

Notiz zur Synthese des 3,4-Dimethyl-8,11-dithia- und 3,4-Dimethyl-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-ens¹⁾

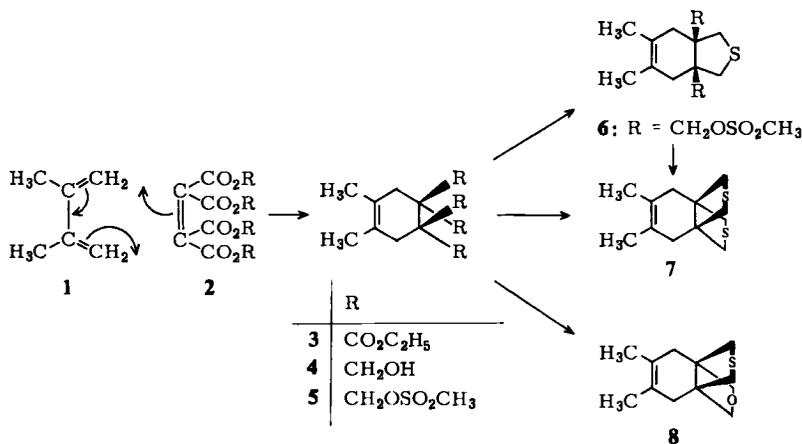
Klaus Weinges*, Klaus Klessing und Herbert Baake

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

Eingegangen am 11. Juni 1975

Dithia- und Oxathiapropellane mit 3- bis 7-gliedrigem Carbocyclus sind von uns synthetisiert und ihre physikalischen Eigenschaften untersucht worden^{2,3)}. Die Dithiapropellane werden als Ausgangsverbindungen zur Herstellung 1,4-überbrückter Dewar-Benzole verwendet, von denen wir das 1,4-Tetramethylen-⁴⁾ und 1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzol¹⁾ schon beschrieben haben. Wie klein der Carbocyclus in den Dithiapropellanen sein darf, um auf diesem Wege die 1,4-überbrückten Dewar-Benzole noch herstellen zu können, wird zur Zeit untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird das erste ungesättigte Dithia- (7) und Oxathiapropellen (8) beschrieben. Als Ausgangsverbindungen dienen 2,3-Dimethylbutadien (1) und Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (2), die durch eine Diels-Alder-Reaktion in 90-proz. Ausbeute den cyclischen Tetraester 3 ergeben. Die Reduktion von 3 mit LiAlH₄ in absol. Tetrahydrofuran führt in ebenso hoher Ausbeute zur Tetrakis(hydroxymethyl)-Verbindung 4, aus der mit Methansulfonylchlorid in absol. Pyridin bei –15°C das entsprechende Tetramesylat 5 hergestellt wird. Erhitzt man 5 mit Natriumsulfid in Dimethylsulfoxid während 24 h auf ca. 110°C, so erhält man nach Verdünnen mit Wasser, mehrmaligem Ausschütteln mit n-Pentan und Eindampfen der Pentanphasen ein Gemisch von 3 Substanzen. Durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Benzol/



¹⁾ IX. Mitteil. über kondensierte Ringsysteme; VIII. Mitteil.: K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 109, 793 (1976), vorstehend.

²⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971).

³⁾ K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).

⁴⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974).

Aceton (95 : 5) isoliert man neben **6** (19 %) das Dithiäpropellen **7** (48 %) und das Oxathiäpropellen **8** (10%, jeweils bezogen auf **5**). Die Konstitution von **7** und **8** wird durch Analyse, IR-, H-NMR- und Massenspektren bewiesen. Trotz Überschuß an Natriumsulfid läßt sich das Entstehen von **6** nicht verhindern. **6** kann jedoch in einem weiteren Reaktionsschritt unter den oben beschriebenen Bedingungen zu ca. 60% in **7** übergeführt werden, womit die *cis*-Stellung der Reste R in **6** bewiesen ist.

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

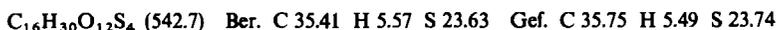
Experimenteller Teil

4,5-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetraäthylester (**3**): Die Vorschrift von Alder und Rickert⁵⁾ wurde wie folgt abgeändert: Eine Lösung von 164 g (2.00 mol) 2,3-Dimethylbutadien (**1**) und 316 g (1.00 mol) Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (**2**) in 1.6 Liter Tetrachlormethan wird 25 d unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Dimethylbutadiens, das wieder verwendet werden kann, löst man den Rückstand in 400 ml n-Pentan und läßt 2 d bei -15°C stehen, wobei nicht umgesetztes **2** nahezu quantitativ auskristallisiert. Nach dem Eindampfen des Filtrats wird der ölige Rückstand über eine 1-m-Vigreux-Kolonne i. Vak. fraktioniert. Die Fraktion zwischen 149 und 152°C/0.1 Torr enthält reines **3**, das nach mehrtägigem Stehenlassen langsam kristallisiert. Ausb. 358 g (90%, bez. auf **2**). Schmp. 38°C.

4,5-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetrakis(methanol) (**4**): In einem 2-Liter-Dreihalskolben werden in eine Suspension von 40 g (1.0 mol) LiAlH₄ in 1000 ml absol. THF unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 90 min 106 g (0.266 mol) **3** in 500 ml absol. THF eingetropft, wobei die Lösung langsam zu sieden beginnt. Anschließend kocht man unter Rühren und Rückfluß 2–3 d. Das überschüssige LiAlH₄ wird durch vorsichtiges Zutropfen einer Mischung von Äther und Essigester (1 : 1) unter Eiskühlung zersetzt und das Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure auf pH 8 gebracht. Nach 24 h wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat i. Vak. zum Teil abdestilliert, wobei 43 g **4** auskristallisieren. Weiteres Produkt erhält man durch Auskochen des Filtrückstandes mit THF. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels erhält man 9 g **4**. Farblose Kristalle aus Äthanol. Ausb. 52 g (88%). Schmp. 192°C (Äthanol).



4,5-Dimethyl-1,1,2,2-tetrakis(methylsulfonyloxymethyl)-4-cyclohexen (**5**): 18.4 g (80 mmol) **4** werden in 220 ml heißem absol. Pyridin gelöst, auf -15°C abgekühlt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 3 h mit 55 g (430 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Man läßt über Nacht weiterrühren, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt. Unter starkem Rühren wird auf eine Mischung von 400 g Eis und 300 ml konz. Salzsäure gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser sowie wenig kaltem Methanol gewaschen. Farblose Kristalle aus Aceton. Ausb. 37 g (86%). Schmp. 162°C (Aceton).



3,4-Dimethyl-8,11-dihetero[4.3.3]propell-3-ene **7** und **8**: Zu einer Lösung von 40 g (167 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat in 500 ml Dimethylsulfoxid werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei 95°C innerhalb von 90 min 33.4 g (61.5 mmol) **5** in 300 ml Dimethylsulfoxid getropft. Man läßt bei gleicher Temp. 24 h weiterrühren, kühlt die Lösung ab und gießt unter Rühren in 2.5 Liter Eiswasser. Die trübe wäbr. Lösung wird siebenmal mit je 200 ml n-Pentan ausgeschüt-

⁵⁾ K. Alder und H. F. Rickert, Ber. Deut. Chem. Ges. 72, 1983 (1939).

telt. Die vereinigten Pentanphasen werden nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, der nach einiger Zeit kristallin wird, wird an Kieselgel/Celite mit Benzol/Aceton (95 : 5) säulenchromatographisch aufgetrennt. Je 10 ml werden aufgefangen und die Fraktionen dünnenschichtchromatographisch ermittelt. Man eluiert drei Fraktionen in der Reihenfolge 7, 8 und 6. Nach dem Eindampfen der Fraktionen werden die Substanzen aus Methanol umkristallisiert.

3,4-Dimethyl-8,11-dithia[4.3.3]propell-3-en (7): R_F 0.69 (Benzol/Aceton 95 : 5). Ausb. 6.65 g (48%). Schmp. 76°C (Methanol). — IR (KBr): 1385 (CH_3); 720–750 cm^{-1} (—C—S—). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4): δ = 1.62 ppm (s, 6H, CH_3); 2.18 (s, 4H, — CH_2 —); 2.86 (q, 8H, — CH_2 —S—). — MS: 226 (Basispeak, 100%); 179 (M^+ — CH_3S , 15); 165 (M^+ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, 61); 133 (M^+ — CH_3S , — CH_2 —S, 17); 91 (11); 78 (7); 77 (10).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (226.4) Ber. C 63.65 H 8.01 S 28.32 Gef. C 63.46 H 8.05 S 28.09

3,4-Dimethyl-8-oxa-11-thia[4.3.3]propell-3-en (8): R_F 0.51 (Benzol/Aceton 95 : 5). Ausb. 1.3 g (10%). Schmp. 46–48°C (Methanol). — IR (KBr): 1680 (—C=C—); 1080 (—C—O—); 730 cm^{-1} (—C—S—). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4): δ = 1.67 ppm (s, 6H, CH_3); 2.08 (s, 4H, — CH_2 —); 2.65 (q, 4H, — CH_2 —S— CH_2 —); 3.58 (q, 4H, — CH_2 —O— CH_2 —). — MS: 210 (M^+ , Basispeak, 100%); 179 (M^+ — OCH_3 , 33); 149 (M^+ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, 16); 119 (34); 97 (14); 91 (9.4); 78 (1.6); 77 (3.2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OS}$ (210.3) Ber. C 68.51 H 8.63 S 15.25 Gef. C 68.23 H 8.66 S 15.28

1,6-Bis(methylsulfonyloxymethyl)-3,4-dimethyl-8-thiabicyclo[4.3.0]non-3-en (6): R_F 0.23 (Benzol/Aceton 95 : 5). Ausb. 4.5 g (19%). Schmp. 169–170°C (Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_3$ (384.5) Ber. C 43.73 H 6.29 S 25.02 Gef. C 43.84 H 6.25 S 24.80

Erwärmt man eine Lösung von 4.5 g 6 und 5.7 g Natriumsulfid-Nonahydrat 24 h in DMSO auf 95°C, so isoliert man nach analoger Aufarbeitung 1.6 g (60%) 7 vom Schmp. 76°C.

[253/75]