

Emil Buchta und Manfred Fischer

Spirocyclische Verbindungen, VII¹⁾

Spirane, Oligo- und Polyspirane mit Cycloheptan- und Cyclobutan-Ringen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 19. November 1965)

Von den aus Cycloheptan-dicarbon säure-(1.1)-diäthylester (**2a**) erhaltenen Cycloheptan-(1.1)-Derivaten **2b–f** wird das 1.1-Bis-hydroxymethyl-cycloheptan-di-*p*-tosylat (**2f**) zur Darstellung der Spiro[3.6]decan-Derivate **3a–f**, der Dispiro[3.1.6.1]tridecan-Derivate **4a–f**, der Tri-spiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-Derivate **5a–e** und der Tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan-Derivate **6a–d** benutzt. Beim Kochen der Säurechloride **2d**, **3d** und **4d** mit Triäthylamin in absol. Benzol entstehen die Diketone **10**, **11** und **12**, von denen **12** über die Tetrathia-Verbindung **13** in den Kohlenwasserstoff **14** übergeführt wird.

Unser Verfahren zum Aufbau isocyclischer Spirane, Oligo- und Polyspirane, die vorwiegend aus Cyclobutan-Ringen bestehen, benutzt als Ausgangsmaterial Cycloalkan-dicarbon säure-(1.1)-diäthylester. Die LiAlH₄-Reduktion zu 1.1-Bis-hydroxymethyl-Verbindungen, ihre Veresterung mit *p*-Toluolsulfochlorid zu Ditosylaten und deren Kondensation mit Na-Malonsäure-diäthylester führt zu Spiranen mit geminalen Bis-äthoxycarbonyl-Gruppen. Durch Wiederholung dieser Reaktionsfolge bilden sich Di-, Tri-, Tetraspirane usw.

In der I. Mitteilung berichteten Buchta und Geibel³⁾ über Spirane und Oligospirane mit endständigem Cyclohexan-, Cyclopentan- und Cyclobutan-Ring. In den folgenden Jahren haben wir das Verfahren erweitert und variiert. Beispielsweise befaßten sich Buchta und Theuer⁴⁾ mit 7-Oxa-spiro[3.5]nonan-2.2-Derivaten, Oxaoligospirane und Dioxo-dioxa-poly-spirane und Buchta und Billenstein⁵⁾ mit Spiro[3.3]heptyl-(2)-alkylen-Verbindungen.

Zur Abgrenzung des Geltungsbereichs unseres Verfahrens müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir spiro-cyclische Verbindungen, die aus Cycloheptan- und Cyclobutan-Ringen zusammengesetzt sind.

¹⁾ VI. Mittel.: E. Buchta und S. Billenstein, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ Teil der Diplomarb. und Dissertat. M. Fischer, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962 bzw. 1965; vgl. Vorträge von E. Buchta auf der Chemiedozenten-Tagung in Greifswald am 24. 4. 1963 und im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963.

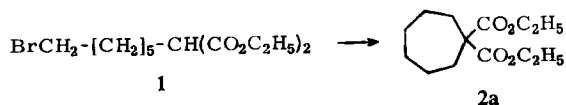
³⁾ E. Buchta und K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).

⁴⁾ E. Buchta und W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. **666**, 81 (1963).

⁵⁾ E. Buchta und S. Billenstein, Liebigs Ann. Chem. **685**, 74 (1965).

Spirane, Di-, Tri- und Tetraspirane

Der als Ausgangsstoff dienende Cycloheptan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**2a**) kann nicht in einer Stufe aus 1.6-Dibrom-hexan und Na-Malonsäure-diäthylester nach *Perkin jr.*⁶⁾ erhalten werden, da hier die Bildung von Octan-tetracarbonsäure-(1.1.8.8)-tetraäthylester zur Hauptreaktion wird. Nach *Golmov*⁷⁾, der 1.6-Dijod-hexan verwendet, setzten wir 3 Mol 1.6-Dibrom-hexan mit 6 Mol Malonsäure-diäthylester und 1.5 Grammatom Natrium um. Wir erhielten in 50-proz. Ausbeute [6-Brom-hexyl]-malonsäure-diäthylester (**1**), der mit Na-Äthylat in 35-proz. Ausbeute zu **2a** cyclisiert werden konnte.

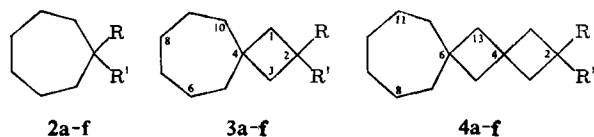


2a wurde mit LiAlH_4 in äther. Lösung zu 1.1-Bis-hydroxymethyl-cycloheptan (**2e**) reduziert, das mit *p*-Toluolsulfochlorid das Ditosylat **2f** liefert. Die Angliederung des Cyclobutan-Rings geschieht durch 28stdg. Kochen von **2f** mit überschüssigem Na-Malonsäure-diäthylester in absol. Xylol, wobei der Spiro[3.6]decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (**3a**) entsteht, der zur Dicarbonsäure **3b** verseift wurde, die oberhalb des Schmelzpunktes unter Decarboxylierung in die Monocarbonsäure **3c** übergeht.

Die LiAlH_4 -Reduktion von **3a** führt zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-spiro[3.6]decan (**3e**). Daraus erhält man in der üblichen Weise das Ditosylat **3f**, das sich mit Na-Malonsäure-diäthylester in guter Ausbeute zum Dispiro[3.1.6.1]tridecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (**4a**) umsetzt. Durch Verseifung erhielten wir die Dicarbonsäure **4b**, aus der sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt die Monocarbonsäure **4c** bildet.

Weiterhin haben wir **4a** in absol. Äther mit LiAlH_4 zum Diol **4e** reduziert und daraus das Ditosylat **4f** dargestellt. Dessen Kondensation mit Na-Malonsäure-diäthylester liefert den Trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (**5a**), der jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte. Auch hier wurden die Dicarbonsäure **5b** und die Monocarbonsäure **5c** dargestellt.

In analoger Weise kamen wir zu den Tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan-Derivaten **6a**–**d**.

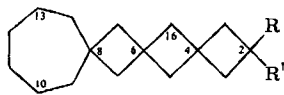
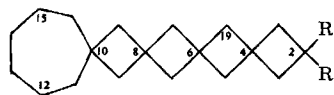


- a:** R = R' = $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ **d:** R = H, R' = COCl
b: R = R' = CO_2H **e:** R = R' = CH_2OH
c: R = H, R' = CO_2H **f:** R = R' = $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(}p\text{)}$

⁶⁾ s. *A. W. Dox* und *L. Yoder*, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 677 (1921).

⁷⁾ *V. P. Golmov*, *J. allg. Chem.* (russ.) **22**, 809 (1952), *C. A.* **47**, 3251 (1953).

Zur Darstellung der Barbitursäuren **7**, **8** und **9** wurden die Diester **3a**, **4a** und **5a** in einer absol. methanol. Lösung von Mg-Methylat⁸⁾ mit Harnstoff kondensiert.

**5a-e****6a-d**

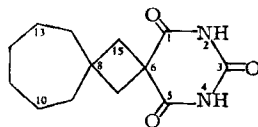
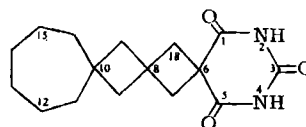
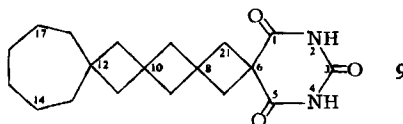
a: R = R' = CO₂C₂H₅

d: R = R' = CH₂OH

b: R = R' = CO₂H

e: R = R' = CH₂OSO₂-C₆H₄-CH₃-(*p*)

c: R = H, R' = CO₂H

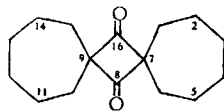
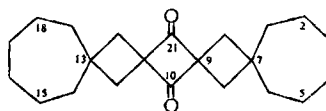
**7****8****9**

Oligo- und Polyspirane mit zentralem Cyclobutandion-(1.3)-Ring

Zur Darstellung der Diketone **10**, **11** und **12** benutzten wir das „Dimerisierungsverfahren“ von *Wedekind*⁹⁾, wonach Säurechloride der Formel $\begin{matrix} R \\ | \\ CH-COCl \\ | \\ R' \end{matrix}$ bei

der HCl-Abspaltung mit tertiären Aminen tetrasubstituierte Cyclobutandione-(1.3) liefern. Später fand man, daß auch Cycloalkan-carbonsäurechloride¹⁰⁾, Spiran- und Oligospiran-carbonsäurechloride¹¹⁾ sowie Oxa-spiran-carbonsäurechloride⁴⁾ diese Reaktion geben.

Die Säurechloride **2d**, **3d** und **4d**, aus den Monocarbonsäuren mit Thionylchlorid erhalten, wurden mit Triäthylamin in absol. Benzol erhitzt, wobei sich die intermediär gebildeten Ketene zu den kristallinen Diketonen **10**, **11** und **12** dimerisieren.

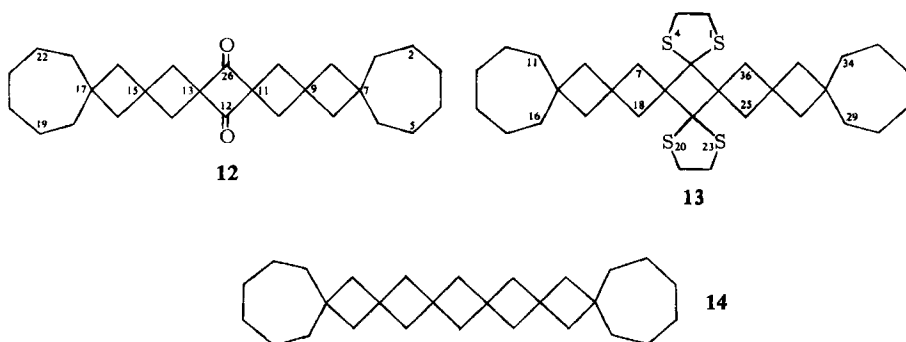
**10****11**

⁸⁾ Vgl. *H. Lund*, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **13**, Nr. 13 (1935), C. 1936 l, 2095.

⁹⁾ *E. Wedekind*, Liebigs Ann. Chem. **323**, 246 (1902); *E. Wedekind* und *W. Weisswange*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1631 (1906); s. auch *W. E. Hanford* und *J. C. Sauer*, Org. Reactions **3**, 108 (1946).

¹⁰⁾ z. B. *H. M. Walborsky*, J. org. Chemistry **18**, 702 (1953).

¹¹⁾ *E. Buchta* und *K. Geibel*, Liebigs Ann. Chem. **678**, 53 (1964).



Den Beweis für das Vorliegen der Diketonstruktur führten wir wie folgt: Die IR-Spektren *) von **10**, **11** und **12** zeigen jeweils eine starke, von CO-Schwingungen herführende Bande im Gebiet von 1720–1730/cm, und außerdem ergibt die Molekulargewichtsbestimmung des aus **12** über **13** gewonnenen Hexaspiro[6.1.1.1.1.1.6.1.1.1.1.1]-octacosans (**14**) den erwarteten Wert.

Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Durchführung der Arbeit bereitgestellten Mittel.

Beschreibung der Versuche **)

[6-Brom-hexyl]-malonsäure-diäthylester (**1**): Zu der in einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr) aus 3.5 g Natrium und 80 ccm absol. Äthanol bereiteten Natriumäthylat-Lösung läßt man unter Rühren 100.0 g Malonsäure-diäthylester tropfen und gibt anschließend auf einmal 73.0 g 1.6-Dibrom-hexan hinzu. Man kocht im Wasserbad 6 Stdn. unter Rückfluß, zieht dann unter kräftigem Rühren die Hauptmenge des Äthanol ab und gibt nach dem Erkalten die zur Lösung des abgeschiedenen Natriumbromids benötigte Menge Wasser hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäbr. 3 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Dann zieht man den Äther ab und fraktioniert i. Vak. Man erhält 75.0 g Malonsäure-diäthylester und 30.0 g 1.6-Dibrom-hexan zurück. **1** destilliert als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 185–187° über; Ausb. 26.5 g (50%, bez. auf umgesetztes 1.6-Dibrom-hexan).

C₁₃H₂₃BrO₄ (323.2) Ber. C 48.30 H 7.17 Br 24.72 Gef. C 48.14 H 6.94 Br 24.05

Cycloheptan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (**2a**): Zu der in einem 1-l-Kolben aus 1.6 g Natrium und 40 ccm absol. Äthanol bereiteten Natriumäthylat-Lösung gibt man 20.0 g **1** in 500 ccm absol. Benzol und kocht im Wasserbad 20 Stdn. unter Rückfluß. Dann werden Äthanol und Benzol abdestilliert, zum Rückstand 100 ccm verd. Schwefelsäure gegeben und kräftig geschüttelt, wobei sich 2 Phasen bilden. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäbr. 2 mal mit Äther extrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit gesätt. NaHCO₃- und NaCl-Lösung neutral, trocknet über Na₂SO₄ und zieht den Äther ab. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert, wobei man die bis 160°/10 Torr übergehende

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

***) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Fraktion auffängt. Die aus 3 Ansätzen erhaltenen Fraktionen werden vereinigt und nochmals destilliert; Ausb. 16.5 g (35%, bez. auf 3 Ansätze) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 140–145° (Lit.⁷⁾: 118–121°/4 Torr).

$C_{13}H_{22}O_4$ (242.3) Ber. C 64.44 H 9.15 Gef. C 64.25 H 8.98

Cycloheptan-carbonsäurechlorid (**2d**): 13.5 g **2c** (dargestellt durch Verseifung von **2a** zu **2b** und dessen Decarboxylierung) und 27.0 g $SOCl_2$ läßt man in einem 100-ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Kühler 2 Stdn. stehen, kocht im Wasserbad noch 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert das überschüss. $SOCl_2$ i. Vak. ab. Man gießt den Rückstand in einen Claisen-Kolben und destilliert unter Stickstoff. Farblose, leicht stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 92–94°, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist; Ausb. 14.0 g (92%).

1,1-Bis-hydroxymethyl-cycloheptan (**2e**): In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) läßt man zu einer Suspension von 6.5 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 200 ccm absol. Äther die Lösung von 27.0 g **2a** in 300 ccm absol. Äther langsam tropfen. Dann wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und unter Außenkühlung mit Eis nacheinander vorsichtig mit 7 ccm Wasser, 7 ccm 15-proz. Natronlauge und 21 ccm Wasser versetzt. Man rührt noch kurze Zeit, saugt die Hydroxide ab und verdampft den Äther, zuletzt i. Vak. Es bleiben 16.5 g (94%) *Diol* zurück, die direkt weiterverarbeitet werden können. Zur Analyse: aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 89–90°.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.55 H 11.48

1,1-Bis-hydroxymethyl-cycloheptan-di-p-tosylat (**2f**): Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 14.0 g **2e** in 90 ccm trockenem *Pyridin* werden portionsweise 37.5 g *p-Toluolsulfochlorid* gegeben. Nach 2 Stdn. entfernt man das Eisbad, läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und gießt auf 120.0 g Eis + 120 ccm konz. Salzsäure, wobei sich **2f** kristallin abscheidet. Man saugt ab und wäscht mit verd. Salzsäure und Wasser; aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 89–90°. Ausb. 34.0 g (82%).

2e und **2f** haben den gleichen Schmp.; der Mischschmp. liegt bei 81–82°.

$C_{23}H_{30}O_6S_2$ (466.6) Ber. C 59.20 H 6.48 S 13.74 Gef. C 58.84 H 6.34 S 13.73

Spiro[3.6]decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (**3a**): 5.3 g *Natrium* werden in 50 ccm absol. Xylol granuliert und nach dem Erkalten zusammen mit 160 ccm absol. Xylol in einen 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) gegeben. Unter Rühren läßt man 80.0 g *Malonsäure-diäthylester* zutropfen und erhitzt, nachdem sich das meiste Natrium umgesetzt hat, im Ölbad auf 150–160°. Zur fast klaren Lösung gibt man 49.0 g **2f** und kocht im Ölbad 28 Stdn. bei 150–160° unter Rückfluß. Nach dem Erkalten fügt man die zum Lösen des Niederschlags nötige Menge Wasser zu. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßr. 3 mal mit Xylol extrahiert. Die vereinigten Xylolphasen werden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die gelbe Lösung wird i. Vak. vom Xylol befreit, der Rückstand mit der doppelten Menge Äthanol versetzt und mit Eis/ $NaCl$ gekühlt. Es scheiden sich 38.5 g nicht umgesetztes *Ditosylat* **2f** aus, das abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wird. Das Filtrat wird vom Äthanol befreit, der *Malonsäure-diäthylester* i. Vak. entfernt und **3a** fraktioniert. Ausb. 5.0 g (79%, bez. auf umgesetztes **2f**) farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.15} 129–130°.

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) Ber. C 68.05 H 9.28 Gef. C 67.68 H 9.00

Spiro[3.6]decan-dicarbonsäure-(2.2) (**3b**): 32.0 g **3a** werden mit 28.0 g *Kaliumhydroxid* in 350 ccm Äthanol im Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Dikaliumsalz von **3b** als Niederschlag ausfällt. Man destilliert das Lösungsmittel soweit wie möglich ab, löst den Rückstand in wenig Wasser und läßt unter Rühren zu 20 ccm 50-proz. Schwefelsäure

tropfen; dabei scheidet sich **3b** ab. Man kühlt mit Eis, saugt ab und kristallisiert aus heißem Wasser um; Ausb. 14.5 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 181°. Noch 2 mal aus Wasser: Schmp. 184° (unter Decarboxylierung zu **3c**).

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.62 H 7.82

Spiro[3.6]*decan-carbonsäure*-(2) (**3c**): 14.5 g **3b** werden in einem 20-ccm-Säbelkolben im Ölbad langsam auf 200–210° erhitzt. Nach beendeter Decarboxylierung gewinnt man 8 g (69%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 166–168°, die beim Anreiben zu farblosen Nadeln vom Schmp. 33° erstarrt. Man kristallisiert 2 mal aus 30-proz. Essigsäure um und trocknet im Vakuum-Exsikkator über Kaliumhydroxid; Schmp. 36°.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.46 H 9.88

Spiro[3.6]*decan-carbonsäure*-(2)-*chlorid* (**3d**): 9.0 g **3c** und 15 ccm $SOCl_2$ werden in einem 50-ccm-Rundkolben mit Kühler und $CaCl_2$ -Rohr 1 Stde. stehengelassen und dann eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Man entfernt das überschüss. $SOCl_2$ i. Vak. und fraktioniert den Rückstand unter Stickstoff. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 132–134°, die zur Weiterverarbeitung genügend rein ist; Ausb. 9.2 g (93%).

2.2-*Bis-hydroxymethyl-spiro*[3.6]*decan* (**3e**): In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) läßt man zu einer Suspension von 3.1 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther die Lösung von 8 g **3a** in 120 ccm absol. Äther tropfen; Aufarbeitung analog **2e**. Ausb. 5.3 g (91%), die für die Tosylierung rein genug sind. Zur Analyse: aus Benzol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 114.5°.

$C_{12}H_{22}O_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 73.31, 72.89 H 11.22, 11.12

2.2-*Bis-hydroxymethyl-spiro*[3.6]*decan-di-p-tosylat* (**3f**): 2.0 g **3e** werden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst, portionsweise mit 4.5 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und analog **2f** weiterverarbeitet. Das rohe *Ditosylat* wird aus Methanol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 120°. Ausb. 4.2 g (80%). Zur Analyse: noch 3 mal aus Methanol, Schmp. 122°.

$C_{26}H_{34}O_6S_2$ (506.7) Ber. C 61.63 H 6.76 S 12.66 Gef. C 61.83 H 6.63 S 12.48

Dispiro[3.1.6.1]*tridecan-dicarbonsäure*-(2,2)-*diäthylester* (**4a**): Analog der Darstellung von **3a** werden zu 2.4 g granuliertem Natrium 220 ccm absol. Xylol, 22.5 g *Malonsäure-diäthylester* und 23.0 g **3f** gegeben und weiterverarbeitet. Es werden 1.5 g nicht umgesetztes *Ditosylat* **3f** zurückgehalten. Farbloses Öl vom Sdp._{0.15} 145–146°; Ausb. 10.5 g (77%, bez. auf umgesetztes **3f**).

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.85 H 9.26

Dispiro[3.1.6.1]*tridecan-dicarbonsäure*-(2,2) (**4b**): 15.0 g **4a** werden mit 11.0 g Kaliumhydroxid in 60 ccm Äthanol im Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Dikaliumsalz von **4b** ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit wenig Äthanol, löst in Wasser und läßt unter Rühren zu 15 ccm 50-proz. Schwefelsäure tropfen. Die ausgeschiedene Dicarbonsäure wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen; aus 30-proz. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 198° (unter Decarboxylierung zu **4c**). Ausb. 10.5 g (86%).

$C_{15}H_{22}O_4$ (266.3) Ber. C 67.64 H 8.33 Gef. C 67.62 H 8.31

Dispiro[3.1.6.1]*tridecan-carbonsäure*-(2) (**4c**): 10.5 g **4b** werden im Ölbad langsam auf 220° erhitzt. Nach etwa 15 Min. ist die Decarboxylierung beendet; aus 50-proz. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 81°. Ausb. 6.5 g (75%). Es wird noch 3 mal analog umkristallisiert; Schmp. 82–83°.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.50 H 10.04

Dispiro[3.1.6.1]*tridecan-carbonsäure*-(2)-*chlorid* (**4d**): 6.5 g **4c** und 9 ccm $SOCl_2$ werden in einem 50-ccm-Rundkolben mit Kühler und $CaCl_2$ -Rohr 1 Stde. stehengelassen und dann

noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man entfernt das überschüss. SOCl_2 i. Vak. und destilliert den Rückstand unter Stickstoff. Farblose, wie Buttersäure riechende Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} 123–125°, zur Weiterverarbeitung genügend rein; Ausb. 6 g (86%).

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.6.1]tridecan (4e): Zu einer Suspension von 4.7 g gepulvertem LiAlH_4 in 200 ccm absol. Äther in einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr) läßt man die Lösung von 22.5 g **4a** in 150 ccm absol. Äther so tropfen, daß die Reaktion unter mäßigem Sieden abläuft. Dann wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Eis/ NaCl -Kühlung nacheinander vorsichtig mit 5 ccm Wasser, 5 ccm 15-proz. Natronlauge und 15 ccm Wasser versetzt. Die Hydroxide werden abgesaugt und über Nacht mit dem äther. Filtrat im Soxhlet extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verbleiben 15.3 g (92%) festes *Diol*, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. Zur Analyse: aus Benzol farblose, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 136–137°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (238.4) Ber. C 75.58 H 11.00 Gef. C 75.32 H 11.17

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.6.1]tridecan-di-p-tosylat (4f): 4.8 g **4e** werden in 30 ccm trockenem *Pyridin* gelöst, mit 8.4 g *p-Toluolsulfochlorid* portionsweise versetzt und analog **2f** weiterverarbeitet. Das Rohprodukt wird aus Propanol umkristallisiert; Ausb. 7.5 g (69%). Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, muß man noch 3 mal aus Methanol umkristallisieren; farblose Kristalle vom Schmp. 111–112°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{S}_2$ (546.7) Ber. C 63.71 H 7.00 S 11.73 Gef. C 63.65 H 6.96 S 11.84

Trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-dicarbon säure-(2.2)-diäthylester (5a): Zu 2.1 g granuliertem *Natrium* werden analog der Darstellung von **3a** 180 ccm absol. Xylol, 20.0 g *Malonsäure-diäthylester* und 22.5 g **4f** gegeben und weiterverarbeitet. Es wird kein Ditosylat **4f** zurück-erhalten. Ausb. 10.5 g (68%) Öl vom Sdp._{0.03} 157–162°, das auch durch mehrmalige Destillation nicht rein erhalten werden konnte und deshalb so weiterverarbeitet wurde.

Trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-dicarbon säure-(2.2) (5b): 2.0 g **5a** werden mit 1.6 g *Kaliumhydroxid* in 25 ccm absol. Äthanol im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Dikaliumsalz von **5b** ausfällt; Aufarbeitung analog **4b**; Ausb. 1.0 g (60%). 3 mal aus 50-proz. Essigsäure: farblose Nadeln vom Schmp. 186° (unter Decarboxylierung zu **5c**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.46 H 8.36

Trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-carbonsäure-(2) (5c): 0.9 g **5b** werden in einem kleinen Reagenzglas im Ölbad bei 200° decarboxyliert. Die dunkle, kristalline Schmelze wird bei 140 bis 150°/0.001 Torr sublimiert; Ausb. 0.62 g (80%). Zur Analyse: 4 mal aus 70-proz. Essigsäure, farblose Nadeln vom Schmp. 69–70°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (262.4) Ber. C 77.82 H 9.99 Gef. C 78.12 H 9.69

2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan (5d): In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr) läßt man zu einer Suspension von 3.0 g gepulvertem LiAlH_4 in 100 ccm absol. Äther die Lösung von 7.0 g **5a** in 120 ccm absol. Äther tropfen; Weiterverarbeitung wie bei **4e**. Ausb. 5.0 g (92%), die für die Tosylierung rein genug sind. Zur Analyse: aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 139–140°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.78 H 11.07

2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.6.1.1]hexadecan-di-p-tosylat (5e): 5.0 g **5d** werden in 40 ccm trockenem *Pyridin* gelöst, portionsweise mit 7.6 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und analog **2f** weiterverarbeitet. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 125–126°; Ausb. 10.0 g (94%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{S}_2$ (586.8) Ber. C 65.50 H 7.21 S 10.93 Gef. C 65.32 H 6.83 S 10.97

Tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (6a): Zu 0.9 g granuliertem Natrium werden analog der Darstellung von 3a 140 ccm absol. Xylol, 8.5 g Malonsäure-diäthylester und 10.0 g 5e gegeben und weiterverarbeitet. Es wird kein Ditosylat 5e zurückerhalten; Ausb. 3.5 g (52%) Öl vom Sdp._{0.1} 185–188°, das wie 5a nicht analysenrein zu erhalten war und deshalb so weiterverarbeitet wurde.

Tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan-dicarbonsäure-(2.2) (6b): 1.75 g 6a werden mit 1.5 g Kaliumhydroxid in 25 ccm absol. Äthanol im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und analog 4b weiterverarbeitet. Das Rohprodukt liefert aus 50-proz. Essigsäure 0.9 g (59%) farblose Kristalle. Es wird noch 3mal analog umkristallisiert; Schmp. 200–201° (unter Decarboxylierung zur Monocarbonsäure 6c).

$C_{21}H_{30}O_4$ (346.5) Ber. C 72.80 H 8.73 Gef. C 72.86 H 8.62

Tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan-carbonsäure-(2) (6c): In einem kleinen Reagenzglas werden 0.9 g 6b im Ölbad bei 220° decarboxyliert. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wird zerkleinert und liefert aus 80-proz. Essigsäure 0.6 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 79–80°.

$C_{20}H_{30}O_2$ (302.4) Ber. C 79.42 H 10.00 Gef. C 79.18 H 9.66

2.2-Bis-hydroxymethyl-tetraspiro[3.1.1.1.6.1.1.1]nonadecan (6d): In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) läßt man zu einer Suspension von 3.0 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther die Lösung von 1.75 g 6a in 100 ccm absol. Äther tropfen. Die Weiterverarbeitung geschieht analog 4e; Ausb. 1.0 g (67%). Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 150–151°.

$C_{21}H_{34}O_2$ (318.5) Ber. C 79.19 H 10.76 Gef. C 79.10 H 10.64

Harnstoffderivate der Dicarbonsäure-diäthylester 3a, 4a und 5a

Allgemeine Vorschrift: 0.4 g Magnesium-Späne nach Grignard werden in der Wärme in 30 ccm absol. Methanol gelöst. Zu der gebildeten Mg-Methylat-Lösung gibt man 1 g Harnstoff. Wenn dieser sich bei gelindem Erwärmen gelöst hat, fügt man 2.0 g des entsprechenden Dicarbonsäure-diäthylesters zu und hält 12 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 60°. Das ausgefallene Mg-Salz wird abgesaugt und mit 20 ccm 6n HCl gut verrührt. Das Barbitursäurederivat wird abgesaugt und nach Trocknen aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

1.3.5-Trioxo-2.4-diaza-dispiro[5.1.6.1]pentadecan (7): Aus Spiro[3.6]decan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (3a) erhält man nach Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol 7 in farblosen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 255–256° (Zers.); Ausb. 1.2 g (65%).

$C_{13}H_{18}N_2O_3$ (250.3) Ber. C 62.38 H 7.25 N 11.19 Gef. C 62.73 H 7.35 N 11.47

1.3.5-Trioxo-2.4-diaza-trispiro[5.1.1.6.1.1]octadecan (8): Aus Dispiro[3.1.6.]tridecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (4a) erhält man nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 8 in farblosen Kristallen vom Schmp. 291–293° (Zers.); Ausb. 1.1 g (61%).

$C_{16}H_{22}N_2O_3$ (290.4) Ber. C 66.18 H 7.64 N 9.65 Gef. C 65.96 H 7.66 N 9.66

1.3.5-Trioxo-2.4-diaza-tetraspiro[5.1.1.6.1.1.1]heneicosan (9): Aus Trispiro[3.1.1.6.1.1]-hexadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (5a) erhält man 9 nach dem Umkristallisieren aus Amylalkohol in farblosen Kristallen vom Schmp. 289–290° (Zers.); Ausb. 1.2 g (67%).

$C_{19}H_{26}N_2O_3$ (330.4) Ber. C 69.06 H 7.93 N 8.48 Gef. C 69.15 H 7.89 N 8.40

8.16-Dioxo-dispiro[6.1.6.1]hexadecan (10): In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) läßt man zur Lösung von 14.0 g 2d in 100 ccm absol. Benzol unter Stickstoff und Rühren 20 ccm reines Triäthylamin in 100 ccm

absol. Benzol tropfen; dann rührt man noch 8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Benzols i. Vak. verbleibt das feste Diketon **10**, dem ein zähes, braunes, terpenartig riechendes Öl anhaftet. Die blaßgelben Kristalle werden durch Absaugen davon befreit und aus wenig Methanol/Äthanol (2 : 1) umkristallisiert; Ausb. 0.88 g (8%) farblose Kristalle vom Schmp. 146°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.20 H 9.64

10.21-Dioxo-tetra Spiro[6.1.1.1.6.1.1.1]docosan (11): Aus 9.2 g **3d** in 50 ccm absol. Benzol und 9.5 g reinem Triäthylamin in 40 ccm absol. Benzol erhält man analog **10** das Diketon **11**. Es enthält nur geringe Mengen öliges Nebenprodukt, von dem scharf abgesaugt werden muß, und bildet aus wenig Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 120–121°; Ausb. 3.7 g (50%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (328.5) Ber. C 80.44 H 9.83 Gef. C 80.38 H 9.74

Dioxim: 0.25 g **11** und 0.25 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 5 ccm Pyridin/absol. Äthanol (1 : 1) im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 3 ccm Wasser gut verrührt. Man saugt ab und erhält aus Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 269–270° (Zers.); Ausb. 0.16 g (60%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ (358.5) Ber. C 73.70 H 9.56 N 7.81 Gef. C 74.12 H 9.71 N 7.96

12.26-Dioxo-hexa Spiro[6.1.1.1.1.6.1.1.1.1.1.1]octacosan (12): 6.0 g **4d** in 40 ccm absol. Benzol und 5.5 ccm reines Triäthylamin in absol. Benzol liefern analog **10** das Diketon **12**. Aus Propanol 2.75 g (55%) farblose Kristalle vom Schmp. 155–156°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (408.6) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 82.88, 81.73 H 9.78, 9.89

Dioxim: 0.20 g **12** und 0.20 g Hydroxylaminhydrochlorid werden analog der Darstellung des Dioxims von **11** umgesetzt und weiterverarbeitet. Aus wenig Pyridin farblose Nadeln vom Schmp. 243–244° (Zers.); Ausb. 0.11 g (50%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ (438.6) Ber. C 76.66 H 9.65 N 6.39 Gef. C 76.92 H 9.51 N 6.40

1.4.20.23-Tetra-thia-octa Spiro[4.0.1.1.6.1.1.0.4.0.1.1.6.1.1.0]hexatriacontan (13): 2.3 g **12** werden mit 1.42 ccm Dithioäthylenglykol und 14 ccm BF_3 -Ätherat in einem Schliffkölbchen kräftig geschüttelt. Man erhält unter Erwärmung eine orangefarbene Lösung, die über Nacht stehenbleibt. Dann saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus Propanol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 95°; Ausb. 1.5 g (47%). **13** wurde nicht analysenrein erhalten und deshalb so für die Weiterverarbeitung verwendet.

Hexa Spiro[6.1.1.1.1.6.1.1.1.1.1]octacosan (14): 1.0 g **13** wird in 20 ccm Benzol und 7 ccm Äthanol gelöst und mit 19 ccm einer dickflüssigen methanol. Suspension von Raney-Nickel im Wasserbad 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die noch warme Lösung wird filtriert, der Rückstand 5 mal mit je 50 ccm Benzol aufgeköcht und die Benzollösung jeweils nach dem Absitzen des Nickels warm filtriert. Aus den vereinigten Filtraten werden die Lösungsmittel entfernt; der durch kolloidales Nickel dunkel gefärbte Rückstand wird mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 97.5–98.5°; Ausb. 0.33 g (49%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}$ (380.6) Ber. C 88.35 H 11.65

Gef. C 88.29 H 11.47 Mol.-Gew. 382.4 (thermoelektrisch in CHCl_3)

[524/65]