

Gezielte Konformationsänderungen an cyclischen Systemen, 2. Mitt.¹:

Konformere 2-Phenyl-1,3-dithiane

Von

Elisabeth Langer und Harald Lehner

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1974)

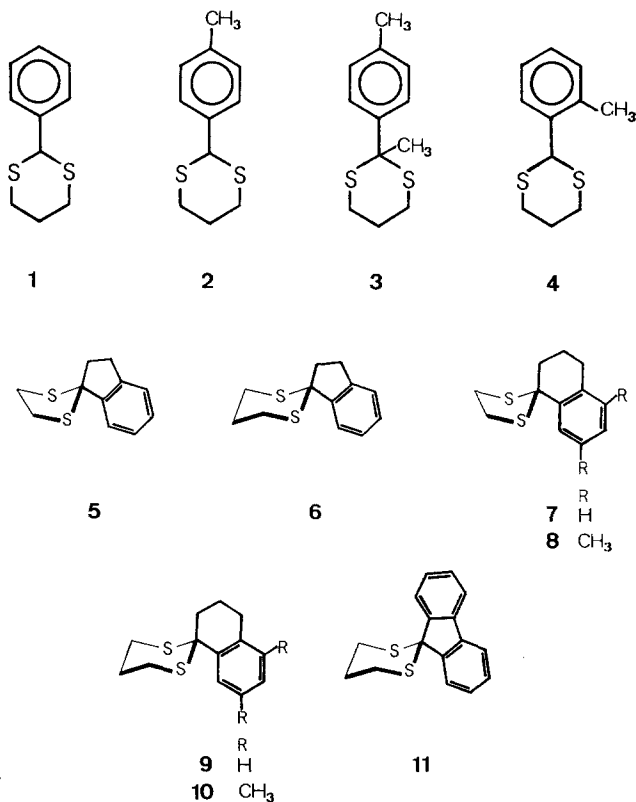
Selective Conformational Changes of Cyclic Systems, II: Conformers of 2-Phenyl-1,3-dithianes

In 2-phenyl-1,3-dithiane (**1**) and its p-methyl derivative (**2**) the *equatorial* phenyl adopts a conformation coinciding with the symmetry plane of the molecule. For 2-(2'-methylphenyl)-1,3-dithiane (**4**) a *cisoid* relation of the *axial* hydrogen on C-2 and the aromatic methyl group was established. This conformation can be changed by substitution of position 2 by methyl: in this geminally substituted compound (**3**), phenyl no longer assumes the *equatorial* position, and the plane of the phenyl group is *perpendicular* to the symmetry plane of the molecule. These deductions depend on the deshielding effect of sulphur and the diamagnetic anisotropy of the aromatic ring in the NMR spectra influencing the chemical shifts of the ortho-protons and of the protons of the dithiane ring respectively. The influence of the conformation on both of these effects is taken into account.

Einleitung

Die in den letzten Jahren intensiv betriebene Konformationsanalyse heterocyclischer Sechsering-systeme hat gezeigt, daß sie bevorzugt die Sesselkonformation einnehmen². Diese besondere Eigenschaft, die sie mit dem Cyclohexan gemeinsam haben, ist selbst dann noch ausgeprägt, wenn mehrere Heteroatome im Ring vorliegen³. Auch das konformative Verhalten der monosubstituierten Derivate ist jenem der entsprechend substituierten Cyclohexane analog: Die *äquatoriale* Lage des Substituenten ist gegenüber der *axialen* energetisch bevorzugt², sofern nicht system-inhärente Wechselwirkungen

— wie etwa Wasserstoffbrücken zwischen den Heteroatomen und Substituenten — dieser Einstellung entgegenwirken. Für Substituenten mit einer C_∞ -Achse ist die Gesamtkonformation des Ringsystems durch die Angabe seiner *axialen* und *äquatorialen* Lage vollständig beschrieben. Diese Eigenschaft besitzen jedoch nur wenige Liganden,



wie etwa die Halogene. Bei Derivaten mit nicht rotationssymmetrischen Substituenten gibt die „Polarität“ der Bindung allein keine eindeutige Konformation an. Hier müssen zusätzliche Aussagen über die Konformation des Restes relativ zum Ringsystem gemacht werden. So sind für die 2-Phenyl-1,3-dithiane **1—3** vier Konformere (A—D) möglich: Je zwei mit *äquatorialer* bzw. *axialer* Lage des Phenylrestes. Innerhalb dieser beiden Gruppen hat man zwischen zwei Konformationen zu unterscheiden, die sich allein aus der Rotation (C_2 -Achse!) von Phenyl um die Bindung C-2—C-2' ergeben. In den Konformationen A und C liegt der Substituent in der Symmetrieebene,

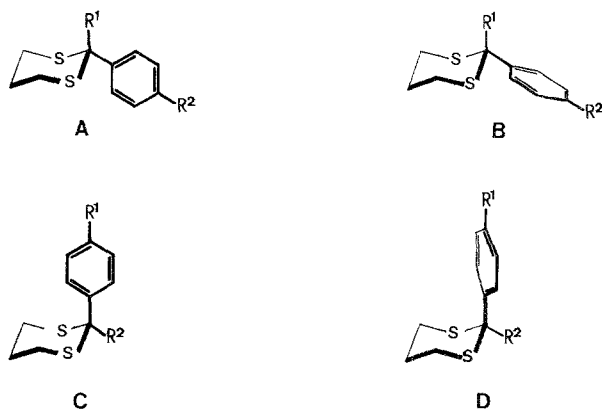


Abb. 1. Konformere A, B, C und D von **1** ($R^1 = R^2 = H$), **2** ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) und **3** ($R^1 = R^2 = CH_3$)

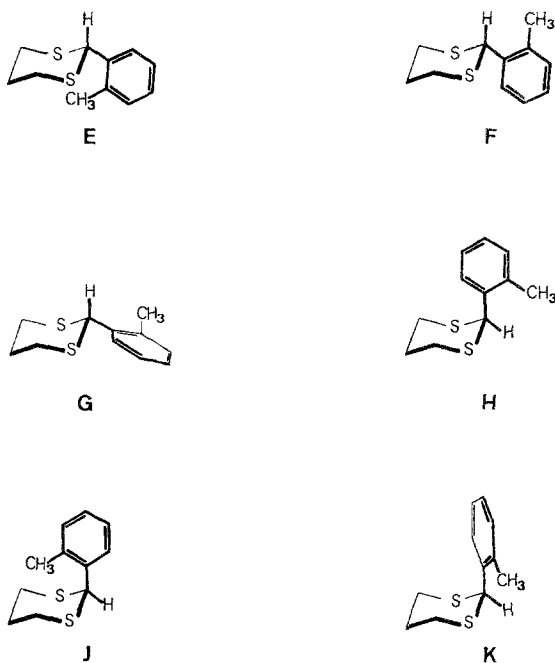


Abb. 2. Konformere E—K von **4**

in **B** und **D** dagegen senkrecht dazu (s. Abb. 1). Bei **4** kommt man bei der Rotation des *ortho*-substituierten Phenylrestes erst nach Drehung um 360° zu einer identischen Konformation (C_1 -Achse!). Man hat daher mit sechs Konformeren (E—K, s. Abb. 2) zu rechnen.

Kürzlich ausgeführte Untersuchungen^{1, 4, 5} über die Beeinflussung der Konformation von [2.2]Metacyclophan durch Substitution mit Heteroatomen, wie Sauerstoff oder Schwefel, an der Brücke (unter Bildung von O- bzw. S-Acetalen) ließen es notwendig erscheinen, die bevorzugte Konformation offenkettiger 2-Phenyl-1,3-dithiane zu bestimmen, sowie nach Möglichkeiten zur gezielten Änderung dieser Konformation(en) zu suchen.

Zum Studium dieser Frage boten sich besonders protonenresonanzspektroskopische Methoden an: Einmal auf Grund des stark entschirmenden Effektes des Schwefels (der als „molekül-inhärentes Verschiebungsreagens“ fungieren sollte) auf die Resonanzlage der *ortho*-ständigen aromatischen Protonen; andererseits auf Grund der gleichfalls konformationsabhängigen *diamagnetischen* Anisotropie des aromatischen Restes bezüglich der Protonen an C-4 und C-6 des 1,3-Dithianringes. Zur Anwendung dieser Methode war es erforderlich, an Hand konformativ fixierter 2-Phenyl-1,3-dithiane die entschirmende Wirkung des Schwefels auf Protonen zu erfassen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Abschätzung des Einflusses eines Atoms auf die chemische Verschiebung eines mehrere Bindungslängen entfernten Protons hat man mehrere Faktoren zu berücksichtigen⁶:

a) Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilitäten von Bindungen; diese Beiträge sind der 3. Potenz des Abstandes umgekehrt proportional³.

b) Die elektrische Polarisation⁸ durch stark polare Gruppen und Bindungen, $\Delta \sigma_{EL}$:

$$\Delta \sigma_{EL} = a \cdot E_z + b \cdot E^2. \quad (1)$$

In (1) bedeuten a und b Konstanten, E_z die Komponente des elektrischen Feldes in Richtung der zu betrachtenden C—H-Bindung und E^2 das Quadrat der am Ort des Protons herrschenden Feldstärke. Diese Beiträge sind umgekehrt proportional der dritten (E_z) bzw. der sechsten Potenz (E^2) des Abstandes.

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Beiträge des Schwefels zur chemischen Verschiebung ($\Delta \sigma_S$) der α -ständigen Arylprotonen und der aus Molekülmodellen abgeleiteten Abstände (r) der konformativ weitgehend fixierten Arylthioketale **5**—**10** (s. Tab. 1) ergibt sich in dem hier interessierenden Bereich ($r = 2,5$ bis $4,0$ Å) die Gültigkeit eines r^{-6} -Gesetzes mit dem folgenden Proportionalitätsfaktor:

$$\Delta \sigma_S \approx - \frac{162}{r^6} \Delta \sigma_S \text{ (ppm); } r \text{ (Å)}. \quad (2)$$

Das Überwiegen des „*Van-der-Waals*-Beitrages“ ($b \cdot E^2$) zur chemischen Verschiebung ist auf Grund der großen Polarisierbarkeit des Schwefels verständlich. In Tab. 1 finden sich die experimentellen ($\Delta \sigma_S$) und (in Klammern) die mit Hilfe von Gl. (2) errechneten Verschiebungs-Beiträge. Bezüglich der durch die *diamagnetische* Aniso-

Tabelle 1. *Experimentell bestimmte Beiträge des Schwefels zur chemischen Verschiebung der o-ständigen Arylprotonen ($\Delta \sigma_S$) der Thioacetale 5—10, mit deren Hilfe Gl. (2) erstellt wurde. Ber. Werte in Klammern*

	5	6	7	8	9	10
$\Delta \sigma_S$	— 0,30 (— 0,33)	— 0,30 (— 0,33)	— 0,85 (— 0,70)	— 0,80 (— 0,70)	— 0,80 (— 0,70)	— 0,80 (— 0,70)

Tabelle 2. *Berechnete Verschiebungsbeiträge des Schwefels ($\Delta \sigma_S$) und des Phenylrestes ($\Delta \sigma_{Ph}$) zur Resonanzlage der o-ständigen Arylprotonen bzw. der Protonen an C-3 und C-6 für die 2-Phenyl-1,3-dithiane 1—3 in den Konformationen A—D (s. auch Abb. 1)*

	A	B	C	D
$\Delta \sigma_S$	— 0,33	— 0,70	— 0,33	— 0,70
$\Delta \sigma_{Ph}$	0	0	+ 0,15	— 0,50

Tabelle 3. *Berechnete Verschiebungsbeiträge des Schwefels ($\Delta \sigma_S$) und des Phenylrestes ($\Delta \sigma_{Ph}$) zur Resonanzlage der o-ständigen Arylprotonen an C-3 und C-6 für 4 in den Konformationen E—K*

	E	F	G	H	J	K
$\Delta \sigma_S$	— 0,11	— 0,54	— 0,70	— 0,70	— 0,11	— 0,70
$\Delta \sigma_{Ph}$	0	0	0	+ 0,15	+ 0,15	— 0,50

tropie von Phenyl verursachten Verschiebungsdifferenzen der Protonen an C-3 und C-6 des Heteroringes siehe den exper. Teil.

Die berechneten Verschiebungsbeiträge a) des Schwefels ($\Delta \sigma_S$) und b) des Phenylrestes ($\Delta \sigma_{Ph}$) bei den 2-Phenyl-1,3-dithianen 1—3 in den Konformationen A—D bzw. bei 4 in den Konformationen E—K sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Die berechneten Werte für die möglichen Konformationen A—D von 1, 2 und 3 (Tab. 2) zeigen, daß allein mit Hilfe der Entschirmung der *ortho*-ständigen Protonen durch den Schwefel des Heteroringes ($\Delta \sigma_S$) eine Entscheidung zwischen den Konformeren A und C

($-0,33$ ppm) bzw. **B** und **D** ($-0,70$ ppm) nur dort möglich ist, wo die *axiale* bzw. *äquatoriale* Lage des Phenylrestes *a priori* bekannt ist. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, kann die Konformation erst zusammen mit dem Einfluß des aromatischen Ringes auf die Abschirmung der Protonen an C-3 und C-6 eindeutig zugeordnet werden: Für **A** und **B** hat man keine nennenswerten Verschiebungsbeiträge durch den aromatischen Rest zu erwarten, während man für **C** eine *paramagnetische* und für **D** eine *diamagnetische* Verschiebung ($\Delta\sigma_{Ph}$) der Protonen des Heteroringes erhält (s. Tab. 2).

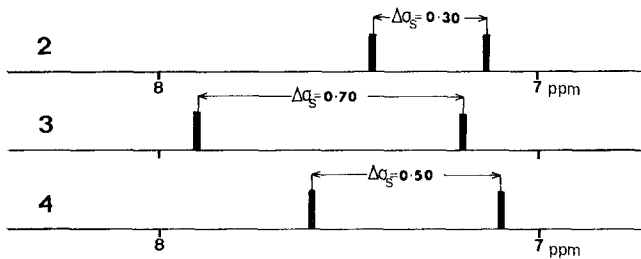


Abb. 3. Chemische Verschiebung und Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\sigma_s$) der aromatischen Protonen der 2-Phenyl-1,3-dithiane **2–4** in CCl_4

Für **1** und **2** kommen nur diejenigen Konformeren in Betracht, in denen Phenyl die *äquatoriale* Lage einnimmt (**A** oder **B**), weil die Besetzung der *axialen* Zustände wegen $\Delta G_{Ph} \approx 2$ kcal⁹ unter 1% liegt. Die experimentell gefundenen Werte der chem. Verschiebung ($-0,3$ ppm, s. Abb. 3) sind in guter Übereinstimmung mit dem für **A** errechneten Ergebnis ($-0,3$ ppm, s. Tab. 2). Die bevorzugten Konformationen von **1** und **2** in Lösung bei Raumtemp. sind demnach jene, bei denen Phenyl in der Molekülebene liegt (**A**, s. Abb. 1); sie sind mit der Konformation im Kristallverband identisch, wie der Vergleich mit der Röntgenstruktur von **1** zeigt¹⁰.

Während bei der Konformationsanalyse von **1** und **2** die Konformeren **C** und **D** unberücksichtigt bleiben konnten, ist dies bei **3** nicht mehr möglich: Aus ΔG_{Ph} (1,94 kcal)⁹ $>$ ΔG_{CH_3} (1,3 kcal)⁹ darf bei geminaler Disubstitution nicht geschlossen werden, Phenyl nehme die *äquatoriale*, Methyl hingegen bevorzugt die *axiale* Lage ein; hier müssen nicht nur die Wechselwirkungen der beiden Substituenten mit den Atomen des 1,3-Dithianringes berücksichtigt werden (wie es bei der Erstellung der oben angegebenen Werte ΔG_{Ph} und ΔG_{CH_3} bei ⁹ geschehen ist), sondern auch die Wechselwirkungen dieser beiden Liganden *miteinander*. Somit hat man bei **3** zwischen *vier* Konformeren **A–D** zu entscheiden. Die durch den Schwefel verursachte

relative Verschiebung der aromatischen Protonen ($\Delta \sigma_S$) von $-0,70$ ppm ist für **B** oder **D** zu erwarten (s. Tab. 2 und Abb. 3). Die Entscheidung zwischen diesen beiden Konformeren kann auf Grund des durch den Phenylrest verursachten Einflusses ($\Delta \sigma_{Ph}$) auf die

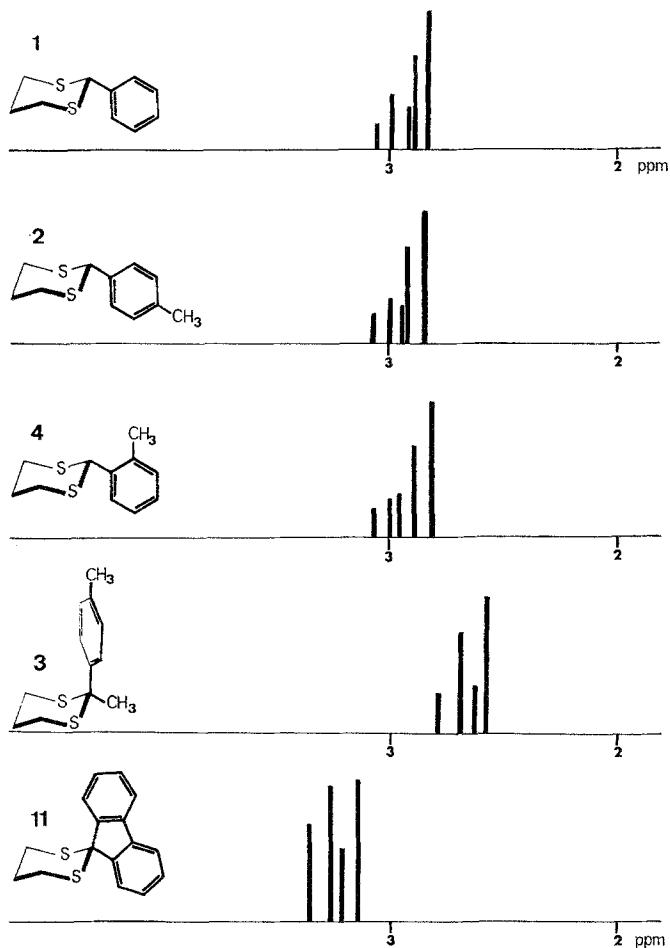


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren im Bereich der Protonen an C-3 und C-6 von **1**, **2**, **3**, **4** und **11** in CCl_4

Resonanzlage der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppen des 1,3-Dithianringes getroffen werden: Ein Vergleich der NMR-Absorptionen der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppen von **1** und **2** (kein Einfluß von Phenyl, s. Tab. 2) mit jenen von **3** zeigt eine *paramagnetische* Verschiebung (Abb. 4) und entspricht dem für **D** erwarteten Wert (Tab. 2). Zur Erhärtung der auf dieser Basis vorgenommenen Zuordnung der Konformation für **3** haben wir auc dash

(konformativ homogene) Dithian **11** dargestellt; hier nimmt Phenyl annähernd die *axiale* Lage ein und liegt in der Symmetrieebene des Moleküls. Nach Tab. 2 sollte für eine derartige Konformation eine *diamagnetische* Verschiebung der Resonanzlage der S—CH₂-Gruppen auftreten. Ein Vergleich mit **1** und **2** (s. Abb. 4) zeigt den erwarteten Effekt. In der bevorzugten Konformation von **3** nimmt Phenyl die *axiale* Lage ein und steht senkrecht auf der Symmetrieebene des Gesamtmoleküls (**D** in Abb. 1).

Diese „Anomalie“ wird fälschlich als „Nichtadditivität der freien Konformationsenthalpien“ bezeichnet^{11–13}: Die ΔG -Werte zweier Liganden können ja nur dann verglichen oder addiert werden, wenn gesichert ist, daß das gleiche System (z. B. zwei Cyclohexane mit gleichen Bindungs-Torsionswinkeln und Bindungslängen) zu ihrer Ermittlung benützt wurden. In einem disubstituierten Sechsering-System ist diese Voraussetzung nur dann erfüllt, wenn 1. die Liganden die Geometrie des Systems nicht verändern und 2. miteinander nicht in Wechselwirkung treten. Dies trifft z. B. bei 1,4-Disubstitution annähernd zu, bei 1,1-Disubstitution ist jedoch die Nichterfüllung der 2. Forderung in *jedem* System evident. Geminal disubstituierte Cyclohexane sowie 1,3-Dioxane erleiden darüber hinaus eine Deformation des gesamten Ringskeletts¹⁴, so daß auch die 1. Forderung nicht erfüllt ist. Für 2,2-disubstituierte 1,3-Dithiane hingegen ist der weitgehende Erhalt der Ringgeometrie bewiesen worden¹⁴.

Ein ähnliches konformatives Verhalten wie für **3** (mit *axialem* Phenyl) ist auch für das 1-Methyl-1-phenyl-cyclohexan auf Grund einer Berechnung (nach der „Force-Field-Methode“) vorhergesagt worden¹¹; der experimentelle Beweis steht noch aus. Darüber hinaus können die beiden Verbindungen nicht miteinander verglichen werden, weil im 1-Methyl-1-phenyl-cyclohexan eine Verzerrung des Ringskeletts vorliegt (s. oben).

Von den sechs möglichen Konformeren von **4** (**E—K**) scheiden jene mit *axialem* Phenyl (**H—K**) auf Grund der gegenüber **1** und **2** unveränderten Resonanzlage der S—CH₂-Gruppen aus (s. Abb. 4). Das aromatische Proton an C-6' ist durch die Schwefelatome um 0,50 ppm verschoben (s. Abb. 4); aus Tab. 3 leitet man für **4** daher Konformation **F** (— 0,54 ppm) ab. Wie bei **1** und **2** nimmt auch bei **4** der Phenylrest die *äquatoriale* Lage ein und liegt in der Symmetrieebene. Zusätzlich erkennt man die *cisoid*e Anordnung der aromatischen Methylgruppe relativ zum axialen Wasserstoff an C-2. Für die Konformation **E** (*transoid*e Anordnung, s. Abb. 2) würde sich lediglich eine Verschiebung von — 0,11 ppm (s. Tab. 3) ergeben.

Die Besetzungen der hier zugeordneten Konformationen (**A** für **1** und **2**, **D** für **3** und **F** für **4**) können auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten $\Delta \sigma_S$ -Werten größer als 90%

angenommen werden. Daraus folgt für die Differenzen der freien Enthalpien zu den nächst stabileren Konformeren ein Wert von mindestens 1,3 kcal/Mol.

Dank

Für die Ermöglichung und großzügige Förderung dieser Untersuchungen danken wir Herrn Prof. Dr. K. Schlögl herzlich. Fr. H. Martinek sind wir für die sorgfältigen Messungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu großem Dank verpflichtet.

Die S-Analysen wurden von Herrn H. Bieler im Org.-chem. Institut der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Berechnungen

Zur Berechnung des Verschiebungsbeitrages des Schwefels hinsichtlich der Arylprotonen ($\Delta\sigma_s$) der 2-Phenyl-1,3-dithiane **1**–**3** in den Konformationen **A** und **C** hat man zwei Beiträge zu berücksichtigen, die auf Grund des schnellen Austausches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein einziges (gemitteltes) Signal ergeben. Bei **B** und **D** liefert jedes der beiden *ortho*-Protonen je zwei Beiträge, deren Summe gleich ist. Für die Konformationen **E**–**K** von **4** bedarf es keiner Mittelung; es ist nur die Additivität der Effekte auf ein (*ortho*-ständiges) aromatisches Proton zu berücksichtigen (s. Tab. 2 und 3).

Die *dia*- bzw. *para*-magnetischen Verschiebungsbeiträge von Phenyl ($\Delta\sigma_{Ph}$) für die *axialen* Protonen an C-3 und C-6 wurden mit Hilfe der bei ¹⁵ angegebenen Beziehung erstellt (s. Tab. 2 und 3).

Synthesen

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Varian A-60 A in CDCl_3 (**5**–**10** und **12**) bzw. CCl_4 (**2**–**4** und **11**) aufgenommen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Kofler-Heiztischmikroskop. Alle Reaktionen wurden unter N_2 ausgeführt. Zur Synthese der Thioacetale **1**–**11** wurden Lösungen von jeweils 5 mMol der entsprechenden Carbonylverbindungen in 5 ml Eisessig nacheinander mit je 5,5 mMol Äthan-1,2-dithiol (Äthylthioketale) bzw. Propan-1,3-dithiol (Propylthioketale) und 0,2 ml BF_3 -Ätherat versetzt. Die Aufarbeitung nach 24 Stdn. bei 25° wurde je nach Kristallisationsfreudigkeit der Produkte nach 2 Varianten vorgenommen:

A: Der Niederschlag wurde abfiltriert, abgepreßt, getrocknet und umkristallisiert.

B: Man verdünnte die Reaktionsmischung mit H_2O und CH_2Cl_2 , schüttelte die org. Phase mehrmals mit 5proz. wäßr. NaOH aus, trocknete über MgSO_4 und dampfte im Vak. ein. Der Rückstand wurde entweder umkristallisiert oder (bei öligen Produkten) durch präparative *DC* (Kieselgel HF_{254} ; Merck) mit Petroläther (*PÄ*) gereinigt. Ausb. 70–95% d. Th.

p-Methylbenzaldehyd-propylthiokeetal (2)Nach B. Schmp. 81—82° (aus *P*Ä). $C_{11}H_{14}S_2$ (210,22). Ber. S 30,44. Gef. S 30,40.NMR: $\delta = 7,44$ und $7,14$ („*ABq*“, $J = 8,5$ Hz; aromat. Protonen, 4 H), $5,20$ (*s*, 1 H; H an C-2), $2,95$ (*m*, 4 H; S—CH₂), $2,38$ (*s*, 3 H; CH₃), $2,10$ ppm. (*m*, 2 H; CH₂)*p*-Methylacetophenon-propylthiokeetal (3)Nach A. Schmp. 66° (aus *P*Ä). $C_{12}H_{16}S_2$ (224,25). Ber. S 28,54. Gef. S 28,61.NMR: $\delta = 7,20$ und $7,90$ („*ABq*“, 4 H; aromat. Protonen), $2,70$ (*m*, 4 H; S—CH₂), $2,36$ (*s*, 3 H; CH₃), $1,95$ (*m*, 2 H; CH₂), $1,70$ ppm (*s*, 3 H; CH₃ an C-2).*o*-Methylbenzaldehyd-propylthiokeetal (4)Nach A. Schmp. 90° (aus *P*Ä—Benzol, 20 : 1). $C_{11}H_{14}S_2$ (210,22). Ber. S 30,44. Gef. S 30,60.NMR: $\delta = 7,60$ (*m*, 1 H; aromat. H an C-6'), $7,10$ (*m*, 3 H; aromat. Protonen an C-3', C-4', C-5'), $5,25$ (*s*, 1 H; H an C-2), $2,95$ (*m*, 4 H; S—CH₂), $2,46$ (*s*, 3 H; CH₃), $2,0$ ppm (*m*, 2 H; CH₂).*1*-Indanon-äthylthiokeetal (5)Nach B. Schmp. 46° (aus *P*Ä). $C_{11}H_{12}S_2$ (208,21). Ber. S 30,74. Gef. S 30,80.NMR: $\delta = 7,50$ (*m*, 1 H; H an C-7), $7,20$ (*m*, 3 H; H an C-4, C-5, C-6), $3,30$ (*m*, 4 H, S—CH₂CH₂—S), $3,0$ — $2,4$ ppm („*m*“, 4 H; H an C-2 und C-3).*1*-Indanon-propylthiokeetal (6)Nach A. Schmp. 93—94° (aus *P*Ä—Cyclohexan). $C_{12}H_{14}S_2$ (222,23). Ber. S 28,80. Gef. 28,86.NMR: $\delta = 7,60$ (*m*, 1 H; H an C-7), $7,30$ (*m*, 3 H; H an C-4, C-5 und C-6), $3,5$ — $2,1$ ppm (10 H; S—CH₂CH₂CH₂—S und H an C-2 und C-3).*1*-Tetralon-äthylthiokeetal (7)Nach B. Schmp. 48° (aus *P*Ä—Benzol). $C_{12}H_{14}S_2$ (222,23). Ber. S 28,80. Gef. S 28,80.NMR: $\delta = 7,90$ (*m*, 1 H; H an C-8), $7,10$ (*m*, 3 H; H an C-5, C-6, C-7), $3,30$ (*m*, 4 H; S—CH₂CH₂—S), $2,70$ (*m*, 2 H; H an C-2), $2,30$ (*m*, 2 H; H an C-4), $1,90$ ppm (*m*, 2 H; H an C-3).*1*-Tetralon-propylthiokeetal (9)

Nach A. Schmp. 82° (aus Cyclohexan).

 $C_{13}H_{16}S_2$ (236,26). Ber. S 27,09. Gef. S 27,16.NMR: $\delta = 8,10$ (*m*, 1 H; H an C-8), $7,25$ (*m*, 3 H; H an C-5, C-6, C-7), $3,5$ — $1,8$ ppm (12 H; S—CH₂CH₂CH₂—S und H an C-2, C-3, C-4).

*2,7-Dimethyl-1-tetralon-äthylthioaketal (8)*Nach A. Schmp. 71—72° (aus *P*Ä). $C_{14}H_{18}S_2$ (250,28). Ber. S 25,61. Gef. S 25,55.NMR: $\delta = 7,70$ (*d*, $J = 1$ Hz; 1 H; H an C-8), 6,90 (*d*, $J = 1$ Hz, 1 H; H an C-6), 3,90—3,20 (*m*, 4 H; S—CH₂CH₂—S), 2,30 (*s*, 3 H; CH₃), 2,15 (*s*, 3 H; CH₃), 2,80—1,90 ppm (*m*, 6 H; H an C-2, C-3, C-4).*2,7-Dimethyl-1-tetralon-propylthioaketal (10)*Nach A. Schmp. 120—121° (aus *P*Ä—Benzol). $C_{15}H_{20}S_2$ (264,31). Ber. S 24,25. Gef. S 24,18.NMR: $\delta = 7,70$ (*d*, $J = 1$ Hz, 1 H; H an C-8), 6,90 (*d*, $J = 1$ Hz, 1 H; H an C-6), 2,25 (*s*, 3 H; CH₃), 2,10 (*s*, 3 H; CH₃), 3,50—1,60 ppm (10 H, S—CH₂CH₂CH₂—S und H an C-2, C-3 und C-4).*Fluorenon-propylthioaketal (11)*

Nach B. Schmp. 177—179° (aus Benzol).

 $C_{16}H_{14}S_2$ (270,27). Ber. S 23,68. Gef. S 23,74.NMR: $\delta = 8,0$ —7,4 (*m*, 8 H; arom. Protonen), 3,26 (*m*, 4 H; S—CH₂), 2,36 ppm (*m*, 2 H; —CH₂—).

Literatur

- ¹ 1. Mitt.: *H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 895 (1974).
- ² *G. Riddell*, Quart. Rev. Chem. Soc. [London] **21**, 364 (1967).
- ³ *P. Groth*, Acta Chem. Scand. **18**, 1301 (1964).
- ⁴ *E. Langer* und *H. Lehner*, Tetrahedron Letters **1974**, 1357.
- ⁵ *C. Glotzmann*, *E. Haslinger*, *E. Langer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **106**, 187 (1975).
- ⁶ *P. Laszlo* und *P. Stang*, Organic Spectroscopy-Principles and Applications. New York: Harper and Row. 1971.
- ⁷ *T. Schaefer* und *T. Yonemoto*, Canad. J. Chem. **42**, 2318 (1964).
- ⁸ *A. D. Buckingham*, *T. Schaefer* und *W. G. Schneider*, J. Chem. Phys. **32**, 1227 (1960).
- ⁹ *E. L. Eliel* und *R. O. Hutchins*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2703 (1969).
- ¹⁰ *H. Kalff* und *C. Romers*, Acta Cryst. **20**, 490 (1966).
- ¹¹ *N. L. Allinger* und *M. T. Tribble*, Tetrahedron Letters **1971**, 3259.
- ¹² *N. L. Allinger* und *C. D. Liang*, J. Org. Chem. **33**, 3319 (1968).
- ¹³ *J. P. Mazaleyrat* und *Z. Welvart*, Chem. Commun. **1969**, 485.
- ¹⁴ *H. Friebolin*, *S. Kabuss*, *W. Maier* und *A. Lüttringhaus*, Tetrahedron Letters **1962**, 683.
- ¹⁵ *C. A. Johnson* und *F. A. Bovey*, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Lehner
 Lehrkanzel für Organische Chemie
 Organisch-Chemisches Institut
 Universität Wien
 Währinger Straße 38
 A-1090 Wien
 Österreich