ - C₆H₅S₂), 216 (100), 153 (40, Biphenyl), 140 (28, C₆H₄S₂), 77 (6, C₆H₅).

Tab. 5. Atomkoordinaten von **44** · C₆D₆ (C31-C36 von C₆D₆)

C1	0.9715(7)	0.4562(3)	0.6487(3)
C2	0.9315(8)	0.4322(3)	0.5698(3)
C3	0.9879(8)	0.3473(3)	0.5548(3)
C4	0.9312(8)	0.2898(3)	0.6124(3)
C5	0.9780(7)	0.3155(3)	0.6902(3)
C6	0.9210(7)	0.3984(3)	0.7100(3)
S7	0.7165(2)	0.40019(9)	0.73325(8)
C8	0.7438(8)	0.3587(4)	0.8219(3)
C9	0.6633(9)	0.3926(4)	0.8821(4)
C10	0.684(1)	0.3585(5)	0.9510(4)
C11	0.782(1)	0.2955(5)	0.9600(4)
C12	0.859(1)	0.2623(4)	0.9005(4)
C13	0.8353(8)	0.2936(4)	0.8303(3)
S14	0.9123(2)	0.23977(9)	0.75540(3)
S15	0.9907(2)	0.19023(9)	0.58941(9)
C16	1.1862(8)	0.1982(3)	0.6074(3)
C17	1.2636(9)	0.1352(4)	0.6403(4)
C18	1.4164(9)	0.1381(5)	0.6557(4)
C19	1.5005(9)	0.2059(5)	0.6416(4)
C20	1.4248(9)	0.2713(4)	0.6114(3)
C21	1.2708(8)	0.2664(4)	0.5919(3)
S22	1.1958(2)	0.3486(1)	0.5428(1)
S23	0.7274(2)	0.4337(1)	0.54888(9)
C24	0.6537(8)	0.5199(3)	0.5913(3)
C25	0.501(1)	0.5347(4)	0.5749(4)
C26	0.428(1)	0.6012(5)	0.6021(4)
C27	0.510(1)	0.6526(5)	0.6461(4)
C28	0.660(1)	0.6370(4)	0.6639(4)
C29	0.7320(9)	0.5693(3)	0.6386(3)
S30	0.9272(2)	0.55827(9)	0.66718(9)
C31	0.747(1)	0.1418(5)	0.1503(5)
C32	0.821(1)	0.1230(6)	0.2132(5)
C33	0.818(1)	0.0476(7)	0.2374(5)
C34	0.740(1)	-0.0105(5)	0.1945(7)
C35	0.663(2)	0.0141(6)	0.1308(6)
C36	0.668(1)	0.0886(6)	0.1104(5)

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)-1,4:2,3:5,6-Tris-S-(1,2-phenylen)hexathio-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexol (45): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.40 (2H), 7.31 (2H), 7.25 (2H), 7.15 (2H), 7.1–7.06 (4H), 4.20 (5-, 6-H)*, 4.16 (1-,4-H), 3.92 (2-,3-H)*; $J_{1,2}$ ($J_{1,6}$) < 2 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 129.5, 129.4, 128.9, 126.6, 126.2, 126.0 (12C), 52.5, 48.8, 45.4 (C-1 bis C-6).

Ni-Komplex 48: Zur Lösung von 250 mg (0.70 mmol) Ni(ClO₄)₂ · 6 H₂O in 25 ml trockenem Nitromethan/500 mg (4.90 mmol) wasserfreiem Acetanhydrid gibt man eine gesättigte Lösung von 237 mg (1.36 mmol) **1** in Nitromethan. Nach wenigen min fällt ein rotviolett Pulver aus, das nach Waschen mit Ether i. Vak. getrocknet wird. Die Kristalle zersetzen sich an der Luft bei Raumtemp. langsam; sie sind bei –20 °C bei Licht- und Luftabschluß beständig. – MS (70 eV): u. a. m/z (%) = 606 (\ll 1, M⁺), 256 (12, S₃), 160 (36, S₅), 64 (100, S₂).

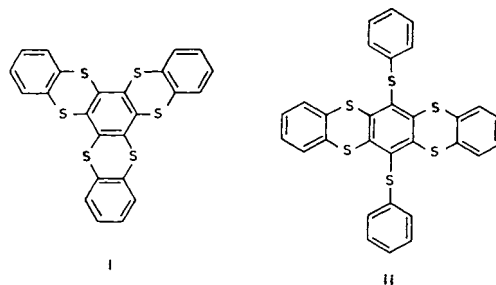
C₁₂H₁₂Cl₂NiO₈S₃ (606.2) Ber. C 23.78 H 2.00
Gef. C 23.27 H 1.76

CAS-Registry-Nummern

1: 54307-97-0 / **2:** 39078-11-0 / **6:** 112458-57-8 // **7:** 39078-13-2 / **11a:** 112458-39-6 / **12a:** 54308-02-0 / **12d:** 54308-01-9 / **13a:** 54308-04-2 / **14a:** 112458-40-9 / **15a:** 112458-41-0 / **15b:** 112458-42-1 / **15d:** 112458-44-3 / **16a:** 112424-00-7 / **16b:** 112423-99-1 / **19:** 54308-05-3 / **21:** 54308-06-4 / **24a:** 112458-45-4 / **24b:** 112458-49-8 / **24c:** 112458-53-4 / **24d:** 18685-70-6 / **24e:** 112458-54-5 / **25a:** 112458-46-5 / **25b:** 112458-50-1 / **25c:** 112424-02-9 / **25e:** 112458-55-6 / **26a:** 112458-47-6 / **26e:** 112458-59-0 / **27a:** 112458-48-7 / **27b:** 112458-51-2 / **27e:** 112458-56-7 / **29:** 38643-29-7 / **33:** 17534-15-5 / **35a:** 112424-03-0 / **35b:** 112424-04-1 / **35d:** 112424-05-2 / **35e:** 112424-06-3 / **37:** 98015-45-3 / **39c:** 112424-07-4 / **39d:** 112424-08-5 / **39e:** 112424-09-6 / **39f:** 112424-10-9 / **39g:** 112424-11-0 / **40a:** 112424-12-1 / **40b:** 112424-13-2 / **44:** 112424-14-3 / **44** · C₆D₆-Komplex: 112458-58-9 / **45:** 112424-15-4 / **48:** 112424-18-7 / meso-muco-Inositol: 488-55-1 / Thiobenzylalkohol: 100-53-8

- ¹¹ H. Prinzbach, D. Stusche, *Angew. Chem.* **82** (1970) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 799; H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2823.
¹² M. Maas, M. Lutterbeck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2143, und dort zitierte Literatur.
¹³ B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 757, nachstehend, und dort zitierte Literatur.
¹⁴ H. Prinzbach, H.-P. Schal, G. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2147, und dort zitierte Literatur.
¹⁵ H. Prinzbach, D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 75; A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Angew. Chem.* **83** (1971) 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 417; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **116** (1983) 587; D. Kaufmann, O. Schallner, L.-U. Meyer, H.-H. Fick, A. de Meijere, *ibid.* **116** (1983) 1377.
¹⁶ R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318.
¹⁷ R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3127.
¹⁸ Ch. Rücker, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4099.
¹⁹ G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach, C. Krüger, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 19.
²⁰ R. Keller, R. Schwesinger, W. Fritsche, H.-W. Schneider, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3347.
²¹ R. Keller, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1978.
²² J.-Cl. Pommelet, J. Chucho, *J. Chem. Res. (S)*, **1979** 56; M. P. Schneider, M. Schnaithmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 254, und dort zitierte Literatur.
²³ Vgl. J. Schubert, R. Schwesinger, L. Knothe, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 2009, und dort zitierte Literatur.
²⁴ Dreifache o-Disubstitution in Hexafluorbenzol durch 1,2-Benzoldithiol (**33**) zu 5,6,11,12,17,18-Hexathiatrinaphthylen (**i**) war nicht möglich: Aus der Umsetzung (HMPT)¹⁵ resultierte quantitativ 6,13-Difluor-5,7,12,14-tetrahydro-5,7,12,14-tetrathiapen-

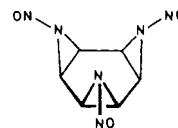
tacen, dessen F-Reste durch Natriumthiophenolat glatt zu **ii** substituierbar sind (gelbliche Kristalle, Schmp. 150–151 °C, MS: u. a. m/z = 570 (M⁺), 396, 352, 320, 109, 51 (100%) (A. Zeissler, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg, 1986).



- ¹⁵ F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tieco, M. Tingoli, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3070.
¹⁶ R. Schwesinger, *Dissertation*, Univ. Freiburg i. Br., 1978; H.-P. Böhm, *Dissertation*, Univ. Freiburg i. Br., 1978.
¹⁷ R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115** (1982) 946.
¹⁸ W. Fritsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2044.
¹⁹ S. Kagabu, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **87** (1975) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 252; S. Kagabu, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1975.
²⁰ M. Sander, *Chem. Rev.* **66** (1966) 297; S. Kagabu, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 29.
²¹ Siehe Lit.⁷⁾
²² D. E. Dorman, S. J. Angyal, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1351.
²³ H. Prinzbach, C. Kaiser, H. Fritz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 253.
²⁴ R. E. Davis, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1380.
²⁵ E. M. Lown, H. S. Sandhu, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7164; O. P. Strausz, H. E. Gunning, A. S. Denes, I. G. Csizmadia, *ibid.* **94** (1972) 8317.
²⁶ K. Tori, T. Komeno, T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1136.
²⁷ E. Vogel, E. Schmidbauer, H.-J. Altenbach, *Angew. Chem.* **86** (1974) 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 736; I. Murata, K. Nakasuji, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 33; R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6874.
²⁸ Vgl. die PE-Analyse carbacyclischer Homobenzole²⁹⁾ und des cis-Trioxids **2**³⁰⁾
²⁹ E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoschi, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* **54** (1973) 1594.
³⁰ M. Bloch, F. Brogli, E. Heilbronner, T. B. Jones, H. Prinzbach, O. Schweikert, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1388; M. H. Palmer, J. D. Nisbet, *J. Mol. Struct.* **67** (1980) 65.
³¹ H. Dodziuk, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, im Druck.
³² Weitere Beispiele sind die O-überbrückten Gerüste **iii**³³⁾ und das Tri-N-nitroso-trisimin **iv**³⁴⁾.



III



IV

- ³³ H. Prinzbach, W. Eberbach, G. Philippoussian, *Angew. Chem.* **80** (1968) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 887; H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippoussian, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1971.
³⁴ M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3161. Siehe Lit.¹¹⁾
³⁵ Siehe Lit.¹¹⁾
³⁶ S. J. Angyal, R. M. Hoskinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2985.
³⁷ V. N. Yandovskii, V. S. Karavan, T. I. Temnikova, *Usp. Khim.* **39** (1970) 571 [*Chem. Abstr.* **73** (1970) 25195n].
³⁸ V. C. Dryak, V. I. Avramenko, V. N. Yandovskii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1526.
³⁹ P. G. Becker, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1985.

- ⁴⁰⁾ W.-D. Fessner, G. Sedelmeier, L. Knothe, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- ⁴¹⁾ Es ist gezeigt, daß sich 1,2-Ethandithiol (1.0 Äquiv.) – wie 1,2-Ethandiol⁶⁾ – mit **2** in Wasser/KOH hochselektiv unter *o*-Disubstitution (M, X = S, R = H, 83%; Schmp. 146°C), 1,3-Propandithiol hingegen, mit je nach Konzentrationsverhältnissen wechselnden Verhältnissen, sowohl unter *o*- als auch *m*- und *p*-Disubstitution umsetzt (P. G. Becker, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg, 1980).
- ⁴²⁾ Zwecks besserer Vergleichbarkeit mit vorausgehenden Arbeiten werden die anellierte Gerüste wie z.B. **35**, **39**, **44** als Cyclohexan-Derivate bezeichnet (beziffert). Die Numerierung im Falle der Röntgenstrukturanalyse von **44** (Abb. 2) weicht hiervon ab.
- ⁴³⁾ B. Pützer, F. Muth, D.R.P. 606.350 (1934) [*Chem. Abstr.* **29** (1935) 1434].
- ⁴⁴⁾ B. Nakhdjavan, G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1683.
- ⁴⁵⁾ R. Schwesinger, *Chimia* **39** (1985) 269.
- ⁴⁶⁾ W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov, M. Z. Krimer, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 282.
- ⁴⁷⁾ H. Akamatu, H. Inokuchi, M. Kinoshita, *Carbon* **21** (1983) 337; B. Kohne, W. Poules, K. Praefcke, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 113; M. C. Etter, J. E. Richman, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 112; T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6412.
- ⁴⁸⁾ R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1201.
- ⁴⁹⁾ R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, O. Schweikert, H. Prinzbach, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2427.
- ⁵⁰⁾ R. Schwesinger, K. Piontek, W. Littke, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 318.
- ⁵¹⁾ R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5068.
- ⁵²⁾ W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem.* **86** (1974) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 539.
- ⁵³⁾ U. Drück, W. Littke, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1905.
- ⁵⁴⁾ Vgl. den octaedrischen Ni(II)-Komplex mit Trithia-**47**: W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 266.
- ⁵⁵⁾ Prof. G. J. Grant, Univ. von Tennessee, Chattanooga, USA, hat den Komplex **48** als BF₄-Salz hergestellt und die Ligandenfeld-Parameter bestimmt.
- ⁵⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52778, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ⁵⁷⁾ P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, Dept. of Physics, University of York 1978. A *System of Computer Programms for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data.* [291/87]