

Kondensierte Ringsysteme, XII<sup>1)</sup>

## Über den Einfluß des Carbocyclus auf den Reaktionsverlauf der Ramberg-Bäcklund-Reaktion von Oxathiapropellanen

Klaus Weinges\*, Johannes Pill, Klaus Klessing und Gerhard Schilling

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

Eingegangen am 16. November 1976

---

Durch Abänderung unserer früheren Synthesevorschrift für die Dithiapropellane werden die Oxathiapropellane 1–5 in präparativem Maßstab hergestellt. Die Konfigurationen der aus 2–5 erhaltenen Monochloroxathiapropellandioxide 11–16 werden aufgeklärt. Die Überführung von 11–16 in die entsprechenden Oxapropellene 17–19 ist von der Ringgröße des Carbocyclus abhängig. Das 3-Oxa[3.3.2]propell-9-en (17) entsteht nur in ca. 1proz. Ausb. und ist damit das Oxapropellen mit dem kleinsten Carbocyclus, das nach diesem Syntheseweg hergestellt werden kann.

Condensed Ring Systems, XII<sup>1)</sup>

On the Influence of the Carbocycle on the Reaction Course of the Ramberg-Bäcklund Reaction of Oxathiapropellanes

By modification of our previous specifications for the syntheses of dithiapropellanes, oxathiapropellanes 1–5 are synthesized on a preparative scale. The configurations of monochloroxathiapropellane dioxides 11–16 obtained from 2–5 are elucidated. The transformation of 11–16 into the analogous oxapropellenes 17–19 is dependent on the ring size of the carbocycles. 3-Oxa[3.3.2]propell-9-ene (17) is obtained in about 1% yield only, and thus represents the oxapropellene with the smallest carbocycle preparable by this synthetic route.

---

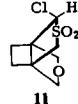
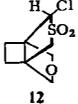
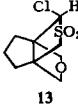
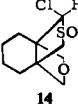
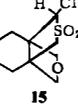
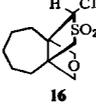
Die Oxathiapropellane 1–5 wurden als Nebenprodukte bei der Synthese der entsprechenden Dithiapropellane erhalten<sup>2,3)</sup>. Bei dieser Synthese nimmt ihre Ausbeute mit kleiner werdendem Carbocyclus stark ab. Während 5 zu ca. 10% isoliert werden kann, ist die Ausbeute von 1 kleiner als 1%. Aus diesem Grunde wurde der Syntheseweg (siehe experimenteller Teil) so abgeändert, daß nun auch 1–3 (Ausbeute 12, 38 und 46%) in ausreichender Menge hergestellt werden können, um die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Ringgröße des Carbocyclus bei ihrer Überführung in die entsprechenden Oxapropellene untersuchen zu können.

---

<sup>1)</sup> XI. Mittel.: K. Weinges, G.-U. Schwarz, M. Weber und G. Schilling, Chem. Ber. 110, 2961 (1977), vorstehend.

<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).

Oxathiapropellane	Oxathiapropellandioxide	Isomere Monochloroxathiapropellandioxide		Oxapropellene
 1	 6	—	—	—
 2	 7	 11	 12	—
 3	 8	 13	—	 17
 4	 9	 14	 15	 18
 5	 10	—	 16	 19

Am Beispiel des 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellans (4) konnten wir zeigen<sup>4)</sup>, daß 4 mit 1 mol *N*-Chlorsuccinimid und anschließender Oxidation mit 3 mol Monoperphthalsäure in über 95proz. Ausbeute in die beiden möglichen diastereomeren  $\alpha$ -Chlorsulfone 14 und 15 übergeführt werden kann. Aus beiden  $\alpha$ -Chlorsulfonen entsteht durch Kalium-*tert*-butylat in 23- bzw. 26proz. Ausbeute das 8-Oxa[4.3.2]propell-10-en (18). Als Konkurrenzprodukt wurde das 10-*tert*-Butoxy-8-oxa-11-thia[4.3.3]propellan-11,11-dioxid erhalten, das durch Substitution des Chlors durch eine *tert*-Butoxygruppe gebildet wird. Durch analoge Reaktionsschritte konnte jetzt auch aus dem 9-Oxa-12-thia[5.3.3]-propellan (5) mit gleicher Ausbeute (28%) das 9-Oxa[5.3.2]propell-11-en (19) hergestellt werden, wobei aber das entsprechende *tert*-Butoxy-Substitutionsprodukt nicht isoliert werden konnte. Auch konnte aus 5 im Gegensatz zu 4 nur ein  $\alpha$ -Chlorsulfon 16 kristallin erhalten werden.

Im Hinblick auf unsere Untersuchungen<sup>5,6)</sup> zur Synthese von 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzolen mit möglichst kleiner Brücke interessierte uns vor allem das chemische Verhalten der Oxathiapropellane 1–3 mit kleinerem Carbocyclus. Wie aus der Formeltabelle hervorgeht, ist 17 das kleinst mögliche Oxapropellen, das auf dem von uns ausgeführten Syntheseweg herstellbar ist. Es entsteht nur noch in ca. 1proz. Ausbeute aus dem  $\alpha$ -Chlorsulfon 13. Als Nebenprodukt erhält man wie bei der Synthese von 18 ein

<sup>4)</sup> K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1925 (1974).

<sup>5)</sup> K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974).

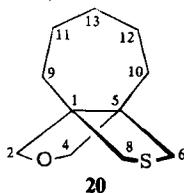
<sup>6)</sup> K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 109, 793 (1976).

Gemisch der beiden stereoisomeren 6-*tert*-Butoxy-3-oxa-7-thia[3.3.3]propellan-7,7-dioxide. Bei dem um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe kleineren 3-Oxa-7-thia[3.3.2]propellan (**2**) lassen sich zwar zwei diastereomere  $\alpha$ -Chlorsulfone **11** und **12** isolieren, aber keines bildet mehr den Cyclobutenring. Wird das 3-Oxa-7-thia[3.3.1]propellan (**1**) nach den zur Herstellung der  $\alpha$ -Chlorsulfone üblichen Bedingungen umgesetzt, so können aus dem Reaktionsgemisch keine Chlorsulfone säulenchromatographisch isoliert werden. Auch Variation der Reaktionsbedingungen führte zu keinem Ergebnis. Untersuchungen der bei diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsgemische mit einem an einen Gaschromatographen gekoppelten Massenspektrometer<sup>7)</sup> ergaben, daß nach der Oxidation Schwefeldioxid abgespalten wird. Diese Fragmentierung verläuft analog der, die man bei der Oxidation des 3,7-Dithia[3.3.1]propellans beobachtet<sup>8,9)</sup>. Da diese Produkte nur massenspektrometrisch nachgewiesen wurden und nicht zu dem entsprechenden Oxapropellen führen können, werden sie hier nicht weiter behandelt.

Aus den erhaltenen experimentellen Ergebnissen können wir folgendes ableiten: Mit abnehmender Ringgröße und steigender Ringspannung des Carbocyclus in den  $\alpha$ -Chlorsulfonen der Oxathiapropellane vermindert sich die konformative Beweglichkeit des Propellengerüstes, so daß die Fähigkeit zur Bildung des Cyclobutenringes beim Übergang vom 6- zum 5-gliedrigen Oxapropellen stark abnimmt. Die Herstellung des 3-Oxa[3.2.2]propell-8-ens ist nicht mehr möglich.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Oxathiapropellane 1 – 5

Trägt man bei den Oxathiapropellanen 1–5 die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen (Tab. 1) gegen die Ringgröße des anellierten Carbocyclus auf, so resultieren charakteristische Kurven (Abb.), die im übrigen bei allen Diheteropropellanen beobachtet werden<sup>9)</sup>. Im folgenden wird hier abweichend von der allgemein gebräuchlichen Nomenklatur wegen des besseren Vergleichs die in Formel **20** angegebene Numerierung der C-Atome des Propellengerüstes gewählt.



Mit steigender Ringgröße werden mit Ausnahme des 8-Oxa-11-thiapropellans (**4**) die Resonanzen aller C-Atome nach tieferem Feld verschoben. Dieser systematische Gang ist sicher zum Teil auf die Wechselwirkung der freien Elektronen der sich gegenüber stehenden Heteroatome zurückzuführen, die zu einer Winkelaufweitung an den Brückenbindungen führt. Außerdem dürfte auch die Spannung und/oder die konformative

<sup>7)</sup> Varian 2700 Gaschromatograph gekoppelt mit Varian CH-7 Massenspektrometer. Wir danken Herrn Dr. R. Geist, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die Ausführung der Untersuchungen.

<sup>8)</sup> E. Buchta und A. Kröninger, *Chimia* **22**, 430 (1968).

<sup>9)</sup> K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb und G. Schilling, *Chem. Ber.* **110**, 2978 (1977), nachstehend.

Beweglichkeit des Carbocyclus von Bedeutung sein. Dafür spricht die ausgeprägte Tieffeldverschiebung für die C-Atome 1/5 und 9/10.

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) der Oxathiapropellane 1–5 in  $\text{CDCl}_3$  bei 22.63 MHz, interner Standard TMS

C-Atome	1	2	3	4	5
1/5	46.14	63.00	68.88	54.87	69.54
2/4	71.58	77.94	79.02	76.43	80.42
6/8	33.09	41.07	43.66	39.67	44.74
9	15.09	25.98	37.84	29.11	37.30
10		25.98	37.84	29.11	37.30
11			25.76	21.78	24.36
12				21.78	24.36
13					31.80

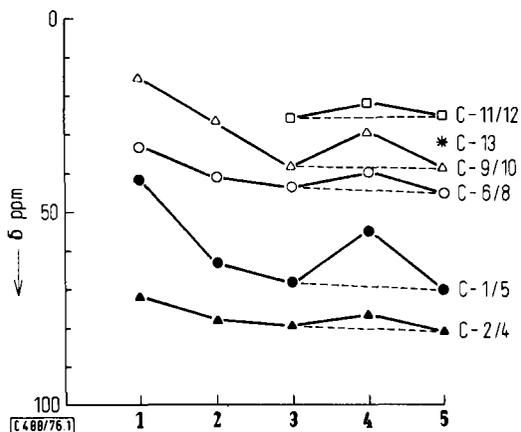


Abb.: Abhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Oxathiapropellane 1–5 von der Ringgröße ihrer Carbocyclen

### Konfigurationsaufklärung der $\alpha$ -Monochlorsulfone 11–16

Theoretisch sind von den Oxathiapropellanen 1–5 je zwei stereoisomere  $\alpha$ -Monochlorsulfone möglich, in denen das Chloratom entweder in *Z*- oder in *E*-Stellung zum Carbocyclus steht. Die Konfigurationen der Stereoisomeren lassen sich leicht aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ableiten, wenn man den Einfluß des Chloratoms auf  $\gamma$ -ständige C-Atome berücksichtigt. Steht das Chloratom an C-6 in *Z*-Stellung zum Carbocyclus, so erleidet C-10 (Bezifferung siehe Formel 20) gegenüber dem des nicht chlorierten Sulfons eine Hochfeldverschiebung um 5–8 ppm, während der Einfluß des Chloratoms in *E*-Stellung nur sehr gering (0–3 ppm) ist.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebungen  $\delta$  (ppm) für die Sulfone 7 – 10 und die  $\alpha$ -Chlorsulfone 11 – 16 in  $\text{CDCl}_3$  bei 22.63 MHz, interner Standard TMS

C-	7	$\Delta\delta$	11	$\Delta\delta$	12	8	$\Delta\delta$	13	9	$\Delta\delta$	14	$\Delta\delta$	15	10	$\Delta\delta$	16
1	49.59	2.48	47.11	1.18	48.41	57.78	1.94	55.84	48.40	2.91	45.49	2.05	46.35	52.28	1.61	50.67
2	78.91	0.22	79.13	0.11	78.80	79.77	0.22	79.99	76.32	2.81	79.13	0.00	76.32	79.88	0.43	79.45
4	78.91	0.10	78.81	3.02	75.89	79.77	1.72	78.05	76.32	4.53	71.79	1.40	74.92	79.88	3.77	76.11
5	49.59	3.34	52.93	2.59	52.18	57.78	3.88	61.66	48.40	2.70	51.10	3.88	52.28	52.28	2.48	54.76
6	58.86	15.85	74.71	16.17	75.03	59.19	15.84	75.03	59.72	18.54	78.26	15.20	74.92	60.37	14.12	74.49
8	58.86	2.70	56.16	4.10	54.76	59.19	3.57	55.62	59.72	5.71	54.01	1.08	60.80	60.37	5.18	55.19
9	27.81	0.75	27.06	1.40	29.21	37.41	0.97	36.44	29.00	2.69	31.69	0.43	28.57	37.84	0.43	38.27
10	27.81	5.80	22.01	0.11	27.70	37.41	5.93	31.48	29.00	7.22	21.78	1.30	27.70	37.84	2.05	35.79
11						24.58	0.97	23.61	20.81	0.22	20.59	0.32	21.13	24.36	0.10	24.26
12									20.81	0.54	20.27	0.54	20.27	24.36	0.64	23.72
13														30.83	0.11	30.72
$R_F^*)$	0.34		0.27		0.33	0.32		0.31	0.28		0.32		0.35	0.38		0.39

\*) Fertigplatten Kieselgel G der Fa. Merck; Laufmittel: Benzol/Aceton (9 : 1); Entwicklung: Iodkammer; Lauflänge: 1  $\times$  15 cm.

In der Tab. 2 sind die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Sulfone 7–10 und der  $\alpha$ -Monochlorsulfone 11–16 angegeben. Die berechneten  $\Delta\delta$ -Werte beziehen sich jeweils auf die entsprechenden Sulfone. Aus der Größe der  $\Delta\delta$ -Werte von C-10 (Tab. 2) läßt sich direkt die Konfiguration ablesen. Ist der  $\Delta\delta$ -Wert  $> 5$  ppm (11, 13 und 14), so steht das Chloratom in *Z*-Stellung, ist er  $< 3$  ppm (12, 15 und 16), so liegt *E*-Konfiguration vor. Die auf diese Weise ermittelten Konfigurationen der 6-Chlor-3-oxa-7-thiapropellandioxide (11–16) sind in der Formeltabelle (S. 2970) angegeben, wobei von den erhaltenen Racematen nur ein Enantiomeres gezeichnet wurde.

Es ist auffallend, daß die Oxathiapropellane 2 und 4 mit geradzahligem Carbocyclus beide Stereoisomere 11/12 bzw. 14/15 bilden, während 3 und 5 mit ungeradzahligem Carbocyclus nur je eins bilden. Aus 3 entsteht das Stereoisomere 13 mit *Z*- und aus 5 dasjenige mit *E*-Konfiguration 16, deren Bildung sicher nicht rein zufällig ist, sondern auf sterische Hinderung einer Molekülseite infolge der bevorzugten Konformation der entsprechenden Ausgangsverbindungen zurückgeführt werden kann.

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

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker HFX-90 Gerät. — Molmassen: Massenspektrometer CEC 21-110 der Fa. Dupont. — Säulenchromatographie: 5:1-Gemisch des Kieselgels (neutral, 200 mesh) der Fa. Merck mit Celite 535 Johns-Manville der Fa. Roth. — Dünnschichtchromatographie: DC-Fertigplatten Kieselgel G der Fa. Merck. Lauflänge 15 cm. Laufmittel Benzol/Aceton (9:1). Entwicklung in einer Iodkammer.

### Oxathiapropellane 1–3 (Tab. 3)

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.25 mol 1,1,2,2-Tetrakis(hydroxymethyl)cycloalkan<sup>2,3)</sup> in 600 ml wasserfreiem Pyridin gibt man bei  $-15^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.25 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid zu und rührt 18 h, wobei sich die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach nochmaligem Abkühlen auf  $-15^\circ\text{C}$  wird in Abständen von 1 h viermal je 0.25 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben. Man läßt die Temp. erneut ansteigen und rührt bei Raumtemp. 24 h. Das Reaktionsgemisch wird unter intensivem Rühren so langsam auf 1200 ml konz. Salzsäure und 1200 g Eis getropft, daß die Temp.  $+5^\circ\text{C}$  nicht übersteigt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagiert. Die an der Luft getrocknete Mischung wird in 300 ml Dimethylsulfoxid gelöst, zu einer Suspension von 2.5 mol Natriumsulfid in 1000 ml Dimethylsulfoxid getropft und 12 h bei  $90-95^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Eingießen

Tab. 3. Physikalische Daten der Oxathiapropellane 1–3

	Oxathiapropellan	$R_F$ -Wert <sup>*)</sup>	Schmp. °C Sdp. °C/Torr	Ausb. in %	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
						C	H	S
1	3-Oxa-7-thia-[3.3.1]propellan	0.63	105/15	12	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OS}$ (142.2)	Ber. 59.11 Gef. 58.86	7.09 7.07	22.55 22.57
2	3-Oxa-7-thia-[3.3.2]propellan	0.61	144–145	38	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}$ (156.2)	Ber. 61.50 Gef. 61.12	7.74 7.40	20.52 20.94
3	3-Oxa-7-thia-[3.3.3]propellan	0.64	180–181	46	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$ (170.3)	Ber. 63.49 Gef. 63.18	8.29 8.11	18.83 18.73

<sup>\*)</sup> Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1).

in 2000 ml Wasser wird dreimal mit je 1000 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei 35°C Badtemp. abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Aceton (95:5) als Elutionsmittel aufgetrennt. Man erhält zwei Hauptfraktionen, die das Dithia- und Oxathiapropellan enthalten. Die Oxathiapropellane werden zur Analyse durch Destillation bzw. Sublimation über Lithiumaluminiumhydrid gereinigt.

Das 8-Oxa-11-thia[4.3.3]propellan (4) und 9-Oxa-12-thia[5.3.3]propellan (5) wurden als Nebenprodukte bei der Synthese der entsprechenden Dithiapropellane in ausreichenden Mengen isoliert<sup>3)</sup>.

#### Oxathiapropellandioxide 6–10 (Tab. 4)

*Allgemeine Vorschrift:* Lösungen von 4,5 mmol Oxathiapropellan 1–5 in 100 ml Eisessig werden mit 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Das Gemisch wird bei einer Badtemp. von 72°C 18 h gerührt (Ausnahme: 1 bei 80°C  $\frac{1}{2}$  h). Die Reaktionslösung wird in 500 ml Wasser gegossen und viermal mit je 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden so lange mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Danach wird die Chloroformlösung noch zweimal mit je 250 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei einer Badtemp. von 40°C abdestilliert und der farblose Rückstand im Ölpumpenvakuum unter Anwesenheit von Lithiumaluminiumhydrid sublimiert (Ausnahme: 6 wird aus Aceton umkristallisiert).

Tab. 4. Physikalische Daten der Oxathiapropellandioxide 6–10

Sulfon	$R_F$ -Wert <sup>*)</sup>	Zers.-P. in °C	Ausb. in %	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
6 3-Oxa-7-thia-[3.3.1]propellan-7,7-dioxid	0.30	160	72	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> S (174.2)	Ber. 48.26	5.79	18.40
					Gef. 48.39	5.88	18.20
7 3-Oxa-7-thia-[3.3.2]propellan-7,7-dioxid	0.34	198	83	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S (188.2)	Ber. 51.05	6.43	17.03
					Gef. 50.99	6.47	16.96
8 3-Oxa-7-thia-[3.3.3]propellan-7,7-dioxid	0.32	205–210	85	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> S (202.3)	Ber. 53.44	6.98	15.85
					Gef. 53.52	6.94	15.71
9 8-Oxa-11-thia-[4.3.3]propellan-11,11-dioxid	0.28	180–186	93	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S (216.3)	Ber. 55.53	7.46	14.82
					Gef. 55.39	7.67	14.45
10 9-Oxa-12-thia-[5.3.3]propellan-12,12-dioxid	0.38	108–114	95	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S (230.3)	Ber. 57.36	7.88	13.92
					Gef. 56.91	7.84	13.67

<sup>\*)</sup> Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1).

#### $\alpha$ -Chlorsulfone 11–16 (Tab. 5)

*Allgemeine Vorschrift:* Lösungen von 30 mmol Oxathiapropellan 2–5 in 150 ml wasserfreiem Tetrachlormethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C unter Rühren mit der äquimolaren Menge N-Chlorsuccinimid versetzt. Nach 4 h Rühren ist die Reaktion beendet, Succinimid schwimmt auf der Lösung und wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Das Filtrat wird bei 35°C Badtemp. i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende gelbe Öl in 200 ml absol.

Ether aufgenommen. Die Lösung wird zu einem dreifachen Überschuß von Monoperphthalsäure in Ether<sup>10)</sup> bei  $-15^{\circ}\text{C}$  getropft. Man läßt nach 3 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt 3 d. Die ausgefallene Phthalsäure wird abgesaugt und mit Ether gut gewaschen. Die vereinigten ether. Phasen werden nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat-, leicht schwefelsaurer Kaliumiodid- und Natriumsulfatlösung behandelt und sodann mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das verbleibende farblose bis leicht gelbe Öl wird in wenig Aceton warm gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert meist ein isomeres  $\alpha$ -Chlorsulfon aus, das durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton vollständig rein erhalten werden kann. Die weitere Trennung der Isomerenmischung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Aceton (95:5) als Elutionsmittel. Entsprechend ihren  $R_F$ -Werten erhält man mit einem Fraktionssammler die reinen  $\alpha$ -Chlorsulfone, die zur vollständigen Reinigung aus Aceton umkristallisiert werden.

Tab. 5. Physikalische Daten der  $\alpha$ -Chlorsulfone 11–16

Chlorsulfon	$R_F$ -Wert*)	Schmp. in $^{\circ}\text{C}$	Ausb. in %	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	Cl	S
11 (Z)-6-Chlor-3-oxa-7-thia-[3.3.2]propellan-7,7-dioxid	0.33	154–155	30	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{S}$ (222.7)	Ber. 43.14 Gef. 43.40	4.98 5.12	15.92 16.00	14.40 14.70
12 (E)-6-Chlor-3-oxa-7-thia-[3.3.2]propellan-7,7-dioxid	0.27	152–153	36	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{S}$ (222.7)	Ber. 43.14 Gef. 43.21	4.98 5.06	15.92 16.06	14.40 14.59
13 (Z)-6-Chlor-3-oxa-7-thia-[3.3.3]propellan-7,7-dioxid	0.31	163–165	82	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{S}$ (236.7)	Ber. 45.90 Gef. 45.60	5.53 5.68	14.96 14.97	13.53 13.51
14 (Z)-10-Chlor-8-oxa-11-thia-[4.3.3]propellan-11,11-dioxid	0.32	145–150	25	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$ (250.7)	Ber. 47.90 Gef. 47.85	6.03 6.08	14.14 14.30	12.79 12.82
15 (E)-10-Chlor-8-oxa-11-thia-[4.3.3]propellan-11,11-dioxid	0.35	130–131	45	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{S}$ (250.7)	Ber. 47.90 Gef. 47.80	6.03 6.11	14.14 14.19	12.79 12.89
16 (E)-11-Chlor-9-oxa-12-thia-[5.3.3]propellan-12,12-dioxid	0.39	121–122	45	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ (264.8)	Ber. 49.90 Gef. 50.08	6.47 6.50	13.39 13.17	12.11 12.19

\*) Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1).

Als Nebenprodukte bei der säulenchromatographischen Auftrennung der  $\alpha$ -Chlorsulfone 11/12 sowie 13 konnten die folgenden  $\alpha,\alpha$ -Dichlorsulfone in ca. 1proz. Ausb. erhalten werden:

6,6-Dichlor-3-oxa-7-thia[3.3.2]propellan-7,7-dioxid: Schmp. 203–209  $^{\circ}\text{C}$  (Zers.; Aceton).  $R_F$ -Wert 0.36 (Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1)).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}$  (257.1) Ber. C 37.47 H 3.92 Cl 27.58 S 12.47  
Gef. C 37.65 H 4.05 Cl 27.46 S 12.29

<sup>10)</sup> E. Royals, J. Am. Chem. Soc. 77, 3405 (1955).

6,6-Dichlor-3-oxa-7-thia[3.3.3]propellan-7,7-dioxid: Schmp. 230°C (Zers.; Aceton).  $R_F$ -Wert 0.39 (Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1)).

$C_9H_{12}Cl_2O_3S$  (271.2) Ber. C 39.87 H 4.46 Cl 26.15 S 11.82  
Gef. C 39.84 H 4.43 Cl 26.12 S 12.06

#### Oxapropellene 17 – 19 (Tab. 6)

**Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung von 6 mmol der  $\alpha$ -Chlorsulfone 13 – 16 in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit einem fünffachen Überschuß an Kalium-*tert*-butylat versetzt. Man läßt die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmen, gibt nach 24 h Rühren erneut 0.6 mmol Kalium-*tert*-butylat zu und kocht 3 d unter Rückfluß. Die erkaltete Lösung gießt man auf 300 ml Wasser und schüttelt viermal mit je 100 ml *n*-Pentan aus. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei einer Badtemp. von 30°C abdestilliert. Den gelben, öligen Rückstand nimmt man in wenig *n*-Pentan auf und läßt bei –25°C stehen, wobei die *tert*-Butoxy-Substitutionsprodukte auskristallisieren. Nach 5 d ist die Kristallisation beendet. Die überstehende Lösung wird dekantiert und die Kristalle mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten *n*-Pentanlösungen werden i. Vak. bei 30°C Badtemp. eingedampft und der Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt.

Tab. 6. Physikalische Daten der Oxapropellene 17 – 19

Oxapropellen	$R_F$ -Wert *)	Schmp. in °C	Ausb. in %	Summenformel Molmasse	Analyse C H
17 3-Oxa[3.3.2]-propell-9-en	0.53	20	1	$C_9H_{12}O$ Ber. 136.0887 Gef. 136.0880	– –
18 8-Oxa[4.3.2]-propell-10-en	0.53	32 – 33	26	$C_{10}H_{14}O$ Ber. 150.1045 Gef. 150.1035	Ber. 79.96 9.39 Gef. 79.68 9.70
19 9-Oxa[5.3.2]-propell-11-en	0.54	45	28	$C_{11}H_{16}O$ Ber. 164.1201 Gef. 164.1199	Ber. 80.43 9.82 Gef. 80.48 9.96

\*) Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1).

Aus der *n*-Pentanlösung werden die folgenden kristallinen *tert*-Butoxy-Substitutionsprodukte erhalten:

6-*tert*-Butoxy-3-oxa-7-thia[3.3.3]propellan-7,7-dioxid (Isomerengemisch): Ausb. 4%. Schmp. 82 – 83°C (Aceton).  $R_F$ -Wert 0.42 (Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1)).

$C_{13}H_{22}O_4S$  (274.4) Ber. C 56.91 H 8.08 S 11.68 Gef. C 57.20 H 7.80 S 11.72

10-*tert*-Butoxy-8-oxa-11-thia[4.3.3]propellan-11,11-dioxid (Isomerengemisch): Ausb. 14%. Schmp. 118 – 119°C (Aceton/Ether).  $R_F$ -Wert 0.39 (Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1)).

$C_{14}H_{24}O_4S$  (288.4) Ber. C 58.31 H 8.39 S 11.12 Gef. C 58.08 H 8.44 S 10.96