

## Notiz zur Synthese des 3,4-Dimethyl-3,4-epoxy[4.2.2]propella-7,9-diens<sup>1)</sup>

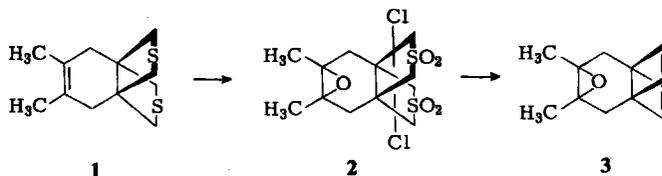
Klaus Weinges\* und Herbert Baake

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

Eingegangen am 9. Juli 1976

Die von uns synthetisierten Dithiäpropellane<sup>2,3)</sup> lassen sich über ihre Dichlordisulfone in die 1,4-überbrückten Dewar-Benzole<sup>4,5)</sup> überführen, wenn der gesättigte Carbocyclus mindestens vier Methylengruppen enthält. Bei kleinerer Brücke verläuft der letzte Reaktionsschritt, die doppelte Ramberg-Bäcklund-Reaktion der Dichlordisulfone, erfolglos<sup>6)</sup>.

Kürzlich<sup>1)</sup> berichteten wir über die Synthese des Dithiäpropellens **1** mit ungesättigtem Carbocyclus, dessen Überführung in das entsprechende Dewar-Benzol jetzt untersucht wurde. Nach Chlorierung von **1** mit *N*-Chlorsuccinimid und anschließender Oxidation mit Monoperessigsäure erhält man ein Gemisch mehrerer chlorierter Disulfone, von denen als Hauptprodukt (31%) das Epoxydichlordisulfon **2** durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden kann. Über die Konfiguration von **2** wird demnächst zusammen mit den anderen von uns hergestellten isomeren Dichlordisulfonen<sup>4–6)</sup> ausführlich berichtet.



Unterwirft man **2** durch Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat in absol. THF einer doppelten Ramberg-Bäcklund-Reaktion, so erhält man in 22proz. Ausb. das überbrückte Dewar-Benzol **3** als leicht flüchtige, campherartig riechende Flüssigkeit. Die Konstitutionen von **2** und **3** werden durch spektroskopische Daten (IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und MS) bewiesen.

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

### Experimenteller Teil

7,10-Dichlor-3,4-epoxy-3,4-dimethyl-8,11-dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxid (**2**): Zur Lösung von 6.0 g (26.5 mmol) 3,4-Dimethyl-8,11-dithia[4.3.3]propell-3-en<sup>1)</sup> (**1**) in 200 ml absol. Tetrachlormethan werden unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluss 7.4 g (55.5 mmol)

<sup>1)</sup> X. Mitteil. über kondensierte Ringsysteme; IX. Mitteil.: K. Weinges, K. Klessing und H. Baake, Chem. Ber. **109**, 796 (1976).

<sup>2)</sup> K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. **746**, 70 (1971).

<sup>3)</sup> K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, Chem. Ber. **106**, 2298 (1973).

<sup>4)</sup> K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. **107**, 1915 (1974).

<sup>5)</sup> K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. **109**, 793 (1976).

<sup>6)</sup> K. Weinges, R. Kolb und H. Distler, unveröffentlicht.

N-Chlorsuccinimid gegeben. Nach etwa 4 h Rühren bei 0°C ist die Reaktion beendet. Man saugt unter Luftabschluß ab und läßt zum Filtrat langsam eine gekühlte ca. 0.7 M Lösung von Mono-peressigsäure tropfen (Mono-peressigsäure in zweifachem Überschuß, Reaktionstemp. -20°C). Unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. läßt man 2 d rühren. Nach Absaugen des farblosen Niederschlags wird das Filtrat nacheinander mit Wasser, wäbr. Lösungen von Natriumhydrogencarbonat, Kaliumiodid (schwach angesäuert), Natriumsulfit und schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. erhält man 4.05 g (40.7%) farblose Kristalle, die sich dünnschichtchromatographisch als ein Gemisch mehrerer chlorierter Disulfone erweisen. Aus diesem Gemisch kann als Hauptprodukt durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton **2** rein gewonnen werden. Ausb. 3.0 g (31%). Schmp. 255°C.  $R_F$  0.56 (DC-Fertigplatten F 1500 LS 254 Kieselgel der Fa. Schleicher & Schüll; Fließmittel: Benzol/Aceton 9:1).

IR (KBr): 1330, 1350 und 1150  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfonbanden). -  $^1\text{H-NMR}$  (in  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 5.60 (s, 1H, -CHCl-); 5.22 (s, 1H, -CHCl-); 3.84 und 3.32 (q,  $J_{AB}$  = 13.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-); 3.67 und 3.54 (q,  $J_{AB}$  = 11.4 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-); 1.86-2.6 (m, 4H, -C-CH<sub>2</sub>-C); 1.34 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (in  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 73.08, 72.65 (tert. C-7,10); 59.6 (quart. C-3,4); 52.8, 50.9 (sek. C-9,12); 44.7, 42.8 (quart. C-1,6); 33.6, 35.6 (sek. C-2,5); 18.0, 17.5 ppm (prim. C-13,14).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (375.3) Ber. C 38.40 H 4.30 Cl 18.89 S 17.09

Gef. C 38.62 H 4.36 Cl 18.69 S 17.03

*3,4-Dimethyl-3,4-epoxy[4.2.2]propella-7,9-dien* (**3**): Eine Lösung von 500 mg (1.33 mmol) des Dichlordisulfons **2** in 70 ml absol. THF wird bei -15°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 1.5 g (13.3 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man läßt unter allmählichem Erwärmen auf Raumtemp. 1 d rühren und gießt die dunkelbraune Reaktionsmischung in 200 ml Wasser. Fünfmaliges Ausschütteln mit *n*-Pentan liefert nach dem Waschen der *n*-Pentanphase mit Wasser, Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und vorsichtigem Abziehen des Lösungsmittels (Vigreux-Kolonnen) das fast reine Dewar-Benzol. Ausb. 60 mg (22%). Analytische Gaschromatographie: Varian Aerograph, Serie 1800, Carbowax 1000, 3%, 3 m, Säule 135°C, 29 ml/min He, Retentionszeit 14 min. **3** ist eine farblose Flüssigkeit.  $R_F$  0.70 (DC-Fertigplatten F 1500 LS 254 Kieselgel der Fa. Schleicher & Schüll; Fließmittel: Benzol/Aceton 9:1).

IR (Film): 2960 (-C=C-H); 2880-2890 (-CH); 1455, 1440 (-CH); 1370, 1340, 1190, 1120, 1060-1070, 960, 920  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.53 (s, 4H, olefin. H); 2.17 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-); 1.19 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>). -  $^{13}\text{C-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 145.74 (tert. C-7,8,9,10); 61.45 (quart. C-3,4); 55.13 (quart. C-1,6); 33.24 (sek. C-2,5); 21.19 ppm (prim. C-11,12). - MS: 174 ( $\text{M}^+$ , 1%); 159 ( $\text{M}^+$  - CH<sub>3</sub>, 5.5%); 131 ( $\text{M}^+$  - CH<sub>3</sub> und -CO, Basispeak 100%); 116 (41%); 91 (41%); 89 (18%); 77 (23%); 63 (23%); 39 (36%).

Das analysenreine Produkt wird durch präp. Gaschromatographie (Perkin Elmer F 21, Carbowax 3m) erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$  (174.3) Ber. C 82.71 H 8.10 Gef. C 82.43 H 8.23