

Synthese und Reaktionen der ersten zweifach überbrückten Fiscellane

Bernhard Düll^[*] und Klaus Müllen*

Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mainz,
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz, F.R.G.

Eingegangen am 6. September 1993

Key Words: Fiscellanes, doubly-bridged / Semibullvalenes, doubly-bridged / Cyclopropanes / SEM-protective groups / Annulenes

Synthesis and Reactions of the First Doubly-Bridged Fiscellanes

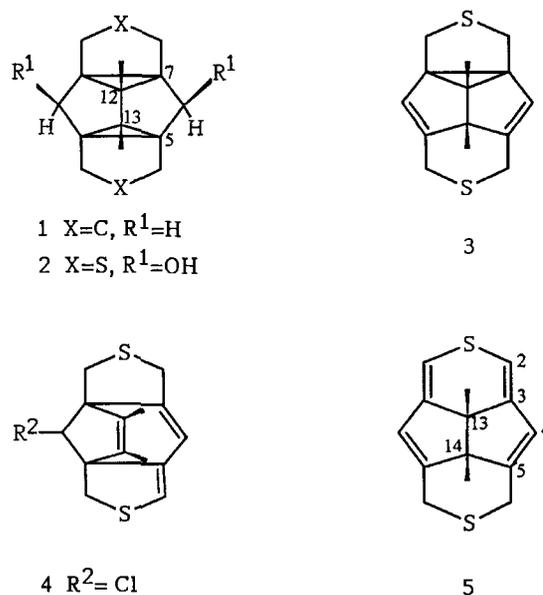
The synthesis of the novel hexacycle **2** containing a fiscellane framework is described. Starting from Weiss' tetraester **6**, the fiscellane **2** is built up in six steps by successive chemical transformation of the methoxycarbonyl functions using SEM protective groups. The behaviour of the novel diol **2** towards introduction of several leaving groups is examined. Upon

treatment with methanesulfonyl chloride the highly strained hexacycle **2** undergoes a skeletal rearrangement with formation of the triene **4**. Instead of reacting to a doubly-bridged semibullvalene **3**, the diol **2** gives rise to a new heterocyclic π perimeter **5** when the trifluoroacetyl derivative **12** is treated with sodium iodide in acetone.

Bisher unbekannte Hexacyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{5,13}.0^{7,11}.0^{7,12}]tridecane, die formal zweifach überbrückte Octahydrodicyclopropa[*cd,gh*]pentalene **1** darstellen, und die in Analogie zu Tetracyclooctanen auch als zweifachüberbrückte Fiscellane^[1] bezeichnet werden können, stellen hochsymmetrische und sterisch anspruchsvolle Grundkörper dar. Die Probleme der Darstellung und Isolierung des Hexacyclus **1** beruhen auf seiner außergewöhnlichen Ringspannung. Bezeichnend ist der erfolglose Versuch von Paquette et al.^[2], **1** als Abkömmling des Snoutans über eine Silber-Ionen-katalysierte Bishomocuban-Umlagerung herzustellen. Als ersten Vertreter des Strukturtyps **1** stellen wir das Dithiaderivat **2** vor. Nach Einführung eliminierungsfähiger Gruppen R¹ sollte **2** durch Homo-1,4-Eliminierung einen Zugang zum doppelt überbrückten Semibullvalen **3**^[1,3] eröffnen. Es zeigt sich jedoch, daß das hexacyclische Grundgerüst **2** der Ringspannung unter Öffnung beider Cyclopropanringe ausweicht. Je nach verwendeter Abgangsgruppe oder Eliminierungsreaktion öffnet entweder die den angularen Methylgruppen benachbarte Bindung zwischen C-7 und C-12 oder C-5 und C-13 und führt zur Eliminierung über sechs Kohlenstoffzentren zu **4**, oder es kommt durch eine Homo-1,4-Eliminierung zur Bildung des Tetracyclus **5**.

Wir beschreiben hier neben einem einfachen synthetischen Zugang zur Titelverbindung **2** die bemerkenswerte Darstellung der Dispiroverbindung **4** und den Zugang zu einem neuartigen heterocyclischen π -System **5**.

Ein ideales Startmolekül für die Synthese des Heterocyclus **2** stellt der leicht zugängliche Weiss'sche Tetraester **6**^[4] dar, der bereits die erforderliche Anzahl der Kohlenstoffatome des angestrebten Molekülgerüsts **2** enthält. Nach einer von Grohmann und Miller^[3] entwickelten Synthesestra-

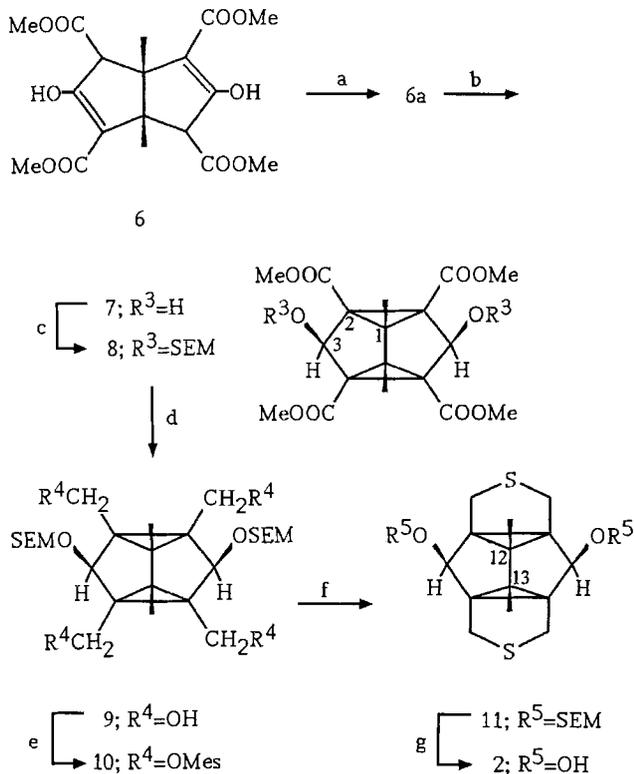


ategie wird durch Bromierung von **6** in Allylstellung, Basenbehandlung und anschließende stereoselektive Reduktion die tetracyclische *exo,exo*-Dihydroxyverbindung **7** erhalten (siehe Schema 1). Zur Verwirklichung der geplanten Cyclisierung unter Bildung von **2** ist eine chemische Umwandlung der vier Methoxycarbonyl-Gruppierungen nötig, die ihrerseits den Schutz der beiden *exo*-ständigen Hydroxyfunktionen in **7** voraussetzt. Dabei ist die *exo*-Orientierung beider OH-Funktionen für den weiteren Reaktionsverlauf unumgänglich, da sonst die Gefahr einer cyclischen Etherbildung auf der „Molekülunterseite“ besteht, wie sie auch für Vorstufe **7** beschrieben wurde^[5,6]. Im Hinblick auf die spätere Freisetzung der Hydroxyfunktionen kommen drastische Abspaltungsbedingungen wie z.B. die Verwendung

[*] Neue Adresse: Ciba-Geigy AG, Entwicklungszentrum Agro, CH-4333 Münchwilen/AG, Schweiz.

starker (Lewis-)Säuren nicht in Frage. Deshalb wird auf die von Lipshutz^[7] eingeführte [2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl-Funktion (SEM) zurückgegriffen. Die Bildung der gemischten Acetalstruktur **8** mit 70% Ausbeute gelingt nur durch eine Veretherung mit 6 Moläquivalenten „SEM-Chlorid“ bei 25°C, wobei die Reaktion in Dichlormethan mit Ethyldiisopropylamin als Hilfsbase geführt wird.

Schema 1. a) 2 Br₂, CHCl₃, 18 h; NEt₃, 3 h, 77% **6a**; b) Triisobutylaluminium 25% in Toluol, 2 h, 75%; c) **6** (CH₃)₃SiCH₂-CH₂OCH₂Cl (SEM-Chlorid), Ethyldiisopropylamin, CH₂-Cl₂, 12 h, 70%; d) LiAlH₄, Ether, Δ, 92%; e) H₃CSO₂Cl, Ethyldiisopropylamin, CH₂Cl₂, 3 d, -20°C, 59%; f) Na₂S, DMSO, 4 h, Δ, 85%; g) Caesiumfluorid, HMPT, Δ, 62%



Das aus Ethanol gut kristallisierbare Produkt wird zur Reduktion in eine Ether-LiAlH₄-Suspension extrahiert. Der in 92proz. Ausbeute entstehende Tetraalkohol **9** ist in Dichlormethan sehr gut löslich und wird unmittelbar in ein bei 0–5°C stabiles, jedoch sehr reaktives Tetraalkylsulfat **10** übergeführt. Die stark exotherme Reaktion muß während des Zutropfens von Methansulfonylchlorid in einem Temperaturbereich zwischen -10 und 0°C gehalten werden. Durch eine doppelte Cyclisierung mit Natriumsulfid gelingt im zentralen Reaktionsschritt die Einführung der gewünschten Schwefelatome mit 85% Ausbeute unter Bildung von **11**. Die im nachfolgenden Syntheseschritt geplante Freisetzung des Diols **2** ist nach der gängigen Methode^[7] unter Verwendung von *tert*-Butylammoniumfluorid und Tetrahydrofuran als Solvens nicht möglich. Die durch das Fluorid-Ion initiierte Abspaltungssequenz, bei der neben Trimethylsilylfluorid, Ethen und Formaldehyd^[7] die gewünschte Dihydroxyverbindung **2** entsteht, verläuft erst bei Verwendung von Caesiumfluorid und HMPT als Lösungsmittel. Offensichtlich spielt die koordinierende Wirkung der

großen Caesiumatome auf die beiden acetalischen Sauerstoffzentren eine entscheidende Rolle. Die Titelverbindung 12,13-Dimethyl-3,9-dithiahexacyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{5,13}.0^{7,11}.1.0^{7,12}]-tetradecan-*exo*-6,*exo*-14-diol (**2**) läßt sich so mit 62% Ausbeute gewinnen.

Schema 2. a) H₃CSO₂Cl, NEt₃, CH₂Cl₂, -25°C, 1 h, 36%

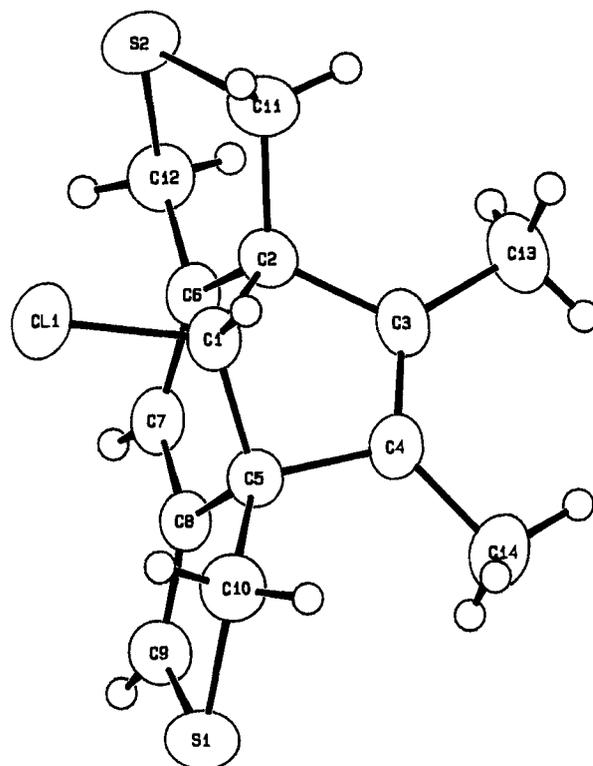
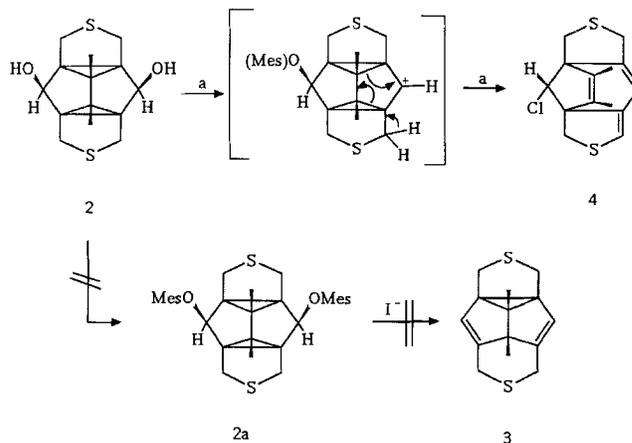
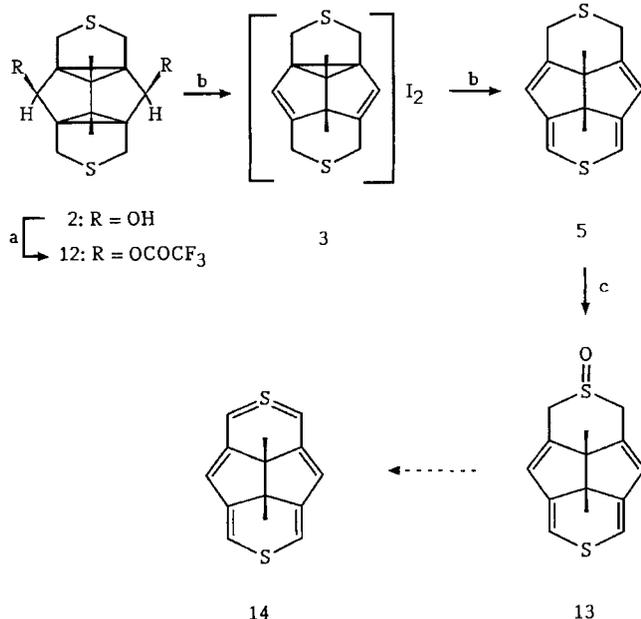


Abb. 1. ORTEP-Plot des Tetracyclus **4**

Mit dem Ziel der Darstellung des 2-Thiapropandiyl-überbrückten Semibullvalens **3** durch reduktive Homo-1,4-Eliminierung wird der Dialkohol **2** schließlich zur Einführung von Abgangsgruppen einer Mesylierung unterworfen. Während bei Verwendung von Methansulfonsäureanhydrid keinerlei Reaktion von **2** stattfindet, führt die Anwendung von Methansulfonylchlorid als Reagenz zum quantitativen Umsatz von **2**. Statt des gewünschten Bismethansulfonats **2a**,

das sich unter Öffnung nur eines Cyclopropanringes in das Semibullvalen überführen lassen sollte, wird als Reaktionsprodukt ausschließlich das Trien **4** gefunden. Wir führen dies auf eine Bishomo-1,6-Eliminierung zurück, die formal über ein Dicyclopropylcarbinyl-System läuft, in der das neue hexacyclische Grundgerüst unter Öffnung zweier cyclopropanischer Bindungen der Ringspannung ausweicht; es kommt zur Bildung von **4**, einer Dispiroverbindung mit zwei Doppelbindungen an den Brückenkopfaten. Bemerkenswert ist die auch durch Kristallstrukturanalyse^[8] bestätigte Anwesenheit und *endo*-Anordnung eines Chloratoms in **4** (siehe Abb. 1). Ursache für die Bildung von **4** aus **2** dürfte sein, daß das überschüssige Ethyldiisopropylamin eine rasche Eliminierung zum Gerüst von **4** bewirkt, sobald die erste Hydroxygruppe mit Methansulfonylchlorid umgesetzt ist. Erst danach reagiert die zweite Hydroxygruppe zum Mesylat, das dann in einer S_N2-Reaktion mit Chlorid **4** bildet.

Schema 3. a) Trifluoressigsäureanhydrid, Dioxan, Pyridin, von **0** auf 20°C, 8 h, 59%; b) Natriumiodid, wasserfreies Aceton, 24 h, 75%; c) NaIO₄, Aceton/H₂O, Raumtemp., 3–4 d



Hingegen gelingt die Einführung einer Austrittsgruppe in den Hexacyclus **2** unter Verwendung von Trifluoressigsäureanhydrid, wobei es zur Bildung eines leicht zersetzlichen, kristallinen Trifluoressigsäureesters **12** kommt. Während die Basenbehandlung von **12** nur die Rückreaktion zum Diol **2** begünstigt, führen eine Umsetzung im Sinne einer 1,4-Grob-Eliminierung^[8] mit Natriumiodid in Aceton und anschließende Säulenchromatographie zur Gewinnung eines leuchtend gelben, kristallinen und bei Raumtemperatur stabilen Produkts. Das ¹H-NMR-Spektrum des in CDCl₃ gelösten Kristallisats zeigt Signale für zwei olefinische, protonen tragende Zentren bei δ = 5.95 und 6.55. Die ¹³C-NMR-Analyse bestätigt neben dem Verlust der C_{2v}-Symmetrie gegenüber dem Edukt **12** auch je zwei verschiedene quartäre, olefinische Kohlenstoffatome und Protonen-tragende sp²-Zentren. Spin-Spin-Entkopplungs- und NOE-Experimente führen

zusammen mit der massenspektrometrischen Analyse^[8] zur Identifizierung des Tetraens **5**. Als Intermediat bei dieser Reaktion könnte ein Semibullvalen **3** angenommen werden, das unter Beteiligung von elementarem Iod einer raschen Cyclopropanringöffnung mit anschließender HI-Eliminierung unterliegt. Wir berichteten bereits früher im Falle des ersten zweifach überbrückten Semibullvalens^[9] über eine solche allerdings durch Brom induzierte Cyclopropanringöffnung.

Im Vergleich zum Befund von Grohmann und Miller bei der Synthese des Semibullvalentetracarbonsäureesters^[3] kommt es hier im Falle der überbrückten Fiscellane zu weiteren Eliminierungsschritten, die zur Bildung des neuen Heterocyclus **5** mit 12-Zentren-Perimeter führen.

Ein naheliegendes Ziel besteht nun in der Synthese des 14-π-Systems **14**, eines Moleküls mit tetravalentem Schwefel, das elektronisch als nächsthöheres Homologes des Thieno[3,2-*c*]thiophens^[10] anzusehen ist. Als ersten Schritt dazu haben wir **5** in Gegenwart von Natriumperiodat regioselektiv zum Monosulfoxid **13** umgesetzt. Über Versuche zur Dehydratisierung von **13** werden wir an anderer Stelle berichten.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 200, Bruker AM 400, chemische Verschiebungen relativ zu TMS als internem Standard. – MS: Varian CH7A oder Finnigan MAT 711 (FD-MS). – Säulenchromatographie: Glassäulen gepackt mit Kieselgel (Merck Geduran 60, 70–230 mesh) mit jeweils aufgeführten Eluenten. – Elementaranalysen: Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Mainz.

1,5-Dimethyl-3,7-dioxotetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]jocan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (6a)^[1,3,5,6]: In eine Lösung von 120 g (300 mmol) des Tetraesters **6** in 1000 ml wasserfreiem Chloroform werden im schwachen Argon Gegenstrom und unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. langsam 31 ml (600 mmol) Brom getropft. Nach 18 h werden 168 ml (1200 mmol) Triethylamin zugetropft, und es wird weitere 3 h gerührt. Anschließend wird zweimal mit 2 N H₂SO₄ und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 300 ml Essigester unter Rühren zum Sieden erhitzt (kein vollständiges Auflösen). Zur Kristallisation läßt man abkühlen. 91 g (77%) **6a**; weitere 5 g durch Einengen der Mutterlauge. Weiße, feine Kristalle; Schmp. 185°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (s, 6H, CH₃), 3.74 (s, 12H, CO₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.5 (1,5-CH₃), 48.0 und 49.8 (C-1,5) und (C-2,4,6,8), 53.2 (CO₂CH₃), 162.0 (CO₂CH₃), 189.6 (C-3,7).

exo-3,exo-7-Dihydroxy-1,5-dimethyltetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]jocan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (7)^[3,6]: Zu einer Suspension von 39.4 g (100 mmol) **6a** in 1000 ml wasserfreiem Toluol werden langsam unter Rühren 233 ml (200 mmol) einer 25proz. Triisobutylaluminiumlösung in Hexan getropft; dabei wird die Lösung klar. Nach 2stdg. Nachrühren wird mit 30 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und anschließend mit 50 ml Methanol hydrolysiert. Das Lösungsmittel wird möglichst vollständig i. Vak. entfernt und durch 500 ml Essigester ersetzt. Nach Zugabe von etwa 10 g Celite wird 1 h kräftig gerührt und dann abgesaugt. Der Rückstand wird noch zweimal auf die gleiche Weise mit je 300 ml Essigester behandelt. Aus den vereinigten Extrakten erhält man rei-

nen Dialkohol **7**, 30 g (75%), weißes Pulver; Schmp. 198–200°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.75$ (s, 6H, CH_3), 3.72 (s, 12H, CO_2CH_3), 3.87 (d, $^3J = 3$ Hz, 2H, 3,7-H), 4.65 (d, 2H, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.3$ (1,5- CH_3), 47.5 (C-1,5), 49.4 (C-2,4,6,8), 52.2 (CO_2CH_3), 71.6 (C-3,7), 167.4 (CO_2CH_3).

1,5-Dimethyl-exo-3,exo-7-bis[2-(trimethylsilyl)ethoxymethoxy]tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (8): 30 g (73.8 mmol) reiner Dialkohol **7** werden in 1000 ml wasserfreiem Dichlormethan aufgelöst. Nach Zugabe von 78.8 g (60 mmol) Ethyldiisopropylamin werden unter Argon 75.6 g (461 mmol) [2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methylchlorid (SEM-Chlorid) zugespritzt. Nach 6stdg. Rühren ist der Dialkohol vollständig umgesetzt. Die Lösung wird nun mit weiteren 500 ml Dichlormethan aufgenommen und schnell mit 1 N HCl ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase leicht sauer reagiert. Nach Waschen mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und Wasser wird die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene rotbraune Masse wird aus Ethanol umkristallisiert. 34 g (70%) **8**, farblose Kristalle, Schmp. 87°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.03$ [s, 18H, Si(CH_3)₃], 0.85 (AA'BB', 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.72 (s, 6H, CH_3), 3.50 (AA'BB', 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.65 (s, 6H, COOCH_3), 4.52 (s, 2H, CHOSEM), 4.71 (s, 4H, OCH_2O). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.4$ [Si(CH_3)₃], 0.9 (CH_3), 17.9 [$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 46.8 (C-1,5), 48.4 (C-2,4,6,8), 51.9 (CO_2CH_3), 66.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 78.2 (CHOSEM), 95.9 (OCH_2O), 166.6 (CO_2CH_3). – FD-MS, m/z : 656 [M^+]. – $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{Si}_2$ (656.4); ber. C 54.69, H 7.65; gef. C 54.59, H 7.53.

2,4,6,8-Tetrakis(hydroxymethyl)-1,5-dimethyl-exo-3,exo-7-bis[2-(trimethylsilyl)ethoxymethoxy]tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (9): 31 g (47 mmol) des SEM-geschützten Tetramethylesters **8** werden aus einer Extraktionshülse in eine Suspension von 8.93 g (235 mmol) LiAlH_4 in 1800 ml wasserfreiem Ether extrahiert. Dann wird noch 2–4 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird mit ca. 50 ml NH_4Cl -Lösung vorsichtig hydrolysiert und mit 60 ml Methanol versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird mit 600 ml Methanol aufgenommen und mit Celite 1 h gerührt. Die nach Absaugen über einen Filter entstehende klare Lösung wird vom Lösungsmittel befreit. Zur gründlichen Reinigung wird der so erhaltene weiße Feststoff noch einmal in 1200 ml CH_2Cl_2 mit der gleichen Menge Celite gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man den für weitere Umsetzungen genügend reinen Tetraalkohol **9**. 23.6 g (92%), weißes Pulver, Schmp. 85°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.01$ (s, 18H, TMS/SEM), 0.95 (AA'BB', 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.10 (s, 6H, CH_3), 3.45 (s, 8H, CH_2OH), 3.60 (AA'BB', 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 4.05 (s, 2H, CHSEM), 4.85 (s, 4H, OCH_2O). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.6$ [Si(CH_3)₃], 0.9 (CH_2TMS), 17.9 (CH_3), 43.1 (C-1,5), 45.4 (C-2,4,6,8), 57.5 (CH_2OH), 66.1 (OCH_2CH_2), 79.8 (CHOSEM), 97.2 (OCH_2O). – FD-MS, m/z : 546 [M^+].

1,5-Dimethyl-2,4,6,8-tetrakis[(methylsulfonyloxy)methyl]-exo-3,exo-7-bis[2-(trimethylsilyl)ethoxymethoxy]tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (10): 21.6 g (40 mmol) Tetraalkohol **9** werden mit 200 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt. Unter Argon werden 200 ml Ethyldiisopropylamin zugespritzt. Nach Kühlung der Lösung auf -25°C wird ebenfalls unter Argon mit 170 mmol Methansulfonylchlorid versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung bei -25°C etwa 5 d stehen (ab und zu schütteln!). Das dunkelbraune Öl wird mit etwa 1000 ml Dichlormethan verdünnt und mit eiskalter 1 N HCl bis zur leicht sauren Reaktion der wäßrigen Phase mehrmals schnell ausgeschüttelt. Anschließend wird mit Na_2CO_3 -Lösung gewaschen und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. entstehende rotbraune

Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert. Die Substanz läßt sich nur bei -25°C länger aufbewahren. 19.8 g (59%), weiße, kristalline Substanz; Schmp. 77°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.01$ (s, 18H, TMS), 0.98 (AA'BB', 4H, CH_2/SEM), 1.25 (s, 6H, CH_3), 3.08 (s, 12H, OMe), 3.70 (AA'BB', 4H, CH_2/SEM), 4.45 (AB-System, $^2J = 11$ Hz, 8H, CH_2OMe), 4.05 (s, 2H, CHOSEM), 4.88 (s, 2H, OCH_2O). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.4$ (TMS/SEM), 9.0 (CH_3), 16.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$), 37.5 (OSO_2CH_3), 43.2 (C-2,4,6,8), 44.3 (C-1,5), 65.3 (CH_2OMe), 67.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$), 78.9 (CHOSEM), 98.1 (OCH_2O). – FD-MS, m/z : 542 [M^+].

12,13-Dimethyl-exo-6,exo-14-bis[2-(trimethylsilyl)ethoxymethoxy]3,9-dithiahexacyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{5,13}.0^{7,11}.0^{7,12}]tetradecan (11): 48 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden in 800 ml DMSO gelöst. Anschließend werden von der Lösung bei einer Siedetemp. von 100°C 300 ml DMSO/Wasser-Gemisch im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Nach Abkühlen der verbleibenden Lösung auf 40°C wird eine Lösung von 18.9 g (22 mmol) Tetramesylat **10** in 200 ml DMSO während 15 min zur Na_2S -Lösung getropft. Die exotherme Reaktion führt rasch zu einer Grundfärbung der Reaktionsmischung, die jedoch nach etwa 3 h verschwunden ist. Man läßt noch 1–2 h nachrühren und gießt die Reaktionsmischung auf ca. 1000 g Eis. Nach Ausschütteln mit zweimal 500 ml, dann zweimal 250 ml und dreimal mit 100 ml Ether werden die Extrakte noch einmal mit gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, und die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man das Sulfid **11** als weißes, klebriges Rohprodukt. Zur weiteren Reinigung rührt man das Rohprodukt 2 h mit 100 ml Methanol und saugt das unlösliche Sulfid ab. 10.13 g (85%), weißes, semikristallines Material. Elementaranalysenreines Produkt erhält man durch Chromatographie auf Aluminiumoxid (neutral) mit Hexan/Essigester (10:1) als Laufmittel, Schmp. 75°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.02$ (s, 18H, TMS), 0.90 (AA'BB', 4H, CH_2/SEM), 1.46 (s, 6H, CH_3), 3.2 (AB-System, $^2J = 11.7$ Hz, 8H, CH_2), 3.62 (AA'BB', 4H, CH_2/SEM), 4.0 (s, 2H, CHOSEM), 4.7 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{O}/\text{SEM}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.32$ (TMS/SEM), 7.2 (12,13- CH_3), 17.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$), 31.7 (CH_2S), 42.2 (C-12,13), 50.8 (C-5,7,11,15), 65.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$), 82.3 (CHOSEM), 94.6 (OCH_2O). – $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (542.9); ber. C 57.52, H 8.54, S 11.81; gef. C 57.08, H 8.79, S 12.11.

12,13-Dimethyl-3,9-dithiahexacyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{5,13}.0^{7,11}.0^{7,12}]tetradecan-exo-6,exo-14-diol (2): Zur Abspaltung der Schutzgruppe werden 8.13 g (15 mmol) Disulfid **11** unter Argon mit 13.7 g (90 mmol) trockenem CsF versetzt. Nach Zugabe von 75 ml HMPT rührt man die Mischung bis zum vollständigen Auflösen bei Raumtemp. und anschließend 12 h bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ (Ballon mit wenig Argon gefüllt!). Nach beendeter Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen und mit 1000 ml Essigester versetzt. Mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter HCl/NaCl-Lösung (20mal mit 100 ml) liefert die von HMPT befreite Essigesterlösung des Dialkohols **2**. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Feststoff wird aus wenig Methanol umkristallisiert. 2.61 g (62%), farblose Kristalle, Schmp. 185°C . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 1.42$ (s, 6H, CH_3), 3.55 (AB-System, $^2J = 11.9$ Hz, 8H, CH_2), 4.33 (s, 2H, CHOH). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.5$ (12,13- CH_3), 32.1 (CH_2S), 40.5 (C-12,13), 51.9 (C-5,7,11,15), 73.9 (CHOH). – EI-MS (70 eV, 180°C), m/z (%): 282, 283, 284 (100, 17.4 und 10.5) [M^+]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (282.2); ber. C 59.53, H 6.42, S 22.71; gef. C 59.45, H 6.36, S 22.79.

endo-14-Chlor-12,13-dimethyl-3,9-dithiatetracyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{7,11}]tetradeca-4,6,12-trien (4): 0.564 g (2 mmol) Dialkohol **2** werden in einem Gemisch aus 1.5 ml Ethyldiisopropylamin und 1 ml Dichlormethan gelöst. Der mit Argon gefüllte Reaktionskolben wird mit

einem Septum verschlossen und auf -25°C gekühlt. Innerhalb von 15 min werden unter Rühren 0.228 g Methansulfonylchlorid zugepumpt. Man beläßt die Reaktionsmischung 12 h bei dieser Temp., verdünnt mit 50 ml CH_2Cl_2 und gießt die Mischung auf 50 g Eis mit 10 ml 1 N HCl. Nach Ausschütteln der organischen Phase mit NaCl und Wasser wird die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene gelbliche Pulver wird aus Aceton umkristallisiert. 0.21 g (36%), farblose, quaderförmige Kristalle, Schmp. 145°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$ (s, 3H, CH_3), 1.81 (s, 3H, CH_3), 2.94 (AB-System, $^2J = 15.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{SCH}=\text{C}$), 3.36 (AB-System, $^2J = 14.2$ Hz, 2H, CH_2S), 3.51 (AB-System, $^2J = 19.6$ Hz, 2H, SCH_2 -allylisch), 4.2 (s, 1H, CHCl), 5.85 (s, 1H, Olefin), 5.87 (s, 1H, Olefin). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.1$ (CH_3), 10.6 (CH_3), 32.8 (CH_2SCH_2), 34.2 ($\text{SCH}_2\text{CH}=\text{C}$, allylisch), 63.7, 66.7 (C-quartär), 68.5 (CHCl), 113.8, 120.6 (C=CH), 131.3 ($\text{C}_2\text{C}=\text{CH}$), 139.6, 141.8 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$). – EI-MS (70 eV, 140°C), m/z (%): 282, 284 (100, 40) [M^+], 247 (26.1) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. – $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClS}_2$ (282.9): ber. C 59.45, H 5.34, Cl 12.53, S 22.67; gef. C 59.41, H 5.36, Cl 12.33, S 22.67.

Kristallstrukturanalyse von 4^[11]: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (Cu- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Die Datensammlung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (MULTAN)^[12] gelöst. Im letzten Full-Matrix-Verfeinerungszyklus wurden die berechneten H-Atome im Riding-Modell mit isotropen Temperaturkoeffizienten, die C-, Cl- und S-Atome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClS}_2$, Kristallgröße $0.41 \times 0.21 \times 0.15 \text{ mm}$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.8892(5)$, $b = 13.8825(6)$, $c = 10.5644(15) \text{ \AA}$, $\beta = 116.962(7)^{\circ}$, $V = 1292.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.453 \text{ g cm}^{-3}$. Gesamtzahl der Reflexe 2129 [1803 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$]; $R = 0.037$, $R_w = 0.038$ [$w = 1/\sigma(F)^2$].

12,13-Dimethyl-exo-6,exo-14-(trifluoracetoxy)-3,9-dithiahexacyclo[9.2.1.0^{1,5}.0^{5,13}.0^{7,11}.0^{7,12}]decan (12): 1.41 g (5.0 mmol) reiner (!) Dialkohol **2** werden in 30 ml getrocknetem Dioxan suspendiert. Nach Zugabe von 3.2 ml Pyridin läßt man solange rühren, bis sich alles gelöst hat. Unter Argon gibt man schließlich 2.1 g (10 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid so langsam hinzu, daß die Temp. in der Reaktionsmischung $+10^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet. Unter DC-analytischer Überwachung wird die Mischung ca. 2 h bei Raumtemp. gerührt. Mittels Ölpumpenvakuum wird vom Pyridin und Dioxan befreit (die Reaktionsmischung darf nicht wärmer als $+40^{\circ}\text{C}$ werden). Der sich bildende Brei aus plättchenförmigen Kristallen wird aus Ethanol umkristallisiert. 1.4 g (59.5%), farblose Nadeln; bei Raumtemp. an der Luft zersetzlich; Schmp.: Zersetzung. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.55$ (s, 6H, CH_3), 3.22 (AB-System, 8H, $^2J = 11.5$ Hz, CH_2S), 5.59 (s, 2H, CHOCOCF_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.0$ (12,13- CH_3), 30.2 (CH_2S), 43.6 (C-12,13), 50.5 (C-5,7,11,15), 82.6 (CHOTfAc), 114.5 [q, $^1J(^{13}\text{C},^{19}\text{F}) = 280 \text{ Hz}$, CF_3], 157.1 (q, $^2J = 4.1 \text{ Hz}$, C=O). – EI-MS (70 eV, 150°C), m/z (%): 474 (5.5) [M^+], 360 (100) [$\text{M}^+ - \text{HOCOCF}_3$], 247 (91) [$\text{M}^+ - 2(\text{OCOCF}_3) - \text{H}$]. – $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (474.4): ber. C 45.57, H 3.40, S 13.52; gef. C 45.47, H 3.59, S 13.51.

12,13-cis-Dimethyl-3,9-dithiatetracyclo[9.2.1.0^{5,13}.0^{7,12}]tetradeca-1,4,6,11-tetraen (5): 0.265 g (0.54 mmol) umkristallisiertes Trifluoressigsäureanhydrid **12** werden in 40 ml trockenem Aceton gelöst. Unter Argon werden 0.324 g (2.16 mmol) reines Natriumiodid zugegeben.

Man läßt die luftdicht verschlossene Lösung 24 h bei Raumtemp. rühren und versetzt in einem Schütteltrichter mit 150 ml Dichlormethan. Nach Zugabe von Eis wird mit Natriumthiosulfat-, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. 0.11 g (75%), leuchtend gelbe Kristalle; Schmp. 142°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.68$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.39 (s, 3H, 14- CH_3), 3.50 (AB-System, $^2J = 14 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 5.95 (s, 2H, 4,10-H), 6.55 (s, 2H, 2,12-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.2$ (13- CH_3), 17.3 (14- CH_3), 26.6 (CH_2S), 55.7 (C-13), 62.5 (C-14), 108.4 (C-4,10), 120.2 (C-2,12), 142.6 (C-5,9), 150.3 (C-3,11). – EI-MS (70 eV, 120°C), m/z (%): 246, 247, 248 (100, 19.2, 11.2) [M^+], 231 (80.3) [$\text{M} - \text{CH}_3$]⁺, 216 (25.6) [$\text{M} - 2 \text{CH}_3$]⁺.

12,13-cis-Dimethyl-3,9-dithiatetracyclo[9.2.1.0^{5,13}.0^{7,12}]tetradeca-1,4,6,11-tetraen-9-oxid (13): Eine Lösung von 0.05 g (0.2 mmol) Tetraen **5** in Aceton/Wasser (5 ml, 2:1) wird auf 0°C abgekühlt. Unter starkem Rühren werden 0.04 mg Natriumperiodat (0.5 M wäßrige Lösung, 0.42 ml) zugepumpt. Die Reaktion wird DC-analytisch verfolgt und ist nach 4 d beendet. Das ausgefallene Natriumiodat wird abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit 2 ml Aceton extrahiert. Der nach Befreien vom Lösungsmittel verbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert; 35 mg (66%), Schmp. 134°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.50$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.37 (s, 3H, 12- CH_3), 4.01 (AB-System, $^2J = 12 \text{ Hz}$, 4H, CH_2S), 6.16 (s, 2H, 6,14-H), 6.94 (s, 2H, 2,4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.0$ (13- CH_3), 17.1 (12- CH_3), 53.6 (C-8,10), 54.1 (C-13), 61.5 (C-12), 114.7 (C-6,14), 126.3 (C-2,4), 133.5 (C-7,11), 142.6 (C-1,5). – EI-MS (70 eV, 120°C), m/z (%): 264, 262 (3.1, 27.5) [M^+], 216, 214 (7.5, 100) [$\text{M} - \text{SO}$]⁺, 199 (45.3) [$\text{M} - \text{SO} - \text{CH}_3$]⁺.

- [1] R. Gompper, M. L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1028.
 [2] L. A. Paquette, E. Chamot, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4527–4530.
 [3] L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6249; R. Askani, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3349.
 [4] U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4885; S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 27.
 [5] M. L. Schwarzensteiner, Dissertation, Univ. München, **1982**.
 [6] L. S. Miller, PhD-Thesis, City-University New York, **1982**.
 [7] B. H. Lipshutz, J. J. Pegram, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *49*, 203.
 [8] B. Düll, Dissertation, Univ. Mainz, **1990**.
 [9] H. Kohnz, B. Düll, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1343.
 [10] J. Nakayama, A. Ishii, Y. Kobayashi, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 959; A. Ishii, J. Nakayama, J. Kazami, Y. Ida, T. Nakamura, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7872.
 [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57886, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [12] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80, A System of Computer Programs of the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England and Louvain, Belgium, **1980**.

[300/93]