

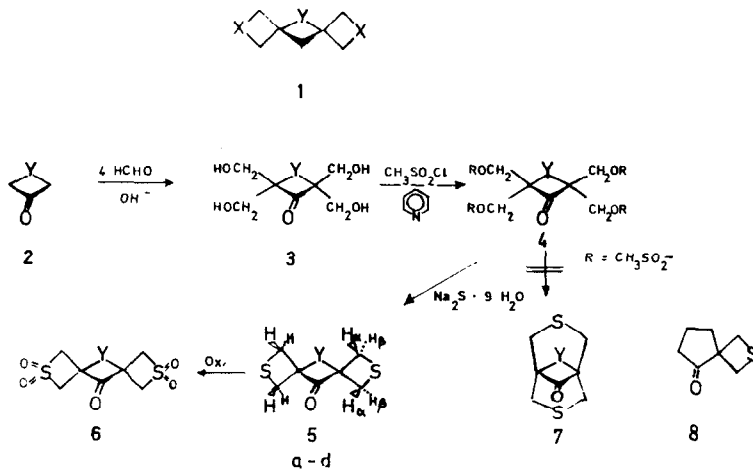
DISPIRO-DITHIETANE

G. Seitz u. W.-D. Mikulla

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg

(Received in Germany 22 December 1969; received in UK for publication 20 January 1970)

Während spirocyclische Kohlenwasserstoffe mit kleinen Ringen gegenwärtig theoretisch und experimentell intensiv bearbeitet werden<sup>1)</sup>, fanden heterocyclische Dispiroverbindungen des Typs 1 mit X = O, S oder NH und variablem Y bisher wenig Beachtung<sup>2)</sup>. Die spezielle Geometrie der Verbindungen und die elektronischen Eigenheiten der Heteroatome ließen jedoch interessante Besonderheiten dieser Substanzklasse erwarten. Nach der Reaktionsfolge 2 → 5 gelang uns erstmals die Synthese der Verbindungen 5a-d<sup>3)</sup> mit X = S, Y = a) CH<sub>2</sub> b) (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> c) (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> d) CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> und einer Carbonylfunktion im zentralen Ring.



Die cyclischen Ketone 2 wurden in alkalischer Lösung mit 40-prozent. Formaldehydlösung in die Tetracarbinole 3 überführt<sup>4)</sup>, die in Pyridin mit Methansulfochlorid zu den kristallinen Mesylaten 4 reagieren. Umsetzung mit Natriumsulfid in Äthanol führt in Ausbeuten bis zu 30% d.Th. zu den Hetero-

dispiroketonen 5a-d, die nach Sublimation in Form farbloser Kristalle anfallen. Ein denkbarer, aus sterischen Gründen jedoch unwahrscheinlicher Reaktionsverlauf mit Ringschluß zu 7 konnte durch Vergleich der spektralen Daten von 5b mit denen von 8 ausgeschlossen werden<sup>5)</sup>.

T a b e l l e 1

Verbindung	Fp [°C]	Ausb. %	$\lambda$ max (C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) [nm] (log $\epsilon$ )	$\nu_{C=O}$ cm <sup>-1</sup>	Verbindung 6 Fp °C
5a	97°	3	283 (2,01)	1765	285 Zers.
5b	92°	25	287 (2,19)	1735	302 Zers.
5c	138°	20	283 (2,14)	1700	-
5d	147°	31	284 (2,13)	1710	160 Zers.
8	87° (Sdp. 1,5)	10	285 (1,87)	1735	138°

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (in CDCl<sub>3</sub>) finden sich neben den Signalen der Protonen des zentralen Ringes als besonderes Charakteristikum für alle Verbindungen 5 zwei Dubletts eines typischen AB-Systems, zentriert um 3,2ppm, für die magnetisch nicht äquivalenten Thietanprotonen. Die vier H <sub>$\alpha$</sub> -Wasserstoffatome gelangen in den Anisotropiebereich der Carbonylgruppe und werden diamagnetisch verschoben. Sie koppeln mit den H <sub>$\beta$</sub> -Protonen mit einer geminalen Kopplungskonstante von 9,5 Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1) E. Buchta u. W. Merk, Liebigs Ann.Chem. 716, 106 (1968), dort weitere Literatur; J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Letters (London) 1969, 3545, dort weitere Literatur
- 2) Vgl. z. B. E. Buchta u. S. Billenstein, Liebigs Ann.Chem. 702, 38 (1967); L.A. Paquette u. M. Rosen, J.org.Chem. 33, 3027 (1968)
- 3) Alle Verbindungen 5, 6 und 8 ergaben befriedigende Elementaranalysen
- 4) C. Mannich u. W. Brose, Chem.Ber. 56, 833 (1923), S. Olsen, Chem.Ber. 88, 205 (1955), J.M. Conia u. J.P. Sandre, Bull.Soc.chim.France 1963, 744
- 5) Verbindungen vom Typ 7 sind in der rein carbocyclischen Reihe bei genügend langer Kette Y realisierbar, vgl. T. Mori et. al. Tetrahedron Letters (London) 1969, 3653.