

218. Synthesen und chemische Reaktionen von ω,ω -Bis(alkylthio)chinonmethiden des 1,6-Methano[10]annulens

von Richard Neidlein¹⁾* und Georg Hartz²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Hans-Herloff Inhoffen zum 80. Geburtstag gewidmet

(27.VI.85)

Syntheses and Chemical Reactions of ω,ω -Bis(alkylthio)quinonemethides of 1,6-Methano[10]annulenes

The syntheses of the donor-acceptor-substituted compounds **3-5**, **9** starting from **2**, **7**, or **8**, furthermore, the syntheses of **12**, **15-21** are described. The detailed results of ¹H- and ¹³C-NMR-spectroscopic measurements are reported.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Synthesen, chemisches Reaktionsverhalten sowie physikalisch-chemische Eigenschaften bisher unbekannter, cyclisch-gekreuzt-konjugierter Molekülsysteme war uns, ausgehend vom 7-(*tert*-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen **1**, die Herstellung der *ortho*- und *para*-chinoiden Bis(methylthio)chinonmethide **3** und **5** gelungen [1] (*Schema 1*). Die nicht sehr ergiebige Ausbeute³⁾, die nur geringe Stabilität der CH₃-Verbindungen sowie das Interesse an der Synthese weiterer stellungsisomerer Chinonmethide bewogen uns, einen alternativen Weg zur Darstellung solcher Chinonmethide zu suchen.

Der Ausgangspunkt für diese Synthesen waren die (*tert*-Butoxy)aldehyd-Derivate **6** und **10** [2] sowie **13** [3]. Durch Umsetzung des Aldehyds **6** mit 1,3-Propandithiol und katalytischen Mengen TsOH in Benzol bei Raumtemperatur war das Dithioacetal **8** in 91% Ausbeute zugänglich. In ähnlich guter Ausbeute konnte das Bis(methylthio)acetal **7** durch Reaktion von **6** mit (Methylthio)trimethylsilan und ZnI₂ als Katalysator [4] hergestellt werden. Beide Substanzen fielen als nichtdestillierbare Öle an, die aber bequem durch Säulenchromatographie gereinigt wurden.

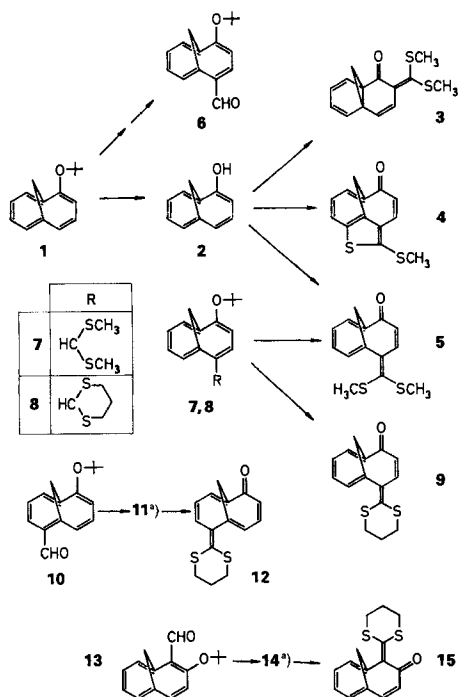
Versuche mit verschiedenen Oxidationsmitteln ergaben, dass 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) für den Dehydrierungsschritt am besten geeignet war. Die Umsetzung des cyclischen Dithioacetals **8** mit DDQ in wasserfreiem Benzol unter Rückfluss (4 h) ergab in 55% Ausbeute das Chinonmethid **9**. Eine befriedigende Ausbeute bei der oxidativen Etherspaltung des Dimethyldithioacetals **7** hingegen konnte nur erreicht werden, wenn DDQ bei -78° zur CH₂Cl₂-Lösung von **7** gegeben und langsam auf

¹⁾ Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1984 und 1985.

²⁾ Teil der Dissertation von Gg. Hartz, Universität Heidelberg, 1984.

³⁾ Bei der Reaktion treten zahlreiche Nebenprodukte auf. Neben **3** und **5**, die in jeweils 6% Ausbeute (bezogen auf **1**) isoliert wurden, gelang es uns kürzlich, als weiteres Produkt den Tricyclus **4** in 2% Ausbeute zu isolieren und zu charakterisieren.

Schema 1



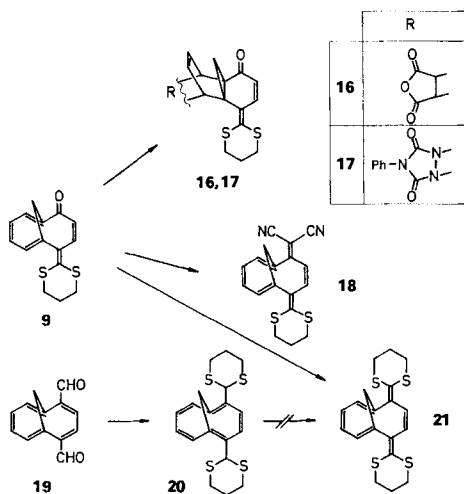
Raumtemperatur erwärmt wurde (43% Ausbeute). Das Chinonmethid **5** ist somit in eine vierstufigen Synthese (20% Ausbeute) aus **1** zugänglich.

Die Chinonmethide **12** und **15** sind in analoger Weise aus den entsprechenden (*tert*-Butoxy)formyl-Verbindungen **10** und **13** in 7% bzw. 35% Ausbeute erhältlich.

Um die Reaktivität der verschiedenen Diensysteme von **9** zu untersuchen, wurde es mit Maleinsäureanhydrid und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) umgesetzt. In beiden Fällen entstanden die von der Norcaradienform abzuleitenden [2 + 4]-Cycloaddukte **16** und **17** (Schema 2). Die Dicyanomethylen-Verbindung **18** war einerseits durch Umsetzung mit Dicyanoketen [5] in wasserfreiem Toluol unter Rückfluss (1 h) andererseits durch Reaktion mit Malondinitril in Ac₂O unter Rückfluss (4,5 h) in jeweils 9% Ausbeute herzustellen. Das Tetrathiochinon-bismethid **21** sollte ausgehend vom 2,5-Dibrom-1,6-methano[10]annulen [6] synthetisiert werden. Es gelang zwar durch Metallierung mit BuLi/Hexan und nachfolgende Zugabe von DMF, den Aldehyd **19** (56% Ausbeute) sowie durch Reaktion von **19** mit 1,3-Propandithiol in Benzol bei Raumtemperatur mit TsOH als Katalysator das Tetrathiobisacetal **20** (38% Ausbeute) herzustellen, alle Versuche zur Dehydrierung schlugen jedoch fehl. Erfolgreich hingegen war der Versuch, die sehr säureempfindliche und polymerisationsfreudige Verbindung **21** durch Wittig-Horner-Reaktion von **9** mit Diethyl(1,3-dithian-2-yl)-phosphonat [7] zu synthetisieren.

Die ¹H-NMR-Spektren von **9**, **12**, **15** und **18** (250 MHz, CDCl₃) zeigen neben dem *m* der Dithianprotonen ein AX-Signal für die Brückenprotonen sowie die Signale der sechs

Schema 2

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Die C-Numerierungen entsprechen nicht den IUPAC-Regeln)

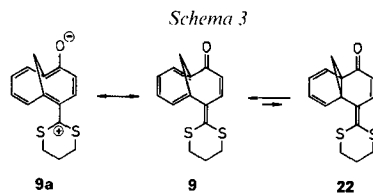
	18	16	9	12	15
$\text{H}_a\text{-C}(11)$	0,83 ($d, J = 10,9$)	0,82 ^{a)} ($d, J = 6,1$)	0,67 ($d, J = 10,7$)	2,36 ^{a)} ($d, J = 11,3$)	0,74 ($d, J = 11,0$)
$\text{H}_b\text{-C}(11)$	2,72 ($d, J = 10,9$)	1,45 ^{a)} ($d, J = 6,1$)	3,25 ($d, J = 10,7$)	3,19 ^{a)} ($d, J = 11,3$)	2,82 ($d, J = 11,0$)
$\text{H-C}(3)$	7,44 ($d, J = 11,5$)	7,56 ($d, J = 10,1$)	7,46 ($d, J = 12,0$)	7,07 ($d, J = 11,3$)	–
$\text{H-C}(4)$	6,53 ($d, J = 11,5$)	5,68 ($d, J = 10,1$)	5,84 ($d, J = 12,0$)	6,13 ($dd, J = 11,3, 5,6$)	6,02 ($d, J = 11,4$)
$\text{H-C}(5)$	–	–	–	5,90 ^{b)} (br. $d, J = 5,6$)	7,00 ($d, J = 11,4$)
$\text{H-C}(7)$	7,04 (<i>m</i>)	–	6,89 (<i>m</i>)	–	6,52 (br. $d, J = 5,7$)
$\text{H-C}(8)$	–	–	–	6,22 ($d, J = 11,9$)	7,04 ($dd, J = 5,7, 10,4$)
$\text{H-C}(9)$	–	–	^{d)}	6,80 ($dd, J = 11,9, 5,6$)	7,15 ($dd, J = 6,0, 10,4$)
$\text{H-C}(10)$	7,22 ^{c)}	–	7,2	6,47 ^{b)} (br. $d, J = 5,6$)	6,90 (br. $d, J = 6,0$)
Lsgm.	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3

^{a)} Innerhalb der Kolonne vertauschbar. ^{b)} Nicht zuzuordnen. ^{c)} Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 : $^3J(7,8)$, $^3J(9,10) = 6,1$ und $6,2$ Hz, $^3J(8,9) = 10,7$ Hz. ^{d)} Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 : $^3J(7,8)$, $^3J(9,10) = 5,7$ und $6,0$ Hz, $^3J(8,9) = 10,3$ Hz.

Perimeterprotonen. Da im Falle von **9** und **18** die Aufnahme in CDCl_3 für die Protonen $\text{H}-\text{C}(7)-\text{H}-\text{C}(10)^4$) nur ein *m*, dem die Kopplungskonstanten nicht zu entnehmen waren, ergab, wurden Aufnahmen in anderen Lösungsmitteln vorgenommen. *Tab. 1* enthält die Daten der ^1H -NMR-Spektren und zusätzlich für **9** und **18** die vicinalen Kopplungskonstanten, die einer Aufnahme mit C_6D_6 als Lösungsmittel entnommen wurden⁵).

Neben der Lage des Brückenprotonensignals in dem für Cycloheptatriene typischen Bereich macht vor allem die geminale Kopplung eine Cycloheptatrien-Form wahrscheinlich; denn die Kopplungskonstante der CH_2 -Brückenprotonen liegt bei Cycloheptatrienen und kernsubstituierten 1,6-Methano[10]annulenen in einem Bereich von 9–12 Hz [9], für Cyclopropane und Norcaradiene erwartet man Werte zwischen 3 und 5 Hz [10].

Wie ein Vergleich der Protonen $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$ in **9** und **16** zeigt, scheint die Cycloheptatrien- oder Norcaradienstruktur des anderen Ringteils kaum eine Beeinflussung auszuüben. Die Verringerung der vicinalen Kopplungskonstanten bei **16** um 1,9 Hz dürfte die Folge der Ringverengung durch den Ringschluss zwischen C(1) und C(6) sein. Einen weiteren Hinweis, dass das Gleichgewicht $\mathbf{22} \rightleftharpoons \mathbf{9}$ weit auf seiten der Cycloheptatrienform liegt, geben die vicinalen Kopplungskonstanten der Protonen $\text{H}-\text{C}(7)-\text{H}-\text{C}(10)$ (*Schema 3*). Sie können dem Spektrum, das nach erster Ordnung interpretiert



werden kann, direkt entnommen werden. Ihre alternierenden Werte deuten – wie ein Vergleich mit **6** und **23** [9] zeigt (*Fig. 1*) – auf ein isoliertes Cycloheptatriensystem mit fixierten Doppelbindungen im unsubstituierten Ringteil hin, das mit dem (Donor-Acceptor)-System kaum in konjugative Wechselwirkung tritt. Der Beitrag mesomerer aromatischer Grenzstrukturen wie **9a** zum Grundzustand von **9** sollte also nur gering sein.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von $\text{H}-\text{C}(8)-\text{H}-\text{C}(10)$ im 2,7-Chinonmethid **12** stimmen recht gut mit denen der entsprechenden Protonen im 2,7-Chinon(Bicyclo[4.4.1]undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion) [12] überein. Eine Wechselwirkung zwischen Donor- und Acceptor-Komponente scheint bei **12** also nicht vorhanden zu sein. Dies wird bestätigt durch die ^{13}C -NMR-Spektren (*Tab. 2*).

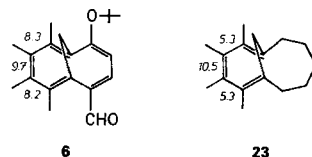
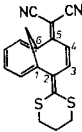
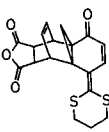
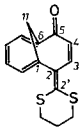
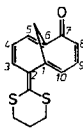



Fig. 1. Vicinale Kopplungskonstanten [Hz] von **6** (CDCl_3) und **23** (CDCl_4) [9]

⁴) Die C-Numerierungen entsprechen *nicht* den IUPAC-Regeln. Im *Exper. Teil* wurden dagegen die IUPAC-Namen bzw. C-Nummern verwendet.

⁵) Im Gegensatz zur chemischen Verschiebung sind die vicinalen Kopplungskonstanten weitgehend lösungsmittelunabhängig [8].

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten (Lsgm.: ausser **16** (CD_2Cl_2) alle in CDCl_3)

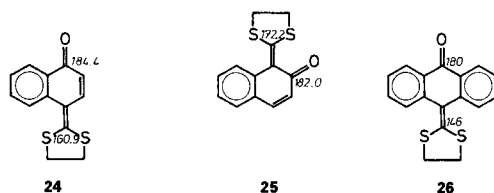
					
C(1)	115,0 ^{a)}	26,9 ^{a)}	117,3 ^{b)}	137,3 ^{a)}	118,5 ^{b)}
C(2)	133,8	126,7	132,8	139,9 ^{a)}	134,4
C(3)	135,0	139,8	135,1	b)	186,1
C(4)	117,7	119,5	122,9	122,3	126,1
C(5)	166,2	195,5	192,7	b)	138,2
C(6)	119,2 ^{a)}	29,4 ^{a)}	117,7 ^{a)}	141,3 ^{a)}	118,2 ^{a)}
C(11)	35,6	18,3	33,7	34,4	40,7
C(2')	158,5	150,2	149,2	140,7 ^{a)}	162,5
				191,2 (C=O)	

^{a)} Innerhalb der Kolonne vertauschbar. ^{b)} Nicht zuzuordnen (s. *Exper. Teil*).

Geht man davon aus, dass die chemische Verschiebung des ^{13}C -Kerns in strukturell verwandten Molekülen eine enge Korrelation zur Ladungsdichte am betreffenden C-Atom aufweist [13], so ergibt sich als Differenz der chemischen Verschiebungen von C(2') und C(2) eine nur geringe Polarität der donorsubstituierten exocyclischen Doppelbindung von **12** ($\Delta\delta_{\text{max}} = 4$ ppm). Die Polarität ist bei **9** ($\Delta\delta = 16,4$ ppm), **15** ($\Delta\delta = 28,2$ ppm), **16** ($\Delta\delta = 23,5$ ppm) und **18** ($\Delta\delta = 24,7$ ppm) erheblich grösser.

Die chemischen Verschiebungen vom C(1,6), die im Bereich sp^2 -hybridisierter C-Atome liegen, bestätigen die Cycloheptatrienpartialstruktur von **9**, **15** und **18**. Die tiefelfeldverschobene Absorption von C(1,6) in **12** dürfte auf die sterischen Veränderungen im Bicyclo[4.4.1]undeca-3,5,8,10-tetraen-Gerüst zurückzuführen sein, wie Beobachtungen an Molekülen mit gleichem Ringgerüst nahelegen [14].

Zum Vergleich wurden die **9** und **15** entsprechenden Naphthochinonmethide **24** [15] und **25** [16] sowie das Anthrachinonmethid **26** [16] mit 1,3-Dithiolanstruktur⁶⁾ synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht (Fig. 2). Vergleicht man die chemische Verschiebung von C(2'), die ein Mass für die Positivierung dieses C-Atoms und somit auch ein Anhaltspunkt für die Polarität des Gesamtmoleküls sein sollte, so lässt sich feststellen,

Fig. 2. ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3)

⁶⁾ Die chemische Verschiebung von C(2') sollte kaum vom Alkylrest am S-Atom abhängig sein, wie ein Vergleich von **5** mit **9** sowie [17] zeigt.

das die Chinonmethide des 1,6-Methano[10]annulens **9** und **15** mit einer Hochfeldverschiebung des Signals von C(2') um etwa 10 ppm gegenüber **24** und **25** weniger polar als diese sein sollten. Einsichtlich der Positivierung von C(2') und somit der Beteiligung von polaren mesomeren Grenzstrukturen wie **9a** zeigt **9** mehr Verwandtschaft mit dem Anthrachinonmethid **26**.

Die Chinonmethide **9**, **12** und **15** lösen sich unter Violettfärbung in CF₃COOH; **12** zersetzt sich darin jedoch so rasch, dass eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung nur in CDCl₃/CF₃COOD (50:1)-Lösung möglich war. Die Protonierung von **9** in CF₃COOH-Lösung geht daraus hervor, dass die Perimeterprotonen (~ 0,8 ppm) und die Dithianprotonen (~ 0,40 ppm) tieffeldverschoben werden. Der Zusatz von 10% D₂SO₄ führte zu keiner weiteren Veränderung des Spektrums. Die Protonierung dürfte also vollständig sein.

Das AX-Signal von H-C(3), H-C(4) und das ebenfalls noch vorhandene ABXY-System von H-C(7), H-C(10), das sich wie im Falle der nichtprotonierten Verbindung nach erster Ordnung interpretieren lässt, schliessen eine C-Protonierung aus. Für ein Kation mit aromatischem Bicyclus spricht des weiteren die Zunahme der vicinalen Kopplungskonstanten *J*(7,8) und *J*(9,10) ($\Delta J = 1,6$ und $1,7$ Hz) gegenüber der Messung in CDCl₃, die bei zunehmendem Bindungsausgleich zu erwarten ist. Neben dem Bindungsausgleich im Cycloheptatrienteil macht die Hochfeldverschiebung der Brückenprotonen die aromatische Struktur **27** wahrscheinlich – Schwerpunkt des AX-Signals von C(11)H₂ in **9** (1,96 ppm), in **27** (0,72 ppm) – (s. *Schema 4*, *Fig. 3*). Das Auftreten der

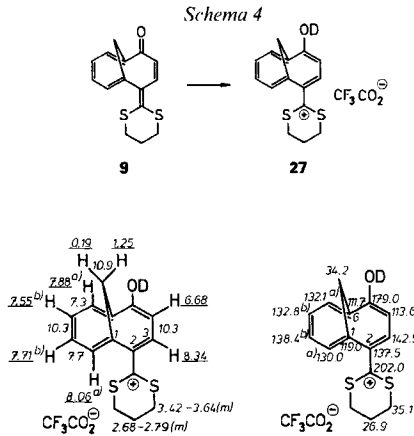


Fig. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **27** (in CF₃COOD)

Absorption von H_a-C(11), H_b-C(11) am Rande des für disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene typischen Hochfeldbereichs von +0,5 bis -0,5 ppm lässt sich durch die Auswirkung des positiven Substituenten verstehen, der durch Elektronenentzug den diamagnetischen Ringstrom schwächt.

Dass neben der im ¹H-NMR-Spektrum ausschliesslich zu erkennenden CO-protonierten Form auch C-Protonierung stattfinden muss, geht aus dem langsamen Austausch von H-C(4) gegen D hervor. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **9** in CF₃COOD ist gegenüber der Aufnahme in CDCl₃ eine Tieffeldverschiebung aller C-Atome mit Ausnahme des

Carbonyl-C-Atome und der beiden *ortho*-ständigen C-Atome festzustellen. Die Tieffeldverschiebung ist am stärksten bei C(2') ($\Delta\delta = 52,8$ ppm⁷⁾). Die Zuordnung von C(2') wurde durch ein heteronukleares Doppelresonanzexperiment gesichert. Das Signal erscheint in einem Bereich, der für S-substituierte Carbenium-Ionen charakteristisch ist [18]. Die Hochfeldverschiebung der Signale von C(4) ($\Delta\delta = 9,3$ ppm), C(5) ($\Delta\delta = 13,7$ ppm) und C(6) ($\Delta\delta = 6,0$ ppm) entspricht den Erwartungen beim Übergang von der Ketonstruktur **9** zur phenolischen Struktur **27** [19]. Im ¹H-NMR-Spektrum von **15** (CF₃COOD) war das **27** entsprechende Dithianylium-Kation zu beobachten. Das Verhalten von **12** in CF₃COOH-Lösung hebt sich von den beiden Chinonmethiden dadurch ab, dass die Carbonylgruppe eine deutlich höhere Basizität besitzt. So tritt bereits in CDCl₃/CF₃COOD 50:1 vollständige Protonierung ein.

Über die Beteiligung von dipolaren Grenzstrukturen am Grundzustand eines Moleküls können UV-spektroskopische Messungen mittels der Solvatochromie Auskunft geben [20]. Die Untersuchung von **9** und **18** in mehreren Lösungsmitteln ergab ebenso wie bei den entsprechenden naphthochinoiden Verbindungen [15] positive Solvatochromie, d. h. der dipolare Charakter ist im angeregten Zustand grösser als im Grundzustand.

Es handelt sich demnach, wie aus den UV- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, bei den hier dargestellten Chinonmethiden des 1,6-Methano[10]annulens um Verbindungen mit überwiegend unpolarem Grundzustand, die mehr dem Anthrachinonmethid als dem Naphthochinonmethid nahestehen.

Ein weiterer Hinweis dafür ist die hohe freie Aktivierungsenergie (ΔG^\ddagger) für die Rotation um die exocyclische Doppelbindung bei der *S*-Methyl-Verbindung **5**. Sie liegt bei der entsprechenden Naphthalin-Verbindung, dem Bis(methylthio)methylen-1,4-naphthochinonmethid mit 8,2 kcal/mol ($T_c = -103^\circ$) [21] um mindestens 13,8 kcal/mol niedriger als im Falle von **5** ($\Delta G^\ddagger > 22$ kcal/mol, $T_c > 162^\circ$). Auch dies kann als Ausdruck der grösseren Stabilisierung der aromatischen Phenolat-Struktur, die für den zwitter-ionischen, orthogonalen Übergangszustand angenommen wird [22], durch das Naphthalin-Ringsystem verstanden werden.

Die Basizität der überbrückten Chinonmethide, die zur Bildung *O*-protonierter Kationen führt, muss ebenfalls nicht als Ausdruck der Polarisierung des Grundzustandes verstanden werden. Sie sollte vielmehr in erster Linie durch die Stabilität des entstehenden aromatischen Kations bedingt sein, wie entsprechend *Bertelli et al.* [23] für das Hydroxytropylium-Kation zeigen konnte. Die im Vergleich zum 2,3-Chinonmethid **15** und 2,5-Chinonmethid **9** hohe Basizität des 2,7-Chinonmethids **12**, das den spektroskopischen Messungen zufolge die geringste konjugative Wechselwirkung zwischen Donor- und Acceptor-Komponente aufweist, sollte demnach auf die Destabilisierung des Grundzustandes zurückzuführen sein.

Ein weiteres Indiz für die gegenüber den Naphthalinverbindungen erhöhte Stabilisierung des chinoiden Zustandes bei den überbrückten Chinonmethiden ist die Alkylierung der bei der Umsetzung von Phenolen mit CS₂ im Basischen entstehenden Dianionen, die im ersten Falle nur zu Methoxydithiocarbonsäure-methylestern führt [16], in der überbrückten [10]Annulen-Reihe dagegen zum Chinonmethid **5** [1].

⁷⁾ Im **24**, dessen ¹³C-NMR-Spektrum in CF₃COOD zum Vergleich aufgenommen wurde, erscheint das Signal für C(2') bei 216,0 ppm, das Carbonyl-C-Atom bei 172,1 ppm. Insgesamt ist die Tieffeldverschiebung sämtlicher C-Atome beim Übergang von CDCl₃ zu CF₃COOD mit 78,4 ppm für **9** deutlich grösser als mit 57,1 ppm für **24**.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren *Dr. W. Kramer* und *G. Beutel* sowie *Frau G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren *Apotheker R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung von Massenspektren, den Herren *G. Beutel* und *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. DC: *Polygram Sil G/IV* Fertigfolien der Fa. *Macherey & Nagel*, Düren. Säulenchromatographie: Säulen gepackt mit Kieselgel der Fa. *Merck AG*, Darmstadt (Korngrösse: 0,063–0,2 mm); neutrales Aluminiumoxid verschiedener Aktivitäten der Firmen *Merck AG*, Darmstadt, *Woelm*, Eschwege, *Macherey & Nagel*, Düren. GC: *Hewlett-Packard 5830 A*; Säule: 25 mm *SE 54*, 0,3 mm; Kapillarsäule: 'Fused Silica'; Detektion: FID; Trägergas: N_2 2 ml/min. Schmp. auf einem *Reichert-Schmelzpunkt-Mikroskop*, Schmelzpunktapparatur nach *Tottoli* der Fa. *Büchi*, Zürich, nicht korrigiert. UV/VIS: *Carl-Zeiss-DMR 4*. IR: *Perkin-Elmer-325*. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: *Bruker WM 250*. MS: *Varian MAT-311 A*. Elementaranalysen: *Heraeus*, automatischer C-, H- und N-Analysator.

9-[Bis(methylthio)methylen]tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7-trien-10-on (**3**; racemisch), 3-(Methylthio)-7-oxo-2-thiaatricyclo[6.3.2.0^{4,12}]trideca-1(12),3,5,8,10-pentaen-7-on (**4**; racemisch), und 10-[Bis(methylthio)methylen]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen (**5**; racemisch). Durch Eintragen von 667 mg (27,8 mmol) NaH in 7,2 ml H_2O -freie DMSO unter Ar bei +75° wird eine Suspension von Natriumdimethylsulfoxid in DMSO hergestellt. Diese Suspension (3,6 ml) wird unter Kühlung tropfenweise zu einer Lsg. von 2,19 g (13,9 mmol) 7-Hydroxy-1,6-methano[10]annulen (**2**) in 7 ml DMSO gegeben, wobei eine intensive Grünfärbung auftritt; bei 90° werden anschliessend 0,42 ml (6,95 mmol) CS_2 innerhalb von 10 min zugetropft.

Dieser Vorgang wird unter Verwendung von 1,8 ml Natriumdimethylsulfoxid-suspension und 0,21 ml (3,5 mmol) CS_2 2mal wiederholt. Zur so erhaltenen roten Lsg. werden bei 80° 3,67 g (29,1 mmol) Me_2SO_4 zugetropft, danach lässt man abkühlen, giesst das Gemisch in 30 ml Eiswasser und extrahiert mit CH_2Cl_2 (3 × 50 ml). Die org. Phase wird mit H_2O (2 × 50 ml) gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4).

Nach Einrotieren und Entfernen des restlichen DMSO im Hochvakuum bei 60° wird der Rückstand (3,65 g) an neutralem Al_2O_3 (Akt. III, 100 cm × 4 cm Ø) chromatographiert. Zu Beginn wird mit CH_2Cl_2 /Hexan 1:1 eluiert; nach Umstellung auf CH_2Cl_2 /Hexan 6:4 erfolgt Elution des **3** (80 mg, 2%) [**1b**].

Mit weiterer Erhöhung der Polarität des Elutionsmittels auf CH_2Cl_2 /Hexan 7:3 und 3:2 werden **4** (80 mg, 2,4%) und zuletzt **5** (469 mg, 13%) [**1b**] eluiert. *Fraktion 1* und **3** werden durch Umkristallisation aus wenig Dimethoxyethan gereinigt. Die nicht kristalline zweite *Fraktion* wird zur weiteren Reinigung nochmals chromatographiert (Al_2O_3 , Akt. III, CH_2Cl_2).

Die beiden zuerst eluierten *Fractionen 3* sowie **4** zeigen eine erhebliche Empfindlichkeit gegenüber Al_2O_3 III, und zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt sich die Verwendung von Al_2O_3 , Akt. V. Infolge der zahlreichen Nebenprodukte wird dadurch zwar die Trennzeit verlängert, aber die Ausbeute von **3** erhöht sich auf 14% [**1b**].

Fraktion 1. Racem. Verb. **3**: 80 mg (2%), hellgelbe Kristalle. Schmp. 162–163°. UV/VIS(CH_2Cl_2): 284 (3,83, sh), 326 (3,96). IR(KBr): 2940, 2910, 1700 (C=O), 1645 (C=O), 1490, 1410, 1300, 1270, 1210, 1190, 1080, 1020, 980, 900, 870, 745, 710, 700. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,88 (d, AX, $^2J = 5,1$, $\text{H}_a\text{-C}(11)$), 2,42 (s, CH_3S), 2,47 (s, CH_3S), 2,79 (d, AX, $^2J = 5,1$, $\text{H}_b\text{-C}(11')$), 3,65 (d, AB, $^2J = 21,0$, H-C(9)); 3,74 (d, AB, $^2J = 21,0$, H-C(9)); 6,04–6,13 (m, H-C(3), H-C(4)); 6,61–6,68 (m, H-C(2/5)); 6,81–6,88 (m, H-C(2/5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 18,48 (q, CH_3S); 18,70 (q, CH_3S); 20,62 (dd, C(11)); 43,03 (t, C(9)); 46,35 (s, C(1/6)); 47,20 (s, C(1/6)); 121,14 (d); 121,22 (d); 121,38 (d); 122,46 (d); 128,05 (s, C(8)); 154,40 (s, C(8)=C); 190,66 (s, C(7)); 199,66 (s, C(10)). MS (100 eV, 250°): 280 (11, $M^+ + 2$), 179 (17, $M^+ + 1$), 278 (100, M^+), 263 (35), 232 (13), 231 (81), 215 (21), 203 (21), 187 (20), 175 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ (278,39): C 60,40, H 5,07, S 23,03; gef.: C 60,43, H 5,26, S 22,94.

Fraktion 2. Racem. Verb. **4**: 80 mg (2,4%); rotes Öl. IR(KBr): 1620 (C=O), 1545, 1405, 1360, 1290, 1265, 1180, 1155, 965, 950, 855, 815, 755, 686. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,94 (d, AX, $^2J = 9,0$, H-C(13)); 2,50 (s, CH_3S); 3,55 (dd, AX, $^2J = 9,0$, $^4J(13,9) = 0,7$, H-C(13)); 6,11 (d, AX, $^3J = 11,2$, H-C(6)); 6,50 (br. d, $^3J(9,10) = 6,8$, 1 H, H-C(9)); 6,66 (dd, $^3J(10,9) = 6,9$, $^3J(10,11) = 9,5$, H-C(10)); 7,00 (d, $^3J(11,10) = 9,5$, H-C(11)); 7,24 (d, AX, $^3J = 11,2$, H-C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 20,21 (q, CH_3S); 27,16 (dd, C(13)); 99,87 (s, C(8/12)); 106,63 (s, C(8/12)); 120,44 (d); 123,85 (d); 125,0 (d); 128,88 (d, C(6)); 131,0 (s); 131,91 (d, C(5)); 134,35 (s); 142,00 (s, C(3)); 189,51 (s, C(7)). MS (100 eV, 75°): 248 (6, $M^+ + 2$), 247 (10, $M^+ + 1$), 246 (59, M^+), 231 (100, $M^+ - \text{CH}_3$), 203 (21), 202 (11), 171 (28), 127 (18). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$: 246,0174; gef.: 246,0175 (MS).

Fraktion 3. Racem. Verb. **5** sowie hergestellt nach *Methode 2. Methode 2.* Ausgehend von **7** (s. unten). In einem mit Ar gefüllten, ausgeheizten Kolben werden zu einer Lsg. von 1,01 g (3,15 mmol) **7** in 200 ml H₂O-freiem CH₂Cl₂ bei –78° 751 mg (3,31 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) gegeben. Man lässt innerhalb von 15 h auf 0° aufwärmen und nach 1 h Rühren bei RT. wird die Lsg. über eine neutrale Al₂O₃-Säule (Akt. V, 15 cm × 4 cm Ø, CH₂Cl₂) filtriert und nach Entfernen des Lsgm. über eine neutrale Al₂O₃-Säule (Akt. III, 120 cm × 2 cm Ø, wassergekühlt) mit Et₂O/Hexan 4:6 chromatographiert. Die bereits beim Entfernen des Lsgm. kristallisierende gelbe Fraktion wird aus 1,2-Dimethoxyethan umkristallisiert: 351 mg (43%). Im Vergleich der beiden Methoden liefert die Oxidation mit DDQ ein wesentlich reineres Produkt, wobei die Ausbeute kritisch von der Reaktionstemp. abhängt. Schmp. 93°; gelbe Kristalle. UV/VIS(CH₂Cl₂): 298 (3,88), 402 (4,22). UV/VIS(CH₂Cl₂/CF₃COOH 30:1): 242 (4,19), 320 (3,87), 446 (4,05), 522 (4,21). IR(KBr): 1615 (C=O), 1580, 1555, 1480, 1430, 1390, 1310, 1280, 1260, 1180, 825, 750, 630. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,69 (d, AX, ²J = 10,5, H_β-C(11)); 2,44 (s, CH₃S); 2,62 (s, CH₃S); 3,26 (d, AX, ²J = 10,5, H_β-C(11)); 5,93 (d, AX, ²J = 12,0, H-C(8)); 6,92–7,10 (m, H-C(2,3,4,5)); 7,61 (d, AX, ³J = 12,0, H-C(9)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃, gated dec.): 19,15 (q, ¹J = 141, CH₃S); 19,65 (q, ¹J = 141, CH₃S); 33,00 (t, ¹J = 142, ³J = 6,5, C(11)); 113,93 (m, C(1/6)); 115,95 (m, C(1/6)); 123,55 (br. d, C(2/5)); 123,69 (br. d, C(2,5)); 124,70 (d, ¹J = 161, C(8)); 128,98 (dd, C(3/4)); 131,02 (dd, C(3/4)); 137,05 (m, C(10)); 137,64 (d, ¹J = 157,5, C(9)); 149,99 (m, C(10)=C); 192,90 (m, C(7)). MS (100 eV, 80°): 264 (5, M⁺ + 2), 263 (8, M⁺ + 1), 262 (45, M⁺), 249 (24), 248 (37), 247 (100, M⁺-CH₃), 232 (55), 215 (47, M⁺-S-CH₃), 200 (79), 172 (42), 171 (86), 168 (53), 139 (23), 128 (19). Anal. ber. für C₁₄H₁₄OS₂ (262,39): C 64,08, H 5,38, S 24,44; gef.: C 64,32, H 5,50, S 24,16.

7-(tert-Butoxy)-10-[bis(methylthio)methylen]-1,6-methano[10]annulen (= 7-(tert-Butoxy)-10-[bis(methylthio)methyl]bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **7**; racemisch). Eine Lsg. von **1** g (4,13 mmol) 10-(tert-Butoxy)-1,6-methano[10]annulen-7-carbaldehyd (= 10-(tert-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd; **6**) [1b] 25 ml H₂O-freiem Et₂O wird in einem ausgeheizten, mit Ar gespülten Kolben mit 10 mg ZnI₂ versetzt. Mittels einer Einmalspritze und eines Septums werden innerhalb 1 min 1,09 g (9,09 mmol) (Methylthio) trimethylsilan zugegeben; unter DC-Beobachtung wird 160 min gerührt und dann mit 25 ml H₂O hydrolysiert.

Nach Zusatz von 50 ml CH₂Cl₂ wird 2mal mit 2,5% KOH, dann 2mal mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Der Rückstand nach Abdampfen des Lsgm. wird über neutralem Al₂O₃ (Akt. III, 100 cm × 2 cm Ø) mit Hexan/CH₂Cl₂ 8:2 chromatographiert und nach dem Einengen erhält man ein leicht gelbstichiges, nicht destillierbares, zähes Öl, das auch im Kühlschrank nicht zur Kristallisation zu bringen ist: 1,14 g (86%). UV/VIS (CH₂Cl₂): 261 (4,51), 322 (3,85). IR(Film): 2970, 2910, 1485, 1385, 1360, 1250, 1230, 1135, 1045, 855, 740. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,72 (d, AX, ²J = 9,8, ⁴J = 1,1, H_β-C(11)); –0,16 (dt, AX, ²J = 9,8, ⁴J = 1,1, 1 H, H_β-C(11)); 1,39 (s, 9 H, t-Bu); 1,91 (s, CH₃S); 2,20 (s, CH₃S); 5,32 (s, CH(SCH₃)₂); 6,71 (d, AX, ³J = 10,1, H-C(8)); 7,28 (d, AX, ³J = 10,1, H-C(9)); 7,13–7,30 (m, H-C(3,4)); 7,62–7,70 (m, H-C(2,5)). ¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): 15,50 (q, CH₃S); 16,08 (q, CH₃S); 29,22 (q, (CH₃)₂C); 32,99 (dd, C(11)); 54,03 (d, CH(SCH₃)₂); 80,79 (s, (CH₃)₂C); 113,63 (s, C(1/6)); 116,20 (s, (1/6)); 119,08 (d, C(8)); 126,04 (d); 126,70 (d); 127,19 (d); 127,98 (d); 135,63 (s, C(10)); 153,76 (s, C(7)). MS (100 eV, 65°): 320 (4, M⁺), 273 (34, M⁺-SCH₃), 217 (100, M⁺-SCH₃-C₄H₈), 201 (13), 186 (63), 185 (58), 171 (24), 170 (19), 169 (26), 158 (20), 157 (41), 141 (33). Anal. ber. für C₁₈H₂₄OS₂: 320,12686; gef.: 320,12695 (MS).

7-(tert-Butoxy)-10-(1,3-dithian-2-yl)-1,6-methano[10]annulen (= 7-(tert-Butoxy)-10-(1,3-dithian-2-yl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen; **8**; racemisch). Zu einer Lsg. von **2** g (8,27 mmol) **6** und 1,17 g (10,72 mmol) 1,3-Dithiolpropan in 60 ml H₂O-freiem Benzol werden unter Ar bei RT. 190 mg (1 mmol) TsOH·H₂O gegeben. Unter DC-Kontrolle wird die Lsg. 140 min gerührt und dann mit 50 ml 2,5% wässr. KOH-Lsg. versetzt. Nach Zugabe von 100 ml CH₂Cl₂ wird mit 5% KOH (3 × 100 ml) und anschliessend mit ges. NaCl-Lsg. (2 × 100 ml) gewaschen. Die Lsg. wird getrocknet (MgSO₄) und der Rückstand mittels SC über neutralem Al₂O₃ (Akt. III, 70 cm × 3,5 cm Ø, Hexan/CH₂Cl₂ 8:2) gereinigt. Das hellgelbe, nicht destillierbare Öl ist auch im Kühlschrank nicht zur Kristallisation zu bringen: 2,5 g (91%). UV/VIS (CH₂Cl₂): 258 (4,44), 324 (3,81). IR (Film): 3020, 2960, 2920, 2880, 1485, 1385, 1360, 1250, 1230, 1140, 1050, 870, 855, 740, 635. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): –0,73 (d, AX, ²J = 9,8, H_β-C(11)); –0,24 (dt, AX, ²J = 9,8, ⁴J = 1,0, H_β-C(11)); 1,36 (s, 9 H, t-Bu); 1,8–2,2 (m, SCH₂CH₂CH₂S); 2,7–3,25 (m, 4 H, SCH₂); 5,68 (s, CH(S₂C₃H₆)); 6,73 (d, AX, ³J = 10,2, H-C(8)); 7,12–7,27 (m, H-C(3,4)); 7,31 (d, AX, ³J = 10,2, H-C(9)); 7,65 (d, H-C(2/5)); 7,76 (d, H-C(2/5)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 25,37 (t, CH₂CH₂CH₂); 29,2 (q, (CH₃)₂C); 32,76 (t, C(11)/SCH₂); 33,26 (t, C(11)/SCH₂); 49,53 (d, SCHS); 80,90 (s, (CH₃)₂C); 113,46 (s, C(1/6)); 115,82 (s, C(1/6)); 119,70 (d, C(8)); 126,52 (d); 126,75 (d); 127,78 (d); 128,11 (d); 128,22 (d); 135,16 (s, C(10)); 154,01 (s, C(7)). MS (100 eV, 75°): 332 (11, M⁺), 276 (46, M-C₄H₈), 243 (11), 217 (15), 202 (66), 201 (91, M⁺ - C₄H₈ - C₃H₇S), 187 (20), 185 (25), 171 (24), 170 (38), 169 (24), 157 (20), 141 (17). Anal. ber. für C₁₉H₂₄OS₂: 332,1269; gef.: 332,1268 (MS).

10-(1,3-Dithian-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-on (**9**; *racemisch*). Eine Lsg. von 7,01 g (21,08 mmol) **8** in 450 ml H₂O-freiem Benzol wird unter Ar in einem ausgeheizten Kolben mit 4,79 g (21,08 mmol) DDQ versetzt, wobei sofort eine tiefrote Färbung auftritt. Die Lsg. wird 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen über eine neutrale Al₂O₃-Säule (Akt. V, 30 cm × 6 cm Ø) filtriert. Verb. **9**, erkenntlich an seiner intensiv gelben Farbe, wird mit CH₂Cl₂/Hexan eluiert, wobei die Lsgm.-Polarität schrittweise von 1:1 auf 8:2, CH₂Cl₂/Hexan erhöht wird. Umkristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan; Rohausbeute: 3,93 g (68%); 3,2 g (55%); hellrote Kristalle. Schmp. 120–121°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 286 (3.88), 410 (4.31) UV/VIS (CF₃COOH): 330 (3.92), 525 (4.61). IR(KBr): 2920, 1610 (C=O), 1540, 1475, 1385, 1300, 1285, 1175, 1050, 910, 820, 740, 630. ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): 0,60 (*d*, AX, ²J = 10,69, H_a-C(11)), 1,2–1,4 (*m*, SCH₂CH₂); 2,10–2,47 (*m*, 2SCH₂); 3,11 (*dt*, AX, ²J = 10,6, ⁴J = 1, H_b-C(11)); 5,98 (*d*, AX, ³J = 12,1, H-C(8)); 6,66 (*d*, A von ABXY H-C(2)-H-C(7), ³J(3,4) = 10,3, ³J(A,X) = 5,7, H-C(3/4)); 6,77 (*dd*, B von ABXY, ³J(3,4) = 10,3, ³J(B,Y) = 6,0, H-C(3/4)); 7,04–7,10 (*m*, XY von ABXY, H-C(2,5)); 7,38 (*d*, AX, ³J = 12,1 H-C(9)). ¹³C-NMR (62,0 MHz, CDCl₃): 23,95 (*t*, C(5')); 29,55 (*t*, C(4'/6')); 29,66 (*t*, C(4'/6')); 33,66 (*dd*, C(11)); 117,25 (*s*, C(1/6)); 117,67 (*s*, C(1/6)); 122,92 (*d*, C(8)); 123,10 (*dm*, C(2/5)); 123,57 (*dm*, C(2/5)); 129,05 (*dd*, C(3/4)); 131,18 (*dd*, C(3/4)); 132,80 (*s*, C(10)); 135,06 (*d*, C(9)); 149,17 (*s*, C(2')); 192,74 (*s*, C(7)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CF₃COOD): 26,88 (*t*, C(5')), 34,16 (C(11)); 35,11 (*t*, C(4',6')); 111,73 (*s*, C(1)); 113,55 (*d*, C(8)); 119,01 (*s*, C(6)); 130,00 (*dm*, C(2/5)), 132,09 (*dm*, C(2/5)); 132,75 (*dd*, C(3/4)), 138,35 (*dd*, C(3/4)); 137,52 (*s*, C(10)); 142,50 (*d*, C(9)); 179,02 (*s*, C(7)), 201,98 (*s*, C(2')). MS (100 eV, 160°): 276 (7, M⁺ + 2), 275 (11, M⁺ + 1), 274 (61, M⁺), 247 (51), 227 (76), 200 (46), 199 (85), 172 (40), 171 (100). Anal. ber. für C₁₅H₁₄OS₂ (274,41): C 65,66, H 5,14, S 23,37; gef.: C 65,66, H 5,23, S 23,24.

10-(1,3-Dithian-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,6,8-tetraen-5-on (**12**; *racemisch*). a) Herstellung von 7-(tert-Butoxy)-7-(1,3-dithian-2-yl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**11**; *racemisch*). Unter Ar wird eine Lsg. von 635 mg (2,62 mmol) 7-(tert-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-2-carbaldehyd (**10**) in 20 ml H₂O-freiem Benzol bei RT. mit 0,37 g (3,43 mmol) 1,3-Dithiolpropan und 60 mg (0,32 mmol) TsOH·H₂O versetzt. Nach 3 h Rühren wird mit 5% KOH-Lsg. (4 × 20 ml) und ges. NaCl-Lsg. (2 × 20 ml) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Einrotieren wird über eine neutrale Al₂O₃-Säule (Akt. III, 30 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂/Hexan 3:7) chromatographiert: 783 mg (90%), hellgelber Feststoff.

b) Oxidative Etherspaltung zum Acylketendithioacetal **12**. Eine Lsg. von 783 mg (2,36 mmol) von **11** in 50 ml H₂O-freiem Benzol wird zusammen mit 643 mg (2,83 mmol) DDQ 80 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. wird über neutralem Al₂O₃ filtriert (Akt. V, 10 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂).

Zur weiteren Reinigung wird zuerst über Kieselgel (30 cm × 2 cm Ø, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1, 3:7, CH₂Cl₂/Aceton 99:1) mit steigender Lsgm.-Polarität chromatographiert, wobei die auf der Säule intensiv violettfarbene, in Lsg. jedoch nur schwach rotgefärbte Fraktion aufgefangen wird. Mit CH₂Cl₂ als Elutionsmittel kann diese Fraktion, die zwei violettfarbene Substanzen enthält, durch SC über Kieselgel (wassergekühlte Säule, 30 cm × 3 cm Ø, CH₂Cl₂) aufgetrennt werden, wobei die zuerst eluierte Fraktion nicht identifiziert werden konnte und die zweite Fraktion dem gesuchten Produkt entspricht. Nach Einrotieren dunkelroter, feinkristalliner Feststoff: 53 mg (8%), Schmp. 164–165°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 462 (4,16). UV/VIS (CH₂Cl₂/CF₃COOH 30:1): 255 (4,29), 357 (3,94), 618 (4,18). IR(KBr): 2920, 1630, (C=O), 1605, 1590, 1515, 1485, 1320, 1305, 1270, 1160, 840, 820, 760. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 2,17–2,26 (*m*, SCH₂CH₂); 2,36 (*d*, AX, ²J = 11,3, (H_a-C(11))); 2,91–3,21 (*m*, 2 SCH₂); 3,19 (*d*, AX, ²J = 11,3, H_b-C(11)); 5,90 (*dt*, ³J = 5,6, J = 1,0 1 H, H-C(2/7)); 6,13 (*dd*, ³J(3,4) = 11,3, ³J(2,3) = 5,6, H-C(3)); 6,22 (*d*, ³J(9,8) = 11,9, H-C(9)); 6,47 (*br. d.*, ³J = 5,6, H-C(2/7)); 6,80 (*dd*, ³J(8,9) = 11,9, ³J(7,8) = 5,6, H-C(8)); 7,07 (*d*, ³J = 11,3, H-C(4)). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CF₃CO₂D 50:1): 0,40 (*d*, AX, ²J = 10,7, H_a-C(11)); 0,99 (*d*, AX, ²J = 10,7, H_b-C(11)); 2,55–2,76 (*m*, SCH₂CH₂); 3,40–3,90 (*m*, SCH₂); 7,01 (*d*, AX, ³J(9,8) = 10,8, H-C(9)); 7,01 (*dd*, ³J(2,3) = 7,4, ³J(3,4) = 10,1, H-C(3)); 7,53 (*dd*, ³J(9,8) = 10,8, ³J(7,8) = 8,1, H-C(8)); 7,70 (*dd*, ³J(7,8) = 8,1, H-C(7)); 8,00 (*d*, ³J(4,3) = 10,1, H-C(4)); 8,17 (*d*, ³J(2,3) = 7,4, H-C(2)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 23,76 (*t*, C(5')); 29,38 (*t*, C(4'/6')); 29,79 (*t*, C(4'/6')); 34,35 (*dd*, C(11)); 121,14 (*dd*, C(9)); 122,33 (*d*, C(3)); 129,41 (*d*); 130,23 (*d*); 130,28 (*d*); 137,31 (*s*); 137,96 (*d*, C(8)); 139,86 (*s*); 140,66 (*s*); 141,34 (*s*); 191,16 (*s*, C(10)). MS (100 eV, 100°): 274 (39, M⁺), 200 (39), 172 (10), 171 (56), 130 (13), 128 (26), 119 (68), 117 (62). Anal. ber. für C₁₅H₁₄OS₂ 274,0486; gef.: 274,0485 (MS).

10-(1,3-Dithian-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7-tetraen-9-on (**15**; *racemisch*). a) Herstellung des 8-(tert-Butoxy)-7-(1,3-dithian-2-yl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**14**; *racemisch*). Unter Ar wird eine Lsg. von 248 mg (1,02 mmol) 8-(tert-Butoxy)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7-carbaldehyd (**13**) [3] in 6 ml H₂O-freiem Benzol bei RT. mit 140 mg (1,3 mmol) 1,3-Dithiolpropan und 24 mg (0,13 mmol) TsOH·H₂O versetzt. Nach 6 h Rühren wird mit 5% KOH-Lsg. (4 × 10 ml) und ges. NaCl-Lsg. (2 × 20 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Das ¹H-NMR zeigt, dass die Umsetzung nur zu etwa 70% vonstatten ging. Die Lsg. wird abgedampft und ohne weitere Reinigung zur Etherspaltung eingesetzt: 305 mg **14** (0,7 mmol, 70%).

b) *Oxidative Etherspaltung von 14 mit DDQ zu 15*. Eine Lsg. von 233 mg (0,7 mmol) **14** in 15 ml H₂O-freiem Benzol wird zusammen mit 159 mg (0,7 mmol) DDQ 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. wird über neutrales Al₂O₃ (Akt. V, 15 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂) filtriert. Zur weiteren Reinigung wird über neutralem Al₂O₃ (Akt. V, 50 cm × 2 cm Ø) mit 300 ml Hexan/CH₂Cl₂ 8:2, gefolgt von 500 ml Hexan/CH₂Cl₂ 7:3 chromatographiert. Eluiert wurde als erste hellgelbe Zone nichtumgesetztes **14** (100 mg), das mit 70 mg DDQ in 10 ml Benzol nach obiger Vorschrift erneut oxidiert wird, gefolgt von etwas Aldehyd **13**. Als letzte, intensiv gelbe Zone wird **15** eluiert und nach Entfernen des Lsgm. wird der Rückstand aus 1,2-Dimethoxyethan umkristallisiert, hellrote Kristalle: 97 mg (35%) bezogen auf Aldehyd **13**; Schmp. 139°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 284 (4,19), 405 (4,04). UV/VIS (CH₂Cl₂/CF₃COOH 1:1): 503 (4,14). IR(KBr): 2940, 2920, 1590, 1570, 1450, 1440, 1420, 1300, 1275, 1250, 1155, 880, 820, 800, 740, 650, 615. ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): 0,68 (d, AX, ²J = 10,3, H_a-C(11)); 1,3-1,5 (m, 2 H); 1,85-1,96 (m, 1 H); 2,06-2,17 (m, 1 H); 2,52-2,77 (m, 2 H); 2,73 (verbreitertes d, AX, ²J = 10,3, H_b-C(11)); 6,09 (d, X von ABXY von H-C(2)-H-C(5), ³J = 5,7, H-C(5)); 6,12 (d, AB, ³J = 11,4, H-C(8)); 6,43 (br. d, AB, ³J = 11,4, H-C(7)); 6,72 (dd, A von ABXY, ³J(3,4) = 10,2, ³J(4,5) = 5,7, H-C(4)); 6,91 (dd, B von ABXY, ³J(4,3) = 10,2, ³J(3,2) = 6,2, H-C(3)); 7,01 (br. d, Y von ABXY, ³J = 6,2, H-C(2)). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,74 (dd, AX, ²J = 11,0, H_a-C(11)); 2,82 (dt, AX, ²J = 11,0, H_b-C(11)); 2,25-3,40 (m, 6 H); 6,02 (d, AX, ³J = 11,4, H-C(8)); 6,52 (br. d, X von ABXY von H-C(2)-H-C(5), ³J = 5,7, H-C(5)); 6,90 (br. d, Y von ABXY, ³J = 6,0, H-C(2)); 7,00 (br. d, AX, ³J = 11,4, H-C(7)); 7,04 (dd, A von ABXY, ³J(4,3) = 10,4, ³J(5,4) = 5,7, H-C(4)); 7,15 (dd, B von ABXY, ³J(4,3) = 10,4, ³J(3,2) = 6,0, H-C(3)). ¹H-NMR (250 MHz, CF₃COOD): 0,39 (d, AX, ²J = 10,2, 1H, H_a-C(11)); 1,11 (d, AX, ²J = 10,2, H_b-C(11)); 2,62-2,78 (m, SCH₂CH₂); 3,45-3,73 (m, 2 SCH₂); 6,82 (d, AX, ³J = 9,9, H-C(8)); 7,35-7,67 (m, H-C(2,3,4,5)); 7,71 (verbreitertes d, AX, ³J = 9,9, H-C(7)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 25,01 (t, C(5')); 30,40 (t, C(4'/6')); 31,07 (t, C(4'/6')); 40,70 (dd, C(11)); 118,20 (s, C(1/6)); 118,46 (s, C(1/6)); 121,62 (dm, C(2/5)); 126,14 (d, C(8)); C(2/5); 129,48 (dd, C(3/4)); 131,53 (dd, C(3/4)); 134,19 (s, C(10)); 138,23 (d, C(7)); 162,54 (s, C(2')); 186,12 (s, C(9)). MS (100 eV, 150°): 276 (4, M⁺ + 2), 274 (42, M⁺), 245 (11), 227 (20), 213 (13), 203 (13), 200 (25), 199 (18), 173 (15), 172 (56), 171 (100). Anal. ber. für C₁₅H₁₄OS₂ (274,40): C 65,66, H 5,14, S 23,37; gef.: C 65,59, H 5,22, S 23,32.

6-(1,3-Dithian-2-yliden)-11-oxapentacyclo[6.5.2.1.0^{2,7}.0^{9,13}]hexadeca-4,14-dien-3,10,12-trion (**16**; *racemisch*). Eine Lsg. von 500 mg (1,82 mmol) **9** und 180 mg (1,83 mmol) Maleinsäureanhydrid in 25 ml Benzol wird 15 h unter Rückfluss erhitzt; das Lsgm. wird i. V. entfernt und der Rückstand aus AcOEt umkristallisiert: 310 mg (46%), gelbe Kristalle; Schmp. 216-217°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 267 (3,77), 388 (4,23). IR(KBr): 2930, 1860, 1780, 1640 (C=O), 1560, 1495, 1230, 1080, 925, 845, 825, 770, 670, 620. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,82 (d, AX, ²J = 6,1, H_a-C(16)); 1,45 (d, AX, ²J = 6,1, H_b-C(16)); 2,24-2,33 (m, SCH₂CH₂); 3,03-3,37 (m, 6 H, H-C(9,13), SCH₂); 4,16, 4,57 (2m, H-C(1,8)); 5,68 (d, AX, ³J = 10,1, H-C(4)); 6,06-6,20 (m, H-C(14,15)); 7,56 (d, AX, ³J = 10,1, 1 H, H-C(5)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 18,27 (dd, C(16)); 23,82 (t, C(5')); 26,91 (s, C(2/7)); 29,43 (t, C(2/7), C(4'/6')); 33,79 (d, C(1/8)); 35,87 (d, C(1/8)); 43,74 (d, C(9/13)); 44,20 (d, C(9/13)); 119,54 (d, C(4)); 126,67 (s, C(6)); 129,26 (d, C(14/15)); 130,81 (d, C(14/15)); 139,81 (d, C(5)); 150,23 (s, C(2')); 171,16 (s, C(10/12)); 172,16 (s, C(10/12)); 195,54 (s, C(3)). MS (100 eV, 230°): 372 (12, M⁺), 274 (26), 200 (14), 199 (14), 197 (10), 172 (19), 171 (47), 165 (10), 153 (11), 152 (13). Anal. ber. für C₁₉H₁₆O₄S₂ (372,47): C 61,27, H 4,33, S 17,22; gef.: C 61,30, H 4,46, S 17,27.

6-(1,3-Dithian-2-yliden)-9,11,13-triazapentacyclo[6.5.2.1.0^{2,7}.0^{9,13}]hexadeca-4,14-dien-3,10,12-trion (**17**; *racemisch*). Eine Lsg. von 500 mg (1,82 mmol) **9** in 25 ml CH₂Cl₂ wird unter Rühren bei RT. mit einer Lsg. von 320 mg (1,82 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 20 min Rühren wird das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus CHCl₃/AcOEt 1:3 umkristallisiert. Laut DC und ¹H-NMR ist bei der Umsetzung nur ein Produkt entstanden: 380 mg (46%); gelbe Kristalle; Schmp. 227° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 256 (3,87), 387 (4,19). IR(KBr): 2930, 1770, 1715, 1640, 1570, 1495, 1400, 1275, 1130, 1075, 775, 645. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,99 (d, AX, ²J = 6,6, H_a-C(16)); 1,40 (d, AX, ²J = 6,6, H_b-C(16)); 2,23-2,31 (m, SCH₂CH₂); 3,02-3,40 (m, 2 SCH₂); 5,79 (d, AX, ³J = 10,2, H-C(4)); 5,83 (m, H-C(1/8)); 6,20 (m, H-C(1/8)); 6,31 (m, H-C(14,15)); 7,30-7,43 (m, 5 arom. H); 7,61 (d, AX, ³J = 10,2, 1 H, H-C(5)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 20,27 (dd, C(16)); 23,53 (s, C(2/7)); 23,83 (t, C(5')); 26,21 (s, C(2/7)); 29,27 (t, C(4'/6')); 29,44 (t, C(4'/6')); 53,10 (d, C(1/8)); 55,23 (d, C(1/8)); 119,64 (d, C(4)); 125,47 (d); 125,93 (s, C(6)); 126,40 (d); 126,96 (d); 128,20 (d); 129,03 (d); 131,31 (s, arom. C); 139,60 (d, C(5)); 149,25 (s, C(2')); 156,25 (s, C(10/12)); 156,96 (s, C(10/12)); 193,34 (s, C(3)). MS (100 eV, 300°): 449 (12, M⁺), 375 (12), 274 (31), 273 (16), 227 (55), 213 (16), 200 (31), 199 (20), 172 (12), 171 (77), 119 (100). Anal. ber. für C₂₃H₁₉N₃O₃S₂ (449,55): C 61,45, H 4,26, N 9,35, S 14,26; gef.: C 61,31, H 4,41, N 9,30, S 14,04.

2-(7-Dicyanomethylen-1,6-methano[10]annulen-10-yliden)-1,3-dithian (= 10-(1,3-Dithian-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen-7-(methylidencarbonitril); **18**; *racemisch*). a) Mit 1,1-Dicyanoketen. Eine Lsg. von 181 mg (0,66 mmol) **9** in 60 ml H₂O-freiem Toluol wird auf einmal mit 238 mg (0,99 mmol) frischbereitetem

2,5-Diaziido-3,6-dicyano-*p*-benzochinon [5] versetzt und unter Rühren langsam auf 100° erhitzt. Es wird 1 h unter schwachem Rückfluss belassen und nach dem Erkalten das Lsgm. i. HV. entfernt. Der schwarze Rückstand wird zur Grobreinigung über Kieselgel (wassergekühlte Säule, 30 cm × 2 cm Ø) mit CH₂Cl₂/Aceton 9:1 chromatographiert. Die Hauptfraktion, bestehend aus Edukt und Produkt, wird durch nochmalige Chromatographie über Kieselgel (wassergekühlte Säule, 30 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂) aufgetrennt; nach Einengen violette Kristalle; 20 mg (9%).

b) *Mit Malodinitril*. Eine Lsg. von 410 mg (1,5 mmol) **9** und 105 mg (1,6 mmol) Malodinitril in 15 ml Ac₂O wird 4,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lsgm. i. HV. wird der Rückstand mittels SC über Kieselgel (wassergekühlte Säule, 50 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂) gereinigt: 43 mg (9%); Schmp. 200–202° (Zers.). UV/VIS (Benzol): 330 (3,79), 498 (4,48). UV/VIS (CH₂Cl₂): 334 (3,93), 515 (4,58). UV/VIS (CH₃CN): 230 (4,26), 334 (3,85), 514 (4,48). UV/VIS (CH₃OH): 231, 336, 516. UV/VIS (CF₃COOH): 338 (3,99), 469 (4,08), 566 (3,33, sh). IR (KBr): 2930, 2210 (C≡N), 1590, 1520, 1450, 1340, 1310, 1285, 1270, 840, 750, 640. ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): 0,50 (*d*, ²*J* = 10,9, H_a-C(11)); 1,20–1,40 (*m*, SCH₂CH₂); 2,00–2,45 (*m*, SCH₂, H_b-C(11)); 6,31 (*d*, *AX*, ³*J* = 11,5, H-C(8)); 6,50 (*dd*, von *ABXY* von H-C(2)-H-C(5), ³*J*(3,4) = 10,7, ³*J*(*A,X*) = 6,2, H-C(3/4)); 6,69 (*dd*, *B* von *ABXY*, ³*J*(3,4) = 10,7, ³*J*(*B,Y*) = 6,1, H-C(3/4)); 6,92 (*m*, *XY* von *ABXY*, H-C(2,5)); 7,01 (*d*, *AX*, ³*J* = 11,5, H-C(9)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CD₂Cl₂): 24,63 (*t*, C(5')); 30,70 (*t*, C(4',6')); 35,63 (*dd*, C(11)); 73,29 (*s*, C(CN)₂); 114,96 (*s*, C(6))*; 116,41 (*s*, CN)*; 116,65 (*s*, CN)*; 117,74 (*d*, C(8)); 119,24 (*s*, C(1)); 124,09 (*br. d*, C(2/5)); 125,56 (*br. d*, C(2/5)); 129,49 (*dd*, C(3/4)); 132,83 (*dd*, C(3/4)); 133,79 (*s*, C(10)); 135,01 (*d*, C(9)); 158,50 (*s*, C(2')); 166,21 (*s*, C(7)). MS (100 eV, 200°): 324 (13, *M*⁺ + 2), 323 (20, *M*⁺ + 1), 322 (100, *M*⁺), 275 (30), 261 (20), 248 (47), 247 (44), 220 (26), 215 (15), 177 (18), 153 (27), 152 (20). Anal. ber. für C₁₈H₁₄S₂N₂: 322,0600; gef.: 322,0600 (MS).

1,6-Methano[10]annulen-7,10-dicarbaldehyd (= *Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen-7,10-dicarbaldehyd*; **19**; *racemisch*). Eine Lsg. von 14,67 g (48,9 mmol) 2,5-Dibrom-1,6-methano[10]annulen[6] in 350 ml H₂O-freiem Et₂O (über LiAlH₄ destilliert) wird auf -60° gekühlt und mit 51,5 ml (108 mmol) einer 2,1N BuLi-Lsg. in Hexan versetzt. Innerhalb 1 h lässt man auf -5° erwärmen und gibt bei dieser Temp. 34 g (466 mmol) DMF in 50 ml H₂O-freiem Et₂O zu, rührt 1,5 h bei 0° und weitere 2 h bei RT. Nach Kühlung auf 0° werden 25 ml AcOH und 250 ml H₂O zugesetzt, die wässr. Phase mit Et₂O (2 × 200 ml) extrahiert, die org. Phase gründlich (um überschüssiges DMF zu entfernen) mit ges. NaCl-Lsg. (3 × 150 ml) gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Entfernen des Lsgm. wird aus wenig CCl₄ umkristallisiert: 5,4 g (56%); gelbe Kristalle; Schmp. 96–97°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 269 (4,27), 297 (4,34), 360 (3,81), 418 (3,57, sh). IR(KBr): 1680 (C=O), 1455, 1390, 1180, 1055, 830, 795, 755, 730. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 0,25 (*d*, *AB*, ²*J* = 9,3, H_a-C(11)); -0,16 (*d*, *AB*, ²*J* = 9,3, H_b-C(11)); 7,38–7,48 (*m*, 2 H); 7,83 (*s*, H-C(8,9)); 8,18–8,29 (*m*, 2 H); 10,19 (*s*, 2 CHO). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CDCl₃): 36,32 (*dd*, C(11)); 115,07 (*s*, C(1,6)); 128,96 (*dm*, C(2,5)); 130,51 (*dd*, C(3,4)); 133,23 (*d*, C(8,9)); 142,14 (*s*, C(7,10)); 190,11 (*d*, CHO). MS (100 eV, 50°): 198 (25, *M*⁺), 170 (17), 169 (24), 142 (24), 141 (100), 140 (11), 139 (43), 119 (13), 117 (15), 115 (97). Anal. ber. für C₁₃H₁₀O₂ (198,22): C 78,77, H 5,09; gef.: C 78,79, H 5,17.

2,5-Bis(1,3-dithian-2-yl)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**20**; *racemisch*). Eine Lsg. von 5,27 g (16,6 mmol) **19** in 200 ml H₂O-freiem Benzol wird unter Ar mit 7,49 g (69,2 mmol) 1,3-Propandithiol versetzt. Nach Zugabe von 1,33 g (7 mmol) TsOH·H₂O wird 20 h bei RT. gerührt, anschliessend mit 150 ml 5% KOH-Lsg. hydrolysiert. Die wässr. Phase wird mit CH₂Cl₂ (2 × 150 ml) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 5% KOH-Lsg. (2 × 150 ml) und ges. NaCl-Lsg. (2 × 100 ml) gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Entfernen des Lsgm. wird über neutralem Al₂O₃ (Akt. III, 40 cm × 6 cm Ø) chromatographiert, wobei die Elution mit Hexan begonnen und durch schrittweisen CH₂Cl₂-Zusatz die Lsgm.-Polarität bis zu einem Verhältnis Hexan/CH₂Cl₂ 4:6 erhöht wird. Der Rückstand wird aus Dioxan umkristallisiert. Die Substanz zersetzt sich bei RT. langsam, ist jedoch bei -20° beständig. Rohausbeute: 6 g (60%); 3,80 g (38%); weisse Kristalle; Schmp. 209–210°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 324 (3,99). IR (KBr): 2940, 2900, 1420, 1410, 1270, 875, 805, 765, 750. ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): -0,67 (*d*, *AB*, ²*J* = 9,4, H_a-C(11)); -0,45 (*d*, *AB*, ²*J* = 9,4, H_b-C(11)); 1,51–2,34 (*m*, SCH₂CH₂); 2,63–3,38 (*m*, 4 SCH₂); 5,71 (*s*, 2 CH(S₂C₃H₆)); 7,36 (*s*, H-C(3,4)); 7,22–7,91 (*m*, *AA'**BB'* von H-C(7)-H-C(10)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CD₂Cl₂): 25,79 (*t*, C(5')); 33,04 (*t*, C(4',6')); 33,60 (*t*, C(4',6')); 36,03 (*dd*, C(11)); 49,83 (*d*, C(2')); 114,94 (*s*, C(1,6)); 127,41 (*d*); 127,79 (*d*); 128,10 (*d*); 139,98 (*s*, C(2,5)). MS (100 eV, 250°): 378 (12, *M*⁺), 303 (34), 274 (11), 273 (21), 272 (100), 231 (16), 229 (25), 227 (12), 211 (13), 198 (87), 197 (75), 185 (32), 184 (30). Anal. ber. für C₁₉H₂₂S₄ (378,64): C 60,27, H 5,86, S 33,87; gef.: C 59,85, H 6,04, S 32,96; ber. 378,0604; gef. 378,0603 (MS).

7,10-Bis(1,3-dithian-2-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,8-tetraen (**21**). Eine Lsg. von 1,07 g (4,17 mmol) Diethyl(1,3-dithian-2-yl)-phosphonat [7] in 50 ml THF (über LiAlH₄ destilliert) wird bei -78° tropfenweise mit 2,18 ml (4,56 mmol) einer 2,09N BuLi-Lsg. in Hexan versetzt. Bei dieser Temp. wird dann die Lsg. weitere 25 min gerührt und anschliessend innerhalb von 5 min eine Lsg. von 1,03 g (3,76 mmol) **9** in 20 ml THF zugetropft. Bei -78° wird 15 min nachgerührt, man lässt dann innerhalb von 3 h auf RT. erwärmen. Nach 30 min Rühren bei RT. wird das Lsgm. abgedampft, der Rückstand in CH₂Cl₂ (über Al₂O₃ basisch, Akt. I, filtriert) aufgenommen, mit

H₂O gewaschen (2 × 50 ml) und getrocknet (Na₂SO₄). Nach 2maliger SC über neutralem Al₂O₃ (Akt. V, 50 cm × 2 cm Ø, CH₂Cl₂/Hexan 2:8, beide Lsgm. über Al₂O₃ basisch, Akt. I, filtriert), bei der hauptsächlich nichtumgesetztes Edukt abgetrennt wird, werden nach dem Einengen 500 mg (36%) hellgelbe Kristalle isoliert, die sehr säure- und sauerstoffempfindlich sind: 500 mg (36%); hellgelbe Kristalle. Schmp. 196–198° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 316 (3,88), 410 (4,52). IR (KBr): 2930, 1500, 1415, 1300, 1275, 1240, 1185, 885, 870, 830, 740. ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): 1,48 (d, AX, ²J = 9,0, H_a-C(11)); 1,95–2,30 (m, 2 SCH₂CH₂); 2,67–3,25 (m, 4 SCH₂; H_b-C(11')); 6,57 (s, H-C(8,9)); 6,36–6,84 (m, AA'XX', H-C(2,3,4,5)). ¹³C-NMR (62,9 MHz, CD₂Cl₂): 24,57 (t, C(5')); 30,05 (t, C(4'/6')); 30,26 (t, C(4'/6')); 37,27 (dd, C(11)); 120,63 (d, C(9)); 121,45 (s, C(1)); 122,92 (br. d, C(2,5)); 129,33 (dd, C(3,4)); 131,94 (s, C(10/2')); 136,03 (s, C(10/2')). MS (100 eV, 350°): 378 (19, M⁺ + 2), 377 (24, M⁺ + 1), 376 (100, M⁺), 301 (11), 270 (18), 255 (13), 228 (16), 227 (44), 214 (11), 195 (22), 184 (27), 152 (11). Anal. ber. für C₁₉H₂₀S₄: 376,0449; gef.: 376,0450 (MS).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. Neidlein, Gg. Hartz, *Synthesis* **1983**, 463; b) Gg. Hartz, Dissertation, Universität Heidelberg, 1984.
 [2] R. Neidlein, Gg. Hartz, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 255.
 [3] R. Gottfried, Dissertation, Universität Heidelberg, 1984.
 [4] a) D. A. Evans, K. G. Grimm, L. K. Truesdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3229; b) D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm, S. L. Nesbitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5009.
 [5] R. Neidlein, E. Bernhard, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 395; *ibid. Int. Ed.* **1978**, 17, 369.
 [6] W. Klug, Dissertation, Universität Köln, 1972.
 [7] B. Mlotkowska, H. Gross, B. Costisella, M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, *J. Prakt. Chem.* **1977**, 319, 17.
 [8] P. Laszlo, 'Progress in NMR-Spectroscopy', Ed. J. W. Emsley, L. H. Sutcliffe und J. Feeney, Academic Press, London, 1967, Vol. 3, S. 335f.
 [9] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 759, 1.
 [10] D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3218.
 [11] H. Günther, 'NMR-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 116f.
 [12] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 403; *ibid. Int. Ed.* **1971**, 10, 399.
 [13] S. Fliszar, G. Cardinal, M.-T. Beraldin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5287.
 [14] Gg. Hartz, Dissertation, Universität Heidelberg, **1984**.
 [15] H. U. Wagner, Dissertation, Universität Stuttgart, **1967**.
 [16] R. Gompper, R. R. Schmidt, E. Kutter, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 684, 37.
 [17] R. B. Gammill, P. M. Gold, S. A. Mizsak, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3095.
 [18] K. Sakamoto, N. Nakamura, M. Oki, J. Nakayama, M. Hoshino, *Chem. Lett.* **1977**, 1133.
 [19] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, '¹³C-NMR-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart–New York, 1984, S. 236f. und S. 283f.
 [20] C. Reichhardt, 'Solvent Effects in Organic Chemistry', in 'Monographs in Modern Chemistry', Verlag Chemie, Weinheim, 1979, Vol. 3, S. 189f.
 [21] U. Berg, J. Sandström, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1978**, 32, 41.
 [22] C. Dreier, L. Henriksen, S. Karlsson, J. Sandström, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1978**, 32, 281.
 [23] D. J. Bertelli, T. G. Andrews Jr., P. O. Crews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5286.