

## REFERENCES

- [1] G. Jori, M. Folin, G. Gennari, G. Galazzio & O. Buso, *Photochemistry and Photobiol.* **19**, 419 (1974); D. Creed, *Photochemistry and Photobiol.* **19**, 459 (1974); L. Stryer, *Science* **162**, 526 (1968); E. J. Gabbay, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5136 (1968); O. H. Griffith & A. S. Wagonner, *Accounts chem. Res.* **2**, 17 (1969).
- [2] R. Schwyzler & U. Ludescher, *Biochemistry* **7**, 2514, 2519 (1968).
- [3] J. P. Carrión, B. Donzel, D. A. Deranleau, K. Esko, P. Moser & R. Schwyzler, *Peptides 1966* (North Holland Publ. Co., Amsterdam), 177 (1967); *Helv.* **51**, 459 (1968); R. Schwyzler, *Proceedings of the Fourth International Congress on Pharmacology* (Basel 1969), Vol. V, 196, Schwabe & Co., Basel (1970).
- [4] a) D. A. Deranleau & R. Schwyzler, *Biochemistry* **9**, 126 (1970); b) W. Boers & J. W. Verhoeven, *Biochim. biophys. Acta* **328**, 1 (1973).
- [5] R. Foster, 'Organic Charge Transfer Complexes', Academic Press, London 1969.
- [6] J. W. Verhoeven, I. P. Dirks & Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **25**, 3395 (1969).
- [7] K. Wallenfels & W. Hanstein, *Liebigs Ann. Chem.* **709**, 151 (1967).
- [8] W. R. Boon, *Chemistry & Ind.* **782** (1965); A. Nakahara & J. H. Wang, *J. phys. Chemistry* **67**, 496 (1963).
- [9] A. Ledwith & D. H. Iles, *Chemistry in Britain* **4**, 266 (1968); A. Ledwith & H. J. Woods, *J. chem. Soc. (C)* **1970**, 1442.
- [10] A. Masson, Dissertation 5229, ETH-Zürich (1974).
- [11] R. Schwyzler & H. Kappeler, *Helv.* **44**, 1991 (1961).
- [12] R. Schwyzler, P. Schiller, J.-L. Fauchere, G. Karlaganis & G. M. Pelican in: 'Proceedings of the Second International Symposium on the Structure Activity Relationship of Protein and Polypeptide Hormones', p. 167, Liege 1971, ed. M. Margoulies & F. C. Greenwood, *Excerpta Medica* (1972).
- [13] J. W. van Nispen & G. I. Tesser, *Int. J. Peptide Protein Res.*, in press.
- [14] D. A. Deranleau, R. A. Bradshaw & R. Schwyzler, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **63**, 885 (1969); R. A. Bradshaw & D. A. Deranleau, *Biochemistry* **9**, 3310 (1970).
- [15] H. Sternlicht & D. Wilson, *Biochemistry* **6**, 2881 (1967); K. Wüthrich, *Chimia* **24**, 409 (1970).
- [16] J. W. Verhoeven & R. Schwyzler, *Helv.* **55**, 2572 (1972).
- [17] D. J. Cram & R. H. Bauer, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5971 (1959).
- [18] D. A. Deranleau, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4050 (1969).

## 273. Eine einfache Synthese von 2,2-Dimethyl-thietan

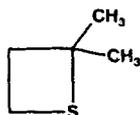
von Carl Mayer

Zentrale Forschung, Ciba-Geigy AG, 4000 Basel

(11. XI. 74)

*Summary.* A simple two step procedure for the synthesis of the naturally occurring 2,2-Dimethyl-thietan is given. Yield about 90%.

Für das von Schildknecht & Wilz [1] 1967 als Geruchstoff des Nerzes isolierte 2,2-Dimethyl-thietan (**1**) fehlte bisher eine einfache Darstellungsmethode. Die von



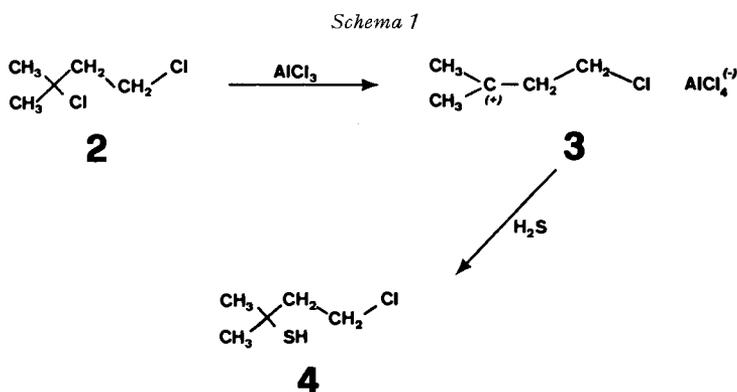
**1**

*Schildknecht & Grund* [2] beschriebenen zwei Synthesen sind bei nur unbefriedigenden Ausbeuten sehr arbeitsaufwendig.

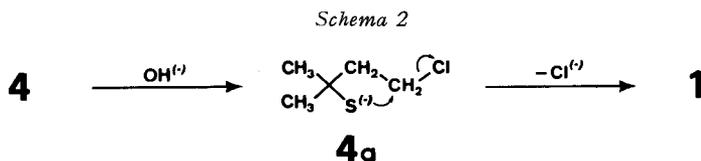
In Übereinstimmung mit den oben genannten Autoren haben auch wir festgestellt, dass die allgemein gebräuchlichen Methoden [3] zur Darstellung von Thietanen, wie zum Beispiel der Umsatz von 1,3-Dihaliden mit Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid oder Thioharnstoff, in diesem Falle erfolglos bleiben. Versuche zur Photoaddition von monomerem Dialkylthioketon an Äthylen in Hexan bei  $-80^{\circ}\text{C}$ , in Abwandlung der Arbeiten von *Ohno* [4], führten ebenfalls nicht zum Ziele. Wir isolierten dabei jeweils nur das entsprechende 2,2,4,4-Tetra-alkyl-dithietan [5].

Wir haben nun gefunden, dass sich das 2,2-Dimethyl-thietan (**1**) in einfacher Weise und mit 90% Ausbeute durch Umsetzen von 1,3-Dichlor-3-methylbutan (**2**) mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Aluminiumchlorid und anschliessender basischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit wässriger Natronlauge in einem Arbeitsgang darstellen lässt.

Dieser Synthese liegt ursprünglich die Idee zugrunde, durch Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  zur Verbindung **2** das tertiäre Carbeniumion **3** zu erzeugen, aus dem durch nukleophilen Angriff des  $\text{H}_2\text{S}$  das tertiäre Thiol **4** gebildet wird (*Schema 1*).

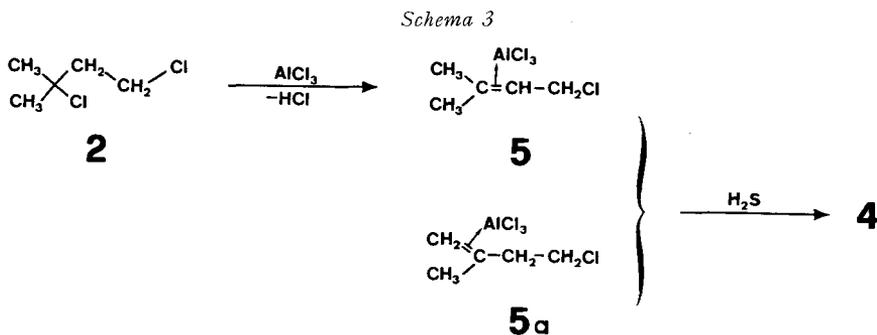


Das Thiolat-Ion **4a** sollte in einem zweiten Schritt, analog der klassischen Methoden, unter nukleophiler Substitution des primären Halides, den Ringschluss zum Thietan **1** vornehmen (*Schema 2*).



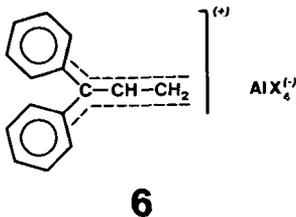
Wir beobachteten jedoch, dass das  $\text{AlCl}_3$  in 1,3-Dichlor-3-methylbutan (**2**) unter gleichzeitiger Entwicklung von  $\text{HCl}$  (auch ohne Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ ) in Lösung geht. Wir nehmen an, dass die dabei auftretende gelbe bis orange Färbung durch einen  $\text{AlCl}_3$ -Olefin-Komplex des Types **5** oder **5a** hervorgerufen wird. An die durch Kom-

plexierung aktivierte Doppelbindung lagert sich  $H_2S$  leicht nach *Markownikow* an (*Schema 3*).



Analoge Versuche mit 1,3-Dichlorbutan, die entsprechend zum 2-Methylthietan führen müssten, lieferten hochviskose dunkle Öle, ohne nachweisbare Mengen des Thietans.

Setzt man  $\gamma$ -Diphenyl-allylbromid mit  $AlCl_3$  um, so entsteht das blaue Diphenylallylkation als Tetrahalo-aluminat (**6**) ( $\lambda_{\text{max}}$  (Äther) 620 nm;  $\epsilon = ca. 10^4$ ), das wegen seiner grossen Stabilität mit  $H_2S$  nicht umzusetzen ist [5].



Die beschriebene Methode dürfte somit auf die Herstellung von 2,2-Dialkylthietanen beschränkt bleiben.

Das 2,2-Dimethylthietan (**1**) ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, Sdp. 115° (Zers.).

Das 60 MHz NMR.-Spektrum ( $CDCl_3$ , TMS = 0) zeigt ein scharfes Singulett bei 1,53 ppm (6 H), sowie zwei komplizierte Multiplette eines  $AA'BB'$ -Systems bei *ca.* 2,7 ppm und *ca.* 3,1 ppm (je 2 H). Bei 100 MHz vereinfacht sich das Bild zu zwei Triplettten mit Feinaufspaltung ( $AA'XX'$ -System).

Das MS. zeigt die für **1** zu erwartende Fragmentierung:  $M^+ = 102$  (100%), 87 (32%), 74 (27%), 69 (28,5%), 60 (25%), 59 (24%), 56 (95%), 47 (27%), 41 (95%).

### Experimenteller Teil

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler werden 50 g 1,3-Dichlor-3-methylbutan vorgelegt und  $\frac{1}{2}$  Std. von trockenem  $H_2S$  durchperlt. Dann wird auf einmal 1,0 g pulverisiertes  $AlCl_3$  zugegeben. Das  $AlCl_3$  löst sich vollständig unter Bildung einer klaren orangen Flüssigkeit. Während 4–5 Std. wird nun  $H_2S$  bei RT. durchgeleitet (keine sichtbare äussere Veränderung des Reaktionsgemisches). Der Umsatz wird im GC. (SE 30; Säule 100°; Injector und Detector *ca.* 200°) anhand von basisch aufgearbeiteten Mustern (siehe unten) kontrolliert. Nach *ca.* 100proz. Umsatz wird unter fortgesetztem  $H_2S$ -Einleiten die Reaktionslösung

auf *ca.*  $-10^{\circ}$  abgekühlt, diese hierauf auf  $-10^{\circ}$  gekühlte 40proz. Natronlauge gegossen (*ca.* 200 ml). Dabei erhöht sich die Temperatur auf  $20^{\circ}$ . Es entsteht eine braun-rote milchige Emulsion, die während etwa 3 Min. gerührt wird. Dann 4mal mit je 100 ml peroxidfreiem Äther ausschütteln. Die vereinigten Ätherphasen werden nochmals mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Wegen der Wärmeempfindlichkeit des Produktes müssen die Destillationen bei tiefer Temperatur im Vakuum durchgeführt werden. Die Abtrennung des Äthers erfolgt im Wasserstrahlvakuum, wobei sowohl Destillationskolben als auch Vorlage mit  $\text{CO}_2/2$ -Propanol gekühlt werden. Es ist jedoch unvermeidlich, dass etwas Substanz mit dem Äther übergeht.

Der Rückstand wird im Hochvakuum (*ca.* 0,2 Torr) destilliert, indem die Vorlage weiterhin mit  $\text{CO}_2/2$ -Propanol gekühlt wird. Das Thietan geht als farblose Flüssigkeit über, anfangs sehr rein, später gelegentlich verunreinigt mit einigen Prozenten Dihalid (GC.). Sdp. *ca.*  $115^{\circ}/760$  Torr (Zers.) (nach [2]  $112,5^{\circ}$ ), Ausbeute 90%. Das Produkt wurde anhand von NMR. und MS. identifiziert (siehe Text).

Den Herren Dres. *H. P. Kviemler* und *H. Sauter* sei an dieser Stelle für die Aufnahme und Interpretation der Massen- bzw. NMR.-Spektren herzlich gedankt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *I. Wilz*, Dissertation Universität Heidelberg 1967.  
 [2] *N. Grund*, Dissertation Universität Heidelberg 1972.  
 [3] Vgl. z.B. *M. Sander*, Chem. Rev. *66*, 341–353 (1966).  
 [4] *A. Ohno et al.*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 5038 (1969) und Zitate darin; *A. Ohno*, Int. J. sulfur Chemistry *B6*, 183 (1971).  
 [5] *C. Mayer*, unveröffentlichte Arbeiten.

## 274. 3-Oxawurtzitane (3-Oxatetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecane)

by **Rolf Otto Klaus**, **Hans Tobler**, and **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

(25. X. 74)

*Summary.* A synthesis of 3-oxawurtzitane (3-oxatetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecane) (**8**) is described.

In connection with our studies on bridged polycyclic heterocompounds<sup>1)</sup> we here describe a synthesis of 3-oxawurtzitane<sup>2)</sup> (3-oxatetracyclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>4,9</sup>]dodecane) (**8**), the first heterocyclic member with this skeleton.

<sup>1)</sup> See [1] and earlier papers on heterotricyclodecanes.

<sup>2)</sup> For the carbocyclic analog **1**, recently synthesized by *Cupas & Hodakowski* [2], the trivial name 'iceane' was proposed on the ground that 'this molecule is geometrically the hydrocarbon



**1**

analog of crystalline water' [2] [3]. However, since the carbon skeleton of **1** is more accurately described as being isostructural with a portion of the wurtzite structure, we prefer the trivial name 'wurtzitane', especially since its translation into other languages presents no difficulties, in contrast to 'iceane'.