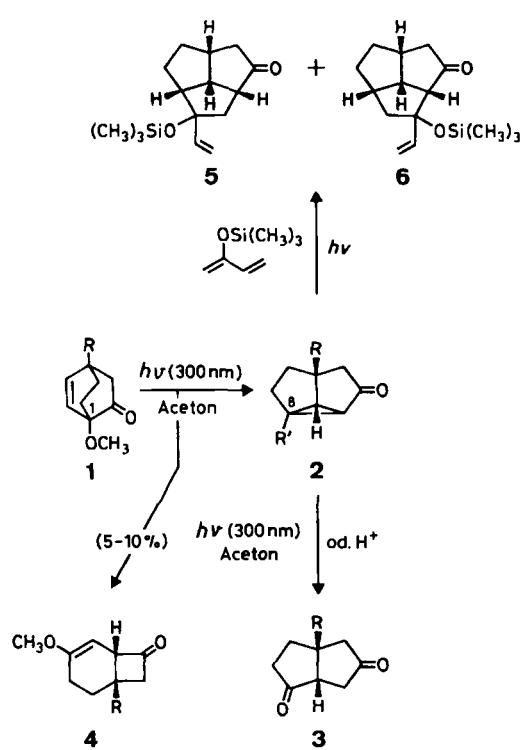


- [9] Gleichsinnige, wenn auch weniger ausgeprägte Änderungen der Bindungslängen beobachtet man auch beim Übergang vom mono- zum di-protonierten Biguanid: A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 989.
[10] Wie Berechnungen (J. Kroner, A. Schmidpeter, unveröffentlicht) zeigen, beschreibt das wahrscheinlich aber auch den Reaktionsverlauf.
[11] R. Gompper, C. S. Schneider, unveröffentlicht; C. S. Schneider, *Dissertation*, Universität München 1977.

Photochemie von 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octenen; photolytische Cyclopropanbspaltung der primär gebildeten Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octan-3-one**

Von Martin Demuth*, Bernhard Wietfeld, Bipin Pandey und Kurt Schaffner

Die 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octenone **1a-c** liefern in einer tripletsensibilisierten Photoreaktion die Bicyclo[3.3.0]octandione **3a-c** (Schema 1; für **1a** → **3a** siehe^[11]). Diquinane wie **3** sind wertvolle Synthesebausteine^[2,3] und mit modifizierten Derivativen könnten Naturstoffe wie Pentalenolacton synthetisiert werden^[4,5]. Wir untersuchten diese Reaktion, um ihren Mechanismus zu klären und die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Dabei beschränkten wir uns auf die angulär substituierten Analoga **1b**, **c**^[6], die leicht in ca. 30% Ausbeute aus *p*-Methoxyphenylessigsäure bzw. *p*-Methoxybenzylcyanid erhältlich sind^[2,5].



- a R = H, R' = OCH₃
- b R = CH₂CH₂OCH₃, R' = OCH₃
- c R = CH₂CH(OCH₃)₂, R' = OCH₃
- d R = R' = H

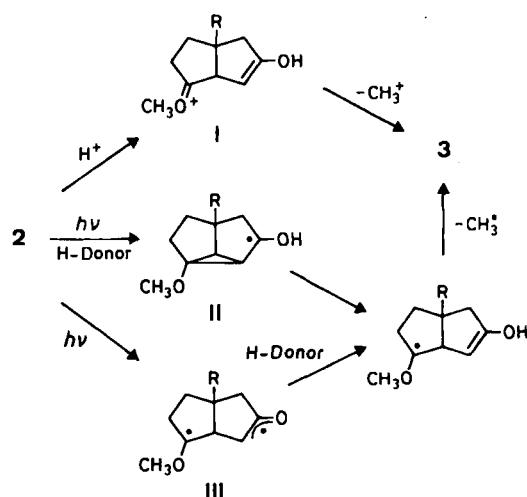
Schema 1. Photochemische Umwandlung der 1-Methoxybicyclo[2.2.2]octene **1a-c** und der Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octanone **2a-d** sowie photochemische Addition von Trimethylsiloxybutadien an **2d** (alle chiralen Verbindungen racemisch).

[*] Dr. M. Demuth, Dr. B. Wietfeld, Dr. B. Pandey,
Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] B. P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Belichtungen ($\lambda = 300$ nm) von Argon-gesättigten 1proz. Lösungen von **1b** und **1c** in einem Gemisch aus Aceton und Isopropylalkohol (2:1) bei Raumtemperatur ergaben **3b** bzw. **3c** in $\geq 75\%$ Ausbeuten^[6] (Quantenausbeute der Produktbildung: $\Phi_{3b} = \Phi_{3c} = 0.03^{[7]}$). Nebenprodukte waren die Cyclobutanonverbindungen **4b** bzw. **4c** (5–10%)^[6,8].

Rogers et al. haben postuliert^[11], daß die Umwandlung **1a** → **3a** via Oxa-di- π -methan-Umlagerung zu **2a**^[8] und anschließende photolytische Spaltung von dessen Dreiring verläuft^[11,12] (Schema 2, Zwischenstufe III); die Reaktionssequenz würde von einer H-Addition und Abspaltung von CH₃ abgeschlossen. Wir fanden nun, daß bei Belichtung von **1b** in reinem Aceton in geringer Ausbeute (ca. 5%) **2b** entsteht. **2b** wird auch in Benzol in Gegenwart von Acetophenon gebildet, nicht aber in Gegenwart von Bicyclo[2.2.2]octen-2-yl-phenylketon, das zwar eine ähnliche Triplettenergie hat (Phosphoreszenz im Gemisch aus Ether-Isopentan und Ethanol bei 77 K^[13]: $E_T(O-O) = 73.3$ kcal/mol), doch sind die H-Atome weniger leicht abstrahierbar. Während **2b** in Aceton im Dunkeln stabil ist, entsteht bei Zugabe von Methanol, Isopropylalkohol oder *p*-Toluolsulfinsäure **3b** (Schema 2: **2** → **I** → **3**). Diese Umwandlung erfolgt auch in Abwesenheit von H⁺-Donoren bei Belichtung von **2b** in Aceton. Damit steht fest, daß **2b** Zwischenprodukt der Umsetzung von **1b** zu **3b** ist.



Schema 2. Protonolyse und Photolyse von **2**. H-Donoren: Acetophenon, Aceton etc.

Der lichtinduzierte Schritt **2b** → **3b** ist in Aceton ca. 1.7mal schneller als in [D₆]Aceton. Bei beiden Experimenten konnten in der Gasphase durch GC-MS C₂H₆ (ca. 80%) und CH₄, aber weder CH₃OH noch C₂H₄ nachgewiesen werden. Der H/D-Isotopeneffekt zeigt, daß eine H-Abstraktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Bildung von Ethan deutet auf die homolytische Spaltung der 8-Methoxygruppe hin. Das Fehlen von Methanol und Ethen schließt eine heterolytische Spaltung und Carbeneliminierungen aus. Als Primärsschritte der Umwandlung von **2** nach **3** kommen damit zwei Möglichkeiten in Betracht: Eine H-Abstraktion durch die Carbonylgruppe (**2** → **II**) oder die regioselektive β-Spaltung des Cyclopropylketons nach $\pi^* \leftarrow n$ -Anregung^[11] (**2** → **III**). Bei **II** sollte die Ringöffnung gegenüber einer H-Abstraktion aus Isopropylalkohol bevorzugt sein. Entsprechendes fand man sogar bei weniger gespannten Hydroxycyclopropylcarbinyl-Radikalen^[14].

Für das Auftreten der Zwischenstufe III spricht, daß bei Belichtung von **2d** in Gegenwart von 2-Trimethylsiloxybutadien (Absorptionskante bei ca. 290 nm) ($\lambda = 300 \text{ nm}$, Benzol) drei von vier möglichen Produkten der Konstitutionen **5** und **6** im Verhältnis 1 : 2 : 4 entstehen^[6, 15]. Bei diesem Versuch wurde direkte Lichtanregung verwendet, so daß das Dien alle durch intersystem crossing gebildeten tripletangeregten Ketone löschen dürfte. Die aus diesem Versuch gezogene Schlußfolgerung mag daher nur auf die Reaktion von singulettangeregtem **2b** zutreffen. Daß die Addition kaum regioselektiv verläuft, ist besser mit dem Absangen eines Diradikals als eines Zwitterions in Einklang. Es ist ferner anzunehmen, daß der Mechanismus der Umsetzungen **2 → 3** vom Substitutionsmuster **a–c** unabhängig ist.

Eingegangen am 9. April,
in veränderter Fassung am 10. Juni 1985 [Z 1252]

- [1] a) S. D. Parker, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4389; b) T. J. Eckersley, S. D. Parker, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron* 40 (1984) 3749.
- [2] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820.
- [3] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1.
- [4] M. Demuth, *Chimia* 38 (1984) 257.
- [5] B. Wietfeld, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum 1984.
- [6] Die analytischen Daten (IR, 400MHz-¹H-NMR, MS) sind für alle neuen Produkte passend.
- [7] Aktinometrie: W. Amrein, J. Gloor, K. Schaffner, *Chimia* 28 (1974) 185; Extrapolation auf Null-Umwandlung.
- [8] Oxa-di- π -methan-Umlagerung und 1,3-Acylverschiebung sind charakteristische Photoreaktionen von β,γ -ungesättigten Ketonen [9]. Wie bei Bicyclooctenonen ohne Methoxy substituenten [10] ist die 1,3-Acylverschiebung (\rightarrow **4b, c**) unter unseren Bedingungen wahrscheinlich auf direkte Restabsorption durch **1b, c** zurückzuführen.
- [9] D. I. Schuster in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3, Academic Press, New York 1980, S. 167.
- [10] M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2434.
- [11] L. D. Hess, J. L. Jacobson, K. Schaffner, J. N. Pitts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3684.
- [12] W. G. Dauben, G. W. Shaffer, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4415.
- [13] W. Amrein, K. Schaffner, unveröffentlicht.
- [14] D. C. Neckers, A. P. Schaap, J. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1265; D. G. Marsh, J. N. Pitts, Jr., K. Schaffner, A. Tuinman, *ibid.* 93 (1971) 333.
- [15] Die Hauptreaktion von **2d** in Gegenwart von Trimethylsiloxybutadien ist mit >90% die Oxetanbildung (Raumtemperatur). Der Anteil an **5** und **6** erhöhte sich auf etwa 10% bei 5°C (die Reaktion ist bei tieferen Temperaturen noch nicht untersucht worden). Kürzlich wurde von Isobe et al. [16] ein ähnliches, aber mehr delokalisiertes Diradikal photochemisch erzeugt und abgefangen.
- [16] N. Isobe, M. Matsuo, J. Miyamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 861.

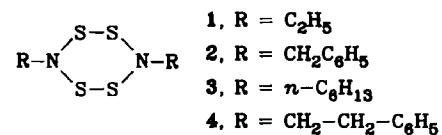
Kristallstrukturanalyse von zwei 1,2,4,5-Tetrathia-3,6-diazacyclohexanen**

Von Ray Jones, David J. Williams und J. Derek Woollins*

Achtgliedrige cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen $S_n(NR)_{8-n}$ sind eingehend untersucht worden^[1]. Ihre Stickstoffatome sind planar koordiniert und lassen sich somit als sp^2 -hybridisiert und folglich als nicht-basisch betrachten. Es ist zu erwarten, daß Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit anderen Ringgrößen existieren; in der Tat gibt es einen kurzen Bericht über Verbindungen des Typs $S_4(NR)_2$ ^[2]. Wir teilen nun die Synthese der Verbindungen **1** bis **4** und die Kristallstrukturanalyse von **1** und **2** mit^[3].

[*] Dr. J. D. Woollins, Dr. D. J. Williams, R. Jones
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom University of London Central Research Fund unterstützt.



1 bis **4** entstanden durch Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit primären Aminen unter Verdünnungsbedingungen nach Ruggli-Ziegler; mit *tert*-Butylamin und mit Anilin erhielten wir jedoch nur Polymere und die entsprechenden Hydrochloride.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1 bzw. 2) enthalten **1** und **2** sechsgliedrige Ringe, in denen die EtN- bzw. $PhCH_2N$ -Gruppen wie erwartet in 3,6-Stellung angeordnet sind. **1** und **2** weisen ein kristallographisches Symmetriezentrum im Mittelpunkt des Ringes auf. **1** und **2** haben ungewöhnliche Strukturmerkmale: Alle S–N-Bindungslängen (Mittelwert 1.716 Å) sind signifikant größer als die für $S_n(NH)_8-n$ mitgeteilten Werte (ca. 1.67 Å)^[4–8]. Aus den Winkeln am N-Atom ist auf beträchtliche Pyramidalisierung zu schließen: SNS 111.3, CNS 115.8, 116.8° (Mittelwerte). Die Stickstoffatome liegen 0.373 Å (in **1**) und 0.392 [0.379] Å (in **2**; Werte in Klammern für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül) außerhalb der Ebene ihrer Substituenten. Diese pyramidale (sp^3) Geometrie unterscheidet sich von der bei allen achtgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen beobachteten, im wesentlichen trigonalen Geometrie^[4–8]. Die S–S-Bindungen in **1** (2.054(1) Å) sind etwas länger als in **2** (2.037(2) Å).

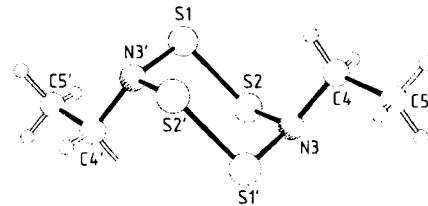


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2 2.054(1), S1-N3' 1.714(3), S2-N3 1.716(3), N3-C4 1.475(4), C4-C5 1.506(8); S2-S1-N3' 104.8(1), S1-S2-N3 104.9(1), S2-N3-C4 115.7(3), S2-N3-S1' 111.6(2), C4-N3-S1' 117.3(2), N3-C4-C5 111.6(4).

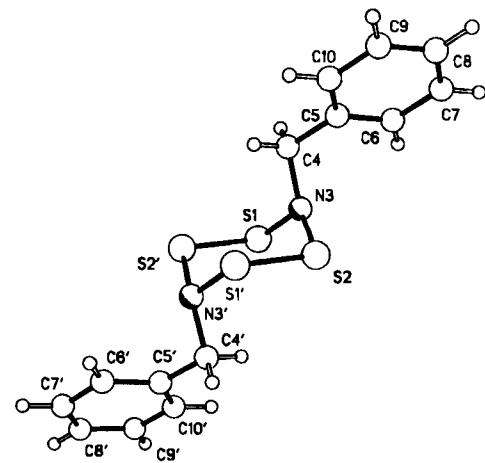


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2' 2.037(2) [2.034(2)], S1-N3 1.713(4) [1.717(4)], S2-N3 1.720(3) [1.717(4)], N3-C4 1.479(5) [1.462(6)]; S1'-S2-N3 105.2(1) [105.9(1)], S2-N3-S1 110.9(2) [111.3(2)], N3-S1-S2' 105.8(1) [105.3(1)], S2-N3-C4 116.7(3) [116.2(3)], S1-N3-C4 115.5(3) [116.5(3)]. Zahlen in Klammern gelten für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül.