

Organische Schwefelverbindungen II <sup>1)</sup>

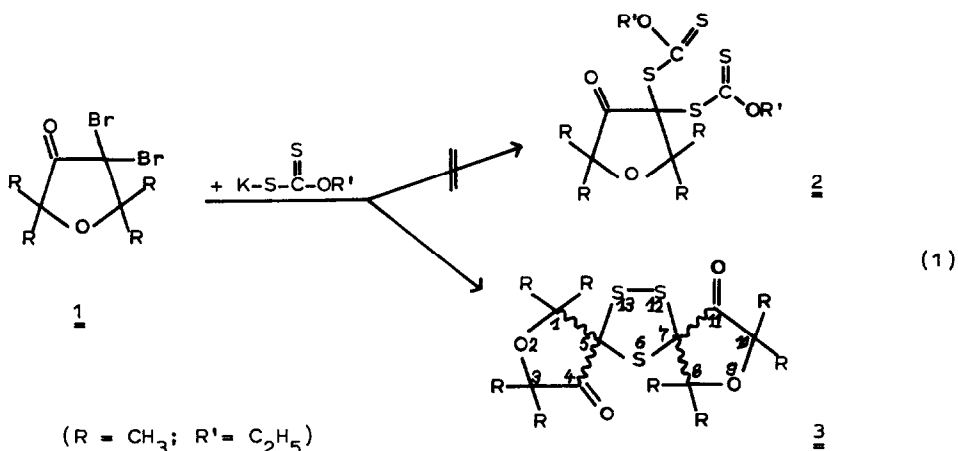
UBER SYNTHESE UND KONFIGURATION EINES DISPIRO-1.2.4-TRITHIOLANS AUS  
4.4-DIBROM-2.2.5.5-TETRAMETHYL-TETRAHYDROFURANON-(3) UND KALIUMXANTHOGENAT

K. Praefcke <sup>\*)</sup>, G. Höhne, P. Weyerstahl und B. Klabuhn

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 27 December 1972; received in UK for publication 6 February 1973)

Im Rahmen photochemischer Arbeiten über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketosulfide interessierte den einen von uns (K.P.) das unbekannte geminale Dixanthogenyl-furanon 2, das analog der Synthese einer Reihe geminaler Dixanthogenylmethane <sup>2)</sup> aus dem Dibromfuranon 1 <sup>3)</sup> und Kalium-athylxanthogenat darstellbar sein sollte.

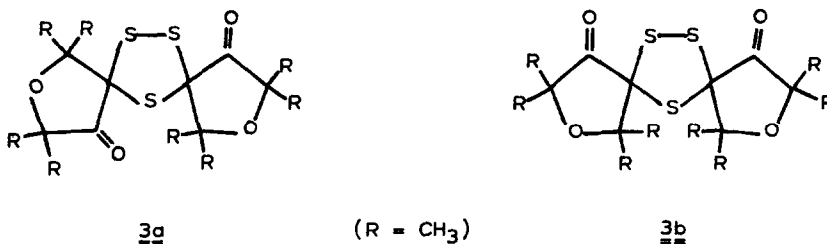


Tropft man zu 2 Mol Kalium-athylxanthogenat in Aceton bei 0° unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 1 Mol in Aceton gelöstes 1, so isoliert man nicht 2, sondern neben mehreren anderen Produkten <sup>4)</sup> das bislang unbekannte, farblose Dispiro-1.2.4-trithiolan 3 <sup>5)</sup> in 46-proz. Ausbeute (Schema 1): Schmp. <sup>6)</sup> 184°; C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (376.53) ber.: C 51.03, H 6.42, S 25.55 %; gef. <sup>7)</sup>: C 50.78, H 6.35, S 25.29 %; MS (Varian MAT 711): m/e 376 (12.85 %, M<sup>0</sup>), 318 (23.86 %, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, M - Aceton), 204 (5.66 %, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>, M - 2 Dimethylketenoxid), 86 (100.00 %);

IR (Perkin-Elmer,  $\text{HCCl}_3$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1750/cm; NMR (Varian HA 100,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$  4 s  $\delta$  0.91, 0.97, 1.12 und 1.19 ppm, Protonenverhältnis 1:1:1:1. Die vier Methylresonanzen sind eine Folge der molekularen Asymmetrie in 3. Je eine Methylgruppe aus beiden Furanon-Ringen ergibt ein Singulett.

Die Konstitution des außerordentlich stabilen Thio-ozonides 3 wird weiter gestützt durch dessen Reduktion mit Raney-Nickel in Athanol zum 2.2.5.5-Tetramethyl-tetrahydrofuranon 8).

Die Frage, ob 3 in der anti- oder syn-Form vorliegt, sollte durch einen Vergleich des gemessenen <sup>9)</sup> Dipolmomentes mit den aus Bindungsmomenten berechneten Dipolmomenten der beiden möglichen Strukturen 3a und 3b entschieden werden können.



Für die Berechnungen wurden folgende vereinfachende Annahmen gemacht: 1) die beiden Furanon-Ringe und der Trithiolan-Ring seien eben, alle Bindungswinkel innerhalb der Ringe betragen  $108^\circ$  und 2) das Dipolmoment ergibt sich allein aus der Addition der C-S- (0.9 D), C-O- (0.7 D) und C=O- (2.4 D) Bindungsmomente <sup>11)</sup>

Ein Vergleich des experimentellen Dipolmomentes (1.9 D) des 2.2.5.5-Tetramethyl-tetrahydrofuranons mit dem unter den genannten Voraussetzungen berechneten Moment (1,8 D) zeigt, daß ein derartiges Vorgehen brauchbare Ergebnisse liefert.

Nimmt man weiter an, daß der Winkel zwischen den Furanon-Ringebenen in der anti-Form 3a  $180^\circ$  bzw. in der syn-Form 3b  $0^\circ$  betrage und die Ebene des Trithiolan-Ringes senkrecht auf der Ebene der Furanon-Ringe stehe, ergeben sich die Dipolmomente der anti- bzw. der syn-Form rechnerisch zu 0.7 bzw. 3.7 D.

Der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 1.4 D beweist, daß das Reaktionsprodukt 3 die Konfiguration der anti-Form 3a besitzt.

Die Differenz zwischen dem experimentellen und berechneten Wert der anti-Form 3a erklärt sich aus der Tatsache, daß der Winkel zwischen den Furanon-Ringebe-  
nen nicht, wie oben vereinfachend angenommen,  $180^\circ$  ist. Eine Betrachtung von  
Dreiding-Modellen ergibt, daß für die anti-Form zwei Konformere möglich sind,  
bei denen die Furanon-Ringebe-  
nen annähernd die Winkel von  $145^\circ$  bzw.  $200^\circ$  ein-  
schließen. Bei einem Winkel von  $158^\circ$  bzw.  $252^\circ$  stimmen berechnetes und gemessenes  
Dipolmoment der anti-Form 3a überein.

Für die syn-Form 3b ergibt sich bei einer aus den Modellen abgeschätzten Winke-  
lung von  $40^\circ$  (hier tritt bei beiden möglichen Konformeren annähernd der gleiche  
Winkel auf) ein berechnetes Moment von 3.45 D.

Über die Struktur des gelben Nebenproduktes <sup>4d)</sup> und den Mechanismus dieser  
Reaktion sowie die Umsetzung weiterer  $\alpha,\alpha$ -dihalogenierter, heterocyclischer  
Ketone entsprechend Schema 1 wird an anderer Stelle berichtet.

#### Literaturverzeichnis und Anmerkungen

\* ) Herrn Professor Dr. phil. A. Schönberg zum 80. Geburtstag gewidmet.

- 1) 1. Mitteil.: K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1973, vorstehend.
- 2) A. Schönberg und E. Frese, Angew. Chem. 76, 98 (1964); Chem. Ber. 101, 716 (1968); A. Schönberg, E. Frese, W. Knöfel und K. Praefcke, Chem. Ber. 103, 938 (1970).
- 3) H. Richet, Ann. Chimie [12] 3, 317 (1948); C.A. 43, 1392 d (1949).  
IR (Perkin-Elmer,  $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1775/cm; NMR (Varian A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  2 s  
 $\delta$  1.49 und 1.56 ppm, Protonenverhältnis 1 : 1.
- 4) a) Kaliumbromid (Ausbeute: quantitativ).

Durch Chromatographie des nach Filtration des Kaliumbromides einge-  
engten Filtrates an Silicagel/Ather-Petrolather im Verhältnis 1 : 19  
werden in nachstehender Reihenfolge: b) Schwefel,

c) Thiol-thion-kohlensäure-diäthylester, IR (Perkin-Elmer,  $\text{CCl}_4$ ): keine Bande im Bereich von 1500–2800/cm; NMR (Varian A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  2 t  $\delta$  1.33 und 1.40 (6 H),  $\text{SCH}_2$  q  $\delta$  3.06 (2 H),  $\text{OCH}_2$  q  $\delta$  4.57 ppm (2 H),  $J \approx 7$  cps,

d) eine gelbe Substanz noch unbekannter Struktur mit der Summenformel

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$  (312.42), Ausbeute: 33 %, Schmp. <sup>6)</sup> 115–116° und

e) 3 erhalten.

5) Systematische Benennung: 1.1.3.3.8.8.10.10-Octamethyl-4,11-dioxo-2,9-dioxa-6.12.13-trithiadispiro[4.1.4.2]-tridecan.

6) Der Schmelzpunkt wurde mit dem Mettler FP 1 bestimmt und ist reproduzierbar.

7) Für die Elementaranalyse danken wir Frau Dr. U. Faass in unserem Institut.

8) 4-stündiges Kochen, anschließend Chromatographie des eingeeengten Filtrates an Silicagel/Petroläther, IR (Perkin-Elmer,  $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1750/cm; NMR (Varian A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  2 s  $\delta$  1.18 und 1.32,  $\text{CH}_2$  s  $\delta$  2.36 ppm, Protonenverhältnis 3:3:1. Diese Daten sind identisch mit denen authentischen Materials.

9) Die Dipolmomente wurden nach dem Le Fèvre-Verfahren <sup>10)</sup> ermittelt. Die dazu benötigten DK-Werte und Brechungsindices der Benzol-Lösungen bei 20° C wurden mit dem Dipolmeter O 1 nach Dr. K. Slevogt bzw. dem Abbé-Refraktometer der Firma Carl Zeiss gemessen.

Für die Durchführung und Auswertung der Messungen danken wir Frau Dr. H. Juds.

10) R.J.W. Le Fèvre, Trans Faraday Soc. 46, 1 (1950).

11) V.I. Minkin, O.A. Osipov und Y.A. Zhdanov, Dipole Moments in Organic Chemistry, S. 88, Plenum Press, New York-London, 1970.