

## 121. Synthese und NMR-Spektren einiger $^{13}\text{C}$ -markierter Thio- und Seleno-äther, -acetale und -orthoester

von Josef Gabriel<sup>1)</sup> und Dieter Seebach\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(22.XI.83)

Synthesis and NMR Spectra of Some  $^{13}\text{C}$ -Labelled Thio- and Seleno-ethers, -acetals, and -orthoesters

### Summary

Twenty-seven different open-chain and cyclic derivatives  $(\text{RX})_n\text{CH}_{4-n}$  and  $(\text{RX})_n\text{CH}_{3-n}\text{R}'$  with  $n = 1-3$ ,  $\text{X} = \text{S}$  or  $\text{Se}$ ,  $\text{R}, \text{R}' = \text{alkyl}$  or  $\text{aryl}$ , 1,3,5-trithiane, and bis-(dimethylsulfonio)methane and -methanide with single or multiple  $^{13}\text{C}$ -labelling have been synthesized. The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the sulfur and selenium compounds have been measured, and the dependence of the chemical shifts ( $\delta_{\text{C}}$ ) and coupling constants [ $^1J(\text{C}, \text{H})$ ,  $^1J(\text{Se}, \text{C})$ ] from the substitution pattern is discussed (Fig. 1) and compared with the polyhalogeno-methanes (Fig. 2).

Für unsere Arbeiten über die NMR-Spektroskopie lithiumorganischer Verbindungen [1–3] benötigten wir die an den durch Sterne gekennzeichneten Positionen einfach oder mehrfach  $^{13}\text{C}$ -markierten Organoschwefelderivate 1–19 und Organoselenderivate 20–27 (s. unten). In Anbetracht der grossen Bedeutung schwefel-<sup>2)</sup> und selensubstituierter<sup>3)</sup> metallorganischer Derivate in der Synthese dürften diese markierten Verbindungen auch für andere Zwecke von Interesse sein. Es wurden zum Teil neue Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ausgearbeitet, teilweise wurden bestehende Verfahren zur optimalen Ausnützung der markierten Vorläufer modifiziert. In allen Fällen wurden die einfachsten möglichen und damit billigsten kommerziellen Ausgangsmaterialien wie [ $^{13}\text{C}$ ]Kohlendioxid aus Bariumcarbonat, [ $^{13}\text{C}$ ]Ameisensäure, [ $^{13}\text{C}$ ]Parafomaldehyd und [ $^{13}\text{C}$ ]Methyljodid eingesetzt.

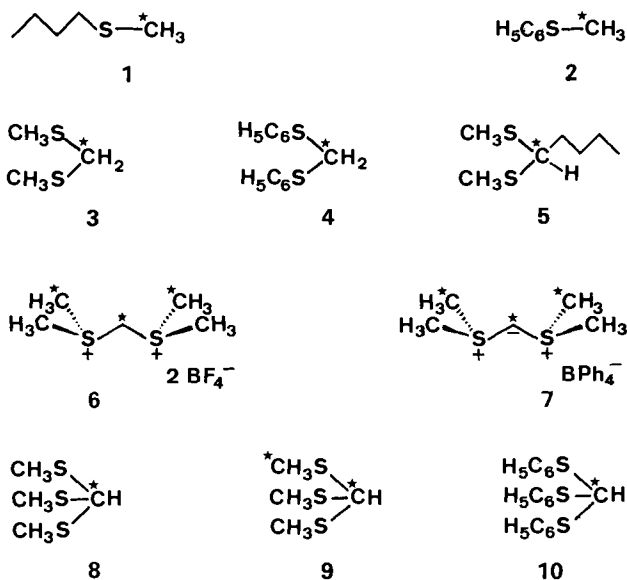
**Thioäther 1 und 2.** – Die markierten Methylthioäther 1 und 2 wurden aus Butanthiol bzw. Thiophenol und [ $^{13}\text{C}$ ]Methyljodid unter Phasentransfer-Bedingungen nach [15] in guten Ausbeuten hergestellt.

**Offenkettige Thioacetale 3–5.** – Bis(methylthio)methan wird normalerweise aus wässriger Formaldehyd-Lösung und Methanthiol [16] hergestellt, während für die Be-

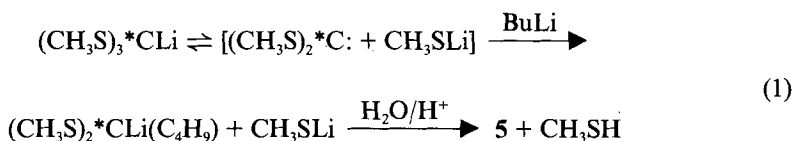
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation Nr. 7252, J.G., ETH Zürich, 1983.

<sup>2)</sup> Während (Methylthio)methylithium [4] nicht häufig als Reagens verwendet wurde, erwies sich lithiiertes Thioanisol [5] als nucleophile «Feuerwehr» [6]. Anwendungen metallierter Thioacetale [5] [7] und Trithioorthoameisensäureester [8] [9] sind in zwei Übersichtsartikeln [10] [11] zusammengefasst.

<sup>3)</sup> Für synthetische Anwendungen lithiiertes Selenoäther [12] und Selenoacetale [12] [13] s. die Übersicht [14].



reitung von Bis(phenylthio)methan als Edukte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [15] und Thiophenol dienen. Der letztere Verfahrenstyp war für die  $^{13}\text{C}$ -Markierung nicht geeignet, weil das markierte Dihalogenmethan schlecht zugänglich ( $[^{13}\text{C}]\text{H}_2\text{I}_2$ ) ist oder in grossem Überschuss eingesetzt werden muss ( $[^{13}\text{C}]\text{H}_2\text{Cl}_2$ ). Es zeigte sich jedoch, dass die Verbindungen **3** und **4** aus  $[^{13}\text{C}]\text{Paraformaldehyd}$  und dem entsprechenden Thiol in guten Ausbeuten zugänglich sind. Das Pentanal-Derivat **5** bildet sich nach *Gl. 1*, wenn man markiertes Tris(methylthio)

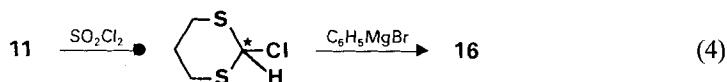


thylthio) $[^{13}\text{C}]$ methylolithium (s.u.) in Anwesenheit von BuLi in Tetrahydrofuran (THF) von  $-75$  auf *ca.*  $-35^\circ$  aufwärmen lässt und dann wässrig aufbereitet (vgl. [8]).

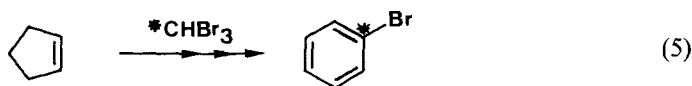
**Bis(dimethylsulfonio)methan und -methanid **6** bzw. **7**.** – Die **6** und **7** entsprechenden unmarkierten Verbindungen, erstmals 1966 von *Lillya & Miller* beschrieben [17], wurden bereits NMR-spektroskopisch untersucht [18]. Das beschriebene Herstellungsverfahren aus Bis(methylthio)methan und *Meerwein*-Salz  $[(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4]$  kam für das dreifach markierte Derivat **6** nicht in Frage, weil man erst markiertes Trimethylsulfoniumsalz hätte herstellen müssen und bei der Umsetzung nur ein Drittel der Markierung ins Zielmolekül gelangt wäre. Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen gelang es uns schliesslich, **6** aus dem markierten Thioacetal **3** mit  $[^{13}\text{C}]\text{H}_3\text{I}$ /Silbertetrafluoroborat in 1,2-Dichloräthan herzustellen. Die Deprotonierung zum Ylid **7** wurde gemäss [17] mit KOH vorgenommen.



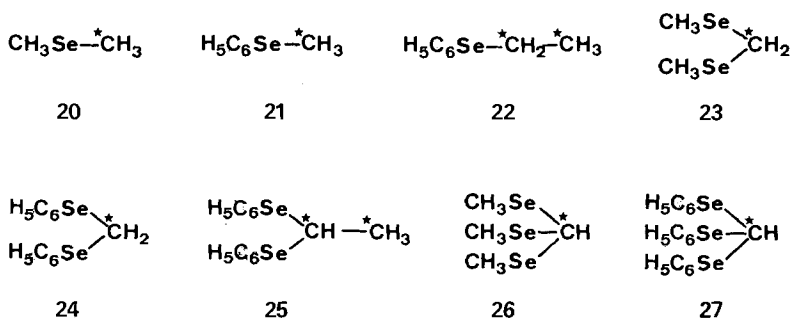
Zur Herstellung des einfach  $^{13}\text{C}$ -markierten Phenyldithians **16** gingen wir vom Dithian **11** aus, das in ausreichenden Mengen nach der oben erwähnten Vorschrift vorhanden war. Es wurde nach der von *van der Gen* [26] empfohlenen Methode mit Sulfurylchlorid chloriert und mit Phenyl-Grignard-Reagenz umgesetzt, siehe *Gl. 4*. Entsprechend gelangte man vom doppelt markierten Dithian **12** zu **17**.



Für das am Phenylkern markierte Phenyldithian **18** benötigten wir Brombenzol mit  $^{13}\text{C}$ -Markierung am bromierten C-Atom. In der Literatur ist eine neunstufige Synthese von markiertem Jodbenzol aus Bariumcarbonat in 22% Gesamtausbeute beschrieben [27]. Wir entwickelten den in *Gl. 5* angedeuteten, schon früher publizierten [2], von  $^{13}\text{C}$ ]HBr<sub>3</sub> [28] ausgehenden Weg, der den Vorteil hat, dass die Zwischenprodukte relativ hohe Siedepunkte besitzen und dass die Gesamtausbeute mit 60% sehr gut ist<sup>4)</sup>. Aus dem markierten Brombenzol und markiertem Dithian **11** wurde dann analog *Gl. 4* das doppelt markierte Phenyldithian **18** hergestellt.

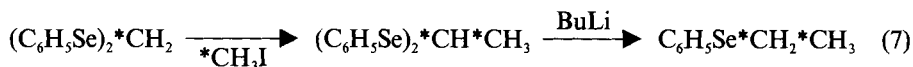
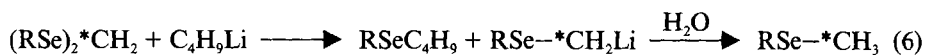


**Selenoäther 20–22.** – Die Selenverbindungen können im Prinzip analog den Schwefelderivaten hergestellt werden. Wegen der grösseren Oxydationsempfindlichkeit der Selenole im Vergleich zu den Thiolen muss möglichst unter Luftausschluss gearbeitet werden. Eventuell gebildete Diselenide kann man durch Destillation, Chromatographie oder Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entfernen. Die Methylselenoäther **20**

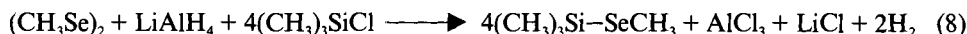


<sup>4)</sup> Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte, dass die Markierung überwiegend am bromierten C-Atom lag, dass aber auch die *ortho*- und etwas weniger die *meta*-Position eine  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung erfahren hatte. Wir nehmen an, dass diese «Verschmierung» der Markierung durch 1,5-sigmatrope H-Verschiebungen in den intermediären Dibrom-cyclohexadienen zustande kommt, s. *Schema 1* in [2].

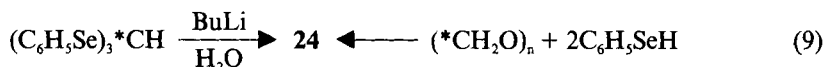
und **21** wurden durch RSe/Li-Austausch [12] [13] nach *Gl. 6* aus den unten beschriebenen Selenoacetalen erzeugt, das doppelt markierte **22** analog über das Acetal **25** nach *Gl. 7*.



**Selenoacetale.** – Die beschriebene Methode zur Herstellung von Bis(methyl- und phenylseleno)methan geht wieder von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  aus [12] [29], das uns nicht markiert zur Verfügung stand. Zudem sollte ein Weg gefunden werden, der die Verwendung des flüchtigen, sehr übel riechenden und giftigen Methanselenols vermeidet. Nach einer modifizierten Vorschrift [30] wurde entsprechend *Gl. 8* ein Gemisch des schwerer flüch-



tigen Methyl(trimethylsilyl)selenids mit  $\text{AlCl}_3$  hergestellt, welches direkt mit [ $^{13}\text{C}$ ]Paraformaldehyd zum Bis(methylseleno)methan (**23**) in  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt wurde. Das phenylsubstituierte Analoge **24** erhielten wir nach *Gl. 9* entweder durch Spaltung



des Triseleno-orthoameisensäureesters **27** mit BuLi oder durch Umsetzung von Selenophenol mit [ $^{13}\text{C}$ ]Paraformaldehyd.

**Triseleno-orthoameisensäureester.** – Tris(methylseleno)methan entsteht aus  $\text{CCl}_4$  und Natriummethanselenolat [31]. Versuche, das markierte Derivat **26** aus [ $^{13}\text{C}$ ]Ameisensäure analog der entsprechenden Schwefelverbindung herzustellen, schlugen fehl. Es gelang aber, **26** aus [ $^{13}\text{C}$ ]Bromoform und Natriummethanselenolat in EtOH zu präparieren, wobei das Selenolat durch Reduktion von Dimethyl-diselenid mit Na in flüssigem  $\text{NH}_3$  bereitet wurde. Schliesslich bildet sich Tris(phenylseleno)[ $^{13}\text{C}$ ]methan **27** wie die entsprechende Schwefelverbindung **10** aus [ $^{13}\text{C}$ ]Ameisensäure und Selenophenol.

**Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.** – In der *Fig. 1a* ist die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung ( $\delta_c$ ) des Methan-C-Atoms vom Substitutionsgrad  $n$  in der Reihe  $(\text{RX})_n\text{CH}_{4-n}$  graphisch dargestellt. Die Verschiebungskremente für die schwefel- und selensubstituierten Methane sind in erster Näherung additiv, für RS grösser als für RSe und fast gleich für Alkyl-X wie für Aryl-X. Die Veränderung der  $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -Kopplung ( $^1J(\text{C},\text{H})$ ) in derselben Reihe zeigt *Fig. 1b*. Mit zunehmendem Substitutionsgrad  $n$  steigt die Kopplungskonstante nahezu linear an. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den in *Fig. 1c* dargestellten Zusammenhang zwischen Substitutionsgrad und  $^{77}\text{Se}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopp-

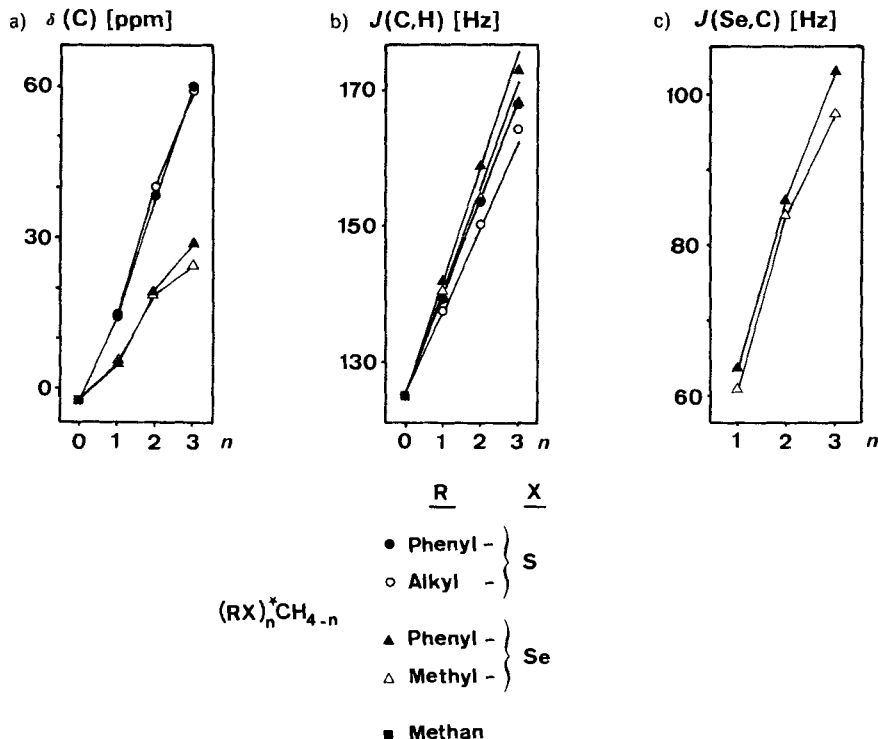


Fig. 1. a) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_C$  des Methan-C-Atoms in  $(RX)_n^*CH_{4-n}$  vom Substitutionsgrad; b) Abhängigkeit der C,H-Kopplungskonstanten ( $J(C,H)$ ) vom Substitutionsgrad; c) Abhängigkeit der C,Se-Kopplungskonstanten ( $J(Se,C)$ ) vom Substitutionsgrad. (Genaue Zahlenwerte sind im Exper. Teil angegeben.) Es sind nur die offenkettigen Derivate 1-4, 8-10 und 20, 21, 23, 24, 26 und 27 berücksichtigt. Die Geraden in b) sind nach Gl. 11 berechnet, mit  $\xi_{AlkylS} = 54,2$ ,  $\xi_{ArylS} = 56,1$ ,  $\xi_{AlkylSe} = 57,1$  und  $\xi_{ArylSe} = 58,6$  (s. Text).

lung ( $^1J(Se,C)$ )<sup>5</sup>. Das Ansteigen von  $J(C,H)$  und von  $J(Se,C)$ , die durch die Beziehung von Gl. 10<sup>5</sup>) miteinander verknüpft sind [32], mit zunehmendem Substitutionsgrad kann nicht von Änderungen der Hybridisierung, d. h. des s-Charakters der entsprechenden Bindungen herrühren, sondern muss auf induktive Effekte der Substituenten zurückge-

$$J(Se,C) = 95,4 - 1,25 \cdot J(C,H) \tag{10}$$

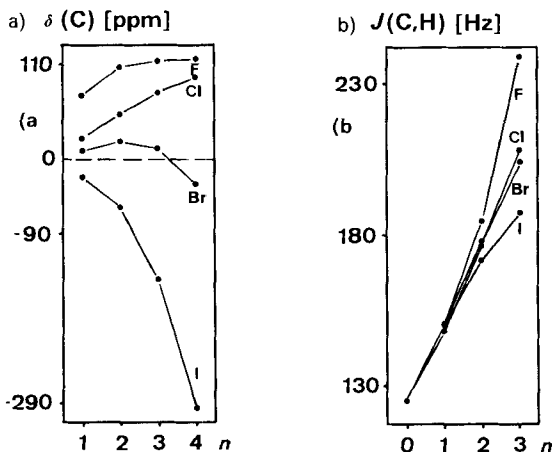
führt werden. Die Substituenteneffekte für Substanzen vom Typ CHXYZ sind nach Gl. 11 additiv, wobei der Beitrag von X aus der C,H-Kopplungskonstante von  $CH_3X$

$$^1J(C,H) = \xi_X + \xi_Y + \xi_Z \quad \text{mit} \quad \xi_X = ^1J(C,H)(CH_3X) - 83,4 \tag{11}$$

<sup>5</sup>)  $^1J(Se,C)$  hat normalerweise ein negatives Vorzeichen [33]; da wir keine Vorzeichenbestimmung durchführten, geben wir hier Absolutwerte an. Das Se-Isotop der Masse 77 mit  $I = 1/2$  hat eine natürliche Häufigkeit von 7,6%, weshalb man auch bei mehrfach Se-substituierten Methanen nur ein  $d$  neben dem  $s$  entdeckt.

bestimmt wird [34]. Die nach dieser Methode berechneten Kopplungskonstanten sind in *Fig. 1b*, als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Zum Vergleich sind in der *Fig. 2* die Verhältnisse bei den Halogenmethanen  $X_nCH_{4-n}$  dargestellt. Für die C,H-Kopplungskonstanten ist der Anstieg mit zunehmendem  $n$  wiederum praktisch linear (*Fig. 2b*). Dagegen nimmt die Steigung der Kurve der chemischen Verschiebung mit zunehmender Substitution stark ab (*Fig. 2a*), oder wird wie bei  $X = \text{Br}$  und  $X = \text{I}$  sogar negativ («Schweratom-Effekt» [35]). Die geringere Steigung der entsprechenden Kurve bei den Se-substituierten Methanen im Vergleich mit den S-Derivaten (*Fig. 1a*) bei ähnlicher Elektronegativität ( $EN(\text{S}) = 2,5$ ,  $EN(\text{Se}) = 2,4$ ) ist möglicherweise ebenfalls auf den «Schweratomeffekt» zurückzuführen<sup>6)</sup>.



*Fig. 2.* a) Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_C$  in  $X_nCH_{4-n}$  vom Substitutionsgrad; b) Abhängigkeit der C,H-Kopplungskonstante ( $J(\text{C,H})$ ) vom Substitutionsgrad.  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ; die Daten finden sich in Standardwerken der NMR-Spektroskopie [37].

Nachdem in der vorliegenden Arbeit die NMR-Spektren der S- und Se-Derivate vom Typ  $(\text{RX})_n\text{CH}_{4-n}$  beschrieben sind, werden die beim Metallieren zu den Organolithiumverbindungen  $(\text{RX})_n^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{Li}$  auftretenden Effekte in der nachfolgenden Arbeit mit Kristallstrukturdaten verglichen.

Wir danken Herrn Dipl. Chem. R. Hässig für die Hilfe bei der Aufnahme einiger Spektren. Den Herren Professoren J.F.M. Oth und R.R. Ernst sind wir für die Überlassung von Messzeit an *Varian XL-100* und *CFT-20* Spektrometern zu Dank verpflichtet. Frau L. Golgowski danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

<sup>6)</sup> Die entsprechenden Tellurderivate  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_n\text{CH}_{4-n}$  mit  $n = 1-3$  sind zwar bekannt [36], jedoch wurden nur die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemessen;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten liegen nicht vor.

## Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *Varian EM 390*. Chem. Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (ppm), bezogen auf TMS.  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten  $J$  und bzw.  $J(\text{C,H})$  in Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *Varian CFT 20* und *Varian XL-100*. Chem. Verschiebungen  $\delta$  (ppm) beziehen sich auf das Tieffeldsignal des Lösungsmittels (THF: 67,96 ppm; 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF): 75,38 ppm). Massenspektren: *Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M*,  $m/z$ -Werte, relative Intensitäten in Klammern. Flash-Chromatographie [38]: Kiesegel 60 (*Merck*), Korngrösse 0,040–0,063 mm. Kugelrohrdestillation: *Büchi GKR-50* (die Temp.-Angabe bezieht sich auf die eingestellte Temp.). Markierte Edukte wurden von den Firmen *Merck*, *Sharp & Dohme*, *Amersham Buchler*, *Stohler Isotope Chemicals* und *Prochem* bezogen und waren nach Angaben der Lieferfirmen 90%  $^{13}\text{C}$ -angereichert. Die Se-haltigen Chemikalien lieferte die Firm *Ventron*. Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei Bedarf vor Gebrauch gereinigt [39]. BuLi wurde als ca. 1,6M Hexan-Lösung eingesetzt.

$[1-^{13}\text{C}]-1,3\text{-Propandithiol}$  (s. Gl. 3). In 0,5 ml EtOH (96%) wurden 800 mg (3,9 mmol)  $[1-^{13}\text{C}]-\text{Dibromopropan}$  [22–24] gegeben und mit 370 mg (4,9 mmol) Thioharnstoff versetzt. Die Suspension wurde 14 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nun wurde das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand (weisse Kristalle) wurde mit 5 ml 5N NaOH versetzt und unter Einleiten eines schwachen  $\text{N}_2$ -Stroms 2 Std. auf  $120^\circ$  erwärmt. Nach Abkühlen auf RT. wurde mit 2N HCl angesäuert (weisse Trübung), mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die org. Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), eingedampft und das Produkt im Kugelrohr (100–120°/15 Torr) destilliert: 320 mg (75%) leicht gelbe Flüssigkeit ([40]: Sdp.  $173^\circ/760$  Torr).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,27 ( $t$ ,  $J = 7,5$ , 2H); 1,65–2,1 (br.  $m$ , SH, überlagert vom Signal bei tieferem Feld); 2,4–2,8 ( $m$ ,  $^{12}\text{CH}_2$ , überlagert von  $dm$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 140$ ). MS: 109 (82,  $M^+$ ,  $\text{C}_2^{13}\text{CH}_3\text{S}_2$ ), 75 (99), 74 (17), 62 (23), 61 (27), 60 (11), 59 (10), 48 (29), 47 (44), 46 (30), 45 (21), 42 (100), 41 (11), 40 (18), 35 (11), 28 (12).

**2. Offenkettige schwefelorganische Verbindungen 1–10.** – *Butyl*( $[^{13}\text{C}]\text{methyl}$ )sulfid (**1**). In 25 ml 60proz. NaOH/Benzol 3:2 wurden nach [15] 1,0 g (11 mmol) Butanthiol, 1,4 g (9,8 mmol)  $[^{13}\text{C}]\text{H}_3\text{I}$  und ca. 40 mg Methyl(trioctyl)ammonium-chlorid gegeben, auf  $0^\circ$  gekühlt und 2 Std. heftig gerührt. Dann wurde die Suspension auf  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegossen und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 2mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die org. Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr (80°/130–150 Torr) destilliert: 3 Fraktionen, die insgesamt ca. 1 g (97%) Produkt und etwas Benzol (NMR) enthielten. Das Benzol wurde durch Flash-Chromatographie (Pentan) entfernt und das Lösungsmittel wiederum durch eine *Vigreux*-Kolonnen abdestilliert, bis die Lösung eine Konzentration von 33% **1** (NMR) aufwies ([41]: Sdp.  $122,5^\circ/760$  Torr).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,6–0,97 ( $t$ -ähnliches  $m$ , 3H); 1,0–1,7 ( $m$ , überlagert vom Signal bei tieferem Feld); 1,95 ( $d$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 138$ , 3H); 2,2–2,6 ( $m$ , 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF): 14,7 ( $q$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 137,6$ ,  $^{13}\text{CH}_3$ ); restliche C-Atome ( $\text{CDCl}_3$ ) bei 13,7 ( $q$ ), 22,0 ( $t$ ), 31,4 ( $t$ ), 34,1 ( $t$ ).

( $[^{13}\text{C}]\text{Methyl}$ )phenylsulfid (**2**). Analog der Herstellung von **1** wurden 284 mg (2,6 mmol) Thiophenol in 3 ml Benzol, 170 mg (4,3 mmol) NaOH in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 286 mg (2,0 mmol)  $[^{13}\text{C}]\text{H}_3\text{I}$  und ca. 6 mg Methyl(trioctyl)ammonium-chlorid 30 Min. bei RT. heftig gerührt. Dann wurde das Ganze auf  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  gegossen, die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach dem Eindampfen i. V. wurde im Kugelrohr (ca.  $100^\circ/15$  Torr) destilliert: 206 mg (82%) **2** als farblose Flüssigkeit ([40]: Sdp.  $193^\circ/760$  Torr).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,43 ( $d$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 140$ , 3H); 7,1–7,4 ( $m$ , 5H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF): 13,8 ( $q$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 139,5$ ,  $^{13}\text{CH}_3$ ). Die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 125 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_6^{13}\text{CH}_8\text{S}$ ), 124 (18), 109 (42), 92 (28), 78 (37), 65 (14), 51 (15), 46 (10).

*Bis*(methylthio) $[^{13}\text{C}]\text{methan}$  (**3**). In 10 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden 92,5 mg (2,9 mmol)  $[^{13}\text{C}]\text{Paraformaldehyd}$  aufgeschlämmt und auf  $-35^\circ$  abgekühlt. Nun wurden ca. 3 g (63 mmol) MeSH, das zuvor in einer Kühlfalle bei  $-78^\circ$  kondensiert worden war, dazugegeben und 10 Min. gerührt. Die Suspension wurde mit 0,5 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt und 7 Tg. bei RT. im gut verschlossenen Kolben gerührt. Dann wurde mehrmals mit 7proz. KOH extrahiert, die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und das Lösungsmittel durch eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonnen eingedampft. Die Substanz wurde im Kugelrohr (ca.  $110^\circ/95$  Torr) destilliert: 277 mg (85%) **3** als farblose Flüssigkeit ([42]: Sdp.  $45^\circ/14$  Torr).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 2,1 ( $d$ ,  $^3J(\text{C,H}) = 5,3$ , 6H); 3,5 ( $d$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 148$ , 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (THF): 39,9 ( $t$ ,  $^1J(\text{C,H}) = 150,3$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 109 (90,  $M^+$ ,  $\text{C}_2^{13}\text{CH}_3\text{S}_2$ ), 108 (9), 62 (100), 61 (14), 47 (11), 46 (20), 45 (14), 35 (16).

*Bis*(phenylthio) $[^{13}\text{C}]\text{methan}$  (**4**). In 10 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden 93,3 mg (3,0 mmol)  $[^{13}\text{C}]\text{Paraformaldehyd}$  aufgeschlämmt und mit 730 mg (6,62 mmol) Thiophenol versetzt. Die Suspension wurde im Eisbad auf  $0^\circ$  gekühlt, mit 0,5 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt und 7 Tage bei RT. gerührt. Dann wurde auf 7proz. KOH gegossen und die org. Phase mehrmals damit extrahiert. Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lösung, Trocknen ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Eindamp-



fen i. V. lieferten ein gelbes Öl, das im Kugelrohr (ca. 140°/0,02 Torr) destilliert wurde: 630 mg (91%) **4** als farblose Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit verfestigte ([15]: Sdp. 127–128°/0,02 Torr; Schmp. 38–40°). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4,3 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 154, 2H); 7,1–7,6 (*m*, 10H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 38,3 (*t*, <sup>1</sup>J(C,H) = 153,5, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 233 (40, *M*<sup>+</sup>), 232 (4), 125 (11), 124 (100), 123 (15), 109 (13), 77 (13), 51 (10), 46 (23).

*1,1-Bis(methylthio)[1-<sup>13</sup>C]pentan* (**5**). Diese Verbindung wurde direkt im NMR-Messrohr wie folgt erzeugt: 47 mg (0,3 mmol) markiertes Tris(methylthio)methan **9** wurde im Messrohr eingewogen und unter Ar in 2 ml THF gelöst. Die Lösung wurde auf –78° abgekühlt und mit 0,4 ml (0,64 mmol) BuLi versetzt. Nun wurde auf –35° aufgewärmt und 4 Std. zwischen –35 und –25° gehalten. Durch Zugabe von 0,1 ml MeOH bildete sich **5**, das jedoch nicht aufgearbeitet, sondern nur <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht wurde. <sup>13</sup>C-NMR (THF): 54,2 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 149,7, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt.

*2,4-Dimethyl-2,4-dithionia[1,3,5-<sup>13</sup>C]pentan-bis(tetrafluorborat)* (**6**). In ca. 0,5 ml 1,2-Dichloroäthan wurden 40 mg (0,36 mmol) **3** gelöst und mit 150 mg (1,1 mmol) [<sup>13</sup>C]H<sub>3</sub>I versetzt. Nun wurde sofort eine Lösung von 158 mg (0,81 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 0,5 ml 1,2-Dichloräthan zugegeben und gut vermischt. Dabei bildete sich augenblicklich ein gelber Niederschlag. Nach 1 Std. wurde die Suspension filtriert, der Rückstand mit wenig MeOH oder Aceton versetzt und erneut filtriert. Dieser Vorgang wurde 2mal wiederholt. Nun wurde das Lösungsmittel abgezogen: 94 mg (83%) **6** als weisser Festkörper. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in etwas H<sub>2</sub>O gelöst, filtriert und durch Zugabe von ca. einer 3fachen Menge EtOH wieder ausgefällt ([17]: Schmp. 190–195°). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO): 3,1 (*m*, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>, überlagert von *dd* <sup>1</sup>J(C,H) = 146, <sup>3</sup>J(C,H) = 4,5); 5,13 (*br. d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 158). <sup>13</sup>C-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO): 27,4 (*q*, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>), 50,9 (*t*, <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>).

*Bis([<sup>13</sup>C]dimethylsulfonio)[<sup>13</sup>C]methanid-tetraphenylborat* (= *2,4-Dimethyl-2,4-dithionia-[1,3,5-<sup>13</sup>C]-3-pentanid-tetraphenylborat*, **7**). Bis-sulfoniumsalz **6** (40 mg, 0,13 mmol) wurde in ca. 1 ml abs. MeOH aufgeschlämmt und mit 7,3 mg (0,13 mmol) KOH versetzt. Es bildete sich sofort eine rötlich-braune Suspension. Es wurde 10 Min. weitergerührt und dann der Festkörper abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde wieder in ca. 1 ml H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 48 mg (0,14 mmol) Natrium-tetraphenylborat in 2 ml entionisiertem H<sub>2</sub>O versetzt, worauf ein weisser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig H<sub>2</sub>O nachgespült und i. HV. getrocknet: 47,5 mg (80%) weisses Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde noch aus heissem Aceton/H<sub>2</sub>O umkristallisiert ([17]: Schmp. 159–159,5°). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton): 2,63 (*br. m*, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>, überlagert von *dd*, <sup>1</sup>J(C,H) = 142, <sup>3</sup>J(C,H) = 4,5, 12H); 6,62–7,5 (*m*, 20H). <sup>13</sup>C-NMR ((D<sub>6</sub>)Aceton) 21,0 (*br. d*, <sup>13</sup>CH); 37,0 (*dq*, <sup>2</sup>J(C,C) = 3,7, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>).

*Tris(methylthio)[<sup>13</sup>C]methan* (**8**). Diese Verbindung wurde nach [43] hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 2,15 (*d*, <sup>3</sup>J(C,H) = 5,3, 9H); 4,6 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 162, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 59,2 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 164,3, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 155 (3, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>10</sub>S<sub>3</sub>), 110 (20), 109 (10), 108 (100), 107 (24), 93 (16), 92 (12), 64 (8), 63 (12), 62 (6), 60 (14), 47 (7), 46 (27), 45 (11).

*([<sup>13</sup>C]Methylthio)-bis(methylthio)[<sup>13</sup>C]methan* (**9**). Unter Ar wurden 98,5 mg (0,90 mmol) **3** in 3,5 ml THF gelöst und auf –50° abgekühlt. Nun wurden 0,6 ml (0,96 mmol) BuLi mit der Spritze langsam zugegeben. Die Lösung wurde während 1 Std. auf –15° aufgewärmt, dann auf –40° abgekühlt und mit einer Suspension von 29 mg (0,90 mmol) Schwefel in 1 ml THF langsam versetzt (Spritze). Es bildete sich eine klare, gelbe Lösung. Diese wurde 2 Std. gerührt, wobei die Temp. auf 0° anstieg. Nach erneutem Abkühlen auf –50° wurde die Lösung mit 190 mg (1,3 mmol) [<sup>13</sup>C]H<sub>3</sub>I in 0,5 ml THF versetzt. Nach 30 Min. bei –50° wurde die Lösung trüb und nach weiteren 30 Min. ohne Kühlung wieder klar. Nun wurde die Lösung auf H<sub>2</sub>O gegossen und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach dem Eindampfen i. V. wurde im Kugelrohr bei ca. 120°/15 Torr destilliert: 82 mg (58%) gelbe Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 2,15 (*d*, <sup>3</sup>J(C,H) = 5,3, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>, überlagert von *dd*, <sup>1</sup>J(C,H) = 139, <sup>3</sup>J(C,H) = 5,3, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 4,6 (*dm*, <sup>1</sup>J(C,H) = 162, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 14,4 (*qd*, <sup>1</sup>J(C,H) = 139, <sup>3</sup>J(C,H) = 2,7, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 59,2 (*dq*, <sup>1</sup>J(C,H) = 164, <sup>3</sup>J(C,H) = 5,2, <sup>13</sup>C(1)). (Vgl. auch Spektrum der Verbindung **8** (einfach markiert) und Angaben in [43] (unmarkiert)).

*Tris(phenylthio)[<sup>13</sup>C]methan* (**10**). Diese Verbindung wurde aus H[<sup>13</sup>C]OOH nach [19] hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 5,3 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 168, 1H); 7,1–7,7 (*m*, 15H). <sup>13</sup>C-NMR (MTHF): 60,1 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 167,9, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 341 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>18</sub><sup>13</sup>CH<sub>16</sub>S), 234 (10), 233 (16), 232 (100), 231 (9), 218 (11), 154 (16), 133 (17), 122 (22), 110 (29), 109 (23), 77 (9).

**3. 1,3-Dithiane 11–18 und 1,3,5-Trithian 19.** – [*2-<sup>13</sup>C]-1,3-Dithian* (**11**). Zur Herstellung von **11** wurden 111 mg (3,6 mmol) [<sup>13</sup>C]Paraformaldehyd in 10 ml CHCl<sub>3</sub> aufgeschlämmt, mit 0,4 ml (431 mg, 4,0 mmol) Propandithiol versetzt und auf 0° abgekühlt. Nun wurden 0,5 ml BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O zugegeben und im gut verschlossenen Kolben 7 Tage bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mehrmals mit 7proz. KOH extrahiert, mit H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde

i. HV. bei 45° sublimiert: 300 mg (74%) weisse Kristalle ([44]: Schmp. 53–54°). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,9–2,4 (*m*, 2H); 2,6–3,0 (*m*, 4H); 3,7 (*d*, *J*(C,H) = 150, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 31,6 (*t*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 149,5, <sup>13</sup>C(2)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 121 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>8</sub>S<sub>2</sub>), 120 (15), 88 (15), 79 (11), 74 (40), 73 (15), 47 (12), 46 (22), 45 (14), 41 (13).

[2,4-<sup>13</sup>C]-1,3-Dithian (12). Diese Verbindung wurde analog **11**, aber mit markiertem Propandithiol hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,8–2,2 (*m*, überlagert von Signal bei tieferem Feld); 2,65–2,95 (*m*, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>, überlagert von *dm*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = *ca.* 140, und vom Signal bei tieferem Feld); 3,75 (*dd*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 150, <sup>3</sup>*J*(C,H) = 4). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 29,8 (*t*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 137, <sup>13</sup>C(4)), 31,6 (*t*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 149,5, <sup>13</sup>C(2)); C(5) wurde nicht bestimmt. MS: 122 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>8</sub>S<sub>2</sub>), 121 (24), 89 (18), 79 (13), 75 (47), 74 (30), 57 (12), 48 (12), 47 (53), 46 (69), 45 (30), 42 (35), 40 (16).

2-Methyl[2-<sup>13</sup>C]-1,3-dithian (13). Diese Verbindung wurde wie **14** (s. unten) aus **11** hergestellt.

2-Methyl-[2,4-<sup>13</sup>C]-1,3-dithian (14). In 2 ml THF wurden 59 mg (0,5 mmol) **12** gelöst, auf –30° abgekühlt und mit 0,35 ml (0,5 mmol) BuLi versetzt. Nach 1,5 Std. bei –20° wurde die Lösung auf –78° abgekühlt, dann ein *ca.* 2-facher Überschuss CH<sub>3</sub>I in 0,5 ml THF zugegeben, 2 Std. bei –78° gerührt und nach dem Aufwärmen auf RT. mit 0,2 ml MeOH versetzt. Die Lösung wurde auf H<sub>2</sub>O gegossen und 3mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die org. Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nach dem Eindampfen i.V. wurde im Kugelrohr (bei 120°/15 Torr) destilliert: 44 mg (65%) farblose Flüssigkeit ([10]: Sdp. 84°/17 Torr). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,42 (*dd*, *J* = 7,5, <sup>2</sup>*J*(C,H) = 4,5, 3H); 1,8–2,3 (*m*); 2,75 (*m*, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>; überlagert von *dm*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = *ca.* 140); 4,0 (*dq*-ähnliches Signal, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 156). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 30,9 (*t*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 137, <sup>13</sup>C(4)); 42,4 (*d*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 154,5, <sup>13</sup>C(2)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 136 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>), 134 (22), 121 (58), 120 (12), 93 (10), 89 (16), 76 (16), 75 (97), 74 (27), 71 (17), 64 (18), 62 (18), 61 (69), 60 (72), 59 (29), 48 (12), 47 (42), 46 (87), 45 (45), 43 (14), 42 (58), 41 (14), 40 (26), 28 (30), 27 (13), 25 (11).

[2-<sup>13</sup>C]Methyl[2-<sup>13</sup>C]-1,3-dithian (15). Diese Verbindung wurde nach [21] folgendermassen hergestellt: 0,5 g (10,9 mmol) [1,2-<sup>13</sup>C]Acetaldehyd in 25 ml CHCl<sub>3</sub> wurden mit 1,2 ml (1,3 g, 11,9 mmol) Propandithiol versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde auf 0° abgekühlt, unter heftigem Rühren mit 0,5 ml BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O versetzt (Spritze) und der verschlossene Kolben 15 Std. im Kühlschrank (5°) aufbewahrt. Anschliessend wurde die Lösung 3mal mit gekühlter, 10proz. KOH extrahiert, 2mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nach dem Eindampfen wurden im Kugelrohr (120°/15 Torr) destilliert: 227 mg (15%)<sup>7)</sup> leicht gelbliche Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,4 (*ddd*, *J* = 7,5; <sup>1</sup>*J*(C,H) = 129, <sup>2</sup>*J*(C,H) = 4,5, 3H); 2,6–3,1 (*m*, 6H); 4,0 (*qdd*, *J* = 7,5, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 155, <sup>2</sup>*J*(C,H) = 4,1). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 21,2 (*d*, <sup>1</sup>*J*(C,C) = 34,8, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 42,4 (*d*, <sup>1</sup>*J*(C,C) = 34,8, <sup>13</sup>C(2)); die C,H-Kopplungen und die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 136 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>), 135 (21), 120 (58), 89 (20), 75 (12), 74 (67), 73 (11), 71 (13), 62 (31), 61 (36), 60 (13), 59 (10), 46 (41), 45 (27), 41 (24), 39 (12), 18 (12).

2-Phenyl-[2-<sup>13</sup>C]-1,3-dithian (16). Gemäss [26] wurde **16** wie folgt hergestellt: Aus 362 mg (2,3 mmol) Brombenzol und 60 mg (2,5 mmol) Mg-Spänen wurde in 3 ml Et<sub>2</sub>O nach dem üblichen Verfahren [20] die Grignard-Lösung hergestellt. Eine Lösung von 264 mg (2,3 mmol) **11** in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurde auf –40° gekühlt und vorsichtig mit 290 mg (2,2 mmol) frisch destilliertem SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfenweise versetzt (weisse Trübung). Nun wurde innert 30 Min. auf 0° aufgewärmt und weitere 30 Min. bei 0° gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck abgezogen, ohne den Kolben zu erwärmen. Dabei muss auf absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden (Ar-Atmosphäre). Nach dem Eindampfen blieb ein weisser Festkörper zurück, der noch 5 Min. bei 0° i. HV. getrocknet und dann unter Ar in abs. Et<sub>2</sub>O (0°) gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit Hilfe eines Teflon-Schlauchs oder mit einer Spritze tropfenweise zur Phenylmagnesiumbromid-Lösung gegeben, die zuvor im Eis/Kochsalz-Kältebad abgekühlt worden war. Dabei fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach Beendigung der Zugabe wurde 1 Std. bei RT. gerührt. Nun wurden 10 ml wässr. NH<sub>4</sub>Cl zugegeben und mit Et<sub>2</sub>O 3mal extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und anschliessend i.V. eingedampft: gelber Festkörper, der aus heissem MeOH umkristallisiert oder durch Flash-Chromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt wurde. Die Ausbeute variierte je nach Ansatz zwischen 50 und 80% ([10]: Schmp. 71°). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,7–2,4 (*m*, 2H); 2,55–3,2 (*m*, 4H); 5,18 (*d*, *J*(C,H) = 156, 1H); 7,2–7,7 (*m*, 5H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 51,2 (*d*, <sup>1</sup>*J*(C,H) = 155,4, <sup>13</sup>C(2)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 197 (100, *M*<sup>+</sup>, C<sub>9</sub><sup>13</sup>CH<sub>12</sub>S<sub>2</sub>), 196 (13), 154 (11), 136 (12), 132 (34), 124 (17), 123 (94), 122 (89), 121 (11), 118 (11), 105 (25), 92 (16), 78 (18).

2-Phenyl[2,4-<sup>13</sup>C]-1,3-dithian (17). Diese Verbindung wurde analog **16** aus **12**, (Anreicherung: C(2): 90% <sup>13</sup>C, C(4): *ca.* 30% <sup>13</sup>C) hergestellt. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,7–2,5 (*m*, überlagert vom Signal bei tieferem Feld);

<sup>7)</sup> Bei «unmarkierten» Ansätzen wurden nach dem beschriebenen Verfahren immer Ausbeuten > 90% erzielt. Die schlechte Ausbeute ist auf unreines Edukt zurückzuführen.

2,8–3,3 (*m*,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ ; überlagert von *dm*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = ca. 140$ ); 5,2 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 156$ , 1H); 7,2–7,7 (*m*, 5H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 32,1 (*t*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 137$ ,  $^{13}\text{C}(4)$ ); 51,2 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 155,4$ ,  $^{13}\text{C}(2)$ ); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 198 (48,  $M^+$ ,  $\text{C}_8^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{S}_2$ ), 197 (78), 196 (12), 154 (11), 136 (11), 133 (16), 132 (27), 124 (18), 123 (100), 122 (89), 121 (13), 118 (12), 106 (11), 105 (19), 92 (17), 78 (18), 77 (16), 74 (19), 46 (23), 45 (14), 32 (19), 28 (82).

2-[1'- $^{13}\text{C}$ ]Phenyl[2- $^{13}\text{C}$ ]-1,3-dithian (18). Auch diese Verbindung wurde wie **16** (s. oben), aber mit markiertem Brombenzol [2], synthetisiert.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,7–2,4 (*m*, 2H); 2,6–3,25 (*m*, 4H); 5,15 (*dd*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 156$ ,  $^2J(\text{C},\text{H}) = 5,4$ , 1H); 7,2–7,7 (*m*, 5H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 51,2 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{C}) = 46,3$ ,  $^{13}\text{C}(2)$ ); 128,4 ( $\text{C}(2')$ ); 129,3 ( $\text{C}(3')$ ); 140,5 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{C}) = 46,3$ ,  $^{13}\text{C}(1')$ ); die C,H-Kopplungen und die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 198 (100,  $M^+$ ,  $\text{C}_8^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{S}_2$ ), 197 (20), 155 (11), 137 (12), 133 (30), 125 (15), 124 (84), 123 (90), 122 (18), 119 (10), 117 (11), 105 (22), 93 (13), 79 (16), 78 (17), 74 (18), 73 (11), 46 (22), 45 (15).

[2,4,6- $^{13}\text{C}$ ]-1,3,5-Trithian (19). In 0,7 ml konz. HCl wurden 100 mg (3,2 mmol) [ $^{13}\text{C}$ ]Paraformaldehyd gelöst und mit 0,3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. Die Lösung wurde auf 80–90° erwärmt und während 3 Std.  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Dabei bildete sich ein weisser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und zuerst mit viel  $\text{H}_2\text{O}$ , dann mit EtOH und schliesslich mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Umkristallisation aus heissem Toluol lieferte 388 mg (85%) kristallines Produkt ([25]: Schmp. 214–215°).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4,08 (*dt*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 150$ ,  $^3J(\text{C},\text{H}) = 5,4$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 35,3 (*t*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 151$ ). MS: 143 (13,  $M^+$ ,  $\text{C}_2^{13}\text{CH}_6\text{S}_3$ ), 141 (13), 128 (10), 126 (73), 125 (15), 111 (13), 110 (40), 109 (17), 81 (11), 79 (92), 78 (14), 77 (31), 64 (24), 63 (14), 62 (50), 61 (30), 48 (16), 47 (83), 46 (100), 45 (18), 31 (13), 30 (19), 29 (29).

4. Selenorganische Verbindungen 20–27. – (Methylseleno)[ $^{13}\text{C}$ ]methan (20) wurde direkt im NMR-Messrohr aus **23** durch Se/Li-Austausch mit BuLi in MTHF bei –78° und anschliessende Protonierung erzeugt.  $^{13}\text{C}$ -NMR (MTHF): 5,4 (*q*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 140,5$ ; *d*,  $^1J(\text{Se},\text{C}) = 61,0$ ).

(Phenylseleno)[ $^{13}\text{C}$ ]methan (21) wurde auf gleiche Weise wie **20** aus **24** hergestellt.  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 6,5 (*q*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 142,0$ ; *d*,  $^1J(\text{Se},\text{C}) = 63,8$ ); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt.

1-(Phenylseleno)[1,2- $^{13}\text{C}$ ]äthan (22). Aus **25** wurde **22** ebenfalls direkt im NMR-Messrohr mit BuLi erzeugt.  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 23,8 (*qd*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 124$ ,  $^1J(\text{C},\text{C}) = 35,5$ ,  $^{13}\text{C}(2)$ ); 33,9 (*td*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = ca. 137$ ,  $^1J(\text{C},\text{C}) = 35,5$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ; Se,C-Kopplung verdeckt).

Bis(methylseleno)[ $^{13}\text{C}$ ]methan (23). In Modifikation einer Vorschrift in [30] wurde **23** wie folgt hergestellt: In 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden 152 mg (4 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  unter Ar aufgeschlämmt und im Eisbad abgekühlt. Nun wurde eine Lösung von 1,47 g (7,8 mmol) Dimethyldiselenid in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam mit einer Spritze zugegeben. Nach 15 Min. wurden 1,7 g (15,6 mmol) Trimethylchlorarsenid zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt, die Suspension nach 15 Min. bei RT. für 45 Min. zum Rückfluss erhitzt, dann wieder auf RT. abgekühlt und das Lösungsmittel bei reduziertem Druck vorsichtig abgezogen. Der Rückstand wurde in 6 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgeschlämmt. Nun wurden im Ar-Gegenstrom 161 mg (5,2 mmol) [ $^{13}\text{C}$ ]Paraformaldehyd zugegeben, der Kolben wurde gut verschlossen und das Gemisch 10 Tage gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen wurden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach dem Eindampfen wurde im Kugelrohr (130°/ca. 50 Torr) destilliert: 820 mg (78%) leicht gelbe Flüssigkeit ([29]: Sdp. 80°/15 Torr).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,02 (*d*,  $^3J(\text{C},\text{H}) = 4,5$ , 6H); 3,52 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 153$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (MTHF): 18,6 (*t*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 154$ ; *d*,  $^1J(\text{Se},\text{C}) = 84$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 205 (33), 203 (30,  $M^+$ ,  $\text{C}_2^{13}\text{CH}_6\text{Se}_2$ ), 122 (14), 121 (20), 112 (18), 110 (100), 109 (14), 108 (53), 107 (23), 106 (24), 95 (22), 94 (38), 93 (22), 92 (23), 91 (17), 83 (16), 81 (10), 28 (23).

Bis(phenylseleno)[ $^{13}\text{C}$ ]methan (24). – Methode A. Unter Ar wurden 96 mg (0,2 mmol) **27** (s. unten) in 5 ml THF gelöst und auf –80° gekühlt. Mit einer Spritze wurden 0,13 ml (0,21 mmol) BuLi zugegeben und 1 Std. bei –80° gerührt. Anschliessend wurde 0,5 ml 1N HCl zugespritzt und aufgewärmt. Die Lösung wurde auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und mit  $\text{CHCl}_3$  3mal extrahiert. Die org. Phasen wurden getrocknet ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und eingedampft. Im Kugelrohr wurde zuerst bei 110°/15 Torr ein Vorlauf genommen und anschliessend bei 160°/0,01 Torr destilliert: 46 mg (70%) gelbes Öl ([12b]: Sdp. 138°/0,1 Torr).

Methode B. Zu 5 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden unter Ar 1,77 g (11,3 mmol) Selenophenol und 157 mg (5,1 mmol) [ $^{13}\text{C}$ ]Paraformaldehyd gegeben und auf 0° gekühlt. Anschliessend wurden 0,8 ml  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zugespritzt und im gut verschlossenen Kolben 10 Tage gerührt. Zur Aufarbeitung wurde in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit 7proz. KOH mehrmals extrahiert, die org. Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Nach dem Einengen wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert: 1,6 g (96%) gelbes Öl.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 4,13 (*d*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 157$ , 2H); 7,0–7,7 (*m*, 10H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF): 19,0 (*t*,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 157$ ; *d*,  $^1J(\text{Se},\text{C}) = 86,0$ ,  $^{13}\text{C}(1)$ ); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 327 (15,  $M^+$ ,  $\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{12}\text{Se}_2$ ), 214 (28), 212 (14), 174 (14), 172 (78), 171 (12), 170 (41), 169 (18), 168 (18), 158 (50), 157 (25), 156 (26), 155 (19), 154 (13), 94 (21), 92 (100), 91 (17), 78 (31), 77 (39), 65 (10), 57 (15), 51 (33), 50 (11), 41 (16), 39 (13), 29 (17).

*1,1-Bis(phenylseleno)[1,2-<sup>13</sup>C]äthan (25)*. In 8 ml THF wurde unter Ar aus 138 mg (1,36 mmol) Diisopropylamin und 0,9 ml (1,44 mmol) BuLi die LDA-Lösung hergestellt. Dazu wurden 406 mg (1,24 mmol) **24** in 1 ml THF bei  $-78^\circ$  zugetropft und 1,5 Std. bei  $-78^\circ$  gerührt. Nun wurden 220 mg (1,54 mmol) [<sup>13</sup>C]H<sub>3</sub>I zugegeben, weitere 30 Min. bei  $-55^\circ$  gerührt und anschliessend während 15 Min. auf  $0^\circ$  erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung auf H<sub>2</sub>O gegossen, mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert, erneut eingedampft und i. HV. getrocknet: 350 mg (82%) gelbes Öl. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,75 (*dm*, J(C,H) = *ca.* 130, 3H); 4,57 (*dm*, <sup>1</sup>J(C,H) = 156, 1H); 7,15–7,8 (*m*, 10H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 23,8 (*qd*, <sup>1</sup>J(C,H) = 128, <sup>1</sup>J(C,C) = 35,9, <sup>13</sup>C(2)); 33,9 (*dd*, <sup>1</sup>J(C,H) = 158,8, <sup>1</sup>J(C,C) = 35,9, <sup>13</sup>C(1); Se,C-Kopplung verdeckt); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 343 (6, *M*<sup>+</sup>, C<sub>12</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>), 214 (39), 212 (20), 187 (65), 186 (18), 185 (40), 184 (20), 183 (19), 173 (42), 171 (23), 159 (22), 158 (82), 157 (95), 156 (44), 155 (58), 154 (32), 153 (19), 107 (68), 106 (41), 105 (18), 92 (21), 78 (78), 77 (100), 65 (18), 57 (35), 51 (71), 50 (31), 41 (35), 39 (29), 29 (43), 28 (51), 27 (19).

*Tris(methylseleno)[<sup>13</sup>C]methan (26)*. In eine Kühlfalle ( $-78^\circ$ ), die ein Stück Na enthielt, wurden unter Ar *ca.* 20 ml NH<sub>3</sub> kondensiert. Wiederum unter Ar wurde das NH<sub>3</sub> von der Kühlfalle in den Reaktionskolben kondensiert, der 428 mg (18,6 mmol) Na enthielt. Nun wurden mit der Spritze sehr vorsichtig bei  $-78^\circ$  unter Rühren 1,75 g (9,3 mmol) Dimethyldiselenid zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe schlug die tiefblaue Farbe nach gelb um. Das NH<sub>3</sub> wurde langsam abgedampft, und es blieb ein gelber Festkörper zurück. Der Kolben wurde nun im Eisbad gekühlt und langsam eine Lösung von 1,58 g (6,2 mmol) [<sup>13</sup>C]HBr<sub>3</sub> [28] in 10 ml trockenem EtOH mit der Spritze zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Kühlung entfernt und 2 Std. bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Mischung auf H<sub>2</sub>O gegossen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O, und ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nun wurde das Produkt durch Flash-Chromatographie mit CCl<sub>4</sub> und Destillation im Kugelrohr (120°/0,01 Torr) gereinigt: 986 mg (54%) rötlich-gelbe Flüssigkeit ([31]: Sdp. 90°/26 Torr). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 2,1 (*s*, 9H); 4,78 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 165). <sup>13</sup>C-NMR (MTHF): 24,2 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 168; *d*, <sup>1</sup>J(Se,C) = 97,6, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 297 (2, *M*<sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>13</sup>CH<sub>10</sub>Se<sub>3</sub>), 206 (30), 204 (100), 203 (19), 202 (90), 201 (37), 200 (56), 199 (19), 198 (22), 189 (24), 188 (10), 187 (22), 186 (13), 185 (15), 175 (15), 173 (17), 171 (12), 123 (13), 110 (19), 108 (23), 106 (12), 96 (18), 95 (25), 94 (80), 93 (37), 92 (42), 91 (28), 90 (19), 80 (11).

*Tris(phenylseleno)[<sup>13</sup>C]methan (27)*. Unter Ar wurden 0,5 g (10,6 mmol) H[<sup>13</sup>C]OOH mit 5,5 g (35 mmol) Selenophenol versetzt und bei  $0^\circ$  während 1 Std. ein schwacher HCl-Strom eingeleitet. Der gut verschlossene Kolben wurde nun 30 Tage bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das gelbe Produkt möglichst unter Luftausschluss in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und auf H<sub>2</sub>O gegossen. Vor dem Umschütteln wurde jeweils Ar in den Scheidetrichter geblasen. Die H<sub>2</sub>O-Phase wurde 2mal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die org. Phasen wurden mit 7proz. KOH und H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nach dem Eindampfen wurde aus Benzol/Pentan umkristallisiert: 2,45 g (48%) leicht gelbe Kristalle ([12b]: Schmp. 90,5–91°). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5,43 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 170, 1H); 7,15–7,7 (*m*, 15H). <sup>13</sup>C-NMR (THF): 28,5 (*d*, <sup>1</sup>J(C,H) = 173,1; *d*, <sup>1</sup>J(Se,C) = 103,2, <sup>13</sup>C(1)); die restlichen C-Atome wurden nicht bestimmt. MS: 326 (4, *M*<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se), 172 (23), 170 (15), 168 (11), 157 (14), 92 (35), 78 (100), 77 (39), 52 (18), 51 (30), 50 (19), 39 (14), 28 (29).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen & K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* 91, 844 (1979); *ibid.* *Int. Ed.* 18, 784 (1979); H. Siegel, K. Hiltbrunner & D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 845 (1979); *ibid.* *Int. Ed.* 18, 784 (1979); D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel & R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 63, 2046 (1980).
- [2] D. Seebach, R. Hässig & J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66, 308 (1983).
- [3] R. Amstutz, Th. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach & J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67, 224 (1984); D. Seebach, J. Gabriel & R. Hässig, *ibid.* 1083.
- [4] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 32, 1717 (1967).
- [5] E. J. Corey & D. Seebach, *J. Org. Chem.* 31, 4097 (1966).
- [6] J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger & R. M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3429 (1973).
- [7] E. J. Corey & D. Seebach, *Angew. Chem.* 77, 1134 (1965); *ibid.* *Int. Ed.* 4, 1075 (1965); E. J. Corey & D. Seebach, *Angew. Chem.* 77, 1135 (1965); *ibid.* *Int. Ed.* 4, 1077 (1965).
- [8] D. Seebach, *Chem. Ber.* 105, 487 (1972).
- [9] M. Nietsche, D. Seebach & A. K. Beck, *Chem. Ber.* 111, 3644 (1978).
- [10] D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17.
- [11] B.-T. Gröbel & D. Seebach, *Synthesis* 1977, 357.

- [12] a) *D. Seebach & N. Peleties*, *Angew. Chem.* 81, 465 (1969); *ibid.* Int. Ed. 8, 450 (1969); b) *D. Seebach & N. Peleties*, *Chem. Ber.* 105, 511 (1972).
- [13] *D. Seebach & A. K. Beck*, *Angew. Chem.* 86, 859 (1974); *ibid.* Int. Ed. 13, 806 (1974); *D. Seebach, N. Meyer & A. K. Beck*, *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 846.
- [14] *A. Krief*, *Tetrahedron* 36, 2531 (1980).
- [15] *A. W. Herriott & D. Picker*, *Synthesis* 1975, 447.
- [16] *M. Braun*, *Diss. Justus Liebig-Universität Giessen*, 1975; *M. Braun & D. Seebach*, *Chem. Ber.* 109, 669 (1976).
- [17] *C. P. Lillya & P. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1559 und 1560 (1966).
- [18] *G. Barbarella, P. Dembach & A. Garbesi*, *Tetrahedron Lett.* 21, 2109 (1980).
- [19] *D. Seebach & A. K. Beck*, *Chem. Ber.* 105, 3892 (1972).
- [20] *K.-H. Geiss, D. Seebach & B. Seuring*, *Chem. Ber.* 110, 1833 (1977); *D. Seebach & K.-H. Geiss*, *Angew. Chem.* 86, 202 (1974); *ibid.* Int. Ed. 13, 202 (1974).
- [21] *E. J. Corey & D. Seebach*, *Org. Synth.* 50, 72 (1970).
- [22] *D. G. Ott*, in 'Synthesis with Stable Isotopes', J. Wiley & Sons, New York, 1981.
- [23] *M. E. Mueller & E. Leete*, *J. Org. Chem.* 46, 3151 (1981).
- [24] *A. R. Jones*, *J. Labelled Compds.* 11, 77 (1975).
- [25] *R. W. Bost & E. W. Constable*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 2, 610 (1943).
- [26] *C. G. Kruse, N. L. J. M. Broekhof, A. Wijsman & A. van der Gen*, *Tetrahedron Lett.* 1977, 885; *C. G. Kruse, A. Wijsman & A. van der Gen*, *J. Org. Chem.* 44, 1847 (1979).
- [27] *R. J. Dickinson & D. Williams*, *J. Chem. Soc. (B)* 1971, 249.
- [28] *H. Siegel & D. Seebach*, *J. Labelled Compds.* 17, 279 (1980).
- [29] *D. Van Ende, W. Dumont & A. Krief*, *Angew. Chem.* 87, 709 (1975); *ibid.* Int. Ed. 14, 700 (1975).
- [30] *A. Cravador & A. Krief*, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C* 289, 267 (1979).
- [31] *H. Rheinboldt*, in 'Houben-Weyl', *Methoden der Organischen Chemie IX*, Thieme Verlag, 1955, S.1207.
- [32] *G. A. Kalabin & D. F. Kushnarev*, *Zh. Strukt. Khim.* 20, 617 (1979).
- [33] *R. K. Harris & B. E. Mann*, in 'NMR and the Periodic Table', Academic Press, London, 1978.
- [34] *N. J. Hoboken & E. R. Malinowski*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4479 (1961).
- [35] *W. M. Litchman & D. M. Grant*, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1400 (1968).
- [36] *D. Seebach & A. K. Beck*, *Chem. Ber.* 108, 314 (1975).
- [37] *E. Breitmaier & W. Voelter*, in '<sup>13</sup>C-NMR-Spectroscopy, Monographs in Modern Chemistry', Vol. 5, Verlag Chemie, Weinheim, 1974; *J. B. Stothers*, in 'Carbon-13 NMR-Spectroscopy', Academic Press, New York-London, 1972.
- [38] *W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).
- [39] *D. D. Perrin, W. L. F. Armarego & D. R. Perrin*, in 'Purification of Laboratory Chemicals', Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [40] 'Handbook of Chemistry and Physics', 60nd Ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, 1979/80.
- [41] *L. Bateman & J. I. Cunneen*, *J. Chem. Soc.* 1955, 1596.
- [42] *F. Fehér & K. Vogelbruch*, *Chem. Ber.* 91, 996 (1958).
- [43] *R. Schleckner, U. Henkel & D. Seebach*, *Chem. Ber.* 110, 2880 (1977).
- [44] *D. Seebach, N. R. Jones & E. J. Corey*, *J. Org. Chem.* 33, 300 (1968).