

## 50. Heterotricyclodecane. VII.<sup>1)</sup> 2,7-Dithia-isotwistan und Derivate

von C. Ganter und N. Wigger

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 8006 Zürich

Herrn Prof. Dr. Albert Wettstein zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

(1. XII. 71)

*Summary.* The synthesis of 2,7-dithia-isotwistane (**18**) and several of its derivatives (**13–17**) was achieved starting from *endo*-2-chloro-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-ene (**3**) and using the bicyclic mercaptan **7** as a key intermediate.

The isotwistane halides **13** and **14** were treated under reaction conditions suitable for molecular rearrangements involving an *epi*-sulfonium ion (**a**) by neighbouring group participation. However, only isotwistane derivatives were formed (**13** → **16**, **13** → **17**, **14** → **16**, **14** → **17**) and no rearranged products with twistane structure could be isolated.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die erstmalige Darstellung von 2,7-Dithia-isotwistan (**18**) und dessen Derivaten **13–17** sowie über Untersuchungen von molekularen Umlagerungen ausgehend von solchen Verbindungen.

**1. Synthesen.** – *endo*-2-Chlor-9-thiabicyclo[3.3.1]nonen-(6)<sup>1a)</sup> (**3**), welches man aus *cis,cis*-Cyclooctadien-(1,5) (**1**) durch transannulare Addition von Schwefeldichlorid (→ **2**) [7] [8] [9] und anschliessende pyrolytische Elimination von einem Äquivalent HCl erhält [8], wurde auf verschiedene Weise in das entsprechende Mercaptan **7** übergeführt. Behandlung von **3** mit Natriumhydrogensulfid lieferte direkt das Thiol **7** in ca. 42-proz. Ausbeute. Umsetzung von **3** mit Thioharnstoff ergab das Thiouroniumsalz **5**<sup>2)</sup>, aus welchem durch Hydrolyse **7** (68% bzgl. **3**) erhalten wurde. Auch über das entsprechende Thioacetat **6** (Behandlung von **3** mit Kaliumthioacetat) ist das Thiol **7** leicht zugänglich (53% bzgl. **3**). Im IR.-Spektrum (flüssig) beobachtet man u. a. eine typische SH-Absorptionsbande bei 2535 cm<sup>-1</sup>. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff oder Eisen(III)-sulfat entstand aus **7** das Disulfid **12**.

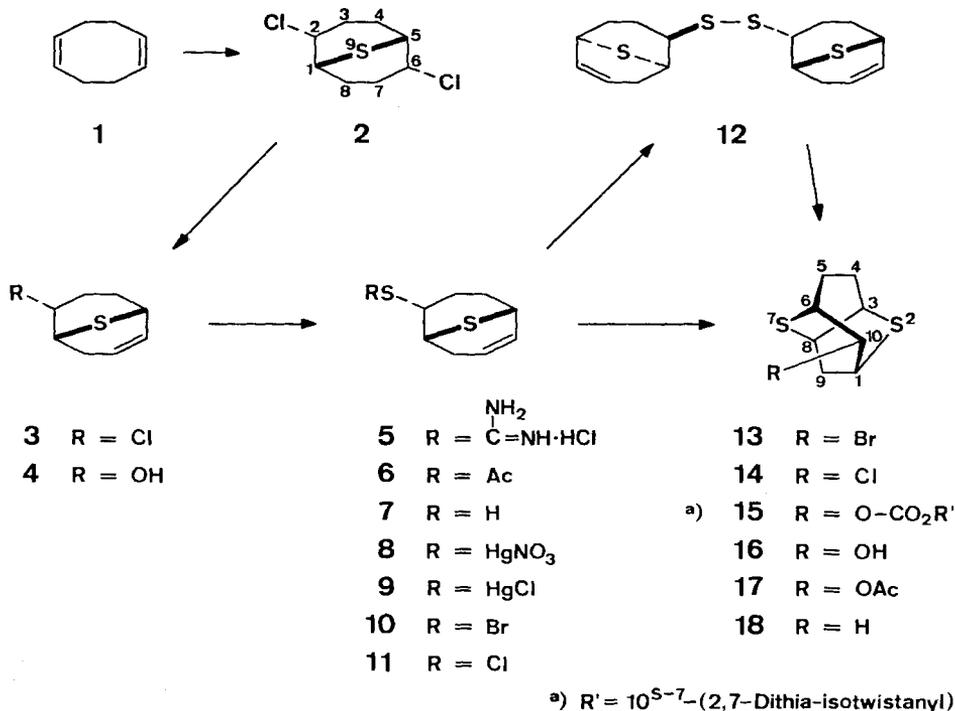
Für die Darstellung der tricyclischen Isotwistane verwendete man sowohl das Mercaptan **7** als auch das Disulfid **12**. Behandlung von **7** mit Brom bzw. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff lieferte je in ca. 90-proz. Ausbeute 10<sup>S-7</sup>-Brom(bzw. Chlor)-2,7-dithia-isotwistan<sup>3)</sup> (**13** bzw. **14**). Analoge Umsetzung des Disulfids **12** mit Chlor ergab ebenfalls **14**, wobei die Ausbeuten jedoch niedriger waren.

<sup>1)</sup> Vgl. I. [1], II. [2], III. [3], IV. [4], V. [5], VI. [6].

<sup>1a)</sup> *Anmerkung der Redaktion:* Den IUPAC-Nomenklaturregeln entsprechend, sollte Verbindung **3** als *endo*-6-Chlor-9-thiabicyclo[3.3.1]nonen-(2) bezeichnet werden; die Namen der Verbindungen **4–11** wären analog zu bilden, insofern der Substituent des Ringsystems darin durch ein Präfix angegeben ist. Dem Wunsche der Verfasser entsprechend, die den Vergleich mit früheren Arbeiten erleichtern möchten (in denen auch entsprechende gesättigte Verbindungen vorkommen), ist die von den Verfassern vorgesehene Numerierung der erwähnten Verbindungen beibehalten worden.

<sup>2)</sup> Zur Darstellung eines analogen Thiouroniumsalzes vgl. [9].

<sup>3)</sup> Mit den hochgestellten Indices S-2 und S-7 werden diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *cis* zur Schwefelbrücke (S-2) bzw. (S-7) stehen.



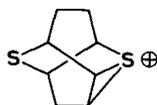
Das bicyclische Thiol **7** wurde auch mit Quecksilber(II)-salzen umgesetzt. Dabei konnten aber keine tricyclischen Verbindungen, welche Folgeprodukte einer intramolekularen Mercaptomercurierung sein müssten, isoliert werden. Behandlung von **7** mit Quecksilber(II)-nitrat in 1-proz. Salpetersäure führte zu einer nicht isolierten Nitratomercurerverbindung **8**, welche nach Reduktion und anschliessender Hydrolyse (NaBH<sub>4</sub> in 2N NaOH) den ungesättigten Alkohol **4** [8] (72% bzgl. **7**) lieferte. Umsetzung des Thiols **7** mit Quecksilber(II)-chlorid in Tetrahydrofuran ergab ein kristallines Produkt (**9**), aus welchem durch Pyrolyse das ungesättigte Chlorid **3** (84%) und Quecksilber(II)-sulfid erhalten wurden.

Durch basische Hydrolyse in wässriger Natriumcarbonat-Lösung der tricyclischen Halogenide **13** und **14** gelangte man zur entsprechenden Hydroxyverbindung **16**<sup>4)</sup>. Anschliessende Acetylierung ergab das Acetat **17**. Dieses konnte auch direkt aus den Halogeniden **13** und **14** durch Behandlung mit Silberacetat in Essigsäure erhalten werden. Zu unsubstituiertem 2,7-Dithia-isotwistan (**18**) gelangte man durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Bromids **13** bzw. des Chlorids **14**.

**2. Strukturzuordnungen.** – Die Zuordnung der Isotwistanstruktur für die Verbindungen **13**–**18** und insbesondere auch die *trans*-Lage zur (S-2)-Brücke der Substituenten an C-10 in **13**–**17** erfolgte anhand mechanistischer Überlegungen sowie spektroskopischer Daten.

<sup>4)</sup> Als Nebenprodukt isolierte man in kleiner Menge Di-(2,7-dithia-isotwistan-10<sup>S-7</sup>-yl)-carbonat (**15**).

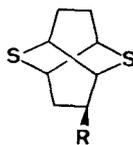
Bei der Umsetzung des Mercaptans **7** mit Brom bzw. Chlor werden primär die nicht isolierten Brom(bzw. Chlor)-sulfenyl-Verbindungen **10** und **11** gebildet<sup>5)</sup>. Die anschliessende intramolekulare Addition an die Doppelbindung kann in Analogie zu bekannten Reaktionen über ein *epi*-Sulfonium-Ion (Thiiranium-Ion, vgl. **a**) formuliert


**a**

werden. 1,2-*epi*-Sulfonium-Ionen werden im allgemeinen *trans*-antiplanar geöffnet<sup>5)</sup>. Somit ist der neuereitrende Substituent in **13** und **14** *trans* zu S-2 orientiert.

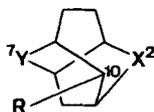
Die Umwandlungen **13** → **16**, **13** → **17**, **14** → **16** und **14** → **17** verlaufen ebenfalls über das *epi*-Sulfonium-Ion **a**, da bei diesen Substitutionen die Abgangsgruppen an C-10 in elektronisch günstiger Anordnung für eine Beteiligung der Nachbargruppe S-2 stehen.

Die Zuordnung der Konfiguration der Substituenten an C-10 (*trans* zu S-2) wird durch NMR.-Daten bestätigt. In den NMR.-Spektren von **13**–**17** erkennt man je das Signal (Dublett,  $J_{9S-2,9S-7} = 12$  Hz) des stark entschirmten Methylenwasserstoffatoms CH-9<sup>S-7</sup> (**13**:  $\delta = 3,26$ ; **14**:  $\delta = 3,19$ ; **15**:  $\delta = 3,03$ ; **16**:  $\delta = 2,94$ ; **17**:  $\delta = 3,02$ ). Ein solches Dublett mit einer Kopplungskonstante von ca. 12 Hz ist allgemein charakteristisch für Isotwistanderivate, bei welchen der Substituent an C-10 in *cis*-Anordnung zum Brückenatom-7 und somit in *quasi*-1,3-diaxialer Lage zum Wasserstoffatom CH-9<sup>S-7</sup> steht<sup>6)</sup>. Die Isotwistan-Struktur der unsubstituierten Verbindung **18** folgt vor allem aus NMR.-Daten. Die Signale der Brückenkopfwasserstoffatome CH-1, -3, -6 und -8 erscheinen bei verschiedenen Feldstärken (Multiplette bei  $\delta = 3,1$ – $3,35$ :


**e**

<sup>5)</sup> Zur Darstellung von Sulfenylhalogeniden aus Mercaptanen und Disulfiden, deren Anlagerung an Olefine sowie über Nachbargruppeneffekte bei organischen Schwefelverbindungen vgl. [10] und die dort angegebenen Literaturstellen.

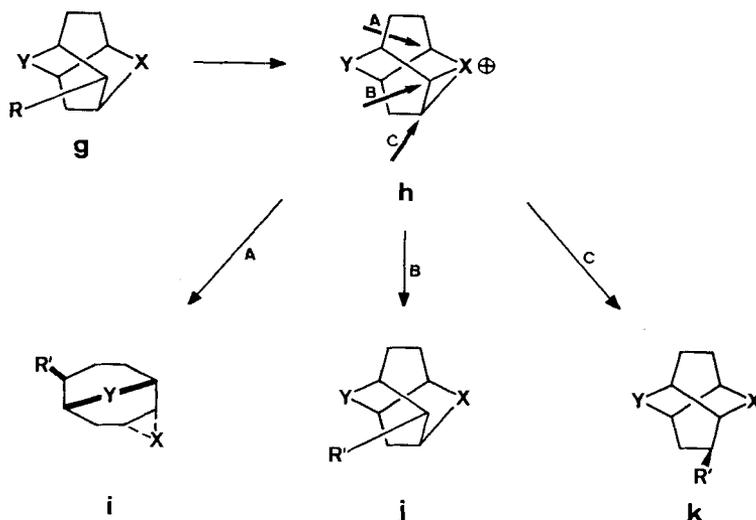
<sup>6)</sup> Vgl. die NMR.-Daten von analogen Verbindungen des 2-Oxa- (**b**), 2,7-Dioxa- (**c**) und 2-Oxa-7-thia-isotwistan-Typus (**d**).



<b>b</b> X = O	Y = CH <sub>2</sub>	[6]
<b>c</b> X = O	Y = O	[2] [3] [6]
<b>d</b> X = O	Y = S	[2] [6]

CH-6;  $\delta = 3,45\text{--}3,8$ : CH-1 und -8;  $\delta = 4,05\text{--}4,25$ : CH-3), was eine symmetrische Twistan-Struktur (vgl. **e**, R = H) ausschliessen lässt<sup>6)</sup> 7).

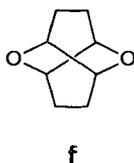
**3. Molekulare Umlagerungen.** – Generell kann bei einem Onium-Ion des allgemeinen Typus **h**, welches aus einem Isotwistan **g** (R = Abgangsgruppe) unter Beteiligung der Nachbargruppe X entsteht, ein externes Nucleophil an drei verschiedenen C-Atomen angreifen (A, B oder C). Je nachdem werden Verbindungen der Typen **i**, **j**



oder **k** ausgebildet. Eigene Arbeiten zeigen, dass die Verhältnisse der Produkte mit der Art von X und Y variieren<sup>8)</sup>. Ausgehend von 2,7-Dithia-isotwistanen (**g**: X = Y = S; vgl. **13** → **16**, **13** → **17**, **14** → **16** und **14** → **17**) wurden fast ausschliesslich Produkte der Öffnungsart B, d. h. Isotwistane (vgl. **j**), beobachtet. 2,7-Dithiatwistane (vgl. **k**) wurden höchstens in sehr kleinen Mengen gebildet. Das Verhältnis von Verbindungen der Typen **j** und **k** ist somit  $\geq 100:1$ .

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

7) Vgl. die NMR.-Daten und Diskussion bei 2,7-Dioxatwistan (**f**) [3].



8) Bei allen bisher untersuchten Verbindungen wurden nur Produkte der nucleophilen Angriffe B (vgl. **j**) und C (vgl. **k**) beobachtet: X = Y = O: **k**:**j** = 1:1 [2] [3] [6]; X = O, Y = S: **k**:**j** = 3:1 [2] [6]; X = O, Y = CH<sub>2</sub>: **k**:**j** = 10:1 [6].

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Nach der *Aufarbeitung* wurde die organische Phase mit  $MgSO_4$  getrocknet und entweder unter Vakuum eingedampft, oder es wurde das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonne abdestilliert.

*Präparative Säulenchromatographie* erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, an der 100fachen Menge Kieselgel *Merck* (Korngrösse 0,05–0,2 mm).

Für die *Dünnschichtchromatographie* (DS.) wurden *Merck*-DC-Fertigplatten Kieselgel  $F_{254}$  verwendet. Der Nachweis der Substanzflecke erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz.  $H_2SO_4$  und anschliessendes Erhitzen auf ca.  $140^\circ$ .

Für *gas-chromatographische* (GC.) *Untersuchungen* verwendete man einen *Aerograph* Modell A-90-P Gas-Chromatographen (Wärmeleitfähigkeitsdetektor), Kolonne:  $4' \times 3/8''$ , 20% SF-96 auf Chromosorb W 60/80 mesh; in Klammern ist die Temperatur ( $^\circ C$ ) und die Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit (ml/Min.) angegeben.

*Smp.* sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

*UV.-Spektren:*  $C_2H_5OH$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt);  $\lambda_{max}$  sind in nm angegeben, die  $\epsilon$ -Werte in Klammern beigefügt.

*IR.-Spektren:*  $CHCl_3$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt);  $\nu_{max}$  sind in  $cm^{-1}$  angegeben; die stärksten Absorptionsbanden werden mit dem hochgestellten Index  $s$  gekennzeichnet.

*NMR.-Spektren:*  $CDCl_3$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ );  $s$  = Singlett,  $d$  = Dublett,  $t$  = Triplett,  $q$  = Quadruplett,  $m$  = Multiplett,  $b$  = breites undeutlich strukturiertes Signal,  $J$  = Kopplungskonstante in Hz,  $W^{1/2}$  = Linienbreite bei halber Signalhöhe. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angeführten Zuordnungen der entsprechenden Signale überein.

Die *Massenspektren* (MS.) wurden an einem Massenspektrometer *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-6D oder RMU-6A aufgenommen; in Klammern sind die relativen Intensitäten in % bzgl. Basispik (100%) angegeben.

**Hergestellte Verbindungen.** – 2-(endo-9-Thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-yl)-thiouroniumchlorid (**5**). Eine Lösung von 2,011 g (11,5 mMol) **3** in 40 ml Äthanol wurde mit 874 mg (11,5 mMol) Thioharnstoff versetzt und 15 Std. unter Rückfluss gekocht ( $N_2$ ). Nach Eindampfen des Reaktionsgemisches erhielt man 2,7 g (94%) rohes kristallines **5**. IR. (KBr): 1655 $\sharp$ , 1629 $\sharp$ , 1478, 1446, 1419, 1392, 1331, 1160, 1153, 1065, 997, 945, 919, 886, 863, 710, 705 $\sharp$ , 627, 585, 483, 419.

endo-2-Acetylthio-9-thiabicyclo[3.3.1]nonen-(6) (**6**). Eine Lösung von 210 mg (1,2 mMol) Chlorid **3** in 11 ml Dimethylformamid wurde mit 136 mg (1,2 mMol) Kaliumthioacetat versetzt und 80 Min. bei  $120^\circ$  gerührt ( $N_2$ ). Nach Verdünnen mit  $CH_2Cl_2$  wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und das Rohprodukt (189 mg) in Benzol-Essigester (20:1) chromatographiert. Nebst 29 mg eines nicht weiter untersuchten Nebenproduktes eluierte man 178 mg **6**. Destillation bei  $135^\circ/0,5$  Torr lieferte 171 mg (66,5%) reines **6**. IR. (fl.): 3012, 1690 $\sharp$ , 1650, 1448, 1431, 1418, 1385, 1352, 1319, 1260, 1205, 1131 $\sharp$ , 1107 $\sharp$ , 1072, 1043, 1000, 955 $\sharp$ , 926, 878, 851, 833, 812, 761, 715, 693, 660. NMR.: 1,7–2,8/m  $CH_2$ -3, -4, -8; 2,38/s 2- $SCOCH_3$ ; 3,0–3,4/m CH-1, -5; 4,1–4,4/m CH-2; 5,8–6,2/m CH-6.  $\gamma$ -MS.: 214 ( $M^+$ , 44), 171 (50), 139 (67), 138 (100), 97 (56), 79 (30), 43 (59).

$C_{10}H_{14}OS_2$  Ber. C 56,07 H 6,59% Gef. C 56,20 H 6,52%

endo-2-Mercapto-9-thiabicyclo[3.3.1]nonen-(6) (**7**). – a) *Aus Chlorid 3*. Eine Lösung von 1,275 g (17,2 mMol)  $NaHS \cdot H_2O$  in 30 ml abs. Äthanol, durch welche ein kontinuierlicher  $N_2$ -Strom geleitet wurde, versetzte man bei  $75^\circ$  unter starkem Rühren tropfenweise mit 1 g (5,74 mMol) **3**. Anschliessend wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wurde über Celite abfiltriert und das Filtrat unter reduziertem Druck weitgehend eingeeengt. Nach Aufnahme des Rückstandes (Emulsion) in 50 ml  $CH_2Cl_2$  wurde je einmal mit eiskalter 2N HCl und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Destillation ( $100^\circ/0,05$  Torr) des Rückstandes ergab 470 mg eines farblosen Öls, ein Gemisch von **7** und Edukt **3** [ca. **7** (42%): **1** (6%)] auf Grund von GC. ( $180^\circ$ ; 150 ml/Min.). Durch nochmalige Destillation konnte **3** weitgehend entfernt werden. IR. (fl.): 3018, 2535, 1648, 1446, 1431, 1415, 1383, 1321, 1259, 1215, 1201, 1180, 1157, 1145, 1073, 1047, 1001, 975, 950, 928,

898, 865, 844, 830, 809, 751, 729, 710, 689, 657. NMR.: 1,71/d  $J_{2,2-SH} = 7$  2-SH; 1,5–2,75/m  $CH_2$ -3, -4, -8; 2,96/m ( $W^{1/2}$  ca. 12) CH-1; 3,20/m ( $W^{1/2}$  ca. 10) CH-5; 3,5–3,85/m CH-2; 5,85–6,2/m CH-6, -7. MS.: 172 ( $M^+$ , 56), 139 (54), 138 (100), 105 (51), 97 (76), 85 (22), 79 (43), 45 (40).

$C_8H_{12}S_2$  Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,68 H 7,05%

b) *Aus Thiouonium-Salz 5*. 1 g (4 mMol) **5** wurde in 12 ml  $H_2O$  aufgeschlemmt und unter Rühren tropfenweise mit 7 ml konz. wässriger Ammoniak-Lösung versetzt. Man rührte 90 Min. bei Zimmertemperatur ( $N_2$ ). Anschliessend wurde mit 2N HCl bis ca. pH 1 angesäuert, die entstandene Emulsion dreimal mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und der Extrakt zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Destillation ( $120^\circ/0,5$  Torr) des öligen Rückstandes (540 mg) lieferte 493 mg (72,5%) **7**.

c) *Aus Thioacetal 6*. Zu 100 mg (0,46 mMol) **6** in 2 ml  $CH_3OH$  wurde tropfenweise eine Lösung von 240 mg (1,6 mMol)  $K_2CO_3$  in 4 ml  $H_2O$  gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und der Extrakt mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohproduktes (76 mg) in Pentan- $CH_2Cl_2$ -Äther (40:2:1) und anschliessende Destillation ( $105^\circ/0,2$  Torr) ergab 63 mg (79,5%) **7**.

*Di-(endo-9-thiabiocyclo[3.3.1]non-6-en-2-yl)-disulfid (12)*. – a) Eine Lösung von 2,95 g (40 mMol)  $NaHS \cdot H_2O$  in 120 ml abs. Äthanol, durch welche ein kontinuierlicher  $N_2$ -Strom geleitet wurde, versetzte man bei  $75^\circ$  unter starkem Rühren tropfenweise mit 3,46 g (19,8 mMol) Chlorid **3**. Anschliessend kochte man 2 Std. unter Rückfluss, filtrierte über Celite und dampfte ein. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die Lösung über 40 g Kieselgel filtriert. Nach dem Eindampfen erhielt man 3,5 g eines klaren Öls, welches nach einigen Tagen Stehen an der Luft wachsartig wurde. Aus 2,85 g desselben gewann man durch Kristallisation aus  $CH_2Cl_2$ -Äther 1,2 g (43% bzgl. **3**) **12** vom Smp. 133–135°. Anschliessende zweimalige Umkristallisation ergab 600 mg reines **12**, Smp. 143–144°. IR.: 1649, 1450<sup>s</sup>, 1433, 1417, 1386, 1338, 1321, 1260, 1141, 1099, 1071, 1044, 1001, 978<sup>s</sup>, 950, 925, 880<sup>s</sup>, 850, 835. NMR.: 1,4–2,8/m  $CH_2$ -3, -4, -8 und -3', -4', -8'; 3,1–3,65/m (3 Signalgruppen mit den Zentren bei ca. 3,24, 3,43 und 3,58) CH-1, -2, -5 und -1', -2', -5'; 5,8–6,15/m CH-6, -7 und -6', -7'. MS.: 342 ( $M^+$ , 0,1), 139 (100).

$C_{16}H_{22}S_4$  Ber. C 56,13 H 6,48% Gef. C 56,01 H 6,58%

b) In einem weiteren, analogen Ansatz, ausgehend von 1,0 g **3**, wurden zum Rohprodukt (1,0 g) nach der Kieselgelfiltration 5 ml einer mit  $NH_3$  gesättigten Lösung von Äthanol-Tetrahydrofuran (2:1) sowie 43 mg  $Fe_2(SO_4)_3$  gegeben. Das Gemisch wurde 24 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und zweimal mit  $H_2O$  gewaschen. Umkristallisation des festen Rückstandes (900 mg) aus  $CH_2Cl_2$ -Äther ergab 528 mg (53,5%) **12** vom Smp. 120–125°.

*10<sup>S</sup>-7-Brom-2,7-dithia-isotwistan (13)*. Zu einer Lösung von 241 mg (1,4 mMol) **7** in 7 ml abs.  $CCl_4$ , durch welche ein kontinuierlicher  $N_2$ -Strom geleitet wurde, tropfte man während 15 Min. bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  23 mg (1,4 mMol) Brom in 2 ml  $CCl_4$ . Das Gemisch wurde innerhalb von 1 Std. auf Zimmertemperatur gebracht, weitere 3 Std. gerührt und eingedampft. Destillation ( $130$ – $140^\circ/0,05$  Torr) des Rückstandes lieferte 315 mg (89,5%) kristallines **13**, welches zweimal aus wasserfreiem Äther-Pentan umkristallisiert wurde (150 mg): Smp. 129–130°. IR.: 1440<sup>s</sup>, 1430, 1335, 1328, 1319, 1301, 1282, 1251, 1181, 1167, 1136, 1120, 1020, 992<sup>s</sup>, 966, 926, 914, 891, 842. NMR.: 1,75–2,8/m  $CH_2$ -4, -5 und CH-9<sup>S-2</sup>; 3,26/d  $J_{\theta S-2, \theta S-7} = 12$  CH-9<sup>S-7</sup>; 3,25–3,45/m CH-6; 3,55–3,80/m CH-1, -8; 4,05–4,3/m ( $W^{1/2}$  ca. 16, 4 Hauptsignale) CH-3; 4,72/d  $J_{1,10} = 3,5$  (zusätzl. Aufsp. durch  $J_{\theta,10} = 2,5$ ) CH-10. MS.: 252 ( $M^+$  + 2, 3), 250 ( $M^+$ , 4), 171 (100), 137 (54), 111 (33), 97 (75), 87 (94), 85 (69), 77 (54), 59 (48), 45 (94), 39 (69).

$C_8H_{11}BrS_2$  Ber. C 38,25 H 4,41% Gef. C 38,20 H 4,48%

*10<sup>S</sup>-7-Chlor-2,7-dithia-isotwistan (14)*. – a) *Aus Mercaptan 7*. Eine Lösung von 77 mg (0,447 mMol) **7** in 3 ml  $CCl_4$ , durch welche ein kontinuierlicher  $N_2$ -Strom geleitet wurde, versetzte man bei  $-20^\circ$  mit 0,25 ml einer 4M Lösung von  $Cl_2$  in  $CCl_4$ . Das Gemisch wurde innerhalb von 1 Std. auf Zimmertemperatur gebracht, eingedampft und destilliert ( $120$ – $140^\circ/0,05$  Torr). Es resultierten 69 mg (88,5%) kristallines Chlorid **14**, welches nach Sublimation ( $120^\circ/0,01$  Torr) bei 189–190° schmolz. IR.: 1443, 1438<sup>s</sup>, 1432, 1338, 1331, 1320, 1303, 1283, 1258<sup>s</sup>, 1023, 992<sup>s</sup>, 929, 918, 895, 845. NMR.: 1,7–2,7/m  $CH_2$ -4, -5 und CH-9<sup>S-2</sup>; 3,19/d  $J_{\theta S-2, \theta S-7} = 12$  CH-9<sup>S-7</sup>; 3,24/m ( $W^{1/2}$  ca. 12) CH-6; 3,5–3,75/m CH-1 und -8; 4,10/m ( $W^{1/2}$  ca. 16, 4 Hauptsignale) CH-3; 4,50/d  $J_{1,10} = 3,5$  (zusätzl. Aufsp. durch  $J_{\theta,10} = 2,5$ ) CH-10. MS.: 208 ( $M^+$  + 2, 15), 206 ( $M^+$ , 38), 171 (100), 137 (26), 111 (11), 97 (31), 87 (26), 85 (25), 45 (27).

$C_8H_{11}ClS_2$  Ber. C 46,47 H 5,36% Gef. C 46,39 H 5,40%

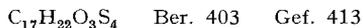
b) *Aus Disulfid 12*. Eine Lösung von 224 mg (0,655 mMol) **12** in 10 ml  $\text{CCl}_4$ , durch welche ein kontinuierlicher  $\text{N}_2$ -Strom geleitet wurde, versetzte man bei  $-20^\circ$  mit 0,5 ml einer 4 M Lösung von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$ . Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der sich nach Erreichen der Zimmertemperatur (2 Std.) nicht auflöste. Die Suspension wurde während 30 Min. auf  $70^\circ$  erwärmt, wobei eine klare Lösung entstand. Destillation des Rückstandes lieferte eine flüssige und eine feste Fraktion. Die erste (9 mg) enthielt angereichertes **3** (**3:14** ca. 9:1), die zweite (126 mg) angereichertes **14** (**14:3** ca. 9:1); Bestimmung der Verhältnisse mittels G.C. ( $220^\circ$ ; 120 ml/Min.).

c) *Direkt aus Chlorid 3, ohne Isolierung des Mercaptans 7 und Disulfids 12*. Eine Lösung von 370 mg (5 mMol)  $\text{NaHS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 15 ml abs. Äthanol, durch welche ein kontinuierlicher  $\text{N}_2$ -Strom geleitet wurde, versetzte man bei  $75^\circ$  unter starkem Rühren mit 500 mg (2,42 mMol) **3**. Nach 90 Min. Kochen unter Rückfluss wurde filtriert (Celite), eingedampft, in Äther aufgenommem und über 6 g Kieselgel filtriert. Es resultierten 456 mg eines farblosen Öls, welches anschliessend wie unter b) mit 1,2 ml einer 4 M Lösung von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  umgesetzt wurde. Destillation ( $120^\circ/0,05$  Torr) in einem Kugelrohr mit Temperaturgefälle ergab 236 mg (40% bzgl. **3**) Chlorid **14** sowie 17 mg (3,5%) Edukt **3**.

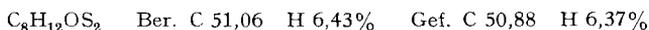
*Behandlung des Mercaptans 7 mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$* . Zu 66 mg (0,384 mMol) **7** wurden eine Lösung von 131 mg (0,384 mMol)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 2 ml 1-proz.  $\text{HNO}_3$  sowie 0,5 ml Dioxan gegeben. Man rührte das Gemisch während 8 Tagen bei Zimmertemperatur ( $\text{N}_2$ ). Nach Zugabe von 1 ml 2 N NaOH tropfte man eine Lösung von 12 mg (0,315 mMol)  $\text{NaBH}_4$  in 0,5 ml 2 N NaOH hinzu. Das ausgefallene Quecksilber wurde an Celite abfiltriert, das Filtrat mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und der Extrakt vorsichtig eingedampft. Der kristalline Rückstand (64 mg) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Äther (1:1) chromatographiert. Es resultierten 43 mg (72%) Alkohol **4** [8].

*Behandlung des Mercaptans 7 mit  $\text{HgCl}_2$* . Eine Lösung von 50 mg (0,29 mMol) **7** in 0,5 ml abs. Tetrahydrofuran wurde mit 79 mg (0,29 mMol)  $\text{HgCl}_2$  versetzt. Man rührte das Gemisch unter Ausschluss von Licht und Luftfeuchtigkeit 20 Std. bei Zimmertemperatur. Nach dem Eindampfen erhielt man 123 mg eines kristallinen Produktes, welches sich bei ca.  $232^\circ$  unter Bildung einer flüssigen Phase und eines schwarzen Festkörpers zersetzte. 11,5 mg des obigen kristallinen Produktes wurden im Kugelrohr bei 0,01 Torr auf  $180^\circ$  erhitzt. Als Destillat resultierten 5,5 mg (84%) Chlorid **3**. Der Rückstand (6,5 mg) bestand aus Quecksilbersulfid.

*$10^{\text{S-7}}$ -Hydroxy-2,7-dithia-isotwistan (16)*. – a) *Aus Bromid 13*. 139 mg (0,55 mMol) **13** wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 106 mg (1 mMol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach 30 Min. Rühren bei Zimmertemperatur verdünnte man mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und extrahierte dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Chromatographie des kristallinen Rohproduktes (112 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Äther (5:1) lieferte 15 mg *Di-(2,7-dithia-isotwistan- $10^{\text{S-7}}$ -yl)-carbonat (15)*, welches einmal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Äther umkristallisiert wurde: Smp.  $257\text{--}260^\circ$  (Zers. unter Gasentwicklung, geschlossene Kapillare). IR.:  $1728^{\text{s}}$ , 1441, 1365, 1335, 1318<sup>s</sup>, 1287, 1156, 1080, 1030, 999<sup>s</sup>, 951<sup>s</sup>, 939<sup>s</sup>, 911, 887. NMR.: 1,7–2,7/m  $\text{CH}_2$ -4, -5, CH-9<sup>S-2</sup> und CH-4', -5', CH-9'<sup>S-2</sup>; 3,03/d  $J_{\text{9S-2,9S-7}}$  (bzw.  $J_{\text{9S-2',9S-2'}}$ ) = 12 CH-9<sup>S-7</sup> und -9'<sup>S-7</sup>; 3,0–3,3/m CH-6 und -6'; 3,45–3,75/m CH-1, -8 und -1', -8'; 4,0–4,2/m ( $W^{1/2}$  ca. 16, 4 Hauptsignale) CH-3 und -3'; 4,93/d  $J_{\text{1,10}}$  (bzw.  $J_{\text{1',10'}}$ ) = 3,5 [zusätzl. Aufsp. durch  $J_{\text{6,10}}$  (bzw.  $J_{\text{6',10'}}$ ) = 2,5] CH-10 und -10'. MS.: kein  $M^+$ , 171 (100). Molekulargewichtsbestimmung (Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):



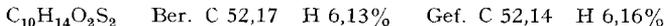
Weitere Elution ergab 83 mg (80%) Alkohol **16**, welcher, nach Sublimation ( $140^\circ/0,01$  Torr), sich bei ca.  $300^\circ$  zersetzte (geschlossene Kapillare). IR.: 3605, 3530, 1444, 1432, 1377, 1344, 1318, 1301, 1285, 1171, 1079, 1039<sup>s</sup>, 1015<sup>s</sup>, 994, 914, 896, 847. NMR.: 1,6–2,7/m  $\text{CH}_2$ -4, -5 und CH-9<sup>S-7</sup>; 2,84/d  $J_{\text{10,10-OH}}$  = 9, 10-OH; 2,94/d  $J_{\text{9S-2,9S-7}}$  = 12 CH-9<sup>S-7</sup>; 2,9–3,15/m CH-6; 3,35–3,65/m CH-1, -8; 3,9–4,2/m ( $W^{1/2}$  ca. 16) CH-3, -10. MS.: 188 ( $M^+$ , 100), 160 (38), 99 (47), 97 (57), 85 (65), 45 (96).



b) *Aus Chlorid 14*. 73 mg (0,353 mMol) **14** wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst und wie unter a) mit einer Lösung von 42 mg (0,4 mMol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt und aufgearbeitet. Chromatographie des Rohproduktes (81 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Äther (5:1) lieferte neben 19 mg nicht identifizierten Nebenprodukten 45 mg (67,5%) **16**.

*$10^{\text{S-7}}$ -Acetoxy-2,7-dithia-isotwistan (17)*. – a) *Aus Bromid 13*. Eine Lösung von 20 mg (0,08 mMol) **13** in 0,5 ml Essigsäure wurde mit 20 mg (0,12 mMol)  $\text{AgOAc}$  versetzt. Nach 60 Min. Rühren bei  $60^\circ$  wurde über Celite filtriert und das Filtrat eingedampft. Den Rückstand dampfte man an-

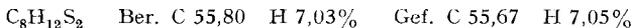
schliessend mehrmals als benzolische Lösung ein. Fraktionierte Filtration über 3 g Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Äther (9:1) lieferte 18 mg (98,5%) **17**. Smp. 117–118°. Beim Umkristallisieren aus Äther-Pentan blieb der Smp. konstant. IR.: 1730<sup>s</sup>, 1440, 1372<sup>s</sup>, 1341, 1309, 1284, 1240<sup>s</sup>, 1037, 1019<sup>s</sup>, 998<sup>s</sup>, 968, 918, 910, 886, 877, 849. NMR.: 1,8–2,7/*m*  $\text{CH}_2$ -4, -5 und CH-9<sup>S-2</sup>, 2,18/*s* 10-OCOCH<sub>3</sub>; 3,02/*d* J<sub>9<sup>S-2</sup>, 9<sup>S-7</sup></sub> = 12 CH-9<sup>S-7</sup>; 2,95–3,15/*m* CH-6; 3,4–3,75/*m* CH-1, -8; 4,10/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 16, 4 Hauptsignale) CH-3; 5,10/*d* J<sub>1,10</sub> = 3,5 (zusätzl. Aufsp. durch J<sub>8,10</sub> = 2,5) CH-10. MS.: 230 (*M*<sup>+</sup>, 97), 187 (23), 170 (34), 137 (48), 135 (26), 110 (51), 97 (71), 86 (41), 85 (36), 43 (100).



b) *Aus Chlorid* **14**. Eine Lösung von 16 mg (0,078 mMol) **14** in 0,5 ml Essigsäure wurde mit 19 mg (0,18 mMol) AgOAc versetzt. Nach 40 Min. Rühren bei Zimmertemperatur und 30 Min. bei 50° wurde das Gemisch in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über Celite filtriert. Man wusch das Filtrat mehrmals mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und anschliessend mit ges. NaCl-Lösung. Das resultierende Rohprodukt (20 mg) wurde wie unter a) fraktioniert filtriert. Man erhielt 12 mg (67,5%) **17**.

c) *Aus Alkohol* **16**. Eine Lösung von 22,5 mg (0,12 mMol) **16** in je 0,3 ml Pyridin und Acetanhydrid wurde 17 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach mehrmaligem Eindampfen als benzolische Lösung wurde der Rückstand (28 mg) wie unter a) fraktioniert filtriert. Es resultierten 25,5 mg (93%) **17**.

2,7-Dithia-isotwistan (**18**). – a) *Aus Bromid* **13**. Eine Lösung von 98 mg (0,26 mMol) **13** in 5 ml abs. Äther wurde mit 30 mg (0,79 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  versetzt und 21 Std. unter Rückfluss gekocht ( $\text{N}_2$ ). Überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  wurde mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung bei 0° zerstört, der entstandene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Äther extrahiert und die org. Phase zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Anschliessend destillierte man das Lösungsmittel über eine *Vigreux*-Kolonnen ab. Der kristalline Rückstand (56 mg) zeigte auf Grund von GC.-Analyse (210°; 175 ml/Min.) ca. 85% **18** (ca. 70% bzgl. **13**), ca. 10% Mercaptan **7** und 5% eines nicht weiter untersuchten Nebenproduktes. GC.-abgetrenntes **18** hatte einen Smp. von 288–289° (geschlossene Kapillare). IR.: 1442<sup>s</sup>, 1432, 1348, 1332, 1303, 1290, 1274, 1060, 1046<sup>s</sup>, 1030, 992<sup>s</sup>, 956, 920, 840. NMR.: 1,7–2,8/*m*  $\text{CH}_2$ -4, -5, -9, -10; 3,1–3,35/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 18) CH-6; 3,45–3,8/*m* CH-1, -8; 4,05–4,25/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 16) CH-3. MS.: 172 (*M*<sup>+</sup>, 57), 139 (46), 97 (100), 85 (77), 45 (66).



b) *Aus Chlorid* **14**. 29 mg **14** wurden wie unter a) behandelt. Rohausbeute 19 mg (79%). GC.-Kontrolle zeigt ähnliche Produktverteilung wie ausgehend von Bromid **13**.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Professor *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. Ganter & K. Wicker*, *Helv.* **51**, 1599 (1968).
- [2] *C. Ganter, K. Wicker & N. Wigger*, *Chimia* **24**, 27 (1970).
- [3] *C. Ganter & K. Wicker*, *Helv.* **53**, 1693 (1970).
- [4] *C. Ganter & R. E. Portmann*, *Chimia* **25**, 246 (1971).
- [5] *C. Ganter & R. E. Portmann*, *Helv.* **54**, 2069 (1971).
- [6] *N. Wigger, K. Wicker, W. Zwahlen & C. Ganter*, *Chimia* **25**, 418 (1971).
- [7] *E. J. Corey & E. Block*, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [8] *E. D. Weil, K. J. Smith & R. J. Gruber*, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [9] *F. Lautenschlaeger*, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [10] *E. Kühle*, *Synthesis* **1971**, 617, 563; *ibid.* **1970**, 561; *W. H. Mueller*, *Angew. Chem.* **81**, 475 (1969); *K.-D. Gundermann*, *ibid.* **75**, 1194 (1963).