

## Dithiacyclooctine

Herbert Meier\*, Yujia Dai, Hans Schuhmacher und Heinz Kolshorn

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becherweg 18–22, D-55099 Mainz, Germany

Eingegangen am 13. April 1994

**Key Words:** Alkynes / Cycloalkynes / Strain, steric / Cycloaddition reactions

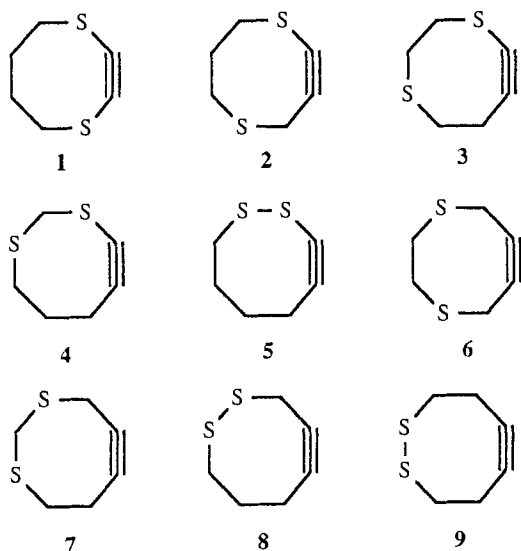
### Dithiacyclooctynes

The enthalpies of formation  $\Delta H_f$  and the ring strain energies  $E_g$  were calculated for the nine isomeric dithiacyclooctynes **1–9** by applying the MNDO method. Reaction Scheme 2 shows the synthesis of 1,4-dithia-2-cyclooctyne (**1**), which was the highest  $E_g$  value in this series. It dimerizes to **13** in the absence of reaction partners. Scheme 4 summarizes the

preparation of 1,5-dithia-2-cyclooctyne (**2**) and its homologue 1,5-dithia-2-cyclononyne (**23**) and Scheme 6 the preparation of 1,4-dithia-6-cyclooctyne (**6**) and its homologue 1,5-dithia-7-cyclononyne (**29**). Depending on the position of the sulfur atoms, all three reaction sequences contain different steps for the introduction of the triple bonds.

Im Gegensatz zur carbocyclischen Reihe gibt es bisher wenige gespannte Heterocyklen mit Dreifachbindungen<sup>[1,2]</sup>. Vor einiger Zeit haben wir über die Synthese der Thiacyclooctine berichtet<sup>[2,4]</sup>. Denkt man sich zwei Methylengruppen des Cyclooctinrings durch Schwefelatome ersetzt, dann kommt man zu den neun strukturisomeren Dithiacyclooctinen **1–9**.

Schema 1



### Berechnung der Dithiacyclooctine

Mit Hilfe der MNDO-Rechnung<sup>[5,6]</sup> haben wir bei vollständiger Geometrieoptimierung die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  und die geometrische Ringspannung  $E_g$  von **1–9** bestimmt (Tab. 1). Die  $E_g$ -Werte beziehen sich dabei auf die Enthalpiedifferenzen zu den entsprechenden (Z)-Dithiacyclooctenen und eine berechnete Enthalpie für die Hydrie-

rung der Dreifachbindung zur (Z)-konfigurierten Doppelbindung<sup>[2]</sup>.

Die Deformation der Bindungswinkel ist am größten an der Dreifachbindung. Alle neun strukturisomeren Dithiacyclooctine haben dort Winkel zwischen 162 und 165°. Hinzu kommen „out-of-plane“-Deformationen (Torsionen) an der Dreifachbindung, die zwischen 0 und 14° liegen (Tab. 1). Auch die übrigen Bindungswinkel in den Achtringen können erhebliche Verzerrungen aufweisen, wobei die Winkel an den zur Dreifachbindung  $\alpha$ -ständigen Atomen stets am kleinsten sind. Eine detaillierte Beschreibung aller optimierten Geometrien von **1–9** würde hier zu weit führen; Tab. 2 enthält einige charakteristische Wertebereiche für Bindungslängen und -winkel. Den Kraftkonstanten für die Längendeformation entsprechend, variieren die CC-Dreifachbindungslängen am wenigsten und die C–S- und S–S-Bindungen am stärksten.

Tab. 1. Berechnung der Dithiacyclooctine **1–9** mit der MNDO-Methode

Verb.	Vorzugskonformation	Deformation an der Dreifachbindung Bindungswinkel [°]	Torsion [°]	$\Delta H_f$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	$E_g$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	C <sub>2</sub>	162, 162	0	203.5	76.9
<b>2</b>	C <sub>1</sub>	163, 163	6	186.4	59.9
<b>3</b>	C <sub>1</sub>	164, 163	1	181.3	64.4
<b>4</b>	C <sub>1</sub>	163, 163	3	183.9	66.3
<b>5</b>	C <sub>1</sub>	162, 164	4	199.3	74.1
<b>6</b>	C <sub>2</sub>	163, 163	14	177.4	58.3
<b>7</b>	C <sub>1</sub>	162, 165	1	175.3	48.7
<b>8</b>	C <sub>1</sub>	162, 165	8	177.3	48.4
<b>9</b>	C <sub>2</sub>	164, 164	8	173.1	45.0

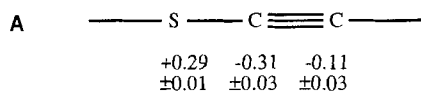
Bei den Spannungsenergien  $E_g$  findet man hohe Werte, wenn eine oder gar beide  $\alpha$ -Positionen zur Dreifachbindung mit Schwefelatomen besetzt sind, besonders wenig Span-

Tab. 2. Mit der MNDO-Methode berechnete Wertebereiche für die in 1–9 auftretenden Bindungslängen und -winkel

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°] (in $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -Position zur Dreifachbindung)	
$C_{sp} \equiv C$	119.9–120.4	$C_{\alpha}$	107–110
$C_{sp} - C_{sp^3}$	143.9–144.8	$S_{\alpha}$	98–106
$C_{sp} - S$	160.6–161.1	$C_{\beta}$	117–120
$C_{sp^3} - C_{sp^3}$	152.2–155.7	$S_{\beta}$	110–112
$C_{sp^3} - S$	173.3–176.1	$C_{\gamma}$	115–120
$S - S$	194.2–197.3	$S_{\gamma}$	111–114

nung haben die Verbindungen 7–9 mit S-Atomen in  $\gamma$ - oder  $\gamma$ - und  $\beta$ -Stellung.

Schließlich soll hier noch kurz auf die Ladungsverteilung eingegangen werden. Die acetylenischen Kohlenstoffatome tragen stets eine negative Partialladung. Bei 6–9 ist sie mit  $-0.15 \pm 0.03$  Elementarladungen relativ gering; bei 1–5 schiebt das  $\alpha$ -ständige S-Atom Elektronen in die Dreifachbindung und erhält dadurch eine positive Partialladung von  $+0.29 \pm 0.01$ . In den unsymmetrischen Systemen 2–5 ergibt sich die in A gezeigte Polarität.



Damit stimmt überein, daß die Anlagerung von Wasser zu Thioether-Ketonen und nicht zu Thio-Lactonen führt<sup>[3,4]</sup>.

### Synthesen

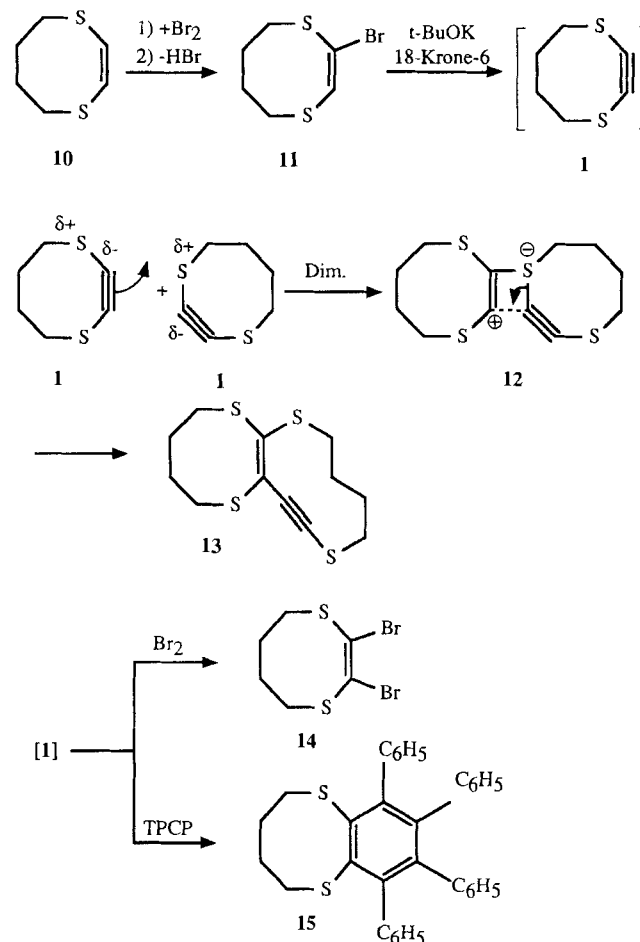
Die Ringspannung der Dithiacyclooctine 1–9 liegt in der Größenordnung der berechneten  $E_g$ -Werte für Cyclooctin und die Monothiacyclooctine<sup>[2]</sup>; für die Herstellung und Reinisolierung der Verbindungen 1–9 ist jedoch die kinetische Stabilität entscheidend und nicht die relative thermodynamische Stabilität mit den darin enthaltenen Spannungsenergien. Wir haben die Synthesen von 1, 2 und 6 durchgeführt.

Aus 1,4-Dithia-2-cycloocten (10) läßt sich durch Bromaddition mit elementarem Brom und Dehydrobromierung mit Morpholin 2-Brom-1,4-dithia-2-cycloocten (11) mit 40% Ausbeute gewinnen<sup>[7]</sup>. Zur weiteren Eliminierung von Bromwasserstoff bedarf es der Kronenether-Katalyse (Schema 2). Bei der Aufarbeitung erhält man jedoch nicht 1,4-Dithia-2-cyclooctin (1), sondern das Dimerisierungsprodukt 13 (Ausb. 47%). Seine bereits bei Raumtemperatur zu beobachtende Bildung läßt sich über den in Struktur 12 beschriebenen Angriff eines  $sp$ -C-Atoms mit negativer Partialladung an ein S-Atom mit positiver Partialladung erklären. Das intermediäre Auftreten von 1 wird durch die Abfangreaktionen mit Brom oder Tetraphenylcyclopentadien (TPCP) bewiesen (1  $\rightarrow$  14 bzw. 15).

Die Strukturaufklärung von 13 führt zwar unmittelbar auf ein zentrales Butenin-Strukturelement mit vier Schwefelsubstituenten, für die beiden aus dem zweidimensionalen  $^1H, ^1H$ -shift-korrelierten NMR-Spektrum zu entnehmenden

Tetramethylenketten  $-[CH_2]_4-$  gibt es jedoch drei Verknüpfungsmöglichkeiten: den Bicyclus 13, eine (Dithiacycloheptyliden)dithiacyclononin- und schließlich eine [8.6]Betweenanen-Struktur (Schema 3). Die Entscheidung gelingt mit dem gekoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektrum und einigen SFD-Experimenten (Single Frequency Decoupling).

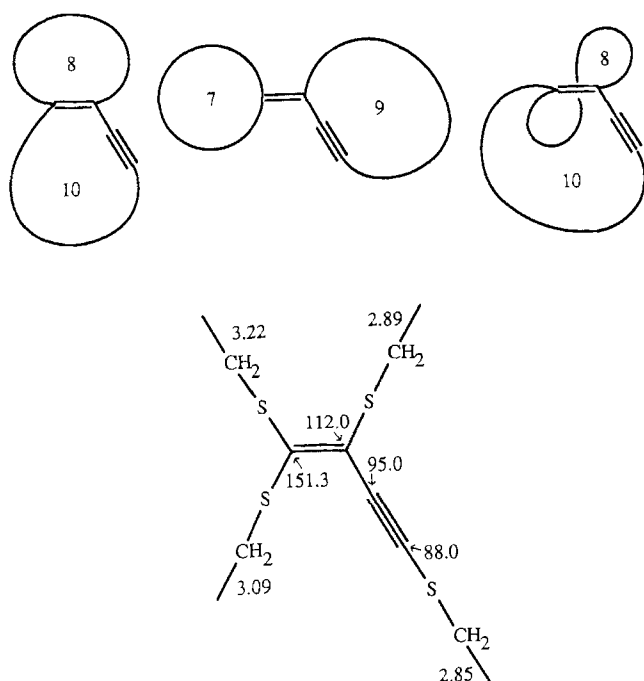
Schema 2



Bei der Einstrahlung in die Signale der Methylenprotonen bei  $\delta = 3.22$  oder  $3.09$  reduziert sich das Quintett bei  $\delta = 151.3$  jeweils zum Triplet. Die beiden Protonenresonanzen gehören aber laut  $^1H, ^1H$ -Verschiebungskorrelation nicht zur selben  $[CH_2]_4$ -Kette; die (Dithiacycloheptyliden)dithiacyclononin-Struktur ist damit auszuschließen. Einstrahlung bei  $\delta = 2.89$  reduziert das Triplet bei  $\delta = 112.0$  zu einem Singulett. Genauso verhält sich das Triplet bei  $\delta = 88.0$ , wenn man in das Protonensignal bei  $\delta = 2.85$  einstrahlt. Das  $^{13}C$ -Signal des  $sp$ -C-Atoms bei  $95.0$  ist stets ein Singulett, da es keine Kopplung  $^nJ$  mit  $n \leq 3$  enthält. Mit diesen heteronuclearen Doppelresonanzen wäre außer 13 auch die [8.6]Betweenanen-Struktur vereinbar; letztere stellt jedoch eine extrem gespannte Verbindung dar, deren Bildung von vornherein wenig wahrscheinlich ist. Eindeutig auszuschließen ist die Betweenanen-Struktur aufgrund der chemischen Äquivalenz der jeweils geminalen Protonen in allen 8 Methylengruppen.

Zur Synthese des 1,5-Dithia-2-cyclooctins (**2**) und des homologen 1,5-Dithia-2-cyclononins (**23**) haben wir die thermische Fragmentierung der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole **22** herangezogen. Die Herstellung dieser Zwischenstufen gelingt in guten Ausbeuten aus den Ketonen **19** über die Semicarbazone **21**. Der Zugang zu **19** ist über die Cyclisierung der Dithiole **16** mit Epichlorhydrin oder mit 1,3-Dichloraceton möglich. Bei der ersten Variante bildet sich das entsprechende 1,5-Dithia-3-cycloalkanol **18**, das mit dem Komplex aus Dimethylsulfoxid/Chlorsulfonylisocyanat (CSIC) zu **19** aufoxidiert wird<sup>[8]</sup>. Die Cyclisierungen führen nicht nur zu den 1:1-Produkten **18** bzw. **19**, sondern in untergeordnetem Ausmaß auch zu den makrocyclischen 2:2-Produkten **17** und **20**. Bei **19b** ( $n = 3$ ) bewährt sich präparativ der Weg über das Epichlorhydrin, bei **19a** ( $n = 4$ ) dagegen der kürzere Weg über 1,3-Dichloraceton.

Schema 3

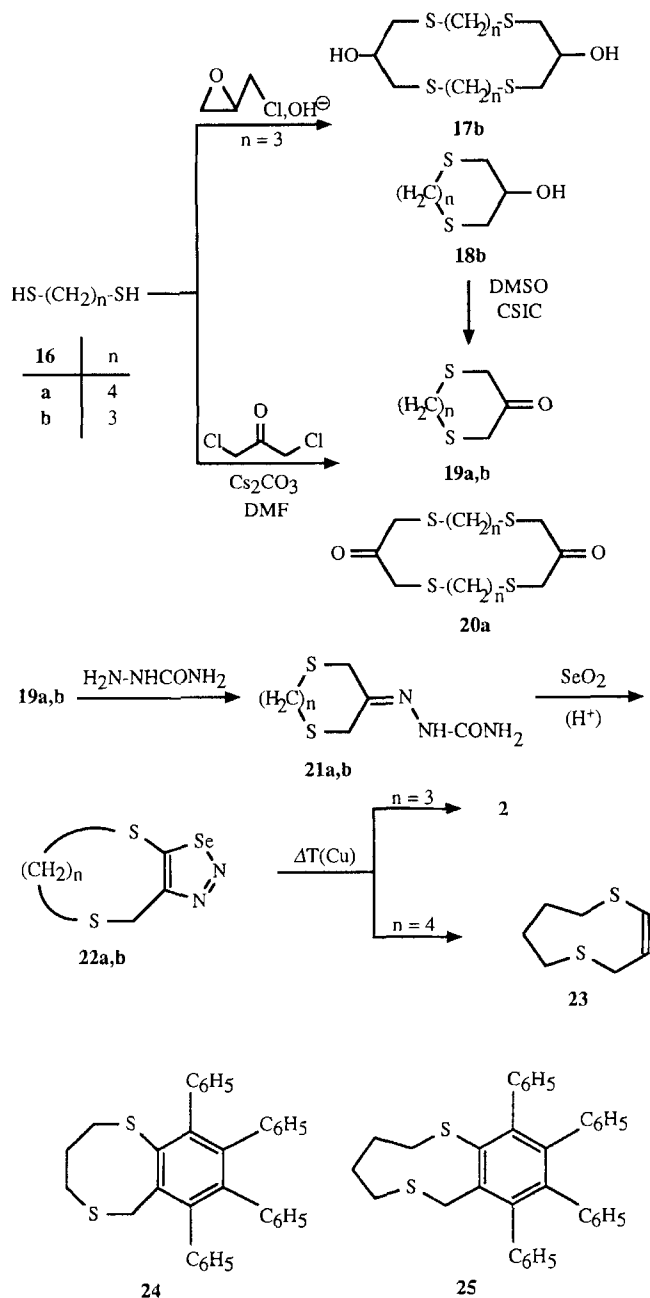


Während die thermische Fragmentierung **22a** → **23** nahezu quantitativ verläuft, ist die Ausbeute bei **22b** → **2** gering. Selbst in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon erhält man nur 24% **24**. Das homologe Alkin **23** ist viel weniger gespannt und viel weniger reaktiv als **2**; es setzt sich zwar mit TPCP bei Raumtemperatur nicht um, bildet aber bei 50°C das Addukt **25** in einer Ausbeute von 50%.

Wegen der thermischen Empfindlichkeit von **2** wurde die Spaltung von **22b** mit Butyllithium bei -66°C untersucht. Dabei entsteht auch bei schnellem Reaktionsabbruch ein Gemisch aus **2** und den Addukten **26** und **27** im Verhältnis 20:64:16. Der nucleophile Butylrest greift also – entsprechend der Polarität der Dreifachbindung – bevorzugt an C-3 an.

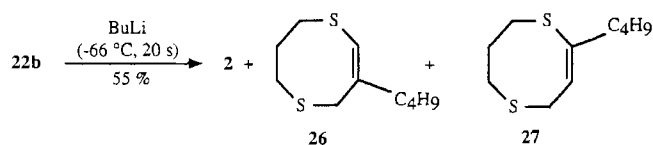
Als weiteren Vertreter aus der Reihe der Dithiacyclooctine haben wir 1,4-Dithia-6-cyclooctin (**6**) und zum Vergleich 1,5-Dithia-7-cyclononin (**29**) hergestellt. Die Cyclisierung der Dithiole **16b,c** mit 1,4-Dibrom-2-butin gelingt un-

Schema 4

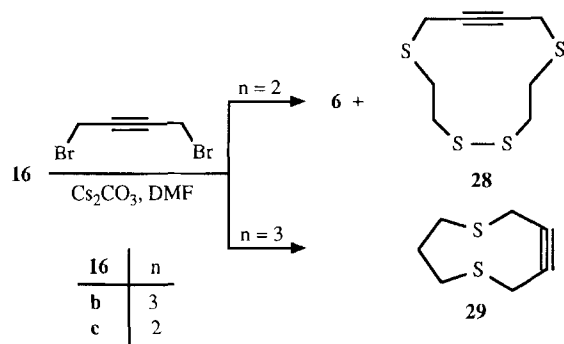


ter Ausnutzung des Caesiumeffektes (Ausb. 27–33%). Bei der Bildung des gespannteren Achtrings **6** entsteht durch oxidative 1:2-Cyclisierung als Nebenprodukt das Tetrathia-cyclododecin **28**. Die Verbindungen **6** und **28** können durch Säulenchromatographie getrennt werden.

Schema 5

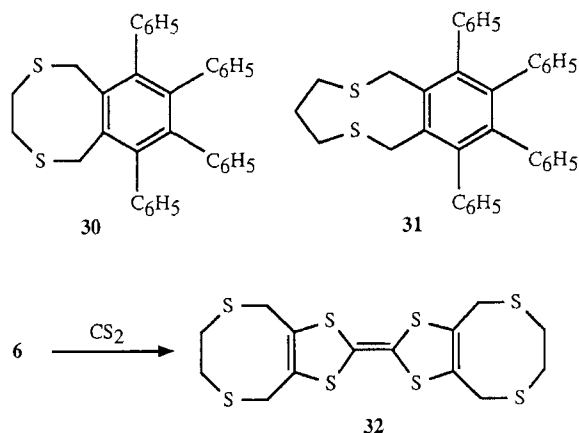


Schema 6



Die Alkine **6**, **28** und **29** sind stabile Verbindungen, **6** reagiert bei 50°C und **29** bei 100°C mit Tetraphenylcyclopentadienon (Ausb. 62% **30**/33% **31**). Außerdem haben wir **6** bei 100°C im Einschlußrohr mit CS<sub>2</sub> zu dem Tetrathiafulvalenderivat **32** umgesetzt; **32** ist zwar wegen seiner insgesamt 8 Schwefelatome ein interessantes Donorsystem für EDA-Komplexe mit potentieller elektrischer Leitfähigkeit, es ist jedoch sehr schwer löslich.

Schema 7



Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Y. D. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Promotionsstipendium.

### Experimenteller Teil

IR: Preßlinge in KBr oder reine Filme; Beckman Acculab 4. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 400; CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel und Standard (δ = 7.24 bzw. 77.00). – MS: Varian CH 7A (EI, Ionisierungsenergie 70 eV), Finnigan MAT 95 (FD, 5 kV Saugspannung, Emitterheizrate 10 mA/min).

*1,4-Dithia-2-cycloocten (5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-dithiocin) (10)*: Herstellung nach Lit.<sup>[7]</sup> aus 1,2-Dichlorethen und 1,4-Butandithiol; Öl, Ausb. 46%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.35 (s, 2H, 2,3-H), 3.38 (m, 4H, 5,8-H), 2.07 (m, 4H, 6,7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.4 (C-2,3), 33.4 (C-5,8), 27.8 (C-6,7).

*2-Brom-1,4-dithia-2-cycloocten (2-Brom-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-dithiocin) (11)*: Zu 1.25 g (8.58 mmol) **10** in 60 ml CCl<sub>4</sub> tropft man bei –30°C unter Rühren eine Lösung von 1.37 g (8.58 mmol) Brom in 30 ml CCl<sub>4</sub>. Nach ca. 10min. weiterem Rühren wird bei Raum-

temp. eine Lösung von 1.53 g (17.59 mmol) Morpholin in 10 ml CCl<sub>4</sub> zugetropft<sup>[9]</sup>. Die Lösung entfärbt sich, und Morpholinhydrobromid beginnt sich abzuscheiden. Nach 3 h unter schwachem Sieden filtriert man, wäscht mit Wasser und trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die säulenchromatographische Reinigung [2.5 × 30 cm Kieselgel, Petrolether (40–70°C)/Essigester 19:1] ergibt 770 mg (40%) **11** als gelbliches, analysenreines Öl. – IR (Film): ν̄ = 2900 cm<sup>-1</sup>, 1430, 1410, 1285, 1225, 975, 840, 725. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 (s, 1H, 3-H), 3.61, t, 2H/3.11, t, 2H (5,8-H), 2.07 (m, 4H, 6,7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 135.2 (C-3), 108.4 (C-2), 36.9/31.5/30.8/24.3 (C-5,6,7,8). – MS, *m/z* (%): 226/224 (10) [M<sup>+</sup>, Br-Muster], 120 (28), 55 (100). – C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>BrS<sub>2</sub> (225.2): ber. C 32.01, H 4.03; gef. C 32.25, H 4.00.

*2,7,11,16-Tetrathia-bicyclo[8.6.0]hexadec-1(10)-en-8-in (13)*: Zu einer Lösung von 200 mg (0.88 mmol) **11** und einer Spatelspitze 18-Krone-6 in 20 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub> gibt man 100 mg (0.88 mmol) Kalium-*tert*-butylat und rührt 30 min bei Raumtemp. Nach Zugabe von weiteren 100 mg (0.88 mmol) KO<sup>t</sup>Bu und 60min. Rühren bei 25–65°C schüttelt man mit 20 ml Eis/Wasser aus, extrahiert die Wasserphase mit 10 ml CCl<sub>4</sub>, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (30 × 2.5 cm) mit Petrolether (40–70°C)/Diethylether (17:3). Man isoliert 60 mg (47%) eines gelblichen Öls. – IR (Film): ν̄ = 2905 cm<sup>-1</sup>, 2150 (C≡C), 1660, 1425, 1285, 1090, 905. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.22 (t, 2H, 15-H), 3.09 (t, 2H, 3-H), 2.89 (t, 2H, 12-H), 2.85 (t, 2H, 6-H), 2.15 (m, 2H, 4-H), 2.03 (m, 2H, 5-H), 1.98 (m, 2H, 14-H), 1.88 (m, 2H, 13-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.3 (C-1), 112.0 (C-10), 95.5 (C-9), 88.0 (C-8), 38.5/36.2/33.4/32.9/29.9/29.5/28.9/26.3 (CH<sub>2</sub>). – MS (FD), *m/z* (%): 288 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub> (288.5): ber. C 49.96, H 5.59; gef. C 50.05, H 5.51.

*2,3-Dibrom-1,4-dithia-2-cycloocten (2,3-Dibrom-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-dithiocin) (14)*: Gibt man bei der Herstellung von **1/13** Brom zu, dann isoliert man zusätzlich 19 mg (7%) **14**<sup>[10]</sup>, Öl. – IR (Film): ν̄ = 2900 cm<sup>-1</sup>, 1490, 1430, 1400, 1280, 900, 800, 780, 760, 670. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.17 (m, 4H, 5,8-H), 2.04 (m, 4H, 6,7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 123.8 (C-2,3), 38.4 (C-5,8), 27.7 (C-6,7). – MS, *m/z* (%): 302/304/306 (35) [M<sup>+</sup>, Br<sub>2</sub>-Muster], 144 (100), 116 (26), 88 (32), 87 (36), 55 (53). – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (304.1): ber. C 23.70, H 2.65; gef. C 23.50, H 2.73.

*9,10,11,12-Tetraphenyl-2,7-dithia-bicyclo[6.4.0]dodeca-8,10,12-trien (2,3,4,5-Tetrahydro-7,8,9,10-tetraphenyl-1,6-benzodithiocin) (15)*: Führt man die oben beschriebene Dehydrobromierung in Gegenwart von äquimolaren Anteilen Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) in siedendem CCl<sub>4</sub> durch, dann isoliert man 258 mg (58%, bezogen auf **11**) **15**<sup>[11]</sup>. Farblose Kristalle, Schmp. 257°C. – IR (KBr): ν̄ = 2910 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1435, 1070, 1030, 770, 715, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.10 (m, 10H, Ph), 6.76 (m, 10H, Ph), 2.74 (m, 4H, 3,6-H), 1.92 (m, 4H, 4,5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.3 (C-1,8), 142.6/141.4/139.8/139.8 (C<sub>q</sub>), 130.8/130.1/127.0/126.6 (*o,m*-CH, Ph), 126.2/125.5 (*p*-CH, Ph), 38.2 (C-3,6), 28.0 (C-4,5). – MS, *m/z* (%): 500 (100) [M<sup>+</sup>], 457 (25), 446 (40), 69 (51), 57 (63). – C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub> (500.7): ber. C 81.56, H 5.64; gef. C 81.90, H 5.60.

*1,5,9,13-Tetrathia-3,11-cyclohexadecandiol (17b) und 1,5-Dithiocan-3-ol (1,5-Dithia-3-cyclooctanol) (18b)*: Herstellung nach Lit.<sup>[12]</sup>. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (5 × 20 cm Kieselgel, Chloroform/Ethanol 19:1) liefert als erste Fraktion **18b**. Aus 7.58 g (70.0 mmol) **16** und 6.48 g (70.0 mmol) Epichlorhydrin erhält man 5.40 g (47%) **18b** (Lit.<sup>[12]</sup> 28.8%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.94 (X-Teil von ABX, 1H, 3-H), 3.03/2.89 (AB-Teil von ABX, 2J = –14.2 Hz, 4H, 2,4-H), 2.67 (m, 4H, 6,8-H), 2.18 (m, 2H, 7-

H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.0$  (C-3), 36.1 (C-2,4), 31.7 (C-6,8), 30.4 (C-7).

Als zweite Fraktion isolierten wir 1.84 g (16%) **17b** als farbloses Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3400$   $\text{cm}^{-1}$ , 2910, 1410, 1245, 1115, 1030, 760. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  (br. s, 2H, OH), 3.45 (m, 2H, 3,11-H), 2.82–2.49 (m, 16H, 2,4,6,8,10,12,14,16-H), 1.85 (m, 4H, 7,15-H). – MS,  $m/z$  (%): 328 (1) [ $\text{M}^{++}$ ], 85 (66), 84 (25), 83 (100). –  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4$  (328.6): ber. C 43.87, H 7.36, S 39.03; gef. C 44.00, H 7.34, S 39.09. (Als dritte Fraktion erhält man geringe Mengen einer nicht näher untersuchten Verbindung.)

**Oxidation von 18b zu 1,5-Dithioan-3-on (19b)**<sup>[8,13]</sup>: Zu 4.0 ml (6.51 g, 46.0 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man bei  $-65^\circ\text{C}$  unter Stickstoff innerhalb von 15 min 4.35 ml (4.79 g, 61.3 mmol) DMSO in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei  $-70^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 5.0 g (30.4 mmol) **18b** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter kräftigem Rühren innerhalb 1 h zugetropft. Nach weiteren 2 h setzt man 8.5 ml Triethylamin in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmen und gibt 80 ml Wasser hinzu. Die Wasserphase wird mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wird chromatographisch (Kieselgelsäule  $5 \times 20$  cm, Toluol) gereinigt. Man isoliert 1.82 g (37%) **19b** als hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $47^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>[14]</sup>  $46\text{--}47^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.39$  (s, 4H, 2,4-H), 2.88 (t, 4H, 6,8-H), 1.85 (m, 2H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.7$  (C-3), 41.4 (C-2,4), 31.1 (C-6,8), 29.2 (C-7).

Die Reaktion von 1,3-Propandithiol (**16b**) mit 1,3-Dichloraceton kann nach dem Verdünnungsprinzip<sup>[14]</sup> oder in Gegenwart von  $\text{CS}_2\text{CO}_3$  durchgeführt werden. Präparativ vorzuziehen ist bei  $n = 3$  die Sequenz **16b**  $\rightarrow$  **18b**  $\rightarrow$  **19b**; bei  $n = 4$  bewährt sich dagegen die durch  $\text{Cs}^+$ -Ionen induzierte Cyclisierung **16a**  $\rightarrow$  **19a**.

**1,5-Dithionan-3-on (19a) und 1,5,10,14-Tetrathia-3,12-cyclooctadecandion (20a)**: Lösungen von 4.88 g (40.0 mmol) **16a** und 5.08 g (40.0 mmol) 1,3-Dichloraceton in je 200 ml wasserfreiem DMF werden unter Stickstoff innerhalb von 42 h zu einer Suspension von 14.66 g (46.0 mmol) Caesiumcarbonat in 1.3 l wasserfreiem DMF getropft. Es ist auf eine gleichmäßige Zugabe beider Komponenten und eine gute Durchmischung durch kräftiges Rühren zu achten. Nach weiteren 6 h wird das Solvens bei ca. 5 Torr entfernt und der Rückstand mit 120 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser versetzt. Die mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die vorsichtige Zugabe von Petrolether ( $40\text{--}70^\circ\text{C}$ ) führt zur Trübung und beim Abkühlen zur Fällung von 123 mg (2%) **20a**. Das Filtrat wird an einer Kieselgelsäule ( $5 \times 30$  cm) mit Toluol/Essigester (7:3) chromatographiert. Man isoliert 5.03 g (71%) **19a** [Lit.<sup>[14]</sup> (ohne  $\text{CS}_2\text{CO}_3$ ) 2.5%], hellgelbes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2910$   $\text{cm}^{-1}$ , 1695, 1440, 1410, 1395, 1290, 1260, 1095, 1075, 740. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.33$  (s, 4H, 2,4-H), 2.98 (m, 4H, 6,9-H), 1.76 (m, 4H, 7,8-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.7$  (C-3), 40.5 (C-2,4), 33.9 (C-6,9), 25.7 (C-7,8). – MS,  $m/z$  (%): 176 (68) [ $\text{M}^{++}$ ], 88 (21), 87 (100). –  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}_2$  (176.3): ber. C 47.69, H 6.86; gef. C 47.85, H 6.90.

**20a**: Schmp.  $132^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930$   $\text{cm}^{-1}$ , 1685, 1455, 1390, 1370, 1310, 1275, 1200, 1075. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.44$  (s, 8H, 2,4,11,13-H), 2.54 (m, 8H, 6,9,15,18-H), 1.66 (m, 8H, 7,8,16,17-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.6$  (C-3,12), 40.0 (C-2,4,11,13), 32.0 (C-6,9,15,18), 28.1 (C-7,8,16,17). – MS,  $m/z$  (%): 352 (24) [ $\text{M}^{++}$ ], 144 (25), 87 (100). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4$  (352.6): ber. C 47.69, H 6.86; gef. C 47.51, H 6.94.

**1,5-Dithionan-3-on-semicarbazon (21a)**: Herstellung analog einer Literaturvorschrift<sup>[15]</sup>. Farblose Kristalle, Ausb. aus 1.00 g (5.68

mmol) **19a** 1.12 g (85%), Schmp.  $209^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$   $\text{cm}^{-1}$ , 3100, 2890, 1670, 1570, 1425, 1090. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.76$  (s, 1H, NH), 6.20–5.30 (br. s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.39, s, 2H/3.27, s, 2H (2,4-H), 3.20, t, 2H/2.73, t, 2H (6,9-H), 1.78, m, 2H/1.66, m, 2H (7,8-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.0$  (CO), 147.7 (C-3), 39.9/33.2/32.4/30.0/29.2/23.7 ( $\text{CH}_2$ ). – MS,  $m/z$  (%): 233 (36) [ $\text{M}^{++}$ ], 115 (30), 87 (100). –  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$  (233.3): ber. C 41.18, H 6.48, N 18.01; gef. C 40.99, H 6.46, N 17.89.

**1,4-Dithioan-3-on-semicarbazon (21b)**: Herstellung nach Lit.<sup>[15]</sup>. Farblose Kristalle, Ausb. aus 1.80 g (11.1 mmol) **19b** 1.80 g (74%), Schmp.  $200^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3370$   $\text{cm}^{-1}$ , 3150, 2895, 1685, 1580, 1465, 1430, 1390, 1115, 1080. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 9.09$  (s, 1H, NH), 6.37 (br. s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.46, s, 2H/3.35, s, 2H (2,4-H), 2.83, t, 2H/2.63, t, 2H (6,8-H), 1.70 (m, 2H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 156.3$  (CO), 144.7 (C-3), 38.5/30.0/29.7/29.2/27.5 ( $\text{CH}_2$ ). – MS,  $m/z$  (%): 219 (100) [ $\text{M}^{++}$ ], 115 (21), 113 (24), 106 (23). –  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}_2$  (219.3): ber. C 38.34, H 5.98, N 19.16; gef. C 38.44, H 5.96, N 19.18.

**2,7-Dithia-12-selena-10,11-diazabicyclo[7.3.0]dodeca-1(9),10-dien (22a)**: Herstellung nach Analogvorschrift<sup>[15]</sup>. Ausb. aus 1.40 g (6.0 mmol) **21a** 1.08 g (68%), Schmp.  $61^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2935$   $\text{cm}^{-1}$ , 1440, 1420, 1305, 1250, 1015, 780. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.29$  (s, 2H, 8-H), 3.01, t, 2H/2.94, t, 2H (3,6-H), 1.90, m, 2H/1.65, m, 2H (4,5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.5$  (C-9), 151.9 (C-1), 40.5/32.7/29.3/27.9/22.6 ( $\text{CH}_2$ ). – MS,  $m/z$  (%): 266 (6) [ $\text{M}^{++}$ , Se-Muster], 238 (3) [ $\text{M}^{++} - \text{N}_2$ , Se-Muster], 150 (40), 120 (25), 87 (33), 55 (100). –  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$  (265.2): ber. C 31.70, H 3.80, N 10.56; gef. C 31.90, H 4.03, N 10.33.

**2,6-Dithia-11-selena-9,10-diazabicyclo[6.3.0]undeca-1(8),9-dien (22b)**: Herstellung nach Analogvorschrift<sup>[15]</sup>. Ausb. aus 1.20 g (5.48 mmol) **21b** 1.08 g (78%), Schmp.  $81^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2910$   $\text{cm}^{-1}$ , 1445, 1410, 1320, 1260, 1025, 775. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.46$  (s, 2H, 7-H), 3.20 (m, 2H, 3-H), 2.69 (m, 2H, 5-H), 2.21 (m, 2H, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.2$  (C-8), 154.6 (C-1), 37.4/33.8/28.9/28.8 ( $\text{CH}_2$ ). – MS,  $m/z$  (%): 252 (15) [ $\text{M}^{++}$ , Se-Muster], 224 (16) [ $\text{M}^{++} - \text{N}_2$ , Se-Muster], 112 (43), 106 (100). –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$  (251.2): ber. C 28.69, H 3.21, N 11.15; gef. C 28.46, H 3.20, N 11.13.

**Herstellung von 1,5-Dithia-2-cyclooctin (2,3-Didehydro-7,8-dihydro-4H,6H-1,5-dithiocin) (2) und 1,5-Dithia-2-cyclononin (2,3-Didehydro-6,7,8,9-tetrahydro-4H-1,5-dithionin) (23)**: 870 mg (3.46 mmol) **22b** bzw. 840 mg (3.16 mmol) **22a** werden aus einer Lösung in Dichlormethan auf 4.0 g Kupferpulver aufgezogen. Zur Thermolyse taucht man die mit  $\text{N}_2$  gespülte Apparatur bei  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mbar in ein  $170\text{--}200^\circ\text{C}$  heißes Bad und fängt das entstehende Alkin in einer Kühlfalle bei  $-196^\circ\text{C}$  auf. Das Überleitungsrohr zwischen Thermolyseapparat und Kühlfalle wird gegebenenfalls leicht erwärmt, um dort eine Kondensation zu vermeiden. Man isoliert intensiv riechende Öle. Ausb. 25 mg (5%) **2** bzw. 436 mg (87%) **23**. – **2**: IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2910$   $\text{cm}^{-1}$ , 2190, 1420, 1285. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.43$  (s, 2H, 4-H), 3.21 (t, 2H, 8-H), 2.90 (t, 2H, 6-H), 2.35 (m, 2H, 7-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 99.2$  (C-3), 85.5 (C-2), 40.2/34.0/31.0 (C-6,7,8), 22.6 (C-4). – MS (Hochauflösung,  $\text{M}^{++}$ ): ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2$  144.00674, gef. 144.0066. – Auf eine Elementaranalyse wurde wegen der geringen Substanzmenge verzichtet. – **23**: IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2915$   $\text{cm}^{-1}$ , 2180, 1420, 1290, 735. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.43$  (s, 2H, 4-H), 2.92, t, 2H/2.63, t, 2H (6,9-H), 2.03 (m, 4H, 7,8-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 92.5$  (C-3), 80.4 (C-2), 35.0/30.7/28.0/27.6 (C-6,7,8,9), 21.7 (C-4). – MS,  $m/z$  (%): 158 (100) [ $\text{M}^{++}$ ], 88 (79), 87 (49). –  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_2$  (158.3): ber. C 53.12, H 6.37; gef. C 52.85, H 6.40.

*9,10,11,12-Tetraphenyl-2,6-dithiabicyclo[6.4.0]dodeca-8,10,12-trien (3,4-Dihydro-7,8,9,10-tetraphenyl-2H,6H-1,5-benzodithiocin) (24)*: Führt man die thermische Fragmentierung von **22b** in siedendem Xylol<sup>[16]</sup> in Gegenwart von äquimolaren Mengen TPCP durch, dann isoliert man aus 50 mg (0.2 mmol) **22b** 24 mg (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 221°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2910 cm<sup>-1</sup>, 1595, 1485, 1435, 1405, 1070, 1025. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.11 (m, 10H, Ph), 6.75 (m, 10H, Ph), 4.15 (s, 2H, 7-H), 2.88, m, 2H/2.60, m, 2H (3,5-H), 2.11 (m, 2H, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 147.1/143.9/143.9/142.8/141.5/141.3/140.7/140.1/140.0 (C<sub>q</sub>), 131.0–125.3 (20 zum Teil überlagerte CH), 37.9/35.0/32.5/31.3 (CH<sub>2</sub>). – MS, *m/z* (%): 500 (100) [M<sup>+</sup>], 458 (39), 347 (24). – MS (Hochauflösung, M<sup>+</sup>): ber. für C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub> 500.16325, gef. 500.16319.

*10,11,12,13-Tetraphenyl-2,7-dithiabicyclo[7.4.0]trideca-9,11,13-trien (2,3,4,5-Tetrahydro-8,9,10,11-tetraphenyl-7H-1,6-benzodithionin) (25)*: 42 mg (0.27 mmol) **23** und 112 mg (0.29 mmol) TPCP werden unter Stickstoff in 5 ml Toluol 8 h bei 50°C gerührt. Der vom Solvens befreite Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (1 × 80 cm) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion erhält man 69 mg (50%) **25** vom Schmp. 235°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2900 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1480, 1430, 1410, 1280, 1065, 1020, 780, 740, 710, 690. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.11 (m, 10H, Ph), 6.76 (m, 10H, Ph), 4.07 (br. s, 2H, 8-H), 3.35, m, 2H/2.35, m, 2H (3,6-H), 1.77 (m, 4H, 4,5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 146.8/146.3/142.8/141.4/140.6/140.5/140.2/140.2/140.1/140.1 (C<sub>q</sub>), 131.1–125.2 (20 zum Teil überlagerte CH), 35.9/35.0/34.5/31.3/22.3 (C-3,4,5,6,8). – MS, *m/z* (%): 514 (100) [M<sup>+</sup>], 426 (40), 425 (23), 347 (24), 87 (20). – C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub> (514.8): ber. C 81.67, H 5.87; gef. C 81.56, H 5.83.

*Fragmentierung des Selenadiazols 22b mit Butyllithium*: Unter Argon und kräftigem Rühren wird eine Lösung von 251 mg (1.0 mmol) **22b** in 12 ml wasserfreiem THF bei –66°C mit 0.5 ml (1.17 mmol) einer 15proz. Lösung von BuLi in Hexan versetzt. Nach 20 s Reaktionszeit gibt man 1 ml Methanol und 1 ml Wasser hinzu, läßt auf Raumtemp. erwärmen und extrahiert mit 20 ml Chloroform. Die mit MgSO<sub>4</sub> getrocknete organische Phase wird auf einer Kieselgelsäule (1 × 40 cm) mit Petrolether (40–70°C)/Chloroform (1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion isoliert man 71 mg (35%) *3-Butyl-1,5-dithia-2-cycloocten (3-Butyl-7,8-dihydro-4H,6H-1,5-dithiocin) (26)*, Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 1455, 1420, 820. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.07 (s, 1H, 2-H), 3.59 (s, 2H, 4-H), 2.72 (t, 2H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.62 (m, 2H, 8-H), 2.33–2.10 (m, 4H, 6,7-H), 1.57–1.17 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.8 (C-3), 117.2 (C-2), 35.9/35.5/35.0/31.9/29.9/28.3/22.4 (CH<sub>2</sub>), 13.8 (CH<sub>3</sub>). – MS, *m/z* (%) = 202 (100) [M<sup>+</sup>], 160 (24), 127 (33), 119 (20), 99 (28), 95 (36), 85 (25). – C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (202.4): ber. C 59.35, H 8.96; gef. C 59.20, H 8.94. Als 2. Fraktion erhält man eine Mischfraktion aus ca. 16 mg (11%) **2** und 18 mg (9%) *2-Butyl-1,5-dithia-2-cycloocten (2-Butyl-7,8-dihydro-4H,6H-1,5-dithiocin) (27)*, die nicht vollständig aufgetrennt werden konnte. **27** wurde an Hand des Molekülpeaks M<sup>+</sup> mit *m/z* = 202 und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums in CDCl<sub>3</sub> identifiziert:  $\delta$  = 6.22 (t, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1H, 3-H), 3.58 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 2H, 4-H), 2.75–2.10 (m, 8H, 6,7,8-H,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 1.60–1.20 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>), 0.91 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

*1,4-Dithia-6-cyclooctin (6,7-Didehydro-2,3,5,8-tetrahydro-1,4-dithiocin) (6) und 1,2,5,10-Tetrathia-7-cyclododecin (28)*<sup>[17]</sup>: Lösungen von 1.88 g (20.0 mmol) 1,2-Ethandithiol (**16c**) und 4.24 g (20.0 mmol) 1,4-Dibrom-2-butan in je 400 ml wasserfreiem DMF werden unter Rühren in 6 d zu einer Suspension von 7.82 g (24.0 mmol) Caesiumcarbonat in 2 l wasserfreiem DMF getropft. Nach weite-

rem 8stdg. Rühren wird das Solvens bei ca. 5 Torr entfernt und der Rückstand mit 200 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser versetzt. Die mit MgSO<sub>4</sub> getrocknete organische Phase wird vom Solvens befreit und an einer Kieselgelsäule (3.5 × 60 cm) mit Petrolether (40–70°C)/Chloroform (1:1) chromatographiert. Als 1. Fraktion eluiert man 788 mg (27%) **6** als farblose Kristalle vom Schmp. 49°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2910 cm<sup>-1</sup>, 2220 (C≡C), 1400, 1140. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.32 (s, 4H, 5,8-H), 3.11 (s, 4H, 2,3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 90.9 (C-6,7), 34.9 (C-2,3), 20.8 (C-5,8). – MS, *m/z* (%): 144 (100) [M<sup>+</sup>], 116 (63), 111 (45), 92 (51). – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (144.3): ber. C 49.94, H 5.59; gef. C 49.75, H 5.64. – Als 2. Fraktion eluiert man 170 mg (7%) **28**, Schmp. 92°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 1440, 1430, 1275, 1260, 1215, 1155, 860, 740. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.38 (s, 4H, 6,9-H), 3.10 (s, 8H, 3,4,11,12-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 79.4 (C-7,8), 39.8/31.1 (C-3,4,11,12), 20.0 (C-6,9). – MS, *m/z* (%): 236 (20) [M<sup>+</sup>], 175 (22), 145 (20), 144 (19), 124 (64), 113 (20), 92 (33). – C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>4</sub> (236.4): ber. C 40.64, H 5.12; gef. C 40.56, H 5.14.

*1,5-Dithia-7-cyclononin (7,8-Didehydro-3,4,6,9-tetrahydro-2H-1,5-dithionin) (29)*: Lösungen von 0.54 g (5.0 mmol) 1,3-Propandithiol (**16b**) und 1.06 g (5.0 mmol) 1,4-Dibrom-2-butan in je 200 ml wasserfreiem DMF werden unter Rühren in 50 h zu einer Suspension von 1.96 g (6.0 mmol) Caesiumcarbonat in 500 ml DMF getropft. Nach weiterem 6stdg. Rühren wird wie für **6** beschrieben aufgearbeitet. Man isoliert 261 mg (33%) **29**, ein intensiv riechendes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2245 (C≡C), 1435, 1280, 1170, 780, 715. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.20 (s, 4H, 6,9-H), 3.01 (t, 4H, 2,4-H), 1.85 (m, 2H, 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 86.5 (C-7,8), 32.6 (C-3), 27.5 (C-2,4), 20.8 (C-6,9). – MS, *m/z* (%): 158 (11) [M<sup>+</sup>], 106 (42), 58 (46), 52 (97), 51 (100), 50 (46). – C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (158.3): ber. C 53.12, H 6.37; gef. C 53.32, H 6.25.

*9,10,11,12-Tetraphenyl-3,6-dithiabicyclo[6.4.0]dodeca-8,10,12-trien (1,3,4,6-Tetrahydro-7,8,9,10-tetraphenyl-2,5-benzodithiocin) (30)*: 40 mg (0.28 mmol) **6** und 150 mg (0.40 mmol) TPCP werden in 10 ml wasserfreiem Chloroform 2 d bei 50°C gerührt. Der vom Solvens befreite Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (2 × 60 cm) mit Hexan/Toluol (1:1) chromatographiert. Man eluiert zunächst das überschüssige TPCP und danach 86 mg (62%) **30** als farblose Kristalle vom Schmp. 263°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 1600, 1495, 1450, 1445, 1410, 1080, 1030, 750, 700. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.15 (m, 10H, Ph), 6.75 (m, 10H, Ph), 3.77 (s, 4H, 2,7-H), 3.03 (s, 4H, 4,5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.4/141.0/140.2/139.8/135.0 (C<sub>q</sub>), 131.0/130.8/127.2/126.4 (*o*-C, *m*-C, Ph), 126.4/125.2 (*p*-C, Ph), 34.0/30.7 (C-2,4,5,7). – MS, *m/z* (%): 500 (19) [M<sup>+</sup>], 440 (36), 439 (100). – C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub> (500.7): ber. C 81.56, H 5.64; gef. C 81.43, H 5.78.

*10,11,12,13-Tetraphenyl-3,7-dithiabicyclo[7.4.0]trideca-9,11,13-trien (1,4,5,7-Tetrahydro-8,9,10,11-tetraphenyl-3H-2,6-benzodithionin) (31)*: 66 mg (0.40 mmol) **27** und 160 mg (0.60 mmol) TPCP werden in 10 ml Toluol 24 h bei 100°C gerührt. Die Chromatographie an einer Kieselgelsäule (1.5 × 60 cm) mit Hexan/Toluol (1:1) liefert nach überschüssigem TPCP 68 mg (33%) **31** als farblose Kristalle vom Schmp. 243°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup>, 1590, 1490, 1445, 1435, 1400, 1235, 1070, 1020, 760, 745, 705. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.11 (m, 10H, Ph), 6.77 (m, 10H, Ph), 3.77 (s, 4H, 2,8-H), 2.75 (t, 4H, 4,6-H), 1.87 (m, 2H, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.7/141.1/140.2/139.8/135.6 (C<sub>q</sub>), 131.0/130.9/127.1/126.4 (*o*-C, *m*-C, Ph), 126.3/125.2 (*p*-C, Ph), 34.1 (C-5), 33.9/29.7 (C-2,4,6,8). – MS, *m/z* (%): 514 (63) [M<sup>+</sup>], 439 (72), 408 (100), 331 (37), 330 (21), 329 (32). – C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub> (514.8): ber. C 81.67, H 5.87; gef. C 81.55, H 5.79.

*10-(3,6,9,11-Tetrathiabicyclo[6.3.0]undec-1(8)-en-10'-yliden)-3,6,9,11-tetrathiabicyclo[6.3.0]undec-1(8)-en (32)*: 70 mg (0.49

mmol) **6** und 15 ml (19.06 g, 0.25 mol) über  $P_4O_{10}$  getrocknetes  $CS_2$  werden im Einschlußrohr 2.5 d bei 100°C gehalten. Es bildet sich ein brauner, schwerlöslicher Feststoff, Ausb. 28 mg (26%), Schmp. 250°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 1590, 1430, 1395, 1225, 1150, 965, 780. –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta = 3.73$  (s, 8H, 2,7,2',7'-H), 2.93 (s, 8H, 4,5,4',5'-H). – MS (Hochauflösung,  $M^+$ ): ber. für  $C_{14}H_{16}S_8$  439.90178, gef. 439.9016.

[1] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 109, 189–233.

[2] H. Meier, *Adv. Strain Org. Chem.* **1991**, 1, 215–272.

[3] H. Meier, E. Stavridou, C. Storeck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 838–839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 809–810.

[4] E. Stavridou, H. Schuhmacher, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 435–441.

[5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899–4907.

[6] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 140–143.

[7] W. Schroth, W. Kießling, J. Peschel, U. Schmidt, *Z. Chem.* **1964**, 4, 302–303.

[8] Zu dieser Variante der Swern-Oxidation vgl. G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi, *Synthesis* **1980**, 141–142.

[9] Die Isolierung des Bromaddukts *2,3-Dibrom-1,4-dithiocan* ist nicht zu empfehlen, da diese Verbindung sehr empfindlich ist. Die Bromaddition an Dithiacyclooctene ist insgesamt proble-

matisch. Bei dem Versuch, bei  $-20^\circ\text{C}$  Brom an 1,4-Dithia-6-cycloocten (2,3,4,8-Tetrahydro-1,4-dithiocin)<sup>[7]</sup> zu addieren, haben wir als einziges Produkt *cis-6-Brom-7-(brommethyl)-1,4-dithiepan* mit 51% Ausbeute erhalten. Das intermediäre Bromonium-Ion lagert sich in ein Sulfonium-Ion um, das eine Ringverengung eingeht; vgl. Y. Dai, Dissertation, Universität Mainz, **1994**.

[10] **14** könnte außer durch HBr-Eliminierung zu **1** und  $Br_2$ -Addition auch durch  $Br_2$ -Addition an **11** zu 2,2,3-Tribrom-1,4-dithiocan und anschließende HBr-Eliminierung entstehen. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen läßt sich jedoch die Bildung der Tribromverbindung spektroskopisch ausschließen.

[11] Die direkte Addition von TPCP an **11** mit anschließender HBr-Eliminierung kann unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden; in Abwesenheit von *t*BuOK findet keine Reaktion statt.

[12] J. T. Doi, R. M. Kessler, D. L. de Leeuw, M. M. Olmstead, W. K. Musker, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3707–3712.

[13] Die Oppenauer-Oxidation von **18** mit Aceton/ $Al[OC(CH_3)_3]_3$  liefert schlechte Ausbeuten an **19**, da als Hauptprodukt (43%) 2-Isopropyliden-1,5-dithiocan-3-on erhalten wird, vgl. H. Schuhmacher, Dissertation, Universität Mainz, **1991**.

[14] E. G. Howard, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 158–164.

[15] H. Schuhmacher, H. Meier, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, 47, 563–566.

[16] Isoliertes Alkin **2** setzt sich bei Raumtemp. mit TPCP um.

[17] H. Meier, Y. Dai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5277–5280.

[140/94]