

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>

REAKTIONEN VON (±)-BICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-ON ((±)-NORCAMPHER) UND 8-OXATRICYCLO[5.2.1.0^{2,6}]DECAN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF

Wolfgang Dölling^a; Hans-Martin Sebel^a

^a Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie, Halle, Saale, Deutschland

To cite this Article Dölling, Wolfgang and Sebel, Hans-Martin(1996) 'REAKTIONEN VON (±)-BICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-ON ((±)-NORCAMPHER) UND 8-OXATRICYCLO[5.2.1.0^{2,6}]DECAN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 116: 1, 175 – 184

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608040478

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608040478>

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.

REAKTIONEN VON (±)-BICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-ON ((±)-NORCAMPHER) UND 8-OXATRICYCLO[5.2.1.0^{2,6}]DECAN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF

WOLFGANG DÖLLING* und HANS-MARTIN SIEBEL

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für
Organische Chemie, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle (Saale), Deutschland*

(Received 10 April 1996; In final form 7 May 1996)

The (±)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one ((±)-Norcamphor) **1** and 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane **3** react with carbon disulfide, strong base and an alkylating agent in dipolar aprotic solvents giving racemic mixtures of 3- or 9-dialkylthiomethylene compounds **2a–e** or **4a–d**, respectively.

Keywords: Carbon disulfide; norcamphor; (±)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one; 8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane

EINLEITUNG

Die synthetische Bedeutung und Vielseitigkeit der Oxo-keten-S,S-acetale^{1,2,3} war für uns Veranlassung, bi- und tricyclische Ketone mit dieser wichtigen Funktionalität herzustellen.

Dabei ist die Reaktion der Enolate mit Schwefelkohlenstoff und Alkylierung als Methode par excellence anzusehen.

Norcampher ist ein chirales Molekül und die zwei Seiten der Carbonylfunktion sind diastereotop. Dies wird in Reduktionen^{4,5} und Grignardreaktionen⁶ zu stereochemischen Studien genutzt. Vor einigen Jahrzehnten war es ausgeschlossen, racemischen Norcampher für eine Reihe von racemischen Synthesen einiger Naturstoffe vom Typ der Secologaninanaloge zu nutzen, weil Norcampher

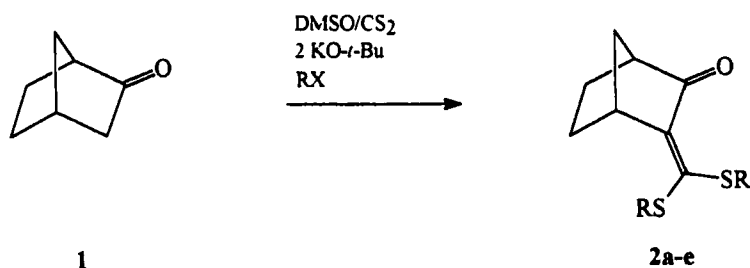
*Corresponding author.

nur schwer in optisch reiner Form erhalten werden konnte. Heute wird er durch asymmetrische Synthesen⁷ und enzymatische Verfahren⁸ gut zugänglich und demzufolge wird auch seine Nutzung als chiraler Baustein beschrieben. Das trifft besonders für (+)-Norcampher zu⁹.

Zu Reaktionen des 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan¹⁰ ist wenig bekannt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(±)-Norcampher **1** läßt sich ins Enolat überführen und bevorzugt exo-Alkylieren.^{11,12,13} Die Reaktion mit LDA und Aldehyden in THF liefert die Aldole.¹⁴ Andere sterische Effekte bei der basenkatalysierten Enolisierung wurden untersucht¹⁵. Dieses Ketoenolat addiert sich an den Schwefelkohlenstoff und in Gegenwart eines weiteren mols Base erfolgt Ausbildung des Endithiolates. Verschiedene organische Halogenverbindungen sind nun in der Lage damit zu reagieren und die dem 3-Methylen-2-norbornanon^{16,17,18} ähnlich strukturierten Alkylthioverbindungen (jeweils beide H-Atome an der exocyclischen Methylen-Gruppe sind durch Alkylthioester substituiert) **2a-e** zu ergeben (Schema 1).



2	R	R
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ C ₂ H ₅
c	CH ₂ CN	CH ₂ CN
d	CH ₂ -CH ₂	
e	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	

SCHEMA 1

Die überwiegend blaßgelben Substanzen werden in guten Ausbeuten isoliert. Die spektroskopischen Daten belegen die Struktur der Verbindungen.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten vom 3-Methylen-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on¹⁹ mit denen der von uns synthetisierten Verbindungen zeigt Konkordanz und beweist demzufolge die Konstitution von **2**. Ein Vergleich mit den Daten des Norcamphers²⁰ zeigt folgende Unterschiede: C-4 ist durch die Doppelbindung an C-3 um 7–9 ppm tieffeldverschoben, während durch die Bildung des α,β -ungesättigten Carbonyl-Fragments eine Hochfeldverschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Signale um 16–17 ppm resultiert. Dementsprechend erfährt das Atom C-3 einen Tieffeldshift.

Bemerkenswert ist es, daß im Falle der Umsetzung mit Chloracetonitril keine Cyclisierung zum Thiophen beobachtet wird, wie wir sie am Beispiel der Alkylierung des Endithiolates des 3-Chinuclidinons mit Chloracetonitril finden²¹. Hier gelingt sofort Cyclisierung zum Thiophengerüst, während wir aus (\pm)-Norcampher in der angegebenen Reaktionssequenz das bicyclische offenkettige Produkt isolieren. Dies muß sterische Ursachen haben und in der größeren Rigidität dieses Systems im Vergleich mit dem Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst begründet sein.

Das 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan **3** reagiert in ähnlicher Weise problemlos zu den 9-[Bis(alkylthio)-methylen]-8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanen **4a–d** (Schema 2).

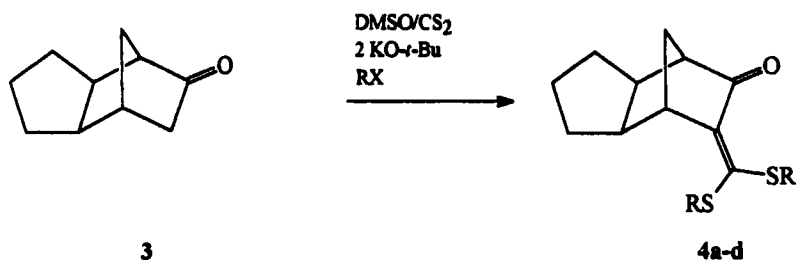
Durch spektroskopische und analytische Daten werden die Zusammensetzungen der beschriebenen Verbindungen bewiesen. Zu stereochemischen Problemen, wie z.B. *exo*- oder *endo*-Anordnung der Cyclopentanoanellanden können noch keine Aussagen getroffen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: für IR-Spektren Zeiss-Spektrometer vom Typ Specord; für NMR-Spektren WP 200, AC 80 der Firma Bruker oder Gemini 200 der Firma VARIAN; Massenspektren AMD 402 der AMD Intectra GmbH.

(\pm)-3-[Bis(methylthio)-methylen]-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on **2a**

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (\pm)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on ((\pm)-Norcampher) (0,55 g, 5 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8 °C.



4	R	R
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₂ CN	CH ₂ CN
c	CH ₂ -CH ₂	
d	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	

SCHEMA 2

Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,38 g, 0,3 ml 5 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (1,12 g, 10 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit Methyljodid (1,53 g, 0,66 ml, 10 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Danach gießt man auf Eiswasser. Das sich abscheidende gelb Öl nimmt man in Essigester auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 1,07 g eines gelbbraunen Öls, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Essigester/Petrolether 1:1, Kieselgel MERCK 60).

Ausb.: 0,65 g (60,7%)

C₁₀H₁₄OS₂ Ber. C 56.04 H 6.58 S 29.92

(214.35) Gef. C 56.24 H 6.72 S 29.81

IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1733 (C=O), 1696 (C=C), 1525, 1535, 1367, 1200, 1086, 904, 732 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,44–1,89 (m, 6H, C-5, C-6, C-7 H), 2,41 (s, 6H, 2*SCH₃), 2,76 (br. s, H, C-4 H), 3,54 (quint, H, C-1 H) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16,9 (SCH_3), 17,8 (SCH_3), 23,5 (C-6), 26,9 (C-5), 36,8 (C-7), 44,3 (C-4), 50,3 (C-1), 140,0 (C-3), 144,3 (C-Methylengruppe), 200,6 (C-2) ppm.

MS (m/z , %): 214 (M^+ , 100), 199 (49), 186 (23), 171 (37), 167 (8), 151 (9), 143, (10), 139 (32), 123 (29), 111 (47), 97 (10), 91 (33), 69 (11).

(\pm)-3-[Bis(benzylthio)-methylen]-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 2b

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (\pm)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on ((\pm)-Norcampher) (0,55 g, 5 mmol) in 50 ml abs. THF und kühlt auf -78°C . Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,38 g, 0,3 ml 5 mmol) trägt man portionsweise Natrium-*tert.*-butylat (1,0 g, 10 mmol) ein. Man läßt 2 Stunden in der Kälte weiterrühren, wobei die Reaktionsmischung gelb wird. Die Alkylierung erfolgt mit Benzylbromid (1,19 ml, 10 mmol). Nach weiteren zwei Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert, getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der orangefarbige sirupartige Rückstand wird in einer Kurzwegdestillation im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausb.: 1,17 g (69%)

Kp.: 135°C (1 Torr).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ Ber. C 72.09 H 6.05 S 17.50

(366.55) Gef. C 72.09 H 6.05 S 17.49

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1,33–1,76 (m, 6H, 3* CH_2), 2,69 (br. s, H, CH), 3,33 (quint, H, CH), 3,90 (AB (2J = 18 Hz, 2H, SCH_2), 4,40 (AB (2J = 18 Hz, 2H, SCH_2), 7,16–7,35 (m, 10H, Arom.) ppm.

(\pm)-3-[Bis(cyanmethylthio)-methylen]-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 2c

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (\pm)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on ((\pm)-Norcampher) (0,55 g, 5 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8°C . Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,38 g, 0,3 ml 5 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (1,12 g, 10 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit Chloracetonitril (0,76 g, 0,73 ml, 10 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Danach gießt man auf Eiswasser. Das sich abscheidende braune Öl nimmt man in Essigester auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 1,00 g eines gelbbraunen Öls, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Essigester/

Petrolether 1:1, Kieselgel MERCK 60).

Ausb.: 0,67 g (51%)

$C_{12}H_{12}N_2OS_2$ Ber. C 54,52 H 4,58 N 10,60 S 24,26

(264,37) Gef. C 54,32 H 4,51 N 10,87 S 24,01

IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 2240 (CN), 1700 (C=O), 1550 (C=C), 1300, 1205, 1150, 1089, 904, 735 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,52 – 1,99 (m, 6H, 3* CH_2), 2,85 (br. s, H, CH), 3,69 (quint, H, CH), 3,56–3,87 (m, AB-System, 4H, 2 SCH_2CN) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 19,4 (SCH_2-), 20,0 (SCH_2-), 23,2 (C-6), 27,2 (C-5), 36,5 (C-7), 45,0 (C-4), 50,5 (C-1), 115,5 (CN), 115,8 (CN), 130,4 (C-3), 149,6 (C-Methylengruppe), 201,5 (C-2) ppm.

MS (m/z , %): 264 (M^+ 17) 224 (100), 196 (13), 183 (9), 151 (13), 123 (12), 112 (9), 67 (11).

(\pm)-3-(1',3'-Dithiolan-2'-yliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 2d

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (\pm)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on ((\pm)-Norcampher) (0,55 g, 5 mmol) in 50 ml abs. THF und kühlt auf $-78^\circ C$. Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,38 g, 0,3 ml 5 mmol) trägt man portionsweise Natrium-*tert*-butylat (1,0 g, 10 mmol) ein. Man läßt 2 Stunden in der Kälteiterrühren, wobei die Reaktionsmischung gelb wird. Die Alkylierung erfolgt dann mit 1,2-Dibromethan (0,43 ml, 5 mmol). Nach weiteren zwei Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Nach Stehenlassen über Nacht nutsch man den ausgefallenen Feststoff ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 0,69 g (66%)

Schmp.: 108–110°C.

$C_{10}H_{12}OS_2$ Ber. C 56,57 H 5,70 S 30,20

(212,35) Gef. C 57,20 H 5,85 S 30,11

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,45–1,87 (m, 6H, 3* CH_2), 2,72 (br. s, H, CH), 3,13–3,16 (quint, H, CH), 3,28–3,47 (m, 4H, 2 SCH_2) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 24,6 (C-5), 27,3 (C-6), 36,3 (C-7), 38,8 und 39,3 (2* SCH_2), 44,8 (C-4), 50,0 (C-1), 127,7 (C-2'), 147,4 (C-3), 201,6 (C-2) ppm.

MS (m/z , %): 212 (M^+ , 100), 184 (61), 169 (11), 156 (43), 141 (7), 128 (12), 109 (4), 84 (4), 71 (6).

(\pm)-3-(1',3'-Dithian-2'-yliden)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on 2e

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren (\pm)-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on ((\pm)-Norcampher) (0,55 g, 5 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf $8^\circ C$.

Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,38 g, 0,3 ml 5 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (1,12 g, 10 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit 1,3-Dibrom-propan (1,01 g, 0,51 ml, 5 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Danach gießt man auf Eiswasser. Den kristallinen Niederschlag saugt man ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 0,48 g (42%)

Schmp.: 93–95°C.

C₁₁H₁₄OS₂ Ber. C 58.37 H 6.23 S 28.33

(226.36) Gef. C 58.35 H 6.25 S 28.26

IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1690 (C=O) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,45–1,85 (m, 6H, 3* CH₂), 2,18 (quint., 2H, CH₂(C-5')) ³J = 7 Hz), 2,72 (br. s, H, CH), 2,85–3,09 (m, 4H, 2* SCH₂), 3,36 (quint, H, CH) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23,3 (C-5), 24,3 (C-5'), 27,3 (C-6), 27,7 (C-4'), 28,3 (C-6'), 38,1 (C-7), 42,8 (C-4), 50,9 (C-1), 143,9 (C-2'), 135,1 (C-3), 201,6 (C-2) ppm.

MS (m/z, %): 226 (M⁺, 100), 198 (41), 183 (12), 170 (18), 151 (9), 123 (11), 98 (13).

9-[Bis(methylthio)-methylen]-8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan 4a

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (1,5 g, 10 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8°C. Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 0,6 ml, 10 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit Methyljodid (3 g, 1,2 ml, 20 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beläßt die Mischung über Nacht der Nachreaktion. Danach gießt man auf Eiswasser. Das sich abscheidende gelb Öl nimmt man in Essigester auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 2,49g eines gelbbraunen Öls, welches laut DC (Essigester/Petrolether 1:1) nur aus einer Verbindung besteht.

Ausb.: 2,49g (98%)

C₁₃H₁₈OS₂ Ber. C 61.37 H 7.13 S 25.21

(254.42) Gef. C 61.05 H 7.16 S 25.11

IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1691 (C=O) cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,00–2,36 (m, 10H, 4 × CH₂, 2 × CH), 2,384 (s, 3H, SCH₃), 2,388 (s, 3H, SCH₃), 2,48 (br. s, H, CH), 3,25–3,26 (br. s, H, CH) ppm.

MS (m/z, %): 254 (100), 239 (40), 207 (14), 191 (18), 186 (41), 163 (14), 150 (37), 138 (18), 106 (29), 91 (21), 79 (18), 67 (12).

9-[Bis(cyanomethylthio)-methylen]-8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan 4b

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (1,5 g, 10 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8°C. Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 0,6 ml, 10 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit Chloracetonitril (1,51 g, 1,26 ml, 20 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beläßt die Mischung über Nacht der Nachreaktion. Danach gießt man auf Eiswasser. Das sich abscheidende dunkelbraune Öl nimmt man in Essigester auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 2,74 g eines dunkelbraunen Öls. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Essigester/Petrolether 1:1, Kieselgel MERCK 60).

Ausb.: 1,32 g (43%)

C₁₅H₁₆N₂OS₂ Ber. C 59.18 H 5.30 N 9.20 S 21.06
(304.44) Gef. C 59.05 H 5.16 N 9.00 S 21.12

IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2247 (CN), 1740, 1705 (C=O), 1560, 1385, 1195, 1170, 1145, 1004, 943, 908, 735 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,95–2,32 (m, 10H, 4* CH₂, 2*CH), 2,51 (br. s, H, CH), 3,35 (br. s, H, CH), 3,51 (s, 2H, SCH₂CN), 3,66 (br s, H, CH), 3,63 und 3,73 (AB-System, ²J = 17,21 Hz, 2H, SCH₂CN) ppm.

MS (m/z, %): 304 (M⁺, 17), 264 (100), 235 (14), 222 (6), 198 (22), 191 (76), 163 (37), 125 (7), 107 (15), 91 (13), 79 (22), 67 (38).

9-(1',3'-Dithiolan-2'-yliden)-8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan 4c

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (1,5 g, 10 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8°C. Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 0,6 ml, 10 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit 1,3-Dibrom-ethan (1,88 g, 0,88 ml, 10 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beläßt die Mischung über Nacht der Nachreaktion. Danach gießt man auf Eiswasser. Das sich abscheidende gelb Öl nimmt man in Essigester auf, wäscht mit Wasser und trocknet

über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleiben 2,49 g eines gelbbraunen Öls, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Essigester/Petrolether 1:1, Kieselgel MERCK 60). Das Produkt (hochviskoses Öl) kristallisiert beim Stehen aus. Als Nebenprodukt wird Ethylentrithiocarbonat (0,4 g, Rf-Wert, Schmp, NMR-Daten) isoliert. Es wird zuerst von der Säule eluiert.

Ausb.: 1,27 g (50,4%)

Schmp.: 85–90°C.

$C_{13}H_{16}OS_2$ Ber. C 61.86 H 6.39 S 25.41

(252.40) Gef. C 61.56 H 6.46 S 25.21

IR(Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1739 (C=O), 1673, 1555, 1411, 1370, 1275, 1203, 1150, 1139, 1065, 1000, 930, 900, 864, 770, 745 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,96–2,36 (m, 10H, 4* CH_2 , 2*CH), 2,45–2,46 (d, H, CH), 2,85–2,86 (m, H, CH), 3,27–3,33 (m, 2H, SCH_2), 3,39–3,46 (m, 2H, SCH_2) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 23,4 (C-5'), 27,8 (C-4'), 28,3 (C-4), 28,4 (C-6'), 31,8 (C-3 und C-5), 32,1 (C-10), 43,3 (C-1), 46,9 (C-2), 47,2 (C-6), 55,8 (C-7), 143,1 (C-2'), 135,7 (C-9), 202,0 (C-8) ppm.

MS (m/z, %): 252 (94), 224 (15), 211 (4), 196 (10), 191 (8), 184 (100), 163 (8), 156 (18), 128 (12), 105 (4), 91 (5), 79 (4).

9-(1',3'-Dithian-2'-yliden)-8-oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan 4d

Man löst unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 8-Oxatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (1,5 g, 10 mmol) in 20 ml abs. DMSO und kühlt auf 8°C. Nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 0,6 ml, 10 mmol) trägt man portionsweise Kalium-*tert.*-butylat (2,24 g, 20 mmol) ein. Nach zweistündigem Rühren bei RT versetzt man die Lösung mit 1,3-Dibrom-propan (2,02 g, 1,02 ml, 10 mmol) und läßt nach 1 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beläßt die Mischung über Nacht der Nachreaktion. Danach gießt man auf Eiswasser. Den kristallinen Niederschlag saugt man ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Ausb.: 1,0 g (38%)

Schmp.: 93–95°C.

$C_{14}H_{18}OS_2$ Ber. C 63.12 H 6.81 S 24.07

(266.43) Gef. C 63.24 H 6.96 S 24.19

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

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,98 –2,27 (m, 10H, 4* CH_2 , 2*CH), 2,17 (quint., 2H, CH_2 (C-5') 3J = 7 Hz), 2,47–2,48 (br. s, H, CH), 2,82–3,04 (m, 4H, 2* SCH_2), 3,08–3,09 (m, H, CH) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 23,4 (C-5'), 27,8 (C-4'), 28,3 (C-4), 28,4 (C-6'), 31,8 (C-3 und C-5), 32,1 (C-10), 43,3 (C-1), 46,9 (C-2), 47,2 (C-6), 55,8 (C-7), 143,1 (C-2'), 135,7 (C-9), 202,0 (C-8) ppm.

MS (m/z , %): 266 (97), 238 (7), 219 (4), 198 (100), 170 (20), 131 (7), 98 (10).

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Junjappa, H. Ila und C. V. Asokan *Tetrahedron*, **46**, 5423 (1990).
- [2] H. Junjappa und H. Ila *Phosphorous, Sulfur, and Silicon*, **95&96**, 35 (1994).
- [3] M. Kolb *Synthesis*, 171 (1990).
- [4] R. Adam, C. Villiers, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich und J. Vigner *New J. Chem.*, **17**, 455 (1993).
- [5] H. C. Brown und J. Muzzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 211 (1966).
- [6] E. C. Ashby und J. T. Laemmle, *Chem. Rev.*, **75**, 521 (1975).
- [7] Y. Uozumi, S.-Y. Lee und T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7185 (1992).
- [8] M. Meltz und N. A. Saccomano, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1201 (1992).
- [9] M. Kawamura und K. Ogasawara, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3369 (1995).
- [10] V. P. Arya, Mrs. R. Prasad und V. Sadhale, *Indian J. Chem.*, **13**, 1267 (1975).
- [11] E. J. Corey, R. Hartmann und P. A. Vatakencherry, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2611 (1962).
- [12] O. Diels und K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **486**, 202 (1931).
- [13] A. P. Krapcho und E. A. Dundulis, *J. Org. Chem.*, **45**, 3236 (1980).
- [14] J. H. Hutchinson, D. L. F. Li, T. Money und M. Palme, *Can. J. Chem.*, **69**, 558 (1991).
- [15] G. A. Abad, S. P. Jindal und T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6326 (1973).
- [16] W. F. Erman, *J. Org. Chem.*, **32**, 765 (1967).
- [17] B. M. Trost und G. Lunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7079 (1977).
- [18] D. L. Adams und W. R. Vaughn, *Org. Synth.*, **53**, 166 (1973).
- [19] J. B. Grutzner M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7107 (1970).
- [20] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, (4. überarb. Edition), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1991, p. 188.
- [21] W. Dölling und H.-M. Siebel, *Sulfur Lett.*, **18**, 273 (1995).