

## Einige neue Thiaspirane

Über Spirane, 14. Mitt.

Von

**Stefan Smoliński, Jerzy Mokrosz, Maria Jamrozik und Maria Kubaszek**

Stereochemisches Laboratorium, Institut für Chemie,  
Jagellonische Universität, Kraków, Polen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Januar 1977)

### *Spirans-XIV: Some New Thiaspiranes*

A synthesis of three new constitutionally symmetrical and three unsymmetrical thiaspiranes was performed by using either the formerly<sup>1-3</sup> described method or a procedure involving three reaction steps.

In der vorliegenden Mitteilung dehnen wir unsere Untersuchungen<sup>1-3</sup> auf neue Tetrathiaspiran-Systeme aus, und zwar auf solche, welche vier regio-äquivalente Schwefelatome enthalten. Solche Spirane können selbstverständlich eine konstitutionell symmetrische oder unsymmetrische Struktur aufweisen. Das Spiroatom des erstgenannten Typs verfügt über die Eigenschaft, die gegenseitigen Wechselwirkungen von der einen Seite des Moleküls auf die andere zu übertragen und vice versa. Somit kann solch ein Spiran als ein „Dimeres“ einer „hälftigen“ Verbindung behandelt werden.

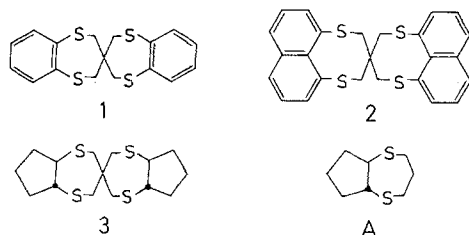
Demgegenüber müssen im zweitgenannten Spirantyp die oben erwähnten Wechselwirkungen auf beiden Seiten des Moleküls, trotz der Anwesenheit des regio-äquivalenten Fragments, nicht gerade dieselben sein. Dies trifft auch dann zu, wenn außer dem regio-äquivalenten Teil keine Chromophore mehr eingeführt werden.

Zu den konstitutionell symmetrischen Spiranen des ersten Typs können die nach unserer eigenen Methode<sup>1-3</sup> synthetisierten Spirane 1, 2, 3 gerechnet werden, welche aus den Na-Salzen der entsprechenden Dithiophenole bzw. Dithiole mit Tetrabromoneopentan erhalten wurden.

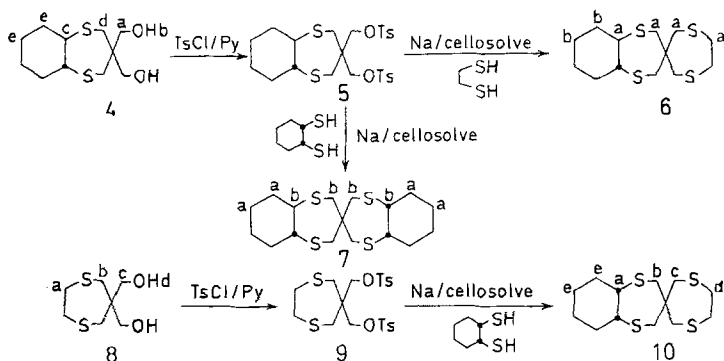
Die Struktur dieser Verbindungen wurde mit Hilfe der Elementar-

Analyse, UV- und IR-Absorptionsspektren, NMR-Spektren sowie mittels des massenspektrographisch bestimmten Molekulargewichtes sichergestellt.

Die konstitutionell unsymmetrischen Spirane **6**, **7**, **10** wurden folgendermaßen erhalten: das Na-Salz des entsprechenden Dithiols



wurde mit 2,2-Bis(chlormethyl)-1,3-propandiol kondensiert und die entstandenen gem. Dirole in trockenem Pyridin tosyliert. Die Tosylate **5** und **9** wurden in Cellosolve mit dem Natrium-Salz der entsprechenden Dithirole kondensiert. Auch die Strukturen der Verbindungen **6**, **7**, **10** wurden mittels UV- und IR-Absorptionsspektren, NMR-Spektren sowie Massenspektren bestätigt.



Nur für eines der konstitutionell unsymmetrischen Spirane, nämlich das Spiran **3**, ist es uns gelungen, seine in der Literatur<sup>4</sup> beschriebene „hälftige“ Verbindung **A** zu erhalten. Wir haben dann die UV-Absorptionsspektren von **3** und **8** nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren<sup>4-8</sup> verglichen. Es ergab sich der gleiche Kurvenverlauf für das Spiran **3** und die „hälftige“ Verbindung **A**, beide Kurven zeigen dasselbe  $\lambda_{\max}$  bei 232 nm und unterscheiden sich nur hinsichtlich des Extinktionskoeffizienten. Bei  $\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 232 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon_{\text{spiran}} = 3,054$ ,  $\lg \epsilon_{\text{„hälftige“ Verb.}} = 2,873$ . Das Verhältnis  $\lg \epsilon_{\text{A}} / \lg \epsilon_{\text{spiran}} = 1 : 1,52$ . Somit weist also das Spiran **3** Hypochromismus auf, was

vermuten läßt, daß die dominierende Konformation des Spirans **3** eine helikale Geometrie hat (Abb. 1).

Darüber hinaus müssen die beiden siebengliedrigen heterocyclischen Ringe durch zwei diverse Strukturen dargestellt werden, wovon die eine von der Twist-Chair (TC), die andere von der Twist-Boat (TB)-Geometrie ist, was aus der Betrachtung der Dreiding-Modelle

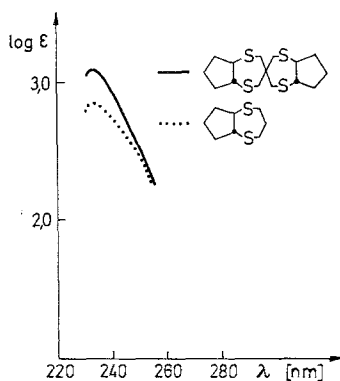


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum der Verbindungen **3** und **A** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

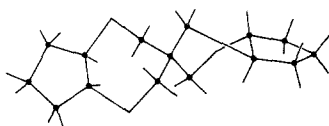


Abb. 2. Raummodell des Spirans **3**

(Abb. 2) hervorgeht. Eine solche Konformation beinhaltet vier an der Helix placierte Schwefelatome mit freien n-Elektronen, welche höchstwahrscheinlich parallele Übergangsmomente aufweisen.

Das am meisten komplizierte NMR-Spektrum ist das (in  $\text{CDCl}_3$  bei  $50^\circ\text{C}$  gegen *TMS* als Standard gemessene) Spektrum des Spirans **7**.

Es zeigt (Abb. 3) ein Multiplett bei  $0,8\text{--}2,1$  ppm für die 16 Protonen des Cyclohexan-Ringes: ein Singulett bei  $2,2$  ppm für das axiale Proton an der *cis*-Junktion, ein Multiplett bei  $2,35\text{--}2,45$  ppm für die beiden axialen Protonen an der *trans*-Junktion, ein Singulett bei  $2,7$  ppm für die vier Methylen-Protonen des mit dem Cyclohexan-Ring *trans*-kondensierten Heteroringes, ein Multiplett bei  $2,43\text{--}2,83$  ppm für die vier Methylen-Protonen des *cis*-kondensierten Heteroringes und schließlich ein breites Singulett bei  $3,23$  ppm für das an der *cis*-Junktion äquatorial placierte Proton (Abb. 3).

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*block bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die UV-Absorptionen wurden mit einem Unicam SP-1800 ermittelt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Tesla BS 487-Instrument bei 80 MHz und mit einem

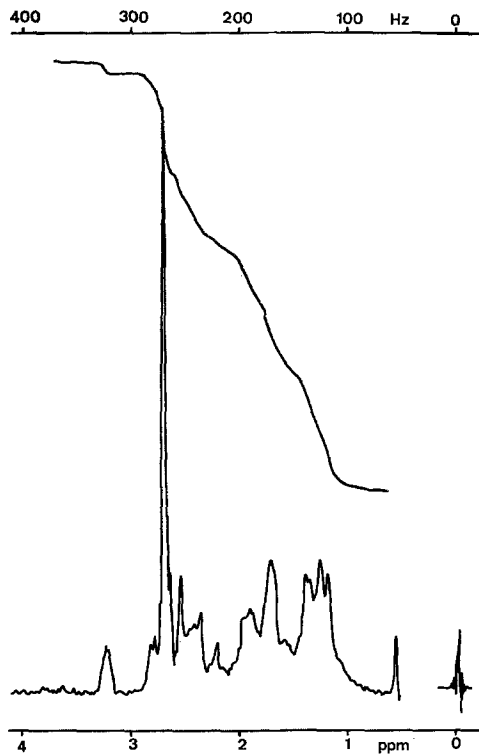


Abb. 3. NMR-Spektrum des Spirans 7

Jeol-Apparat bei 100 MHz (*TMS* als Standard), während die Massen-Spektren mit einem LKB 9000S aufgenommen wurden.

#### *3,3-Spirobi(benzo[1,5]dithiepan) (1)*

In ein Bombenrohr wurden 35 ml Cellosolve und 2,8 g (0,12 gAt) Natrium eingetragen. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 8,6 g (0,06 Mol) 1,2-Benzoldithiol und später 11,8 g (0,03 Mol) Tetrabromneopentan zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 150 Stdn. auf 165° erhitzt. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, unverändertes Tetrabromneopentan mit Wasserdampf vertrieben und der Rückstand mit Benzol als Eluens auf einer  $Al_2O_3$ -Säule chromatographiert. Die Verbindung **1** wurde im Hochvak. sublimiert und aus  $CHCl_3$

unkristallisiert. Farblose Platten oder Nadeln, 1,8 g (17% d. Th.), Schmp. 249°.

*3,3'-Spirobi(naphtho[1,8-bc]-1,5-dithiocan) (2)*

Nach dem gleichen Verfahren wurden 0,9 g (0,04 gAt) Na in 15 ml Cellosolve gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 3,8 g (0,02 Mol) 1,8-Naphthalin-dithiol und dann 3,8 g (0,01 Mol) Tetrabromneopentan zugegeben. Das zugeschmolzene Rohr wurde 100 Stdn. auf 150° erhitzt, das Produkt mit verdünntem NaOH gewaschen. Reinigung an einer Säule (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit CHCl<sub>3</sub>. 0,1 g (1,13% d. Th.) gelbliche Platten (aus CS<sub>2</sub>), Schmp. 268 bis 269°.

*3,3'-Spirobi(trans-1,5-dithiabicyclo[5.3.0]decan) (3)*

Auf die gleiche Weise wurden 1,01 g (0,04 gAt) Na in 50 ml Cellosolve mit 2,95 g (0,022 Mol) *trans*-1,2-Cyclopentan-dithiol und später 4,27 g (0,011 Mol) Tetrabromneopentan 20 Stdn. auf 120° erwärmt. Das Produkt wurde bei 230° sublimiert. Farblose Kristalle (aus Benzol); 0,48 g (13% d. Th.), Schmp. 303—305°.

*3,3'-Bis(hydroxymethyl)-trans-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]undecan (4)*

3,4 g (0,148 gAt) Na wurden in 100 ml absol. Äthanol aufgelöst und mit 10,95 g (0,074 Mol) *trans*-1,2-Cyclohexan-dithiol zum Sieden erwärmt. Diese Lösung wurde in eine Lösung von 12,8 g (0,074 Mol) 2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propandiol in 100 ml Äthanol eingetropft (45 Min.) und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt; schließlich wurde das NaCl abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vak. zur Trockene eingedampft. Farblose Kristalle (aus 1,2-Dimethoxyethan); 6,5 g (36% d. Th.), Schmp. 181—182°.

*Ditosylat des 3,3'-Bis(hydroxymethyl)-trans-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]undecans (5)*

Die Suspension von 6,3 g **4** in 37 ml absol. Pyridin wurde bei 0° mit 10,7 g Toluolsulfochlorid gemischt, über Nacht im Kühlschranks stehengelassen und endlich zu 200 ml 2*M*-HCl gegossen. Farblose Kristalle (aus Aceton), 11,2 g (80% d. Th.), Schmp. 179—181°.

*3,6'-Spiro-(trans-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-1,4-dithiepan) (6)*

In 50 ml Cellosolve wurden 0,51 g (0,022 g At) Na gelöst. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 0,94 g (0,01 Mol) 1,2-Äthan-dithiol und 5,56 g (0,01 Mol) **5** zugegeben. Das Rohr wurde zugeschmolzen und 70 Stdn. auf 120° erwärmt. Der Niederschlag wurde gewaschen und im Hochvak. bei 210° sublimiert. Farblose Kristalle (aus Benzol); 0,55 g (18% d. Th.), Schmp. 256—259°.

*3,3'-Spiro(cis-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-trans-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]-undecan) (7)*

In 30 ml Cellosolve wurden 0,23 g (0,01 g At) Na gelöst, anschließend 0,74 g (0,005 Mol) *cis*-1,2-Cyclohexan-thiol und später 2,78 g (0,005 Mol) **5** eingetragen. Das Rohr wurde zugeschmolzen und über 50 Stdn. auf 110° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und das Rohprodukt im Hochvak. bei 200° sublimiert. Farblose Kristalle (aus Benzol); 0,55 g (30% d. Th.), Schmp. 247,5—249°.

*6,6-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dithiepan (8)*

2,3 g (0,1 g At) Na wurden mit 50 ml Äthanol umgesetzt und mit 4,8 g (0,05 Mol) 1,2-Äthan-dithiol zum Sieden erwärmt. Die resultierende Lösung wurde zu 8,65 g (0,05 Mol) Dichlorhydrin des Pentaerythrits in absol. Äthanol getropft (30 Min.) und 6 Stdn. gekocht. Dann wurde NaCl abfiltriert und das Filtrat im Vak. eingedampft. Farblose Kristalle (aus CCl<sub>4</sub>); 1,3 g (13,5% d. Th.), Schmp. 103,5—106°.

*Ditosylat des 6,6-Bis(hydroxymethyl)-1,4-dithiepan (9)*

1,5 g **8** wurden mit 15 ml absol. Pyridin auf 0° gekühlt und ein Überschuß von Toluolsulfochlorid zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen, dann in 90 ml 2N-HCl gegossen. Farblose Kristalle (aus Aceton); 3,3 g (85% d. Th.), Schmp. 165—167°.

*3,6'-Spiro-(cis-1,5-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-1,4-dithiepan) (10)*

In 20 ml Cellosolve wurden 0,12 g (0,005 g At) Na gelöst. Dann wurden 0,37 g (0,0025 Mol) *cis*-1,2-Cyclohexan-dithiol und 1,26 g (0,0025 Mol) **9** zugegeben und im Bombenrohr 50 Stdn. auf 110° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Sublimation im Hochvak. bei 180° farblose Kristalle (aus Benzol); 0,30 g (39% d. Th.), Schmp. 216—218°.

### Literatur

- <sup>1</sup> S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **24**, 6983 (1968).
- <sup>2</sup> S. Smoliński und B. Gołabek, *Tetrahedron* **25**, 5431 (1969).
- <sup>3</sup> S. Smoliński und J. Jamrozik, *Tetrahedron* **27**, 4977 (1971).
- <sup>4</sup> J. D. Willett, J. R. Grunwell und G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* **33**, 2297 (1968).
- <sup>5</sup> S. Smoliński, J. Nowicka, J. Mokrosz, M. Jamrozik, M. Jaworski und E. Wiekiera, *Tetrahedron* **33**, 1219 (1977).
- <sup>6</sup> S. Smoliński und G. Kinyua, *Tetrahedron* **27**, 265 (1971).
- <sup>7</sup> S. Smoliński, *Tetrahedron* **22**, 199 (1966).
- <sup>8</sup> S. Smoliński und I. Deja, *Tetrahedron* **27**, 1409 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. St. Smoliński  
Institut für Chemie  
Jagellonische Universität  
Krupnicza 41  
PL-30 060 Kraków  
Polen