

Kondensierte Ringsysteme, IV¹⁾

Synthese und spektroskopische Eigenschaften von Dithia- und Oxathia-propellanen

Klaus Weinges*, Klaus Klessing und Roger Kolb

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 22. März 1973

Die Synthese des 8,11-Dithia- (**1**, $n = 4$) und 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellans (**2**, $n = 4$) sowie des 9,12-Dithia- (**1**, $n = 5$) und 9-Oxa-12-thia[5.3.3]propellans (**2**, $n = 5$) wird beschrieben. Die NMR-Spektren (Abb. 1 und 2) der bisher bekannten Dithia- (**1**, $n = 1-5$) und Oxathia-propellane (**2**, $n = 1-5$) werden verglichen und diskutiert.

Condensed Ring Systems, IV¹⁾

Synthesis and Spectroscopic Properties of Dithia- and Oxathia-propellanes

The synthesis of 8,11-dithia- (**1**, $n = 4$) and 8-oxa-11-thia[4.3.3]propellane (**2**, $n = 4$) as well as of 9,12-dithia- (**1**, $n = 5$) and 9-oxa-12-thia[5.3.3]propellane (**2**, $n = 5$) is reported. The n.m.r. spectra of the dithia- (**1**, $n = 1-5$) and oxathia-propellanes (**2**, $n = 1-5$) known to date are compared and discussed.

Tricyclische Verbindungen, deren drei Ringe eine gemeinsame Achse aus zwei Kohlenstoffatomen besitzen, haben in den letzten Jahren wegen ihrer an einen Propeller erinnernden Konstitution („Propellane“)²⁾ in zunehmendem Maße Interesse erweckt. Wir untersuchen vor allem Dithia-propellane der allgemeinen Formel **1**, um aus ihnen durch eine doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion³⁾ zu stabilen, überbrückten „Dewar-Benzolen“⁴⁾ zu gelangen.

3,7-Dithia[3.3.2]- und -[3.3.3]propellan (**1**, $n = 2, 3$) lassen sich nach einer einfachen Synthese^{1, 5)} herstellen. Versuche, analog die höher homologen Dithia[n.3.3]propellane (**1**, $n > 3$) herzustellen, scheiterten schon am 1. bzw. 2. Reaktionsschritt⁶⁾. Aus diesem Grunde haben wir den zweiten möglichen Weg zur Synthese von **1** mit $n > 3$, nach dem schon das 3,7-Dithia[3.3.1]propellan (**1**, $n = 1$) hergestellt wurde⁵⁾, gewählt. Das leicht zugängliche 1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)äthan (**5**) wird mit den Dibromalkanen (**6**, $n = 1, 3-5$) zu den entsprechenden Tetrakis(äthoxycarbonyl)-cycloalkanen (**4**, $n = 1, 3-5$) kondensiert⁷⁾. Die Ausbeuten sinken mit $n > 4$ ab,

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

1) III. Mittel.: K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. **746**, 70 (1971).

2) J. Altman, E. Babad, J. Itzhaki und D. Ginsburg, Tetrahedron Suppl. **8**, Part 1, 279 (1966).

3) L. Ramberg und B. Bäcklund, Ark. Kem. Mineralog. Geol., Ser. A **13**, 27 (1940) [C. A. **34**, 4725 (1940)].

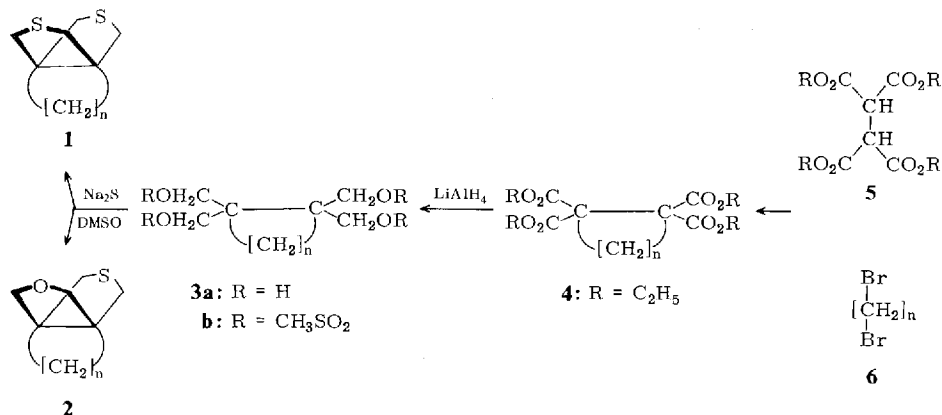
4) K. Weinges, A. Wiesenhütter, K. Klessing und R. Kolb, Vortrag auf der Chemiedozenten-tagung in Münster am 29. März 1973.

5) E. Buchta und A. Kröniger, Chimia **22**, 430 (1968).

6) K. Weinges und K. Klessing, Publikation in Vorbereitung.

7) A. Kötz, J. Prakt. Chem. **68**, 148 (1903); A. Kötz und P. Spiess, ebenda **64**, 394 (1901) und **68**, 153 (1903); A. Kötz und G. Stalman, ebenda **68**, 167 (1903).

aber der Syntheseweg ist nach den bisherigen Ergebnissen allgemein anwendbar. Versuche, DithiaproPELLane mit $n > 5$ zu erhalten, sollen im weiteren Verlauf unserer Arbeiten über die kondensierten Ringsysteme ausgeführt werden.



Die weiteren Reaktionsschritte von den 1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)cycloalkanen (**4**, $n = 1-5$) zu den DithiaproPELLanen (**1**, $n = 1-5$) lassen sich ohne Schwierigkeiten und mit recht guten Ausbeuten ausführen. Die Tetrakis(äthoxycarbonyl)cycloalkane (**4**, $n = 1-5$) werden mit Lithiumaluminiumhydrid in die entsprechenden Tetrole **3a** ($n = 1-5$) übergeführt, die gut kristallisierende Tetrakis-(methansulfonyl)-Derivate (**3b**, $n = 1-5$) liefern. Mit Natriumsulfid-Nonahydrat in Dimethylsulfoxid (DMSO) entstehen aus **3b** ($n = 1-5$) die Dithia-propellane (**1**, $n = 1-5$). Als Nebenprodukte erhält man dabei die Oxathia-propellane (**2**, $n = 1-5$) in Ausbeuten bis zu 10%. **1** und **2** lassen sich mit Wasserstoffperoxid/Eisessig in die Di- bzw. Monosulfone überführen, die zur weiteren Charakterisierung hergestellt wurden (siehe experimentellen Teil). Damit ist ein Syntheseweg gegeben, die Dithia-propellane (**1**, $n = 1-5$) jetzt in großen Mengen herzustellen. Die Konstitution der erhaltenen Dithia- (**1**, $n = 1-5$) und Oxathia-propellane (**2**, $n = 1-5$) wurde analytisch und spektroskopisch *) bewiesen.

Vergleich und Diskussion der 1H -NMR-Spektren

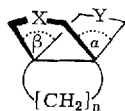
Dithia-propellane (**1**, $n = 1-5$)

Aufgrund ihrer symmetrischen Struktur zeigen die Dithia-propellane (**1**, $n = 1-5$) im NMR-Spektrum (Abb. 1a-e) nur zwei Signaltypen: ein AB-Signal bei $\delta = 2.64$ bis 2.86, das den geminal koppelnden Methylenprotonen ($J_{AB} = 10.7$ bis 11.5 Hz) der beiden Thiolanringe zuzuordnen ist, und das Signal der Protonen der carbocyclischen Ringe bei $\delta = 1.64$ bis 1.93. Die Singulets der Methylenprotonen des Cyclopropan- (Abb. 1a) und Cyclobutan-Ringes (Abb. 1b) befinden sich in Einklang mit der Konstitution. Mit zunehmender Ringgröße und Auftreten flexibler Konformationen des Carbocyclus verbreitert sich das Singulett der Methylenprotonen zum Multipllett bei $n = 5$ (Abb. 1e).

*) Über den massenspektrometrischen Zerfall von **1** und **2** wird später zusammenfassend berichtet.

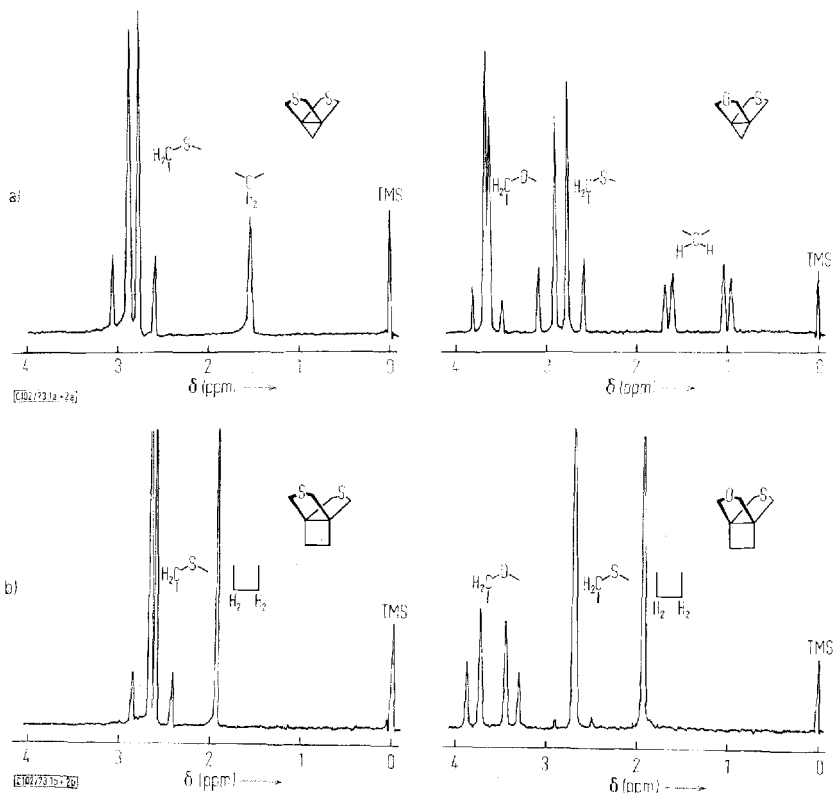
Oxathia-propellane (2, $n = 1-5$)

In den NMR-Spektren (Abb. 2a–e) der Oxathia-propellane (2, $n = 1-5$) tritt als neues Signal das der Methylenprotonen des Oxolanringes bei $\delta = 3.3$ bis 3.9 auf. Mit Ausnahme des 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellans (2, $n = 4$), dessen Oxolanprotonen im NMR-Spektrum (Abb. 2d) ein Singulett bei $\delta = 3.69$ zeigen, erscheinen sie bei



7

den anderen Oxathia-propellanen (2, $n = 1, 2, 3, 5$) als AB-System. Diese spektroskopischen Ergebnisse sind nur dadurch zu erklären, daß sich mit größer werdendem carbocyclischem Ring die Winkel α und β (siehe Formel 7) zwischen den beiden heterocyclischen Ringen verändern. Hierdurch kommen die Methylenprotonen der Thiolan- und Oxolan-Ringe in verschiedene chemische Umgebungen und zeigen damit eine Änderung ihrer $\Delta\nu$ -Werte ($\Delta\nu$ -Werte der Thiolanprotonen in 2 mit $n = 1-5$): $n = 1$, $\Delta\nu = 16$ Hz; $n = 2$, $\Delta\nu = 4.9$ Hz; $n = 3$, $\Delta\nu = 0$ Hz; $n = 4$, $\Delta\nu = 9.05$ Hz; $n = 5$, $\Delta\nu = 16.3$ Hz). Die Protonen des Dreiringes zeigen im NMR-Spektrum (Abb. 2a) des 3-Oxa-7-thia[3.3.1]propellans (2, $n = 1$) verschiedene chemische



Verschiebungen ($\delta = 0.98$ und 1.62) mit einer geminalen Kopplung ($J_{AB} = 5$ Hz), während die von **2** mit $n = 2-5$ (Abb. 2b-e) ein mehr oder weniger zentriertes Multipllett ergeben.

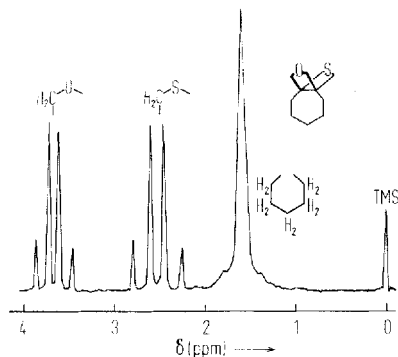
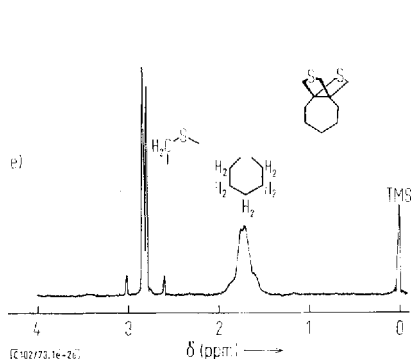
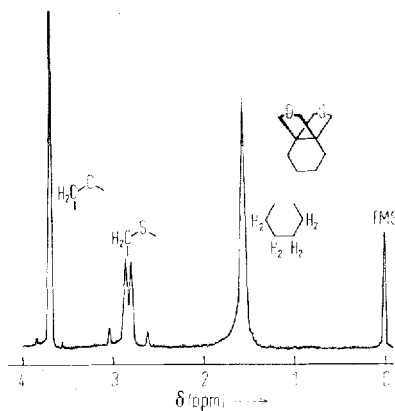
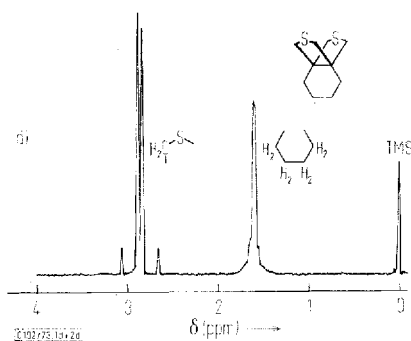
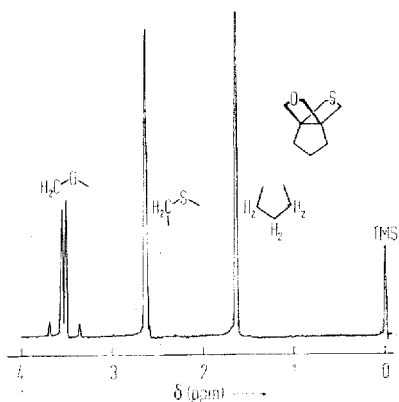
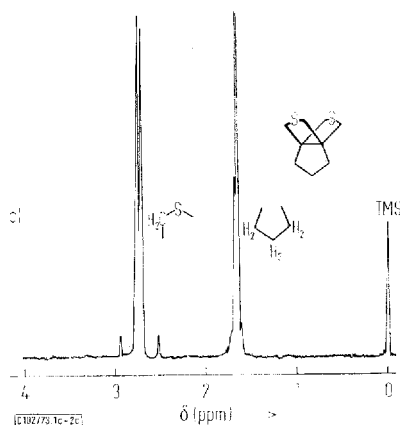


Abb. 1a-e. ^1H -NMR-Spektren der Dithia-propellane (**1**, $n = 1-5$) in CCl_4

Abb. 2a-e. ^1H -NMR-Spektren der Oxathia-propellane (**2**, $n = 1-5$) in CCl_4

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-A 60-Gerät aufgenommen. Die Mol.-Massen wurden mit dem Massenspektrometer CEC 21—110 der Firma Dupont ermittelt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Dihetero-propellane 1 und 2 mit $n = 3, 4, 5$

Die Herstellung der Dihetero-propellane 1 und 2 mit $n = 1, 2$ ist bereits^{1,5)} beschrieben worden. Die Vorschrift¹⁾ zur Herstellung von 1 und 2 mit $n = 3$ wird verbessert.

1. Reaktionsstufe

1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)cycloalkane (4): Zur heißen Lösung von 36 g (1.56 mol) Natrium in 700 ml absol. Äthanol wird innerhalb von 15 min unter Rühren eine Lösung von 240 g (750 mmol) 1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)äthan (5)⁸⁾ in 600 ml absol. DMSO (über Calciumhydrid dest.) zugegeben, wobei das Dinatriumsalz von 5 als weißer Niederschlag ausfällt. Unter Rühren und vermindertem Druck wird das Äthanol (bis zu 75°C/20 Torr) abgedampft und weiteres absol. DMSO (400 ml) zugegeben. Zu der noch heißen Mischung werden innerhalb von 70 min unter Rühren und Stickstoff 900 mmol Dibromalkan (6) getropft, wobei die Temp. auf ~95°C ansteigt und die Lösung klar wird. Nach 90 min Rühren unter Stickstoff bei 95°C wird unter Zugabe von 700 ml Wasser abgekühlt und die organische Phase mit 150 ml Petroläther (60–70°C) versetzt und abgetrennt. Die wäßr. Phase wird zweimal mit je 150 ml Petroläther ausgeschüttelt. Nach mehrtägigem Stehenlassen der vereinigten Petrolätherphasen bei –10°C fällt ein Teil des nicht umgesetzten 5 aus und wird abgetrennt. Danach wird der Petroläther abgedampft und der Rückstand mehrmals über eine 60-cm-Vigreuxkolonne destilliert.

1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)cyclopentan (4, $n = 3$): Das Produkt kann ebenso gut nach Bailey und Sorensen⁹⁾ hergestellt werden. Sdp. 148–152°C/0.8 Torr.

1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)cyclohexan (4, $n = 4$): Ausb. 47%. Sdp. 159–160°C/0.8 Torr.

$C_{18}H_{28}O_8$ (372.4) Ber. C 58.07 H 7.58 Gef. C 57.85 H 7.54

1,1,2,2-Tetrakis(äthoxycarbonyl)cycloheptan (4, $n = 5$): Ausb. 7.3%. Wegen des hohen Gehaltes an nicht umgesetztem 5 löst sich die organische Phase nicht in Petroläther. Man zieht sie 10mal mit Petroläther aus. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand über eine Drehbandkolonne oder durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Celite 5:1; Benzol/Aceton 95:5) gereinigt. Sdp. 140°C/0.02 Torr.

$C_{19}H_{30}O_8$ (386.4) Ber. C 59.05 H 7.82 Gef. C 59.12 H 7.75

2. Reaktionsstufe

1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)cycloalkane (3a): Zur Suspension von 1.3 mol Lithium-aluminiumhydrid in 950 ml absol. Äther wird unter Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 350 mmol 4 in 500 ml absol. Äther zugetropft, wobei die Mischung zu sieden beginnt. Anschließend wird 2 d unter Rückfluß gekocht. Überschüss. $LiAlH_4$ wird unter Eiskühlung durch Zutropfen einer Mischung von Äther/Essigester (1:1) vernichtet und das Reaktionsgemisch mit ca. 220 ml 20proz. Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Der Kolbeninhalt wird

⁸⁾ K. Weinges und R. Spänig, Chem. Ber. **101**, 3010 (1968).

⁹⁾ W. J. Bailey und W. R. Sorensen, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5421 (1954).

abgesaugt, der Filtrerrückstand dreimal mit je 500 ml Wasser ausgekocht und noch heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne eingedampft und Reste von Wasser azeotrop mit Benzol/Äthanol (75:20) abgezogen. Man trocknet den Rückstand 12 h i. Vak. über P_4O_{10} , kocht ihn viermal mit je 200 ml n-Butanol aus, filtriert heiß und engt die vereinigten Filtrate auf ca. 150 ml ein. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt **3a** aus.

1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclopentan (**3a**, $n = 3$): Ausb. 65%. Schmp. 317–319°C (Zers., aus Äthanol)¹⁾.

1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)cyclohexan (**3a**, $n = 4$): Ausb. 58%. Schmp. 293°C (aus Äthanol).

$C_{10}H_{20}O_4$ (204.2) Ber. C 58.81 H 9.87 Gef. C 58.61 H 9.76

1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)cycloheptan (**3a**, $n = 5$): Ausb. 35%. Schmp. 184°C (aus Äthanol).

$C_{11}H_{22}O_4$ (218.3) Ber. C 60.52 H 10.16 Gef. C 60.34 H 10.14

3. Reaktionsstufe

1,1,2,2-Tetrakis(methansulfonyloxymethyl)cycloalkane (**3b**): Zu einer Lösung von 250 mmol **3a** in 750 ml absol. Pyridin werden bei 15°C unter Rühren 1.5 mol Methansulfonsäurechlorid innerhalb von 4.5 h zugetropft. Das Gemisch, über Nacht weitergerührt, erwärmt sich allmählich auf Raumtemp. Man gießt es unter starkem Rühren in ein Gemisch von 1.5 kg Eis und 900 ml konz. Salzsäure, wobei sich die Produkte **3b** abscheiden. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und kurz mit wenig Methanol aufgeköcht. Beim Abkühlen kristallisieren die Produkte **3b** aus.

1,1,2,2-Tetrakis(methansulfonyloxymethyl)cyclopentan (**3b**, $n = 3$): Ausb. 90%. Schmp. 161–162°C (aus Aceton/Äthanol)¹⁾.

1,1,2,2-Tetrakis(methansulfonyloxymethyl)cyclohexan (**3b**, $n = 4$): Ausb. 95%. Schmp. 191°C (aus Aceton/Methanol 1:2).

$C_{14}H_{28}O_{12}S_4$ (516.5) Ber. C 32.55 H 5.47 S 24.83 Gef. C 32.82 H 5.43 S 24.59

1,1,2,2-Tetrakis(methansulfonyloxymethyl)cycloheptan (**3b**, $n = 5$): Ausb. 95%. Schmp. 156–157°C (aus Aceton/Methanol 1:1).

$C_{15}H_{30}O_{12}S_4$ (530.7) Ber. C 33.95 H 5.70 S 24.17 Gef. C 33.89 H 5.65 S 23.76

4. Reaktionsstufe

Dihetero-propellane 1 und 2: Zu einer Lösung von 300 mmol Natriumsulfid-Nonahydrat in 900 ml absol. DMSO, auf 90°C gebracht, tropft man unter Stickstoff langsam eine Lösung von 100 mmol **3b** in 200 ml DMSO. Man rührt 16 h bei 90°C und gießt unter Rühren in 3.6 Liter Wasser, wobei die Reaktionsprodukte ausfallen. Das Gemisch wird fünfmal mit je 300 ml n-Pentan ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand an Kieselgel/Celite (5:1) mit Benzol als Elutionsmittel säulenchromatographisch getrennt. Je 10 ml werden mit einem Fraktionssammler aufgefangen. Die Fraktionen werden dünnschichtchromatographisch erfaßt. Man erhält jeweils zwei reine Fraktionen, die die Produkte **1** und **2** enthalten.

3,7-Dithia[3.3.3]propellan (**1**, $n = 3$): Fraktion 1. Ausb. 77%. Schmp. 209–210°C (aus Methanol)¹⁾.

$C_9H_{14}S_2$ Ber. Mol.-Masse 186.0536 Gef. Mol.-Masse 186.0517

3-Oxa-7-thia[3.3.3]propellan (**2**, $n = 3$): Fraktion 2. Ausb. 6.5%. Schmp. 178–180°C (nach Vakuumsublimation bei 110°C/15 Torr).

$C_9H_{14}OS$ Ber. Mol.-Masse 170.0764 Gef. Mol.-Masse 170.0760

8,11-Dithia[4.3.3]propellan (**1**, $n = 4$): Fraktion 1. Ausb. 49%. Schmp. 161°C (nach Vakuumsublimation über Calciumoxid bei 140°C/12 Torr).

$C_{10}H_{16}S_2$ Ber. Mol.-Masse 200.0692 C 59.97 H 8.05 S 32.03

Gef. Mol.-Masse 200.0705 C 60.16 H 7.93 S 31.79

8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellan (**2**, $n = 4$): Fraktion 2. Ausb. 5.2%. Schmp. 129–131°C (nach Vakuumsublimation über Calciumoxid bei 110°C/12 Torr).

$C_{10}H_{16}OS$ Ber. Mol.-Masse 184.0920 C 65.17 H 8.76 S 17.40

Gef. Mol.-Masse 184.0937 C 65.38 H 8.86 S 17.15

9,12-Dithia[5.3.3]propellan (**1**, $n = 5$): Fraktion 1. Ausb. 68%. Schmp. 71°C (nach Vakuumsublimation über Calciumoxid bei 140°C/14 Torr).

$C_{11}H_{18}S_2$ Ber. Mol.-Masse 214.0848 C 61.62 H 8.46 S 29.91

Gef. Mol.-Masse 214.0846 C 61.81 H 8.33 S 29.97

9-Oxa-12-thia[5.3.3]propellan (**2**, $n = 5$): Fraktion 2. Ausb. 10%. Schmp. 44°C (nach Vakuumsublimation über Calciumoxid bei 120°C/14 Torr).

$C_{11}H_{18}OS$ Ber. Mol.-Masse 198.1077 C 66.61 H 9.15 S 16.16

Gef. Mol.-Masse 198.1087 C 66.41 H 9.19 S 15.79

Mono- und Disulfone von 1 und 2

8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellan-11,11-dioxid: Nach Vorschrift Lit.¹⁾. Ausb. 96%. Schmp. 150–155°C (nach zweimaliger Vakuumsublimation über Calciumoxid bei 140°C/0.3 Torr).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.97$ (s, 4H, CH_2O); 3.25 (s, 4H, CH_2SO_2); 1.4–2.0 (m, 8H, CH_2).

$C_{10}H_{16}O_3S$ (216.3) Ber. C 55.52 H 7.46 S 14.83 Gef. C 55.39 H 7.67 S 14.45

8,11-Dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxid: Nach Vorschrift Lit.¹⁾. Ausb. 85%. Schmp. 348°C (Zers.; aus Aceton/Äther).

1H -NMR ($DMSO-D_6$): $\delta = 3.48$ (q, 8H, CH_2SO_2 , $J_{AB} = 14.3$ Hz); 1.4–2.0 (m, 8H, CH_2).

$C_{10}H_{16}O_4S_2$ (264.3) Ber. C 45.45 H 6.11 S 24.27 Gef. C 45.51 H 6.23 S 24.04

9,12-Dithia[5.3.3]propellan-9,9,12,12-tetroxid: Nach Vorschrift Lit.¹⁾. Ausb. 88%. Schmp. 236°C (aus Aceton/Äther).

1H -NMR ($DMSO-D_6$): $\delta = 3.42$ (s, 8H, CH_2SO_2); 1.8–2.2 (m, 4H, CH_2); 1.4–1.8 (m, 6H, CH_2).

$C_{11}H_{18}O_4S_2$ (278.4) Ber. C 47.46 H 6.52 S 23.04 Gef. C 47.66 H 6.78 S 22.96

[102/73]