

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DITHIOCARBOXYLIERUNGSREAKTIONEN VON *cis*-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DIONEN. MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON *cis*-2,6-BIS(DIMETHYLTHIO-METHYLEN)-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DION

Wolfgang Dölling^{ab}, Hans-Martin Siebel^b, Matthias Biedermann^c, Helmut Hartung^c

^a Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg ^b Institut für Organische Chemie, Halle, Saale ^c Institut für Physikalische Chemie, Halle, Saale, Deutschland

To cite this Article Dölling, Wolfgang , Siebel, Hans-Martin , Biedermann, Matthias and Hartung, Helmut(1996) 'DITHIOCARBOXYLIERUNGSREAKTIONEN VON *cis*-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DIONEN. MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON *cis*-2,6-BIS(DIMETHYLTHIO-METHYLEN)-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DION', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 113: 1, 263 — 274

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046398

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046398>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DITHIOCARBOXYLIERUNGSREAKTIONEN VON *cis*-BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DIONEN. MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON *cis*-2,6-BIS(DIMETHYLTHIO-METHYLEN)- BICYCLO[3.3.0]OCTAN-3,7-DION

WOLFGANG DÖLLING,^{†‡} HANS-MARTIN SIEBEL,[‡]
MATTHIAS BIEDERMANN[§] und HELMUT HARTUNG[§]

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, ‡Institut für Organische Chemie,
Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale); §Institut für Physikalische Chemie,
Mühlpforte 1, D-06108 Halle (Saale), Deutschland*

(Received February 1, 1996)

The *cis*-bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione **1a** and its 1,5-dimethyl derivative **1b** react with carbon disulfide, strong base and an alkylating agent in dipolar aprotic solvents giving racemic mixtures of 2-dialkylthio-methylene compounds **2**, whereas in the presence of two equivalents of carbon disulfide and the appropriate amount of base and further alkylating agent the *cis*-2,6-bis(dimethylthio-methylene) derivatives **3** are formed. The crystal and molecular structure of **3a** has been investigated by X-ray analysis.

Key words: *cis*-Bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, *cis*-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, carbon disulfide, *cis*-2-(dialkylthio-methylene)-bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, *cis*-2,6-bis(dimethylthio-methylene)-bicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, crystal structure.

EINLEITUNG

Das *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst beansprucht in jüngster Zeit die Aufmerksamkeit hinsichtlich der Transformationen zu polycyclischen Ringverbindungen,^{1a,1b,2} Carbacyclin-Derivaten³ und zu Naturstoffen.^{4–6} Dieser nützliche Synthesebaustein—speziell das hier zu behandelnde *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** und dessen 1,5-Dimethyl-Derivat **1b**—ist mittels Weiss-Reaktion aus Glyoxal bzw. Diacetyl und Dialkyl-3-Ketoglutaraten und anschließender Decarboxylierung in präparativem Maßstab gut zugänglich.⁷

Da zu den entsprechenden Thioanaloga keine Informationen vorliegen und bicyclische Verbindungen nur selten für Dithiocarboxylierungsreaktionen verwendet worden sind, haben wir uns mit Umsetzungen der Enolate von **1a,b** mit schwefelhaltigen Heterokumulenen, wie beispielsweise Schwefelkohlenstoff, beschäftigt. Unser Interesse galt dabei einerseits der Synthese der neuen Verbindungen unter Nutzung unserer Erfahrungen in der Keten-S,S-acetalchemie,⁸ andererseits Fragestellungen zur Stereochemie der rigiden bicyclischen Syntheseprodukte.

Aliphatische Ketone können, wie bereits H. Apitzsch am Beispiel des Diethylketons gezeigt hat,^{9,10} in zweierlei Art mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Neben Thiopyran-4-on bilden sich 1,1,5,5-Tetrakis(methylthio)-2,4-subst.-penta-1,4-dien-3-

[†]Sonderdruckanforderungen an: Dr. habil. Wolfgang Dölling.

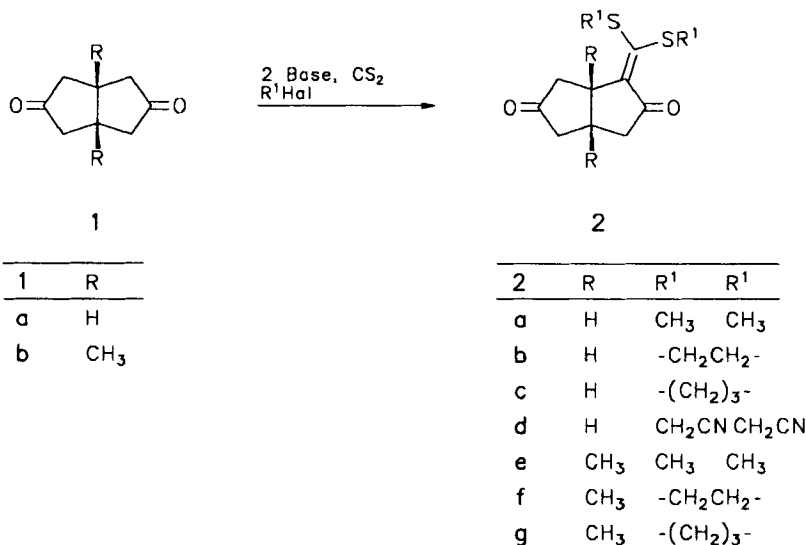
one,¹¹ wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß Cycloalkanone erst ab mindestens zehn Kohlenstoffatomen im Cyclus zu Thiopyranonen umgesetzt werden können.¹² Vom Campher¹³ und vom (1R)-(+)-Nopinon¹⁴ ist bekannt, daß sich beide Verbindungen zu den Keten-S,S-acetalen umsetzen lassen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

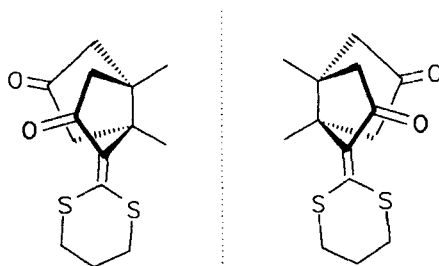
cis-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** und dessen 1,5-Dimethyl-Derivat **1b** lassen sich gezielt monodithiocarboxylieren. Dazu setzt man beide Verbindungen in abs. DMF bzw. einem anderen dipolar aprotischen Lösungsmittel mit Schwefelkohlenstoff und zwei Mol einer geeigneten Base (Natriumhydrid, Kalium-*tert.*-butylat oder das entsprechende Natriumsalz u.a.) um. Das Enolat reagiert dabei zum Endithiolat, das nachfolgend alkyliert werden kann.

Die Verbindungen **2a–g** werden auf diese Weise in zum Teil guten Ausbeuten erhalten. Die analytischen Untersuchungen bestätigen das Vorliegen der diskutierten Strukturen. Zunächst war auffallend, daß in den IR-Spektren zwei Carbonylbanden zu finden waren. Eine liegt über 1700 cm^{-1} , die für den intakten, vom Schwefelkohlenstoff nicht angegriffenen Cyclopentanonteil spricht, und eine unter 1700 cm^{-1} , die der α,β -ungesättigten Teilstruktur zuzuordnen ist. Ähnlich unterschiedliche Werte für die beiden Carbonylgruppen resultieren aus den ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen in CDCl_3 (δ -Wert ca. 215 und ca. 200 ppm).

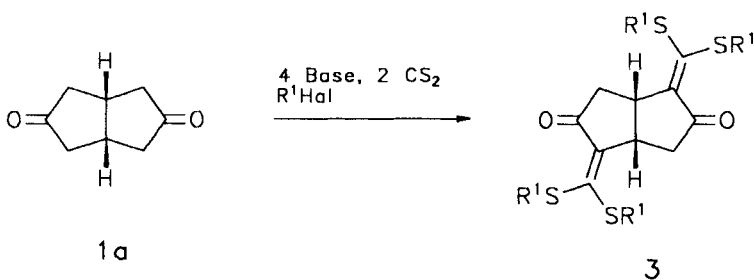
Aufgrund des nach der Dithiocarboxylierung am C—2 in C—1 entstehenden asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms handelt es sich bei den Verbindungen um Racemate. Hinweise darauf lieferten uns auch HPLC-Untersuchungen einzelner Verbindungen an der chiralen Säule Chiradex. Es treten zwei Signale auf, die das Verhältnis 1:1 widerspiegeln. In Schema II wird beispielhaft am Reaktionsprodukt **2g** der Sachverhalt verdeutlicht, indem beide sich bildenden, theoretisch möglichen



SCHEMA I



SCHEMA II



3	R ¹	R ¹
a	CH ₃	CH ₃
b	-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -

SCHEMA III

Enantiomere als Bild und Spiegelbild gegenübergestellt werden. Leider mißlangen alle Versuche zur Enantiomerentrennung.

Das *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** reagiert mit der doppelten molaren Menge Schwefelkohlenstoff, der vierfachen Basenmenge und der entsprechenden äquivalenten Menge Alkylierungsmittel zu den *cis*-2,6-Bis(dimethylthio-methylen)-Derivaten **3**.

Molekülstruktur von **2g** und **3a**

An je einem Vertreter der beiden Verbindungsreihen **2** und **3** wurden Röntgenkristallstrukturanalysen durchgeführt. Die für **2g** und **3a** erzielten Ergebnisse bestätigen die auf der Grundlage des Syntheseweges sowie der analytischen und NMR-Daten vorgeschlagene Konstitution. Eine ausführliche Strukturdiskussion wird im folgenden nur für **3a** vorgenommen, da die für **2g** ermittelten Parameter infolge schlechter Kristallqualität (vgl. hierzu Angaben im experimentellen Teil) eine relativ geringe Genauigkeit bzw. so hohe Standardabweichungen aufweisen, daß eine eingehende Betrachtung nicht gerechtfertigt erscheint.

Die Molekülstruktur von **3a** ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Konformationsverhältnisse charakterisierende Torsionswinkel können den Tabellen I und II entnommen werden.

Die Moleküle von **3a** weisen in Näherung eine nichtkristallographische C₂-Sym-

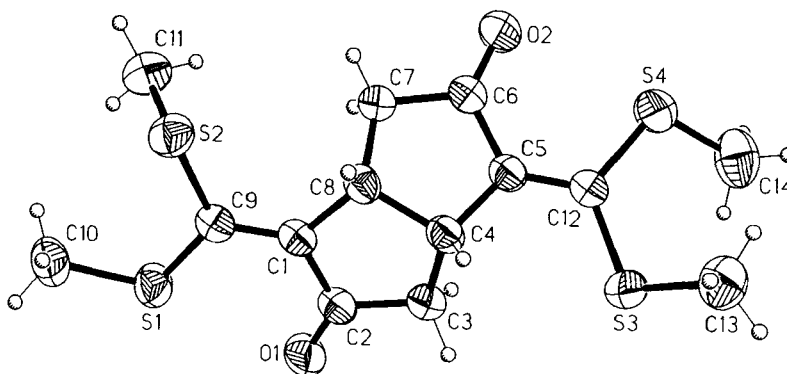


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur der Verbindung **3a** (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide, H-Atome in willkürlicher (Größe).

metrie mit der zweizähligen Drehachse senkrecht zur C4—C8-Bindung auf. Das Bicyclo[3.3.0]octan-Grundgerüst liegt in der *cis*-Konfiguration vor. Dabei ergeben die endocyclischen Torsionswinkel für die beiden Cyclopentanringe jeweils eine beträchtliche von der Idealgeometrie abweichende, abgeflachte Briefumschlagkonformation mit den Atomen C4 bzw. C8 als Klappenatome. Die Hauptursache für diese Deformation dürften die in die Ringe integrierten C(sp²)-Atome C1 und C2 bzw. C5 und C6 bilden. Für diese Annahme spricht, daß in der für einen Vergleich besonders geeigneten Struktur der Verbindung 1-(3-*p*-Toluolsulfonyl-2-propenyl)-2-methylen-7,7-dimethylbicyclo[3.3.0]octan-3-on¹⁵ der zu **3a** analog aufgebaute Cyclopentanring gleichfalls eine abgeflachte Briefumschlagkonformation mit C1 an der Spitze aufweist, während im nur aus C(sp³)-Atomen bestehenden Cyclopentanring die Torsionswinkel von den Idealwerten für eine Briefumschlagkonformation (0°, ±25°, ±40°) nur um maximal 3,5° abweichen und C8 die Spitze bildet. Die C—C-Bindungslängen im Bicyclooctan-Gerüst sind signifikant unterschiedlich. Der Abstand zwischen den beiden Brückenatomen C4 und C8 ist etwas größer, alle anderen C—C-Abstände sind dagegen etwas kleiner als der Erfahrungswert von 154,3 pm für den C- und H-substituierten Cyclopentanring.¹⁶ Der Mittelwert $\overline{\text{C—C}}$ beträgt für **3a** 151,3 pm. Auch in diesem Fall kommt man bei der Gegenüberstellung mit der bereits genannten Vergleichsstruktur¹⁵ zu einem interessanten Ergebnis. Letztere weist für den zu **3a** analogen Cyclopentanring mit $\overline{\text{C—C}}$ = 151,2 pm praktisch den gleichen, für den anderen Fünfring mit 153,6 pm dagegen einen signifikant größeren Mittelwert auf.

Besonderes strukturelles Interesse beansprucht in **3a** das Oxoketendithioac-



etal-Fragment —C—C=C(S—)₂, das zweimal im Molekül enthalten ist. Für seine Konformation wurden im Ergebnis zahlreicher Strukturanalysen (vgl.¹⁷ und die dort angegebene Literatur) zwei Varianten gefunden. In einer größeren Zahl von Verbindungen wird weitgehende Planarität des α,β-ungesättigten Systems bei angenäherter *s-cis*-Konformation um die C—C-Einfachbindung beobachtet. Damit verbunden ist ein kurzer S···O-Kontakt mit einem Abstand im Bereich von etwa 260–290 pm. Im anderen Fall, für den es inzwischen auch eine Reihe von Beispielen gibt, ist die

TABELLE I
Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°] für **3a**
(Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Bindungslängen	Atome	Winkel
S(1) - C(9)	175,6(2)	C(9) - S(1) - C(10)	105,1(1)
S(1) - C(10)	179,8(3)	C(9) - S(2) - C(11)	101,4(1)
S(2) - C(9)	176,9(2)	C(12) - S(3) - C(13)	104,8(1)
S(2) - C(11)	179,6(3)	C(12) - S(4) - C(14)	107,3(1)
S(3) - C(12)	176,2(2)	C(2) - C(1) - C(8)	109,5(2)
S(3) - C(13)	179,6(3)	C(2) - C(1) - C(9)	124,6(2)
S(4) - C(12)	175,0(2)	C(8) - C(1) - C(9)	125,9(2)
S(4) - C(14)	178,5(3)	C(1) - C(2) - O(1)	126,2(2)
O(1) - C(2)	121,9(3)	C(3) - C(2) - O(1)	124,1(2)
O(2) - C(6)	121,5(3)	C(1) - C(2) - C(3)	109,6(2)
C(1) - C(2)	147,3(3)	C(4) - C(5) - C(6)	109,6(2)
C(1) - C(8)	151,2(3)	C(4) - C(5) - C(12)	125,2(2)
C(1) - C(9)	135,5(3)	C(6) - C(5) - C(12)	125,3(2)
C(2) - C(3)	150,3(3)	C(5) - C(6) - O(2)	126,5(2)
C(3) - C(4)	153,5(3)	C(7) - C(6) - O(2)	124,1(2)
C(4) - C(5)	151,2(3)	C(5) - C(6) - C(7)	109,3(2)
C(5) - C(6)	147,6(3)	S(1) - C(9) - S(2)	120,0(1)
C(6) - C(7)	150,3(3)	C(1) - C(9) - S(1)	120,9(2)
C(7) - C(8)	153,6(3)	C(1) - C(9) - S(2)	119,1(2)
C(4) - C(8)	157,0(3)	S(3) - C(12) - S(4)	121,0(1)
C(5) - C(12)	135,2(3)	C(5) - C(12) - S(3)	118,1(2)
		C(5) - C(12) - S(4)	120,9(2)

CO-Gruppe aus der Ethylenebene herausgedreht, und es gibt keinen kurzen intramolekularen S \cdots O-Kontakt. Die röntgenographische Strukturanalyse von **3a** ergab die Zuordnung zur erstgenannten Gruppe von Verbindungen. Die Abstände S1 \cdots O1 = 282,7(2) pm und S4 \cdots O2 = 286,0(2) pm liegen deutlich unter der Summe der entsprechenden van der Waals-Radien von 325 pm¹⁸ und sind klare Indizien für eine intramolekulare Wechselwirkung. Eine Betrachtung von Abbildung 1 und der Torsionswinkel in Tabelle II zeigt, daß beide Oxoketendithioacetal-Fragmente bei Be-

TABELLE II
Ausgewählte Torsionswinkel [°] für **3a** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Torsionswinkel	Atome	Torsionswinkel
C(8) - C(1) - C(2) - C(3)	1,8(2)	C(2) - C(1) - C(8) - C(7)	106,9(2)
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	7,4(2)	C(3) - C(4) - C(8) - C(7)	-108,7(2)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-130,1(2)	C(5) - C(4) - C(8) - C(1)	137,9(2)
C(2) - C(3) - C(4) - C(8)	-13,3(2)	C(9) - C(1) - C(2) - O(1)	1,0(3)
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	110,9(2)	C(2) - C(1) - C(9) - S(1)	-1,8(2)
C(3) - C(4) - C(8) - C(1)	14,2(2)	C(2) - C(1) - C(9) - S(2)	178,1(2)
C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	-5,1(2)	C(2) - O(1) ... S(1) - C(9)	-0,6(2)
C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	14,6(2)	C(12) - C(5) - C(6) - O(2)	-5,6(3)
C(6) - C(7) - C(8) - C(1)	-134,7(2)	C(6) - C(5) - C(12) - S(3)	-175,6(2)
C(6) - C(7) - C(8) - C(4)	-18,1(2)	C(6) - O(2) ... S(4) - C(12)	-0,5(2)
C(2) - C(1) - C(8) - C(4)	-10,0(2)	C(6) - C(5) - C(12) - S(4)	4,6(2)

rücksichtigung der S...O-Wechselwirkung weitgehend planare Fünfringe ausbilden. Die Abweichungen von den beiden entsprechenden Ausgleichsebenen sind nur gering und betragen maximal 1,2(2) pm für das Atom C9 bzw. 2,1(2) pm für das Atom C5.

Die Ausbildung der planaren Konfiguration begünstigt offensichtlich Konjugationseffekte entlang der Bindungsabfolge S—C=C—C=O. So sind die Bindungslängen C1—C2 und C5—C6 um 4,1(3) bzw. 3,8(3) pm kürzer sowie C2=O1 und C6=O2 um 1,1(3) bzw. 0,7(3) pm länger als die entsprechenden Erfahrungswerte von 151,4 und 120,8 pm für Cyclopentanon.¹⁶ Die Standardbindungslänge für eine C(sp²)=C(sp²)-Doppelbindung beträgt 133,5 pm.¹⁹ Aus einem Vergleich der Atomabstände C1—C9 und C5—C12 (vgl. Tabelle I) mit dem angegebenen Wert ergibt sich für die beiden genannten Bindungen eine Abweichung um 2,0(3) bzw. 1,7(3) pm. Alle weiteren Bindungslängen und -winkel im **3a**-Molekül zeigen keine Auffälligkeiten und entsprechen Standardwerten.¹⁸

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop nach Boetius bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikromaßstab mit dem Elementaranalysator nach Carlo Erba und im Halbmikromaßstab auf konventionelle Weise angefertigt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer des Typs "Specord IR 75" der Fa. Carl Zeiss Jena. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mittels WP 200 und AC 80 der Fa. Bruker bzw. Gemini 200 oder Unity 500 der Firma VARIAN aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfolien, für die Säulenchromatographie (SC) und zur Flashchromatographie wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet. Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer AMD 402 der Fa. AMD Intrecta GmbH aufgenommen. Die HPLC-Untersuchungen führten wir mittels HPLC-Anlage von Merck-Hitachi (L-6200A, L-4200, D-2500 u.a.) durch (Bedingungen: MeOH: Wasser = 85:15, p = 115 bar, UV-Detektion: 254 nm, Säule: Chiradex, Flußrate: 0,8 ml/min).

cis-2-(Dimethylthio-methylen)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2a**: In abs. DMF (30 ml) werden *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** (1,38 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (0,6 g 80%iges NaH in Paraffinöl) zu. Nach 2 h Rühren fügt man Methyljodid (3 g, 20 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1,82 g eines dunkelbraunen Öls. Dieses wird mit *n*-Hexan/Essigester (1:1) an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert. Man erhält 1,16 g eines zähen gelbbraunen Öls (Ausb.: 44% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 54,54 H 5,79 S 26,47
(242,27) Gef.: C 54,34 H 5,60 S 26,56

IR (Kap.): $\nu = 1720$ (C=O), 1680 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,27$ (m, 2H, C-4H₂), $2,44$ (s, 3H, SCH₃), $2,46$ (s, 3H, SCH₃), $2,69$ (m, 2H, C-8H₂), $2,91$ (m, 2H, C-6H₂), $2,69$ (m, H, C-5H), $3,80$ (q, H, C-1H) ppm.

MS (m/z , %): 242 (M^+ , 100), 227 (45), 209 (7), 199 (46), 195 (73), 181 (39), 173 (12), 153 (52), 137 (17), 125 (40), 110 (12), 91 (34), 70 (48), 61 (41).

cis-2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2b**: In abs. DMSO (30 ml) werden *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** (1,38 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf 10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Kalium-*tert*-butylat (2,24 g, 20 mmol) zu. Nach 2 h Rühren fügt man 1,2-Dibromethan (1,88 g, 10 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und saugt den sandfarbenen feinen Niederschlag ab. Man erhält 1,65 g Rohprodukt, welches aus *n*-Butanol umkristallisiert wird (0,67 g, Ausb.: 28% d. Th.). Schmp.: $158-175^{\circ}\text{C}$ (ab 210°C Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 54,97 H 5,03 S 26,68
(240,35) Gef.: C 54,54 H 5,33 S 26,56

IR (Nujol): $\nu = 1715$ (C=O), 1685 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,2-3,05$ (m, 7H, 3*CH₂, 1*CH), $3,34-3,55$ (m, 4H, 2*SCH₂), $3,64$ (t, H, CH) ppm.

MS (m/z , %): 240 (M^+ , 100), 225 (45), 209 (7), 199 (46), 195 (73), 181 (39), 173 (12), 153 (52), 137 (17), 125 (40), 110 (12), 91 (34), 70 (48), 61 (41).

cis-2-(1,3-Dithian-2-yliden)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2c**: In einem 100 ml Dreihalskolben werden unter Stickstoff 5 mmol (0,68 g) *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** und 5 mmol (0,3 ml) Schwefelkohlenstoff in ca. 50 ml trockenem Dimethylformamid gelöst. Danach kühlt mit einem Ethanol/Trockeneis-Bad auf -78°C . Nach Zugabe von 10 mmol (1,0 g) Natrium-*tert*-butanolat läßt man zwei Stunden in der Kälte weiterrühren. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun und wird zähflüssig. Die Alkylierung erfolgt mit 5 mmol (0,5 ml) 1,3-Dibrom-propan. Nach weiteren zwei Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Dabei verfärbt sich der Ansatz gelb. Nach Stehenlassen über Nacht nutschts man den ausgefallenen gelben Niederschlag ab und kristallisiert um.

Ausb.: 0,5 g, (39,4% d. Th.).

Schmp.: $136-137^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 56,66 H 5,55 S 25,21
(254,37) Gef.: C 55,40 H 5,60 S 25,41

IR (Nujol): $\nu = 1740$ (C=O), 1660 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,24$ (m, 2H, C-5'H₂), $2,56$ (m, 2H, C-8H₂), $2,71$ (m, 4H, C-4H₂ und C-6H₂), $2,82$ (m, H, C-5H), $3,0$ (m, 4H, 2*SCH₂), $3,65$ (q, H, C-1H) ppm.

cis-2-[Di(cyanomethylthio)methylen]-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2d**: In abs. DMF (30 ml) werden *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** (1,38 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (0,6 g, 80%iges NaH in Paraffinöl) zu. Nach 2 h Rühren fügt man Chloracetonitril (1,51 g, 20 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 2,48 g eines dunkelbraunen Öls. Dieses wird mit Essigester an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert. Man erhält 1,7 g eines gelben Öls.

Ausb.: 1,70 g (58%) nach Säulenchromatographie mit Essigester

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 53,40 H 4,14 N 9,58 S 21,93
(292,38) Gef.: C 53,34 H 4,20 N 9,76 S 21,76

IR (Nujol): $\nu = 2250$ (CN), 1730 (C=O), 1700 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,20$ (dd, H), $2,30$ (dd, 2H), $2,57$ (dd, H), $2,84$ (dd, H), $2,87$ (dd, H), $3,06$ (quint., H, C-5H), $3,75$ (dd, $J = 15,3$ H_A von $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CN}$ (I)), $3,87$ (dd, H_B von $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), $3,77$ (dd, $J = 6,9$ H_A von $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CN}$ (II)), $3,79$ (dd, H_B von $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), $3,94$ (q, H, C-1H) ppm.

MS (m/z , %): 292 (M^+ , 12), 252 (100), 225 (11), 210 (13), 179 (34), 137 (17), 110 (12), 95 (8), 69 (11).

cis-1,5-Dimethyl-2-(dimethylthio-methylen)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2e**: In abs. DMF (20 ml) werden *cis*-1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1b** (1 g, 6 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,46 g, 6 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (0,4 g 80%iges NaH in Paraffinöl) zu. Nach 2 h Rühren fügt man Methyljodid (1,71 g, 12 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1,21 g eines gelben Öls. Dieses wird mit *n*-Hexan/Essigester (1:1) an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert ($R_f = 0,47$). Man erhält 1,07 g eines zähen gelben Öls (Ausb.: 66% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 57,74 H 6,71
(270,40) Gef.: C 57,93 H 6,41

IR (Kap.): $\nu = 1740$ (C=O), 1690 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,13$ (s, 3H, CH_3), $1,40$ (s, 3H, CH_3), $2,19$ (s, 2H, CH_2), $2,33$ (s, 2H, CH_2), $2,41$ (s, 3H, SCH_3), $2,43$ (s, 2H, CH_2), $2,44$ (s, 3H, SCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 216$ (C=O), $199,6$ (C=O), $156,6$ (C=C), $140,7$ (C=C), $53,8$, $51,2$, $49,7$, $48,9$, $43,7$, $21,6$ (CH_3), $21,5$ (CH_3), $19,0$ (SCH_3), $18,9$ (SCH_3) ppm.

MS (m/z , %): 270 (M^+ , 40), 255 (28), 227 (5), 213 (38), 197 (20), 166 (44), 151 (6), 137 (7), 121 (8), 111 (10), 95 (20), 86 (55), 84 (70), 55 (100).

cis-1,5-Dimethyl-2-(1,3-dithiolan-2-yliden)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2f**: In abs. DMF (20 ml) werden *cis*-1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1b** (1 g, 6 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,46 g, 6 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (0,4 g 80%iges NaH in Paraffinöl) zu. Nach 2 h Rühren fügt man 1,3-Dibromethan (1,13 g, 6 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1,29 g eines gelben Öls. Dieses wird mit *n*-Hexan/Essigester (1:1) an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert. Man erhält 0,47 g eines gelblichen amorphen Pulvers (Ausb.: 29% d. Th.).
Schmp.: 114 – 116°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 58,18 H 6,01
(268,40) Gef.: C 58,03 H 5,89

IR (Nujol): $\nu = 1740$ (C=O), 1660 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,17$ (s, 3H, CH_3), $1,23$ (s), $1,32$ (s, 3H, CH_3), $1,59$ (s), $2,24$ (s, 2H, SCH_2), $2,33$ (s), $2,43$ (s, 2H, SCH_2), $3,25$ (s), $3,36$ (s, 4H, 2CH_2) ppm.

cis-1,5-Dimethyl-2-(1,3-dithian-2-yliden)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **2g**: In abs. DMF (20 ml) werden *cis*-1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1b** (1 g, 6 mmol) und Schwefelkohlenstoff (0,46 g, 6 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Natriumhydrid (0,4 g 80%iges NaH in Paraffinöl) zu. Nach 2 h Rühren fügt man 1,3-Dibrompropan (1,21 g, 6 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Ether. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1,29 g eines gelben Öls. Dieses wird mit *n*-Hexan/Essigester (1:1) an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert. Man erhält 0,74 g eines gelblichen amorphen Pulvers (Ausb.: 44% d. Th.).
Schmp.: 116 – 117°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ Ber.: C 59,54 H 6,42 S 22,71
(282,43) Gef.: C 61,92 H 6,98 S 22,63

IR (Nujol): $\nu = 1740$ (C=O), 1660 (C=O) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,13$ (s, 3H, CH_3), $1,19$ (s), $1,35$ (s, 3H, CH_3), $2,12$ – $2,29$ (m, 2H, CH_2), $2,34$ (s, 2H, CH_2), $2,41$ (s, 2H, CH_2), $2,43$ (s, 2H, CH_2), $2,77$ – $3,1$ (m, 4H, 2^*SCH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 216,5$ (C=O), $199,4$ (C=O), $158,0$ (C=C), $136,2$ (C=C), $52,5$, $51,6$, $50,6$, $49,4$, $47,6$, $45,3$, $44,2$, $29,2$ (SCH_2), $28,3$ (SCH_2), $23,6$ (CH_3), $21,8$ (CH_3), $21,4$ (CH_3), $26,6$ (CH_3) ppm.

cis-2,6-Bis(dimethylthio-methylen)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **3a**: In abs. DMF (50 ml) werden *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** (1,38 g, 10 mmol) und Schwefelkohlenstoff (1,52 g, 20 mmol) gelöst. Man kühlt die Reaktionsmischung auf -10°C und fügt unter Rühren und Stickstoffatmosphäre Kalium-*tert*-butylat (4,48

TABELLE III
Kristalldaten und Angaben zu den Röntgenkristallstrukturanalysen von **2g** und **3a**

	2g	3a
Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S ₂	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S ₄
Molmasse [g/mol]	282,40	346,52
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten		
a [pm]	1202,2(3)	555,3(1)
b [pm]	861,4(2)	1123,0(2)
c [pm]	1428,7(4)	1362,0(2)
α [°]	90,0	100,986(11)
β [°]	110,76(2)	96,803(10)
γ [°]	90,0	99,880(13)
Zellvolumen [pm ³]	1383,5(6) · 10 ⁶	811,3(2) · 10 ⁶
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
F(000)	600	364
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,356	1,419
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Stoe STAD14	
Strahlung, Wellenlänge [pm]	MoK α (Graphitmonochromator), 71,073	
Kristallgröße [mm ³]	0,10 x 0,15 x 0,25	0,11 x 0,19 x 0,30
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,376	0,583
Meßtemperatur [K]	293(2)	
Meßmethode	ω/θ -scan	
Meßbereich	2 θ ≤ 60,0°	2 θ ≤ 60,0°
Bereich von h, k, l	-16/15, 0/12, 0/20	-7/7, -15/15, -19/19
gemessene Reflexe (insgesamt)	3996	9219
symmetrieunabhängig	3996	4709
beobachtet (I > 2 σ (I))	1776	3055
Strukturlösung	direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Vollmatrix), alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern	
H-Atomlagen	berechnet	
Zahl der verfeinerten Parameter	163	185
max. Δ/σ (letzter Zyklus)	0,000	-0,001
$\Delta\rho$ (max.) [e/pm ³]	0,299 · 10 ⁻⁶ e/pm ³	0,318 · 10 ⁻⁶ e/pm ³
R1, wR2, S (I > 2 σ (I))	0,0906, 0,1580, 1,264	0,0427, 0,0956, 1,055
R1, wR2, S (alle Daten)	0,2127, 0,1920, 1,004	0,0810, 0,1224, 1,042

g, 40 mmol) zu. Nach 2 h Rühren fügt man Methyljodid (6 g, ca. 40 mmol) hinzu und rührt erneut 2 h. Man läßt über Nacht stehen, gießt in Eis, säuert an und extrahiert mit Methylenchlorid. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 2,51 g eines dunkelbraunen Öls. Dieses wird mit Petrolether/Essigester (1:1) an Kieselgel (Merck 60) chromatographiert. Man erhält 2,07 g eines zähen gelbbraunen Öls (Ausb.: 60% d. Th.), das nach Umkristallisation gelbe Kristalle liefert. Schmp.: 137–139°C (Ethanol/*n*-Butanol oder Essigester).

TABELLE IV

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [in 10^4 pm^2] für die Nichtwasserstoffatome von **3a** (Standardabweichungen in Klammern) $U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i U_{i,j} a_i a_j a_i^* a_j^*$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
S1	0,0354(1)	0,57428(5)	0,67788(5)	0,0536(2)
S2	-0,1901(1)	0,77933(6)	0,60798(5)	0,0522(2)
S3	0,9590(2)	1,18660(6)	0,96588(5)	0,0642(2)
S4	1,0161(2)	1,31393(9)	0,78828(7)	0,0901(3)
O1	0,4747(3)	0,6908(2)	0,8135(1)	0,060(1)
O2	0,6403(4)	1,1745(2)	0,6256(1)	0,075(1)
C1	0,2396(4)	0,8192(2)	0,7365(2)	0,039(1)
C2	0,4457(4)	0,7928(2)	0,8020(2)	0,043(1)
C3	0,6229(4)	0,9116(2)	0,8521(2)	0,048(1)
C4	0,5030(4)	1,0177(2)	0,8268(2)	0,040(1)
C5	0,6634(4)	1,1141(2)	0,7862(2)	0,041(1)
C6	0,5677(4)	1,1045(2)	0,6785(2)	0,046(1)
C7	0,3575(4)	0,9948(2)	0,6434(2)	0,048(1)
C8	0,2806(4)	0,9565(2)	0,7393(2)	0,040(1)
C9	0,0484(4)	0,7321(2)	0,6800(2)	0,041(1)
C10	-0,2776(5)	0,4998(2)	0,6233(2)	0,067(1)
C11	-0,1371(6)	0,7242(3)	0,4812(2)	0,067(1)
C12	0,8615(4)	1,1977(2)	0,8406(2)	0,046(1)
C13	0,9916(7)	1,3406(3)	1,0399(2)	0,075(1)
C14	1,3227(5)	1,3623(3)	0,8572(3)	0,077(1)

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4$ Ber.: C 48,52 H 5,24 S 37,01
(346,55) Gef.: C 48,34 H 5,10 S 37,35

IR (Nujol): $\nu = 1675 \text{ (C=O)} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,27 \text{ (m, 2H, C-4H}_2\text{)}, 2,45 \text{ (s, 6H, 2*SCH}_3\text{)}, 2,48 \text{ (s, 6H, 2*SCH}_3\text{)}, 2,69 \text{ (m, 2H, C-8H}_2\text{)}, 2,91 \text{ (m, 2H, C-4H}_2\text{)}, 2,69 \text{ (m, H, C-5H)}, 3,80 \text{ (q, H, C-1H)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 200,0 \text{ (C=O)}, 153,6 \text{ (C=C)}, 138,5 \text{ (C=C)}, 45,6, 42,9, 18,6 \text{ (SCH}_3\text{)}, 18,1 \text{ (SCH}_3\text{)}$ ppm.

MS (m/z , %): 346 (M^+ , 100), 331 (64), 313 (11), 299 (24), 283 (58), 265 (5), 255 (22), 241 (15), 223 (7), 209 (8), 195 (10), 186 (10), 173 (12), 153 (8), 134 (5), 125 (4), 111 (9), 97 (7), 75 (8).

cis-2,6-Bis(1,3-Dithiolan-2-yliden)-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **3b**: In einem 100 ml Dreihalskolben werden unter Stickstoff 5 mmol (0,68 g) *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion **1a** in ca. 50 ml trockenem DMF gelöst. Man gibt 10 mmol (0,6 ml) Schwefelkohlenstoff hinzu. Dann kühlt man mit einem Ethanol-Trockeneis-Bad auf

–78°C. Nach Zugabe von 20 mmol (2,0 g) Natrium-*tert.*-butanolat läßt man zwei Stunden in der Kälte weiterrühren. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung braun und wird zähflüssig. Die Alkylierung erfolgt mit 10 mmol (0,86 ml) 1,2-Dibrom-ethan. Nach weiteren zwei Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und mit verd. Salzsäure angesäuert. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung rot. Nach Stehen über Nacht nützt man den ausgefallenen roten Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol um.

Ausb.: 1,19 g (70,4% d. Th.).

Schmp.: 220°C (Zers.)

C₁₄H₁₂O₂S₄ Ber.: C 49,38 H 3,55 S 37,67

(340,51) Gef.: C 49,30 H 3,20 S 37,47

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,22 (2H), 2,43 (2H), 2,91 (2H), 3,29–3,72 (8H) ppm.

Röntgenkristallstrukturuntersuchung

Für röntgenographische Untersuchungen geeignet erscheinende Einkristalle von **2g** und **3a** wurden durch Umkristallisation aus Ethanol bzw. Ethanol/*n*-Butanol (Mischungsverhältnis 2:1) erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Ausgleichsrechnung der 2θ-Winkel von 82 Reflexen im Bereich 18,03° ≤ 2θ ≤ 30,87° bzw. 20,17° ≤ 2θ ≤ 31,23°. Die Kristalldaten für beide Verbindungen sowie Einzelheiten zur Strukturbestimmung von **3a** sind Tabelle III zu entnehmen.

Die Strukturverfeinerung von **2g** führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Dies ist wahrscheinlich auf schlechte Kristallqualität und eine dadurch bedingte relativ geringe Zahl von Reflexintensitäten mäßiger Genauigkeit zurückzuführen. Auf eine Wiedergabe von Einzelheiten zur Durchführung und zum Ergebnis der Strukturbestimmung von **2g** wird deshalb verzichtet. In Tabelle IV sind die ermittelten Atomparameter von **3a** zusammengestellt.

Für die Berechnungen wurden die Programme SHELXS-86²⁰ (Strukturlösung), SHELXL-93²¹ (Strukturverfeinerung) und XP/PC²² (graphische Darstellung) benutzt.¶

DANK

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- (a) K. Sambasivarao, G. Kubiak, G. Lannoye und J. M. Cook, *J. Org. Chem.*, **53**, 5173–5175 (1988);
(b) S. M. Sieburth und E. D. Santos, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8127–8130 (1994).
- G. Lannoye, K. Sambasivarao, S. Wehrli, J. M. Cook und U. Weiss, *J. Org. Chem.*, **53**, 2327–2340 (1988).
- W. Skuballa und M. Schäfer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **37** 584–590 (1989).
- R. M. Coates, S. K. Shah und R. W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2198–2208 (1982).
- Y.-K. Han und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, **44**, 3731–3733 (1979).
- L. A. Paquette und Y.-K. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1831–1835 (1981).
- S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish und U. Weiss, *Org. Synth.*, **64**, 27–38 (1986).
- W. Dölling, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **86**, 129–137 (1994).
- H. Apitzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **38**, 2888 (1905).
- H. Apitzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **41**, 4028 (1908).
- A. Thuillier und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2187 (1962).
- C. Portail und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3790–3794 (1968).
- A. Thuillier und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. France*, 2194 (1962).
- A.-M. Lamazouere, N. El-Batouti, J. Sotiropoulos, L. Dupont und G. Germain, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **92**, 155–165 (1994).
- D. H. Hua, I. Badejo und P. J. McCann, *Acta Cryst. C*, **43**, 1112 (1987).
- F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S1 (1987).
- W. Dölling, K. Khoudary, M. Augustin, U. Baumeister und H. Hartung, *Tetrahedron*, **44**, 4399 (1988).

¶Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, Postfach 1465, D-76012 Karlsruhe, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404285, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

18. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
19. P. Rademacher, "Strukturen Organischer Moleküle," VCH, Weinheim, 1987.
20. G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität, Göttingen, 1986.
21. G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität, Göttingen, 1993.
22. XP/PC, Molecular Graphics Program Package for Display and Analysis of Stereochemical Data, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.