

Synthesen und Stereochemie des 3,6,10,13-Tetrathia[6.6.1]propellans

5. Mitt. über Propellane¹

Janusz Jamrozik

Institut für Chemie, Jagellonische Universität,
PL-30 060 Kraków, Polen

(Eingegangen 16. März 1984. Angenommen 27. April 1984)

Syntheses and Stereochemistry of 3,6,10,13-Tetrathia[6.6.1]propellane

3,6,10,13-Tetrathia[6.6.1]propellane (**1**) has been prepared by two independent syntheses. **1** exists as an equilibrium of two conformers with C_2 and C_s symmetry, respectively. The heterocyclic rings adopt a "twist-tub" conformation. The multistage synthesis of **1** makes also 1,5-cyclooctadiene (**5**) accessible, as the result of $[\pi_4^s + \pi_4^a]$ -cycloaddition. The formation of [6.6.1]propellanes of the isomeric [6.0.6.1]dispiranes depends on the nature of the hetero atom.

(*Keywords: Polycyclic compounds; Propellanes; Spiranes*)

Einleitung

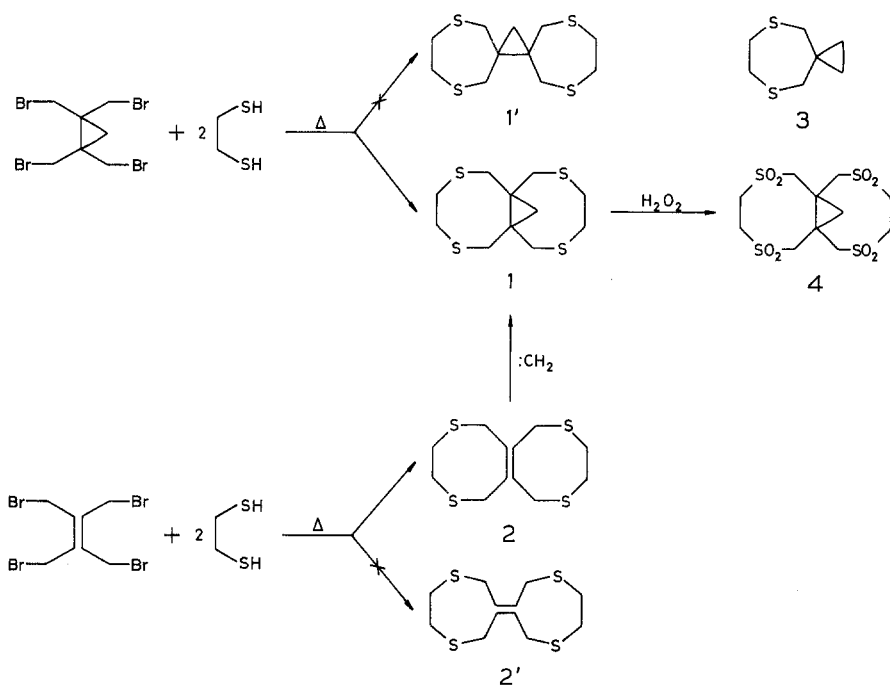
Die Propellan-Chemie war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So sind vor allem Propellane mit Cyclopropan-Ring von Interesse, wobei das System des [*n.n.1*]Propellans in einer Reihe natürlicher Verbindungen entdeckt werden konnte^{2,3}. *Wiberg* und *Walker*⁴ haben das zuvor schon theoretisch behandelte⁵ [2.2.1]Propellan erhalten. Ferner wurde auch auf das Problem der Isomerisierung von Propellanen und Dispiranen hingewiesen⁶. Zuletzt sei auch erwähnt, daß natürliche Derivate des 1,6-Methano[10]annulens bekannt wurden, die oft aus [4.4.1]Propellanen hervorgehen^{7,8}.

Die erwähnten Ergebnisse veranlaßten mich, die Untersuchungen über [6.6.1]Propellane und [6.0.6.1]Dispirane unter Ausnutzung von 1,1,2,2-Tetrakis(brommethyl)cyclopropans fortzuführen.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensation der letztgenannten Verbindung mit 1,2-Ethandithiol lieferte ein Produkt, welchem eindeutig die Struktur des 3,6,10,13-Tetrathia[6.6.1]propellans (**1**) zugeordnet werden konnte. Die Reaktion wurde in Ethanol bei großer Verdünnung durchgeführt. Unter vorher beschriebenen Bedingungen (höhere Konzentration und zugeschmolzenes Rohr)¹ wurden lediglich hochmolekulare Polykondensationsprodukte erhalten, die nicht identifiziert wurden. Das Propellan **1** wurde auch auf einem weiteren, unabhängigen Weg erhalten, und zwar durch Carben-Addition^{9,10} an die bicyclische Verbindung **2** (Schema 1).

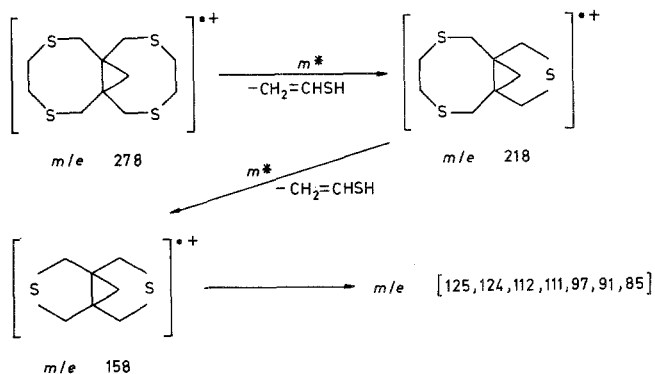
Schema 1



Zum Strukturbeweis von **1** wurde durch Reaktion von 1,1-Bis(brommethyl)cyclopropan mit 1,2-Ethandithiol als Modell das Monospiran **3** dargestellt. Die Kurven der UV-Spektren von **1** und **3** schneiden sich, was eine früher aufgestellte Regel bestätigt^{11,12}. Für die Struktur von **1** spricht auch die Fragmentierung im Massenspektrum, die mit dem Abbau der heterocyclischen Ringe beginnt und zum Radikation mit der Massenzahl m/e 158 führt.

Die Struktur dieses Radikalions ist mit jener des Molekülions von 3,7-Dithia[3.3.1]propellan identisch, das schon früher beschrieben wurde¹³. Die weitere Fragmentierung des Radikalions mit der Massenzahl m/e 158 entspricht dem Zerfall des erwähnten Molekülions (siehe Schema 2).

Schema 2



Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist bei 3,00 ppm ein Singulett für Protonen der mit Cyclopropan-Ring verbundenen Methylengruppen und bei 3,10 ppm ein Singulett für Protonen der übrigen Methylengruppen in heterocyclischen Ringen auf. Das Singulett bei 0,70 ppm ist dem Cyclopropan-Ring zuzuschreiben. Das Spektrum des als Modell verwendeten Monospirans **3** zeichnet sich durch drei Singulett bei 2,88, 3,00 und 0,60 ppm aus. Bei -60° werden alle Signale des Propellans **1** aufgespalten, während das Spektrum des Monospirans **3** unverändert bleibt. Ein besonders breites Multiplett wird für vicinale Protonen beobachtet, was in Anlehnung an die *Karplus*-Kurve¹⁴ schließen läßt, daß der Diederwinkel zwischen den vicinalen Wasserstoffatomen praktisch null ist ($\varnothing \approx 0$ bei $J = 8-10$ Hz).

Dieser Wert spricht dafür, daß der achtegliedrige heterocyclische Ring die begünstigte "twist-Wannen"-Konformation einnimmt. In dieser Konformation stehen auch die freien Elektronenpaare der Schwefelatome nicht in „Opposition“ zu den Wasserstoffatomen der Methylgruppen (gestaffelte Konformation).

Dagegen läßt für **3** (mit siebengliedrigem Ring) das Fehlen einer Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur auf eine andere Konformation des heterocyclischen Systems schließen, als im Propellan **1** (mit achtegliedrigem Ring).

Es wurde auch der Versuch einer mehrstufigen Synthese des Propellans **1** ausgehend von 2,3-Bis(jodmethyl)-1,3-butadien¹⁵ unternommen. Statt des erwarteten Diens **5'** wurde jedoch sein Dimeres **5** – ein Derivat des 1,5-Cyclooctadiens – erhalten. Die Bildung von **5** stellt einen

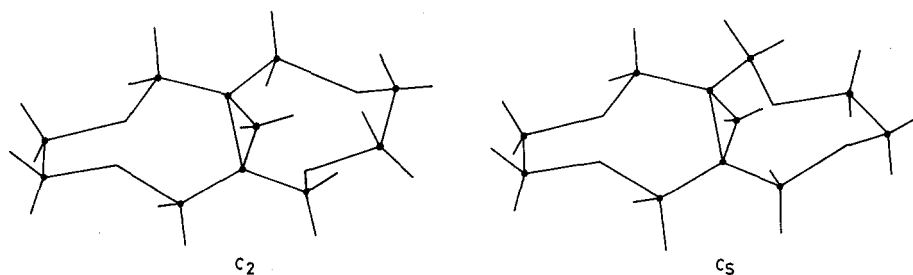
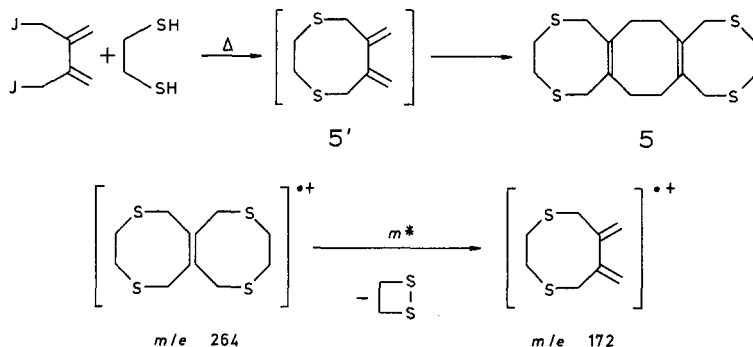


Abb. 1. Bevorzugte Konformationen des Propellans 1 (mit C_2 und C_s -Symmetrie) bei einer „twist-Wannen“-Konformation der achtegliedrigen Ringe

$[\pi_4^s + \pi_4^a]$ -Prozeß dar, wobei das eine Molekül des Butadien 5'-Derivats in suprafacialer und das andere in antarafacialer Weise reagiert (Schema 3).

Schema 3



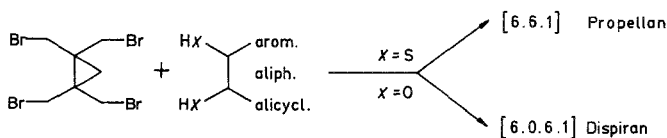
Wenn es auch nicht gelang, 5' zu erhalten, so tritt doch im Massenspektrum ein Molekülion mit der Struktur von 5' als Folge der Fragmentierung der bicyclischen Verbindung 2 auf. Dies spricht mittelbar für die Struktur des Propellans 1, da dieses auch durch $[2 + 1]$ -Cycloaddition aus 2 entsteht.

Die Konformation des Propellans 1 erleichtert seine Oxidation zum Tetrasulfon 4 unter Beibehaltung des Cyclopropanringes. Eine ähnliche Oxidation des 3,7-Dithia[3.3.1]propellans¹³ führt wegen der ekliptischen Stellung freier Elektronenpaare in den Schwefelatomen sowie in den Wasserstoffatomen der Methylengruppen zur Spaltung des Dreiringes.

In Anlehnung an bisherige Untersuchungen^{11,12,16} besteht nun die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zwischen 1,1,2,2-Tetrakis(bromme-

thyl)cyclopropan und verschiedenen 1,2-Dithiolen bzw. 1,2-Diolen mit großer Wahrscheinlichkeit vorherzusagen (siehe Schema 4).

Schema 4



Für den Prozeßablauf ist die Schwächung der transanularen Wechselwirkungen durch die Anwesenheit von Heteroatomen entscheidend, da die heterocyclischen Ringe eine Konformation einnehmen, welche die geringsten Wechselwirkungen dieser Art besitzt.

Dank

Herrn Prof. Dr. *Anton Meller* (Universität Göttingen) möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die Hilfe und die Diskussionen ausdrücken. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst möchte ich für das mir gewährte Stipendium meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Koflerblock* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss UR-10 Spektrophotometer aufgenommen. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit einem Tesla BS 487-Instrument bei 80 MHz und einem Bruker 60 E-Spektrometer, während die Massenspektren mit einem LKB 9000 S aufgenommen wurden. Die UV-Spektren wurden mit einem Specord-Spektrophotometer registriert.

3,6,10,13-Tetrathia[6.6.1]propellan (1)

Methode a

Zur siedenden Lösung von 0,80 g NaOH in 500 ml Ethanol wurde eine Lösung von 2,07 g (0,005 mol) 1,1,2,2-Tetrakis(brommethyl)cyclopropan und 0,94 g (0,01 mol) 1,2-Ethandithiol in 100 ml Benzol getropft. Es wurde unter Rückfluß 20 h erwärmt und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Zum Rückstand wurden 50 ml Benzol gegeben, erwärmt und anschließend das NaBr abfiltriert. Nach der Reinigung auf einer Al_2O_3 -Säule (Benzol) konnte aus dem Filtrat das Produkt erhalten werden. Es wurde im Hochvakuum sublimiert, dann aus Benzol umkristallisiert; 0,21 g farblose Kristalle (15,1% d. Th.), Schmp. 203–204°.

IR (KBr): 3 050 (CH-Cyclopropan), 2 980, 2 960, 2 950, 2 900 (CH), 1 440, 1 410, 1 300, 1 280, 1 220, 1 035, 1 000, 970, 950, 900, 850, 750 (CH, CC), 680 cm^{-1} (CS).

UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 217 nm (3,01).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,70 (s, CH_2 -Cyclopropan, 2 H), 3,00 (s, CH_2S , 8 H), 3,10 (s, vic. CH_2S , 8 H).

MS: M^+ $m/e = 278$ (37%).

$C_{11}H_{18}S_4$ (278,52). Ber. C 47,43 H 6,52 S 46,05.
Gef. C 47,15 H 6,44 S 45,61.

Methode b

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und kühlbarem Tropftrichter wurde eine Lösung von 0,26 g (0,001 mol) der Verbindung **2** in 10 ml Ether und 0,01 g Kupfersalz (CuCl) vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde bei 10° eine Lösung von ca. 0,05 g (0,0012 mol) Diazomethan in 10 ml Ether langsam zugegeben. Nach Ende der Zugabe wurde noch 30 min gerührt, vom Katalysator abfiltriert und der Ether abgezogen. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Al_2O_3 -Benzol) gereinigt. 0,13 g (46,8% d. Th.).

3,6,10,13-Tetrathiabicyclo[6.6.0]tetradec-1(8)-en (2)

Zur siedenden Lösung von 1,60 g NaOH in 800 ml Ethanol wurde eine Lösung von 4,00 g (0,01 mol) 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-dibrom-2-buten und 1,88 g (0,02 mol) 1,2-Ethandithiol in 200 ml Benzol getropft. Auf oben erwähnte Weise (**1a**) wurde das Produkt erhalten. 1,50 g farblose Kristalle (56,6% d. Th.), Schmp. 165–166°.

IR (KBr): 3 000, 2 940, 2 900 CH , 1 610 ($C=C$ Raman), 1 400, 1 290, 1 180, 1 160, 890, 740 (CH , CC), 680 cm^{-1} (CS).

1H -NMR ($CDCl_3$): 3,00 (s, CH_2S , 8 H), 3,65 (s, $CH_2C=$, 8 H).

MS: M^+ $m/e = 264$ (90%).

$C_{10}H_{16}S_4$ (264,73). Ber. C 45,37 H 6,09 S 48,54.
Gef. C 45,40 H 6,09 S 48,20.

5,8-Dithiaspiro[2.6]nonan (3)

Zur siedenden Lösung von 1,60 g NaOH in 800 ml Ethanol wurde eine Lösung von 4,56 g (0,02 mol) 1,1-Bis(brommethyl)cyclopropan und 1,88 g (0,02 mol) 1,2-Ethandithiol in 200 ml Benzol getropft. Auf oben erwähnte Weise (**1a**) wurde das Produkt erhalten. 0,51 g farblose Kristalle (15,9% d. Th.), Schmp. 56–57°.

IR (KBr): 3 065 (CH -Cyclopropan), 2 990, 2 950, 2 910 (CH), 1 410, 1 330, 1 280, 1 250, 1 130, 1 025, 975, 950, 860, 740 (CH , CC), 680 cm^{-1} (CS).

UV: (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (2,95).

1H -NMR ($CDCl_3$): 0,60 (s, CH_2 -Cyclopropan, 4 H), 2,85 (s, CH_2S , 4 H), 3,00 (s, vic. CH_2S , 4 H).

MS: M^+ $m/e = 160$ (100%).

$C_7H_{12}S_2$ (160,30). Ber. C 52,45 H 7,54 S 40,01.
Gef. C 51,19 H 7,60 S 39,42.

3,6,10,13-Tetrasulfo[6.6.1]propellan (4)

Eine Lösung von 0,10 g **1** in 10 ml Eisessig und 1 g 30% Wasserstoffperoxid wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. 0,14 g farblose Kristalle (100% d. Th.), Schmp. > 360°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

IR (KBr): 3 100 (CH -Cyclopropan), 2 985, 2 935, 2 865 (CH), 1 440, 1 320, 1 290 (SO_2), 1 230, 1 180, 1 120, 1 050, 880, 820 (CH , CC), 675 cm^{-1} (CS).

$C_{11}H_{18}S_4O_8$ (406,51). Ber. C 32,50 H 4,46 S 31,55.
Gef. C 31,24 H 4,25 S 30,91.

6,9,16,19-Tetrathiatricyclo[12.6.0.0^{4,11}]eikosa-1(14),4(11)-dien (5)

Zur siedenden Lösung von 1,12 g KOH in 500 ml Ethanol wurde eine Lösung von 3,34 g (0,01 mol) 2,3-Bis(jodmethyl)-1,3-butadien und 0,94 g (0,01 mol) 1,2-Ethandithiol in 100 ml Benzol getropft. Es wurde unter N₂-Atmosphäre 12 h zum Sieden erhitzt und die Lösung eingedampft. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Wasser gekocht, dann aus Chloroform umkristallisiert. 0,60 g farblose Kristalle (34,9% d. Th.), Schmp. 196–198°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

IR (KBr): 2920, 2850 (CH), 1580 (C=C), 1445, 1420, 1390, 1230, 1200, 1110, 910, 900, 770 (CH, CC), 710 cm⁻¹ (CS).

MS: M^+ $m/e = 344$ (6,0%).

C₁₆H₂₄S₄ (344,62). Ber. C 55,76 H 7,02 S 37,22.
Gef. C 54,92 H 7,14 S 36,80.

Literatur

- ¹ a) *Jamrozik J.*, Monatsh. Chem. **112**, 785 (1981) (4. Mitt. über Propellane). b) *Jamrozik J.*, Chemistry of Propellanes, Wiad. Chem. **414**, 779 (1981); C. A. **97**, 109576w (1982).
- ² *Mander L. N., Prager R. H., Turner J. V.*, Aust. J. Chem. **27**, 2645 (1974).
- ³ *Cambie R. C., Denny W. A.*, Aust. J. Chem. **28**, 1153 (1975).
- ⁴ *Wiberg K. B., Walker F. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 2056 (1982).
- ⁵ *Herr M. L.*, Tetrahedron **33**, 1897 (1977).
- ⁶ *Landheer I. J., de Wolf W. H., Bickelhaupt F.*, Tetrahedron Letters **1975**, 349.
- ⁷ *Marshall J. A., Conrow R. E.*, J. Amer. Chem. Soc. **105**, 5679 (1983).
- ⁸ *Neidlein R., Zeiner H.*, Chem. Ber. **115**, 1409 (1982).
- ⁹ *Kirmse W., Kapps M.*, Chem. Ber. **101**, 994 (1968).
- ¹⁰ *Kirmse W., Kapps M., Hager R. B.*, Chem. Ber. **99**, 2855 (1966).
- ¹¹ *Jamrozik J.*, J. f. prakt. Chem. **321**, 437 (1979).
- ¹² *Jamrozik J.*, J. f. prakt. Chem. **322**, 909 (1980).
- ¹³ *Buchta E., Kröniger A.*, Chimia **22**, 430 (1968).
- ¹⁴ *Karplus M.*, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).
- ¹⁵ *Hamon D. P. G., Spurr P. R.*, Synthesis **1981**, 873.
- ¹⁶ *Smoliński S., Jamrozik J., Jamrozik M.*, Monatsh. Chem. **108**, 1145 (1977).