

Einige neue Thiaspirane

Über Spirane, 18. Mitt.

Stefan Smoliński* und Barbara Rys

Stereochemisches Laboratorium, Institut für Chemie,
Jagellonische Universität, Pl-30060 Kraków, Polen

(Eingegangen 5. Mai 1978. Angenommen 19. Mai 1978)

Spirans-XVIII: Some New Thiaspirans

The synthesis of fifteen new (constitutionally nonsymmetrical) dithiaspirans having both sulfur atoms in the 7-membered ring is described. Some aspects of the conformation of the compounds are studied using ^1H nmr. Conformational transmission is observed in all cases.

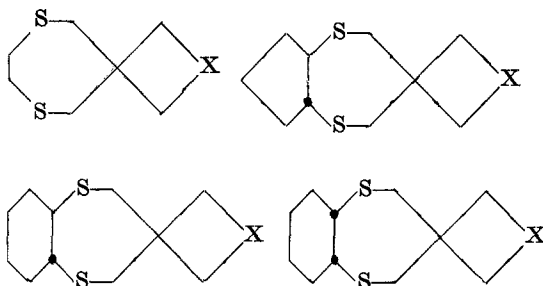
(*Keywords: Conformational transmission; Dithiaspirans; Intramolecular dynamics, ^1H nmr*)

In unseren Studien über die Chemie und Stereochemie der Spirane haben wir uns auch mit Thiaspiranen beschäftigt^{1,2}. Durch Alkylierungsreaktionen an 1,2-Dimercaptanen mit entsprechenden 1,1-Bis(halogenmethyl)cycloalkanen haben wir 15 konstitutionell nicht symmetrische Spirane erhalten. Drei von ihnen sind bicyclisch. Sie enthalten ein System in welchem das 1,4-Dithiacycloheptan durch das Spiroatom mit einem Oxetan- oder Cyclobutan- bzw. Cyclopentan-Ring verbunden ist. Die übrigen Verbindungen enthalten als eine Spirokomponente das mit Cyclopentan *trans*-kondensierte Dithiacycloheptan bzw. das mit Cyclohexan verbundene *trans*- und *cis*-System. Als zweite Komponente enthalten sie den Oxetan-Ring oder vier-, fünf- bzw. sechsgliedrige carbocyclische Systeme. Die Strukturen dieser Verbindungen sind mit Hilfe der Elementaranalyse, der Absorptionsspektren im IR- und UV-Bereich, der ^1H -NMR-Spektroskopie sowie mittels der Molekulargewichtsbestimmung im Massenspektrometer ermittelt worden.

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **3** weisen scharfe Singulett für die Methylengrup-

pen des siebengliedrigen Ringes auf. Diese Protonen bleiben in der Verbindung **1** bis zu -100°C magnetisch gleichwertig, was auf eine schnelle Inversion des 1,4-Dithiacycloheptanringes hinweist.

1	$X = \text{CH}_2$	4	$X = \text{CH}_2$	8	$X = \text{CH}_2$	12	$X = \text{CH}_2$
2	O	5	O	9	O	13	O
3	$(\text{CH}_2)_2$	6	$(\text{CH}_2)_2$	10	$(\text{CH}_2)_2$	14	$(\text{CH}_2)_2$
		7	$(\text{CH}_2)_3$	11	$(\text{CH}_2)_3$	15	$(\text{CH}_2)_3$



Die Analyse der *Dreidung*-Modelle hat ergeben, daß der siebengliedrige heterocyclische Ring ausschließlich die Twist-Sessel bzw. die Twist-Boot Konformationen annehmen kann, und zwar sowohl in der mit Cyclopentan *trans*-anellierten Verbindungen als auch in den mit Cyclohexan *cis*- und *trans*-anellierten Verbindungen.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** (welche das *trans*-anellierte Cyclohexan und das 1,4-Dithiacycloheptan enthält) weist für die Methylenprotonen des siebengliedrigen Ringes das AB-Quartett mit einer Mittellage bei 2,96 ppm ($J_{\text{AB}} = 15$ Hz) auf. Eine Temperaturerhöhung auf 140° und eine Temperatursenkung bis -90° verursachen keine Änderungen im Spektrum.

Eine ähnliche Situation ergibt sich in den Spektren der übrigen Verbindungen derselben Gruppe (**9**–**11**), was auf die Unmöglichkeit einer Inversion des siebengliedrigen heterocyclischen Ringes im System des *trans*-2,5-Dithiabicyclo[5.4.0]undecans hinweist.

Die anschließend von uns analysierte Verbindungsgruppe **12**–**15** umfaßt Spirane, welche das System des *cis*-2,5-Dithiabicyclo[5.4.0]undecans enthalten.

Die bei 100 MHz in Zimmertemperatur und in 140° aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **12** weisen auf die Anwesenheit des AB-Quartetts mit der Mittellage bei 2,85 ppm ($J_{\text{AB}} = 15$ Hz) hin. Im Bereich des AB-Quartetts tritt ein als Multiplett bei 2,95–3,05 ppm (Abb. 1a) erscheinendes und von Methin-Protonen stammendes Signal auf.

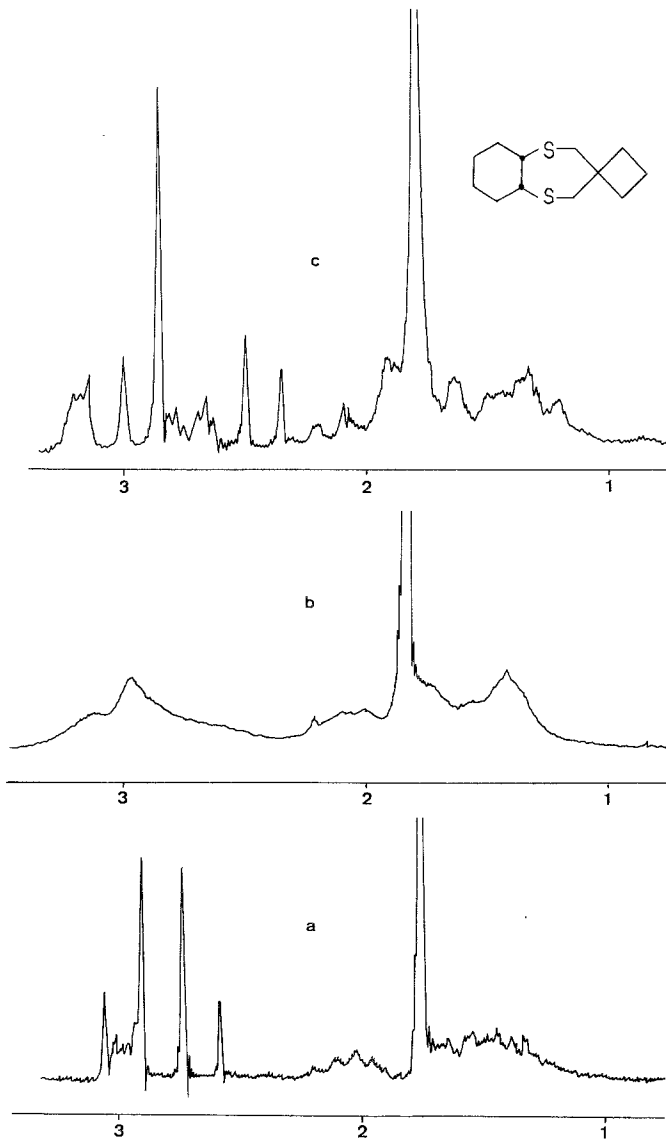


Abb. 1. NMR-Spektren von Spiran **12**: a) HCB , 140° ; b) CS_2 , -30° und c) CS_2 , -70°

Eine Temperatursenkung auf -30° verursacht den Übergang des AB-Quartetts in eine breite Bande mit einer Mittellage bei 2,97 ppm. Ein zweites Signal erscheint bei 3,12 ppm und stammt von Methin-Protonen (Abb. 1b).

Eine noch weitere Temperatursenkung führt zur Bildung eines neuen AB-Quartetts mit der Mittellage bei 2,75 ppm ($J_{AB} = 14,5$ Hz) und einem zweiten von Methylen-Protonen herrührenden Signal bei 2,85 ppm, welches als Singulett erscheint (Abb. 1c).

Das Erscheinen des AB-Quartetts bei hohen Temperaturen findet eine Erklärung in der Tatsache, daß die Interkonversion $TC \rightleftharpoons TB$ keine Mittelung der magnetischen Protonen bewirkt. Mit der Temperatursenkung erfolgt eine Hemmung der Interkonversion, wodurch im Spektrum die einzelnen Signale der beiden Konformeren zum Vorschein treten, nämlich das AB-Quartett von dem die Signale der Methylen-Protonen in der TB-Form stammen sowie das Singulett, das jedoch denselben Protonen in der TC-Konformation herrührt. Die magnetische Gleichwertigkeit der TC-Form wird durch die Pseudorotation des siebengliedrigen Ringes bewirkt³. In der TB-Form ist diese Rotation wegen Raummangels behindert. Die Methin-Protonen sind in den beiden Konformationen ebenfalls durch gesonderte Signale gekennzeichnet. Die bei 2,60—2,73 ppm und bei 2,73—2,84 ppm auftretenden Signale sind auf die axialen Methinprotonen, entsprechend in der TB- und TC-Konformation, zurückzuführen. Die äquatorialen Protonen geben ein Signal bei 3,15—3,30 ppm, welches teilweise die erste Komponente des AB-Quartetts überdeckt (Abb. 1c).

Eine Analyse der Verschiebungen der 1H -NMR-Signale von Methylengruppen, welche zwischen den Spiro- und den Schwefel-Atomen gelagert sind, gestattete in diesen Systemen den Effekt einer konformationalen Transmission festzustellen, den wir schon sowohl in den konstitutionell symmetrischen⁴, als auch nicht symmetrischen⁵ Spiranen beobachtet haben. Die Tab. 1 enthält die chemische Verschiebungen für Protonen der $-CH_2-S$ -Gruppen.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (δ ; ppm) für Protonen der $-CH_2-S$ -Gruppen für 1—15

1 (3,12)	4 (2,99)	8 (2,96)	12 (2,89)
2 (3,25)	5 (3,23)	9 (3,22)	13 (3,01)
3 (2,86)	6 (2,73)	10 (2,76)	14 (2,64)
	7 (2,66)	11 (2,62)	15 (2,55)

Für Verbindungen mit einem Cyclobutan-Ring sind die Signale der besprochenen Protonen jeweils um etwa 0,3 ppm in Richtung tieferen Feldes verschoben (verglichen mit der chemischen Verschiebung dieser Protonen in Verbindungen mit einem sechsgliedrigen spiroanellierten

Ring). Die beobachteten Veränderungen sind als Folge einer Übertragung der Spannung über das Spiroatom vom kleinen Ring auf das siebengliedrige heterocyclische System zu betrachten.

Experimenteller Teil

Die Schmelztemperaturen wurden am *Kofler*-Block bestimmt. Die IR-Spektren wurden an KBr-Tabletten mit dem Zeiss UR-10 Spektrophotometer aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit einem Unicam SP-1800 Gerät in Ethanol angefertigt. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur erfolgte mit dem Tesla-480-Spektrometer Frequenz 80 MHz in CCl_4 . Dagegen wurden die Spektren bei hohen (in *HCB*) sowie in tiefen Temperaturen (in CS_2) an einem Jeol-Gerät (Type JNM-4H-100) aufgenommen. Die Bestimmung des Molgewichts wurde mit dem Massenspektrometer LKB 9000S vorgenommen.

2,5-Dithiaspiro[3.6]decan (1)

In eine siedende Lösung von 1,88 g (0,02 mol) 1,2-Dimercaptoethan und 0,92 g (0,04 mol) Natrium in 75 ml Methanol wurde eine Lösung von 6,72 g (0,02 mol) 1,1-Bis(jodmethyl)cyclobutan⁶ in 50 ml Methanol eingetropft. Die Reaktionsmischung wurde binnen 4 h zum Sieden gebracht und über Nacht bei Zimmertemperatur abgestellt. Darauf wurde Methanol abdestilliert und der Rückstand heiß in 50 ml Benzol gelöst. Der nicht lösliche Niederschlag (NaJ und Natriummercapyd) wurde abfiltriert und das Filtrat wurde auf einer Al_2O_3 -gefüllten Kolonne chromatographiert. Farblose Kristalle (aus Methanol); 0,66 g (19% d. Th.), Schmp. 69,5–70°.

IR: 2970, 2950, 2920, 2905, 2860, 1410, 870, 635 cm^{-1} .

NMR: 1,85 (s, Cyclobutan, 6H), 2,88 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H), 3,12 ppm (s, $-\text{CH}_2-$, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$, $\epsilon = 1039$.

MS: M^+ (m/e) = 174.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ (174,3). Ber. C 55,12, H 7,58, S 36,50.

Gef. C 54,83, H 8,09, S 36,79.

2-Oxa-6,9-dithiaspiro[3.6]decan (2)

Nach demselben Verfahren wurde zu 0,94 g (0,01 mol) 1,2-Dimercaptoethan und 0,46 g (0,02 mol) Natrium in 100 ml Methanol 3,38 g (0,01 mol) 3,3-Bis(jodmethyl)oxetan⁷ in 70 ml Methanol eingetropft und bei Zimmertemperatur über Nacht abgestellt. Farblose Nadeln (aus Methanol); 0,67 g 38% d. Th.), Schmp. 45°.

IR: 2930, 2905, 2870, 1410, 980, 635 cm^{-1} .

NMR: 2,90 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H), 3,25 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H), 4,33 ppm (s, Oxetan, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$, $\epsilon = 902$.

MS: M^+ (m/e) = 176.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (176,3). Ber. C 47,69, H 6,86, S 36,38.

Gef. C 47,79, H 6,69, S 36,54.

2,5-Dithiaspiro[4.6]undecan (3)

Es wurde ähnlich wie bei der Verbindung 1 aus 1,86 g (0,02 mol) 1,2-Dimercaptoethan und 5,12 g (0,02 mol) 1,1-Bis(brommethyl)cyclopentan⁶ erhalten. Farblose Kristalle (aus Methanol); 0,75 g (20% d. Th.), Schmp. 97–99°.

IR: 2950, 2920, 2870, 1455, 1410, 870, 850, 640 cm^{-1} .

NMR: 1,25—1,75 (m, Cyclopentan, 8H), 2,80 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H), 2,86 (s, $-\text{CH}_2-$, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$, $\epsilon = 1033$.

MS: M^+ (m/e) = 188.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2$ (188,3). Ber. C 57,39, H 8,56, S 34,04.

Gef. C 57,50, H 8,22, S 34,56.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.3.0]decan-4,1'-cyclobutan] (4)

Es wurde 10 h eine Lösung aus 1,32 g (0,01 mol) *trans*-1,2-Dimercaptocyclopentan⁸, 0,46 g (0,02 mol) Natrium und 3,36 g (0,01 mol) 1,1-Bis(jodmethyl)cyclobutan in 30 ml Cellosolv auf dem Wasserbad erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit Benzol erwärmt. Der nicht gelöste Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat wurde nach Einengen auf einer mit Al_2O_3 gefüllten Kolonne chromatographiert. Farblose Kristalle (aus *n*-Hexan); 0,65 g (30% d. Th.), Schmp. 69—70°.

IR: 2970, 2950, 2900, 1450, 1405, 870, 650 cm^{-1} .

NMR: 1,85 (s, Cyclobutan, 6H), 1,50—2,25 (m, Cyclopentan, 6H), 2,52—2,85 (m, $=\text{CH}-$, 2H), 2,95 (s, $-\text{CH}_2-\text{S}-$, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$, $\epsilon = 1023$.

MS: M^+ (m/e) = 214.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (214,3). Ber. C 61,62, H 8,46, S 29,90.

Gef. C 61,86, H 8,05, S 30,27.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.3.0]decan-4,1'-(3-oxacyclobutan)] (5)

Diese Verbindung ist ähnlich wie Verbindung 4 hergestellt worden. Es wurden 1,32 g (0,01 mol) *trans*-1,2-Dimercaptocyclopentan, 0,46 g (0,02 mol) Natrium und 3,38 g (0,01 mol) 3,3-Bis(jodmethyl)oxetan zur Reaktion gebracht. Farblose Kristalle (aus Methanol-Wasser 1:1); 0,66 g (30% d. Th.), Schmp. 68—70°.

IR: 2970, 2950, 2910, 2870, 1450, 1405, 975, 850 cm^{-1} .

NMR: 1,20—2,25 (m, Cyclopentan, 6H), 2,50—2,85 (m, $=\text{CH}-$, 2H), 3,00—3,42 (AB gem., $J = 15 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$, 4H), 4,20—4,40 ppm (AB gem., $J = 6 \text{ Hz}$, Oxetan, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$, $\epsilon = 936$.

MS: M^+ (m/e) = 216.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OS}_2$ (216,3). Ber. C 55,51, H 7,45, S 29,63.

Gef. C 55,65, H 7,13, S 29,74.

Verbindungen 6—8, 10—12, 14, 15 sind wie folgt hergestellt worden:

In ein dickwandiges Einschmelzrohr wurden 50 ml Cellosolv vorgegeben und 0,02 mol Natrium eingeführt. Nach Ausbildung des Natriumcellosolvats wurden 0,01 mol des entsprechenden 1,2-Dimercaptans (*trans*-1,2-Dimercaptocyclopentan, *trans*-1,2-Dimercaptocyclohexans⁹ bzw. *cis*-1,2-Dimercaptocyclohexan¹⁰) und darauf 0,01 mol des entsprechenden 1,1-Bis(halogenmethyl)cycloalkans [1,1-Bis(jodmethyl)cyclobutans, 1,1-Bis(brommethyl)cyclopentans bzw. 1,1-Bis(brommethyl)cyclohexans⁶] hinzugegeben. Das eingeschmolzene Rohr wurde bei 100° über 20 h erwärmt. Die obenerwähnten Verbindungen wurden analog zu 4 isoliert und gereinigt.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.3.0]decan-4,1'-cyclopentan] (6)

Farblose Nadeln (aus *n*-Hexan); 0,53 g (23% d. Th.), Schmp. 91—93°.

IR: 2950, 2900, 2860, 1455, 1405, 870, 795, 740 cm^{-1} .

NMR: 1,12—2,25 (m, Cyclopentan, 14 H), 2,36—3,02 [(AB gem., $J = 15$ Hz, —CH₂—S-) 2,50—2,75 ppm (m, =CH-, 6H)].

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212$ nm, $\epsilon = 1621$.

MS: M^+ (m/e) = 228.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (228,4). Ber. C 63,10, H 8,83,
Gef. C 63,15, H 8,38.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.3.0]decan-4,1'-cyclohexan] (7)

Farblose Kristalle (aus *n*-Hexan); 0,25 g (10% d. Th.), Schmp. 112°.

IR: 2970, 2940, 2870, 2840, 1450, 1410, 850, 810, 740 cm^{-1} .

NMR: 1,32 (s, Cyclohexan, 10 H), 1,50—2,0 (m, Cyclopentan, 6 H), 2,42—2,60 (m, =CH-, 2 H), 2,65 ppm (s, —CH₂—S-, 4 H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212$ nm, $\epsilon = 1610$.

MS: M^+ (m/e) = 242.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (242,45). Ber. C 64,41, H 9,15,
Gef. C 64,51, H 8,76.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclobutan] (8)

Farblose Nadeln (aus Methanol); (29% d. Th.), Schmp. 97—98°.

IR: 2980, 2935, 2905, 2850, 1450, 1410, 880, 730, 645 cm^{-1} .

NMR: 0,93—2,15 (m, Cyclohexan, 8 H), 1,80 (s, Cyclobutan, 6 H), 2,28—2,63 (m, =CH-, 2 H), 2,73—3,20 ppm (AB gem. $J = 15$ Hz, —CH₂—S-, 4 H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212$ nm, $\epsilon = 917$.

MS: M^+ (m/e) = 228.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (228,4). Ber. C 63,10, H 8,83,
Gef. C 63,29, H 8,60.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclopentan] (10)

Farblose Nadeln (aus Methanol); 0,45 g (20% d. Th.), Schmp. 139,5°.

IR: 2940, 2890, 2860, 1460, 1410, 880, 820, 730 cm^{-1} .

NMR: 0,88—2,10 (m, Cyclopentan und Cyclohexan, 16 H), 2,40—3,12 (AB gem. $J = 14$ Hz, —CH₂—S-, und 2,5 ppm m, =CH-, 6H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212$ nm, $\epsilon = 1547$.

MS: M^+ (m/e) = 242.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (242,4). Ber. C 64,42, H 9,15,
Gef. C 64,30, H 8,85.

Spiro[trans-2,6-dithiabicyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclohexan] (11)

Farblose Kristalle (aus *n*-Hexan); 0,58 g (23% d. Th.), Schmp. 110—111°.

IR: 2930, 2850, 1450, 1410, 860, 740 cm^{-1} .

NMR: 1,0—2,08 [(m, Cyclohexan), 1,31 (s, Cyclohexan), 18H], 2,31 (m, =CH-, 2H), 2,40—2,84 ppm (AB gem. $J = 14$ Hz, —CH₂—S-, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212$ nm, $\epsilon = 1546$.

MS: M^+ (m/e) = 256.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{S}_2$ (256,45). Ber. C 65,56, H 9,44,
Gef. C 65,47, H 8,98.

Spiro[cis-2,6-dithiabiacyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclobutan] (12)

Farblose Nadeln (aus Methanol); 0,21 g (9,5% d. Th.), Schmp. 59,5—61°.

IR: 2980, 2940, 2920, 2860, 1450, 1440, 1410, 870, 720, 650 cm⁻¹.

NMR: im Text.

UV: λ_{\max} = 214 nm, ϵ = 1159.

MS: M^+ (m/e) = 228.

C₁₂H₂₀S₂ (228,40). Ber. C 63,10, H 8,83.

Gef. C 63,33, H 8,40.

Spiro[cis-2,6-dithiabiacyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclopentan] (14)

Farblose Kristalle (aus Methanol); 0,49 g (20% d. Th.), Schmp. 61,5°.

IR: 2950, 2860, 1455, 1410, 870, 850, 720, 690 cm⁻¹.

NMR: 1,12—2,32 (m, Cyclohexan und Cyclopentan, 16H), 2,38—2,93 (AB gem. J = 14 Hz, —CH₂—S-, 4H), 3,0 ppm (m, =CH-, 2H).

UV: λ_{\max} = 213 nm, ϵ = 1630.

MS: M^+ (m/e) = 242.

C₁₃H₂₂S₂ (242,43). Ber. C 64,42, H 9,15.

Gef. C 64,43, H 8,87.

Spiro[cis-2,6-dithiabiacyclo[5.4.0]undecan-4,1'-cyclohexan] (15)

Farblose Kristalle (aus Methanol); 0,47 g (14,5% d. Th.), Schmp. 71,5—72°.

IR: 2920, 2860, 1450, 1410, 830, 810, 720, 690 cm⁻¹.

NMR: 1,20—2,25 (m, Cyclohexan, 18H), 2,28—2,83 (AB gem. J = 15 Hz, —CH₂—S-, 4H), 2,93 ppm (m, =CH-, 2H).

UV: λ_{\max} = 213 nm, ϵ = 1667.

MS: M^+ (m/e) = 256.

C₁₄H₂₄S₂ (256,45). Ber. C 65,56, H 9,44.

Gef. C 65,61, H 9,21.

Spiro[trans-2,6-dithiabiacyclo[5.4.0]undecan-4,1'-(3-oxacyclobutan)] (9)

Eine Lösung aus 1,48 g (0,01 mol) *trans*-1,2-Dimercaptocyclohexan 3,38 g (0,01 mol) 3,3-Bis(jodmethyl)oxetan und 0,46 g (0,02 mol) Natrium in 30 ml Cellosolv wurde auf 20 h bei Zimmertemperatur abgestellt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde filtriert und aus Methanol kristallisiert.

Farblose Nadeln; 0,72 g (31% d. Th.), Schmp. 134,5—135°.

IR: 2935, 2920, 2855, 1450, 1400, 990, 875, 750, 730 cm⁻¹.

NMR: 1,0—2,12 (m, Cyclohexan, 8H), 2,35—2,62 (m, =CH-, 2H), 3,22 (s, —CH₂—S-, 4H), 4,15—4,35 ppm AB gem. J = 6 Hz, Oxetan).

UV: λ_{\max} = 210 nm, ϵ = 846.

MS: M^+ (m/e) = 230.

C₁₁H₁₈OS₂ (230,37). Ber. C 57,34, H 7,87, S 27,83.

Gef. C 57,13, H 7,40, S 27,37.

Spiro[cis-2,5-dithiabiacyclo[5.4.0]undecan-4,1'-(3-oxacyclobutan)] (13)

Eine Lösung aus 1,48 g (0,01 mol) *cis*-1,2-Dimercaptocyclohexan 3,38 g (0,01 mol) 3,3-Bis(jodmethyl)oxetan und 0,46 g (0,02 mol) Natrium in 30 ml Cellosolv wurden bei Zimmertemperatur auf 20 h abgestellt. Das Reaktionsprodukt wurde auf die für **6** (und andere) angegebene Weise isoliert.

Farblose Nadeln (aus Methanol-Wasser 1:1); 0,32 g (14% d. Th.), Schmp. 74,5—75°.

IR: 2930, 2905, 2865, 1450, 1410, 980, 850, 740, 690 cm^{-1} .

NMR: 1,12—2,37 (m, Cyclohexan, 8H), 2,85—3,42 [(AB gem. $J = 15\text{ Hz}$, — $\text{CH}_2\text{—S—}$); 3,12 (m, =CH-) 6H], 4,3 ppm (s, Oxetan, 4H).

UV: $\lambda_{\text{max}} = 212\text{ nm}$, $\epsilon = 994$.

MS: M^+ (m/e) = 230.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (230,37). Ber. C 57,34, H 7,87, S 27,83.

Gef. C 57,59, H 7,53, S 27,34.

Literatur

- ¹ S. Smoliński, J. Mokrosz, M. Jamrozik und M. Kubaszek, *Mh. Chem.* **108**, 885 (1977).
- ² S. Smoliński und M. Kubaszek, *Tetrahedron* **29**, 2337 (1973).
- ³ W. M. Flapper und C. Romers, *Tetrahedron* **31**, 1705 (1975).
- ⁴ S. Smoliński, J. Nowicka, J. Mokrosz, M. Jamrozik, M. Jaworski und E. Wiekiera, *Tetrahedron* **33**, 1219 (1977).
- ⁵ S. Smoliński, M. Mokrosz und J. Eilmes, *Polish. J. Chem.* **52**, 1913 (1978).
- ⁶ W. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 381 (1957).
- ⁷ A. Forthing, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3648; J. Campbell, *J. Org. Chem.* **22**, 1029 (1957).
- ⁸ J. D. Willett, J. R. Grunwell und G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* **33**, 2297 (1968); L. Goodman, A. Benitez und B. R. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1680 (1958).
- ⁹ T. Tanezo, K. Yoshimoto, K. Osamu und M. Masato, *Tetrahedron Lett.* **41**, 3631 (1968).
- ¹⁰ H. Böhme und O. Müller, *Chem. Ber.* **98**, 1455 (1965).