

ÜBER DIE UMSETZUNG VON BICYCLOHEPTENDERIVATEN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF UNTER HOHEM DRUCK—III ÜBER HOCKDRUCKVERSUCHE*†

H. PLIENINGER und C. C. HEUCK unter technischer Mitarbeit von R. BÜHLER
aus dem organisch-chemischen Institut der Universität, Heidelberg

(Received in Germany 9 June 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

Zusammenfassung—Bei der Einwirkung von CS₂ auf Bicycloheptenderivate bei 10⁴ Atm und etwa 100° erhält man Tetrathioäthylenderivate vom Typ 2. Die einfachste Verbindung der Reihe, 17, wurde bei einer Retrodienspaltung von 16 in CS₂ erhalten. Bei der Halogenierung der Addukte in Chlorkohlenwasserstoffen entstehen tiefgefärbte Radikalkationen-perhalogenide.

Abstract—The reaction of CS₂ with bicycloheptene derivatives at 10⁴ atm. 100° yields tetrathioäthylene derivatives of type 2. The simplest compound of the series 17, was isolated after retrodien cleavage of 16 in CS₂ at 10⁴ atm. Halogenation of the adducts in chloroalkanes give deep-coloured radical-cation-perhalogen salts.

TETRATHIOÄTHYLENDERIVATE kann man aus *o*-Ameisensäure-trithioalkylester mit NaNH₂ in flüssigem Ammoniak² oder über die Tosylhydrazone von Dithiokohlensäureestern herstellen.³ Wir fanden, dass derartige Verbindungen in guten Ausbeuten entstehen, wenn man CS₂ auf gespannte Olefine bei hohem Druck einwirken lässt.

Bei der Umsetzung von Norbornen 1 mit CS₂ bei 10⁴ atm. und 80° erhält man ein gelbes kristallisiertes Addukt der Zusammensetzung C₁₆H₂₀S₄. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer löslich in Alkoholen, Äther oder Cyclohexan.

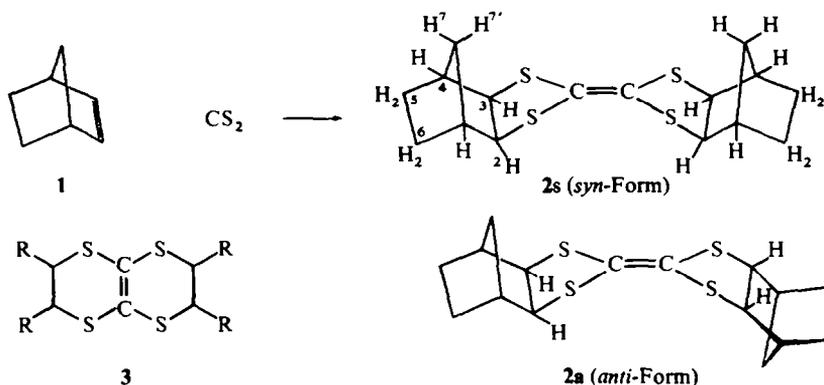
Wie später an einem anderen Beispiel gezeigt wird, ist das Bicycloheptansystem nicht über den Kohlenstoff, sondern über den Schwefel des CS₂ gebunden.

Wir schlagen auf Grund des NMR-Spektrums und der Spektren analoger Verbindungen für das Additionsprodukt aus Bicyclohepten und CS₂ die Strukturen 2s oder 2a als Tetrathioäthylenderivate vor. Die ebenfalls mögliche Formulierung mit Dithiansechtring vom Typ 3 kann aus verschiedenen, später zu erörternden Gründen ausgeschlossen werden.

Vier Protonen im NMR-Spektrum von 2 bei $\tau = 6.17$ (CDCl₃) ($J = 2$ Hz) sprechen für endo-H₂H₃_yProtonen^{4, 5} mit —CH—S-Bindung und Kopplung zum Brückenkopfproton H⁷. Normalerweise liegen die Signale von S-benachbarten C—H-Protonen um 0.5 ppm bei höheren τ -Werten. Die C=C-Doppelbindung bewirkt hier eine negative Abschirmung. Die Lage der Protonen H₁, H₄ ist ebenfalls für *exo*-substituierte Bicycloheptenderivate charakteristisch.^{4, 5} Dass 4 Protonen bei $\tau = 6.17$ und 4 Protonen bei 7.62 liegen, spricht für eine symmetrische Struktur, in der beide

* Auszugweise veröffentlicht in *Chem. Z.* **94**, 183 (1970).

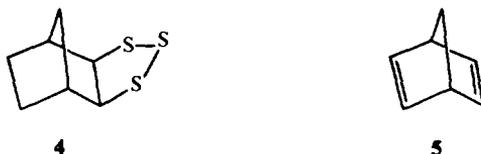
† 2. Mitt. 1.



Molekülhälften gleich strukturiert sind. Olefinische Protonen fehlen. Das NMR-Spektrum schliesst damit Gerüstumlagerungen in einer oder beiden Molekülhälften aus.

Im NMR-Spektrum fehlen C—H-Banden bei 3040/cm und C=C-Banden bei 1570 und 730/cm, wie sie für Bicyclohepten gefunden werden;⁷ die Doppelbindung ist demnach verschwunden. Weiter fehlt eine C=S-Bande bei 1000–1200/cm.

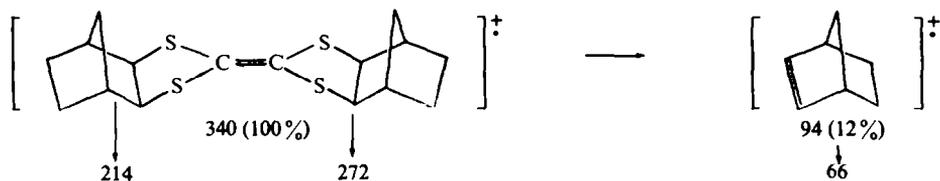
Die zentrale C=C-Doppelbindung ist wegen ihrer Symmetrie im IR-Spektrum nicht zu finden, dagegen tritt sie im Ramanspektrum als starke Bande bei 1544/cm auf. Hier erkennt man auch Thioätherbanden bei 172/cm und 680/cm. Die C=C-Bande im Ramanspektrum liegt bei ungewöhnlich niedriger Wellenzahl; sie ist vergleichbar mit der entsprechenden Ramanbande im Tetrachloräthylen bei 1570/cm.⁸

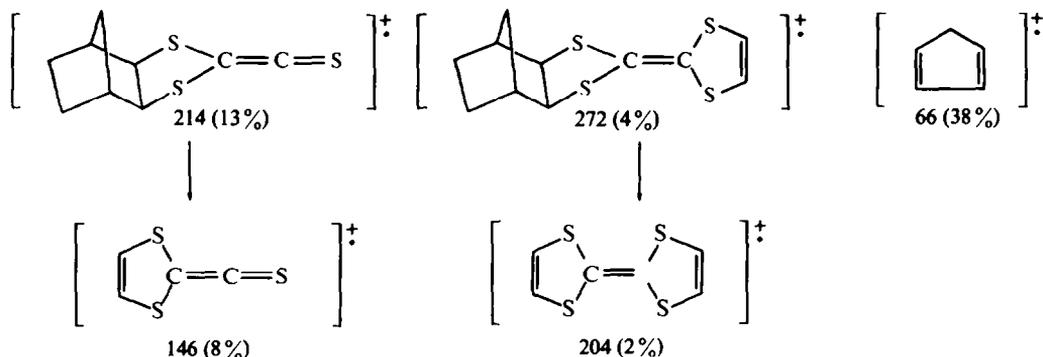


Für den Strukturtyp 2 mit Dithianfünfring und gegen den Typ 3 spricht der NMR-Vergleich mit 2*exo*, 3-*exo*-Trithia[3.2.1]tricyclodecan 4.⁹

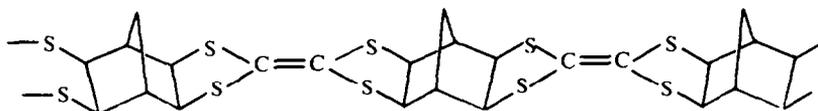
H₂H₃ in Verb. 2(CS₂) τ = 6.29 Verb. 4 τ = 6.45 Δτ = -0.16 ppm; H₁H₄ in Verb. 2(CS₂) τ = 7.72 Verb. 4 τ = 7.55 Δτ = +0.17 ppm. Die Tetrathioäthylen-Doppelbindung hat einen geringen deshielding-Effekt auf H₂H₃, während H₁H₄ etwas stärker abgeschirmt sind, ein Anisotropieeffekt, der nur mit dem Strukturtyp 2 vereinbar ist.

Das Massenspektrum von 2 kann folgendermassen gedeutet werden:

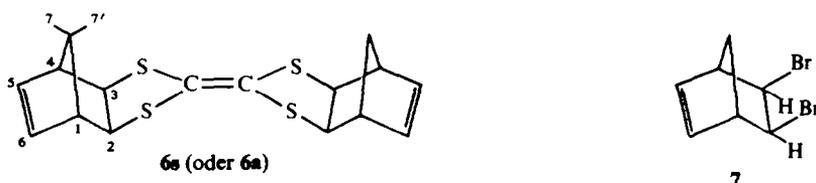




Bei der Reaktion von Bicycloheptadien **5** mit einem Überschuss an CS_2 entsteht fast ausschliesslich ein gelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Polymeres, für das wir die folgende Struktur vorschlagen:



Bei einem Überschuss an Olefin isoliert man neben dem Polymeren in etwa 18% Ausbeute eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_4$ der Struktur **6a** oder **6a**.



Das IR-Spektrum mit Banden bei 3040/cm und 1570/cm zeigt die Anwesenheit olefinischer Doppelbindungen. Das NMR-Spektrum ist mit dem Strukturvorschlag in guter Übereinstimmung: es ist fast identisch mit dem von *2-exo,3-exo*-Dibrombicyclohepten **7**.⁵

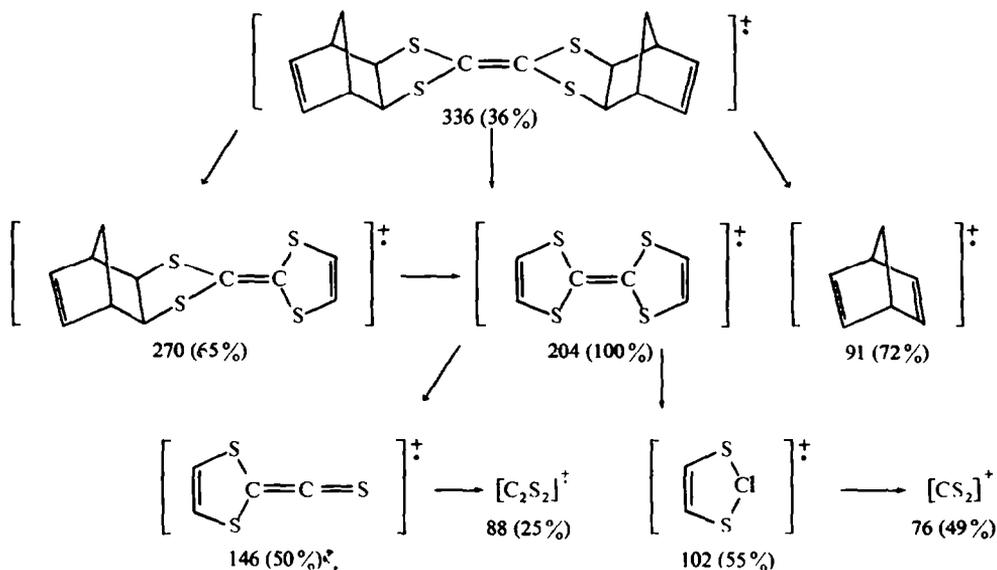
| | | | | |
|-----------------------------------|------------------------|------------------------|--------------|---------|
| H_5H_6 | H_2H_3 | H_1H_4 | H_7 | |
| 6 (τ -Werte) tr 3·82 | d 6·13 | m 7·00 | d 7·82 | tr 8·40 |
| 7 (τ -Werte) tr 3·82 | d 5·93 | m 6·83 | d 7·72 | tr 8·17 |

Charakteristisch ist das Triplett der olefinischen H_5H_6 -Protonen mit Kopplung nach H_7 ($J = 1.8 \text{ Hz}$). Die Kopplung H_7 mit $\text{H}_{7'}$ beträgt 10 Hz. Auch sonst stimmen die NMR-Werte und Kopplungen mit den bekannten *exo*-substituierten Bicycloheptenderivaten gut überein.^{4, 5}

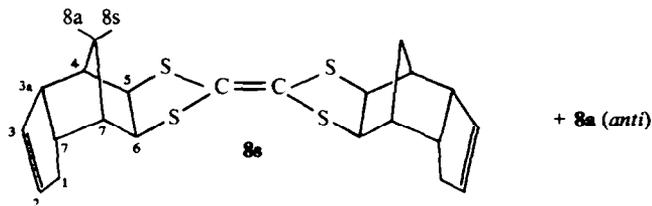
Das NMR-Spektrum schliesst aus, dass eine Homodienaddition an das Bicycloheptadien stattgefunden hat. (Fehlen von Cyclopropyl-Protonen.)

Das Massenspektrum von **6** ergibt folgendes Bild, wobei der Base-Peak m/e 204

interessant ist, der in ein Fragment m/e 102 zerfällt, das vom Strukturtyp 3 nicht erklärt werden kann.



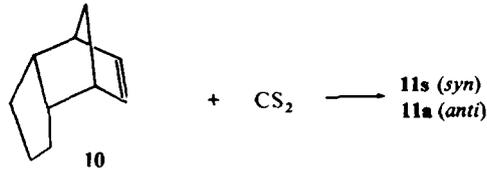
Bei der Umsetzung von *endo*-Dicyclopentadien mit CS_2 entstehen zwei isomere Addukte **8s** und **8a**, die sich durch Kristallisation trennen lassen. Bei Verwendung von Cyclopentadien werden, nach vorheriger Dimerisierung des Olefins, die gleichen Addukte gebildet.



Nimmt man *exo*-Dicyclopentadien,¹⁰ so entstehen wiederum zwei isomere Reaktionsprodukte **9s** und **9a**, die von den obigen verschieden sind.

Die NMR-Spektren jeweils eines Isomerenpaares wurden wegen unterschiedlicher Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen; sie sind kaum von einander zu unterscheiden.

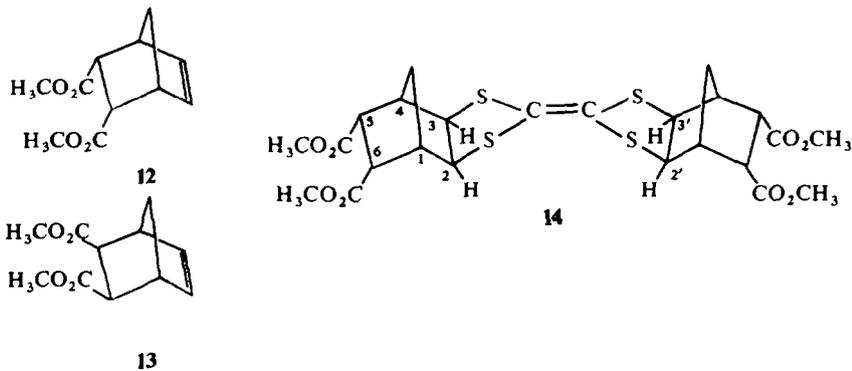
Die leichte Umwandlung der niedriger schmelzenden Isomeren in die höher schmelzenden beweist, dass *cis/trans*-oder besser *syn/anti*-Isomere entstanden sind. Schon beim Erhitzen in Toluol oder Chloroform, z. B. bei der Extraktion aus der Hülse, oder bei Gegenwart von Spuren an Jod oder Brom in Methylenechlorid bei 20° findet eine Umlagerung statt. Ansätze von kürzerer Reaktionsdauer (12 Stdn) enthielten beide Isomere. Aus Ansätzen von längerer Reaktionsdauer (48 Stdn.) wurde ausschliesslich das höher schmelzende, thermodynamisch stabilere Isomere gewonnen. Offenbar wandelt sich das tiefer schmelzende Addukt unter diesen



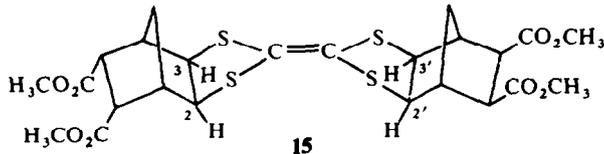
Bedingungen schon in das höher schmelzende Isomere um. Um zu beweisen, dass der Schwefelkohlenstoff an der gespannten Doppelbindung des Dicyclopentadiens angreift, wurde ein Versuch mit *endo*-9,10-Dihydrodicyclopentadien **10** ausgeführt. Es entstanden die Isomeren **11s** und **11a** der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}S_4$.

Bei der Hydrierung von **8** und **11** mit Raney-Nickel in Methanol bildet sich unter reduktiver Spaltung der C—S-Bindungen [3:2:1]Tricyclodecan. Dies ist der schüsigsigste Beweis, dass in den Addukten keine neue C—C-Bindung zwischen dem Olefin und CS_2 vorliegt. Die entsprechende Hydrierung von **2** ergab das sehr flüchtige Norbornan, das nur gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Die Umsetzung von Bicyclohepten-*Sendo*,-6-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester¹¹ **12** führt zu **14** (s oder a).



Setzt man ein Gemisch von *exo*-Ester **13** und *endo*-Ester **12** im Verhältnis 1:8 ein, so erhält man neben **9** auch das gemischte Additionsprodukt **15**.



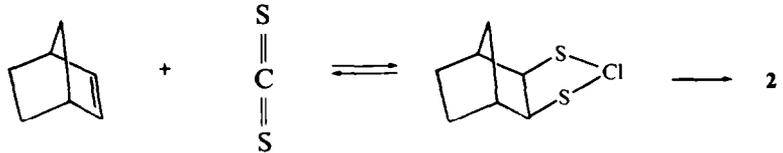
Beim Vergleich der NMR-Spektren von **14** und **15** fällt besonders der Einfluss der *endo*-Methoxycarbonylgruppen auf: Bei **14** 4 Protonen bei $\tau = 5.5(H_2H_3H_2'H_3')$; bei **15** 2 Protonen bei $\tau = 5.5(H_2H_3)$ und 2 Protonen bei $\tau = 6.07(H_2'H_3')$

Mit normalen Olefinen, wie Cyclohexen, Cyclopenten oder Äthylen (gelöst in CS_2), liess sich keine Umsetzung erreichen. Die beschriebenen Additionen werden unterhalb 50° sehr langsam. Bei 250 Atm. und 150° wurde keine Reaktion beobachtet.

Die NMR- und Massenspektren, besonders aber die leichte Umwandlung der tiefer schmelzenden Isomeren in die höher schmelzenden Formen sind schlüssige

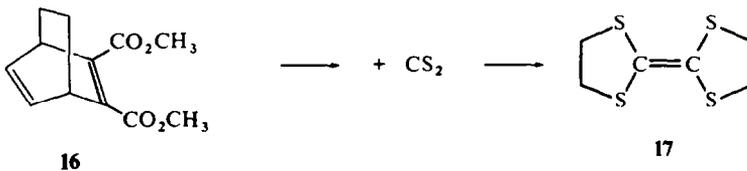
Beweis für Tetrathioäthylenderivate vom Typ 2. Nach Betrachtungen an Dreidringmodellen dürfte die kompaktere, steifere *syn*-Form-2s stabiler als 2a sein.

Mechanismus der Addition. Wahrscheinlich laufen die Additionen nach Art einer 1,3-dipolaren Addition des Schwefelkohlenstoffs an die gespannte olefinische Doppelbindung ab. Lösungsmittel hatten keinen Einfluss auf die Reaktionsweise. Ionische Zwischenstufen sind auszuschliessen, da in diesem Fall Gerüstumlagerungen zu erwarten waren. Radikalstarter oder -Hemmer hatten keinen Einfluss auf die Reaktion.



Zuerst würde demnach ein nucleophiles Carben entstehen, das sich schnell dimerisiert. Das Carben liess sich mit Cyclohexen oder Cyclopenten nicht abfangen. Auch die bisher bekannten Synthesen von Tetrathioäthylenderivaten werden über Carben-Zwischenstufen formuliert.^{2,3}

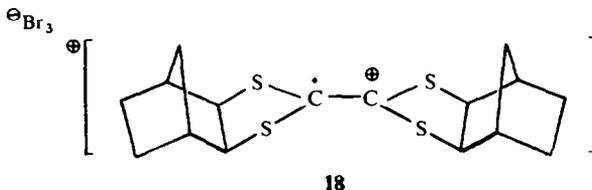
Bei den Versuchen zur Addition von CS₂ an andere verbrückte Olefine haben wir



auch das Dienaddukt von Cyclohexadien an Acetylcyclohexadienol-2-dimethylester 16 mit CS₂ bei 100° 10⁴ Atm umgesetzt. In geringer Ausbeute liess sich die bekannte Verbindung 17 (Schmp. 205°) isolieren, die kürzlich auf anderem Wege dargestellt wurde.¹⁴ Mit Äthylen, in CS₂ gelöst, entsteht 17 nicht.

Reaktionen der Addukte. Bei einer Halogenierung in Chlorkohlenwasserstoffen entstehen aus 2 tiefgefärbte, in organischen Lösungsmitteln und Wasser unlösliche kristallisierte Produkte der Zusammensetzung C₁₆H₂₀S₄X₃. Die IR-Spektren ähneln denen von 2, nur sind die Extinktionen der einzelnen Banden vom IR-Spektrum von verschieden. ESR- oder NMR-Spektren konnten wegen der Unlöslichkeit nicht aufgenommen werden.

Wir nehmen an, dass es sich bei den Halogenierungsprodukten von 2 um Perhalogenide von Radikalkationen der Struktur 18 handelt.



Die Beständigkeit nimmt in der Reihe J, Br, Cl ab. Während die Jodverbindung in trockenem Zustand beständig ist, zersetzt sich die Bromverbindung allmählich und die Chlorverbindung bereits beim Trocknen im Vakuum. Durch Reduktionsmittel

wie Zink/Eisessig oder Ascorbinsäure/Methanol wird die Ausgangsverbindung 2 regeneriert.

Mit Mineralsäuren ure oder HCl oder Basen wie NaOH HBr NaOC₂H₅ oder Butyllithium findet keine Reaktion statt. Hierdurch unterscheiden sich die Tetra-thioäthylenderivate von O- oder N-substituierten tetrasubstituierten Äthylenderivaten. Die Verbindungen sind sehr beständig gegen Luftsauerstoff.

Alle Versuche, die Äthylenbindung oxydativ zu spalten, scheiterten daran, dass stets zuerst der Schwefel oxydiert wurde und die entstandenen Sulfon- oder Sulfoxid-Gruppen die Doppelbindung vor einem Angriff des Oxydationsmittels schützten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen bei 10⁴ Atm. Druck wurden in einem Apparat der Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr ausgeführt (Inhalt 150 ccm). Als Reaktionsgefäß diente ein Rohr aus V2A-Stahl mit eingeschlif-fenem Kolben (Inhalt 50 ccm).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Apparat bestimmt.

1,1:2,2-Bis-[norbornadiyl-(2-exo,3-exo)dimercapto]-äthylen 2s oder 2a. Man erhitzt 5 g Norbornen mit 62 g CS₂ 12 Stdn. bei 10⁴ Atm. auf 100°. Die Reaktionsmischung wird eingeeengt und der Rückstand in Methylchlorid mit Aktivkohle gereinigt. Man dampft wiederum ein und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Ausb. 5.8 g (83 %) Schmp. 274° gelbe Kristalle. (C₁₆H₂₀S₄ (340.6) Ber: C, 56.46; H, 5.88; S, 37.64. Gef: C, 56.28; H, 5.93; S, 37.92 %); NMR (CDCl₃ τ-Werte): d 6.17 (J = 2 Hz) (4H) = H₂H₃; m 7.62 (4H) = H₁H₄; m 7.8-9.0 (12H) = H₅H₆H₇;

1,1:2,2-Bis-[norbornen-(5)-diyl-(2-exo,3-exo)dimercapto]-äthylen 6s oder 6a. Man erwärmt 47 g Norbornadien mit 5 g CS₂ 12 Stdn. bei 10⁴ Atm auf 80°. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel i.Vak. bleibt ein gelbbrauner Rückstand, der mit Äther extrahiert wird. Ein gelbes in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Polymeres bleibt zurück.

Aus der ätherischen Lösung wird nach Reinigung mit Aktivkohle in Benzol 2.1 g (18 %) einer gelben kristallisierten Verbindung vom Schmp. 223-225° erhalten. (C₁₆H₁₆S₄ (336.6) Ber: C, 57.14; H, 4.76; S, 38.03. Gef: C, 57.08; H, 5.03; S, 37.90 %); NMR (CDCl₃ τ-Werte): tr 3.82 (J = 1.8 Hz) (4H) = H₅H₆; d 6.13 (J = 2 Hz) (4H) = H₂H₃; m 7.08 (J = 1.8 Hz) (4H) = H₁H₄; d 7.82 (τ = 10 Hz) (2H) = H7; dt 8.40 (J = 10: 1.8 Hz) (2H) = H7'.

1,1:2,2-Bis-[(3acH,7acH)3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4r,7-methano-indendiyl-(5c,6c)-dimercapto]-äthylen 8s oder 8a. Man erhitzt 16 g endo-Dicyclopentadien in 50 g CS₂ 12 Stdn. bei 110° auf 10⁴ Atm. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde i.Vak. eingedampft und der gelbgrüne Rückstand mehrfach mit Aceton bei 20° digeriert. Der in Aceton unlösliche gelbe Rückstand wird in einem Soxhlet-Apparat mit Dichloräthan extrahiert. Die aus der Lösung ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 12 g (48 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 287-280°. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Aceton, Äthanol und schwerlöslich in Essigester, Chloroform, Dichloräthan, Nitrobenzol, Benzol oder Dimethylsulfoxid. (C₂₂H₂₄S₄ (416.7), Mol.Gew. osmometrisch 426 Ber: C, 63.46; H, 5.77; S, 30.77. Gef: C, 63.17; H, 5.78; S, 30.73 %). Ein NMR-Spektrum konnte wegen der zu geringen Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

Die Acetonlösung wird nach Vereinigung der Waschlfrate i.Vak. eingeeengt. Dabei fällt ein gelblich-weisser Niederschlag aus. Er wurde im Äther mit Aktivkohle gereinigt und aus Äther in der Kälte kristallisiert. Ausb. 9.3 g (35.8 %) farblose Kristalle, die sich in Äther, Aceton und Benzol gut lösen. C₂₂H₂₄S₄ (416.7) Ber: C, 63.46; H, 5.77; S, 30.77. Gef: C, 63.21; H, 5.79; S, 30.62 %); NMR (CDCl₃, τ-Werte): m 4.4 (4H) = H₂H₃; tr 6.08 (J = 1.5 Hz) (4H) = H₅H₆; 6.9 (2H) = H_{3a}; m 7.2-8.1 (12H) = H₁H₄H₇H_{7a}H_{8a}; d 8.6 (J = 10 Hz) (2H) = H_{8a}.

Die gleichen Verbindungen werden in schlechter Ausbeute auch beim Einsatz von monomerem Cyclopentadien erhalten. Lässt man die Hochdruckreaktion 48 Stdn. ablaufen, so findet man ausschliesslich das höher schmelzende Isomere.

1,1:2,2-Bis-[(3atH,7atH)3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4r,7-methano-indendiyl-(5c,6c)-dimercapto]-äthylen 9. Das nach Oswald gewonnene exo-Dicyclopentadien enthält nach gaschromatographischer Analyse noch 6 % endo-Isomeres. Man setzt 5.7 g dieser Mischung mit 60 g CS₂ 16 Stdn. bei 100° und 10⁴ Atm. um. Die mit Aktivkohle in CH₂Cl₂ wird aus CCl₄ kristallisiert. Ausb. 2.1 g (26.4 %) zitronengelbe Kristalle vom

Schmp. 257–258°, die sich gut in Chloralkanen lösen. $C_{22}H_{24}S_4$ (416.7) Ber: C, 63.46; H, 5.77; S, 30.77. Gef: C, 63.63; H, 5.83; S, 31.05%; NMR ($CDCl_3$, τ -Werte): m 4.5 (4H) = H_2H_3 ; 4.17 (4H) = H_5H_6 ; 7.9 (2H) = H_{3a} ; 7.2–8.9 (12H) = $H_1H_4H_7aH_8a$.

Die Ätherfiltrate wurden dreimal mit Aktivkohle in CH_2Cl_2 gereinigt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (26.4%) gelblich-weiße Kristalle, die in Äther, Petroläther, Cyclohexan und Benzol gut löslich sind. Bei 140° wandeln sie sich in das höher schmelzende Isomere um. ($C_{22}H_{24}S_4$ (416.7) Ber: C, 63.46; H, 5.77; S, 30.77. Gef: C, 63.26; H, 5.84; S, 30.49%; NMR ($CDCl_3$) wie das des tiefer schmelzenden Isomeren.

1,1 : 2,2-Bis[(3acH.7acH)-octahydro-4r,7-methano-indandiyl-(5c.6c)-dimercapto]-äthylene 11. Man setzt 7.4 g nach Christol¹¹ hergestelltes *endo*-Dihydro-dicyclopentadien mit 60 g CS_2 40 Stdn. bei 10^4 Atm. und 100° um und arbeitet wie im letzten Versuch beschrieben auf: Verbindung 11s Ausb. 2.1 g (28%) gelbe Kristalle vom Schmp. 269–270°, die in Benzol gut löslich, in Petroläther, Ligroin oder Cyclohexan schlecht löslich sind. ($C_{22}H_{28}S_4$ (420.7) Ber: C, 62.86; H, 6.66; S, 30.48. Gef: C, 63.02; H, 6.58; S, 30.19%; NMR (Tetrachloräthan, τ -Werte): 5.96 (4H) = H_5H_6 ; m 7.35–7.95 (10H) = $H_{3a}H_4H_7H_7aH_8a$; m 8.44 (14H) = $H_1H_2H_3H_8a$.

Verbindung 11a Ausb. 3.9 g (53.5%) gelblich-weiße Kristalle vom Schmp. 180–82°, die gut in Benzol, Cyclohexan und anderen Solventien löslich sind. $C_{22}H_{28}S_4$ (420.7) Ber: C, 62.86; H, 6.66; S, 30.48. Gef: C, 63.08; H, 6.58; S, 30.42%; Das NMR-Spektrum ($CDCl_3$) ist praktisch deckungsgleich mit dem des höher schmelzenden Isomeren.

1,1 : 2,2-Bis-[(5-endo.6-endo)-di-methoxycarbonyl-norbornandiyl-(2-exo.3-exo)-dimercapto]-äthylene 14. Man erhitzt 4.4 g 12 mit 60 g CS_2 40 Stdn. bei 10^4 Atm. auf 100°. Die erhaltene Reaktionslösung wird mit Cyclohexan versetzt, und der ausgefallene Niederschlag in Methylchlorid mit Aktivkohle gereinigt. Schliesslich wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (33%) gelbe Kristalle vom Schmp. 235–36°. Die Verbindung ist in Benzol, Essigester, Methanol und Chloralkanen gut löslich, schwer löslich in Alkanen. ($C_{24}C_{28}S_4O_8$ (572.7) Ber: C, 50.35; H, 4.89; S, 22.38. Gef: C, 50.43; H, 4.96; S, 22.18%; NMR ($CHCl_3$, τ -Werte): d 5.5 (4H) = H_2H_3 ; m 6.9 (4H) = H_5H_6 ; m 7.25 (4H) = H_1H_4 ; d 7.9 (2H) = H_7a ($J = 10$ Hz); d 8.64 (2H) = H_{7a} ($J = 10$ Hz); s 6.33 (6H) = CH_3 .

1,1 : 2,2-Bis-[(5-endo.6-endo)-di-methoxycarbonyl-(5,-exo.6,-exo)-di-methoxycarbonyl-norbornandiyl-(2,3,-exo.2',3'-exo)-dimercapto]-äthylene 15. Man erhitzt 7 g einer 9:1-Mischung von 12 und 13 mit 60 g CS_2 40 Stdn. bei 10^4 Atm. auf 100°. Die Reaktionslösung wird nach dem Erkalten eingengt und an Aluminiumoxid (neutral) mit Cyclohexan/Essigester chromatographiert. Neben dem *endo-endo*-Produkt 14 wird als langsam laufende Fraktion 0.7 g (32%) einer gelben Verbindung vom Schmp. 217° (aus Benzol) erhalten. Die Löslichkeit ist wie bei 14 beschrieben. ($C_{24}H_{28}S_4O_8$ (572.7) Ber: C, 50.35; H, 4.89; S, 22.38. Gef: C, 50.36; H, 4.94; S, 22.36%; NMR ($CHCl_3$, τ -Werte) d 5.49 (2H) = H_2H_3 ; d 6.07 (2H) = $H_2'H_3'$; s 6.4 (6H) = CH_3 ; m 7.24 (4H) = $H_1H_4H_1'H_4'$; m 6.93 (2H) = H_5H_6 ; m 7.74 (2H) = $H_5'H_6'$; d 9 (3H) = $H_{7a}H_{7a}'H_{7a}''$; ($J = 10$ Hz); d 8.64 (1H) = H_{7a} .

[2,2]Bis-[1,3]dithiolanyliden 17. Man erhitzt 5 g 16 mit 63 g CS_2 64 Stdn. bei 10^4 Atm. auf 100°. Die Reaktionslösung wird i. Vak. verdampft und der schwarzbraune Rückstand an neutralem Aluminiumoxid mit Cyclohexan in einem Polyäthylenschlauch chromatographiert. Die am langsamsten entwickelte Fraktion wird abgetrennt und mit Methylchlorid extrahiert. Aus der eingengten Methylchloridlösung scheiden sich gelbe Kristalle aus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 50 mg (3%) Schmp. 204–205° (Literaturwert 202°). ($C_6H_8S_4$ (208.4) Ber: C, 34.61; H, 3.85; S, 61.54. Gef: C, 34.45; H, 3.85; S, 61.15%; m/e 208 (85%); 180 (12%); 148 (86%); 120 (8%); 104 (60%); 88(30%); 76 (100%)

Reduktive Entschwefelung von 8. Man schüttelt 2.5 g 8 mit 20 g Raney-Nickel in 100 ccm Methanol 3 Stdn. bei 25°. Danach wird das Nickel abfiltriert und das Methanol abdestilliert. Beim Versetzen des Destillats mit eiskaltem Wasser scheidet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Schmp. 76° (im geschlossenen Röhrchen). Das IR-Spektrum ist identisch mit *endo*-Tetrahydrodicyclopentadien.

Bromierung von 2. Man löst 2 g 2 in 100 ccm Methylchlorid und tropft 50 ccm einer 2proz Lösung von Brom in Methylchlorid bei 20° während 30 Minuten zu, wobei dunkle Kristalle ausfallen. Nach 2 Stdn. wurde der violett-schwarze Niederschlag abgesaugt, mit trockenem Äther mehrfach gewaschen und im Dunkeln über Paraffin getrocknet. Ausb. 2.0 g (59%) Zers.P. ab 182–183°. ($C_{16}H_{20}S_4Br_3$ (580.3) Ber: C, 33.11; H, 3.45; S, 22.08; Br, 41.38. Gef: C, 32.95; H, 3.29; S, 21.75; Br, 41.38%).

Jodierung von 2. Man tropft innerhalb einer Stunde unter Rühren 2.28 g Jod in 50 ccm CCl_4 zu 3 g 2 in CCl_4 . Man rührt weitere 2 Stdn. und saugt den schwarz-violetten Niederschlag ab. Es wird mit Cyclohexan gewaschen und über Paraffin getrocknet. Ausb. 3.2 g (67%). ($C_{16}H_{20}S_4J_3$ (721.3) Ber: C, 26.63; H, 2.77; S, 17.75; J, 52.85. Gef: C, 26.63; H, 2.83; S, 17.40; J, 52.92%).

Chlorierung von 2. Man leitet Chlorgas in eine Lösung von 4 g **2** in 70 ccm Methylenchlorid ein, wobei ein violetter Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag zersetzt sich beim Trocknen i.Vak. oder an der Luft allmählich.

Beim weiteren Einleiten von Cl₂ in das Reaktionsgemisch wird die Lösung allmählich entfärbt. Es wird so lange Cl₂ eingeleitet, bis der gesamte Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dann wird i.Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (15%) Zers.P. 181–183°. Farblose Kristalle; löslich in Chloralalkanen. (C₁₆H₂₀S₄Cl₈ (624.2) Ber: C, 30.80; H, 3.19; S, 20.51; Cl, 45.51. Gef: C, 31.17; H, 2.86; S, 20.17; Cl, 45.78%).

Wir danken Herrn Prof. Siebert für die Aufnahme des Ramanspektrums. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat den Hochdruckapparat zur Verfügung gestellt und den Beginn der Arbeit dankenswerterweise gefördert. Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für ein Stipendium an Herrn C. Heuck und für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ H. Plieninger, D. Wild und J. Westphal, *Tetrahedron* **25**, 5561 (1969)
- ² J. Hine, R. P. Bayer und G. G. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1751 (1962)
- ³ U. Schöllkopf und E. Wiskott, *Angew. Chem.* **75**, 725 (1963)
- ⁴ P. Laszlo und R. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1171 (1964)
- ⁵ P. M. Subramanian, M. T. Emerson und N. A. Lebel, *J. Org. Chem.* **30**, 2624 (1965)
- ⁶ J. R. Cavanaugh und B. P. Daily, *J. Chem. Phys.* **34**, 1094 (1961)
- ⁷ P. G. Gassmann und W. M. Hooker, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1079 (1965)
- ⁸ K. W. F. Kohlrausch, *Raman-Spektren*, Akadem. Verlags-Ges. Becker and Euler Leipzig (1943)
- ⁹ T. C. Shields und A. N. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5415 (1969)
- ¹⁰ A. A. Oswald und F. Noel, *J. Org. Chem.* **26**, 3948 (1961)
- ¹¹ S. J. Christol, W. K. Seifert und S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2351 (1960)
- ¹² O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann.* **460**, 98 (1928)
- ¹³ H. Kwart und L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3356 (1953)
- ¹⁴ D. L. Coffen und P. E. Garrett, *Tetrahedron Letters* 1751 (1969)