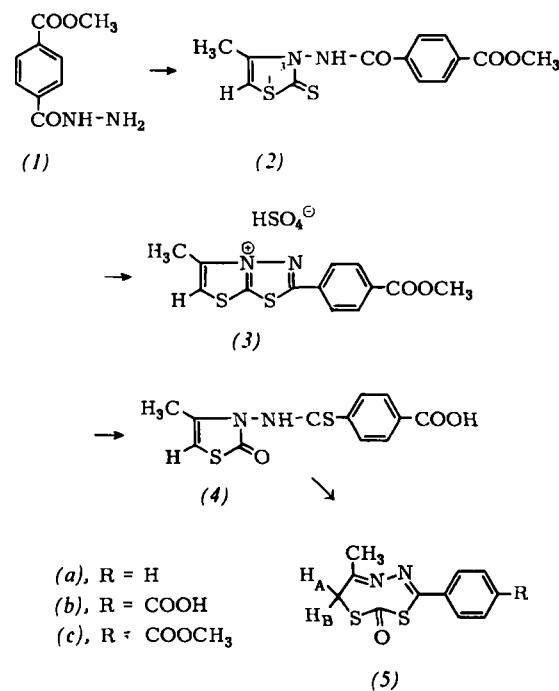


Ein optisch aktives Heteroocin

Von G. Ege und W. Planer [*]

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

Die optische Spaltung gelang mit dem Carboxyderivat (5b). Achtäiges Kochen von Terephthsäuredimethylester und Hydrazinhydrat im Molverhältnis 2:1 in Dioxan führte zum Terephthsäuremethylesterhydrazid (1) in 60-proz. Ausbeute^[2]. Aus (1) erhielten wir in einer Eintopfreaktion (1. CS₂+KOH, 2. Chloraceton, 3. HCl) das Thiazolinthion (2) [80%; Fp = 199–201 °C aus Methanol; ¹H-NMR-Spektrum (CF₃COOH): δ = 2.44 (3H/d); δ = 4.17 (3H/s); δ = 6.82 (1H/q); δ = 8.12–8.45 (4H/m); J_{CH}–H₅ = 1.2 Hz], das mittlerweile konzentrierter Schwefelsäure zum Hydrogensulfat (3) cyclisiert wurde^[1, 3] [85%; Fp = 259–260 °C (Zersetzung); ¹H-NMR-Spektrum (CF₃COOH): 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 (5b) [80%; Fp = 230 °C (Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$)–DMSO): δ = 1.85 (3 H/s); AB-System: δ_A = 3.76, δ_B = 3.46, J_{AB} = 10 Hz; δ = 7.80–8.20 (4 H/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_{max} = 411 (ϵ = 330), 291 (8040) und 251 nm (18800)]. (4) kann sowohl thermisch als auch durch Säuren in (5b) umgewandelt werden.

Die Racematspaltung von (5b) wurde mit Brucin in Methanol durchgeführt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol zeigte das Brucinsalz einen spezifischen Drehwert von $[\alpha]_{436}^{20} = -885^\circ$ (c = 0.5; Chloroform). Die Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Salzsäure ergab linksdrehendes (5b) vom spezifischen Drehwert $[\alpha]_{436}^{20} = -2250^\circ$ (c = 0.5; Aceton). Die ORD-Kurve zeigte den erwarteten Cotton-Effekt. Rechtsdrehendes (5b) erhielten wir durch Aufarbeitung der Mutterlauge des Brucinsalzes.

Das Heterocin (*5b*) ist unseres Wissens der erste achtgliedrige, 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 (5c) unter Berücksichtigung von $k_{rac} = 2 k_{inv}$ und fanden $E_A = 30.6$ kcal/mol, $\log A = 12.1$ und bei 120°C für $\Delta G^\ddagger = 32.1$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 29.8$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$.

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

Eingegangen am 11. Juli 1969 [Z 58]

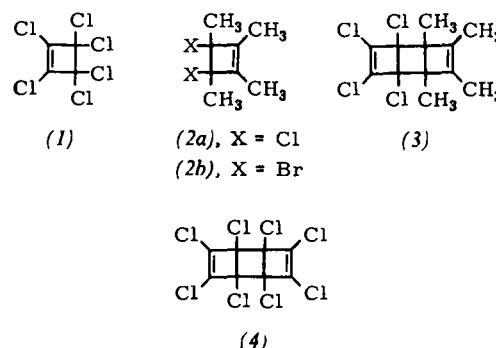
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Ege und Dipl.-Chem. W. Planer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

- [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. Carpinio, 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^[*]

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



Mit Ozon in Pentan reagiert bei Raumtemperatur nur die elektronenreichere Doppelbindung von (3)^[4]. Das Ozonid (5) verliert beim Abbau nach Story^[5] Acetanhydrid, wobei thermisch Tetrachlor-*o*-xylo (7), photochemisch (CCl_4 , -25°C , Labortauchlampe S 81, 1.4 Amp., 15–20 Std.) aber zu 82% Tetrachlor-*o*-, „Dewar-Xylo“ (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.