

Kondensierte Ringsysteme, VII¹⁾

Synthese von 8-Hetero[4.3.2]propell-10-enen

Klaus Weinges* und Klaus Klessing

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

Eingegangen am 21. Januar 1974

Durch *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion an den α -Chlorsulfonen **2a** und **b** bzw. **5a** und **b** werden das 8-Oxa[4.3.2]propell-10-en (**3**) bzw. 8-Thia[4.3.2]propell-10-en-8,8-dioxid (**6**) hergestellt. Die Ausbeuten an **3** und **6** sind wesentlich höher als die an dem durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion hergestellten [4.2.2]Propella-7,9-dien¹⁾. Ursache dafür ist die zunehmende konformative Beweglichkeit des Propellengerüsts mit größer werdendem Ringsystem und die Winkerverzerrung in den Endprodukten. Als Konkurrenzreaktion bei den starren Ringsystemen tritt neben der Eliminierung zum Cyclobutenring Substitution des Chlors durch die angreifende Base auf. So erhält man bei der Synthese von **3** als Nebenprodukt das Substitutionsprodukt **4**.

Condensed Ring Systems, VII¹⁾

Synthesis of 8-Hetero[4.3.2]propell-10-enes

The *Ramberg-Bäcklund* reaction with α -chlorosulfones **2a** and **b** and **5a** and **b** leads to 8-oxa[4.3.2]propell-10-ene (**3**) and 8-thia[4.3.2]propell-10-ene 8,8-dioxide (**6**), respectively. The yields of **3** and **6** are substantially higher than those of [4.2.2]propella-7,9-diene¹⁾ prepared by double *Ramberg-Bäcklund* reaction. This can be explained by an increase in conformational mobility of the propellane skeleton with an increase in the size of the ring system and by the extent to which bond angles are deformed in the products. In the case of rigid ring systems the elimination reaction which leads to cyclobutene ring formation is accompanied by a competing reaction in which chlorine is replaced by the attacking base. In this way **4** is obtained as a side product of the synthesis of **3**.

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ haben wir die Synthese des [4.2.2]Propella-7,9-diens durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion der entsprechenden isomeren Dichlordisulfone beschrieben. Die Ausbeute an reinem Propelladien betrug ca. 1%, da hier aus den Dichlordisulfonen das stark gespannte Ringsystem zweier kondensierter Cyclobutenringe entsteht. Bei der Bildung nur eines Cyclobutenringes, wie sie im folgenden durch *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion^{2,3)} an den Monochlorsulfonen **2a** und **b** bzw. **5a** und **b** zu den Propellenen **3** bzw. **6** ausgeführt wird, steigen die Ausbeuten wesentlich.

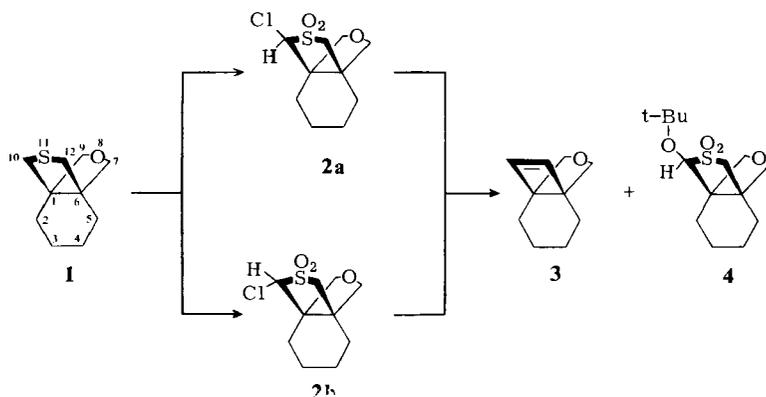
1) VI. Mittel.: K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974), vorstehend.

2) L. A. Paquette und J. C. Philips, Tetrahedron Lett. 1967, 4645, und J. Amer. Chem. Soc. 91, 3973 (1969).

3) L. A. Paquette, J. C. Philips und R. E. Wingard, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4516 (1971).

8-Oxa[4.3.2]propell-10-en (3)

Das 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellan (1) entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese des 8,11-Dithia[4.3.3]propellans⁴⁾. Wird **1** mit 1 mol *N*-Chlorsuccinimid und anschließend mit 3 mol Monoperphthalsäure umgesetzt, so erhält man ein 9:5-Gemisch der beiden diastereomeren α -Chlorsulfone **2a** und **b** in über 95proz. Ausbeute. Wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel/Celite ergibt die beiden Isomeren in reiner Form mit 45proz. Ausbeute an Isomerem A ($R_F = 0.59$) und 25proz. Ausbeute an Isomerem B ($R_F = 0.55$).



Die ¹H-NMR-Spektren (Tab.) der Isomeren A und B lassen keine sichere Konfigurationszuordnung zu. Aufgrund der stärker unterschiedlichen Verschiebungen der Protonen des Oxolanringes ($\Delta\nu = 32.2$ und 26.6 Hz bei A; $\Delta\nu = 10.0$ und 9.5 Hz bei B) und der Aufspaltung der Methylenprotonen des Thiolanringes zum AB-Quartett bei dem Isomeren A ist jedoch wahrscheinlich, daß A die Konfiguration **2a** und B die Konfiguration **2b** zukommt.

Tab. ¹H-NMR-Spektren der Isomeren A und B (δ -Werte in ppm, CDCl₃)

Protonen	Isomeres A	Isomeres B
—CHClSO ₂ —	s (1 H) 5.06	s (1 H) 5.03
—CH ₂ SO ₂ —	q (2 H) 3.36 3.24 $J_{AB} = 13.9$ Hz	s (2 H) 3.30
—CH ₂ O—	q (2 H) 4.24 3.71 $J_{AB} = 9.7$ Hz	q (2 H) 4.06 3.89 $J_{AB} = 9.5$ Hz
	q (2 H) 4.30 3.86 $J_{AB} = 8.8$ Hz	q (2 H) 4.07 3.92 $J_{AB} = 9.4$ Hz
—[CH ₂] ₄ —	m (8 H) 1.2—2.2	m (8 H) 1.1—2.0

Wird das Monochlorsulfon A (**2a**) nach *Ramberg-Bäcklund* mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylat 8 Tage in wasserfreiem Tetrahydrofuran gekocht, so erhält man nach Destillation in 26proz. Ausbeute das 8-Oxa[4.3.2]propell-10-en (3). Als Konkur-

⁴⁾ K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).

renzprodukt entsteht in 14proz. Ausbeute das 10-*tert*-Butoxy-8-oxa-11-thia[4.3.3]-propellan-11,11-dioxid (4), das durch Substitution des Chlors durch eine *tert*-Butoxy-Gruppe entsteht. Die analoge Umsetzung des Isomeren B (2b) ergibt in 23proz. Ausbeute 3 und in 13proz. Ausbeute 4.

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen wird sowohl aus 2a als auch aus 2b das gleiche thermodynamisch stabilere Diastereomere von 4 erhalten, dem wir aufgrund seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (s. exp. Teil), das eine ähnliche Aufspaltung der Signale wie bei 2a (Tab.) zeigt, die Konfiguration 4 zuordnen.

Das Oxapropellen 3, durch Destillation oder Gaschromatographie gereinigt, ist eine kristalline Verbindung (Schmp. 31–33.5°C). Die Konstitution wird durch die Analyse, das $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum bewiesen.

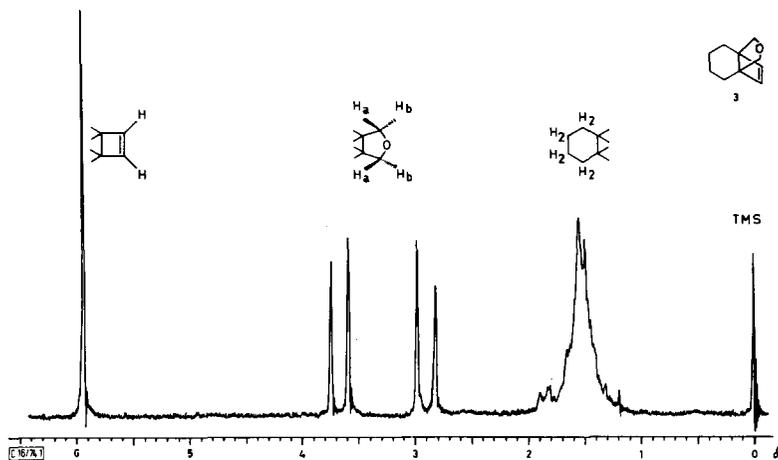


Abb. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 8-Oxa[4.3.2]propell-10-ens (3) (60 MHz; in CCl_4)

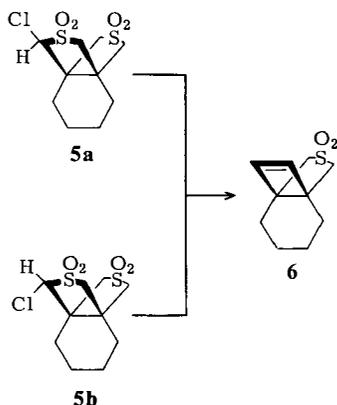
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 (s. Abb.) treten die beiden olefinischen Cyclobuten-Protonen bei $\delta = 5.94$ ppm als Singulett auf. Die Oxolan-Protonen ergeben ein weit auseinandergezogenes AB-Quartett mit $\delta = 3.65$ und 2.90 ppm ($J_{\text{AB}} = 9.5$ Hz), und die Protonen des Carbocyclus erscheinen als Multipllett bei $\delta = 1.15$ –1.95 ppm.

Im Massenspektrum von 3 tritt der Molpeak ($m/e = 150$) mit 60% rel. Intensität auf. Die Abspaltung von CH_2O (30) führt zu dem Bruchstück mit der Masse $m/e = 120$ (94%). Ferner treten das Tropylium-Kation ($m/e = 91$, 97%) und das Cyclohexadienylium-Kation ($m/e = 79$, 100%) als Basispeak auf.

8-Thia[4.3.2]propell-10-en-8,8-dioxid (6)

Als Nebenprodukt bei der Chlorierung und Oxidation des 8,11-Dithia[4.3.3]-propellans haben wir ein Diastereomeregemisch der Monochlorsulfone 5a und b in ca. 12proz. Ausbeute erhalten¹⁾. Das Gemisch wurde nicht weiter aufgetrennt. Seine Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat bei 0°C ergibt 6 in 46proz. Ausbeute in Form farbloser Kristalle, die scharf bei 109°C schmelzen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum steht mit der Konstitution 6 in Einklang. Die olefinischen Protonen erscheinen als Singulett bei $\delta = 6.23$ ppm, als AB-System die vier Protonen



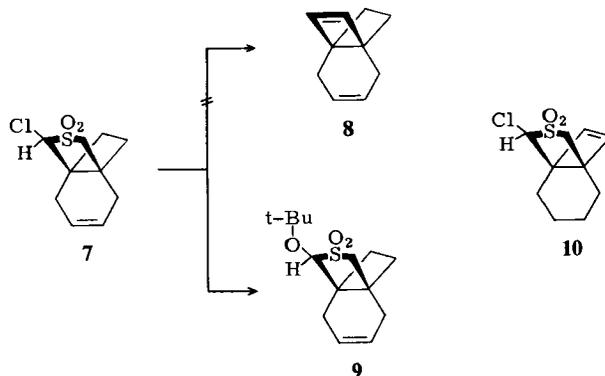
des 5-gliedrigen Heterocyclus bei $\delta = 3.19$ und 2.95 ppm mit $J_{AB} = 13.3$ Hz und als Multipllett die Protonen des Carbocycclus bei $\delta = 1.3-2.1$ ppm.

6 zeigt im Massenspektrum keinen Molekülpeak ($m/e = 198$), sondern die um SO_2 (64) verminderte Masse $m/e = 134$. Weitere Abspaltung von Methyl-, Methylen- und Äthylen-Gruppen führt zum Tropylium-Kation ($m/e = 91$, 100%) als Basispeak. Zwei metastabile Peaks $m^* = 105.7$ ($134 \xrightarrow{-15} 119$) und $m^* = 78.2$ ($106 \xrightarrow{-15} 91$) bestätigen die Abspaltung der Methylreste.

Aus den bisher erhaltenen experimentellen Ergebnissen der *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion an den Chlorsulfonen der 8,11-Dihetero[4.3.3]propellane läßt sich folgendes ableiten: Sind *zwei* Chlorsulfon-Gruppierungen im Ausgangspropellan enthalten, entstehen also bei der doppelten *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion zwei kondensierte Cyclobutenringe – wie bei dem überbrückten Dewar-Benzol¹⁾ –, so wird infolge der starken Spannung und Winkelverzerrung im Endprodukt nur eine geringe Ausbeute erzielt. Enthält das Ausgangspropellan nur *eine* Chlorsulfon-Gruppe, so erfolgt die Bildung des Endproduktes mit einem Cyclobutenring in ungleich höherer Ausbeute. Jedoch hängt diese auch noch ab von der Größe der Ringe, die neben dem chlorierten und oxidierten Thiolanring im Propellangerüst vorhanden sind. Mit abnehmender Ringgröße vermindert sich deren konformative Beweglichkeit und damit die Fähigkeit des Moleküls, die für die Bildung des als Zwischenprodukt auftretenden Episulfons erforderliche Konformation einzunehmen⁵⁾. Als Folge konkurriert in erhöhtem Maße die Substitution des Chlors durch die angreifende Base. Zu gleichen Ergebnissen gelangten *Paquette* und *Houser*⁶⁾, die bei dem Versuch, in analoger Reaktion das bereits einen Cyclobutanring enthaltende Chlorsulfon **7** mit Kalium-*tert*-butylat zum [4.2.2]Propella-3,7-dien (**8**) umzusetzen, statt **8** allein das Substitutionsprodukt **9** erhielten. Aus dem gleichen Grunde überrascht auch nicht die niedrige Ausbeute an [4.2.2]Propella-7,9-dien¹⁾, da sich bei der Umsetzung des entsprechenden Dichlor-disulfons zunächst ein Cyclobutenring bildet und die Weiterreaktion des dabei entstehenden gespannten Monochlorsulfons **10** erschwert ist.

⁵⁾ L. A. Paquette, Accounts Chem. Res. **1**, 209 (1968).

⁶⁾ L. A. Paquette und R. W. Houser, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4522 (1971).



Um die Kenntnis über die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den sterischen Faktoren zu vertiefen, bemühen wir uns zur Zeit, die *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion an den α -Monochlorsulfonen der Oxa-thia[3.3.*n*]propellane ($n \leq 3$)⁷⁾, d. h. mit kleinerem Carbocyclus, auszuführen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie* in großzügiger Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60; Massenspektren: CEC 21-110 Gerät; Säulenchromatographie: Kieselgel (neutral, 200 mesh) der Fa. Merck (Darmstadt) und Celite der Fa. Roth (Karlsruhe).

Isomere 10-Chlor-8-oxa-11-thia[4.3.3]propellan-11,11-dioxide (2a und b): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 5.53 g (30 mmol) 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellan⁴⁾ (1) in 150 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff werden 4.0 g (30 mmol) *N*-Chlorsuccinimid gegeben. Es wird 4 h bei 0°C gerührt, dann das oben schwimmende Succinimid unter Luftabschluß abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bei 30°C Badtemp. eingedampft. Die Lösung des zurückbleibenden Öls in ca. 200 ml absol. Äther wird innerhalb 1 h zu einer äther. Lösung von 90 mmol Monoperphthalsäure bei -15°C getropft. Man läßt weitere 3 d rühren und dabei langsam auf Raumtemp. kommen. Nach Abfiltrieren des weißen Niederschlages, der gut mit Äther gewaschen wird, wird das äther. Filtrat nacheinander mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-, schwach schwefelsaurer Kaliumjodid-, wäbr. Natriumsulfit-Lösung und Wasser gewaschen, um Reste von Phthalsäure, Persäure und Peroxiden zu entfernen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen bleiben 7.39 g eines langsam kristallisierenden Öls zurück. Ausb. 98%.

Die Kristalle bestehen aus den beiden Diastereomeren **2a** und **b**, die durch mehrfach wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel/Celite (5:1) mit Benzol/Aceton (95:5) als Elutionsmittel getrennt werden. Durch Dünnschichtchromatographie (2 × 15 cm; Laufmittel Benzol/Aceton 9:1, DC-Fertigplatten F 1500 LS 254 Kieselgel von der Fa. Schleicher & Schüll) werden die Fraktionen der reinen Isomeren ermittelt.

Isomeres A (2a): $R_F = 0.59$. Kristalle aus Aceton/Äther. Ausb. 3.4 g (45%), Schmp. 130–131°C.

⁷⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971).

Isomeres B (2b): $R_F = 0.55$. Kristalle aus Aceton/Äther. Ausb. 1.89 g (25%), Schmp. 149–151°C.

$C_{10}H_{15}ClO_3S$ (250.8) Ber. C 47.90 H 6.03 Cl 14.14 S 12.79

Isomeres A Gef. C 47.80 H 6.11 Cl 14.19 S 12.89

Isomeres B Gef. C 47.85 H 6.08 Cl 14.30 S 12.82

8-Oxa[4.3.2]propell-10-en (3): Das Isomere **2a** bzw. **b** wird in der 100fachen Menge absol. Tetrahydrofuran innerhalb 40 min unter Rühren, Eiskühlung und Stickstoff portionsweise mit der 5fach äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man rührt 1 d weiter, wobei Raumtemp. erreicht wird, fügt frisches Kalium-*tert*-butylat zu und kocht noch 8 d unter Rückfluß und Rühren. Nach dem Abkühlen gießt man in ca. 500 ml Eiswasser, extrahiert viermal mit je 100 ml *n*-Pentan, wäscht die *n*-Pentanlösung mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit wenig *n*-Pentan verrieben. Farblose Kristalle von **4**. Ausb. 14.5 bzw. 12.9%, Schmp. 118–119°C (aus Aceton).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.80$ ppm (s, 1H; CHO-*t*Bu); 4.25 und 3.60 (q, $J_{AB} = 10$ Hz, 2H; CH_2O); 4.11 und 3.64 (q, $J_{AB} = 8.6$ Hz, 2H; CH_2O); 3.19 und 3.03 (q, $J_{AB} = 13.5$ Hz, 2H; CH_2SO_2); 1.2–2.0 (m, 8H; $-CH_2-$); 1.30 (s, 9H; $C(CH_3)_3$).

$C_{14}H_{24}O_4S$ (288.4) Ber. C 58.30 H 8.39 S 11.10 Gef. C 58.08 H 8.44 S 10.96

Das Filtrat von **4** wird eingedampft und der Rückstand über Calciumoxid am „kalten Finger“ destilliert (20 Torr/100–120°C). Ausb. an **3** 26 bzw. 23%. Schmp. 31–33.5°C (nach gaschromatographischer Reinigung).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.40 Gef. C 79.68 H 9.70

8-Thia[4.3.2]propell-10-en-8,8-dioxid (6): 2 g (6.7 mmol) Monochlorsulfon **5**, Nebenprodukt bei der Chlorierung und Oxidation des 8,11-Dithia[4.3.3]propellans¹⁾, werden in 200 ml absol. Tetrahydrofuran unter Köhlen auf 0°C, Rühren und Stickstoff innerhalb 35 min portionsweise mit 3.76 g (33.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man rührt 18 h im Eisbad, wobei sich die dunkelbraune Lösung allmählich auf Raumtemp. erwärmt, gießt in ca. 500 ml Eiswasser und vertreibt das Tetrahydrofuran bei 45°C Badtemp. i. Vak. Dann wird viermal mit je 100 ml Äther extrahiert. Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. ergeben 616 mg (46.3%) farblose Kristalle, Schmp. 109°C (aus Äther).

$C_{10}H_{14}O_2S$ (198.3) Ber. C 60.57 H 7.12 S 16.17 Gef. C 60.57 H 7.35 S 16.00

[16/74]