

Eine neue Synthese von Spirohex-4-en

Willy Hartmann*, Lutz Schrader und Detlef Wendisch

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen*,
und Ingenieur-Bereich für Angewandte Physik der Bayer AG, D-5090 Leverkusen

Eingegangen am 8. Dezember 1972

Spirohex-4-en (3) läßt sich in präparativem Maßstab durch *Corey-Winter*-Eliminierung aus 2 darstellen. Die NMR-Daten von 3, 3,3-Dimethylcyclobuten (13) und Cyclobuten werden vergleichend diskutiert.

A New Synthesis of Spirohex-4-ene

Spirohex-4-ene (3) is obtained on a preparative scale by *Corey-Winter* elimination of 2. The n.m.r. data of 3 are compared with those of 3,3-dimethylcyclobutene (13) and cyclobutene.

Wechselwirkungen der Cyclopropylgruppe mit konjugierten π -Systemen finden seit längerem reges Interesse¹⁾. Die geometrischen Voraussetzungen für solche Wechselwirkungen sind in letzter Zeit durch NMR-Messungen²⁾, Elektronenbeugung³⁾, kinetische Studien⁴⁾ sowie HMO-Berechnungen⁵⁾ ermittelt worden. Aus diesen Arbeiten geht schlüssig hervor, daß die Konformation minimaler Energie eine „bisektische“ Geometrie⁶⁾ besitzt, in der die Ebene des Cyclopropanrings senkrecht zur Knotenebene der benachbarten π -Bindung steht. Für die Untersuchung der Cyclopropan-„Pseudokonjugation“ wären daher u.a. die Spiro[2.n]alk-4-ene eine Klasse besonders geeigneter Modellverbindungen, zumal sich an ihnen auch der auf Grund theoretischer Betrachtungen⁷⁾ vorhergesagte Einfluß der Ringspannung auf das Ausmaß der Konjugation demonstrieren lassen sollte.

Aus der Reihe der konjugierten Spiro[2.n]alkene sind mit dem Spiro[2.5]oct-4-en⁸⁾ und dem Spirohex-4-en⁹⁾ (3) erst zwei Vertreter bekannt. 3 wurde in einer mehr-

1) P. J. C. Fierens und J. Nasielski, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 187 (1962); M. Y. Lukina, Russ. Chem. Rev. **1962**, 419; A. L. Goodman und R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **86**, 908 (1964); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173; dort weitere Literaturhinweise.

2) G. H. Karabatsos und N. Hsi, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2864 (1965); C. U. Pittman und G. A. Olah, ebenda **87**, 2998 (1965); G. R. De Mare und J. S. Martin, ebenda **88**, 5033 (1966); H. Günther und D. Wendisch, Chem. Ber. **104**, 3914 (1971).

3) L. S. Bartell und J. P. Guillory, J. Chem. Phys. **43**, 647 (1965); L. S. Bartell, J. P. Guillory und A. T. Parks, J. Phys. Chem. **69**, 3043 (1965).

4) T. Sharpe und J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1815 (1966); H. D. Brown und J. D. Cleveland, ebenda **88**, 2051 (1966); H. G. Richey, jr., und J. M. Richey, ebenda **88**, 4971 (1966).

5) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **40**, 2480 (1964); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1965**, 3819.

6) N. C. Deno, Progr. Phys. Org. Chem. **2**, 129 (1964).

7) W. A. Bennett, J. Chem. Ed. **44**, 17 (1967).

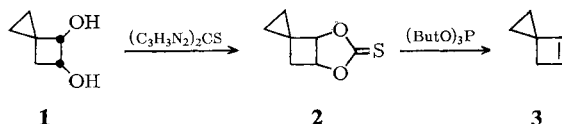
8) S. W. Staley, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1532 (1967).

9) D. E. Applequist und J. E. Landgrebe, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1543 (1964).

stufigen Reaktionsfolge in sehr geringer Ausbeute (ca. 1%) und lediglich im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten.

Im folgenden berichten wir über eine ergiebigere Synthese des nicht nur im Zusammenhang mit der eingangs geschilderten Problematik interessierenden Spiroalkens **3**.

Wie wir fanden, läßt sich **3** ähnlich wie andere Cyclobuten-Kohlenwasserstoffe¹⁰⁾ in guter Ausbeute durch *Corey-Winter-Eliminierung*¹¹⁾ gewinnen.



Das als Ausgangsverbindung dienende Spirohexan-*cis*-4,5-diol (**1**) wurde auf zwei verschiedenen, für die Synthese von Cyclobutan-*cis*-1,2-diolien allgemein bewährten Wegen^{12, 13)} dargestellt.

1,3-Dipolare Addition von Diazomethan an Itaconsäure-dimethylester liefert quantitativ das Pyrazolin **4**, das wir entgegen den Angaben von *Browne* und *Mason*¹⁴⁾ als kristallines Produkt erhielten. Erhitzt man **4** in Xylol auf Temperaturen $>100^\circ$, so entsteht zu 84% ein Gemisch aus dem in der Literatur erwähnten¹⁵⁾, aber nicht näher beschriebenen Dimethylester **5** und den beiden isomeren Äthylidenbernsteinsäureestern **6**¹⁶⁾ und **7**¹⁷⁾. Die gleichen Produkte in einer bezüglich **5** günstigeren Verteilung liefert die Photolyse von **4** in Methanol (s. Tab. 1).

Tab. 1. Produktverteilung^{a)} der Thermolyse und Photolyse von **4**

	5	6	7	Gesamtausb. (%)
Thermolyse	53	15	32	84
Photolyse	64	25	11	83

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Das gewünschte Cyclopropanderivat **5** wird durch KMnO_4 -Oxidation des durch Destillation nicht zu trennenden Estergemisches **5**–**7** erhalten.

Acyloinkondensation von **5** in Gegenwart von Trimethylchlorsilan¹⁸⁾ ergibt zu 70% 4,5-Bis(trimethylsiloxy)spirohex-4-en (**8**), dessen Hydrierung in Gegenwart eines modifizierten Ni-Chromit-Kontaktes **9** (78%) liefert. Die anschließende Hydrolyse führt in 90proz. Ausbeute zum *cis*-Diol **1**. Als Nebenprodukt der Umwandlung

10) *W. Hartmann, H.-M. Fischler* und *H.-G. Heine*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 853.

11) *E. J. Corey* und *R. A. E. Winter*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2677 (1963).

12) *W. Hartmann*, *Chem. Ber.* **101**, 1643 (1968).

13) *H.-M. Fischler, H.-G. Heine* und *W. Hartmann*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 857.

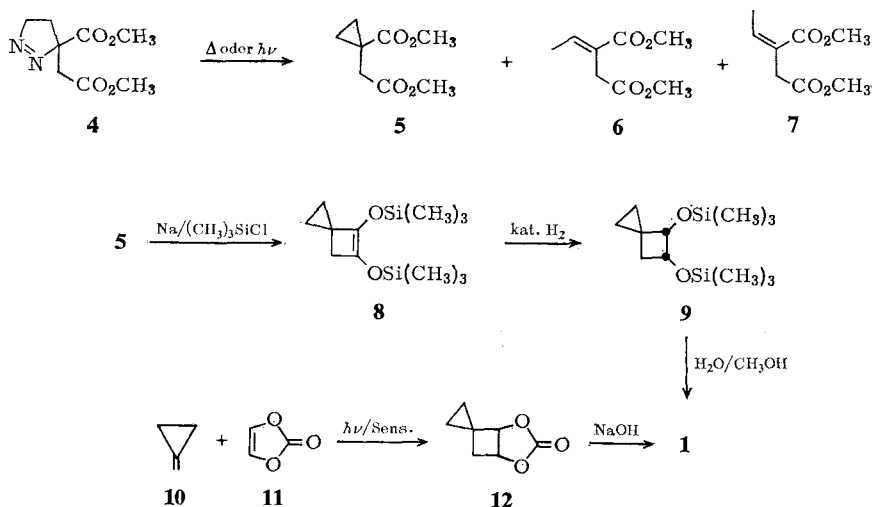
14) *W. R. Browne* und *J. P. Mason*, *J. Chem. Engng. Data* **11**, 265 (1966).

15) *A. A. Pavia, J. Wylde, R. Wylde* und *E. Arnal*, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 2709.

16) *M. D. Nair* und *R. Adams*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 922 (1961).

17) Die Struktur von **7** folgt zwanglos aus dem direkten spektroskopischen NMR-Vergleich¹⁶⁾ mit **6**.

18) *K. Rühlmann, H. Seefluth* und *H. Becker*, *Chem. Ber.* **100**, 3820 (1967); *K. Rühlmann*, *Synthesis* **1971**, 263.



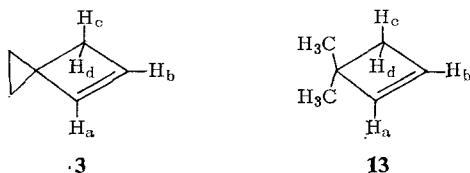
8 \rightarrow **1** entsteht zu ca. 2% das *trans*-Isomere¹⁹⁾ von **1**, von dem eine Vergleichsprobe durch Hydrolyse von **8** und NaBH₄-Reduktion dargestellt wurde.

Obwohl durch die beschriebene Reaktionsfolge das *cis*-Diol **1** in präparativen Mengen erhältlich ist, haben wir, angeregt durch die Ergebnisse parallel laufender Arbeiten²⁰⁾ über photosensibilisierte Cycloadditionen an Methylencyclopropan (**10**), versucht, auf einem direkteren Weg zu **1** zu gelangen.

Belichtet man Vinylencarbonat (**11**) und das inzwischen gut zugängliche Olefin **10**²¹⁾ in Aceton, so werden 60% des Carbonats **12** erhalten; die alkalische Verseifung liefert zu 90% **1**.

Zur Darstellung von **2** wird **1** zweckmäßigerweise mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol in siedendem Toluol umgesetzt. Erhitzt man **2** in überschüssigem Tributylphosphit auf 115–120°, so bildet sich reines Spirohexas-4-en (**3**) in einer Ausbeute von 80%.

Die Struktur von **3** ist durch das Kernresonanzspektrum gesichert. Da hierzu jedoch nur unvollständige Angaben⁹⁾ vorliegen, haben wir uns mit den NMR-Daten eingehender befaßt und das ABXX'-System der Vierringprotonen berechnet. Die so erhaltenen Parameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Mitaufgenommen sind die entsprechenden Werte des zum Vergleich herangezogenen 3,3-Dimethylcyclobutens (**13**)¹⁰⁾.



¹⁹⁾ Es ist noch ungeklärt, ob diese Verbindung über den **9** entsprechenden *trans*-Bis(silyl-äther) oder durch geringfügige Hydrolyse von **8** und nachfolgende Reduktion eines Acyloins entsteht.

²⁰⁾ W. Hartmann, K.-R. Stahlke und D. Wendisch, Publikation in Vorbereitung.

²¹⁾ R. Köster, S. Arora und P. Binger, *Synthesis* **1971**, 322.

Tab. 2. Berechnete^{a)} chemische Verschiebungen^{b)} (τ , TMS = 10) und Kopplungskonstanten^{b,c)} (Hz) für die Vierringprotonen von **3** und **13** (Solvens: CCl₄)

	3	13
H _a	4.144 ± 0.001	3.961 ● 0.001
H _b	3.943 ± 0.001	4.063 ± 0.001
H _c = H _d	7.403 ± 0.001	7.762 ± 0.001
J _{ab}	2.85 ± 0.07	2.97 ± 0.07
J _{bc} = J _{bd}	0.47 ± 0.06	0.55 ± 0.06

^{a)} Da bekanntlich die Kopplung $J_{XX'}$ (hier J_{cd}) nicht den Habitus eines ABXX'-Systems beeinflusst, wurde sie mit konstant -12.0 Hz (Vergleichswert aus dem Cyclobuten²²⁾) für die Rechnung verwendet.

^{b)} Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Güte des iterativen Parametergleichs.

^{c)} Für J_{ac} bzw. J_{ad} werden keine von Null signifikant unterscheidbaren Werte erhalten.

Vergleicht man die NMR-Daten für die Vierringprotonen von **3**, **13** und Cyclobuten²²⁾, so ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

Die Werte für J_{ab} , J_{ac} und J_{bc} sind in **3** und **13** nahezu gleich. J_{ab} liegt in der Größenordnung von J_{ab} im Cyclobuten, während J_{ac} und J_{bc} wesentlich kleiner sind. Dies bedeutet, daß **3** und **13** eine vergleichbare, aber von der des Cyclobutens, wie zu erwarten, verschiedene Geometrie besitzen.

Die Einführung der beiden CH₃-Gruppen an C-3 im Cyclobuten bewirkt eine Verschiebung der Resonanz der CH₂-Gruppe um 0.332 ppm *nach höherem Feld* ($\Delta\tau = 7.762 - 7.430 = 0.332$). Die Ursachen hierfür dürften in erster Linie elektronischer Art sein. Gleichzeitig wird das Signal des Protons an C-2 (H_a) um 0.089 ppm *nach tieferem Feld* verschoben ($\Delta\tau = 3.961 - 4.050 = -0.089$), während das Proton an C-1 (H_b) praktisch unbeeinflusst bleibt. Dieses Phänomen läßt sich auf eine Mischung von elektronischen und vor allem sterischen Faktoren zurückführen, wobei schließlich eine Entschirmung resultiert.

Infolge der magnetischen Anisotropie des Cyclopropanrings²³⁾ sollten die Vierringprotonen von **3** verschiedenartig beeinflusst werden. So müßten die identischen Protonen H_c und H_d wegen ihrer formalen Annäherung an die äquatoriale Ebene des Dreirings einem schwachen paramagnetischen Effekt unterliegen und etwas *nach tieferem Feld* verschoben werden. In der Tat beobachtet man eine geringfügige Entschirmung von -0.027 ppm ($\Delta\tau = 7.403 - 7.430 = -0.027$). Da H_a sich über dem Dreiring formal in der Nähe der dreizähligen Achse des Cyclopropanrings befindet, sollte dieses Proton durch einen diamagnetischen Effekt eine Verschiebung *nach höherem Feld* erleiden. In Einklang damit wird auch eine Abschirmung von $+0.094$ ppm ($\Delta\tau = 4.144 - 4.050 = +0.094$) gefunden.

In **13** und im Cyclobuten hat das Proton an C-1 (H_b) praktisch die gleiche chemische Verschiebung (τ 4.063 bzw. 4.050). In **3** absorbiert dieses Proton jedoch bei *tieferem Feld* (τ 3.943). Diese relative Verschiebung von ca. $\Delta\tau = -0.11$ deuten wir als Folge einer geringfügigen „Pseudokonjugation“ in **3**.

²²⁾ K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1226 (1961); S. Borčić und J. D. Roberts, ebenda **87**, 1065 (1965).

²³⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 28/29, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

Das Olefin **3** polymerisiert bei Raumtemperatur allmählich und erinnert damit an das strukturell verwandte Methylencyclobuten²⁴⁾ und das Dispiro[2.0.2.2]oct-7-en²⁵⁾, bei denen jedoch die Tendenz zur Polymerisation offenbar wesentlich stärker ausgeprägt ist. Ob darin ebenfalls ein Hinweis für eine schwache Konjugation in **3** gesehen werden darf, bleibt noch zu klären. Die Untersuchung anderer Eigenschaften und Reaktionen von **3** sind Gegenstand laufender Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Belichtungen wurden mit dem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht unter Rühren durchgeführt.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian A-60A, wenn nicht anders vermerkt, in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Aufnahme des 220 MHz-Spektrums erfolgte mit dem HR-SC-220-Spektrometer der Fa. Varian. Die Rechnungen wurden unter Benutzung des Programms LAOCN 3²⁶⁾ mit dem IBM-Rechner 370/145 durchgeführt. Für die Gaschromatographie (GC) diente ein Perkin-Elmer-Fraktometer 116 E; die präparativen Trennungen wurden mit dem Varian-A 700-Autoprep ausgeführt. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

3-Methoxycarbonyl-3-(methoxycarbonylmethyl)-1-pyrazolin (4): 22.0 g Itaconsäure-dimethylester in 100 ml Äther wurden bei Raumtemp. langsam mit einer äther. Diazomethanlösung aus 20.0 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff versetzt. Nach 1 h wurde überschüss. Diazomethan vertrieben. Abziehen des Äthers hinterließ ein Öl, das beim Abkühlen erstarrte. Farblose Kristalle vom Schmp. 30–31° (Äther). — IR (CCl₄): $\nu_{\text{C=O}}$ 1745 cm⁻¹. — NMR (220 MHz): τ 5.20 (1); 5.39 (1); 6.27 (3); 6.34 (3); 6.49 (1); 7.29 (1); 7.69 (1); 8.36 (1).

C₈H₁₂N₂O₄ (200.2) Ber. C 47.99 H 6.04 N 13.99 Gef. C 48.20 H 6.06 N 14.30

Thermolyse von 4: 55.6 g **4** in 400 ml absol. Xylol wurden langsam (ca. 50 ml N₂/min) auf 130° und nach beendeter N₂-Abspaltung noch 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Abdampfen des Xylols und Destillieren des Rückstands i. Vak. lieferte 43.0 g (90%) eines Öls vom Sdp. 98–106°/12 Torr, das gemäß GC-Analyse (15% Di-*n*-decylphthalat auf Kieselgur 0.2 bis 0.3 mm, 2 m, 130°) zu 93% aus (1-Methoxycarbonylcyclopropyl)essigsäure-methylester (**5**) (53%), 3-Methoxycarbonyl-*cis*-3-pentensäure-methylester (**6**) (15%) und dessen *trans*-Isomere **7** (32%) bestand.

Photolyse von 4: Eine Lösung von 83.4 g **4** in 150 ml Methanol wurde durch ein Pyrex-Filter bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 100 h) belichtet. Destillieren i. Vak. ergab 64.5 g (90%) eines Öls vom Sdp. 96–108°/12 Torr (92% **5–7**) mit der Zusammensetzung **5** (64%), **6** (25%) und **7** (11%). **6** und **7** wurden durch präparative GC (15% Di-*n*-decylphthalat auf Chromosorb W-AW, 3 m, 130°) abgetrennt.

*3-Methoxycarbonyl-*cis*-3-pentensäure-methylester (6)*: — IR (Film): $\nu_{\text{C=C}}$ 1650; $\nu_{\text{C=O}}$ 1710, 1730 cm⁻¹. — NMR¹⁶⁾: τ 3.79 (1); 6.28 (3); 6.34 (3); 6.73 (2); 7.92 (3).

C₈H₁₂O₄ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 56.00 H 7.19

*3-Methoxycarbonyl-*trans*-3-pentensäure-methylester (7)*: — IR (Film): $\nu_{\text{C=C}}$ 1650; $\nu_{\text{C=O}}$ 1710, 1740 cm⁻¹. — NMR: τ 2.91 (1); 6.26 (3); 6.34 (3); 6.61 (2); 8.16 (3).

C₈H₁₂O₄ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 56.00 H 7.10

²⁴⁾ D. E. Applequist und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4012 (1956).

²⁵⁾ W. R. Dolbier, jr., D. Lomas, T. Garza, C. Harmon und P. Tarrant, Tetrahedron **28**, 3185 (1972).

²⁶⁾ Neue Version von LAOCOON II, vgl. hierzu S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

(1-Methoxycarbonylcyclopropyl)essigsäure-methylester (**5**): 64.3 g des durch Photolyse von **4** erhaltenen Estergemisches, 1.5 Liter Wasser und 0.5 g Natriumcarbonat wurden bei 15° portionsweise mit Kaliumpermanganat versetzt, bis dessen Farbe bestehen blieb (ca. 55 g). Extrahieren mit Äther und übliche Aufarbeitung erbrachte 34.1 g (83%) **5** vom Sdp. 99 bis 101°/13 Torr, n_D^{20} 1.4454. — IR (Film): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . — NMR¹⁵⁾: τ 6.35 (3); 6.38 (3); 7.45 (2); 8.5–9.3 (4).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.80 H 7.02

Dicarbonsäure: Farblose Kristalle vom Schmp. 212–215° (Zers.) (Methanol). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1680, 1715; ν_{OH} 2500–3000 cm^{-1} . — NMR (Pyridin- d_5): τ –4.71 (2); 7.03 (2); 8.2–9.1 (4).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.90 H 5.78

Anhydrid: Farblose Kristalle vom Schmp. 61–62° (Äther/Ligroin). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1780, 1840 cm^{-1} . — NMR: τ 6.95 (2); 8.2–8.9 (4).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.00 H 4.82

4,5-Bis(trimethylsiloxy)spirohex-4-en (**8**): Zu 95.0 g frisch vorbereitetem Na-Sand in 800 ml absol. Toluol tropfte man bei 70° 84.0 g Trimethylchlorsilan in 200 ml absol. Toluol und erhitzte zum Sieden. Nach Entfernen der Heizung wurde ein Gemisch von 372.0 g Trimethylchlorsilan und 172.0 g **5** so zugetropft, daß der Rückfluß erhalten blieb. Anschließend wurde 5 h bei Rückflußtemp. und weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt. Absaugen vom Natriumchlorid, dreimaliges Auskochen mit je 200 ml absol. Toluol und Eindampfen der Filtrate i. Vak. ergab einen öligen Rückstand, dessen frakt. Destillation über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne 178.2 g (70%) **8** als farblose Flüssigkeit lieferte. Sdp. 104–105°/14 Torr, n_D^{20} 1.4460. — IR (Film): $\nu_{\text{C=C}}$ 1715 cm^{-1} . — NMR: τ 7.70 (2); 9.48 (4); 9.90 (18).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ (256.5) Ber. C 56.20 H 9.43 Si 21.90 Gef. C 56.35 H 9.41 Si 21.2

cis-4,5-Bis(trimethylsiloxy)spirohexan (**9**): 70.0 g **8** wurden in 250 ml absol. Cyclohexan in Gegenwart von 14.0 g eines modifizierten Ni-Chromit-Kontakts²⁷⁾ bei 25° und 100 at H_2 hydriert. Nach Entfernen des Katalysators wurde das Cyclohexan abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. 55.0 g (78%) **9** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 92–94°/12 Torr, n_D^{20} 1.4318. — NMR: τ 5.4–6.0 (2); 7.7–7.9 (2); 9.0–9.7 (4); 9.9 (18).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ (258.5) Ber. C 55.76 H 10.13 Si 21.73 Gef. C 55.90 H 10.30 Si 21.1

Spirohexan-cis-4,5-diol (**1**): Eine Lösung von 61.7 g **9**, 500 ml Methanol, 50 ml Wasser und einer Spur Salzsäure wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel abgedampft. Destillation i. Vak. lieferte 24.5 g (90%) **1** vom Sdp. 110–111°/12 Torr, n_D^{20} 1.4861. — IR (Film): ν_{OH} 3370 cm^{-1} . — NMR: τ 5.4–6.0 (2); 6.39 (2); 7.5–8.2 (2); 9.0–9.7 (4).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114.1) Ber. C 63.16 H 8.83 Gef. C 63.20 H 8.83

Gemäß GC-Analyse (17% Polyglykol 1000 auf Chromosorb W-AW, 2 m, 170°) enthält das Rohprodukt ca. 2% trans-Diol.

Bis(p-nitrobenzoat): Farblose Kristalle vom Schmp. 103–105° (CHCl_3 /Hexan).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (412.3) Ber. C 58.25 H 3.91 N 6.79 Gef. C 58.20 H 3.85 N 6.70

Spirohexan-trans-4,5-diol: 86.0 g **8**, 9.1 g Wasser und 125.0 g Aceton wurden 9 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend i. Vak. über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 28.9 g eines gelben Öls vom Sdp. 72–86°/0.25 Torr resultierten. 18.0 g der Acyloin-

²⁷⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. G. von Schuckmann), D.B.P. 889591, 1953, C. A. **50**, 12105b (1965).

fraktion in 50 ml Äthanol und 50 ml Wasser wurden bei 20° tropfenweise mit einer Lösung von 2.2 g NaBH₄ und 0.2 g Natriumhydroxid in 30 ml Wasser versetzt und 16 h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde auf ca. 150 ml eingengt und der Rückstand in einer Kutscher-Stuedel-Apparatur 24 h mit Äther extrahiert. Trocknen und Eindampfen des Äthers ergab 18.0 g eines gelblichen Öls, das gemäß GC (17% Polyglykol 1000 auf Chromosorb W-AW, 2 m, 170°) 78% *trans*-Diol und 7% **1** enthielt. Das Öl wurde mit 100 ml Pentan versetzt und der gebildete Kristallbrei auf Ton abgepreßt. 8.1 g (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 68–69° (Äther/Pentan). — IR (KBr): νOH 3600, 3400 cm⁻¹. — NMR: τ 5.84 (2); 5.6–6.0 (2); 7.9–8.2 (2); 9.1–9.9 (4).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.15 H 8.90

cis-4,5-(Carbonyldioxy)spirohexan (**12**): 10.0 g Vinylencarbonat²⁸ (**11**) und 15.0 g Methylencyclopropan²¹ (**10**) in 120 ml Aceton wurden 48 h bei 15° durch Quarz belichtet. Eindampfen und Destillieren i. Vak. lieferte 6.5 g (60%, bezogen auf umgesetztes **11**) **12**. Sdp. 79–80°/0.3 Torr, *n*_D²⁰ 1.4731. — IR (CCl₄): νC=O 1805, 1825 cm⁻¹. — NMR: τ 4.55–5.05 (2); 7.0–7.9 (2); 8.7–9.7 (4).

C₇H₈O₃ (140.1) Ber. C 59.99 H 5.75 Gef. C 60.00 H 5.75

Hydrolyse von 12: 178.0 g **12** wurden mit 112.0 g Natriumhydroxid in 800 ml Wasser 2 h bei 60° gerührt. Nach Abkühlen auf 10°, Neutralisieren mit konz. Salzsäure und Filtrieren vom ausgeschiedenen Natriumchlorid wurde 48 h mit Äther extrahiert. Destillieren i. Vak. lieferte 130.0 g (90%) **1**.

cis-4,5-(Thiocarbonyldioxy)spirohexan (**2**): 114.0 g **1** und 178.0 g *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol²⁹ in 500 ml absol. Toluol wurden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde eingedampft und der Rückstand in 500 ml Wasser gegeben. Fünfmaliges Extrahieren mit je 200 ml Äther, Trocknen und Einengen ergab ein Öl, das in Benzol aufgenommen und über 150 g Kieselgel filtriert wurde. Destillieren i. Vak. lieferte 123.0 g (79%) **2**, Sdp. 116–118°/0.3 Torr, Schmp. 28–30° (Äther). — IR (KBr): νC=S 1230, 1286, 1321 cm⁻¹. — NMR: τ 4.4–4.85 (2); 7.0–7.7 (2); 8.8–9.5 (4).

C₇H₈O₂S (156.2) Ber. C 53.83 H 5.16 S 20.52 Gef. C 54.00 H 5.04 S 20.3

Spirohexas-4-en (**3**): In einem 3-l-Dreihalskolben mit Thermometer, KPG-Rührer, 20-cm-Vigreux-Kolonnen und aufgesetzter Destillationsbrücke, die mit drei hintereinander geschalteten Kühlfallen (Methanol/Trockeneis) verbunden ist, wurden 98.2 g **2** und 472.0 g frisch dest. Tributylphosphit bei 17 Torr 44 h auf 115–120° (Innentemp.) erhitzt. Die in den Kühlfallen aufgefangenen Kondensate wurden vereinigt, über Molekularsieb (Zeolith T 144, 4 Å) getrocknet und über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen rektifiziert. 40.0 g (80%) **3**, Sdp. 66.5°/760 Torr, *n*_D²⁰ 1.4455. Das Olefin wurde mit 1% 2,6-Di-*tert*-butylphenol versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt.

C₆H₈ (80.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.70 H 10.10

²⁸ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

²⁹ H. A. Staab und G. Walther, Liebigs Ann. Chem. **657**, 98 (1962).