

Organische Schwefelverbindungen, XI<sup>1)</sup>

## Synthese von 1,3-Oxathiol-spirofuranonen und Furanon-spirodihydrothiopyranen aus 4-Thioxo-tetrahydrofuran-3-onen

Gerhard Höhne<sup>2)</sup>, Freimut Marschner, Klaus Praefcke\* und Peter Weyerstahl

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

Eingegangen am 28. Mai 1974

Es werden erstmals heterocyclische, nicht enolisierbare  $\alpha$ -Oxo-thioketone vom Furanotyp (**9**) hergestellt, die außerordentlich instabil sind und unter Dimerisierung mit anschließender Schwefeleliminierung reagieren, wobei die bisher unbekanntenen 1,3-Oxathiol-spirofuranone **11** entstehen. In Konkurrenz hierzu kann Reaktion mit dem bei der Fragmentierung gebildeten aktiven Schwefel unter Bildung eines Dispiro-1,2,4-trithiolans (**10a**) eintreten. In Gegenwart von Dimethylbutadien reagieren die neuen  $\alpha$ -Oxo-thioxo-furane **9** ausschließlich nach dem Diels-Alder-Prinzip unter Bildung der Furanon-spirodihydrothiopyrane **13**. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

### Organosulfur Compounds, XI<sup>1)</sup>

#### Synthesis of 1,3-Oxathiol-spirofuranones and Furanone-spirodihydrothiopyrans from 4-Thioxo-tetrahydrofuran-3-ones

Heterocyclic, non-enolisable  $\alpha$ -oxo-thioketones of furan-type **9** have been prepared for the first time. These highly unstable compounds undergo dimerisation and subsequent elimination of sulfur to give 1,3-oxathiol-spirofuranones **11**. In competition with this process reaction with the eliminated active sulfur can occur to yield a dispiro-1,2,4-trithiolan **10a**. In the presence of dimethylbutadiene the new  $\alpha$ -oxo-thiofurans **9** react according to the Diels-Alder principle to form the furanone-spirodihydrothiopyrans **13**. The reaction mechanisms are discussed.

Über  $\alpha$ -Oxo-thioketone – Verbindungen mit der Gruppierung  $-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{CO}}-\overset{|}{\text{CS}}-\overset{|}{\text{C}}-$  in linearer oder cyclischer Verknüpfung – ist außerordentlich wenig bekannt. Das erste in der Literatur genannte  $\alpha$ -Oxo-thioketon ist unseres Erachtens 1-Thio-*o*-naphthochinon<sup>3)</sup>; es ist als sehr instabil beschrieben und liegt nur dimer vor.

Mit Monothiobenzil ist es erst in jüngster Zeit erstmalig gelungen, ein  $\alpha$ -Oxo-thioketon darzustellen, das in Lösung monomer vorliegt<sup>4,5)</sup>. Die Autoren<sup>5)</sup> berichten,

<sup>1)</sup> X. Mittel.: G. Höhne, F. Marschner und K. Praefcke, Z. Naturforsch. **29B**, 546 (1974).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1974.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> L. A. Warren und S. Smiles, J. Chem. Soc. **1930**, 956. — <sup>3b)</sup> H. A. Stevenson und S. Smiles, ebenda **1930**, 1740.

<sup>4)</sup> D. C. Dittmer, G. C. Levi und G. E. Kuhlmann, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2793 (1967), und dort zitierte frühere Versuche anderer Autoren; D. C. Dittmer, G. E. Kuhlmann und G. C. Levi, J. Org. Chem. **35**, 3676 (1970); D. C. Dittmer und G. E. Kuhlmann, ebenda **35**, 4224 (1970). *Nachtrag b. d. Korr.* (4. 1. 1975): Die in diesen Arbeiten zur Monothiobenzil-Synthese eingesetzte Ausgangsverbindung hatte nicht die Konstitution eines Thiiran-S-oxides, sondern die eines 1,3-Oxathiols. Bezüglich dieser Richtigstellung siehe: U. Jacobson, T. Kempe und T. Norin, J. Org. Chem. **39**, 2722 (1974).

<sup>5)</sup> B. Saville und M. Steer, J. C. S. Chem. Commun. **1972**, 616.

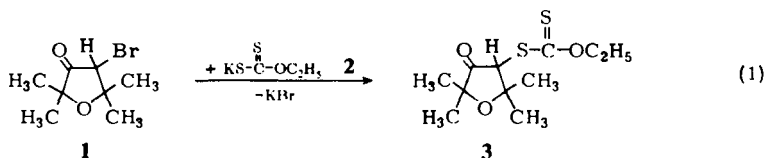
daß Monothiobenzil in fester Form polymerisiert. Nach Auflösen dieses Polymerisates in inerten Lösungsmitteln tritt vollständige Depolymerisation zum blauen Monomeren ein.

Aus der Gruppe aliphatisch substituierter, nicht enolisierbarer  $\alpha$ -Oxo-thioketone entweder offenkettiger, carbo- oder heterocyclischer Struktur ist bisher kein Beispiel bekannt.

Nachstehend berichten wir über die Synthese der ersten zwei Vertreter aus der Reihe heterocyclischer, aliphatisch substituierter, nicht enolisierbarer  $\alpha$ -Oxo-thioketone und ihre Reaktionen.

### Versuchsergebnisse

Im Unterschied zum Monobromfuranon **1**, das mit Kalium-äthylxanthogenat (**2**) in siedendem Aceton nach mehrstündigem Kochen in nur 2proz. Ausbeute das stabile Furanon **3** liefert (Schema 1), sind die Dibromfuranone **4a** und **b** wesentlich reaktionsfreudiger und geben schon bei 0°C in schneller und exothermer Reaktion (Schema 2) mit zwei in Aceton vorgelegten Äquivalenten **2** folgende isolierbaren Verbindungen: Dithiokohlensäureester **7** (80–85%), die gelben Oxathiol-spiroketone **11a** (33%) bzw. **11b** (58%) und, ausgehend von **4a**, zusätzlich das Dispiro-1,2,4-trithiolan **10a** in 46proz. Ausbeute.



Führt man die Umsetzungen von **2** mit **4** in Gegenwart von überschüssigem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien aus, erhält man zwischen 35 und 54% die Spiro-dihydrothiopyrane **13** neben **7**. Die bei allen Reaktionen isolierten Kaliumbromidmengen entsprechen der Theorie.

Die Konstitutionen der nach Schema (1) und (2) erhaltenen neun Verbindungen **3**, **7**, **10a**, **11a**, **11b**, **12a**, **12b**, **13a** und **13b** stützen sich auf Elementaranalysen, spektroskopische Daten (vgl. hierzu l. c.<sup>1,6)</sup> und <sup>7)</sup> sowie zum Teil auf Folgereaktionen.

**11a** und **b** sind zwei neue Oxathiol-spiroketone, deren bisher einzige Vertreter von *Smiles* et al.<sup>3)</sup> beschrieben worden sind. **11a** und **b** sind empfindlich gegen Luftsauerstoff; relativ stabiler ist **11a**, **11b** polymerisiert in Lösung.

Die gelbe Farbe von **11a** und **b** beruht auf einem intramolekularen Charge-Transfer infolge Wechselwirkungen zwischen der CC-Doppelbindung und der Carbonylgruppe<sup>1)</sup>. Die IR-Absorptionen der Carbonylgruppen liegen bei 1772 (**11a**) bzw. 1760  $\text{cm}^{-1}$  (**11b**), die der CC-Doppelbindungen bei 1700 (**11a**) bzw. 1688  $\text{cm}^{-1}$  (**11b**) und sind mit den Strukturen vereinbar; vgl. die CC-Doppelbindungsabsorptionen in **12a** (1700) und **12b** (1655  $\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>6)</sup> K. Praefcke, G. Höhne, P. Weyerstahl und B. Klabuhn, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 977.

<sup>7)</sup> H. Schwarz, K. Praefcke und G. Höhne, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 609 (1974).

<sup>8)</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse scheiterte an der Zersetzlichkeit dieser Substanz unter Röntgenstrahlen: S. C. Nyburg, Toronto, Canada, Privatmitteil. Wir bemühen uns zur Zeit um die Konstitutionsaufklärung.



Die gelben Oxathiol-spiroketone **11a** und **b** lassen sich mit Natriumborhydrid zu den farblosen Oxathiol-spiroalkoholen **12a**<sup>9)</sup> bzw. **b** reduzieren, womit gezeigt ist, daß die Carbonylgruppe in **11a** und **b** in ursächlichem Zusammenhang mit deren gelber Farbe steht<sup>1)</sup>.

Das Dispiro-1,2,4-trithiolan **10a** ist sehr wärmebeständig und kann mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol zum 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuranon reduziert werden. Die *anti*-Stellung der beiden Carbonylgruppen in **10a** ergibt sich aus einem Vergleich des gemessenen Dipolmomentes mit den aus Bindungsmomenten berechneten Dipolmomenten beider möglichen Isomeren (*anti*-Isomeres: ber. 0.7 D, gef. 1.4 D; *syn*-Isomeres: ber. 3.7 D)<sup>6)</sup>. Konstitution und Konfiguration von **10a** sind inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse<sup>10)</sup> bestätigt worden.

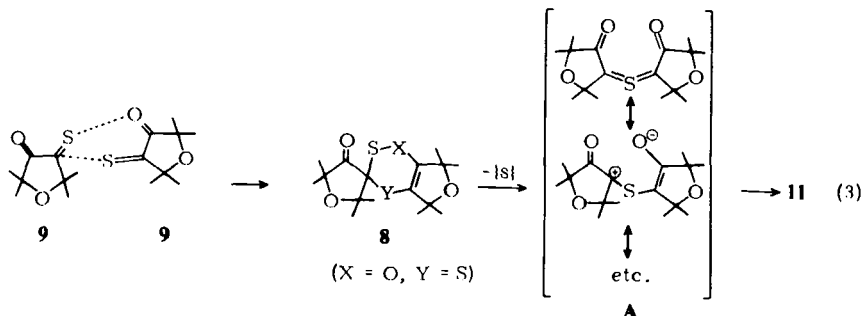
Ein besonders interessantes Ergebnis hat die massenspektrometrische Analyse der Spiro-dihydrothiopyrane **13** ergeben<sup>7)</sup>, bei der keine elektronenstoßinduzierte Retro-Diels-Alder-Spaltung festgestellt worden ist, wie wir es erst kürzlich bei anderen Spiro-dihydrothiopyranen – Diels-Alder-Produkten aus Thiofluorenon und 2,3-disubstituierten Butadienen – gefunden haben<sup>11)</sup>. **13b** zeigt unter Elektronenstoß eine völlig neuartige Fragmentierung, in deren Verlauf erstmalig die Ringkontraktion eines Neutralteiles, nämlich Eliminierung einer Pentamethylengruppe als neutrales Methylencyclopentan, plausibel gemacht wird. Eine Carbenstruktur für dieses Neutralteil kann ausgeschlossen werden<sup>7)</sup>.

### Reaktionsmechanismen

Als Schlüsselverbindungen für die Synthese des Trithiolans **10a**, der Oxathiol-spiroketone **11** und der Dihydrothiopyrane **13** machen wir die sehr instabilen 4-Thioxo-tetrahydrofuran-3-one **9** verantwortlich, die aus der sehr reaktiven und daher nicht isolierbaren Vorstufe **5** entstehen können. Das einzige isolierbare organische Nebenprodukt der Reaktion **4** → **9** ist **7**.  $\alpha$ -Oxo-methylen-bisxanthogenate **6** werden nicht erhalten; Vertreter dieses Typs sind nicht bekannt<sup>12)</sup>.

#### a) Bildung von **11** und **13**

Aufgrund der präparativen Befunde wird folgender Reaktionsablauf diskutiert (Schema 3):



<sup>9)</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse ist geplant.

<sup>10)</sup> Ausgeführt von S. C. Nyburg, Toronto, Canada (Privatmittel.). Die vollständigen Ergebnisse dieser Röntgenstrukturanalyse werden in Kürze publiziert.

Das im ersten Schritt durch eine neuartige 4 + 2-Addition (evtl. über polare Zwischenstufen) unter Beteiligung der  $\alpha$ -Oxo-thioxo-Gruppierung aus einem Molekül **9** und nur der Thioxogruppe aus einem zweiten Molekül **9** intermediär entstehende Cycloaddukt **8** spaltet als cyclischer Sulfensäureester spontan Schwefel ab<sup>13)</sup> und geht in das resonanzstabilisierte **A** über, aus dem durch Ringschluß **11** entstehen kann.

Die Ausbildung des zentralen heterocyclischen Ringes mit einem O–S-Teilstück in **8** (X = O, Y = S) statt einer Disulfidbrücke (X = S, Y = O) sollte unseres Erachtens durch die sich aus dem Elektronegativitätsunterschied<sup>14)</sup> zwischen Sauerstoff und Schwefel ergebende Polarisierung der  $\alpha$ -Oxo-thioxo-Gruppierung in **9** (s. mesomere Grenzformen in Schema 2) favorisiert sein.

Gestützt wird diese Annahme durch die hier erstmals für ein  $\alpha$ -Oxo-thioxo-System errechneten  $\pi$ -Ladungsordnungen (Abb. 1), die zeigen, daß die  $\pi$ -Elektronenverteilung über das 4 $\pi$ -System nicht homogen und, wie in der qualitativen Mesomeriebetraachtung von **9** (Schema 2) angenommen, zu Gunsten des Carbonylsauerstoffs verschoben ist, woraus eine umgekehrte Polarisierung der Thioxogruppe folgt.

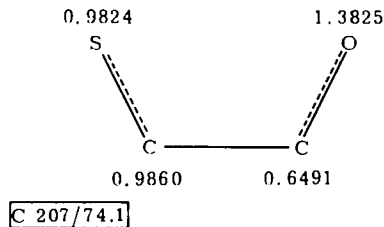


Abb. 1.  $\pi$ -Elektronenladungsordnungen in **9**

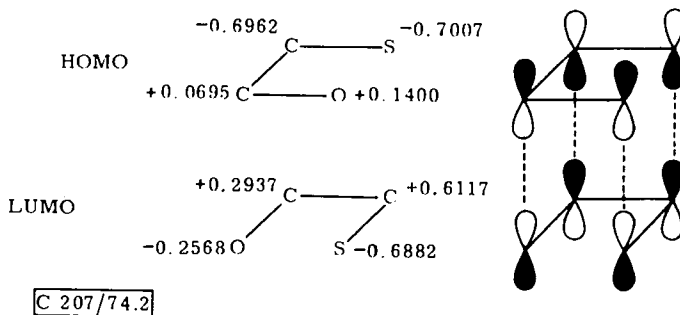


Abb. 2. Orbitalreaktionsschema des zu **8** führenden Reaktionsübergangszustandes

- 11) B. König, J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz, A. Schönberg und R. Zeisberg, Chem. Ber. **107**, 2931 (1974).
- 12) In einer Reaktion wird ein Vertreter dieser Verbindungsklasse als instabile Zwischenstufe angenommen: A. Schönberg und E. Frese, Tetrahedron Lett. **1969**, 4063, und A. Schönberg und E. Frese, Chem. Ber. **103**, 3885 (1970).
- 13) Vgl. Zerfall eines anderen cyclischen Sulfensäurederivates unter Schwefeleliminierung: W. Schroth, H. Bahn und G. Huck, Z. Chem. **13**, 465 (1973).
- 14) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 85, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

Weiterhin folgt aus den Rechenergebnissen<sup>15)</sup>, daß der zu **8** führende Reaktionsübergangszustand durch die günstige Orbitalüberlappung des HOMO und des LUMO von zwei Molekülen **9** bestimmt wird (Abb. 2), die der *endo*-Regel entspricht. Wie in Abb. 2 gezeigt, bietet sich die CS-Doppelbindung wegen der günstigen Überlappungsbedingungen als Dienophil an.

Das von *Smiles et al.*<sup>3b)</sup> in Substanz isolierte, orangefarbene Dimere des 1-Thio-*o*-naphthochinons wird im Unterschied zu **8** als Disulfid beschrieben, dessen Bildung wir analog der Dimerisierung von 1,2-Naphthochinon-1-methid zu einem Spiro-Dimeren<sup>16)</sup> auf radikalischem Wege deuten. Thermische und photochemische Versuche mit diesem Disulfid sind von uns geplant.

Wie die schnellen und hier erstmals mit  $\alpha$ -Oxo-thioketonen ausgeführten Diels-Alder-Reaktionen von **9** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Bildung der Spiro-dihydrothiopyrane **13** zeigen, besteht bezüglich der Dienophilie dieser Thiooxo-Gruppen offensichtlich kein merklicher Unterschied zu der von Thiooxo-Gruppen anderer Thioketone<sup>17)</sup>.

#### b) Zur Bildung von **10a**

In Konkurrenz zur Dimerisierungsreaktion von **9a** (Schema 3) reagiert **9a** mit dem aus dem instabilen **8a** eliminierten, atomaren, aktiven Schwefel stereospezifisch unter Bildung des *anti*-konfigurierten Thioozonids **10a**. Eine eingehende Untersuchung dieses Mechanismus ist geplant. Aus **9b** wird kein entsprechendes Thioozonid erhalten, wofür sterische Gründe verantwortlich sein können.

Frau Dr. *U. Faass*, Institut für Organische Chemie der Techn. Univ. Berlin, danken wir für die Elementaranalysen, Herrn Prof. Dr. *S. C. Nyburg*, Univ. Toronto, Canada, für die Röntgenstrukturuntersuchungen.

### Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 257 in Tetrachlorkohlenstoff; Massenspektren und Hochauflösungen mit dem Varian MAT CH 711/SS 100, 70 eV Ionisierungsenergie, 800  $\mu$ A Emissionsstrom, Temperatur der Ionenquelle 250°C, direkter Einlaß bei 80°C, Auflösungsvermögen  $10^4$  (10% Tal-Definition); <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Varian A 60, HA 100 oder XL 100 in Deuteriochloroform gegen TMS als inneren Standard ( $\delta$ -Skala); UV-Spektren mit dem Varian Cary 15 in *n*-Heptan. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler FP 1 (2°C/min) bzw. mit dem Schmelzpunktsbestimmungsgerät nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Die Siedepunkte im Vakuum wurden als Badtemperaturen der Kugelrohrdestillation angegeben.

- 15) Die Berechnungen wurden nach einem PPP-SCF-CI-Verfahren mit modifizierten Parametern durchgeführt. Dieses Verfahren ist zur Korrelation UV- und photoelektronenspektroskopischer Befunde von  $\pi$ -Systemen geeignet, vgl. *F. Marschner* und *H. Goetz*, *Tetrahedron* **29**, 3105 (1973), sowie weitere Arbeiten in *Tetrahedron* **30**, 3159 und 3451 (1974). Z. B. werden damit die PE- und UV-Befunde der Systeme  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$  mit einer mittleren Abweichung von  $< \pm 0.1$  eV reproduziert. Die Veröffentlichung unserer Parameter soll an anderer Stelle erfolgen.
- 16) *M. S. Chauhan*, *F. M. Dean*, *D. Matkin* und *M. L. Robinson*, *J. C. S. Perkin I* **1973**, 120; *G. Catterall*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974** (2), 41.
- 17) *l. c.*<sup>11)</sup> und dort zitierte Literatur, vgl. auch *D. Paquer*, *Int. J. Sulfur Chem.* **B 7**, 269 (1972).

**4-Brom-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran-3-on (1):** 1.42 g (0.010 mol) 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran-3-on<sup>18)</sup> ( $\nu_{\text{C=O}}$  1750  $\text{cm}^{-1}$ ) und 1.78 g (0.010 mol) *N*-Bromsuccinimid werden in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff nach Zugabe einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 2 d unter Rückfluß gerührt. Nach Filtration und Einengen des Filtrats wird der Rückstand am Kugelrohr destilliert. Ausb. 2.1 g (95%). Sdp. 90°C/17 Torr (Lit.<sup>18a)</sup>: Sdp. 90°C/18 Torr.

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1770  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  4 s  $\delta = 1.3, 1.38, 1.5, 1.56$ , *tert*-H s 4.32 ppm (Protonenverhältnis 12:1).

**4-Äthylxanthogenyl-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran-3-on (3):** Zu 0.80 g (5.0 mmol) Kalium-äthylxanthogen (2) in absol. Aceton werden 1.11 g (5.0 mmol) 1 gegeben. Dieses Gemisch wird unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Kaliumbromid (0.36 g  $\triangleq$  61%) wird abfiltriert, das Filtrat am Rotavapor eingengt und der Rückstand mit Benzin (30–70°C) aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisieren nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank 30 mg (2%) 3 in farblosen Kristallen aus. Schmp. 49°C (repr.).

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1764  $\text{cm}^{-1}$ . — MS: *m/e* 262 ( $\text{M}^+$ , 14%), 247 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 68%), 187 (247 – COS, 100%), 159 (187 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 39%), 141 (159 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 17%), 125 (159 –  $\text{H}_2\text{S}$ , 11%). —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ): *tert*-C– $\text{CH}_3$  4 s  $\delta = 1.17, 1.27, 1.3$  und 1.44 (je 3H), Äthoxy- $\text{CH}_3$  t 1.44 (3H,  $J \approx 7$  Hz) und O– $\text{CH}_2$  q 4.62 (2H,  $J \approx 7$  Hz), *tert*-H s 4.73 ppm (1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2$  (262.4) Ber. C 50.35 H 6.91 S 24.44 Gef. C 50.62 H 6.86 S 24.42

**4,4-Dibrom-2,2,5,5-bis(pentamethylen)tetrahydrofuran-3-on (4b):** Zu 44.5 g (0.20 mol) 2,2,5,5-Bis(pentamethylen)tetrahydrofuran-3-on (Sdp. 70–85°C/0.05 Torr; IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1755  $\text{cm}^{-1}$ ; Lit.<sup>19)</sup>: Sdp. 141–142°C/9 Torr) in Tetrachlorkohlenstoff werden 63.9 g (0.4 mol) Brom in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach anschließendem 2stdg. Kochen unter Rückfluß wird die Lösung zunächst mit Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser geschüttelt, die organ. Phase getrocknet und am Rotavapor eingengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 135°C. Ausb. 59.3 g (78%).

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1775  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2$  2 s  $\delta = 1.49$  und 1.56 ppm (Protonenverhältnis 1:1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$  (380.1) Ber. C 44.24 H 5.30 Br 42.04 Gef. C 44.13 H 5.20 Br 42.11

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 4a bzw. 4b mit 2:* 3.20 g (0.020 mol) 2 werden bei 0°C in absol. Aceton gelöst; dazu werden unter Stickstoff 0.010 mol 4a bzw. 4b in absol. Aceton getropft (bei 4b muß wegen dessen schlechter Löslichkeit in Aceton Benzol hinzugefügt werden). Die Lösung färbt sich schnell gelb und wird durch ausgefälltes Kaliumbromid trübe. Man rührt noch einige Zeit bei 0°C nach und filtriert das Kaliumbromid ab. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgedampft und der gelblich-braune Rückstand an 100 g Kieselgel ( $\varnothing$  0.15–0.30 mm) chromatographiert. Als Elutionsmittel wird erst Benzin (30–70°C) und später Benzin (30–70°C)/Äther im Verhältnis 19:1 verwendet.

1) *Isolierung von Dithiokohlensäure-O,S-diäthylester (7), 1,1,3,3,8,8,10,10-Octamethyl-2,9-dioxa-6,12,13-trithiadispiro[4.1.4.2]tridecan-4,11-dion (10a) und 2',2',4,4,5',5',6,6-Octamethyl-2',4,5',6-tetrahydrofuro[3,4-d]-1,3-oxathiol-2-spiro-3'-furan-4'(3'H)-on (11a) nach Umsetzung von 4a mit 2:* 3.00 g (0.010 mol) 4a<sup>18a, 20)</sup> liefern

18) 18a) H. Richet, Ann. Chim. (Paris) [12] 3, 317 (1948); — 18b) M. Sulzbacher und E. D. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3859 (1953), und dort zitierte Literatur.

19) I. K. Korobitsyna, Y. K. Yurev, Y. A. Cheburkov und E. M. Lukina, J. Gen. Chem. U. S. S. R 25, 690 (1955) [C. A. 50, 2536f (1956)].

20) IR- und NMR-Daten I. c. 6).

a) 2.30 g (97%) Kaliumbromid und nach Elution mit 2.3 Liter Benzin in folgender Reihenfolge:

b) 30 mg Schwefel,

c) 1.28 g (85%) **7<sup>20</sup>** (Sdp. 85°C/9 Torr; Lit.<sup>21)</sup>: Sdp. 198.6 – 200.1°C/743 Torr) sowie

d) nach weiterer Elution mit 3.5 Liter Benzin/Äther als gelbe Fraktion 0.52 g (33%) **11a<sup>6)</sup>**, chromgelbe Nadeln aus Benzin (30–70°C) bei –20°C, Schmp. 115–116°C (repr.). Da **11a** an der Luft zersetzlich ist, erfolgt Aufbewahrung unter Stickstoff im Exsikkator.

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1772 und  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: *m/e* 312 ( $\text{M}^+$ , 34%), 254 ( $\text{M}^+$  – Aceton, 87%), 239 ( $\text{M}^+$  – Aceton –  $\text{CH}_3$ , 30%), 226 (254 – CO, 71%), 222 (254 – S, 10%), 211 (239 – CO, 100%), 207 (222 –  $\text{CH}_3$ , 21%), 179 (207 – CO, 45%), 168 (226 – Aceton, 15%), 141 (59%). – <sup>1</sup>H-NMR (HA 100):  $\text{CH}_3$  m  $\delta$  = 1.36–1.39 sowie 3 s 1.42, 1.46 und 1.48 ppm (Protonenverhältnis 4:1:1:2), bei Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> 6 Signale (XL 100): 3 scharfe s 1.43, 1.46, 1.58 (je 3 H) und 3 verbreiterte s 1.50 (3 H), 1.55 (6 H), 1.72 ppm (6 H). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 220 (3.64), 259 (sh, 2.72), 277 (sh, 2.51) und 385 nm (2.5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$  (312.4) Ber. C 61.52 H 7.74 S 10.27 Gef. C 61.55 H 7.52 S 10.45

und danach

e) als farblose Fraktion 0.87 g (46%) **10a<sup>6)</sup>**, farblose Kuben, Schmp. 184°C (beliebig oft repr., aus Benzin 30–70°C bei –20°C).

IR- und MS-Daten s. l. c.<sup>6)</sup>. – Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (HA 100) lauten nicht:  $\text{CH}_3$  4 s  $\delta$  = 0.91, 0.97, 1.12 und 1.19 (Protonenverhältnis 1:1:1:1), wie in l. c.<sup>6)</sup> irrtümlich ohne Berücksichtigung von 50 Hz Offset angegeben, sondern  $\text{CH}_3$  4 s 1.41, 1.47, 1.62 und 1.69 ppm, bei Zusatz von Eu(fod)<sub>3</sub> (XL 100):  $\text{CH}_3$  4 s 1.50, 1.56, 1.71 (verbreitert) und 1.77 ppm. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 219 (3.52), 255 (3.49), 269 (sh, 3.24), 334 nm (3.03).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_3$  (376.5) Ber. C 51.03 H 6.42 S 25.55 Gef. C 50.78 H 6.35 S 25.29

2) *Isolierung von Dithiokohlensäure-O,S-diäthylester (7) neben 2',2',4,4',5',5',6,6-Tetrakis-(pentamethylen)-2',4,5',6-tetrahydrofuro[3,4-d]-1,3-oxathiol-2-spiro-3'-furan-4'(3'H)-on (11b) nach Umsetzung von 4b mit 2*: 3.80 g (0.010 mol) **4b** liefern

a) 2.36 g (99%) Kaliumbromid und

b) nach Elution mit 2 Liter Benzin 1.20 g (80%) **7<sup>20)</sup>** (Sdp. s. Versuch 1) und

c) nach weiterer Elution mit 2.5 Liter Benzin/Äther als gelbe Fraktion 1.36 g (58%) **11b**, chromgelbe Drusen aus Benzin (30–70°C) bei –20°C, Schmp. 124°C (Zers., die Schmelze rekristallisiert bei 130°C und schmilzt erneut bei 180–184°C). Da **11b** in Lösung polymerisiert, erfolgt Aufbewahrung der Kristalle unter Stickstoff sowie Licht- und Feuchtigkeitsausschluß am besten im Kühlschrank.

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1760 und  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1688  $\text{cm}^{-1}$ . – MS: *m/e* 472 ( $\text{M}^+$ , 26%), 440 ( $\text{M}^+$  – S, 21%), 397 (440 –  $\text{C}_3\text{H}_7$ , 40%), 383 (440 –  $\text{C}_4\text{H}_9$ , 19%), 374 ( $\text{M}^+$  – Cyclohexanon, 100%), 346 (374 – CO, 86%), 342 (374 – S, 76%). – <sup>1</sup>H-NMR (A 60):  $\text{CH}_2$  m  $\delta$  = 1.1–2.2 ppm. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 225 (3.68), 344 (2.36), 389 nm (2.46).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{S}$  (472.7) Ber. S 6.78 Gef. S 7.10

$\text{M}^+$  Ber. 472.2647 Gef. 472.2653

2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran-3-on aus **10a** durch Behandlung mit Raney-Nickel: 377 mg (1.00 mmol) **10a** werden in 50 ml wasserfreiem Äthanol mit ca. 3 g Raney-Nickel 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das farblose Filtrat wird durch Destillation unter Normaldruck

<sup>21)</sup> M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-E. Müller), Bd. 9, S. 817, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.



über eine Kolonne eingengt und der Rückstand an Silicagel chromatographiert [Eluiermittel: Benzin (30–70°C)]. Ausb. nach Destillation der eingengten Eluate im Kugelrohr unter Normaldruck 164 mg (58%).

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1750  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  2 s  $\delta = 1.18$  und 1.32,  $\text{CH}_2$  s 2.36 ppm, Protonenverhältnis 3:3:1. Diese Daten<sup>6)</sup> sind identisch mit denen authentischen Materials<sup>18)</sup>.

*Vorschrift für die Reduktion von 11a und b mit Natriumborhydrid:* Man gibt zu 1 mmol **11a** bzw. **b**, gelöst in einem Gemisch von Äther/Äthanol (1:1), portionsweise 12 mg (0.3 mmol) Natriumborhydrid und läßt solange unter Rückfluß sieden, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Danach wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgedampft, der Rückstand mit ca. 3 ml Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert, die ätherische Phase mit Natriumhydrogencarbonat getrocknet und eingengt.

1) 2',2',4,4,5',5',6,6-Octamethyl-2',3',4,4',5',6-hexahydrofuro[3,4-d]-1,3-oxathiol-2-spiro-3'-furan-4'-ol (**12a**): Ausgehend von 312 mg **11a** erhält man so 200 mg (64%) **12a** als weißglänzende Nadeln, Schmp. 125–126°C (repr., aus Benzin 30–70°C bei –20°C).

IR:  $\nu_{\text{OH}}$  3420, 3575,  $\nu_{\text{C=C}}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (Raumtemp.):  $m/e$  314 ( $\text{M}^+$ , 27%), 299 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 29%), 256 ( $\text{M}^+ - \text{Aceton}$ , 8%), 241 (299 – Aceton, 15%), 213 (241 – CO, 17%), 113 (100%). —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_3$  mehrere s zwischen  $\delta = 1.2$  und 1.5, OH s 2.83, *tert*-H s 4.03 ppm (Protonenverhältnis 24:1:1). — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 223 (3.57), 293 nm (2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$  (314.4) Ber. C 61.21 H 8.34 S 10.20 Gef. C 60.86 H 8.50 S 10.46

2) 2',2',4,4,5',5',6,6-Tetrakis(pentamethylen)-2',3',4,4',5',6-hexahydrofuro[3,4-d]-1,3-oxathiol-2-spiro-3'-furan-4'-ol (**12b**): Ausgehend von 473 mg **11b** erhält man 345 mg (73%) **12b**, zunächst als farbloses, sehr viskoses Öl, das nach Wochen bei Raumtemp. kristallisiert, Schmp. 110°C (roh, repr.).

IR:  $\nu_{\text{OH}}$  3440,  $\nu_{\text{C=C}}$  1655  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $m/e$  474 ( $\text{M}^+$ , 36%), 441 ( $\text{M}^+ - \text{SH}$ , 6%), 376 ( $\text{M}^+ - \text{Cyclohexanon}$ , 24%), 348 (376 – CO, 16%), 221 (27%), 204 (221 – OH, 6%), 81 (100%). —  $^1\text{H-NMR}$  (A 60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2$  m  $\delta = 1.2$ –2.2, OH und *tert*-H 2 s 3.78 und 4.40 ppm (Protonenverhältnis 20:1:1).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{S}$  (474.7)  $\text{M}^+$  Ber. 474.2804 Gef. 474.2814

1,1,3,3,8,9-Hexamethyl-2-oxa-6-thiaspiro[4.5]dec-8-en-4-on (**13a**): Abgesehen davon, daß neben **2** zusätzlich 16 g (0.2 mol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien vorzulegen sind, wird nach der angegebenen Vorschrift für die Umsetzung von **4** mit **2** verfahren. 3.00 g (0.01 mol) **4a** ergeben 2.25 g (95%) Kaliumbromid, nach Elution mit 2 Liter Benzin (30–70°C) 1.26 g (84%) **7**<sup>20)</sup> (Sdp.-Angabe, s. weiter oben) und weiter nach Elution mit 2.5 Liter Benzin (30–70°C)/Äther (19:1) 1.26 g einer Fraktion, aus der nach Kugelrohrdestillation 0.88 g (35%) **13a** erhalten werden. Sdp. 85°C/0.05 Torr (hellgelbes Öl).

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1735  $\text{cm}^{-1}$ . — MS: s. l. c.<sup>7)</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  (HA 100):  $\text{CH}_3$  4 s  $\delta = 1.30$  (3H), 1.32 (3H), 1.39 (3H), 1.62 (3H), m 1.64–1.79 (6H),  $\text{CH}_2$  m 1.97–2.14 (2H), S– $\text{CH}_2$  A B–q  $H_A$  2.75,  $H_B$  3.03 ppm (2H,  $J_{AB} \approx 17$  Hz). — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 247 (3.03), 273 (sh, 2.65), 315 (2.56), 360 nm (sh, 1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$  (254.4) Ber. C 66.10 H 8.72 S 12.61 Gef. C 66.09 H 8.65 S 12.99

8,9-Dimethyl-1,1,3,3-bis(pentamethylen)-2-oxa-6-thiaspiro[4.5]dec-8-en-4-on (**13b**): Entsprechend der Darstellung von **13a** erhält man mit 3.80 g (0.010 mol) **4b** 2.3 g (97%) Kaliumbromid, nach Elution mit 2.1 Liter Benzin (30–70°C) 1.33 g (98%) **7**<sup>20)</sup> (Sdp.-Angabe s.

weiter oben) und weiter nach Elution mit 2.5 Liter Benzin (30–70°C)/Äther (19:1) sowie nach fraktionierter Kristallisation des Rückstandes einer gelben Fraktion aus Benzin (30 bis 70°C) bei –20°C 1.82 g (54%) **13b** als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 123°C (repr.).

IR:  $\nu_{\text{C=O}}$  1730  $\text{cm}^{-1}$ . — MS: s. l. c. 7). —  $^1\text{H-NMR}$  (XL 100): 2  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  m  $\delta$  = 1.45–2.35, S– $\text{CH}_2$  AB-q  $H_A$  2.71,  $H_B$  3.01 ppm ( $J_{AB} \approx 17$  Hz), Protonenverhältnis 14:1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$  (334.5) Ber. C 71.81 H 9.04 S 9.58 Gef. C 71.50 H 9.19 S 9.73

Neben **13b** werden 0.62 g (26%) **11b** erhalten, Schmp. 124°C (Mischprobe, Spektrenvergleich).

[207/74]