

Über die Konformation von 1,2,4,5-Tetrathian

On the Conformation of 1,2,4,5-Tetrathiane

Rudy Susilo* und Rolf Gmelin

Institut für Pharmakognosie und Phytochemie der Freien Universität Berlin,
Königin-Luise-Straße 2–4, D-1 Berlin 33,

Klaus Roth und Hans Bauer

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustraße 3, D-1 Berlin 33

Z. Naturforsch. **37 b**, 234–235 (1982); eingegangen am 11. September 1981

1,2,4,5-Tetrathian

The conformation of 1,2,4,5-tetrathian was determined by means of dynamic NMR spectroscopy. The barrier (ΔG^\ddagger) of the chair/twist equilibration is 14.5 kcal/mol and the chair form is more stable than the twist form in this molecule by 1.4 kcal/mol. These experimental data are in excellent agreement with force field calculations.

Im Vergleich zum Grundkörper zeichnen sich die Schwefelisologen des Cyclohexans durch eine verringerte Flexibilität aus. Dies muß zum großen Teil auf die hohe Energiebarriere der Rotation um die S–S-Bindung zurückgeführt werden, die bei aliphatischen Disulfiden etwa 7–12 kcal/mol [1, 2] beträgt. Die durch den Einbau der S–S-Bindungen bedingte Änderung der Bindungslängen und -winkel führt zwangsläufig zu einer Änderung der relativen Stabilitäten der verschiedenen Konformeren. In Tab. I sind die bisher bekannten theoretischen und experimentellen Befunde der cyclischen Polysulfide zusammengestellt.

Im Falle des 1,2,4,5-Tetrathians sollte – wegen der geringen Energiedifferenz zwischen Sessel- und der Twistform – ein NMR-spektroskopischer Nachweis beider Konformere möglich sein. Zwar konnte bereits an alkylsubstituierten Abkömmlingen dieses Systems die Twist- neben der Sesselform nachge-

wiesen werden [6], jedoch nimmt auch in den entsprechend geminal substituierten Cyclohexanderivaten durch die Destabilisierung der Sesselform die relative Energiedifferenz zwischen Sessel- und Twistform ab, so daß bisher nicht zwischen einem Substituenteneffekt und einer Eigenschaft des 1,2,4,5-Tetrathian-Grundsystems selbst unterschieden werden konnte.

Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von 1,2,4,5-Tetrathian, das durch thermische Zersetzung von 1,2,4,5,7,8-Hexathionan, einem Inhaltsstoff von Parkia speciosa Hassk. (Mimosaceae), dargestellt werden konnte [7].

Neben den typischen Spektren eines $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}_2$ -Spinsystems tritt bei Temperaturen unterhalb -20°C zusätzlich ein Singulett bei 3,99 ppm auf, das der Twistform zugeordnet werden muß. Aus den relativen Signalintensitäten kann die relative freie

Tab. I. Übersicht über experimentelle und berechnete thermodynamische Daten von Schwefelisologen des Cyclohexans. Alle Angaben in kcal/mol.

Verbindung	Sessel-	Twist- [3]	Wannenform [3]	ΔG^\ddagger (ber.) [3]	ΔG^\ddagger (exp.)
Cyclohexan	0	5,3	6,8	9,2	10 [4]
1,2-Dithian	0	3,9	10,9	11,7	11,6 [6]
1,2,3,4-Tetrathian	0	7,5	14,7	14,7	
1,2,4,5-Tetrathian	0	1,1	18,9	14,2	
Pentathian	0	10,2	14,8	17,4	15 [5]
Schwefel-S ₆	0	18,4	19,7	29,9	

* Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Susilo.

0340-5087/82/0200-0234/\$ 01.00/0

Konformationsenthalpie ΔG der Twistform berechnet werden. Eine Auswertung der temperaturabhängigen Spektren ergibt insgesamt folgende Daten:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{äqu}} &= 4,56 \text{ ppm}; \delta_{\text{ax}} = 3,44 \text{ ppm}; \\ \delta_{\text{twist}} &= 3,99 \text{ ppm} \\ ^2J_{\text{ax-äqu}} &= 14,0 \text{ Hz}; \Delta G^+ = 14,5 \text{ kcal/mol}; \\ \Delta G(\text{twist}) &= 1,4 \text{ kcal/mol}.\end{aligned}$$

Insgesamt stehen diese Ergebnisse in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Kraftfeldberechnungen von Allinger [3], wonach sich im 1.2.4.5-

Tetrathian gegenüber Cyclohexan der Energieunterschied zwischen Twist- und Sesselform von 5,6 auf 1,4 kcal/mol verringert, während sich die entsprechende Energiebarriere der Umwandlung von 9,2 auf 14,2 kcal/mol ansteigt.

Experimentelles

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Bruker WH-270-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 270 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Deuteromethylenchlorid der Fa. Sharp und Dohme verwendet.

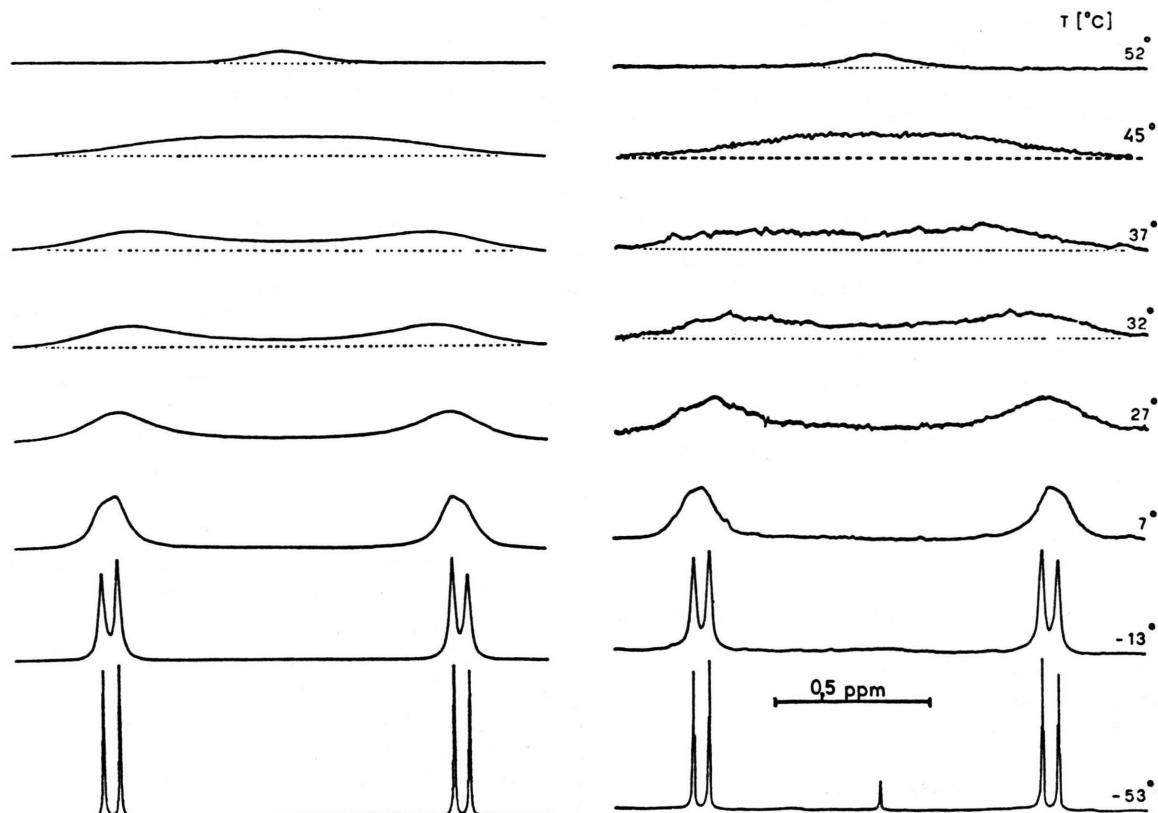


Abb. 1. Temperaturabhängige 270 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1.2.4.5-Tetrathian in CD_2Cl_2 (rechts) im Vergleich zu den Ergebnissen theoretischer Simulationen (links).

- [1] W. N. Hubbard, D. R. Douslin, J. P. McCullough, D. W. Scott, S. S. Todd, J. F. Messerly, I. A. Hossenlopp, A. George und G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3547 (1958); D. W. Scott, H. L. Finke, M. E. Gross, G. B. Guthrie und H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2424 (1950); D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, M. E. Gross, R. E. Pennington und G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2478 (1952).
- [2] G. Glaeson, G. Androes und M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4357 (1961).
- [3] N. L. Allinger, M. L. Hickey und H. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2741 (1976).
- [4] F. A. Anet und A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 760 (1967).
- [5] F. Feher, B. Degen und B. Sohngen, *Angew. Chem.* **80**, 320 (1968).
- [6] C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6019 (1969); C. H. Bushweller, G. Bhat, L. J. Letendre, J. A. Brunelle, H. S. Bilofsky, H. Ruben, D. H. Templeton und A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 65 (1975).
- [7] R. Gmelin, R. Susilo und G. R. Fenwick, *Phytochemistry* **20**, 2521 (1981).