

Kondensierte Ringsysteme, XIII¹⁾**Konstitutions- und Konfigurationsaufklärung der isomeren Dichlordithiapropellantetroxide mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie**

Klaus Weinges*, Herbert Baake, Henry Distler, Klaus Klessing, Roger Kolb und Gerhard Schilling

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

Eingegangen am 16. November 1976

Aus den Dithiapropellanen **1** mit $n > 1$ lassen sich die isomeren Dichlordithiapropellantetroxide **2** ($n = 2-5$) herstellen, während sich **1** mit $n = 1$ unter den gleichen Reaktionsbedingungen zersetzt. Schon bei der gelinden Oxidation des 3,7-Dithia[3.3.1]propellans (**1**, $n = 1$) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig bei Raumtemperatur bildet sich unter Abspaltung von Schwefeldioxid und Isomerisierung das 3,5-Dimethylen-tetrahydrothiopyran-1,1-dioxid (**5**). Die Konstitutionen und Konfigurationen der isomeren Dichlordisulfone **2** ($n = 2-5$) werden mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. – Die Dichlordisulfone **2** lassen sich durch doppelte *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion nur dann in die 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzole (**3**) überführen, wenn der gesättigte Carbocycclus mindestens vier Methylengruppen enthält.

Condensed Ring Systems, XIII¹⁾**Elucidation of Constitutions and Configurations of Isomeric Dichlorodithiapropellane Tetroxides with the Aid of ¹³C NMR Spectroscopy**

Dithiapropellanes **1** with $n > 1$ can be converted to the isomeric dichlorodithiapropellane tetroxides **2** ($n = 2-5$), while **1** with $n = 1$ decomposes under identical reaction conditions. Even mild oxidation of 3,7-dithia[3.3.1]propellane (**1**, $n = 1$) with hydrogen peroxide in glacial acetic acid at room temperature results in elimination of sulfur dioxide and isomerisation to 3,5-dimethylene-tetrahydrothiopyran-1,1-dioxide (**5**). The constitutions and configurations of the isomeric dichlorodisulfones **2** ($n = 2-5$) are elucidated with the aid of ¹³C NMR spectroscopy. – The dichlorodisulfones **2** can be converted to 1,4-polymethylene-Dewar benzenes **3** by a double *Ramberg-Bäcklund* reaction only if the saturated carbocycle contains at least four methylene groups.

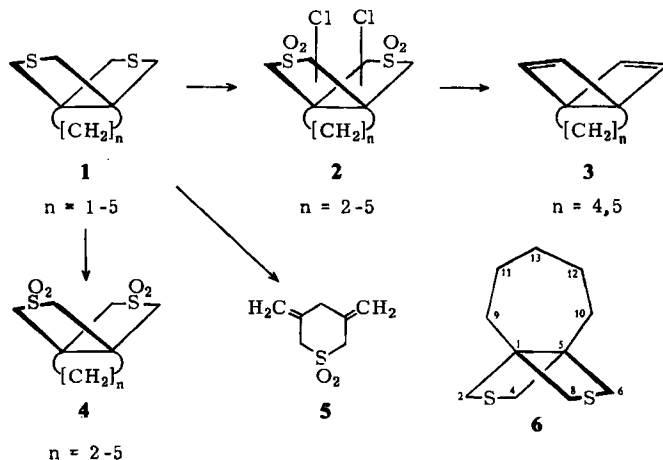
Aus den isomeren Dichlordithiapropellantetroxiden **2** mit $n = 4, 5$ haben wir mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran bei -15°C das 1,4-Tetramethylen- und 1,4-Pentamethylen-Dewar-Benzol (**3**, $n = 4, 5$) präparativ herstellen können^{2,3)}. Wie wir jetzt

¹⁾ XII. Mitteil.: K. Weinges, J. Pill, K. Klessing und G. Schilling, Chem. Ber. 110, 2969 (1977), vorstehend.

²⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974).

³⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. 109, 793 (1976).

festgestellt haben, zersetzen sich die isomeren Dichlordithiäpropellantetroxide **2** mit $n = 2, 3$ unter gleichen Reaktionsbedingungen zu einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen. Die entsprechenden Dewar-Benzol-Derivate **3** mit $n = 2, 3$ konnten nicht isoliert werden. Dies ist nicht verwunderlich, da auch die Synthesen⁴⁾ der gesättigten [n.2.2]Propellane mit $n < 4$ große Schwierigkeiten bereitet haben, obwohl ihre Ringspannung geringer ist als die der [n.2.2]Propelladiene **3**, $n < 4$.



¹³C-NMR-Spektren der Dithiäpropellane **1** ($n = 1-5$)

Die ¹H-NMR-Spektren der Dithiäpropellane **1** ($n = 1-5$) wurden früher eingehend diskutiert⁵⁾. Aufgrund ihrer symmetrischen Struktur sind die ¹³C-NMR-Spektren leicht zu interpretieren. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 1) der Dithiäpropellane **1** ($n = 1-5$) treten nur drei Signaltypen auf: ein Signal für die quartären C-Atome 1/5, ein Signal für die C-Atome 2/4/6/8, die wegen der Nachbarschaft zu den Schwefelatomen bei tieferem Feld absorbieren und die Signale für die C-Atome 9 bis 13 der carbocyclischen Ringe. Die Bezeichnung der C-Atome ist die gleiche, wie wir sie für die Oxathiäpropellane¹⁾ verwendet haben (s. Formel **6**).

Tab. 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Dithiäpropellane **1** ($n = 1-5$) bei 22.63 MHz in [D₆]DMSO, interner Standard TMS

| C- | 1 | n = 1 | n = 2 | n = 3 | n = 4 | n = 5 |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1/5 | | 47.54 | 65.87 | 69.96 | 56.92 | 60.91 |
| 2/4/6/8 | | 34.17 | 41.50 | 44.09 | 38.81 | 43.44 |
| 9 | | 11.75 | 25.98 | 38.27 | 28.78 | 36.01 |
| 10 | | | 25.98 | 38.27 | 28.78 | 36.01 |
| 11 | | | | 23.72 | 21.13 | 22.32 |
| 12 | | | | | 21.13 | 22.32 |
| 13 | | | | | | 28.78 |

⁴⁾ D. Ginsburg, Propellanes, S. 30ff., Verlag Chemie, Weinheim 1975.

⁵⁾ K. Weinges, K. Klössing und R. Kolb, Chem. Ber. **106**, 2298 (1973).

Die Abhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von der Größe des Carbocyclus der Dithiäpropellane **1** ($n = 1-5$) zeigt das gleiche charakteristische Bild, wie wir es auch bei den Oxathiäpropellanen erhalten haben¹⁾. Wie dort macht sich der Einfluß des Carbocyclus vor allem in den chemischen Verschiebungen der C-Atome 1/5 und 9/10 bemerkbar. Man kann daher analoge Schlußfolgerungen über die Winkelaufweitung an den Brückenkopfatom C-1/5 und konformative Beweglichkeit bzw. Ringspannung des Carbocyclus anstellen.

Konfiguration der isomeren Dichlordisulfone **2** ($n = 2-5$)

Ebenso wie für die stereoisomeren 2,6- und 2,8-Dichlordisulfone des *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiäbicyclo[3.3.0]octans beschrieben⁶⁾, können die 2,6- und 2,8-Dichlordithiäpropellantetroxide **2** ($n = 2-5$) theoretisch in je drei Konfigurationen (*E,E*, *E,Z* und *Z,Z*) vorliegen. Die Bezeichnung *E* und *Z* bezieht sich bei den Isomeren von **2** auf die Stellung der Chloratome zum Carbocyclus. Wir verzichten hier auf die Wiedergabe der einzelnen Konfigurationsbilder, da sie analog den in Lit.⁶⁾ angegebenen sind.

Während wir aus den Dithiäpropellanen **1** mit $n = 2-4$ je vier isomere Dichlordisulfone isolieren können, erhält man aus **1** mit $n = 5$ nur zwei (Tab. 2). Im folgenden sind sie in der Reihenfolge abnehmender R_F -Werte mit **A**, **B**, **C** und **D** bezeichnet. Die unterschiedlichen Ausbeuten an den Isomeren **A-D** (Tab. 2) lassen Rückschlüsse auf die sterischen Einflüsse bei der Bildung der Dichlordisulfone **2** zu. Die erhöhte Ringspannung des Cyclobutanderivats **1** ($n = 2$) hat unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen der Chlorierung und Oxidation teilweise Zersetzung und Nebenreaktionen zur Folge, wie sich an der niedrigen Gesamtausbeute (25%) an Dichlordisulfonen **2** ($n = 2$) zeigt. Aus dem noch stärker gespannten Cyclopropanderivat **1** ($n = 1$) lassen sich auf diesem Wege die entsprechenden Chlorsulfone **2** ($n = 1$) nicht mehr herstellen.

Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Konstanten der isomeren 2,6- und 2,8-Dichlordithiäpropellantetroxide **2** ($n = 2-5$)

| Dichlor-disulfon | Isomeres | R_F -Wert ^{a)} | Ausb. in % | Zers.-P. in °C |
|--------------------|----------|---------------------------|------------|----------------|
| 2 , $n = 2$ | A | 0.44 | 0.1 | 262–263 |
| | B | 0.37 | 4.8 | 229–231 |
| | C | 0.34 | 2.6 | 199–200 |
| | D | 0.22 | 17.1 | 214–215 |
| 2 , $n = 3$ | A | 0.50 | 2.2 | 286–288 |
| | B | 0.42 | 12.2 | 322–324 |
| | C | 0.38 | 10.3 | 235–237 |
| | D | 0.19 | 55.0 | 290–292 |
| 2 , $n = 4$ | A | 0.46 | 40.0 | 311 |
| | B | 0.46 | 2.2 | 210–219 |
| | C | 0.37 | 4.0 | 274–275 |
| | D | 0.23 | 2.4 | 273 |
| 2 , $n = 5$ | A | 0.55 | 44.6 | 287 |
| | B | 0.41 | 25.0 | 274–275 |

^{a)} DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F-254 der Fa. Merck, Lauflänge: 15 cm, Laufmittel: Benzol/Aceton (9:1), Entwicklung: Iodkammer.

⁶⁾ K. Weinges, G.-U. Schwarz, M. Weber und G. Schilling, Chem. Ber. **110**, 2961 (1977).

Tab. 3. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Dithiopropellantetroxide **4** ($n = 2-5$) und der isomeren 2,6- und 2,8-Dichlordithiopropellantetroxide **2** ($n = 2-5$) (δ -Werte in ppm, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, interner Standard TMS)

| C- | 4 , $n = 2$ | | | | | 4 , $n = 3$ | | | | |
|----|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D | | |
| 1 | 44.62 | 48.40 | 44.52 | 44.59 | 48.83 | 50.56 | 54.22 | 58.43 | 52.07 | 55.70 |
| 2 | 59.51 | 74.49 | 74.60 | 74.81 | 72.77 | 57.89 | 74.38 | 74.06 | 73.41 | 71.26 |
| 4 | 59.51 | 54.12 | 54.01 | 55.41 | 56.49 | 57.89 | 53.58 | 53.79 | 51.21 | 54.01 |
| 5 | 44.62 | 48.40 | 45.92 | 44.59 | 40.75 | 50.56 | 54.22 | 50.02 | 52.39 | 48.40 |
| 6 | 59.51 | 74.49 | 73.63 | 74.81 | 54.22 | 57.89 | 74.38 | 53.79 | 71.69 | 52.61 |
| 8 | 59.51 | 54.12 | 52.71 | 55.41 | 72.33 | 57.89 | 53.58 | 74.06 | 50.88 | 71.79 |
| 9 | 27.92 | 27.81 | 28.14 | 21.13 | 23.50 | 39.13 | 36.22 | 34.06 | 37.30 | 33.74 |
| 10 | 27.92 | 27.81 | 22.75 | 21.13 | 28.14 | 39.13 | 36.22 | 38.38 | 35.25 | 39.13 |
| 11 | | | | | | 22.42 | 24.04 | 24.26 | 21.99 | 22.21 |

| C- | 4 , $n = 4$ | | | | 4 , $n = 5$ | | | |
|----|--------------------|-------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------|
| | A | B | C | D | A | B | B | |
| 1 | 47.00 | 47.65 | 47.22 | 43.12 | 51.10 | 48.62 | 51.96 | 52.90 |
| 2 | 59.07 | 73.20 | 78.26 | 73.30 | 71.90 | 59.61 | 73.95 | 70.19 |
| 4 | 59.07 | 57.24 | 52.82 | 53.36 | 59.18 | 59.61 | 58.00 | 56.40 |
| 5 | 47.00 | 47.65 | 47.22 | 45.82 | 42.47 | 48.62 | 51.96 | 46.89 |
| 6 | 59.07 | 73.20 | 78.26 | 75.68 | 53.58 | 59.61 | 73.95 | 51.88 |
| 8 | 59.07 | 57.24 | 52.82 | 51.64 | 76.75 | 59.61 | 58.00 | 73.67 |
| 9 | 29.21 | 28.35 | 25.22 | 28.46 | 23.18 | 37.51 | 33.00 | 30.72 |
| 10 | 29.21 | 28.35 | 25.22 | 25.33 | 30.62 | 37.51 | 33.00 | 39.27 |
| 11 | 19.08 | 18.33 | 18.43 | 16.39 | 17.25 | 23.28 | 19.30 | 22.66 |
| 12 | 19.08 | 18.33 | 18.43 | 15.42 | 18.54 | 23.28 | 19.30 | 23.26 |
| 13 | | | | | | 29.53 | 24.90 | 29.96 |

Aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die wir an den isomeren Dichlordisulfonen des *cis*-1,5-Dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3.3.0]octans⁶⁾ und an den hier beschriebenen Dichlordisulfonen **2** der Dithiopropellane **1** ausgeführt haben, kann man zur Konstitutions- und Konfigurationsbestimmung der sechs theoretisch möglichen Isomeren folgende Aussagen machen:

1. Es liegt ein (*E,E*)-2,6-Isomeres vor, wenn die $\Delta\delta$ -Werte der C-Atome 1/5, 2/6, 4/8 und 9/10 = 0.00 ppm und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen des Sulfons **4** < 1 ppm sind.

2. Es liegt ein (*Z,Z*)-2,6-Isomeres vor, wenn die $\Delta\delta$ -Werte der C-Atome 1/5, 2/6, 4/8 und 9/10 = 0.00 ppm und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen des Sulfons **4** > 2 ppm sind.

3. Es liegt ein (*E,Z*)-2,6-Isomeres vor, wenn die $\Delta\delta$ -Werte der C-Atome 1/5, 2/6, 4/8 und 9/10 \neq 0.00 ppm und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen des Sulfons **4** < 2 ppm für C-9/9 und > 2 ppm für C-10/10 sind.

4. Die Bildung eines (*E,E*)-2,8-Isomeren kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden⁶⁾.

5. Es liegt ein (*Z,Z*)-2,8-Isomeres vor, wenn der $\Delta\delta$ -Wert von C-1/5 > 6 ppm ist, die der C-Atome 2/8 und 4/6 = 0.00 ppm und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen des Sulfons 4 > 5 ppm für C-9/9 und < 2 ppm für C-10/10 sind.

6. Es liegt ein (*E,Z*)-2,8-Isomeres vor, wenn der $\Delta\delta$ -Wert von C-1/5 > 6 ppm ist, die der C-Atome 2/8 und 4/6 $\neq 0.00$ ppm und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen des Sulfons 4 > 5 ppm für C-9/9 und < 2 ppm für C-10/10 sind.

Diese Aussagen über die Konstitutionen und Konfigurationen der theoretisch möglichen sechs isomeren Dichlordisulfone **2** beruhen auf den γ -Wechselwirkungen, die die beiden Chloratome auf das Propellanringssystem ausüben. In Tab. 3 sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der erhaltenen isomeren 2,6- und 2,8-Dichlordithiapropellantetroxide **2** ($n = 2-5$) angegeben. Hieraus wurden die $\Delta\delta$ -Werte der gleichsubstituierten C-Atome und die der C-Atome 9 und 10 gegenüber denen der Sulfone **4** ($n = 2-5$) berechnet. In Tab. 4 sind diese Werte nach den oben angegebenen Regeln für die verschiedenen Konstitutionen und Konfigurationen zusammengestellt.

Tab. 4. $\Delta\delta$ -Werte der gleichsubstituierten C-Atome der isomeren 2,6- und 2,8-Dichlordithiapropellantetroxide **2** ($n = 2-5$) und die sich daraus ergebenden Konstitutionen und Konfigurationen

| | C-Atome | A | C | B | C-Atome | D | |
|--|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\Delta\delta$ -Werte von 2 , $n = 2$ | 1/5 | 0.00 | 0.00 | 1.40 | 1/5 | 8.08 | |
| | 2/6 | 0.00 | 0.00 | 0.97 | 2/8 | 0.44 | |
| | 4/8 | 0.00 | 0.00 | 1.30 | 4/6 | 2.27 | |
| | 9/10 | 0.00 | 0.00 | 5.39 | 9/10 | 4.64 | |
| | C-Atome | A | C | C-Atome | B | D | |
| $\Delta\delta$ -Werte von 2 , $n = 3$ | 1/5 | | 0.00 | 0.32 | 1/5 | 8.41 | 7.30 |
| | 2/6 | | 0.00 | 1.72 | 2/8 | 0.00 | 0.53 |
| | 4/8 | | 0.00 | 0.33 | 4/6 | 0.00 | 1.40 |
| | 9/10 | | 0.00 | 2.05 | 9/10 | 4.32 | 5.39 |
| | C-Atome | A | B | C | C-Atome | D | |
| $\Delta\delta$ -Werte von 2 , $n = 4$ | 1/5 | 0.00 | 0.00 | 2.70 | 1/5 | 8.63 | |
| | 2/6 | 0.00 | 0.00 | 2.38 | 2/8 | 4.85 | |
| | 4/8 | 0.00 | 0.00 | 1.72 | 4/6 | 5.60 | |
| | 9/10 | 0.00 | 0.00 | 3.13 | 9/10 | 7.44 | |
| | C-Atome | A | | C-Atome | B | | |
| $\Delta\delta$ -Werte von 2 , $n = 5$ | 1/5 | | 0.00 | 1/5 | 6.01 | | |
| | 2/6 | | 0.00 | 2/8 | 3.48 | | |
| | 4/8 | | 0.00 | 4/6 | 4.52 | | |
| | 9/10 | | 0.00 | 9/10 | 8.55 | | |
| $\Delta\delta$ -Werte gegen- über 4 (Tab. 3) | 9/9 | < 1 | > 2 | < 2 | 9/9 | > 5 | > 5 |
| | 10/10 | < 1 | > 2 | > 2 | 10/10 | < 2 | < 2 |
| Konfiguration | | <i>E,E</i> - | <i>Z,Z</i> - | <i>E,Z</i> - | | <i>Z,Z</i> - | <i>E,Z</i> - |
| Konstitution | | 2,6-Dichlor- | | | 2,8-Dichlor- | | |

Als Ergebnis (Tab. 4) erhalten wir für die Isomeren **A–D** der Dichlordisulfone **2** die folgenden Konstitutionen und Konfigurationen:

- Isomere von **2** mit $n = 2$: **A** = (*E,E*)-2,6-Dichlordisulfon
B = (*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
C = (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
D = (*E,Z*)-2,8-Dichlordisulfon
- Isomere von **2** mit $n = 3$: **A** = (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
B = (*Z,Z*)-2,8-Dichlordisulfon
C = (*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
D = (*E,Z*)-2,8-Dichlordisulfon
- Isomere von **2** mit $n = 4$: **A** = (*E,E*)-2,6-Dichlordisulfon
B = (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
C = (*E,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
D = (*E,Z*)-2,8-Dichlordisulfon
- Isomere von **2** mit $n = 5$: **A** = (*Z,Z*)-2,6-Dichlordisulfon
B = (*E,Z*)-2,8-Dichlordisulfon

Vergleicht man die als Hauptprodukte (Tab. 2) erhaltenen Isomeren, so stellt man fest, daß aus den Dithia[3.3.*n*]propellanen **1** ($n = 2, 3$) die 2,8-Dichlordisulfone mit racemoider *E,Z*-Konfiguration bevorzugt gebildet werden. Durch die 2,8-Substitution und *E,Z*-Konfiguration der beiden Chloratome scheinen sich die fast ebenen Konformationen der Heterocyclen und des Carbocyclus am wenigsten zu beeinflussen. Bei den Dithia[*n*.3.3]-propellanen **1** ($n = 4, 5$) mit erhöhter konformativer Beweglichkeit ist dagegen die Bildung der racemoiden 2,6-Dichlordisulfone mit *E,E*- bzw. *Z,Z*-Konfiguration bevorzugt.

Herstellung und Konstitutionsaufklärung des 3,5-Dimethylentetrahydrothiopyran-1,1-dioxids (**5**)

Unter den allgemeinen Reaktionsbedingungen der Chlorierung und Oxidation der Dithiapropellane **1** zu den isomeren Dichlordisulfonen **2** lassen sich aus dem 3,7-Dithia[3.3.1]propellan (**1**, $n = 1$) keine Dichlordisulfone **2** mit $n = 1$ herstellen. Die Reaktionslösung färbt sich hierbei tief dunkel, und ihr Chromatogramm zeigt eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, deren Auftrennung und Konstitutionsermittlung den Rahmen dieser Untersuchungen sprengen würden. Es zeigte sich, daß das 3,7-Dithia[3.3.1]propellan (**1**, $n = 1$) bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig schon bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Schwefeldioxid und Isomerisierung in das 3,5-Dimethylentetrahydrothiopyran-1,1-dioxid (**5**) übergeht. Demnach ist das Ringsystem von **1** mit $n = 1$ so gespannt, daß es schon unter gelinden Reaktionsbedingungen eine Fragmentierung erleidet.

5 entsteht in ca. 45proz. Ausbeute und ist eine gut kristallisierende, stabile Verbindung. Seine Konstitution wird analytisch und spektroskopisch bewiesen. Als funktionelle Gruppen erkennt man im IR-Spektrum die C=C-Valenzschwingungen bei 1649 cm^{-1} und die Streckschwingungen der Schwefeldioxidgruppen bei 1127, 1136, 1300 und 1318 cm^{-1} ⁷⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum treten vier Signale auf: $\delta = 5.01$ (d, 2H) und 5.06 ppm

⁷⁾ H. J. Hediger, Infrarotspektroskopie, S. 42, 43, 146, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971.

(d, 2H) für die nicht äquivalenten Vinylprotonen, $\delta = 3.94$ ppm (s, 4H) für die Methylenprotonen an C-2 und 6 und $\delta = 3.02$ ppm (s, 2H) für die isolierten Methylenprotonen an C-4. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die quartären C-Atome 3 und 5 ein Signal bei $\delta = 135.6$ ppm, für die Vinyl-C-Atome eins bei $\delta = 116.2$ ppm, für die C-Atome 2 und 6 eins bei $\delta = 58.5$ ppm und für C-4 eins bei $\delta = 41.2$ ppm. Damit stimmen alle spektroskopischen Eigenschaften mit der Konstitution **5** für das Oxidationsprodukt des 3,7-Dithia[3.3.1]propellans (**1**, $n = 1$) überein.

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

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HFX-90 Gerät. — Mol.-Massen: 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 60 F-254 der Fa. Merck, Lauflänge 15 cm, Laufmittel Benzol/Aceton (9:1), Entwicklung in der Iodkammer.

Isomere Dichlordisulfone **2** ($n = 2-5$)

Allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von 50 mmol Dithiapropellan^{5,8)} **1** ($n = 2-5$) in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 100 mmol *N*-Chlorsuccinimid (frisch aus Wasser umkristallisiert und über P_4O_{10} getrocknet) gegeben. Dann wird bei 0°C 4 h gerührt. Nach dieser Zeit hat sich das eingesetzte *N*-Chlorsuccinimid vollständig umgesetzt und schwimmt als Succinimid auf der Lösung. Man saugt unter Luftabschluß ab und wäscht mit absol. Tetrachlorkohlenstoff gut nach. Das Filtrat wird i. Vak. bei 30°C Badtemp. eingedampft und der ölige Rückstand in 200 ml absol. Ether gelöst. Diese Lösung wird bei -15°C langsam zu einer ether. Lösung von 300 mmol Monoperphthalsäure getropft. Man rührt 2 d, wobei sich die Mischung allmählich auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 100 mmol ether. Monoperphthalsäure wird noch 24 h gerührt. Nach Absaugen des farblosen Niederschlags wird das Filtrat nacheinander mit Wasser, wäbr. Lösungen von Natriumcarbonat, Kaliumiodid, Natriumsulfit und schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die so erhaltene ether. Lösung liefert, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, die isomeren Dichlordisulfone **2** ($n = 2-5$) als gelbes Öl. Man gewinnt weiteres Produkt, wenn man den von der ether. Lösung abgesaugten farblosen Niederschlag 1 h mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung behandelt, wobei die Phthalsäure in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand wird abgesaugt, mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und wenig kaltem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen werden die erhaltenen Isomerengemische vereinigt.

2,6- und 2,8-Dichlor-3,7-dithia[3.3.2]propellan-3,3,7,7-tetroxide (2, $n = 2$): Das nach obiger Vorschrift aus dem 3,7-Dithia[3.3.2]propellan⁹⁾ (**1**, $n = 2$) hergestellte Isomerengemisch wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Celite (5:1) mit Toluol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel aufgetrennt. Man erhält mit einem Fraktionssammler (ca. 20 ml pro Reagenzglas) die vier Fraktionen der reinen Isomeren **A–D**.

Isomere A–D: Kristalle aus Ethanol. Ausb., R_F -Wert und Zers.-P. s. Tab. 2. Konstitution und Konfiguration s. Tab. 4.

⁹⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971).

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| $C_8H_{10}Cl_2O_4S_2$ (305.2) | Ber. C 31.48 H 3.30 Cl 23.24 S 21.01 |
| Isomeres A | Gef. C 31.43 H 3.31 Cl 22.89 S 21.20 |
| Isomeres B | Gef. C 31.53 H 3.22 Cl 23.13 S 20.48 |
| Isomeres C | Gef. C 31.68 H 3.38 Cl 23.01 S 21.28 |
| Isomeres D | Gef. C 31.59 H 3.49 Cl 23.02 S 21.00 |

2,6- und 2,8-Dichlor-3,7-dithia[3.3.3]propellan-3,3,7,7-tetroxide (**2**, $n = 3$): Das nach obiger Vorschrift aus dem 3,7-Dithia[3.3.3]propellan⁹⁾ (**1**, $n = 3$) hergestellte Isomerengemisch wird in Ethanol/Aceton (1:1) heiß gelöst und filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisiert das als Hauptprodukt entstandene Isomere **D** zum größten Teil aus, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol rein erhalten wird. Die Mutterlaugen des Isomeren **D** werden eingedampft und an einer Kieselgel/Celite-Säule (5:1) mit Benzol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel getrennt. Mit einem Fraktionssammler (ca. 20 ml pro Reagenzglas) erhält man die vier Fraktionen der reinen Isomeren **A–D**.

Isomere **A–D**: Kristalle aus Ethanol. Ausb., R_F -Wert und Zers.-P. s. Tab. 2. Konstitution und Konfiguration s. Tab. 4.

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| $C_9H_{12}Cl_2O_4S_2$ (319.2) | Ber. C 33.86 H 3.79 Cl 22.22 S 20.09 |
| Isomeres A | Gef. C 34.05 H 4.06 Cl 22.15 S 20.19 |
| Isomeres B | Gef. C 33.86 H 3.87 Cl 22.34 S 20.23 |
| Isomeres C | Gef. C 33.75 H 3.90 Cl 22.34 S 19.93 |
| Isomeres D | Gef. C 34.04 H 3.80 Cl 22.29 S 20.28 |

7,10- und 7,12-Dichlor-8,11-dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxide (**2**, $n = 4$): Herstellung und Isolierung s. Lit.²⁾. Konstitution und Konfiguration der Isomeren **A–D** s. Tab. 4.

8,11- und 8,13-Dichlor-9,12-dithia[5.3.3]propellan-9,9,12,12-tetroxide (**2**, $n = 5$): Das nach der obigen Vorschrift aus dem 9,12-Dithia[5.3.3]propellan⁹⁾ (**1**, $n = 5$) hergestellte Isomerengemisch wird in Aceton heiß gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das Isomere **A** zum größten Teil aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren rein ist. Die Mutterlaugen werden eingedampft und an einer Kieselgel/Celite-Säule (5:1) mit Benzol/Aceton (9:1) als Elutionsmittel getrennt. Mit einem Fraktionssammler (ca. 20 ml pro Reagenzglas) erhält man die zwei Fraktionen der Isomeren **A** und **B**.

Isomere **A** und **B**: Kristalle aus Ethanol. Ausb., R_F -Wert und Zers.-P. s. Tab. 2. Konstitution und Konfiguration s. Tab. 4.

| | |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| $C_{11}H_{16}Cl_2O_4S_2$ (347.3) | Ber. C 38.04 H 4.64 Cl 20.42 S 18.47 |
| Isomeres A | Gef. C 37.82 H 4.44 Cl 20.42 S 18.21 |
| Isomeres B | Gef. C 37.90 H 4.52 Cl 20.32 S 18.36 |

3,5-Dimethylentetrahydrothiopyran-1,1-dioxid (**5**): 1.6 g (10 mmol) 3,7-Dithia[3.3.1]propellan⁵⁾ (**1**, $n = 1$) werden mit 45 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) in 200 ml Eisessig 10 min bei 72°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Die Oxidation zu **5** gelingt auch bei Raumtemp., wobei die Bildung von **5** chromatographisch verfolgt wird. Ausb. 720 mg (45%). R_F -Wert 0.65 (Fließmittel: Benzol/Aceton (9:1)). Schmp. 156°C. MS: $m/e = 158$ (M^+ , 36%); 94 (9.5%); 93 (18%); 91 (17%); 80 (8%); 79 (Basispeak, 100%); 78 (6%); 77 (39%).

| | |
|-------------------------|--|
| $C_7H_{10}O_2S$ (158.2) | Ber. C 53.15 H 6.37 S 20.27 |
| | Gef. C 53.11 H 6.43 S 20.16 Mol.-Masse 158.0400 (MS) |

Die bei den ¹³C-NMR-Spektren als Vergleich dienenden Dithiapropellantetroxide **4** mit $n = 2–5$ sind in Lit.^{5,8)} beschrieben.

[489/76]