

Über Substitutionsreaktionen an 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (Disulfen)

Markus Frasch und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. August 1992

Key Words: 1,3-Dithietane 1,1,3,3-tetraoxide, alkylation, silylation of / Nonafluorobutanesulfonic acid esters

Substitution Reactions of 1,3-Dithietane 1,1,3,3-Tetraoxide (Disulfene)

Alkylation of 1,3-dithietane 1,1,3,3-tetraoxide (disulfene, **5**) with alkyl iodides in the presence of NaH provides a mixture of *cis/trans*-isomers **4a–c** (Me, Et, *i*Pr), which are further alkylated to **7a, b** or brominated to **1a, b**. Only by using the respective nonafluorobutanesulfonic acid esters (nonaflates, C₄F₉SO₂OR) silylations, germylation, or stannylation of **5** is achieved with formation of the 2,4-disilyl (**6a, b, d, e**), -digermyl (**3f**), and -distannyl (**3g**) compounds as well as the mixed

alkyl/silyl species **2a, b**. Attempts to synthesize compounds with a 2,4-bridged structure by treatment of **5** with I-(CH₂)₃-I/NaH were unsuccessful, but yielded the unusual dispiro disulfene **8**, whereas the dicyclic 2,4-bridged compound **9** has been obtained from **5** and the respective 1,2-disilyl ester of ethane. The first example of a 1λ⁶,3λ⁶-1,3-dithiete **10** is obtained by tetrasilylation of **5** accompanied by a rearrangement of two of the bulky Et₃Si groups to the sulfone groups.

Obwohl Disulfen (**5**) bereits 1969 synthetisiert wurde^[1] und dieses cyclische Disulfon aufgrund seiner reaktiven Methylengruppen entsprechenden Substitutionsreaktionen zugänglich sein sollte, sind bislang nur einzelne Beispiele der Halogenierung^[1,2] und Silylierung^[2,3] in der Literatur zu finden. Klassische Reaktionen C/H-acider Verbindungen geht **5** nicht ein^[4], da eine der Keto-Enol-Tautomerie^[5] entsprechende Enolform, über die eine Substitution unter sauren Bedingungen erfolgen könnte, nicht zu existieren scheint. Auch ist das quadratisch-planare Molekül^[6] in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von DMF, DMSO und HMPT unlöslich. Es ist basenempfindlich, wobei Ringöffnung eintritt^[7,8]. Entsprechend gelang uns jedoch aus perhalogenierten Disulfenen die Darstellung Amin-stabilsierter Sulfene^[9–11]. Hier werden nun Alkylierungen und Silylierungen von **5** mit den von uns zu diesem Zweck dargestellten Nonafluorbutansulfonsäureestern (Nonaflate)^[12] beschrieben, wobei sterische Einflüsse bei der Substitution mit Alkylresten sowie Fragen zur früher von uns beobachteten Umlagerung^[3] von Silylgruppen auf den Sauerstoff der Sulfongruppen unter Sulfoxoniumylid-Bildung im Vordergrund stehen.

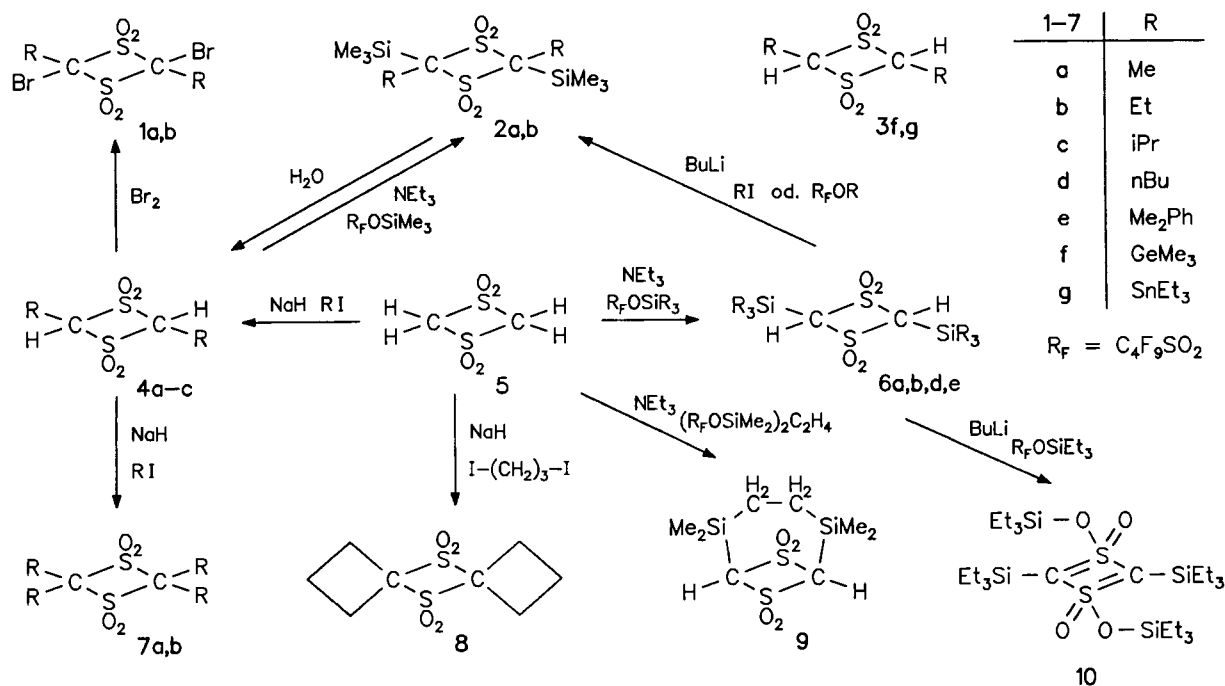
Alkylierungen von **5**

In der Reaktion von **5** mit zwei Äquivalenten Alkyljodid in Gegenwart starker Basen wie NaH bzw. NaOEt fanden wir einen geeigneten Zugang zu den zweifach Methyl-, Ethyl- und Isopropyl-substituierten Disulfenen **4a–c**. Diese Reaktionen verlaufen in DMF oder DMSO stark exotherm, wobei wegen unerwünschter Mehrfachalkylierung und Ringöffnung ein Überschuß an Base vermieden werden muß und stets die jeweiligen *cis/trans*-Gemische dieser Verbindungen entstehen. Bei Einsatz von vier Äquivalenten Alkyljodid und NaH wurden die entsprechenden tetraalky-

lierten Disulfene **7a** und **7b** in guten Ausbeuten erhalten. Die Alkylierung von **4c** mit weiteren Isopropylgruppen konnte nicht beobachtet werden, was auch für den Versuch einer Silylierung gilt und mit sterischen Effekten erklärbar sein dürfte. Dagegen wurden **4a** und **4b** problemlos mit Trimethylsilyl-nonaflat zum jeweiligen *cis/trans*-Gemisch **2a** bzw. **2b** silyliert. **2a** haben wir bereits früher durch Methylierung (*n*BuLi/MeI) des *trans*-disilylierten Disulfens **6a** erhalten^[8]. Die Hydrolyse von **2a** führt ebenfalls zu **4a**, frei vom höher alkylierten **7a**. Der Versuch, die Silylierung durch sterisch anspruchsvolle Reste in 2- und 4-Position an den exocyclischen Sauerstoff zu dirigieren und dadurch die Umlagerung des tetrasilylierten Disulfens^[3] zu erklären, war somit zunächst erfolglos. Auch die Bildung eines aus **4a** und KOH zwecks *O*-Silylierung dargestellten Dianions^[8] konnte für **4b** und **4c** nicht beobachtet werden, da hier bevorzugt Ringöffnung zum Sulfonat (R–SO₂–CHR–SO₃K) erfolgt.

In wäßriger Phase wurden die verbliebenen aciden H-Atome des Ringes in **4a** bzw. **4b** durch Brom nichtradikalisch substituiert und so **1a** bzw. **1b** mit interessanter Funktionalität dargestellt. Die Röntgenstrukturanalyse ergab wiederum einen planaren fast quadratischen Vierring^[13] wie er von anderen Disulfenderivaten bekannt ist^[14].

Auffallend bei den bisher untersuchten Alkylierungs- bzw. Silylierungsversuchen an **5** mit monofunktionellen Reagenzien ist, daß im ersten Schritt stets eine zweifache Substitution in 2,4-Stellung beobachtet wird. Nur ein Fall eines unsymmetrisch 2,2-disubstituierten Disulfens wurde bekannt, das jedoch durch Ringschluß eines offenkettigen Disulfens entstand^[15]. Um eventuell ein 2,4-überbrücktes Disulfen darzustellen, untersuchten wir die Reaktion von **5** mit 1,3-Diodpropan. Bei Einsatz stöchiometrischer Mengen mit zwei Mol NaH in verdünnter DMSO-Lösung erhält man ein nicht trennbares Gemisch von unumgesetztem **5** mit **8**. Nach auf **8** bezogener Änderung der Mengenverhältnisse



entsteht die tricyclische Dispiroverbindung **8** (35%), die sich wie ein typisches tetraalkyliertes Disulfen verhält und durch seine spektroskopischen Daten und Analyse charakterisiert werden konnte. Es gibt bisher weder Hinweise für ein unsymmetrisches 2,2- noch für ein überbrücktes 2,4-disubstituiertes Disulfen.

Silylierungen von 5

Beim tetrasilylierten Disulfen war zu beobachten, daß eine der Trimethylsilylgruppen zu einem der exocyclischen Sauerstoffatome wandert^[3]. Auch die nun zu beschreibenden Silylierungen von **5** verfolgten das Ziel, durch verschiedenartige Substituenten eine zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Substanz zu erhalten, welche die Bindungsverhältnisse dieses Sulfoxoniumylids zu klären gestattet. Auf verschiedene Weise kann **5** in 2,4-Position mit Me₃Si-Gruppen zu *trans*-**6a** substituiert werden. In Gegenwart von NEt₃ als Hilfsbase ist die Umsetzung mit Nonafluorbutansulfonsäure-trimethylsilylester (Me₃Si-Nonaflat) derjenigen mit Triflat^[16] wegen besserer Ausbeute und Trennbarkeit der Produkte weit überlegen (71%)^[8]. Doch auch der gleichzeitige Einsatz von Me₃SiCl und C₄F₉SO₃K/NEt₃ erlaubt die Darstellung von **6a**. Als Reaktionsschritte dürften hierbei weniger eine Deprotonierung von **5** durch NEt₃ und nachfolgende Reaktion mit dem Silylester in Frage kommen. Vielmehr wurde bei der Silylierung von Carbonylverbindungen und Nitrilen als eigentliches Silylierungsmittel [Me₃Si-NEt₃]⁺CF₃SO₃⁻ angenommen^[17-19]. Dementsprechend haben wir nun die Verbindungen [Me₃Si-NEt₃]⁺C₄F₉SO₃⁻ bzw. [Me₃Si-NEt₃]⁺I⁻ gesondert hergestellt^[20] und als Lösung bzw. fest zur Suspension von **5** in Dioxan gegeben und **6a** mit je ca. 45% Ausbeute erhalten. Damit dürften auch hier der Reaktionsmechanismus, die abschließliche *trans*-Substitution und Besonderheiten bei Ver-

wenden sterisch anspruchsvollerer Silylester erklärbar sein^[20].

Die Me₃Si-Substitutionen an **4a, b** zu **2a, b** wurden bereits erwähnt, doch führt ein günstigerer Weg über die Alkylierung von **6a, b** (*n*BuLi/RI) zu den gleichen Produkten. Bei der Reaktion weiterer, eigens zu dem oben erwähnten Zweck dargestellter Silyl-Nonaflate mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Silicium^[12] wurden in Übereinstimmung mit dem diskutierten Reaktionsmechanismus^[20] die Grenzen deutlich: die Ausbeute an **6d** (*n*Bu₃Si) bzw. **6e** (Me₂PhSi) blieb gering, während mit *i*Pr₃Si-Nonaflat eine Silylierung von **5** nicht mehr zu beobachten war. Mit guter Ausbeute konnte dagegen **6b** (Et₃Si) dargestellt werden. Das Produkt kristallisiert in Gegenwart des Et₃Si-Nonaflats als *trans*-**6b** aus, welches jedoch in Lösung aufgrund des bekannt raschen H-Austausches in Disulfonen bei Zugabe von NEt₃ – NMR-spektroskopisch zu verfolgen – teilweise in das *cis*-Isomer umlagert. Darüber hinaus zeigt **6b** nicht nur eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit als **6a** (vgl. zu diesem Effekt Lit.^[21]), sondern konnte wie dieses mit *n*BuLi bei –40 °C in DME zweifach metalliert und mit der äquimolaren Menge Et₃Si-Nonaflat zum vierfach Et₃Si-substituierten Disulfen **10** umgesetzt werden. Zwar konnten von **10** noch keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, doch belegen die verschiedenen NMR-Spektren die symmetrische Struktur eines 1λ⁶,3λ⁶-1,3-Dithiats, bei dem im Gegensatz zum vierfach Me₃Si-substituierten Derivat^[3] nunmehr zwei der Et₃Si-Gruppen exocyclisch an je ein Sauerstoffatom der beiden Sulfoxoniumgruppen umgelagert sind [¹H-NMR: 2 Multipletts, δ = 0.89, 0.98; ²⁹Si-NMR: δ = –5.72 (s, CSi), δ = 29.52 (s, OSi); ¹³C-NMR: δ = 81.9, weist auf ylidischen Charakter der C=S-Bindung im Ring hin]. Nach neueren Untersuchungen^[22] dürfen wir annehmen, daß die weitere Silylierung von **6b** nicht wie erwartet über die Zwischenstufe eines Dianions^[8] direkt am Sauerstoff der Sul-

fongruppe erfolgt, sondern zunächst am bereits einfach silylierten C-Atom des Ringes. Erst anschließend lagern zwei der Et_3Si -Gruppen um.

Überraschenderweise gelang schließlich doch eine überbrückende 2,4-Substitution von **5**. Bei der Reaktion des Bisnonafluorbutansulfonsäure-disilylesters $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-OSiMe}_2)_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ^[12] mit **5** in Gegenwart von NEt_3 erhält man die bicyclische, zwangsläufig *cis*-substituierte Verbindung **9**. Analyse und Massenspektrum belegen die Existenz von **9**, die NMR-Spektren dessen symmetrischen Aufbau. Die Hydrolyse führt wieder zu **5**, was den Erhalt des ursprünglichen Disulfenringes beweist.

Germylieierung und Stannylierung von **5**

Ebenfalls unter dem Aspekt sterischer Effekte und versuchter *O*-Substitution an den Sulfongruppen wurden Germyl- bzw. Stannyl-nonaflate^[12] mit **5** umgesetzt. Es entstehen jedoch nur die normalen *trans*-2,4-disubstituierten Disulfene **3f**, **g**. Während **3f** einschließlich der Analyse vollständig durch die Spektren charakterisiert werden konnte, zersetzt sich **3g** rasch. Doch konnte seine Existenz trotz der extremen Hydrolyseempfindlichkeit mittels der MS- und NMR-Spektren belegt werden.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie stellten uns Sachmittel, die Bayer AG und die BASF AG Chemikalien dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt. Die Nonafluorbutansulfonsäureester und Disulfen (**5**) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^[12,23]. Die Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte.

IR: IFS 88 Bruker. – NMR (interner Standard: TMS für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si , CCl_3F für ^{19}F): Jeol FX-90 Q. – MS: VG 7070. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2,4-Dimethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (4a): In 70 ml absol. DMF werden 2 g (12.9 mmol) **5** gelöst und 7.85 g 21proz. (26 mmol) Natriumethanolat-Lösung in Ethanol zugesetzt. Nach Zugabe von 3.65 g (25.8 mmol) Methyljodid wird 9 h auf 95°C erwärmt und dann auf ca. 50 g Eis gegossen. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der aus 25 ml Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 930 mg (39%). Zu weiteren Darstellungsmöglichkeiten und den physikalischen Daten siehe Lit.^[8]

2,4-Diethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (4b)

Methode A: Eine Lösung von 3.0 g (10 mmol) **6a** in 100 ml absol. DME wird auf –40°C abgekühlt. Innerhalb von 15 min werden 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugefroren. Es entsteht eine zähe Suspension, die 1 h bei –35°C gerührt wird. Anschließend werden während 10 min 6.5 g (20 mmol) Ethylnonaflot zugefroren. Es wird 30 min bei –35°C gerührt und danach auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. wird mit 25 ml Eis/Wasser versetzt, worauf ein weißer Niederschlag ausfällt, der aus 20 ml Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.6 g (76%).

Methode B: Zur Lösung von 3.0 g (19.2 mmol) **5** und 925 mg (38.5 mmol) NaH in 50 ml absol. DMSO werden innerhalb von 40 min 6.0 g (38.5 mmol) Ethyljodid getropft. Es bildet sich in einer exothermen Reaktion eine klare braune Lösung, die 1 h auf 65°C erwärmt wird. Nach Hydrolyse mit ca. 50 g Eis fällt **4b** als weißer Niederschlag an, der aus 20 ml Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.3 g (32%), Schmp. 111°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2946.7\text{ cm}^{-1}$ (s), 1469.5 (w), 1349.9 (s), 1324.9 (vs), 1174.4 (vs), 1120.4 (w), 1096.3 (vs), 838.9 (w), 782.1 (m), 693.3 (w), 542.9 (w), 495.6 (m). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.12$ (2 t, je 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 2.22 (m, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.38 (t, 2H, HC, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; *trans-4b*), 6.67 (t, 2H, HC, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz; *cis-4b*). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 9.2$ (s, CH_3CH_2), 9.5 (s, CH_3CH_2), 22.9 (s, CH_3CH_2), 24.1 (s, CH_3CH_2), 110.2 (s, Ring-C-Atome; *trans-4b*), 111.4 (s, Ring-C-Atome; *cis-4b*). – MS (70 eV), m/z (%): 212 (11.0) $[\text{M}^+]$, 41 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (212.2) Ber. C 33.95 H 5.70 S 30.21

Gef. C 33.81 H 5.71 S 30.36

2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (4c): Innerhalb von 1 h werden unter Kühlung zu 4.0 g (25.6 mmol) **5** und 1.25 g (51.2 mmol) NaH, suspendiert in 100 ml absol. DMSO, 8.7 g (51.2 mmol) Isopropyljodid getropft. Durch zweistündiges Erhitzen auf 50°C wird die vorher trübe Reaktionsmischung als klare gelbe Lösung erhalten. Nach Hydrolyse mit ca. 100 ml Eis/Wasser fällt ein grauweißer Niederschlag an, der aus 60 ml Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 2.1 g (34%), Schmp. 164°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2975.6\text{ cm}^{-1}$ (m), 2938.0 (m), 1468.5 (m), 1367.3 (s), 1324.9 (s), 1179.3 (vs), 1093.4 (vs), 872.6 (s), 814.8 (w), 771.4 (s), 531.3 (s), 501.4 (vs), 441.6 (w). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.16$ (d, 12H, CH_3), 2.73 [m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.46 (d, 2H, HCiPr ; *cis-4c*), 6.62 (d, 2H, HCiPr ; *trans-4c*). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 18.6$ (s, CH_3), 26.4 [s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; *trans-4c*], 28.1 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; *cis-4c*], 102.6 (s, Ring-C-Atome; *trans-4c*), 105.0 (s, Ring-C-Atome; *cis-4c*). – MS (70 eV), m/z (%): 240 (2.1) $[\text{M}^+]$, 56 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$ (240.3) Ber. C 39.98 H 6.71 S 26.68

Gef. C 39.61 H 6.56 S 26.78

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (7a): In 50 ml absol. DMSO werden 500 mg (2.72 mmol) **4a** und 132 mg (5.5 mmol) NaH vorgelegt und während 10 min 780 mg (5.5 mmol) Methyljodid zugefroren. Es entsteht eine braune klare Lösung, die nach 1stdg. Erwärmen auf 50°C auf wenig Eis/Wasser gegossen wird. Es fällt ein Niederschlag an, der aus 30 ml Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 390 mg (67%). Zu weiteren Darstellungsmöglichkeiten und den physikalischen Daten siehe Lit.^[7,8]

2,2,4,4-Tetraethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (7b)

Methode A: In 50 ml absol. DMSO werden 1.0 g (4.7 mmol) **4b** und 230 mg (9.5 mmol) NaH vorgelegt und während 10 min 1.5 g (9.5 mmol) Ethyljodid zugefroren. Es entsteht eine klare Lösung, die nach 1stdg. Erwärmen auf 50°C mit wenig Eis/Wasser versetzt wird. Der anfallende Niederschlag wird aus 15 ml Ethanol umkristallisiert. Ausb. 760 mg (65%).

Methode B: Zu einer Suspension von 1.5 g (62.5 mmol) NaH und 2.0 g (12.8 mmol) **5** in 50 ml absol. DMSO werden in zwei Portionen während jeweils 10 min 9.36 g (60 mmol) Ethyljodid getropft (Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 45°C). Man läßt 20 h bei Raumtemp. rühren und erhält eine klare schwarzgrüne Lösung, die mit 50 g Eis zersetzt wird. Hierbei fällt ein weißer Niederschlag an, der zwecks Analysenreinheit dreimal aus je 20 ml Ethanol umkristallisiert werden muß. Ausb. 1.2 g (34%), Schmp. 143°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2985.3\text{ cm}^{-1}$ (s), 2948.6 (m), 2885.0 (w), 1447.3 (m), 1387.5 (m), 1342.2 (vs), 1312.3 (vs), 1282.4 (w), 1184.1 (w), 1148.4 (vs), 1094.4

(vs), 1063.5 (w), 915.1 (m), 789.7 (s), 702.9 (m), 685.6 (vs), 511.0 (vs), 484.0 (s). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.08$ (t, 12H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 2.39 (q, 8H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 8.7$ (s, CH_3CH_2), 22.2 (s, CH_3CH_2), 109.2 (s, Ring-C-Atome). — MS (70 eV), m/z (%): 268 (3.9) $[\text{M}^+]$, 69 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ (268.4) Ber. C 44.75 H 7.51 S 23.89
Gef. C 44.92 H 7.49 S 24.07

2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (1a): In 20 ml Wasser werden 500 mg (2.72 mmol) **4a** vorgelegt und bei Raumtemp. während 30 min 1.52 g (9.52 mmol) Brom zugegeben. Es wird 15 h gerührt und dabei ein gelber grobkristalliner Niederschlag erhalten, der abfiltriert und aus 25 ml Dichlormethan umkristallisiert wird. Ausb. 830 mg (89%), Schmp. 217–218°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3012.2$ cm^{-1} (w), 2936.1 (w), 1429.0 (s), 1384.6 (s), 1352.8 (vs), 1153.2 (s), 1086.7 (s), 1063.5 (vs), 1040.4 (m), 794.5 (m), 704.8 (m), 678.8 (s), 601.7 (s), 578.5 (m), 488.8 (s), 419.4 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (s, 6H, CH_3 ; *trans*-**1a**), 2.52 (s, 6H, CH_3 ; *cis*-**1a**). — MS (70 eV), m/z (%): 342 (1.0) $[\text{M}^+]$, 43 (100).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (342.0) Ber. C 14.05 H 1.77
Gef. C 14.28 H 2.02

2,4-Dibrom-2,4-diethyl-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (1b): In 50 ml Wasser werden 500 mg (2.36 mmol) **4b** suspendiert und während 3.5 h mit 1.6 g (10 mmol) Brom wie bei **1a** umgesetzt. Ausb. 720 mg (82.5%), Schmp. 122–124°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990.1$ cm^{-1} (w), 2945.7 (w), 1380.8 (w), 1363.4 (vs), 1262.2 (s), 1154.2 (vs), 1078.9 (m), 790.7 (w), 707.7 (w), 578.5 (m), 508.2 (m), 434.9 (w). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO; *cis/trans*-Gemisch): $\delta = 1.22$ (m, 6H, CH_3), 2.74 (m, 4H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 16.1$ (s, CH_3), 16.3 (s, CH_3), 33.9 (s, CH_2), 36.4 (s, CH_2), 113.2 (s, Ring-C-Atome; *trans*-**1b**), 113.5 (s, Ring-C-Atome; *cis*-**1b**). — MS (70 eV), m/z (%): 368 (0.3) $[\text{M}^+]$, 41 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (370.1)
Ber. C 19.47 H 2.72 Br 43.18 S 17.33
Gef. C 19.41 H 2.71 Br 43.03 S 17.40

5,10-Dithiadispiro[3.1.3.1]decan-5,5,10,10-tetraoxid (8): In 250 ml absol. DMSO werden 2.0 g (12.8 mmol) **5** gelöst und darin 1.25 g (51.2 mmol) NaH suspendiert. Während 30 min werden dann 7.6 g (25.6 mmol) 1,3-Diiodpropan zugetropft (Temperaturerhöhung um 15°C). Es entsteht nach 1stdg. Rühren bei 50°C eine gelbe klare Lösung, die ca. 12 h bei Raumtemp. weitergerührt wird. Nach Zersetzen des Gemisches mit 50 ml Eis/Wasser wird ein bräunlicher Niederschlag erhalten, der zweimal aus 20 ml Methanol umkristallisiert werden muß. Ausb. 1.04 g (34%), Schmp. 225–227°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2986.9$ cm^{-1} (w), 1428.0 (w), 1327.7 (vs), 1229.4 (m), 1149.4 (s), 1095.4 (vs), 1063.5 (m), 928.5 (m), 607.5 (w), 479.2 (s). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 2.04$ (quint, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 2.87 (t, 8H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 13.0$ (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.5 (s, CH_2), 101.2 (s, Ring-C-Atome). — MS (70 eV), m/z (%): 236 (0.7) $[\text{M}^+]$, 102 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (236.3) Ber. C 40.66 H 5.12 S 27.14
Gef. C 40.68 H 5.15 S 27.18

2,4-Bis(triethylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6b): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden in 150 ml absol. Dioxan 3.2 g (20.6 mmol) **5** suspendiert und mit 7.25 g (72.5 mmol) NEt_3 versetzt. Während 30 min tropft man unter starkem Rühren 30 g (72.2 mmol) $\text{Et}_3\text{Si-Nonafla}$ t zu, wobei sich **5** erst allmählich auflöst. Nach 1 h erhält man eine lachsfarbene klare Lösung, die noch 30 min auf 65–70°C erhitzt wird. Nach dem Abkühlen hebert man in einem 1-l-Kolben über und entfernt das Dioxan i. Vak. Der braune Rückstand wird mit 500 ml Petrolether (Siedebereich 60–70°C) heiß extrahiert, um

vom unlöslichen braunen Sulfonat abzutrennen und **6b** bei –35°C auskristallisiert. Ausb. 5.4 g (68%), Schmp. 149°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958.3$ cm^{-1} (m), 2912.9 (m), 1456.9 (w), 1416.5 (w), 1383.7 (w), 1324.9 (vs), 1243.9 (w), 1154.2 (vs), 1091.5 (m), 1066.4 (w), 1021.1 (w), 872.6 (m), 754.0 (s), 720.3 (m), 498.5 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.97$ [m, 30H, $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$], 5.74 [s, 2H, $\text{HCSi}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$; *trans*-**6b**], 6.09 [s, 2H, $\text{HCSi}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$; *cis*-**6b**]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.5$ (s, SiCH_3CH_2), 6.8 (s, SiCH_3CH_2), 99.4 (s, Ring-C-Atome; *trans*-**6b**), 100.2 (s, Ring-C-Atome; *cis*-**6b**). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.44$ (s; *trans*-**6b**), 14.75 (s; *cis*-**6b**). — MS (70 eV), m/z (%): 355 (100) $[\text{M}^+ - 29]$, 115 (20.6) $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (384.7) Ber. C 43.71 H 8.38 S 16.67
Gef. C 43.59 H 8.31 S 16.57

2,4-Bis(tributylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6d): 5.0 g (32.05 mmol) **5** und 6.5 g (64.1 mmol) NEt_3 werden in 150 ml absol. Dioxan vorgelegt und während 30 min bei Raumtemp. 32 g (64.1 mmol) $n\text{Bu}_3\text{Si-Nonafla}$ t zugetropft. Hierbei bildet sich eine klare gelbe Lösung. Man rührt 1 h und erwärmt dann 45 min auf 60°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein hellbrauner Rückstand erhalten, der mit 30 ml Petrolether (Siedebereich 60 bis 70°C) in der Kälte extrahiert wird. Durch Kühlen auf –78°C wird **6d** als weißes Kristallpulver erhalten. Ausb. 6.7 g (38%), Schmp. 128°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958.3$ cm^{-1} (s), 2928.4 (vs), 2872.5 (s), 1462.8 (m), 1327.8 (vs), 1197.6 (m), 1145.5 (vs), 1089.6 (m), 872.6 (s), 792.6 (m), 715.0 (m), 496.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ –1.33 [m, 54H, $\text{Si}(n\text{Bu})_3$], 5.74 [s, 2H, $\text{HCSi}(n\text{Bu})_3$; *trans*-**6d**], 6.01 [s, 2H, $\text{HCSi}(n\text{Bu})_3$; *cis*-**6d**]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.1$ (s, CH_3CH_2), 13.5 (s, CH_3CH_2), 25.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.5 (s, SiCH_2CH_2), 99.9 (s, Ring-C-Atome; *trans*-**6d**), 100.8 (s, Ring-C-Atome; *cis*-**6d**). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.6$ (s; *trans*-**6d**), 5.9 (s; *cis*-**6d**). — MS (70 eV), m/z (%): 495 (100) $[\text{M}^+ - 57]$, 219 (4.9) $[\text{M}^+/2 - 57]$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (553.0) Ber. C 56.47 H 10.21 S 11.59
Gef. C 56.22 H 10.00 S 11.70

2,4-Bis(dimethylphenylsilyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (6e): Die Durchführung der Reaktion entspricht der für **6b** beschriebenen Synthese. Allerdings geht **5** auch nach 1stdg. Erhitzen auf 65°C nicht vollständig in Lösung. Es wurde dennoch in der bekannten Weise das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und **6e** nach dreimaliger Extraktion mit Petrolether (Siedebereich 60–70°C) als weißes Kristallpulver erhalten. Ausb. 3.96 g (29%), Schmp. 135°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2931.3$ cm^{-1} (m), 1428.0 (w), 1327.8 (vs), 1248.7 (m), 1146.5 (vs), 1117.6 (m), 1093.5 (m), 879.4 (s), 846.6 (s), 810.9 (vs), 717.4 (s), 497.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.69$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 5.83 [s, 2H, $\text{HCSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$], 7.45 (m, 10H, SiC_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.5$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 424 (4.0) $[\text{M}^+]$, 135 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (424.7) Ber. C 50.91 H 5.70 S 15.10
Gef. C 50.52 H 5.76 S 15.43

1,3-Bis(triethylsilyloxy)-2,4-bis(triethylsilyl)-1,3-dioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 -dithiet (10): 1.5 g (3.9 mmol) **6b** werden in 60 ml absol. DME gelöst. Bei –40°C wird mit 5 ml (8 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan während 15 min dimetalliert und anschließend 1 h bei –40°C gerührt. Nach Zugabe von 3.3 g (8 mmol) $\text{Et}_3\text{Si-Nonafla}$ t innerhalb 30 min erhält man eine klare gelbe Lösung, die weitere 30 min gerührt und dann innerhalb von 1 h auf Raumtemp. gebracht wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein weißer Feststoff neben einem orangefarbenen Öl erhalten. Dieses kann durch zweimalige Extraktion mit kaltem Petrolether (Siedebereich 60–70°C) vom Feststoff ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$) abgetrennt werden. Nach Entfernen des Petrolethers i. Vak. wird **10** als klares, orangefarbenes und stark hydrolyseempfindliches Öl erhalten. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt, da das Öl nicht gänzlich vom Lö-

sungsmittel befreit werden konnte. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ [m, $\text{CSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$], 0.98 [m, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.0$ [s, $\text{CSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$], 6.2 [s, $\text{CSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$], 5.2 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$], 7.1 [s, $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$], 81.9 (s, Ring-C-Atome). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -5.72$ (s, CSi), 29.52 (s, OSi).

2,2,5,5-Tetramethyl-7,8-dithia-2,5-disilabicyclo[4.1.1]octan-7,7,8,8-tetraoxid (9): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 5.0 g (32 mmol) **5** und 6.5 g (64.1 mmol) NEt_3 in 300 ml absol. Dioxan suspendiert und während 40 min 26 g (32 mmol) Diester bei Raumtemp. zugetropft. Hierbei steigt die Temp. des nun gelben, fast klaren Reaktionsgemisches um 5°C an, und **5** löst sich auf. Es wird 2 h bei Raumtemp. und 1 h bei 40°C gerührt. Nach Überführen des Reaktionsgemisches in einen 2-l-Kolben wird das Dioxan i. Vak. entfernt, wobei ein gelbbrauner viskoser Rückstand erhalten wird. Man extrahiert anschließend mit 1 l heißem Petrolether (Siedebereich $60\text{--}70^\circ\text{C}$). Aus dieser Lösung fällt bei -35°C ein weißes Kristallpulver an, das noch zweimal aus Petrolether umkristallisiert wird. Ausb. 3.5 g (37%), Schmp. 132°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960.2$ cm^{-1} (s), 1419.4 (m), 1327.8 (vs), 1253.5 (s), 1171.6 (vs), 1026.9 (m), 881.3 (m), 844.7 (s), 816.7 (s), 792.6 (s), 702.9 (m), 679.8 (w), 584.3 (w), 513.9 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.33$ [s, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.29 (s, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 5.14 (s, 2H, HCSi). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.1$ [s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 8.1 (s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 96.6 (s, Ring-C-Atome). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.44$ (s). — MS (70 eV), m/z (%): 298 (2.6) [M^+], 283 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (298.5) Ber. C 32.19 H 6.08 S 21.48
Gef. C 31.83 H 5.95 S 21.26

2,4-Bis(trimethylgermyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (3f): In 150 ml absol. Dioxan werden 3.0 g (19.2 mmol) **5**, 3.9 g (38.5 mmol) NEt_3 und 16 g (38.5 mmol) $\text{Me}_3\text{Ge-Nonafla}$ t wie bei **6b** beschrieben umgesetzt. Den erhaltenen Rückstand extrahiert man einmal mit 700 ml Petrolether (Siedebereich $60\text{--}70^\circ\text{C}$), hebert heiß über und läßt dann mehrere Stunden bei -35°C stehen. Ausb. 4.8 g (64%), Schmp. $178\text{--}180^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2949.6$ cm^{-1} (m), 1317.2 (vs), 1245.8 (w), 1199.5 (w), 1151.3 (vs), 1093.4 (w), 1047.2 (m), 884.2 (m), 823.5 (m), 780.1 (w), 613.2 (m), 574.7 (s), 497.6 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.55$ [s, 18H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$; *trans-3f*], 0.57 [s, 18H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$; *cis-3f*], 5.63 [s, 2H, $\text{HCGe}(\text{CH}_3)_3$; *trans-3f*], 5.97 [s, 2H, $\text{HCGe}(\text{CH}_3)_3$; *cis-3f*]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.36$ [s, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$; *trans-3f*], 3.45 [s, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$; *cis-3f*], 99.96 (s, Ring-C-Atome; *trans-3f*), 101.19 (s, Ring-C-Atome; *cis-3f*). — MS (70 eV), m/z (%): 390 (1.8) [M^+], 119 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ge}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (389.6) Ber. C 24.67 H 5.18 S 16.46
Gef. C 24.74 H 5.04 S 16.90

2,4-Bis(triethylstannyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (3g): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer und Feststoffdosiertrichter werden 3.12 g (20 mmol) **5** und 4.04 g (40 mmol) NEt_3 in 150 ml absol. Dioxan vorgelegt und während 30 min 20.2 g (40 mmol) $\text{Et}_3\text{Sn-Nonafla}$ t zugegeben. Es bildet sich

ein klares gelbes Reaktionsgemisch, das 1 h bei Raumtemp. und 30 min bei 50°C gerührt wird. Nach Überführen der Lösung in einen 2-l-Kolben und Entfernen des Dioxans i. Vak. fällt ein gelblicher Rückstand an. Durch Extraktion mit 1 l siedendem Petrolether (Siedebereich $60\text{--}70^\circ\text{C}$) wird nach Abkühlen auf -35°C **3g** als weißes, äußerst hydrolyseempfindliches Kristallpulver erhalten. Ausb. 5.4 g (48%), Schmp. $171\text{--}173^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3031.6$ cm^{-1} (m), 2953.5 (vs), 2867.6 (s), 1349.9 (vs), 1196.6 (vs), 1095.4 (vs), 1012.4 (w), 861.1 (m), 677.9 (m), 512.9 (m), 478.3 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ [m, 30H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 5.90 [s, 2H, $\text{HCSn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$; *trans-3g*], 6.29 [s, 2H, $\text{HCSn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$; *cis-3g*]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.7$ (s, SnCH_3CH_2), 9.9 (s, SnCH_3CH_2), 97.55 (s, Ring-C-Atome; *trans-3g*). — MS (70 eV), m/z (%): 537 (100) [$\text{M}^+ - 29$], 207 (78.2) [$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]. Aufgrund der großen Hydrolyseempfindlichkeit und der auch unter Schutzgas eintretenden Zersetzung konnte bisher keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

- [1] G. Opitz, H. R. Mohl, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 73.
[2] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1285–1296.
[3] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3378–3384.
[4] Dissertation H. R. Mohl, Universität Tübingen, **1969**.
[5] E. H. Holst, W. C. Fernelius, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1881–1883.
[6] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5715–5717.
[7] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3119–3130.
[8] M. Frasch, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1805–1807.
[9] U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 224–225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 221–222.
[10] H. Pritzkow, K. Rall, St. Reimann-Andersen, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 60–61.
[11] H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *45*, 271–274.
[12] M. Frasch, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1763–1767.
[13] Privatmitteilung H. Pritzkow.
[14] B. Balbach, R. Alt, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 1005–1013.
[15] J. B. Hendrickson, G. J. Boudreaux, P. S. Palumbo, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2358–2366.
[16] U. Finke, H. Moretto, H. Niederprüm, H. Vorbrüggen (Bayer AG), DOS 2803125, **1979**; *Chem. Abstr.* **1979**, *91*, P193412w.
[17] G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259–260.
[18] G. Simchen, W. West, *Synthesis* **1977**, 247–248.
[19] H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636–637, 867–869.
[20] Dissertation M. Frasch, Universität Heidelberg, **1991**.
[21] G. D. Copper, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3713–3716.
[22] Diplomarbeit A. Walch, Universität Heidelberg, **1992**.
[23] W. Hanefeld, B. Spangenberg, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1147–1150.

[311/92]