4. Regioselektive 1,3-Dipolare Cycloadditionen eines 'Thiocarbonyl-methanids' ((Alkylidensulfonio)methanids) mit aromatischen Sulfinen[1])

von **Grzegorz Mlostoń***

Institut für Chemie der Universität Łódź, Narutowicza 68, PL–90-136 Łódź

und **Anthony Linden** und **Heinz Heimgartner***

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH–8057 Zürich

(6.X.95)

Regioselective 1,3-Dipolar Cycloadditions of a 'Thiocarbonyl-methanide' ((Alkylidenesulfonio)methanide) with Aromatic Sulfines

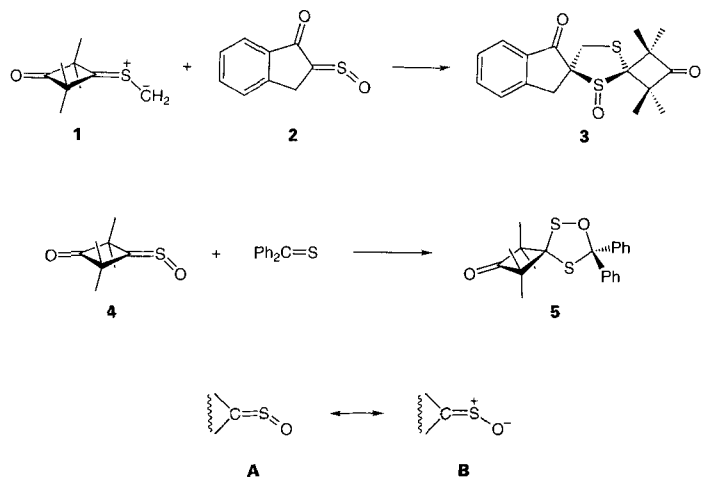
Reaction of the spirocyclic 2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole **7** and thiobenzophenone *S*-oxide (**6a**) in THF at 45° yielded the spirocyclic 1,3-dithiolane 1-oxide **8**, thiirane **9**, and the diazane derivative **10** in a ratio of 61:15:23 (*Scheme 2*). The formation of **8** is rationalized by a 1,3-dipolar cycloaddition of 'thiocarbonyl-methanide' **1**, generated from **7** by thermal elimination of N_2, and the C=S bond of sulfine **6a**. Cyclization of intermediate **1** leads to thiirane **9**. Under the same conditions, **7** and adamantane-2-thione *S*-oxide (**6b**) or 2,2,4,4,-tetramethyl-3-thioxocyclobutanone *S*-oxide (**4**) reacted to give only **9** and **10** but no cycloadduct of type **8** (*Scheme 4*). With the aim to favor the formation of **8**, a mixture of **6a** and 1.1 equiv. of **7** was heated to 45° without any solvent in a sealed tube. The ratio of products was only slightly different from that of the thermolysis in THF. An analogous experiment with **7** and 9*H*-fluorene-9-thione *S*-oxide (**6c**) yielded cycloadduct **13** and **9** (*Scheme 5*). It is most interesting that the 1,3-dipolar cycloadditions of **1** and the sulfines **6a** and **6c** proceeded with different regioselectivity. A reaction mechanism for the unexpected formation of **10** is proposed in *Scheme 7*. The key step is the base-catalyzed ring opening of **7** and the nucleophilic addition of the thereby formed thiolate **21** onto the sulfonium ion **19**.

1. Einleitung. – Verschiedene Aspekte der Chemie von 1,3-Dipolen mit zentralem S-Atom (S-zentrierte 1,3-Dipole) stehen im Zentrum unserer aktuellen Forschungsinteressen. In mehreren Arbeiten haben wir z. B. Herstellung und Reaktionen von 'Thiocarbonyl-aminiden', 'Thiocarbonyl-thiolaten' und 'Thiocarbonyl-yliden' beschrieben (s. [2–7]). Vor kurzem wurde auch über die erste erfolgreich verlaufene 1,3-dipolare Cycloaddition des Thiocarbonyl-methanids (= (Alkylidensulfonio)methanids) **1** mit dem 'Sulfin'[1]) **2** berichtet [8] (*Schema 1*). Diese Reaktion stellt ein neues, nicht oxidatives Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dithiolan-*S*-oxiden dar.

Bei 'Sulfinen' handelt es sich um S-zentrierte Heterokumulene **A**, für die auch eine dipolare Grenzstruktur **B** formuliert werden kann. Ihre chemische Reaktivität wird vor allem durch die Heterokumulen-Struktur **A** geprägt [1] [9]. So reagieren z. B. Diazo-Verbindungen, 'Nitril-oxide' ((Nitrilio)olate) und 'Nitril-imine' ((Nitrilio)aminide) in 1,3-dipolaren Cycloadditionen ausschliesslich mit der (C=S)-Bindung unter Bildung der entsprechenden 5gliedrigen *S*-Oxide [10–12].

[1]) Als 'Sulfine' werden Thiocarbonyl-*S*-oxide bezeichnet (s. z. B. [1]).

Schema 1



In einzelnen Fällen wurde aber auch eine Reaktion der dipolaren Form **B** von 'Sulfinen' postuliert [13] oder nachgewiesen [14]. Im letzteren Falle wurden 'Sulfine' (z. B. **4**) mit den als 'Super-Dipolarophile' bekannten Thioketonen [15] zu 1,2,4-Oxadithiolan-Derivaten vom Typ **5** umgesetzt (*Schema 1*).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktion zwischen dem 'Thiocarbonyl-ylid' **1** und den klassischen 'Sulfinen' Thiobenzophenon-*S*-oxid (**6a**), Adamantanthion-*S*-oxid (**6b**)[2]) und 9*H*-Fluoren-9-thion-*S*-oxid (**6c**) sowie dem sterisch gehinderten 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon-*S*-oxid (**4**) zu untersuchen.

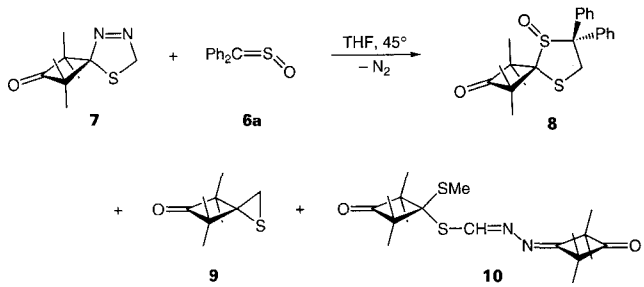
2. Resultate. – Das 'Thiocarbonyl-methanid' **1** wurde *in situ* aus dem 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol **7** durch thermische N_2-Elimination erzeugt. Zunächst erfolgte die Umsetzung mit **6a** in THF-Lösung bei 45° und das Reaktionsgemisch wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert. Neben den Signalen für die erwarteten Produkte **8** (z. B. *AB* bei 4,44 und 4,00 ppm, J = 13 Hz, für CH_2) und **9** (z. B. *s* bei 2,60 ppm für CH_2; *Schema 2*) trat überraschend ein *s* bei 8,17 ppm auf. Chromatographische Aufarbeitung des Gemisches lieferte neben **8** und **9** ein weiteres Produkt **10**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **10** wies nur vier *s* bei 8,17, 2,15, 1,49 und 1,40 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3:6:18 auf. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erschienen u. a. zwei *s* für (C=O)-Gruppen bei 217,1 und 216,9 ppm, ein weiteres *s* bei 175,1 und ein *d* bei 152,8 ppm. Im IR-Spektrum (KBr) trat neben den sehr intensiven (C=O)-Absorptionen bei 1797 und 1784 cm^{-1} eine weitere intensive, breite Bande bei 1665 cm^{-1} auf, die im Bereich von (C=N)-Absorptionen liegt. Das EI-MS zeigt neben dem Molekülionen-Pik bei m/z 386 u. a. Fragmentionen-Pike bei m/z 321 ([M – MeS]$^+$) und 251 ([321 – Me_2C=C=O]$^+$). Die Elementaranalyse stimmte mit der Summenformel $C_{18}H_{28}N_2O_2S_2$ überein.

---

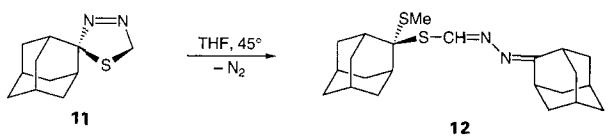
[2]) Die gebräuchliche Bezeichnung 'Adamantan' wird für Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan verwendet.

Schema 2



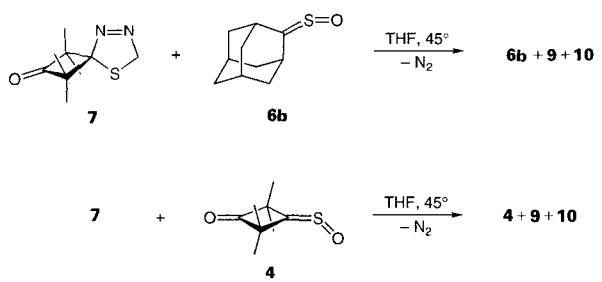
Die Daten von **10** weisen auf eine Struktur hin, die aus zwei Molekülen **7** unter Abspaltung von einem N_2-Molekül entstanden sein muss. Wir schreiben diesem unerwarteten Produkt die Struktur **10** zu (*Schema 2*). Eine strukturell analoge Verbindung **12**, gebildet bei der thermischen Zersetzung von **11** (*Schema 3*), wurde schon früher von *Huisgen* und *Mlostoń* beschrieben [16]. Obwohl auch die thermische Zersetzung von **7** sorgfältig untersucht wurde, sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Abfangreagenzien, konnte bisher die Verbindung **10** noch nie nachgewiesen werden [4] [17] [18].

Schema 3



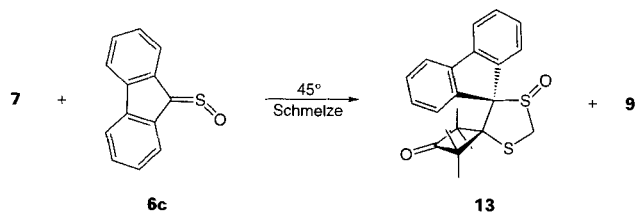
Ein analoger Versuch mit **7** und Adamantanthion-*S*-oxid (**6b**) lieferte kein Cycloaddukt vom Typ **8**, sondern ausschliesslich ein Gemisch von **9** und **10** im Verhältnis 3:2 (^{1}H-NMR); das eingesetzte **6b** lag unverändert vor (*Schema 4*). Ein Reaktionsgemisch mit ähnlicher Zusammensetzung wurde bei der Thermolyse von **7** in Gegenwart des *S*-Oxids **4** erhalten.

Schema 4



Im Bestreben, die Bildung von **10** zu unterdrücken, wurde ein (1,1:1)-Gemisch von **7** und **6a** im abgeschmolzenen Bombenrohr auf 45° erhitzt. Bei dieser Temperatur lag eine Schmelze vor. Unter diesen Bedingungen wurde das Produktverhältnis aber nur geringfügig zugunsten des Cycloadduktes **8** verschoben (**8**/**9**/**10** 69:10:21). Die analoge Umsetzung von **7** und **6c** lieferte ein Gemisch von **9** (*ca.* 10%) und Cycloaddukt **13** (*ca.* 80%; ^{1}H-NMR-Analyse); die Verbindung **10** liess sich nicht nachweisen (*Schema 5*). Das 1,3-Dithiolan-*S*-oxid **13** wurde mittels präp. DC isoliert und spektroskopisch charakterisiert.

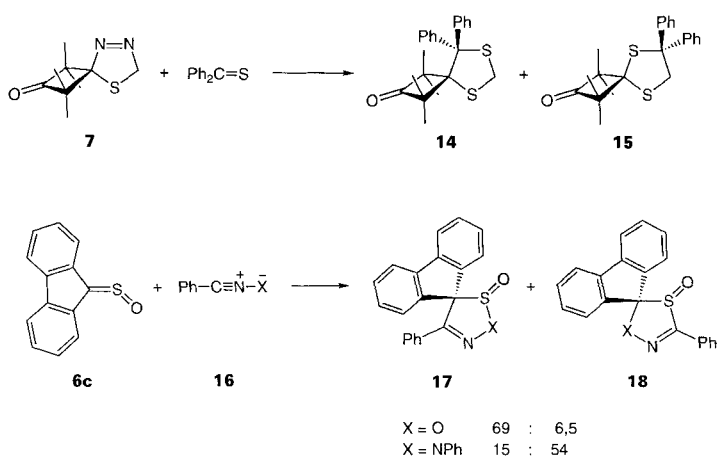
Schema 5

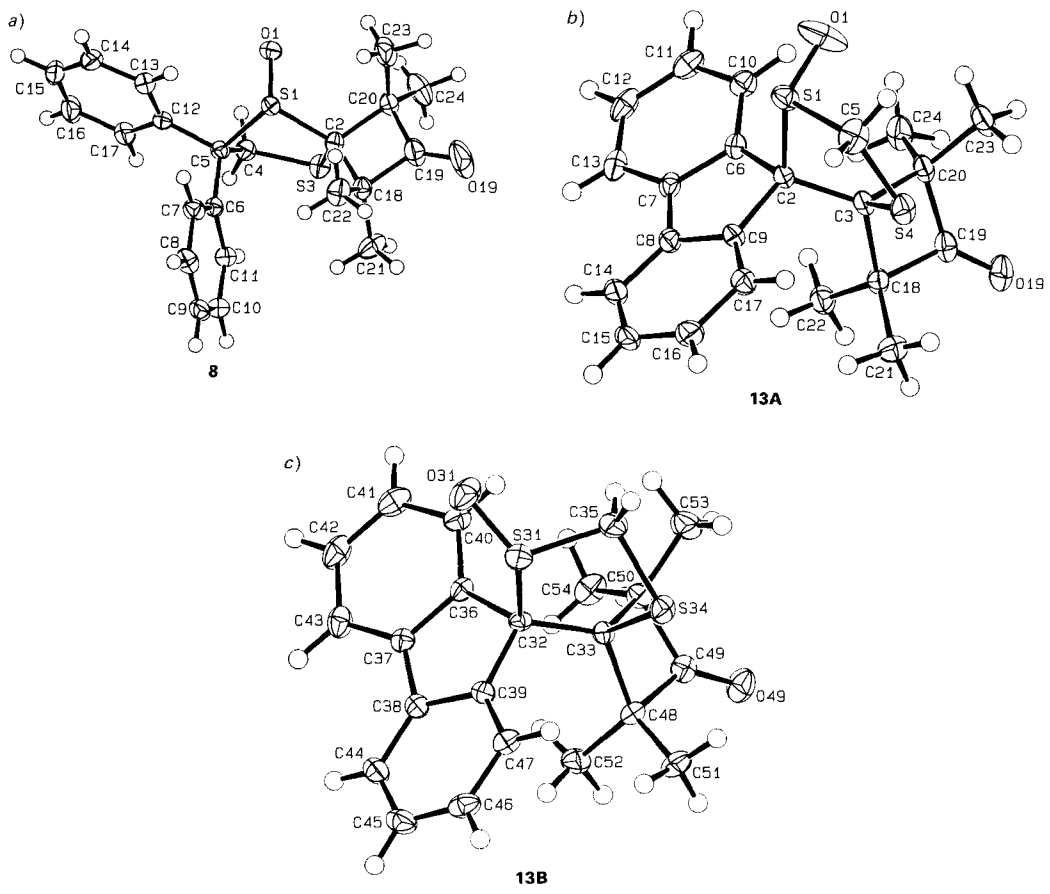


Im IR-Spektrum (KBr) von **13** traten neben der intensiven Bande für die (C=O)-Gruppe bei 1780 cm^{-1} auch charakteristische Absorptionen der Sulfoxid-Gruppe bei 1079 und 1058 cm^{-1} auf. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte, ähnlich wie bei **8**, ein *AB*-System für die CH_2-Gruppe bei 4,46 und 3,83 ppm (J = 13 Hz). Im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) unterscheiden sich die CH_2-Gruppen von **8** und **13** aber sehr deutlich: Bei **8** lag das t bei 42,1 ppm, bei **13** dagegen bei 52,5 ppm.

Aufgrund der spektralen Unterschiede zwischen **8** und **13** nahmen wir an, dass die Umsetzungen mit **6a** und **6c** zu zwei verschiedenartigen regioisomeren Cycloaddukten führten. Die *Röntgen*-Kristallstrukturbestimmungen von **8** und **13** bestätigten diese Vermutung (s. *Fig.*).

Schema 6





Figur. *ORTEP-Darstellung* (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) [19] *der Molekülstrukturen* a) *von* **8** *und* b) c) *von* **13**. Von **13** liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **13A** und **13B** vor, die sich in der Konformation des 1,3-Dithiolan-Ringes (Envelope bzw. Halbsessel) unterscheiden.

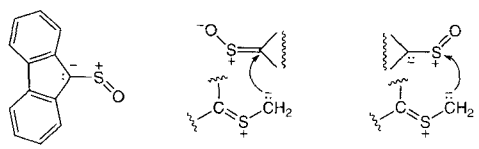
3. Diskussion. – Es ist bekannt, dass 1,3-dipolare Cycloadditionen von 'Cycloalkanthion-methaniden' mit aromatischen Thioketonen mit geringer Regioselektivität verlaufen und Gemische der isomeren 1,3-Dithiolane liefern. So reagierte z. B. **1** (*in situ* aus **7** gebildet) mit Thiobenzophenon zu **14** und **15** (56 bzw. 23%) [17] (*Schema 6*).

Im Gegensatz dazu verlaufen Cycloadditionen von **1** mit der (C=S)-Bindung der 'Sulfine' **6a** und **6c** mit hoher Regioselektivität (*Schema 2* und *5*)[3]). Bemerkenswert ist dabei, dass die gebildeten Produkte **8** und **13** eine unterschiedliche Regioselektivität für die Addition des 1,3-Dipols an die (C=S)-Bindung beweisen. Das unterschiedliche Ver-

[3]) Sowohl ^{1}H-NMR-spektroskopisch als auch nach präparativer Aufarbeitung wurde jeweils kein isomeres Produkt nachgewiesen.

halten von **6c** im Vergleich mit anderen 'Sulfinen' wurde auch für die Cycloadditionen mit 'Benzonitril-oxid' (**16**, X=O) bzw. 'Benzonitril-phenylimin' (**16**, X=NPh) beschrieben [11] [12], ohne dass eine Erklärung für den Unterschied gegeben wurde. In beiden Fällen wurden Gemische der beiden regioisomeren Cycloaddukte **17** und **18** gefunden, wobei das Verhältnis mit X=O 69:6,5 und mit X=NPh 15:54 betrug (*Schema 6*).

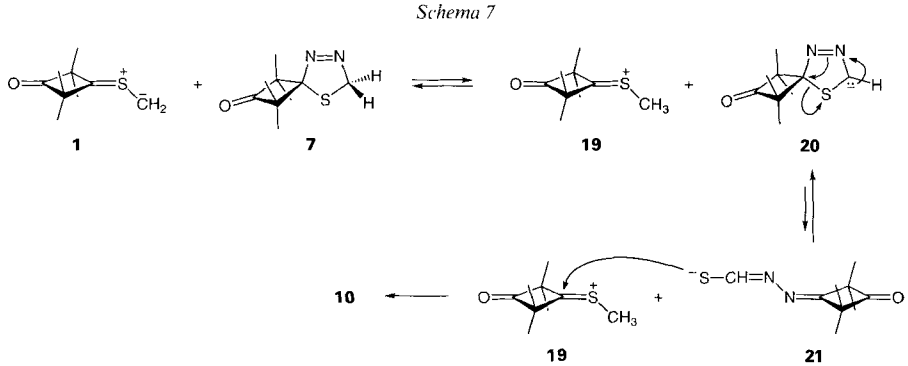
Das Ergebnis der Cycloadditionen mit dem sterisch anspruchsvollen 'Thiocarbonyl-methanid' **1** bestätigt nun das abweichende Verhalten von **6c**. Eine Erklärung bietet möglicherweise die unterschiedliche Polarisierung des Heterokumulen-Systems der 'Sulfine', wie sie anhand der Stabilitäten von Grenzstrukturen diskutiert werden kann. Während bei Dialkyl-substituierten 'Sulfinen', und vermutlich auch beim Thiobenzophenon-*S*-oxid (**6a**), die Heterokumulen (**A**) und die dipolare Grenzstruktur **B** die elektronischen Verhältnisse befriedigend wiedergeben (s. *Schema 1*), ist bei **6c** auch die dipolare Grenzstruktur **C** in Betracht zu ziehen, da in dieser die negative Ladung in ein aromatisches 14π-Elektronensystem einbezogen ist. Damit ist bei der Reaktion mit 'Thiocarbonyl-methaniden', die an der CH_2-Gruppe nucleophilen Charakter haben (vgl. [20]), im Falle des 'Sulfins' **6a** ein Übergangszustand mit der Geometrie **D** bevorzugt, während im Falle von **6c** **E** günstiger ist. Deshalb ist bei den Cycloadditionen mit Nitriliumbetainen (*Schema 6*) im Falle des 'Nitril-oxids' (**16**, X=O) mit hoher negativer Ladungsdichte am O-Atom das **E** entsprechende Cycloaddukt **17** stärker bevorzugt als mit dem 'Nitril-imin' (**16**, X=NPh).



C **D** **E**

Die Ergebnisse der Umsetzungen von **7** mit den 'Sulfinen' **4** und **6a–c** ergeben die folgende qualitative Reaktivitätsreihe: **6c** > **6a** ≫ **6b**, **4**. Diese Reihenfolge steht mit derjenigen in Übereinstimmung, die aus der Reaktion von **7** mit den entsprechenden Thioketonen abgeleitet wurde [15] [21]. Die aliphatischen 'Sulfine' **4** und **6b** sind offenbar zu wenig

Schema 7



1 **7** **19** **20** **10** **19** **21**

reaktiv, um mit **1** die erwarteten Cycloaddukte zu bilden; stattdessen wurden **9** und **10** erhalten. Die Bildung von **9** erfolgt durch Ringschluss von **1**, diejenige von **10** kann formal über eine Reaktion von **7** und **1** erklärt werden (*Schema 7*). Der wichtigste Schritt ist dabei die Deprotonierung von **7** unter Bildung des Sulfonium-Ions **19**. Ringöffnung des Anions **20** führt zum Thiolat **21**, das als reaktives Nucleophil sofort von **19** abgefangen wird.

Da wie erwähnt bei der thermischen Zersetzung von **7** nie das Auftreten von **10** beobachtet wurde, muss die Anwesenheit eines 'Sulfins' mit geringer Reaktivität gegenüber 1,3-Dipolen die Bildung von **10** erleichtern. Wir nehmen an, dass es sich dabei um eine Wechselwirkung des 'Sulfins' mit **7** handelt, die bewirkt, dass die CH_2-Protonen acider werden.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Spektren und Elementaranalysen, dem *Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt: Mechanistische und synthetische Aspekte in der Chemie der Thiocarbonyl-Verbindungen), dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* S. [2] [4]. Chromatographische Aufarbeitung auf SiO_2-Platten (präp. DC). IR-Spektren: in KBr. NMR-Spektren: in $CDCl_3$. EI-MS: *LKB-2091*; bei 15 oder 70 eV, 110°; in *m/z* (rel.%).

2. *Ausgangsmaterialien.* Die Thioketone wurden nach früher beschriebenen Verfahren synthetisiert: *2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon* [22], *Adamantanthion* (= *Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2-thion*) [23], *Thiobenzophenon* [24] und *9H-Fluoren-9-thion* [25]. Die 'Sulfine' (Thioketon-*S*-oxide) wurden aus den entsprechenden Thioketonen durch Oxidation mit 3-Chloroperbenzoesäure in CH_2Cl_2 hergestellt: *2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon*-S-*oxid* (**4**), Schmp. 51–52° ([10]: 52,3–53,2°), *Thiobenzophenon*-S-*oxid* (**6a**), Schmp. 30–32° ([26]: 30–32°), *Adamantanthion*-S-*oxid* (**6b**), Schmp. 130° ([10]: 130°), *9H-Fluoren-9-thion*-S-*oxid* (**6c**), Schmp. 110° ([27]: 110–112°, Zers.). Das *1,1,3,3-Tetramethyl-8-thia-5,6-diazaspiro[3.4]oct-5-en-2-on* (**7**) wurde in Et_2O-Lsg. bei *ca.* 0° (Eiswasserbad) aus *2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon* durch Behandlung mit Diazomethan (gelöst in Et_2O) erhalten: Farblose Kristalle (Pentan/−78°). Schmp. 40–42° ([27]: 40–42°, Zers.).

3. *Umsetzungen der 'Sulfine'* **4** *und* **6a–c** *mit* **7** *in THF-Lösung.* 3.1. *Umsetzung mit* **4** *bzw.* **6b**. Eine Lsg. von 1 mmol **4** bzw. **6b** und 238 mg (1,2 mmol) **7** in 2 ml abs. THF wurde unter Rühren auf 45° (Ölbad) erwärmt. Nach 8 h war die Umsetzung beendet (*ca.* 23 ml (80%) N_2; Gasbürette). Das Lsgm. wurde abgedampft und der Rückstand mittels ^{1}H-NMR analysiert. Das 'Sulfin' **4** bzw. **6b** lag unverändert im Gemisch mit dem Thiiran **9** und dem Produkt **10** vor (molares Verhältnis **9**/**10** *ca.* 3:2). Das rohe Gemisch wurde mittels präp. DC (Pentan/Et_2O 3:1) aufgetrennt: **9** (R_f 0,7) und **10** (R_f 0,3). Beide Produkte wurden aus EtOH umkristallisiert.

4,4,6,6-Tetramethyl-1-thiaspiro[2.3]hexan-5-on (**9**): 101 mg (50%; Umsetzung von **6b**). Farblose Kristalle. Schmp. 79–81° (EtOH, −76°) ([28]: 80–82°). ^{1}H-NMR: 2,60 (*s*, CH_2); 1,22, 1,15 (2*s*, je 2 Me).

2,2,4,4-Tetramethyl-3-(methylthio)-3-{[N'-(2,2,4,4-tetramethyl-3-oxocyclobutyliden)hydrazono]methylthio}cyclobutan-1-on (**10**): 80 mg (36%; Umsetzung von **6b**). Farblose Kristalle. Schmp. 123–124° (EtOH, RT.). IR: 1797*vs* und 1784*vs* (C=O), 1665*s* (C=N), 1549, 1457, 1381, 1060, 817. ^{1}H-NMR: 8,17 (*s*, CH=N); 2,15 (*s*, MeS); 1,49 (*s*, 2 Me); 1,40 (br. *s*, 6 Me). ^{13}C-NMR: 217,1, 217,0 (2*s*, 2 C=O); 175,1 (*s*, C=N); 152,8 (*d*, CH=N); 69,2 (*s*, C); 67,5 (*s*, 2 C); 65,5, 63,1 (2*s*, 2 C); 23,3, 21,9, 21,1, 19,9 (4*q*, je 2 Me); 14,9 (*q*, MeS). EI-MS: 368 (1, M^+), 353 (8, $[M - Me]^+$), 321 (31, $[M - MeS]^+$), 251 (27), 207 (8), 204 (8), 203 (22), 201 (25), 197 (8), 189 (23), 171 (16), 143 (98), 134 (15), 101 (34), 95 (100), 86 (35, $Me_2C{=}C{=}S^+$), 85 (15), 67 (11). CI-MS (NH_3): 369 (12, $[M + 1]^+$), 199 (15), 172 (9), 171 (100), 144 (7), 143 (84). Anal. ber für $C_{18}H_{28}N_2O_2S_2$ (368,54): C 58,64, H 7,65, N 7,59, S 17,39; gef.: C 58,24, H 7,56, N 7,26, S 17,09.

3.2. *Umsetzung mit* **6a**. Ein zu *3.1* analoger Versuch mit **7** und **6a** ergab gemäss ^{1}H-NMR-Analyse **9**, **10** und **8** (s. *4.2*) im Verhältnis 61:15:23. Das Gemisch wurde nicht quantitativ aufgearbeitet.

3.3. *Umsetzung mit* **6c**. Ein zu *3.1* analoger Versuch mit **7** und **6c** in THF-Lsg. lieferte weder **9** noch **10**. Die Ausbeute an **13** (s. *4.3*) betrug gemäss ^{1}H-NMR 80% (Standard: 1,1,2,2-Tetrachloroethan).

4. *Umsetzungen der aromatischen 'Sulfine'* **6a** *bzw.* **6c** *mit* **7** *in Substanz*. 4.1. Ein Gemisch von **6a** bzw. **6c** und 218 mg (1,1 mmol) **7** wurde in einem abgeschmolzenen Glasrohr 8 auf 45° erwärmt (Ölbad) und dann in fl. N_2 abgekühlt. Das Gemisch wurde mit einer abgewogenen Menge 1,1,2,2-Tetrachloroethan (Standard) versetzt und in 2 ml $CDCl_3$ aufgenommen. Die Umsetzung mit **6a** lieferte **8**, **9** und **10** im Verhältnis 69:10:21. Im entsprechenden Reaktionsgemisch von **6c** lagen nur **9** und **13** im Verhältnis 90:10 vor. Gemäss ^{1}H-NMR betrugen die Ausbeuten für **8** 76% und für **13** 97%. Danach wurde das $CDCl_3$ und 1,1,2,2-Tetrachloroethan abgedampft und der Rückstand mit wenig EtOH digeriert. Nach wenigen min bei RT. wurden die Kristalle abgenutscht. Im Falle von **13** wurde die Mutterlauge mittels präp. DC. (Pentan/Et_2O 3:1) aufgetrennt und das als zweite Zone (R_f 0,5) isolierte **13** mit der direkt ausgefallenen Portion vereinigt.

Tabelle. *Kristallographische Daten für die Verbindungen* **8** *und* **13**

	8	**13**
Kristallisiert aus	EtOH	EtOH
Empirische Formel	$C_{22}H_{24}O_2S_2$	$C_{22}H_{22}O_2S_2$
Formelgewicht	384,55	382,53
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallform	Prismen	Prismen
Kristallsystem	monoclin	triclin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	4	4
Ber. Dichte [gcm^{-3}]	1,283	1,383
Gitterparameter		
Zahl der zentrierten Reflexe	21	25
Bereich [°]	$39 < 2\theta < 40$	$39 < 2\theta < 40$
a [Å]	10,310(4)	13,322(2)
b [Å]	9,525(4)	14,426(3)
c [Å]	20,396(3)	10,955(2)
α [°]		105,85(1)
β [°]	96,20(2)	100,39(1)
γ [°]		108,51(1)
V [Å^3]	1991(1)	1836,5(6)
Temp. [°C]	−100(1)	−100(1)
'Scan'-Typ	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Linearer Absorptionskoeffizient		
$\mu(MoK_\alpha)$ [cm^{-1}]	0,281	0,304
$2\theta_{max}$ [°]	60	60
Zahl der gemessenen Reflexe	6440	11121
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5810	10695
Zahl der verwendeten Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4553	7544
Zahl der Variablen	331	645
R	0,0405	0,0468
R_w [a])	0,0400	0,0484
Gewichtsschema, p für $1/w = \sigma^2(F_o) + (pF_o)^2$	0,005	0,01
'Goodness of fit'	2,060	1,701
Endwert Δ_{max}/σ	0,0008	0,0003
$\Delta\rho$ (max, min) [e Å^{-3}]	0,63, −0,54	0,69, −0,54

[a]) Minimisierte Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$.

4.2. *1,1,3,3-Tetramethyl-6,6-diphenyl-5,8-diazaspiro[3.4]octan-2-on-5-oxid* (**8**): 223 mg (58%). Farblose Kristalle. Schmp. 123–124°. IR: 2970, 2933, 1781*vs* (C=O), 1447, 1055*s* (S=O), 703. ^{1}H-NMR: 7,6–7,1 (*m*, 10 arom. H); 4,44, 4,00 (*AB*, J = 13,0, CH_2); 1,81, 1,32, 0,95, 0,67 (4*s*, 4 Me). ^{13}C-NMR: 217,4 (*s*, C=O); 139,6, 135,2 (2*s*, 2 arom. C); 129,2, 128,8, 128,7, 128,5 127,8 (5*d*, 10 arom. CH); 85,0, 67,9, 65,2 (3*s*, 4 C); 42,1 (*t*, CH_2); 24,4, 24,3, 23,9, 20,8 (4*q*, 4 Me). ^{13}C-NMR (C_6D_6)[4]: 140,5, 135,7 (2s, 2 arom. C); 85,0, 84,3 (2*s*, C(4), C(6)); 68,5, 65,3 (2*s*, C(1), C(3)); 41,7 (*t*, CH_2); 24,7, 24,6, 24,1, 21,2 (4*q*, 4 Me). EI-MS: 384 (0,2, $M^{+\cdot}$), 367 (17), 228 (9), 212 (56), 211 (14), 196 (13), 181 (14), 180 (100, $Ph_2C{=}CH_2^+$), 179 (32), 178 (26), 165 (33), 152 (5), 86 (9), 71 (5). Anal. ber für $C_{22}H_{24}O_2S_2$ (384,53): C 68,71, H 6,29, S 16,67; gef.: C 68,72, H 6,39, S 16,43.

4.3. *2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,4'-[1.3]dithiolan-5',9''-[9H]fluoren]-3-on-1'-oxid* (**13**): 291 mg (76%). Farblose Prismen. Schmp. 137–138° (EtOH mit wenig CH_2Cl_2). IR: 2984, 2930, 1779*vs* (C=O), 1474, 1464, 1387, 1165, 1079, 1058, 1035, 749*vs*. ^{1}H-NMR: 8,1–7,0 (*m*, 8 arom. H); 4,46, 3,83 (*AB*, J = 13,0, CH_2); 1,69, 1,27, 1,16, 0,65 (4*s*, 4 Me). ^{13}C-NMR: 218,4 (*s*, C=O); 142,0, 141,8, 141,2, 136,9 (4*s*, 4 arom. C); 132,2, 129,9, 129,7, 127,3, 125,9, 120,0, 119,9 (7*d*, 8 arom. CH); 85,5, 73,1, 71,0, 66,5 (4*s*, 4 C); 52,5 (*t*, CH_2); 27,4, 22,7, 22,5, 22,3 (4*q*, 4 Me). EI-MS: 382 (0,1, $M^{+\cdot}$), 289 (15), 288 (63), 261 (21), 260 (100), 246 (20), 245 (95), 231 (13), 230 (23), 229 (19), 218 (36), 217 (82), 216 (18), 215 (33), 204 (18), 203 (80), 202 (74), 201 (11), 200 (13), 189 (10), 178 (24), 165 (47), 101 (11), 95 (13), 94 (11). Anal. ber für $C_{22}H_{22}O_2S_2$ (382,52): C 69,07, H 5,80, S 16,76; gef.: C 69,06, H 5,66, S 16,79.

5. Röntgen-*Kristallstrukturbestimmungen von* **8** *und* **13** (s. *Tab.* und *Fig.*)[5]. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem *Rigaku-AFC5R*-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem '12 kW rotating anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für *Lorentz*- und Polarisationsfaktoren, aber nicht für Absorptionen, unterzogen; diejenigen von **13** wurden zusätzlich für eine nichtlineare Zunahme der Intensitäten der Standard-Reflexe (*ca.* 5%) korrigiert. Die Struktur-Aufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [29]. Sie lieferte die Lage aller schweren Atome, die mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert wurden. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet. Die kristallographischen Daten sind in der *Tabelle*, die Molekülstrukturen in der *Figur* wiedergegeben. Die neutralen Streufaktoren für die schweren Atome wurden aus [30a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [31]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [32]; die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ stammen aus [30b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN-Software-Pakets [33] ausgeführt.

In der asymmetrischen Einheit von **13** befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich hauptsächlich in der Konformation des 1,3-Dithiolan-Ringes unterscheiden. Im Molekül A liegt dieser Ring in einer 'envelope'-Konformation mit C(2) als Klappe vor, in Molekül B bildet er eine Halbsessel-Konformation mit S(34) und C(35) auf verschiedenen Seiten der Ebene, die durch S(31), C(32) und C(33) gebildet wird.

---

[4]) Das Signal für C=O wurde nicht detektiert, die Signale für die arom. CH sind infolge Überlagerung mit dem Lsgm. nicht sichtbar.

[5]) Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim *Cambridge Crystallographic Data Center*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] B. Zwanenburg, B.G. Lenz, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Band E11, Ed. D. Klamann, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, S. 911.

[2] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993,** *76,* 2147; *ibid.* **1995,** *78,* 1067.

[3] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994,** *95–96,* 355; *Helv. Chim. Acta* **1995,** *78,* 1298.

[4] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991,** *74,* 1386.

[5] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992,** *75,* 1825.

[6] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993,** *76,* 1715; G. Mlostoń, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *ibid.* **1994,** *77,* 435; M. Petit, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *ibid.* **1994,** *77,* 1076.

[7] M. Kägi, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994,** *77,* 1299.

[8] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.*, im Druck.

[9] B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982,** *101,* 1; in 'Reviews on Heteroatom Chemistry 1', Ed. S. Oae, Scientific Publ. Division of MYU, Tokyo, 1988, S. 218.

[10] B. Zwanenburg, A. Wagenaar, L. Thijs, J. Strating, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973,** 73.

[11] B.F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, L. Thijs, H.P.M.M. Ambrosius, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977,** 1468.

[12] B.F. Bonini, G. Maccagnani, G. Mazzanti, L. Thijs, G.E. Veenstra, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978,** 1218.

[13] E. Block, A.A. Bazzi, L.K. Revelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980,** *102,* 2490; E. Block, *Angew. Chem.* **1992,** *104,* 1158.

[14] G. Mlostoń, R. Huisgen, K. Polborn, '15th Int. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur', Caen, 1992, Abstracts of Papers PB11, S. 157.

[15] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989,** *30,* 5369; R. Huisgen, L. Fisera, H. Giera, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117,* 9671.

[16] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Tetrahedron Lett.* **1985,** *26,* 1049.

[17] R. Huisgen, G. Mlostoń, C. Fulka, *Heterocycles* **1985,** *23,* 2207.

[18] G. Mlostoń, R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989,** *30,* 5373.

[19] C.K. Johnson, 'ORTEP II. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.

[20] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.

[21] R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **1983,** *24,* 4185.

[22] E.W. Elam, H.E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967,** *32,* 1562.

[23] J.W. Greidanns, *Can. J. Chem.* **1970,** *48,* 3530.

[24] B.S. Pedersen, S. Scheibye, N.H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978,** *87,* 223.

[25] E. Campaigne, W.B. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1946,** *68,* 769.

[26] B. Zwanenburg, L. Thijs, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967,** *86,* 577.

[27] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mlostoń, A. Buyle Paclias, H.K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** *114,* 266.

[28] C.D. Diebert, *J. Org. Chem.* **1970,** *35,* 1501.

[29] G.M. Sheldrick, 'SHELXS86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990,** *46,* 467.

[30] a) E.N. Maslen, A.G. Fox, M.A. O'Keefe, in 'International Tables for Crystallography', Vol. C, Ed. A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1992, Table 6.1.1.1, S. 477; b) D.C. Creagh, W.J. McAuley, *ibid.*, Table 4.2.6.8, S. 219.

[31] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965,** *42,* 3175.

[32] J.A. Ibers, W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964,** *17,* 781.

[33] 'TEXSAN, Single Crystal Structure Analysis Software, Version 5.0'. *Molecular Structure Corp.*, The Woodlands, Texas, 1989.