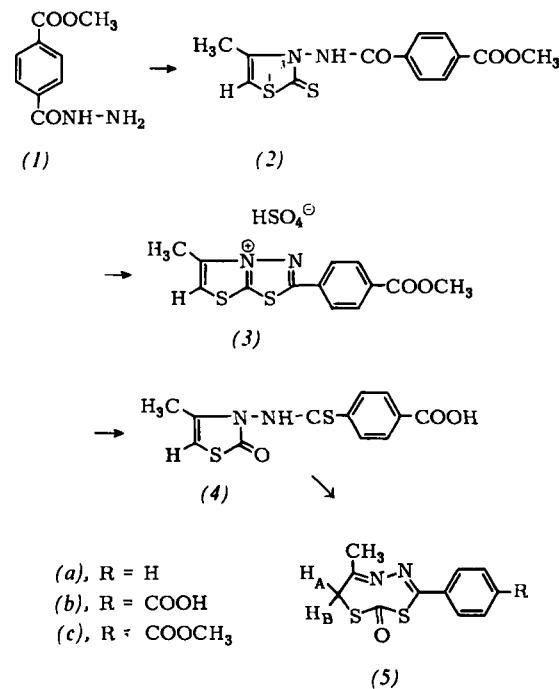


Ein optisch aktives Heteroocin

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

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<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 (5b). Achtäiges 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>–H<sub>5</sub> = 1.2 Hz], das mittlerweile 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 (5b) [80%; Fp = 230 °C (Zersetzung);  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]$ )—DMSO):  $\delta$  = 1.85 (3 H/s); AB-System:  $\delta_A$  = 3.76,  $\delta_B$  = 3.46,  $J_{AB}$  = 10 Hz;  $\delta$  = 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):  $\lambda_{\text{max}}$  = 411 ( $\epsilon$  = 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  $120^\circ\text{C}$  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*<sup>[4]</sup> mißlang. Versuche zur Bestimmung der optischen Reinheit nach der Isotopenverdünnungsmethode sind im Gange.

Eingegangen am 11. Juli 1969 [Z 58]

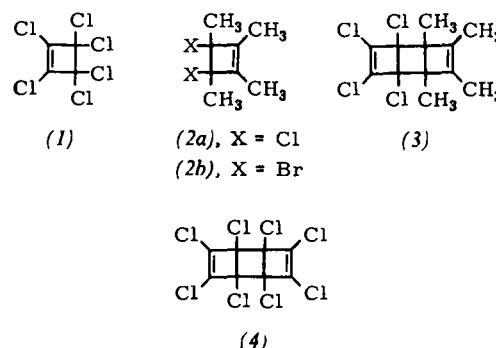
[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Ege und Dipl.-Chem. W. Planer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

- [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. 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**

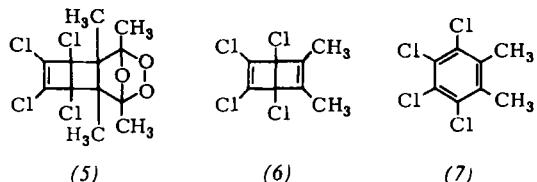
Von R. Criegee und R. Huber<sup>[\*]</sup>

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)<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 Mischdimer 1,6,7,8-Tetra-chlor-2,3,4,5-tetramethyl-bicyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]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)<sup>[4]</sup>. Das Ozonid (5) verliert beim Abbau nach Story<sup>[5]</sup> Acetanhydrid, wobei thermisch Tetrachlor-*o*-xylo (7), photochemisch ( $\text{CCl}_4$ ,  $-25^\circ\text{C}$ , 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.



Verb. [a]	Fp (°C)	NMR [b]	IR (CCl <sub>4</sub> )	UV (λ <sub>max</sub> )
(3)	165–167 (Zers.)	8.41 (s), 8.83 (s) 1:1	1676 [c] 1610 [d]	—
(4)	169–172 (Zers.)		1608 [d]	239 nm (ε = 5200)
(5)	165–166 (Zers.)	8.42 (s), 8.68 (s) 1:1	1610 [d]	
(6)	56–57	8.22 (s)	1680 [c]	240 nm (ε = 2700)
(7)	225–226	7.55 (s)	1600 [d]	

[a] Alle Substanzen geben befriedigende Elementaranalysen. [b] In CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard, τ-Skala. [c] 1,2-Dimethyl-cyclobuten-Valenzschwingung. [d] 1,2-Dichlor-cyclobuten-Valenzschwingung.

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

Zu einer stark gerührten unter Rückfluß siedenden Lösung von 9.6 g (2a) und 21.2 g (2b) in 50 ml wasserfreiem Äther gibt man 528 g 0.67-proz. Lithiumamalgam und tropft innerhalb von 3 Std. eine Lösung von 33.4 g (1) in 200 ml wasserfreiem Äther zu. Nach 2 weiteren Std. wird filtriert und der zurückbleibende Hg-Schlamm viermal mit je 100 ml heißem Chloroform gewaschen. Filtrat und Extrakte werden von den Lösungsmitteln befreit; der Rückstand wird in 200 ml Cyclohexan gelöst und durch 400 g Aluminiumoxid filtriert. Nachwaschen des Adsorbens mit 1.5 l Pentan, Abziehen der Lösungsmittel und Waschen mit kaltem Methanol ergibt ein farbloses Kristallgemisch aus 8–9 g (3) und 2–3 g (4). Eine Trennung lässt sich durch préparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel erreichen.

10.0 g des Gemisches von (3) und (4) in 200 ml Pentan werden bei Raumtemperatur mit überschüssigem Ozon behandelt, wobei ein farbloses Kristallisat entsteht. Man gibt Kristallisat und Mutterlauge auf eine mit 400 g Kieselgel gefüllte Säule und wäscht mit 11 Pentan [aus dem Pentan-Eluat kann man 2–3 g (4) isolieren]. Das Ozonid (5) wird mit Äther/Pentan (1:5) von der Säule eluiert und fällt beim Abziehen des Lösungsmittels in Blättchen an, Ausbeute 8–9 g.

917 mg (5) in 7 ml CCl<sub>4</sub> werden in einer Glasampulle unter Stickstoff bei –20 °C 15–20 Std. belichtet. Der Ampulleninhalt wird an 30 g Kieselgel chromatographiert und mit 500 ml Pentan eluiert. Nach dem Verdampfen hinterbleiben 578 mg Kristalle, aus denen durch Sublimation bei 30 Torr (Bad 75 °C) 534 mg (82%) (6) gewonnen werden, während 44 mg (7%) (7) zurückbleiben.

Eingegangen am 30. Juni 1969 [Z 59]

[\*] Prof. Dr. R. Criegee und Dipl.-Chem. R. Huber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] W. C. Solomon, L. A. Dee u. D. W. Schultz, J. org. Chemistry 31, 1551 (1966).

[2] Die Ausbeute ist am besten bei Verwendung eines Gemisches von Dichlor- und Dibrom-Verbindung.

[3] Von K. V. Scherer u. T. J. Meyers [J. Amer. chem. Soc. 90, 6253 (1968)] auf anderem Wege erhalten.

[4] (5) kann auch direkt aus dem Gemisch von (3) und (4) erhalten werden, da (4) unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Ozon reagiert.

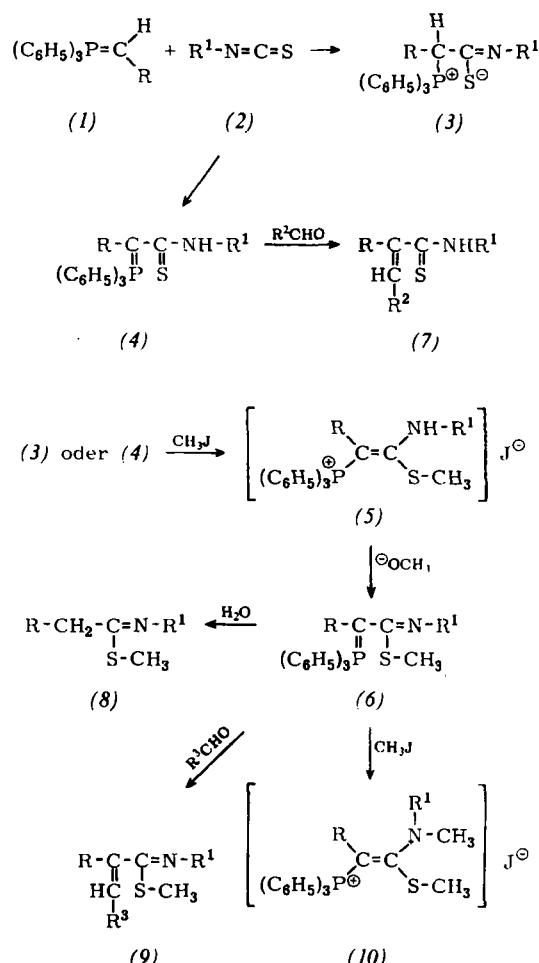
[5] P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine u. C. E. Bishop, Tetrahedron Letters 1968, 3291; P. R. Story, T. K. Hall, W. H. Morrison u. J. C. Farine, ibid. 1968, 5397.

## Umsetzung von Alkylen-triphenylphosphoranen mit Isothiocyanaten und Folgereaktionen

Von H. J. Bestmann und S. Pfohl [\*]

Alkylen-triphenylphosphorane (1) bilden mit Isothiocyanaten (2) entweder Betaine (3) (wenn R einen +I-Effekt ausübt) oder Ylide (4) (für Gruppen R mit –I-Effekt und R = H), deren Folgereaktionen neue préparative Möglichkeiten eröffnen.

Die Wittig-Reaktion von (4) mit Aldehyden liefert N-substituierte Thiocarbamsäureamide (7) α,β-ungesättigter Säuren. Sowohl (3) als auch (4) werden von Methyljodid S-methyliert. Man kann Phosphoniumsalze (5) isolieren, die sich mit Natriummethanolat in die Ylide (6) überführen lassen. Ausgehend von (6) erhält man durch Hydrolyse Thioimidsäurederivate (8), durch Wittig-Reaktion derartige Derivate (9) α,β-ungesättigter Säuren und durch Umsetzung mit Methyljodid die substituierten Vinylphosphoniumsalze (10).



#### Thioimtsäureanilid

Zu einer salzfreien benzolischen Lösung von 50 mmol Methylen-triphenylphosphoran (1), R = H<sup>[1]</sup>, tropft man langsam 6.75 g (50 mmol) Phenylisothiocyanat (2), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gelöst in 50 ml wasserfreiem Benzol. Nach 12 Std. Röhren ist das zunächst ausgefallene Öl kristallin geworden. Man saugt ab und fällt aus Chloroform-Essigester um. Fp = 203 °C, Ausbeute 17.0 g (85%) (4), R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. — Zu einer Suspension von 8.2 g (20 mmol) dieses Ylids in 150 ml Benzol gibt man 2.1 g (20 mmol) Benzaldehyd und röhrt 48 Std. bei Zimmertemperatur, wobei Lösung eintritt. Anschließend wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Fp des Thioimtsäureanilids (7), R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Fp = 136 °C (128–129 °C<sup>[2]</sup>), Ausbeute 3.5 g (73%).