

Physical Properties	b. p., °C/mm Hg	$\eta_D$	$d_4^{20}$
[I]	82.5/8	1.4899 <sup>20</sup>	1.030
[II]	60.5/8	1.4852 <sup>24</sup>	1.020
[III]	54.5-55/12	1.4825 <sup>20</sup>	1.012

IR: [I], [II], [III] show weak (S-CH<sub>3</sub>) at 1315 cm<sup>-1</sup>; [II], [III] show weak ( $\delta_s$ CH<sub>3</sub>) at 1365-1370 cm<sup>-1</sup>

NMR:  $\delta$  p.p.m. from TMS

Methane thiol was dissolved in an excess of propylene oxide (molar ratio  $\sim 0.5$ ) and the mixture stirred in a closed vessel with a sulfonic exchange resin<sup>6</sup> (Dowex 50). Methylthio-1-propanol-2 [III] was isolated from this mixture (50-55%) while no trace of [II] was formed. Absence of the latter should be attributed to its rapid rearrangement in acidic medium. In fact, methylthio-1-chloro-2-propane [IV] and a smaller amount of [III] were isolated when pure [II] was heated (50-60°) with concentrated hydrochloric acid<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Only traces of [III] were formed when the sulfonic resin was replaced by a carboxylic resin (Amberlite GS 50), by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. or by *p*-toluene sulfonic acid.

<sup>7</sup> Phenylthio-2-propanol-1 and *p*-chlorophenylthio-2-propanol-1 remain unchanged when heated with conc. HCl for 30 min at 67° and 85° respectively. The rapidity of rearrangement of CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>2</sub>OH decreases probably in the following order:



	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> -S-	CH <sub>2</sub> -S	OH	CH-	CH <sub>2</sub> -O-
[I]	-	1.92 <i>m</i>	2.15 <i>s</i>	2.63 <i>t</i>	2.8	-	3.76 <i>t</i>
[II]	1.25 <i>d</i>	-	2.08 <i>s</i>	-	2.85	2.8 <i>m</i>	3.56 <i>d</i>
[III]	1.25 <i>d</i>	-	2.15 <i>s</i>	2.58 <i>d</i>	3.12	3.9 <i>m</i>	-

*s* = singlet, *d* = doublet, *t* = triplet, *m* = multiplet; note that CH<sub>2</sub>O and CH-O are about 1 p.p.m. downfield from CH<sub>2</sub>S and CH-S respectively.

*Acknowledgement:* The authors wish to thank F. MIR EMAD for her help in part of the experimental work and R. TABACCHI for the NMR spectra.

#### References

- (1) A. KJAER and S. WAGNER, *Acta Chem. Sci.* 9 (1955) 723; T. HOSHINO, K. YAMAGISHI and ICHIKAWA, *J. Chem. Soc. (Japan)* 74 (1955) 510.
- (2) S. PATAI, *The Chemistry of Alkene*, p. 604, Interscience Publishers, London 1964.
- (3) S. O. JONES and E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 2452.
- (4) R. C. FUSON and I. H. KOHNEKE, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 706.
- (5) E. N. PRILZHAeva and M. F. SHOSTAKOVSKII, *Russ. Chem. Rev.* 1963, 403 (Engl. ed.).
- (6) C. S. MARVEL and E. D. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 66.
- (7) R. D. SCHUETZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1881.

KAMEL S. BOUSTANY<sup>8</sup>, CLAUDE GHIRARDI and  
ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD

Department of Chemistry, Neuchâtel University (Switzerland)

<sup>8</sup> Present address: Monsanto Company, Organic Chemicals Division, RCRL, Nitro (West Virginia).

## Metallorganische Deäthylierungen\*

### Summary

The possibilities of a cleavage of organometallic derivatives R-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Me (**6** (Me = Li, MgX) into ethylene and a carbanion R<sup>-</sup> have been explored. The deethylenation of lithium-organic compounds **6** in tetrahydrofuran at -40°C is very rapid, if the nucleofugal group R<sup>-</sup> is the triphenylcarbanion, the diphenyl-methyl-carbanion or the 9-methyl-9-fluorenyl-anion.

Zum Studium katalytischer Effekte von Übergangsmetallderivaten und des Reaktionsmechanismus der Umkehrreaktion anionischer Polymerisationen, nämlich von Deolefinierungsreaktionen, wurden stabile organometallische Systeme **1** gesucht, welche gemäß **1** → **2** langsam und meßbar in Olefine **3** und ein Carbanion **2** zerfallen. *A priori* war anzunehmen, daß die carbanionische Elimination **1** → **2** dann bevorzugt ist, wenn das neugebildete Carbanion R<sup>-</sup> besser durch geeignete Sub-

stituenten stabilisiert werden kann als das Anion **1**<sup>\*</sup>. Die Geschwindigkeit der Reaktion sollte von der Natur der Substituenten R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> sowie der Art des metallischen Gegenions Me<sup>+</sup>, des Lösungsmittels und des Assoziatverhaltens von **1** abhängig sein. Um komplizierende Folgereaktionen, wie etwa die Readdition von R<sup>-</sup> an das Olefin **3**, zu umgelagerten Produkten **4**<sup>2</sup> auszuschließen, wurden bevorzugt Systeme hergestellt, welche nicht mit anionenstabilisierenden Gruppen R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> substituiert waren. Die Verbindungen **6a**, **6b**, **6c** und **6d** schienen deshalb für Voruntersuchungen der

\* Zur relativen Stabilität von Carbanionen vgl. die McEwen-Streitwieser-Applequist-Dessy-(MSAD)-pK<sub>a</sub>-Skala von Kohlenwasserstoffen<sup>1</sup>.

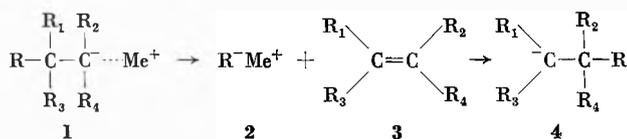
<sup>1</sup> D. J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, Kapitel 1.

<sup>2</sup> E. GROVENSTEIN und G. WENTWORTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3305, 89 (1967) 1852, 2348.

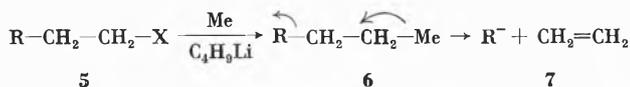
\* Eingegangen am 16. Juli 1968.

geplanten kinetischen Studien der Reaktion  $6 \rightarrow 7$  geeignet zu sein.

Reaktionen vom Typus  $1 \rightarrow 2$  wurden unter anderem bei der Ringöffnung von Cyclopropyl-carbinyl-magnesiumbromid (bzw. der entsprechenden Lithium-Verbindungen)<sup>3</sup> und von Cyclobutylcarbinylmetall-Derivaten<sup>4,5,\*</sup>, bei der Umsetzung von 3-Phenyl-3-methylbutylchlorid mit Kalium<sup>6</sup> und beim Zerfall von Neopentylnatrium<sup>7</sup> beobachtet. Bei der thermischen Zersetzung von Alkylkalium- (bzw. Alkylnatrium)-Verbindungen bildet oft ein Hydridion die nukleofuge Gruppe ( $R = H$ )<sup>8,9</sup>. Ähnliche Eliminationen unter Austritt eines Hydridions bei Grignard-Verbindungen können mit Titan-tetrachlorid katalysiert werden<sup>10</sup>.



Me = Li, MgX, Na, K, Übergangsmetallkomplexe  
X = Cl, Br, J



a:  $R = C_6H_5-CH_2-$   
b:  $R = (C_6H_5)_2C-CH_3$   
c:  $R = (C_6H_5)_3C-$   
d:  $R = 9\text{-Methyl-9-fluorenyl}$

## Resultate

3-Phenyl-1-propylbromid wurde in einer fünfzigprozentigen Mischung von Tetrahydrofuran (THF) und Hexan bei  $-40^\circ C$  mit Lithium umgesetzt. **6a** ( $Me = Li$ ) zerfiel auch in Gegenwart von  $TiCl_4$  nicht unter Abspaltung von Äthylen. Nach der Hydrolyse wurde ausschließlich Propylbenzol isoliert. Da die Bildung des Benzyl-anions ( $pK_a$  von Toluol = 35<sup>11</sup>) noch nicht genügt, um die Reaktion  $6 \rightarrow 7$  in den Vordergrund treten zu lassen, wurde das System **6b** untersucht, bei dessen Deäthylierung das stabilere Diphenyl-methylcarbanion **2b** zu erwarten war. Bei der Umsetzung von 3,3-Diphenyl-1-butyl-bromid **5b** ( $X = Br$ )<sup>\*\*</sup> mit Li-

thium in THF bei  $-40^\circ C$  bildete sich sofort eine rote Farbe, welche auf die Anwesenheit des Anions **2b** hinwies. Nach dem Aufarbeiten wurden 50% 1,1-Diphenyläthan isoliert. Eine Deäthylierung wurde auch bei der Reaktion von **5b** ( $X = Br$ ) mit einem Lithium-Natrium-Gemisch in Hexan gefunden.

Gemäß  $6 \rightarrow 7$  fragmentieren auch 3,3,3-Triphenyl-1-propyllithium **6c** ( $X = Li$ ) (aus 3,3,3-Triphenyl-1-propylchlorid\* und Lithium) in Tetrahydrofuran bei  $-40^\circ C$  sowie 3,3,3-Triphenyl-1-propyl-magnesium-chlorid bei der Umsetzung von **5c** ( $X = Cl$ ) mit Magnesium in THF unter Rückfluß<sup>\*\*</sup>. Die Ausbeuten von Triphenylmethan nach der Hydrolyse betragen 80% bzw. 35%.

Auf Grund der  $pK_a$ -Werte der konjugaten Säuren der produzierten Anionen **2** zersetzte sich auch 1-Chlor-2-(9-methyl-9-fluorenyl)-äthan **5d** ( $X = Cl$ )<sup>\*\*\*</sup> erwartungsgemäß bei der Umsetzung mit Lithium in THF bei  $-40^\circ C$  und in Äther bei  $25^\circ C$  über **6d** zum tiefroten 9-Methyl-9-fluorenyl-anion **2d** und wenigen andern Produkten<sup>o</sup>. In den Fällen, bei denen eine Olefinabspaltung beobachtet wurde, war die Umsetzung der Halogenide **5** mit den Metallen langsamer als der Zerfall  $6 \rightarrow 7$ . Die organometallischen Zwischenprodukte sammelten sich nicht in genügender Konzentration an, um Studien der Reaktion  $6 \rightarrow 7$  durchführen zu können.

Als Vorstufe zur Deäthylierungsreaktion eignet sich auch die Metallaustauschreaktion zwischen Alkylhalogeniden und lithiumorganischen Verbindungen<sup>14,15</sup>. APPLEQUIST und O'BRIEN<sup>15</sup> zeigten, daß sich die Gleichgewichte zwischen den beiden Komponenten in ätherhaltigen Kohlenwasserstoffen schon bei  $-70^\circ C$  relativ rasch einstellen. Um abzuklären, ob die Reaktion  $5c \rightarrow 6c$  schneller als der Zerfall von **6c** zu **7c** ist, wurde eine Lösung von Butyllithium in Äther zu einer Lösung von 3,3,3-Triphenyl-1-propyljodid<sup>17,oo</sup> in THF bei  $-60^\circ C$  zugetropf. Die tiefrote Farbe des Triphenylmethyl-

\* Vorschrift vgl. <sup>13</sup>.

\*\* Das entsprechende Natriumsalz zerfällt ebenfalls in flüssigem Ammoniak zu Äthylen, *l.c.*<sup>9</sup>, S. 232.

\*\*\* Aus 9-Methyl-9-fluorenylnatrium und 1,2-Dichloräthan in Dekalin  $C_{16}H_{15}Cl$  gef. C 79,14 H 6,20 Cl 14,48  
Smp. 98-99°C ber. C 79,16 H 6,23 Cl 14,61

<sup>o</sup> Vgl. eine analoge Depropylierung<sup>16</sup>.

<sup>oo</sup> Aus 3,3,3-Triphenyl-1-propylalkohol<sup>17</sup> und Triphenylphosphindijodid nach WILEY<sup>12</sup> (87% Ausbeute)  
 $C_{21}H_{19}J$  gef. C 63,57 H 4,81 J 31,62%  
ber. C 63,33 H 4,81 J 31,87%

<sup>11</sup> J. WEINSTOCK und S. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 6245.

<sup>12</sup> G. A. WILEY, B. M. REIN, B. C. CHUNG und R. L. HERSHKOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 964.

<sup>13</sup> H. E. ZIMMERMANN und F. J. SMENTOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5455.

<sup>14</sup> H. J. S. WINKLER und H. WINKLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1967) 964, 969.

<sup>15</sup> D. E. APPLEQUIST und D. F. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 742.

<sup>16</sup> D. J. CRAM und D. R. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1249.

<sup>17</sup> W. D. MCPHEE und E. G. LINDSTROM, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 2177. J. W. WILT und J. A. LUNDQUIST, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 921.

\* Die treibende Kraft für die Ringöffnungen dürfte das Aufheben der Ringspannung sein.

\*\* Aus 3,3-Diphenyl-1-butanol<sup>11</sup> durch Umsetzen mit  $PBr_3$  oder Triphenylphosphindibromid<sup>12</sup>.  
 $C_{16}H_{17}Br$  gef. C 66,49% H 5,95%, ber. C 66,50 H 5,90%

<sup>3</sup> J. D. ROBERTS *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2509, 82 (1960) 2646.

<sup>4</sup> E. A. HILL und J. A. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4663.

<sup>5</sup> *l.c.*<sup>1</sup>, Kapitel 6.

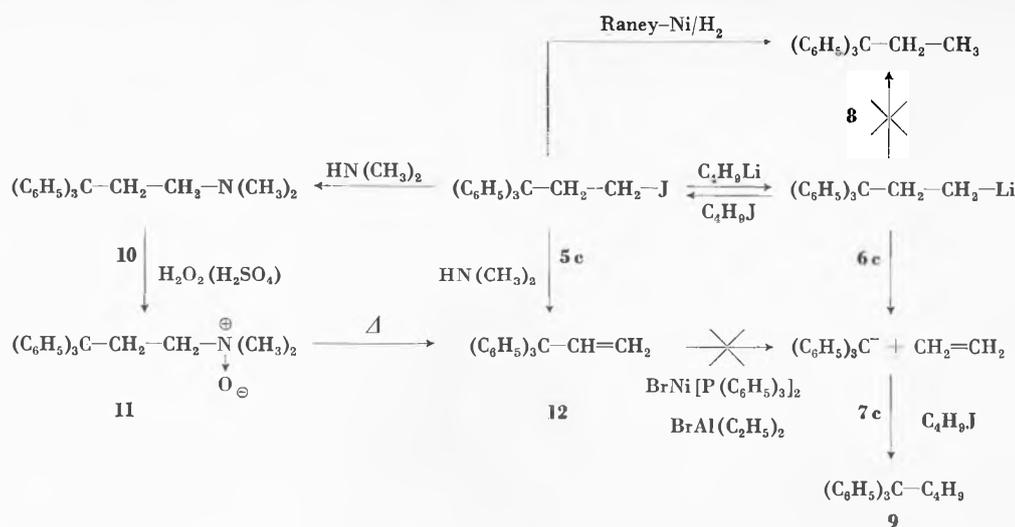
<sup>6</sup> H. PINES und L. SCHAFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4378.

<sup>7</sup> R. A. FINNEGAN, *Chem. & Ind.* 1962, 895.

<sup>8</sup> R. A. FINNEGAN, *Tetrahedron Letters* 1963, Nr. 13, S. 851.

<sup>9</sup> M. SCHLOSSER, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967, Herausgeber: W. FOERST, Band V, S. 210.

<sup>10</sup> G. D. COOPER und H. L. FINKBEINER, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1493, 3395.



anions bildete sich sofort. Nach der Hydrolyse und dem Aufarbeiten der Reaktionsprodukte wurden 9% Triphenylmethan und 91% 1,1,1-Triphenylpropan **9**<sup>18</sup> isoliert. Da sich die Bildung von **9** zwanglos durch Wurtz-Fittig-Reaktion zwischen dem Triphenylcarbanion **7c** und Butyljodid erklären läßt, ist anzunehmen, daß die Deäthylierungsreaktion **6c** → **7c** quantitativ abgelaufen war. Dieselbe Reaktion verlief auch in einem Hexan/THF-Gemisch unter Zusatz von Titan-tetrachlorid ebenso schnell. Die Ausbeute von Triphenylmethan erhöhte sich jedoch auf 20%. 1,1,1-Triphenylpropan **8** wurde nicht nachgewiesen.

Versuche zur Deäthylierung von 3,3,3-Triphenyl-1-propen **12** mit einem Mischkatalysator bestehend aus Di-(Triphenylphosphin)-nickel-dibromid<sup>19</sup> und Diäthylaluminiumbromid<sup>20</sup> in Anlehnung an Versuche von MILLER<sup>21</sup> in Benzol bei 25°C verliefen erfolglos. Wahrscheinlich war die Bildung eines Nickel-olefin-π-Kom-

plexes als Vorstufe zu einer möglichen Deäthylierung eines Alkyl-nickel-Zwischenproduktes sterisch gehindert. 3,3,3-Triphenylpropen-1 \* **12** wurde durch Cope-Elimination des N-Oxydes **11** \*\* von N,N-(Dimethyl)-3,3,3-triphenyl-1-propylamin **10** \*\*\* in 90% Ausbeute erhalten. Die Reduktion des Jodides **5c** lieferte quantitativ 1,1,1-Triphenylpropan **8**<sup>22</sup>.

Wie die vorläufigen Resultate zeigen, verlaufen die Deäthylierungsreaktionen von **6b**, **6c** und **6d** (Me = Li) zwischen -40°C und -60°C in THF-haltigen Medien unmeßbar rasch ab. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

H. P. FISCHER, E. KAPLAN und P. NEUENSCHWANDER  
 Technisch-Chemisches Laboratorium der  
 Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Schweiz)

\*  $C_{21}H_{18}$  gef. C 93,05 H 6,73, ber. C 93,29 H 6,71  
 Smp. 77°C. Das NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur **12** überein.

\*\*  $C_{23}H_{25}NO \cdot 2 H_2O$  gef. C 74,94 H 8,16 N 3,57%  
 Smp. 132°C (Zers.) ber. C 75,17 H 7,95 N 3,81%

\*\*\*  $C_{23}H_{25}N$  gef. C 87,39 H 8,11 N 4,41%  
 Smp. 87°C ber. C 87,57 H 7,99 N 4,41%

<sup>22</sup> H. GOMBERG und L. CONE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 2962.

<sup>18</sup> K. ZIEGLER, F. DERSCH und H. WOLTHAN, *Liebigs Ann. Chem.* 511 (1934) 45. H. GILMAN und B. GAJ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6326.

<sup>19</sup> K. A. JENSEN und B. NYGAARD, *Acta Chim. Scand.* 3 (1949) 474.

<sup>20</sup> A. V. GROSSE und J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.* 5 (1940) 106.

<sup>21</sup> R. G. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2785.

## Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane\* Spirozyklische Verbindungen, XIII<sup>1,2</sup>

### Summary

The preparation of the dioxo-tetrathia-oligospiranes IIb, IV, VII and the octathia-oligospiranes V, VIII is described.

\* Eingegangen am 19. Juli 1968. Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFFER zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> XII. Mitteilung: E. BUCHTA und W. MERK, *Chimia* 22 (1968) 193.

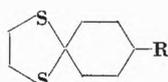
<sup>2</sup> Teil der Dissertation A. KRÖNIGER, Universität Erlangen-Nürnberg 1967.

Im Rahmen unserer Arbeiten über spirozyklische Verbindungen gilt das Interesse Dioxo-oligo- und -poly-spiranen mit anfangs- und endständigem Cyclohexanon- bzw. Cyclobutanon-Ring sowie Tetraoxo-oligo- und -polyspiranen mit der gleichen Ringanordnung und zusätzlichem zentralem Cyclobutandion-(1,3)-Ring.

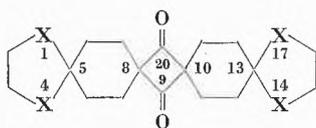
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über verschiedene Dioxo-tetrathia- und Octathia-oligospirane,

die durch Entschwefelung mit Raney-Nickel<sup>3</sup> oder HgO/HgCl<sub>2</sub> nach E. J. COREY und R. B. MITRA<sup>4</sup> die gewünschten Verbindungen ergeben sollten.

Zur Darstellung des 9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetrathia-tetraspiro [4,2,1,2,4,2,1,2] dicosan (IIb) wird Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(4)<sup>5</sup> mit Dithioäthylenglykol und BF<sub>3</sub>-Ätherat zu Ia ketalisiert und anschließend mit Oxalylchlorid ins Säurechlorid Ib übergeführt. Die durch «Dimerisierung»<sup>3</sup> von Ib erhaltene Substanz IIb ist identisch mit dem aus der Umsetzung von 9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetraoxo-tetraspiro [4,2,1,2,4,2,1,2] dicosan<sup>2</sup> (IIa) mit Dithioäthylenglykol und BF<sub>3</sub>-Ätherat erhaltenen Produkt (Mischschmp. und IR-Spektrum).

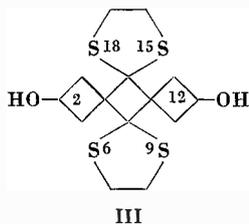


Ia: R = CO<sub>2</sub>H  
Ib: R = COCl

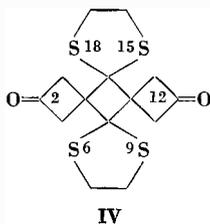


IIa: X = O  
IIb: X = S

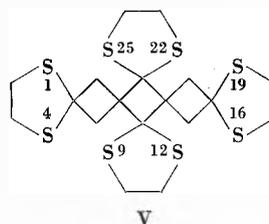
Die Schlüsselsubstanz zur Darstellung des 2,12-Dioxo-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro [3,0,4,0,3,0,4,0] octadecan (IV) ist das 2,8-Dibenzylxy-5,10-dioxo-dispiro [3,1,3,1]-decan<sup>2</sup>. Bei der Kondensation mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart eines Überschusses an BF<sub>3</sub>-Ätherat werden die beiden Oxo-Gruppen des Cyclobutanion-Rings glatt ketalisiert. Unter den Reaktionsbedingungen – 20stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur – werden gleichzeitig die beiden Benzyläther-Gruppen gespalten, und man erhält 2,12-Dihydroxy-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro [3,0,4,0,3,0,4,0] octadecan (III) in 50prozentiger Ausbeute. Die Oxydation zum Dion IV gelingt in 77prozentiger Ausbeute mit dem CrO<sub>3</sub>/Pyridin-Komplex<sup>6,7</sup>. Der Komplex bewies einmal mehr seine hohe Spezifität, denn die Thioäther-Gruppierung wird nicht angegriffen. Durch Umsetzung von IV mit Dithioäthylenglykol und BF<sub>3</sub>-Ätherat erhält man 1,4,9,12,16,19,22,25-Octathia-hexaspiro [4,1,0,4,0,1,4,1,0,4,0,1] hexacosan (V).



III

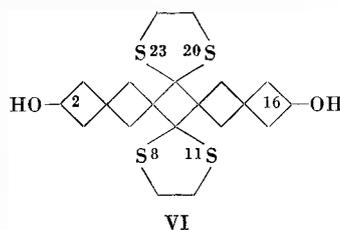


IV

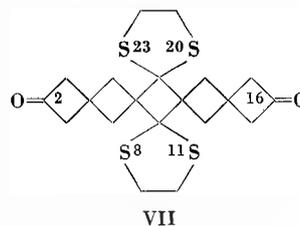


V

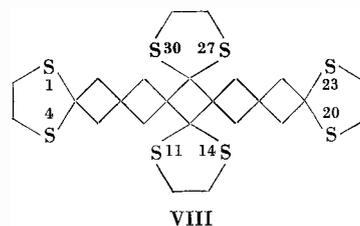
Aus 2,12-Dibenzylxy-7,15-dioxo-tetraspiro [3,1,1,1,3,1,1,1] hexadecan<sup>2</sup> entsteht analog über VI (Ausbeute 54%) und VII (Ausbeute 86%) 1,4,11,14,20,23,27,30-Octathia-octaspiro [4,1,1,0,4,0,1,1,4,1,1,0,4,0,1,1] dotriacontan (VIII). 2,2,16,16-Tetraäthoxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro [3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1] tetracosan (IX) wird durch kurzes Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus VII, absolutem Äthanol und Orthoameisensäure-äthylester und Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur dargestellt.



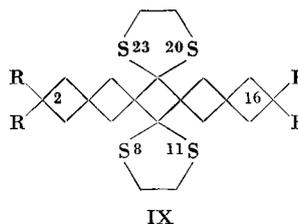
VI



VII



VIII



IX

R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

<sup>3</sup> Vgl. E. BUCHTA und K. GEIBEL, *Liebigs Ann. Chem.* 678 (1964) 53.

<sup>4</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2938.

<sup>5</sup> K. KUTSUMA und S. SUGASAWA, *Tetrahedron* [London] 3 (1958) 175.

<sup>6</sup> M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und N. MAXIM, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1424.

<sup>7</sup> G. J. POOS, G. E. ARTH, P. E. BEYLER und L. H. SARETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 427.

Die Entschwefelung von IIb und IV mit HgO/HgCl<sub>2</sub><sup>4</sup> und von III, IV und IX mit Raney-Nickel<sup>3</sup> lieferte keine definierten Produkte, auch wenn das Raney-Nickel – wie im Falle von IV – durch vorheriges Kochen in Aceton inaktiviert wurde.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Spektrometer Nr. 86 mit NaCl-Optik in KBr, die NMR-Spektren mit einem Jeol-C-60-Spektrometer in  $\text{CDCl}_3$  und TMS als innerer Standard aufgenommen.

#### Cyclohexanon-(1)-äthylendithioetal-carbonsäure-(4) (Ia)

1 g Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(4)<sup>4</sup> wird in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4 cm<sup>3</sup>  $\text{BF}_3$ -Ätherat und 3,1 cm<sup>3</sup> Dithioäthylenglykol 18 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach wird in eine gesättigte wäßrige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegossen und das überschüssige Dithioäthylenglykol durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol entfernt. Man säuert an, äthert mehrmals aus, zieht den Äther ab und kristallisiert Ia aus 10prozentiger Essigsäure um, wobei 1,3 g (84% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 127 bis 129°C erhalten werden.

Analyse:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (MG: 218,2). Ber.: C 49,54, H 6,47, S 29,32; gef.: C 49,55, H 6,36, S 29,60.

#### Cyclohexanon-(1)-äthylendithioetal-carbonsäure-(4)-chlorid (Ib)

5,7 g trockenes Ia werden mit 24 cm<sup>3</sup> Oxalylchlorid versetzt und nach Beendigung der Gasentwicklung 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des überschüssigen Oxalylchlorids im Vakuum verbleiben 5,5 g (89% der Theorie) gelbliches Öl, das sich bei der Destillation zersetzt und daher roh weiterverarbeitet wird.

#### 9,20-Dioxo-1,4,14,17-tetrathia-tetraspiro- [4,2,1,2,4,2,1,2]dicosan (IIb)

a) Aus Ib: Eine Lösung von 5,5 g Ib in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wird mit 15 cm<sup>3</sup> trockenem Triäthylamin in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol in Stickstoffatmosphäre 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 100 cm<sup>3</sup>  $\text{CHCl}_3$  wird das abgesetzene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden nacheinander mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum wird der Rückstand aus Amylalkohol/Benzol (1:1) umkristallisiert, wobei 1 g (21% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 321°C erhalten werden. Identisch mit der nach b) dargestellten Substanz (IR-Spektrum).

b) Aus IIa: Ein Gemisch aus 100 mg IIa<sup>2</sup>, 0,25 cm<sup>3</sup> Dithioäthylenglykol und 2,5 cm<sup>3</sup>  $\text{BF}_3$ -Ätherat wird in einem gut verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man saugt die ausgeschiedenen Kristalle ab, kristallisiert aus Amylalkohol/Benzol (1:1) um und erhält 113 mg (93% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 320 bis 323°C.

Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4$  (MG: 400,6). Ber.: C 53,99, H 6,04, S 32,01; gef.: C 54,10, H 6,21, S 31,55.

IR-Spektrum (Hauptbanden): 2930, 1740 (C=O), 1442, 1169 und 988  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2,12-Dihydroxy-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro- [3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (III)

In einem 25-cm<sup>3</sup>-Kölbchen werden 0,78 g sehr reines 2,8-Dibenzyl-5,10-dioxo-dispiro [3,1,3,1] decan<sup>2</sup> mit 0,6 cm<sup>3</sup> Dithioäthylenglykol und 3 cm<sup>3</sup>  $\text{BF}_3$ -Ätherat versetzt. Nachdem

man gut verschlossen hat, wird kräftig geschüttelt. Anschließend läßt man 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen und gießt anderntags die gelbe Lösung unter Umschwenken in eine gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, die sich in einem Scheidetrichter befindet. Es wird kräftig durchgeschüttelt und die Lösung auf alkalische Reaktion geprüft. Man extrahiert mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$ , wäscht die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . Das  $\text{CHCl}_3$  wird abgezogen – zuletzt im Vakuum –, der Rückstand mit etwas Xylol digeriert und das farblose Produkt abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Xylol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 200 bis 201°C; Ausbeute 360 mg (50% der Theorie).

Analyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4$  (MG: 348,3). Ber.: C 48,27, H 5,79, S 36,75; gef.: C 48,26, H 5,93, S 36,82.

IR-Spektrum: 3350 (OH), 2950, 2900, 1424, 1240, 1093, 1033  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2,12-Dioxo-6,9,15,18-tetrathia-tetraspiro- [3,0,4,0,3,0,4,0]octadecan (IV)

Zum gelben Komplex aus 3,5 g  $\text{CrO}_3$  in 35 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin läßt man eine Lösung von 960 mg III in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin zutropfen; dabei hält man die Temperatur unter 20°C. Nach 20stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit Eiswasser verdünnt und die tiefbraune Mischung mehrmals mit Äther/Benzol (1:1) ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet; dann wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus Propanol erhält man 730 mg (77% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 207°C.

Analyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_4$  (MG: 344,4). Ber.: C 48,84, H 4,68, S 37,24; gef.: C 48,87, H 4,84, S 37,56.

IR-Spektrum: 2910, 1780 (C=O), 1370, 1028  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektrum: Singulett bei  $\tau = 6,60$ , Singulett bei  $\tau = 6,78$  (1:1).

#### 1,4,9,12,16,19,22,25-Octathia-hexaspiro- [4,1,0,4,0,1,4,1,0,4,0,1]hexacosan (V)

Eine Mischung aus 100 mg IV, 0,2 cm<sup>3</sup> Dithioäthylenglykol und 1 cm<sup>3</sup>  $\text{BF}_3$ -Ätherat wird in einem gut verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anderntags saugt man die abgesetzten Kristalle ab und kristallisiert aus viel Amylalkohol um. Man erhält 115 mg (80% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 189 bis 190°C.

Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{S}_8$  (MG: 496,7). Ber.: C 43,53, H 4,83, S 51,64; gef.: C 43,70, H 4,90, S 50,92, 50,85.

IR-Spektrum: 2940, 1420, 1279, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2,16-Dihydroxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro- [3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1]tetracosan (VI)

3 g sehr reines 2,12-Dibenzyl-7,15-dioxo-tetraspiro [3,1,1,1,3,1,1,1] hexadecan<sup>2</sup> werden in 5 Anteilen zu 600 mg in je einem Kölbchen mit 0,6 cm<sup>3</sup> Dithioäthylenglykol und 3 cm<sup>3</sup>  $\text{BF}_3$ -Ätherat versetzt und analog der Darstellung von III weiterbehandelt. Nach Umkristallisieren aus Xylol erhält man 1,53 g (54% der Theorie) farblose Nadeln vom Schmp. 184 bis 185°C.

Analyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$  (MG: 428,7). Ber.: C 56,04, H 6,58, S 29,92; gef.: C 55,98, H 6,41, S 29,74.

IR-Spektrum: 3400 (OH), 2980, 2940, 1425, 1280, 1189, 1041  $\text{cm}^{-1}$ .

2,16-Dioxo-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro-  
[3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1] tetracosan (VII)

Zum Komplex aus 5 g  $\text{CrO}_3$  und 50  $\text{cm}^3$  trockenem Pyridin läßt man – analog der Darstellung von IV – 1,53 g VI in 30  $\text{cm}^3$  trockenem Pyridin zutropfen und arbeitet wie dort beschrieben weiter. Aus Propanol/Butanol (1 : 1) erhält man 1,3 g (86% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 219°C.

Analyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4$  (MG: 424,7). Ber.: C 56,60, H 5,70, S 30,20; gef.: C 56,84, H 5,83, S 29,42.

IR-Spektrum: 3000, 2940, 1780 (C=O), 1420, 1370, 1280, 1095  $\text{cm}^{-1}$ .

1,4,11,14,20,23,27,30-Octathia-octaspiro-  
[4,1,1,0,4,0,1,1,4,1,1,0,4,0,1,1] dotriacontan (VIII)

200 mg VII werden in einem Kölbchen mit 0,4  $\text{cm}^3$  Dithio-äthylenglykol und 2  $\text{cm}^3$   $\text{BF}_3$ -Ätherat versetzt und analog der Darstellung von V weiterbehandelt. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Amylalkohol erhält man 222 mg (83% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 214°C.

Analyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{S}_8$  (MG: 577,0). Ber.: C 49,95, H 5,60, S 44,45; gef.: C 50,18, H 5,36, S 44,17.

IR-Spektrum: 2970, 2930, 1418, 1281  $\text{cm}^{-1}$ , NMR-Spektrum: Singulett bei  $\tau = 6,81$ , Singulett bei  $\tau = 6,91$ , Singulett bei  $\tau = 7,41$ , Singulett bei  $\tau = 7,65$  (1 : 1 : 1 : 1).

2,2,16,16-Tetraäthoxy-8,11,20,23-tetrathia-hexaspiro-  
[3,1,0,4,0,1,3,1,0,4,0,1] tetracosan (IX)

1,3 g VII werden in 20  $\text{cm}^3$  absolutem  $\text{CHCl}_3$  gelöst und dann mit 10 g absolutem Äthanol und 12 g Orthoameisensäureäthylester versetzt. Man leitet etwa 3 Minuten lang trockenes  $\text{HCl}$ -Gas ein und läßt verschlossen über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Durch Zugabe einiger  $\text{KOH}$ -Plätzchen wird neutralisiert, das Reaktionsgemisch mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Phase zweimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Wasserbad im Vakuum abgezogen; der Rückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Methanol 1,3 g (74% der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 104 bis 105°C.

Analyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{S}_4$  (MG: 572,6). Ber.: C 58,73, H 7,75, S 22,35; gef.: C 58,64, H 7,63, S 22,23.

IR-Spektrum: 2980, 2920, 1413, 1271, 1120, 1065, 1050, 945  $\text{cm}^{-1}$ .

ARNO KRÖNIGER dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER

Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg (BRD)