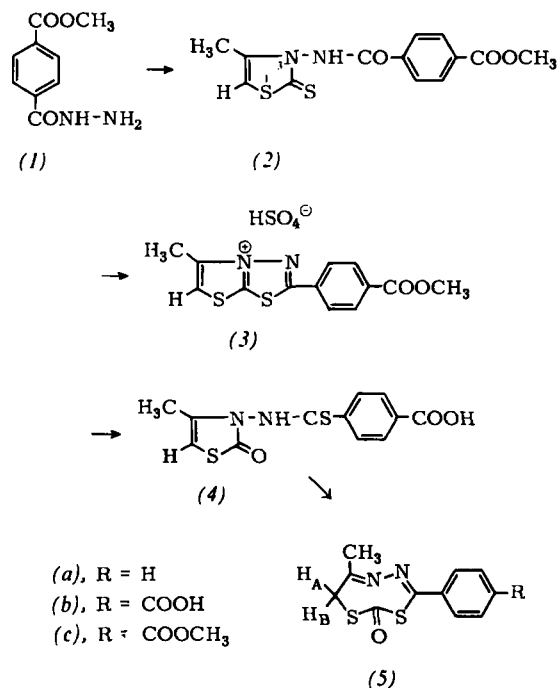


# Ein optisch aktives Heteroocin

Von G. Ege und W. Planer<sup>[\*]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 7-Methyl-4-phenyl-8*H*-1,3,5,6-dithiadiazocin-2-on (5*a*) zeigte für die Methylenprotonen ein AB-Spektrum, woraus auf eine chirale Konformation geschlossen wurde<sup>[1]</sup>. Das Ausbleiben einer Koaleszenz der Signale bis 150 °C ließ die Trennbarkeit in optische Antipoden vermuten.

Die optische Spaltung gelang mit dem Carboxyderivat (5*b*). Achtstündiges Kochen von Terephthalsäuredimethylester und Hydrazinhydrat im Molverhältnis 2:1 in Dioxan führte zum Terephthalsäuremethylesterhydrazid (1) in 60-proz. Ausbeute<sup>[2]</sup>. Aus (1) erhielten wir in einer Eintopfreaktion (1. CS<sub>2</sub> + KOH, 2. Chloraceton, 3. HCl) das Thiazolinthion (2) [80%; Fp = 199–201 °C aus Methanol; <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CF<sub>3</sub>COOH): δ = 2.44 (3H/d); δ = 4.17 (3H/s); δ = 6.82 (1H/q); δ = 8.12–8.45 (4H/m); J<sub>CH<sub>3</sub>-H5</sub> = 1.2 Hz], das mit konzentrierter Schwefelsäure zum Hydrogensulfat (3) cyclisiert wurde<sup>[1,3]</sup> [85%; Fp = 259–260 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CF<sub>3</sub>COOH): δ = 2.97 (3H/s); δ = 4.17 (3H/s); δ = 7.90 (1H/s); δ = 8.17–8.51 (4H/m)].



Tropft man nach mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur die Lösung von (3) in wässrigem KOH in siedende verdünnte Salzsäure, so erhält man (5*b*) [80%; Fp = 230 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 1.85 (3H/s); AB-System: δ<sub>A</sub> = 3.76, δ<sub>B</sub> = 3.46, J<sub>AB</sub> = 10 Hz; δ = 7.80–8.20 (4H/m)]. Als Zwischenprodukt tritt dabei das gelbe (4) auf, das beim Ansäuern der alkalischen Lösung von (3) unter Kühlung ausfällt [90%; Fp = 208–212 °C; UV-Spektrum (Methanol): λ<sub>max</sub> = 411 (ε = 330), 291 (8040) und 251 nm (18800)]. (4) kann sowohl thermisch als auch durch Säuren in (5*b*) umgewandelt werden.

Die Racematspaltung von (5*b*) wurde mit Brucin in Methanol durchgeführt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol zeigte das Brucinsalz einen spezifischen Drehwert von [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = –885° (c = 0.5; Chloroform). Die Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure ergab linksdrehendes (5*b*) vom spezifischen Drehwert [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = –2250° (c = 0.5; Aceton). Die ORD-Kurve zeigte den erwarteten Cotton-Effekt. Rechtsdrehendes (5*b*) erhielten wir durch Aufarbeitung der Mutterlauge des Brucinsalzes.

Das Heteroocin (5*b*) ist unseres Wissens der erste achthgliedrige, monocyclische, nicht benzokondensierte Heterocyclus,

dessen Chiralität nicht auf dem Vorhandensein eines asymmetrischen C-Atoms beruht und bei dem die Racematspaltung gelang. Überdies liegen die Aktivierungsparameter für die Ringinversion ungewöhnlich hoch. Wir berechneten sie aus der Racemisierungsgeschwindigkeit von (5*c*) unter Berücksichtigung von k<sub>rac</sub> = 2 k<sub>inv</sub> und fanden E<sub>A</sub> = 30.6 kcal/mol, log A = 12.1 und bei 120 °C für ΔG<sup>‡</sup> = 32.1 kcal/mol, ΔH<sup>‡</sup> = 29.8 kcal/mol und ΔS<sup>‡</sup> = –6 cal · mol<sup>–1</sup> · grad<sup>–1</sup>.

Die Bestimmung der optischen Reinheit von linksdrehendem (5*b*) anhand der NMR-Spektren (60 MHz) einiger diastereomerer Derivate von (5*b*) nach der Methode von Raban und Mislow<sup>[4]</sup> mißlang. Versuche zur Bestimmung der optischen Reinheit nach der Isotopenverdünnungsmethode sind im Gange.

Eingegangen am 11. Juli 1969 [Z 58]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Ege und Dipl.-Chem. W. Planer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] G. Ege, Angew. Chem. 79, 618 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 629 (1967).

[2] Das Hydrazid (1) wurde bisher nur in geringer Menge bei der Reaktion von Isophthalsäuredimethylester mit Hydrazinhydrat erhalten; vgl. L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 79, 96 (1957), und zwar S. 98.

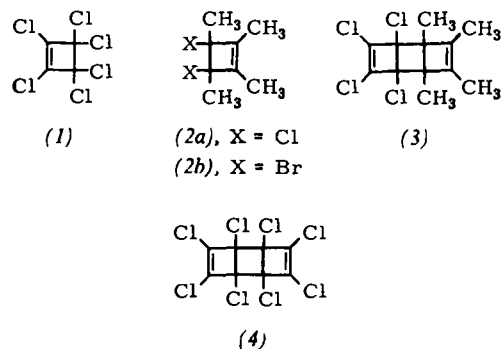
[3] Vgl. die Darstellung von Thiazolo[2.3-b]thiazoliumsalzen: C. K. Bradsher, D. F. Lohr u. W. J. Jones, Tetrahedron Letters 1965, 1723.

[4] M. Raban u. K. Mislow in N. L. Allinger u. E. L. Eliel: Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1967, Bd. 2, S. 199.

## 1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethyl-Dewar-Benzol

Von R. Criegee und R. Huber<sup>[\*]</sup>

1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethyl-Dewar-Benzol (1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien) (6) wurde auf folgendem neuartigem Wege erhalten: Ein Gemisch von Hexachlor-cyclobuten (1)<sup>[1]</sup> mit 3,4-Dichlor- und 3,4-Dibrom-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten (2)<sup>[2]</sup> in siedendem Äther gab mit Lithiumamalgam neben Octachlor-tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien (4)<sup>[3]</sup> das Mischdimere 1,6,7,8-Tetrachlor-2,3,4,5-tetramethyl-bicyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien (3) in 15- bis 20-proz. Ausbeute. Die Trennung gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie.



Mit Ozon in Pentan reagiert bei Raumtemperatur nur die elektronenreichere Doppelbindung von (3)<sup>[4]</sup>. Das Ozonid (5) verliert beim Abbau nach Story<sup>[5]</sup> Acetanhydrid, wobei thermisch Tetrachlor-*o*-xylol (7), photochemisch (CCl<sub>4</sub>, –25 °C, Labortauchlampe S81, 1.4 Amp., 15–20 Std.) aber zu 82% Tetrachlor-*o*-, „Dewar-Xylol“ (6) entsteht. (6) wurde von begleitendem (7) durch Vakuumsublimation befreit.

Thermisch isomerisiert (6) zu (7) mit einer Halbwertszeit von 20 min bei 120 °C, 9 Std. bei 90 °C.