

82. Photochemische Reaktionen

50. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden II¹⁾. Synthese von 6-Hydroxy-2-thia-7-oxa-isotwistan

von C. Ganter und J.-F. Moser

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(11. II. 69)

Summary. The results of the ultraviolet irradiation of the saturated β -ketosulfide **2** are discussed. The photochemistry of **2** is characterized by the occurrence of two primary photoprocesses. Their efficiencies depend markedly on the excited transition, (charge-transfer)- or ($n \rightarrow \pi^*$)-excitation, respectively. In methanol solution (charge-transfer)-excitation leads almost exclusively to product **7**, due to ($C_\alpha - S$)-fission, and ($n \rightarrow \pi^*$)-excitation to nearly equal amounts of **7** and of products **4** and **6** which result from α -cleavage. On solvent sensitization in benzene products **4**, **6**, **7** and the still unidentified product **5**²⁾ are formed.

Compounds **4** and **6** have been described earlier [2]. The structure elucidation of **7** is reported in this paper. Acid-induced transformation of **7** yields the dihetero-isotwistane **15**.

In einer ersten Arbeit [2] haben wir über die Ergebnisse der UV.-Bestrahlungen der gesättigten β -Ketosulfide **1** und **2** berichtet, die mit 0,04 M (Verbindung **1**) bzw. 0,05 M (Verbindung **2**) Lösungen (Methanol oder Benzol) bei Zimmertemperatur mit dem durch Pyrex filtrierten Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners durchgeführt worden sind. Die jeweiligen Hauptprodukte **3**, **4** und **6** sind alle direkte Folgeprodukte von primär aus **1** bzw. **2** gebildeten Keten, die im photochemischen Schritt durch eine α -Ketonspaltung und anschliessende intramolekulare Wasserstoffübertragung [$H(3 \rightarrow 1)$; Numerierung bezüglich **1** und **2**] entstehen. Die Keten-Zwischenprodukte werden anschliessend nucleophil abgesättigt. Die Strukturzuordnungen für die Photoprodukte **3**, **4** und **6** sind eindeutig gesichert worden. Zusätzlich entstehen aus **2** die Verbindungen **5** und **7**, die unter andern Reaktionsbedingungen als Hauptprodukte auftreten können (vgl. Formelschema 1).

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse weiterer UV.-Bestrahlungen des β -Ketosulfids **2**, insbesondere die Bildung des Photoproduktes **7** in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsbedingungen sowie dessen Strukturaufklärung²⁾.

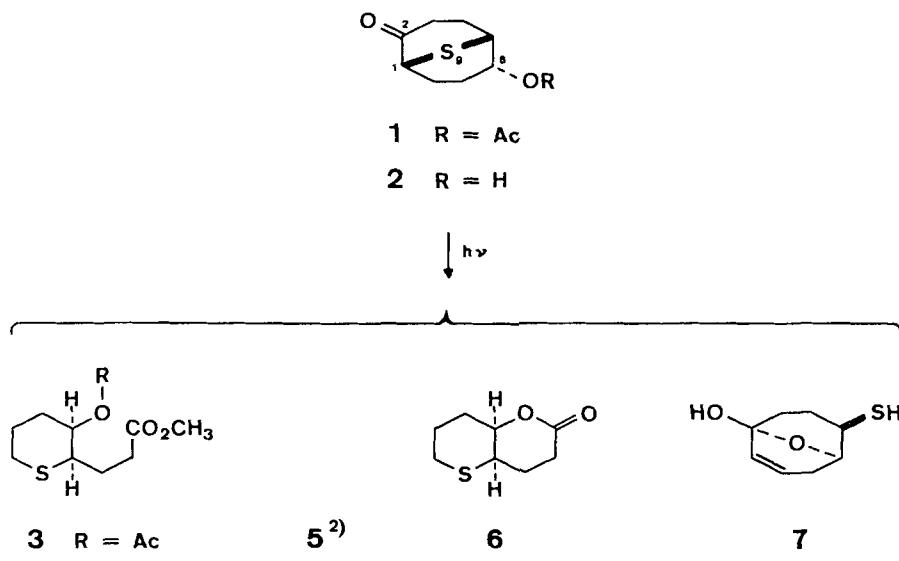
1. UV.-Bestrahlungen (Formelschemia 1). – Sämtliche UV.-Bestrahlungen des β -Ketosulfids **2** wurden mit 0,05 M Lösungen (Methanol oder Benzol) bei Zimmertemperatur entweder mit dem Licht (253,7 nm) eines Quecksilber-Niederdruckbrenners³⁾ oder mit dem durch Pyrex allein sowie durch zusätzliche optische Filter-

¹⁾ Vgl.: Zur Photochemie von gesättigten β -Ketosulfiden I [2].

²⁾ Über die Bildung und Struktur des Photoproduktes **5**, das unter bestimmten Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt auftreten kann, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.
Anmerkung bei der Korrektur vom 24. 3. 1969: Inzwischen konnte Verbindung **5** identifiziert werden, vgl. [2a].

³⁾ Versuchsanordnung A: Hg-Niederdruckbrenner (253,7 nm), Quarzgefässer.
Versuchsanordnung B: Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexgefässer.

lösungen (Kaliumhydrogenphtalat, Aceton) filtrierten Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners³⁾ durchgeführt. Die Resultate der photochemischen Umsetzungen sind in Formelschema 1 und in den Tabellen 1 (Ausbeuten in %) und 3 (Ausbeuten in mg) zusammengestellt.



Formelschema 1. UV.-Bestrahlungen von 2

Das in der vorliegenden Arbeit speziell untersuchte Photoprodukt **7** entspricht einem Thiol-Eliminationsprodukt⁴⁾. Im photochemischen Schritt erfolgt im β -Ketosulfid **2** eine Spaltung der (C-1-S-9)-Bindung. Anschliessend bildet sich ein α, β -unge-sättigtes Keton mit einer freien Mercaptangruppe, welches als intramolekulares Halbketal vorliegt⁵⁾.

Zur Beurteilung des photochemischen Reaktionsbildes gehören sowohl die Abklärung der Stabilität der Photoprodukte an Kieselgel als auch deren Photostabilität. An Kieselgel sind alle Photoprodukte (**4**, **5**, **6** und **7**) in den zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittelgemischen stabil (vgl. exper. Teil sowie [2]). Insbesondere wird auch **7** nach zwei Tagen Verweilzeit an Kieselgel zu ca. 86% zurückgehalten.

Separate UV.-Bestrahlungsexperimente (vgl. Tabelle 4) mit den Photoprodukten **4**, **5**, **6** und **7** des β -Ketosulfids **2** haben gezeigt, dass unter denselben Bedingungen bei den UV.-Bestrahlungen mit dem durch Pyrex filtrierten Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners³⁾ die Verbindungen **4**, **6** und **7** sowohl in Methanol- als auch

⁴⁾ Im Folgenden werden Spaltungen der (C-1-S-9)-Bindung in **2** als (C α – S)-Spaltungen und die daraus resultierenden Produkte als (C α – S)-Spaltprodukte bezeichnet.

⁵⁾ Photochemisch induzierte 1,2-Thioleliminationen sind vor kurzem auch von COLLIER & HILL [3] bei der UV.-Bestrahlung von β -Ketosulfiden des allgemeinen Strukturtypus Ar-CO-CH(SR)-CH₂- beobachtet worden. Die Hauptreaktion ist jeweils eine 1,2-Elimination des Thiolrestes R-SH unter Ausbildung eines Enons (oder Phenols) sowie eines Disulfids. Bei einigen Versuchen entstehen auch schwefelhaltige Polymere.

Tabelle 1. *UV.-Bestrahlungen von 2*

Nr.	Ver- such sach- nun- gung ^{a)}	Lösungs- mittel	opti- scher Filter ^{b)}	Bestrahl- ungs- zeit	isolierte Substanzen (Ausbeuten in %) ^{c)}				
					Std.	2	4	5	6
1 ^{d)}	A	Methanol	–	10	35	6 (9)	Spuren	0,8 (1,2)	25 (39) ^{f)}
2	A	Methanol	–	5	33	5 (7,5)	Spuren	0,7 (1,0)	26 (39) ^{f)}
3	A	Benzol	–	2	38	–	9 (14)	9,8 (16)	7,5 (12) ^{f)}
4	A	Benzol	–	3	20	–	4,5 (6) ^{e)}	15 (19)	10,5 (13) ^{f)}
5	B	Methanol	F-1	2 ^{1/2}	60	18 (46)	Spuren	2,5 (6,3)	13,5 (34)
6	B	Methanol	F-2	2 ^{1/2}	44	21 (38)	Spuren	3,0 (5,2)	19 (34)
7	B	Methanol	F-3	2 ^{1/2}	55	12 (27)	Spuren	1,7 (3,7)	17 (39)
8	B	Methanol	F-4	7 ^{1/2}	81	6 (29)	Spuren	0,8 (4,0)	7,5 (38)
9	B	Benzol	F-1	1	29	–	12,5 (18)	23 (32,5)	10,5 (15)
10	B	Benzol	F-2	1	43	–	14 (24)	8,3 (14,5)	6,5 (11,5)
11	B	Benzol	F-3	1	45	–	17 (31)	8,8 (16)	5,5 (10)
12	B	Benzol	F-4	3	53	–	11,5 (25) ^{e)}	8,4 (18)	4,5 (10)

^{a)} A: Hg-Niederdruckbrenner, Quarzgefässe; B: Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexgefässe.

^{b)} Lichtdurchlässigkeit der Filter. F-1: Pyrexglas, > 285 nm; F-2: Pyrex + Kaliumhydrogenphtalat (22 g/l H₂O), > 309 nm; F-3: Pyrex + Kaliumhydrogenphtalat (100 g/l H₂O), > 314 nm; F-4: Pyrex + Aceton, > 327 nm.

^{c)} Ausbeuten an isolierten, chromatographisch reinen Produkten. Die Werte in Klammern bedeuten Ausbeuten in bezug auf umgesetztes Ausgangsmaterial.

^{d)} Spezielle Versuchsanordnung, vgl. exper. Teil.

^{e)} 5 wird bei längerer Bestrahlungszeit unspezifisch umgesetzt (vgl. Tab. 4).

^{f)} Unter diesen UV.-Bestrahlungsbedingungen wandelt sich 7 in starkem Massse unspezifisch um (vgl. Tab. 4).

in Benzollösung stabil sind, hingegen 5 in beiden Lösungsmitteln unspezifisch umgewandelt wird. Bei Verwendung des Lichtes (253,7 nm) eines Quecksilber-Niederdruckbrenners³⁾ sind 4 und 6 sowohl in Methanol- als auch in Benzollösung stabil, hingegen wandeln sich 5 und 7 in beiden Lösungsmitteln in starkem Massse unspezifisch um. Dies erklärt die bedeutend geringeren Gesamtausbeuten an reinen isolierten Photoproduktten bei Versuchsanordnung A³⁾ [47,5%⁶⁾ in Methanol (Versuch 2), 42%⁶⁾ in Benzol (Versuch 3)] gegenüber bei Versuchsanordnung B³⁾ [86%⁶⁾ in Methanol (Versuch 5), 65,5%⁶⁾ in Benzol (Versuch 9)].

Die Resultate der UV.-Bestrahlungen des β -Ketosulfids 2 zeigen eine starke Abhängigkeit der Produktenbildung sowohl von der eingestrahlten Wellenlänge als auch vom verwendeten Lösungsmittel. Dies ist die Folge der verschiedenen Elektronenanregungsmöglichkeiten im β -Ketosulfid 2. Die UV.-Spektren von 2 in diversen Lösungsmitteln (vgl. Tabelle 2) zeigen zwei charakteristische Absorptionsmaxima bei ca. 245 nm und bei ca. 300 nm. Letzteres wird auf eine durch die Anwesenheit eines Schwefelatoms hervorgerufene Störung des ($n \rightarrow \pi^*$)-Carbonylübergangs zurückgeführt, die 245-nm-Absorptionsbande einem Charge-Transfer (C-T) zugeschrieben [4]. PAQUETTE & WISE [5] analysierten in einigen Verbindungen (S-CO)-Interaktionen

⁶⁾ Im Folgenden werden stets Ausbeuten in bezug auf umgesetztes Ausgangsmaterial 2 verwendet.

und haben gezeigt, dass UV.-Untersuchungen in verschiedenen polaren Lösungsmitteln eine gute Methode darstellen zur qualitativen Beurteilung von (S-CO)-Interaktionen des Typus eines Charge-Transfers⁷⁾. Analoge UV.-Untersuchungen mit dem β -Ketosulfid **2** (vgl. Tabelle 2) zeigen eine starke Abhängigkeit des Absorptionsmaximums bei ca. 245 nm von der Polarität des Lösungsmittels. Die Verschiebungen nach grösseren Wellenlängen mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bedeutet stärkerer Dipolcharakter im angeregten Zustand als im Grundzustand, was auf eine starke Elektronenübertragung vom bivalenten Schwefelatom S-9 auf die Carbonylgruppe an C-2 hinweist⁸⁾.

Bei der UV.-Bestrahlung des β -Ketosulfids **2** in Methanolösung entstehen durch direkte ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung (Versuchsanordnung B³⁾, Versuche 5–8) in annähernd gleichen Ausbeuten sowohl die zu erwartenden Folgeprodukte **4** und **6** (31–52%) aus primär gebildeten Ketenen (α -Ketonspaltung) als auch Produkt **7** (34–39%), ein Folgeprodukt der Spaltung der (C_α -S)-Bindung. Durch eine ($n \rightarrow \pi^*$)-Anregung wird offenbar ein Reaktivzustand ausgebildet, der zu zwei sich konkurrenzierenden Reaktionen befähigt ist, nämlich α -Ketonspaltung und (C_α -S)-Spaltung. Bei direkter (C-T)-Anregung (Versuchsanordnung A³⁾) entsteht im Gegensatz dazu fast ausschliesslich das (C_α -S)-Spaltprodukt **7**⁹⁾. Die Photoprodukte **4** und **6**, Folgeprodukte einer α -Ketonspaltung, treten in diesem Fall nur in ca. 8,5% auf. Es ist bemerkenswert, dass die Anregung durch Charge-Transfer, welche einen Reaktivzustand von höherer Energie ausbildet, bevorzugt zu (C_α -S)-Spaltung führt.

Die UV.-Bestrahlungen in Benzollösung lassen ein andersartiges Reaktionsbild erkennen. Eine genaue Beurteilung erfordert jedoch noch weitere Untersuchungen, insbesondere über die Entstehungsweise und Struktur des Photoproduktes **5**²⁾. Die Resultate (vgl. Tabellen 1 und 3) zeigen allerdings klar, dass das (C_α -S)-Spaltprodukt **7** in beiden Versuchsanordnungen (A und B)³⁾ nur noch zu 10–17%¹⁰⁾ entsteht. Dies ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass das Lösungsmittel Benzol das eingestrahlte Licht weitgehend selektiv absorbiert und vorzugsweise den tiefsten Anregungszustand des Ketons (n, π^*) sensibilisiert.

2. Strukturaufklärung und Umwandlungen des Photoproduktes **7** (Formelschema 2). – Das Photoprodukt **7** ist eine zum Ausgangsketon **2** isomere Verbindung. Aus dem IR.-Spektrum (als unterkühlte Flüssigkeit) lassen sich folgende funktionelle

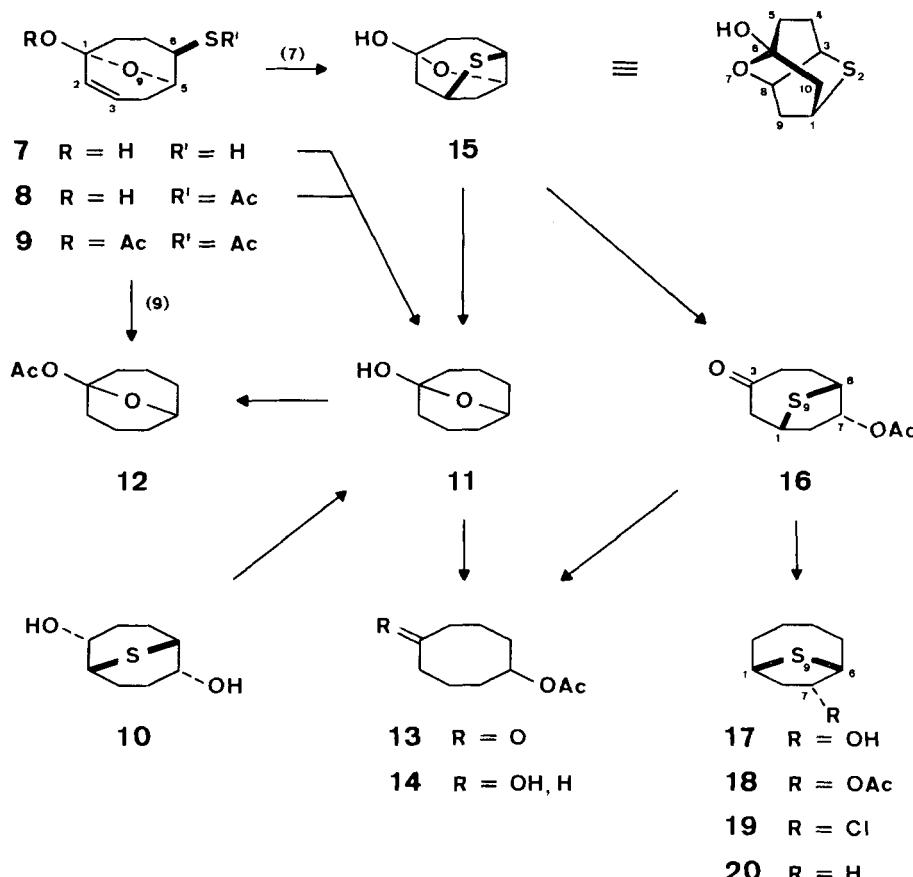
⁷⁾ PAQUETTE & WISE [5] berechneten die Übergangsentnergien mit Hilfe der Beziehung: E (kcal/Mol) = $2,859 \times 10^4 / \text{nm}$ und haben die E -Werte in Funktion des Kosower Z-Parameters [6], eines spektroskopischen Polaritätsindexes, graphisch dargestellt. Die Steigungen der Kurven geben einen qualitativen Hinweis über die Stärke des Charge-Transfers.

⁸⁾ Das β -Ketosulfid **2** zeigt ungefähr die gleiche Abhängigkeit der λ_{max} bzw. E -Werte von der Polarität des Lösungsmittels wie die von PAQUETTE & WISE [5] untersuchten käfigartigen 4-Thia-tetrahydropyron-Derivate, die in einer starren Wannen-Konformation vorliegen, sowie 5-Thia-cyclooctanon. Im Gegensatz dazu fanden die gleichen Autoren, dass 4-Thia-tetrahydropyranon und 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thia-cyclobutanon praktisch keinen oder nur einen sehr geringen Charge-Transfer aufweisen.

⁹⁾ Chromatographisch reine Verbindung **7** wurde in 39-proz. Ausbente isoliert. Da sich **7** unter den angewandten Reaktionsbedingungen unspezifisch umsetzt (vgl. Tab. 4), ist die Ausbente an effektiv gebildetem **7** bedeutend grösser (ca. 60%).

¹⁰⁾ Bei Versuchsanordnung A³⁾ wird **7** unspezifisch umgesetzt. Aus diesem Grunde erhöht sich die Ausbente an effektiv gebildetem Produkt von ca. 12% auf ca. 17%.

Gruppen bestimmen: OH (3380), Doppelbindung (3036, 1657), SH (2550), Äthergruppierung (1022). Das IR.-Spektrum zeigt keinerlei Carbonylabsorption. Im Massenspektrum (MS.) beobachtet man u.a. leichte Abspaltung von H_2O ($M^+ - 18$), HS ($M^+ - 33$) und H_2S ($M^+ - 34$). Im NMR.-Spektrum erkennt man zwei Signale bei $\delta = 5,94$ (CH-3) und $\delta = 5,62$ (CH-2), die je einem Wasserstoffatom an einer α, β -disubstituierten Doppelbindung zugeordnet werden können ($J_{2,3} = 11$ Hz). Das Signal des Wasserstoffatoms an der Ätherbrücke (CH-5) erscheint bei $\delta = 4,24$. Bei der Behandlung mit D_2O lassen sich zwei leicht austauschbare Wasserstoffatome (1-OH bei $\delta = 3,64$, 6-SH bei $\delta = 1,5 - 2,5$) bestimmen.



Formelschema 2. Strukturaufklärung und Umwandlungen des Photoproduktes 7

Die Behandlung der Verbindung 7 mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur lieferte zwei Produkte: die S-Acetylverbindung 8 (NMR.: u.a. $\delta = 2,35/\text{s}$ 6- SCOCH_3 , $\delta = 3,6/\text{bs}$ 1-OH) und das Diacetat 9 (NMR.: u.a. $\delta = 2,09/$ 1- OCOCH_3 , $\delta = 2,33/\text{s}$ 6- SCOCH_3). Das Photoprodukt 7 sowie dessen S-Acetat 8 konnten durch Entschwefelung mit RANEY-Nickel unter gleichzeitiger Reduktion der Doppel-

bindung in das bekannte 5-Hydroxycyclooctanon (**11**) [7]¹¹⁾¹²⁾, das zu > 95% in der intramolekularen Halbketalform als 1-Hydroxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan vorliegt, umgesetzt werden. Dies beweist die 1,5-Anordnung der beiden Sauerstoff-Funktionen in **7** und **8** sowie die S-Acetatgruppierung und freie OH-Gruppe in **8**. Analoge Behandlung der Diacetoxyverbindung **9** mit RANEY-Nickel führte zu kristallinem 1-Acetoxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (**12**). Ein Vergleichspräparat von **12** erhielt man als Nebenprodukt in 14 proz. Ausbeute bei der Acetylierung von **11**, das Hauptprodukt (67%) war 5-Acetoxyoctanon (**13**)¹³⁾. Das Acetat **12** zeigt im IR-Spektrum u.a. Banden bei 2992 und 1490 cm⁻¹. Diese «abnormalen» CH-Valenz- und Deformationsschwingungsbanden sind charakteristisch für ein Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst sowie das Vorliegen dieser Verbindungen in einer Sessel-Sessel-Konformation¹⁴⁾. Somit ist die 9-Oxa-bicyclo[3.3.1]nonan-Struktur von **7**, **8** und **9** gesichert.

Photoprodukt **7** lieferte durch säurekatalysierte intramolekulare Addition der freien SH-Gruppe an die Doppelbindung im praktisch quantitativer Ausbeute die tricyclische Verbindung **15**. Aus dem IR-Spektrum erkennt man die Anwesenheit einer OH-Gruppe. Absorptionsbanden charakteristisch für (C-C)-Doppelbindungen, Carbonylfunktionen oder freie SH-Gruppen sind keine vorhanden. Im MS. beobachtet man u.a. leichte Abspaltung von H₂O (M^{+} -18), HS (M^{+} -33) und H₂S (M^{+} -34). Das NMR-Spektrum zeigt u.a. das eindeutige Signal bei δ = 3,32 für das tertiäre 1-OH, bei δ = 3,51 und δ = 3,75 je ein breites Dublett für die beiden Wasserstoffatome an der Thioätherbrücke (CH-1 und CH-3) und bei δ = 4,67 ein Multiplett für ein Wasserstoffatom an der Sauerstoffätherbrücke (CH-8).

Acetylierung von **15** führte zum *Ketoacetat* **16**, welches die charakteristische UV.-Absorption eines γ -Ketosulfids aufweist: λ_{max} = 232,5 und 285–290 nm (ϵ = 510 und ca. 30–40)¹⁵⁾. Ein β -Ketosulfid würde hingegen die zwei charakteristischen Absorptionsmaxima bei ca. 245 nm (ϵ = 200–250) und bei ca. 300 nm (ϵ = 250–300) zeigen [4]. Somit muss in **7** die intramolekulare Addition der freien SH-Gruppe an die Doppelbindung an C-3 erfolgt sein. Die unveränderte 1,5-Lage der beiden Sauerstoff-Funktionen in **15** und **16** konnte durch Entschwefelungen der beiden Verbindungen mit RANEY-Nickel nachgewiesen werden: **15** lieferte **11**, und aus **16** entstand 5-Acetoxyoctanon (**13**), welches auch durch Acetylierung von **11** hergestellt werden konnte. Als Nebenprodukt der Entschwefelung von **16** isolierte man noch 5-Acetoxy-

¹¹⁾ Wir danken der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK (BASF) AG., Ludwigshafen/Rhein, für die Überlassung einer authentischen Probe von **11**.

¹²⁾ 5-Hydroxycyclooctanon (**11**) entsteht bei der katalytischen Luftoxydation von Cyclooctan in ca. 1 proz. Ausbeute [7]. Wir haben gefunden, dass sich **11** auch in Ausbeuten von > 70% durch Behandlung von 2,6-Dihydroxy-9-thia-bicyclo[3.3.1]nonan (**10**) [8] [9] mit RANEY-Nickel gewinnen lässt (vgl. exper. Teil). Die Dihydroxyverbindung **10** erhält man leicht durch transannulare Addition von Schwefeldichlorid an 1,5-Cyclooctadien und anschliessende basische Hydrolyse des 2,6-Dichloro-9-thia-bicyclo[3.3.1]nonans [8] [9] [10].

¹³⁾ Acetylierung von **11** wurde bereits in einer Mitteilung von WENKERT & Mitarbeiter erwähnt, jedoch ohne experimentellen Teil und spektroskopische sowie analytische Daten. Die Autoren beschreiben eine 85-proz. Ausbeute an Ketoacetat **13** [11].

¹⁴⁾ Vgl. BROWN *et al.* [12] sowie Fussnote ³⁾ in [2].

¹⁵⁾ Ketosulfide, bei denen das Schwefelatom und die Carbonylgruppe durch zwei gesättigte Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, weisen UV.-Absorptionsspektren auf, die lediglich der Summe der Spektren der beiden isolierten Chromophoren – Alkylsulfid und Ketogruppe – entsprechen [13]. Vgl. auch einige Beispiele in [14].

octanol (**14**), das aus **13** durch Reduktion der Ketogruppe an C-1 gebildet wurde. WOLFF-KISHNER-Reduktion von **16** führte in praktisch quantitativer Ausbeute zu 7-Hydroxy-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan (**17**), welches dünnenschichtchromatographisch als einheitliches Produkt nachgewiesen, wegen seiner geringen Stabilität aber sogleich in das Acetat **18** umgewandelt wurde. Behandlung von **18** in 37 proz. HCl bei Zimmertemperatur lieferte die Chlorverbindung **19**. Die Substituenten an C-7 in **17**, **18** und **19** sollten auf Grund mechanistischer Überlegungen in *trans*-Stellung zur S-Brücke vorliegen. Die basische Hydrolyse des 7-Acetates bei der Umwandlung von **16** in **17** sowie der Austausch des 7-Acetates in **18** gegen ein Chloratom können in Analogie zu bekannten Reaktionen über ein *epi*-Sulfonium-Ion formuliert werden [8] [9] [10]. 1,2-*epi*-Sulfonium-Ionen werden im allgemeinen *trans*-antiplanar geöffnet. Die NMR.-Daten von **18** und **19** und insbesondere die Spin-Entkopplungsexperimente (vgl. exper. Teil) zeigen eindeutig, dass die Substituenten an C-7 in **18** und **19** *trans* zur S-Brücke stehen¹⁶). LiAlH₄-Reduktion von **19** lieferte schliesslich das bekannte 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonan (**20**) [8].

Die analytischen und spektroskopischen Daten des Photoproduktes **7** und der tricyclischen Verbindung **15** sowie die chemischen Verknüpfungen von **7** und **15** mit den bekannten Verbindungen **11** [7] und **20** [8] sind beweisend für die Struktur des Photoproduktes **7** und insbesondere der Konfiguration seiner freien SH-Gruppe (*trans*-Anordnung zur O-Brücke) sowie einer Isotwistan-Struktur von **15**¹⁷).

Der J. R. GEIGY A.G., Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Nach der *Aufarbeitung* wurde die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und entweder unter Vakuum (Rotationsverdampfer) eingedampft, oder es wurde das Lösungsmittel über eine VIGREUX-Kolonne abdestilliert.

Präparative Säulenchromatographie erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, an Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05–0,2 mm; 200 fache Menge). Es wurden sich stufenweise verjüngende Glassäulen mit je vier Stufen verwendet [17].

Für die *Dünnenschichtchromatographie* (DS.) wurden MERCK-DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ verwendet. Der Nachweis der Subanzflecke erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. H₂SO₄ und anschliessendes Erhitzen auf 140°.

Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

UV.-Spektren: C₂H₅OH-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); λ_{max} sind in nm angegeben, die ϵ -Werte in Klammern beigelegt.

IR.-Spektren: CHCl₃-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); ν_{max} sind in cm⁻¹ angegeben.

NMR.-Spektren: CDCl₃-Lösungen; 100 MHz (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); *s* = Singlett, *d* = Dublett, *t* = Tripplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett, *b* = breites, undeutlich strukturiertes Signal, *J* = Kopplungskonstante in Hz. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angeführten Zuordnungen der entsprechenden Signale überein.

Die *Massenspektren* (MS.) wurden an einem Massenspektrometer HITACHI-PERKIN-ELMER RMU-6D aufgenommen. Temperatur der Ionenquelle: 200°, 1,6 kV.

I. UV.-Spektren von 2-Oxo-6-hydroxy-9-thia-bicyclo[3.3.1]nonan (2). – Die UV.-Spektren von **2** in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

¹⁶) Vgl. auch die NMR.-Daten von 7,8-Dichloro-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan [8].

¹⁷) Für Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan werden auch die Trivialnamen Isoadamantan [15] und Protoadamantan [16] verwendet.

Tabelle 2. *UV.-Spektren des β -Ketosulfids 2*

Lösungsmittel	Z ^{a)}	Charge-Transfer (C-T)			$n \rightarrow \pi^*$	
		λ_{max} nm	E ^{b)} kcal/Mol	ϵ	λ_{max} nm	ϵ
Cyclohexan	60,1	241,8	118,2	227	305,3	106
Acetonitril	71,3	245,9	116,5	274	301,4	162
Äthanol	79,6	246,9	115,5	270	302,7	203
Methanol	83,6	246,2	116,0	265	301,8	190
Wasser	94,6	245,3	116,5	296	298,8	280

^{a)} Lösungsmittel-Polaritätsindex nach KOSOWER [6].^{b)} E (kcal/Mol) = $2,859 \times 10^4 / \text{nm}$ (vgl. [5]).

II. UV.-Bestrahlungen. – 1. *UV.-Bestrahlungen des β -Ketosulfids 2* (Formelschema 2, Tabellen 1 und 3). Die UV.-Bestrahlungen wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt:

Versuchsanordnung A: Hg-Niederdruckbrenner (253,7 nm) NK 6/20 (20 Watt) der QUARZLAMPEN GMBH., Hanau, in einem doppelwandigen Quarzfinger, der mit Luft gekühlt wurde.

Versuchsanordnung B: Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (70 Watt) der QUARZLAMPEN GMBH., Hanau, in einem doppelwandigen Pyrexfinger, der mit Wasser oder optischer Filterlösung gekühlt wurde.

Tabelle 3. *UV.-Bestrahlungen von 2*

Ver- such Nr.	Ver- suchs- anord- nung ^{a)}	Lösungs- mittel	opti- scher Filter ^{b)}	Bestrah- lungs- zeit	einge- setztes 2	isolierte Substanzen (Ausbeuten in mg) ^{c)}				
						Std.	mg	2	4	5
1 ^{d)}	A	Methanol	–	10	755	265	56	Spuren	6	191 ^{f)}
2	A	Methanol	–	5	216	72	13,5	Spuren	1,5	56 ^{f)}
3	A	Benzol	–	2	214	81	–	19	21	16 ^{f)}
4	A	Benzol	–	3	219	44	–	10 ^{e)}	33	23 ^{f)}
5	B	Methanol	F-1	2 ^{1/2}	223	134	50,4	Spuren	5,6	30
6	B	Methanol	F-2	2 ^{1/2}	219	96	59,5	Spuren	6,5	42
7	B	Methanol	F-3	2 ^{1/2}	214	118	32,4	Spuren	3,6	37
8	B	Methanol	F-4	7 ^{1/2}	217	175	15,3	Spuren	1,7	16
9	B	Benzol	F-1	1	216	62	–	27	50	23
10	B	Benzol	F-2	1	218	94	–	30	18	14
11	B	Benzol	F-3	1	215	97	–	36	19	12
12	B	Benzol	F-4	3	215	114	–	25 ^{e)}	18	10

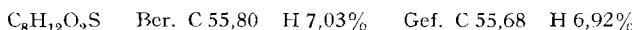
^{a)} A: Hg-Niederdruckbrenner, Quarzgefäß; B: Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexgefäß.^{b)} Lichtdurchlässigkeit der Filter. F-1: Pyrexglas, > 285 nm; F-2: Pyrex + Kaliumhydrogenphtalat (22 g/l H₂O), > 309 nm; F-3: Pyrex + Kaliumhydrogenphtalat (100 g/l H₂O), > 314 nm; F-4: Pyrex + Aceton, > 327 nm.^{c)} Ausbeuten an chromatographisch reinen Produkten.^{d)} Spezielle Versuchsanordnung, vgl. unten.^{e)} 5 wird bei längerer Bestrahlungszeit unspezifisch umgesetzt (vgl. Tab. 4).^{f)} Unter diesen UV.-Bestrahlungsbedingungen wandelt sich 7 in starkem Maße unspezifisch um (vgl. Tab. 4).

Die zu bestrahlenden Proben (0,05 M Lösungen) wurden (mit Ausnahme des Versuches 1, siehe unten) in Quarzreagenzgläsern (Versuchsanordnung A) bzw. in Pyrexreagenzgläsern (Versuchsanordnung B) in einem Abstand von ca. 2 cm aussen am Bestrahlungsfinger angebracht. Es wur-

den jeweils 214–223 mg **2** in fünf gleich grossen Portionen in je 5 ml des entsprechenden Lösungsmittels bestrahlt. Vor den UV.-Bestrahlungen wurde jeweils während 5 Min. mit N_2 gespült. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Als Lösungsmittel dienten Benzol (MERCK, kristallisierbar zur Analyse) und Methanol (FLUKA, absolut und acetonfrei). Die bestrahlten Lösungen wurden jeweils unter Vakuum (Rotationsverdampfer) eingedampft und der Rückstand direkt an Kieselgel chromatographiert. In Benzol-Essigester-(19:1) wurden die Bestrahlungsgemische jeweils in drei Fraktionen aufgetrennt: Fraktion 1 (**4**, **5** und **6**), Fraktion 2 (**7**), Fraktion 3 (Edukt **2**). Rechromatographie der Fraktion 1 (Gemisch von **4**, **5** und **6**) in Äther ergab jeweils eine Auf trennung in die einzelnen Komponenten.

Die bei den UV.-Bestrahlungen eingesetzten Mengen von **2** in mg und die erhaltenen Ausbeuten an **4**, **5**, **6** und **7** in mg sind in Tabelle 3, die entsprechenden Ausbeuten in % in Tabelle 1 zusammen gestellt. Zur Identifikation von **4** und **6** vgl. [2].

*1-Hydroxy-6-mercapto-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonen-(2) (**7**)*. Umkristallisation aus Äther-Pentan. Subl.: 52°/0,03 Torr. Smp.: 67–68°. UV.: nur Endabsorption. IR. (als unterkühlte Flüssigkeit): 3380, 3036, 2550, 1657, 1450, 1022; (CCl_4): 3580, 3375, 3035, 1658, 1453, 1037, 706; ($CHCl_3$): 3565, 3360, 2997, 1658, 1453, 1028. NMR.: ca. 1,5–2,5/bm CH_2 -7 und -8 sowie 6-SH, ca. 2,38/m CH_2 -4, ca. 3,26/m CH-6, 3,64/bs 1-OH, 4,24/bd $J_{5,6}$ = 4,5 (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{4exo,5}$ = ca. 7,5 und $J_{4endo,5} < 1$) CH-5, 5,62/d $J_{2,3}$ = 11 (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{2,4exo}$ und $J_{2,4endo}$ = je 2,0) CH-2, 5,94/d $J_{2,3}$ = 11 (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{3,4exo}$ und $J_{3,4endo}$ = je 3,75) CH-3. MS.: $M^+ = 172$, $M^+ - 18 = 154$, $M^+ - 33 = 139$, $M^+ - 34 = 138$.

Tabelle 4. UV.-Bestrahlungen von **4**, **5**, **6** und **7**

Ver- bin- dung	Ver- suchs- anord- nung ^{a)}	Lösungs- mittel	Bestrah- lungs- zeit ^{b)}	einge- setztes Edukt	reisoliertes Edukt		Photo- stabilität
					Std.	mg	
					mg	mg	mg
4	A	Methanol	5	13,0	13,0 (100%)	11,0 (84,5%)	stabil
4	A	Benzol	2	10,0	9,8 (98%)	8,9 (89%)	
4	B	Methanol	2 $\frac{1}{2}$	9,0	9,0 (100%)	7,0 (78%)	
4	B	Benzol	1	9,8	9,7 (99%)	8,1 (83%)	
5	A	Methanol	5	18,3	12,6 (69%)	5,5 (30%) ^{e)}	unspezifische Umsetzungen
5	A	Benzol	2	16,2	15,5 (96%)	8,5 (52%) ^{e)}	
5^{d)}	B	Methanol	2 $\frac{1}{2}$	18,3	14,6 (80%)	1,0 (5,5%)	
5	B	Benzol	1	18,0	12,7 (71%)	0,8 (4,5%)	
6	A	Methanol	5	10,0	10,0 (100%)	7,6 (76%)	stabil
6	A	Benzol	2	8,0	7,5 (94%)	6,6 (82,5%)	
6	B	Methanol	2 $\frac{1}{2}$	10,0	10,0 (100%)	8,8 (88%)	
6	B	Benzol	1	10,1	9,7 (96%)	8,0 (79%)	
7	A	Methanol	5	11,0	11,0 (100%)	5,7 (52%) ^{e)}	unspezifische Umsetzungen
7	A	Benzol	2	10,0	10,0 (100%)	6,8 (68%)	
7	B	Methanol	2 $\frac{1}{2}$	10,3	9,9 (96%)	8,0 (77,5%)	
7	B	Benzol	1	10,4	9,8 (94%)	8,7 (83,5%)	

^{a)} A: Hg-Niederdruckbrenner, Quarzgefässe; B: Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexgefässe.

^{b)} Die Bestrahlungszeiten entsprechen den bei der UV.-Bestrahlung von **2** gewählten Bedingungen (vgl. Tab. 1 und 3).

^{c)} Zur Stabilität der einzelnen Photoprodukte an Kieselgel vgl. vorliegende Arbeit (für **7**) sowie [2] (für **4**, **5** und **6**).

^{d)} **5** wurde in der früheren Arbeit [2] bei diesen UV.-Bestrahlungsbedingungen irrtümlicherweise als stabil bezeichnet.

^{e)} Dünnschichtchromatographisch nicht rein.

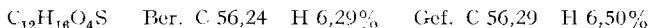
Versuch 1 (spezielle Versuchsanordnung). Eine Lösung von 755 mg **2** [2] in 90 ml Methanol wurde in einem zylindrischen Glasgefäß bestrahlt. Die Lichtquelle (Versuchsanordnung A) war zentral in die Lösung eingetaucht, durch welche ein kontinuierlicher N_2 -Strom geleitet wurde.

*2. UV.-Bestrahlungen der Verbindungen **4**, **5**, **6** und **7**.* Die Proben wurden unter den gleichen Bedingungen wie das β -Ketosulfid **2** als 0,05 M Lösungen bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Proben eingedampft und in Äther-Benzol-(9:1) an 2 g Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05–0,2 mm) filtriert. Sowohl die rohen als auch die gereinigten Proben wurden mittels IR-Spektren und DS. [Fliessmittelsysteme: Benzol-Isopropanol-(19:1) und Äther-Benzol-(9:1)] identifiziert. Die genauen Versuchsbedingungen und Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

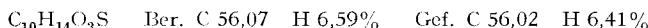
*3. Stabilität der Photoprodukte **4**, **5**, **6** und **7** an Kieselgel.* Photoprodukt **7** wurde in Lösung [Äther-Benzol-(9:1) bzw. Benzol-Isopropanol-(19:1)] auf 2 g Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05 bis 0,2 mm) aufgezogen und nach 30 Min. bzw. 2 Tagen wieder eluiert. Man konnte 87,5% bzw. 84,5% reines **7** zurückgewinnen. Die Identifikation erfolgte auf Grund von IR-Spektren und DS. (obige Fliessmittelsysteme).

Zur Stabilität von **4**, **5** und **6** an Kieselgel, vgl. [2].

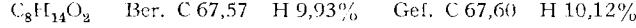
III. Strukturaufklärung des Photoproduktes **7** (Formelschema 2). – *Behandlung von **7** mit Acetanhydrid und Pyridin.* Eine Lösung von 221 mg **7** in 3 ml Pyridin wurde mit 3 ml Acetanhydrid versetzt und 25 Std. bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand in Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert. Man eluierte 196 mg (60%) *1-Acetoxy-6-acethio-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonen-(2)* (**9**). Nach einmaliger Umkristallisation aus Äther-Pentan (147 mg) und anschliessender Sublimation (73–74°/0,03 Torr) war der Smp. 88–89°. UV.: 232 (4400). IR.: 3010, 2995, 1742, 1692, 1655, 1452, 1235, 1038, 874; (CCl₄): 3040, 1765, 1742, 1700, 1659, 1452, 1250, 1230, 1218, 1036, 872. NMR.: ca. 1,5–2,7/bm CH₂-4, -7 und -8, 2,09/s 1-OCOCH₃, 2,33/s 6-SCOCH₃, 3,91/m CH-6, 4,41/bd $J_{4exo,5} = 7$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{4endo,5} < 1$ und $J_{5,6} = 5$) CH-5, 5,95/bs CH-2 und CH-3. MS.: $M^+ - 42 = 214$, $M^+ - 43 = 213$, $M^+ - 60 = 196$, $M^+ - 42 - 75 = 139$, $M^+ - 43 - 75 = 138$.



Weitere Elution lieferte 103 mg (37%) *1-Hydroxy-6-acethio-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonen-(2)* (**8**), welches einmal aus Äther-Pentan umkristallisiert (82 mg) und anschliessend sublimiert (68°/0,03 Torr) wurde. Smp. 73–74°. UV.: 234 (3950). IR.: 3565, 3370, 2997, 1693, 1660, 1453, 1030; (CCl₄): 3580, 3375, 3035, 1695, 1656, 1452, 1033. NMR.: ca. 1,6–2,6/bm CH₂-4, -7 und -8, 2,35/s 6-SCOCH₃, ca. 3,6/bs 1-OH, ca. 3,88/m CH-6, 4,36/bd $J_{4exo,5} = 7$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{4endo,5} < 1$ und $J_{5,6} = 5$) CH-5, 5,66/d $J_{2,3} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{2,4exo}$ und $J_{2,4endo} =$ je 2,0) CH-2, 5,95/d $J_{2,3} = 10$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{3,4exo}$ und $J_{3,4endo} =$ je 3,5) CH-3. MS.: $M^+ = 214$, $M^+ - 43 = 171$, $M^+ - 60 = 154$, $M^+ - 75 = 139$, $M^+ - 76 = 138$.



*Herstellung von 1-Hydroxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (bzw. 5-Hydroxycyclooctanon) (**11**) aus **10**.* Eine Lösung von 174 mg 2,6-Dihydroxy-9-thia-bicyclo[3.3.1]nonan (**10**) [8] [9] in 20 ml abs. Äthanol wurde mit 1,8 g frisch hergestelltem RANEY-Nickel C [18] versetzt und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration durch Celite unter Zugabe von CH₂Cl₂ wurde die Lösung eingedampft. Man erhielt 92 mg (77%) kristallines **11**, welches aus Essigester umkristallisiert wurde (78 mg). Smp.: 98–99° (nach Subl. bei 65°/0,2 Torr). IR.: 3570, 3350, 2992¹⁴), 1488¹⁴), 1022, 1010, 894, 874. NMR. (60 MHz): ca. 1,3–2,3/bm CH₂-2, -3, -4, -6, -7 und -8, 3,50/bs 1-OH, 4,36/bm CH-5. MS.: $M^+ = 142$.



Vergleich der obigen spektroskopischen Daten sowie DS. [Fliessmittelsystem Benzol-Essigester-(1:1)] von **11** mit denen eines Vergleichspräparates [7]¹¹), zeigten eindeutig die Identität von **11** mit 1-Hydroxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (bzw. 5-Hydroxycyclooctanon).

*Behandlung von **7** mit RANEY-Nickel.* Eine Lösung von 11,7 mg **7** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 200 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe oben) wurde der Rückstand (10 mg) in Benzol-Essigester-(1:1) chromatographiert. Die Elution lieferte 5,6 mg (58%) reines **11**. Identifikation wie oben.

Behandlung von 8 mit RANEY-Nickel. Eine Lösung von 23,5 mg **8** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 250 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe oben) erhielt man 11,5 mg (73%) **11**. Identifikation wie oben.

Behandlung von 9 mit RANEY-Nickel. Eine Lösung von 19,3 mg **9** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 200 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe oben) erhielt man 14,5 mg kristallines Rohprodukt. Umkristallisation aus Isopropyläther bei -20° lieferte 8,0 mg (57%) *1-Acetoxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan* (**12**). Smp.: 36 bis 37° . Die Identifikation erfolgte durch Mischsmp., Vergleich der spektroskopischen Daten sowie DS. mit denen eines aus **11** durch Acetylierung hergestellten Präparates (siehe unten).

*Herstellung von 1-Acetoxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (12) und 5-Acetoxyoctanone (13)*¹³. Eine Lösung von 643 mg **11** in 10 ml Pyridin wurde mit 10 ml Acetanhydrid versetzt und bei Zimmertemperatur 5 Tage stehengelassen. Chromatographie des Rohproduktes in Benzol-Essigester-(1:1) lieferte 116 mg (14%) *1-Acetoxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan* (**12**), welches einmal aus Isopropyläther bei -20° umkristallisiert wurde (70 mg). Smp.: 36–37°. IR.: 2992¹⁴), 1735, 1490¹⁴), 1265, 1012. NMR.: ca. 1,0–2,6/bm CH₂-2, -3, -4, -6, -7 und -8, 2,02/s 5-OCOCH₃, ca. 4,63/Quintett $J = 5$ CH-5. MS.: $M^+ = 184$. $C_{10}H_{16}O_3$ Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,31 H 8,59%

Weitere Elution ergab noch 565 mg (67%) *5-Acetoxyoctanone* (**13**), welches einmal destilliert wurde ($55^\circ/0,02$ Torr). IR.: 2997, 1728, 1698, 1466, 1250, 1030. NMR.: ca. 1,5–2,7/bm CH₂-2, -3, -4, -6, -7 und -8, 2,02/s 5-OCOCH₃, ca. 4,63/Quintett $J = 5$ CH-5. MS.: $M^+ = 184$.

$C_{10}H_{16}O_3$ Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,10 H 8,82%

6-Hydroxy-2-thia-7-oxa-tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan (**15**). Eine Lösung von 110 mg **7** in 10 ml alkoholfreiem CHCl₃ wurde mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Gemisch wurde in Äther aufgenommen, die organische Phase mit Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und vorsichtig eingedampft. Man erhielt 104 mg (94%) **15**, welches bei $80^\circ/0,1$ Torr sublimierte. Eine Umkristallisation war wegen Zersetzung unmöglich. Schmelzbereich: ca. 190–196° (in geschlossener evakuierter Kapillare). IR.: 3570, 3380, 1453, 1348, 1149, 1110, 1082, 1019, 987, 972, 942, 928, 901, 875. NMR.: ca. 1,6–2,8/bm CH₂-4, -5, -9 und -10, 3,32/bm 6-OH, ca. 3,51/m CH-1, ca. 3,75/m CH-3, ca. 4,67/m CH-8. MS.: $M^+ = 172$, $M^+ - 18 = 154$, $M^+ - 33 = 139$, $M^+ - 34 = 138$.

$C_8H_{12}O_2S$ Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,89 H 6,96%

Behandlung von 15 mit RANEY-Nickel. Eine Lösung von 20,4 mg **15** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 150 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration durch Celite unter Zugabe von CH₂Cl₂ wurde das Filtrat eingedampft. Die Ausbeute an *1-Hydroxy-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan* (**11**) betrug 11,1 mg (66%). Identifikation wie oben durch Vergleich mit authentischem Material [7].

3-Oxo-7-acetoxy-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan (**16**). Eine Lösung von 15 mg **15** in 155 mg Pyridin wurde mit 155 mg Acetanhydrid versetzt und 60 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Rückstand wurde in Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert. Die Elution lieferte 19 mg (98%) **16**, das aus Äther-Pentan umkristallisiert wurde (15,6 mg). Smp.: 61–62°. Subl.: 55°/0,02 Torr. UV.: 232,5 (510), 285–290 (30–40). IR.: 1745, 1728, 1700, 1463, 1245, 1035. NMR.: ca. 1,75–3,3/bm CH₂-2, -4, -5 und -8, 2,09/s 7-OCOCH₃, ca. 3,50/m CH-1, ca. 3,65/m CH-6, 5,38/d $J_{7, \text{seco}} = 11$ (zusätzliche Feinstruktur durch $J_{7, \text{endo}}$ und $J_{6, 7} = 6,5$) CH-7. MS.: $M^+ = 214$.

$C_{10}H_{14}O_3S$ Ber. C 56,08 H 6,59% Gef. C 56,18 H 6,70%

Behandlung von 16 mit RANEY-Nickel. Eine Lösung von 19 mg **16** in 3 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 150 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 11 mg rohes Produkt isoliert, welches in Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert wurde. Die Elution lieferte 2,0 mg *5-Acetoxyoctanone* (**13**) und 4,0 mg *5-Acetoxyoctanone* (**14**). Die Identifikation von **14** erfolgte durch Vergleich der IR.- und DS.-Daten [Fließmittelsystem Benzol-Essigester-(4:1)] mit denen eines aus **13** durch Reduktion mit RANEY-Nickel C [18] hergestellten Präparates (siehe unten).

Herstellung von 5-Acetoxyoctanone (14) aus 13. Eine Lösung von 24 mg **13** in 2 ml abs. Äthanol wurde mit ca. 150 mg RANEY-Nickel C [18] versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand (17,5 mg) in Benzol-Essigester-(4:1) chromatographiert. Die Elution lieferte 14 mg **14**. IR.: 3595, 1723, 1470, 1255, 1020.

7-Hydroxy-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan (17). 246 mg **16** wurden mit 5 ml 100 proz. Hydrazinhydrat während 5 Min. bis auf 100° erhitzt. Dann wurden 15 ml Diäthylenglykol zugegeben und das Gemisch 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wurden 2,5 g festes KOH zugegeben und 30 Min. rückfliessend gekocht. Anschliessend wurden tiefstehende Komponenten abdestilliert, bis man eine Siedetemperatur des Gemisches von 180° erreicht hatte, bei welcher das Gemisch 4 Std. weitergekocht wurde. Nach Abkühlung und Zugabe von Eiswasser extrahierte man mit Äther. Die Aufarbeitung erfolgte bei 0°. Man erhielt 180 mg (99%) rohes unstabiles **17** [DS.: Fliessmittelsystem Benzol-Essigester-(9:1) oder Äther-Hexan-(1:1)]. **17** wurde sogleich acetyliert.

7-Acetoxy-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan (18). Eine Lösung von 180 mg rohem **17** (siehe oben) in 1 ml Pyridin wurde mit 1 ml Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 216 mg (95%) öliges **18**. Zur Messung der spektroskopischen Daten wurde eine Probe gas-chromatographisch gereinigt (Säulenfüllung: 20% SE-30 auf Chromosorb W/80–100 mesh). IR. (CCl₄): 1746, 1469, 1235, 1032. NMR. (CCl₄): ca. 1,0–2,1/bm CH₂-2, -3, -4, -5 und -8, 2,02/s 7-OCOCH₃, 3,40/m CH-1, 3,52/m CH-6, 5,15/d *J*_{6,7} = 6,5 (zusätzliche Feinstruktur durch *J*_{7,endo} = 11 oder 6,5 und *J*_{7,exo} = 6,5 oder 11) CH-7. MS.: *M*⁺ = 200, *M*⁺–43 = 157 (C₁₀H₁₆O₂S = 200).

7-Chloro-9-thia-bicyclo[4.2.1]nonan (19). 107 mg **18** wurden mit 5 ml 37 proz. HCl bei Zimmertemperatur 16 Std. gerührt. Zum Gemisch gab man zuerst eiskalten Äther, dann Eiswasser. Die organische Phase wurde rasch mit eiskaltem Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen. Rohausbeute: 61 mg (65%) kristallines **19**. Smp.: 56–57° (nach Subl. bei 50°/0,05 Torr). Zur Messung der spektroskopischen Daten wurde eine Probe gas-chromatographisch gereinigt (Säulenfüllung: 20% SE-30 auf Chromosorb W/80–100 mesh). IR. (CCl₄): 1471, 1450, 1440, 969, 849. NMR.: ca. 1,2–2,6/bm CH₂-2, -3, -4 und -5 sowie CH-8_{exo}, 2,97/d *J*_{8exo,endo} = 14 (zusätzliche Feinstruktur durch *J*_{1,endo} = 10 (?) und *J*_{7,endo} = 10) CH-8_{endo}, ca. 3,5/m CH-1 und -6, 4,52/d *J*_{7,endo} = 10 (zusätzliche Feinstruktur durch *J*_{6,7} = 8 und *J*_{7,exo} = 6) CH-7. MS.: *M*⁺ = 176, *M*⁺–35 = 141 (C₈H₁₃ClS = 176).

9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonan (20). Eine Lösung von 61 mg der Chlorverbindung **19** in 5 ml abs. Äther wurde mit 500 mg LiAlH₄ versetzt und 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Der Überschuss an LiAlH₄ wurde mit gesättigter SEIGNETTE-Salz-Lösung bei 0° langsam zerstört und das Reaktionsgemisch mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mit kaltem Wasser bis zum Neutralpunkt gewaschen und auf 4 ml durch Abdestillieren des Lösungsmittels über eine VIGREUX-Kolonne eingengt. **20** wurde gas-chromatographisch (Säulenfüllung: 20% SE-30 auf Chromosorb W/80–100 mesh) isoliert. IR.: 1467, 1444, 1433, 1098, 928, 838. Vergleich der obigen spektroskopischen Daten sowie DS. [Fliessmittelsystem Hexan-Benzol-(19:1)] von **20** mit denen eines nach WEIL *et al.* [8] synthetisierten Vergleichspräparates zeigten eindeutig die Identität von **20** mit 9-Thia-bicyclo[4.2.1]nonan.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahmen der NMR.-Spektren erfolgten in unsrer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON). Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 49. Mitt.: S. KUWATA & K. SCHAFFNER, Helv. 52, 173 (1969).
- [2] C. GANTER & J.-F. MOSER, Helv. 57, 300 (1968).
- [2a] C. GANTER & J.-F. MOSER, Helv. 52, im Druck (1969).
- [3] J. R. COLLIER & J. HILL, Chem. Commun. 1968, 700.
- [4] G. BERGSON & A.-L. DELIN, Arkiv Kemi 18, 489 (1961); G. BERGSON, G. CLAESON & L. SCHOTTE, Acta chem. scand. 16, 1159 (1962).
- [5] L. A. PAQUETTE & L. D. WISE, J. Amer. chem. Soc. 89, 6659 (1967).
- [6] E. M. KOSOWER, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253, 3261, 3267 (1958).
- [7] H. MOELL & F. URBANEK, Festschrift Carl Wurster (BASF), S. 91 (1960); H. MOELL & O. SCHLICHTING, Dtsch. Bundes-Pat. 1029368 (1958) [C. A. 54, 10901 (1960)].

- [8] E. D. WEIL, K. J. SMITH & R. J. GRUBER, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [9] F. LAUTENSCHLAEGER, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [10] E. J. COREY & E. BLOCK, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [11] E. WENKERT & Z. KUMAZAWA, *Chem. Commun.* **1968**, 140.
- [12] W. A. C. BROWN, G. EGLINTON, J. MARTIN, W. PARKER & G. A. SIM, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 57; G. EGLINTON, J. MARTIN & W. PARKER, *J. chem. Soc.* **1965**, 1243.
- [13] E. A. FEHNEL & M. CARMACK, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 84 (1949).
- [14] P. Y. JOHNSON & G. A. BERCHTOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2761 (1967).
- [15] B. R. VOGT, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1575.
- [16] H. W. WHITLOCK, JR. & M. W. SIEFKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4929 (1968).
- [17] G. A. FISCHER & J. J. KABARA, *Analyt. Biochemistry* **9**, 303 (1964).
- [18] C. D. HURD & B. RUDNER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5157 (1951).

83. Fragmentierung einiger Azoverbindungen durch Pyrolyse und Elektronenstoss

von J. A. VÖLLMIN, P. PACHLATKO und W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. II. 69)

Summary. The structure of the products of the pyrolysis gas chromatography of some azobenzenes has been determined. The thermal fragmentation is compared with the fragmentation induced by electron impact.

The pyrolysis technique described gives information on the aromatic substitution not obtainable by mass spectrometry.

Im Hinblick auf die analytische Erfassung von schwerflüchtigen Azoverbindungen ist eine Reihe von Modellverbindungen pyrolyse-gas-chromatographisch mit der Zielsetzung untersucht worden, eine Korrelation der Struktur der thermischen Fragmente mit jener der Ausgangsverbindungen herzuleiten und diese Fragmente mit jenen der Elektronenstossfragmentierung zu vergleichen [1].

Experimentelles. – Die zu untersuchenden Proben¹⁾ wurden auf einen ferromagnetischen Leiter (Eisen $20 \times 0,6$ mm) aufgezogen, und dieser entsprechend früheren Angaben [2] [3] mittels Hochfrequenzinduktionsheizung in $20-30 \cdot 10^{-3}$ s auf CURIE-Temperatur (ca. 700°C) aufgewärmt. Die dabei entstandenen Fragmente wurden unmittelbar mit Hilfe eines Trägergasstromes abtransportiert, in einem gas-chromatographischen System getrennt und in einem mit dem Gas-Chromatographen gekoppelten Massenspektrometer identifiziert [3] [4].

Resultate und Diskussion. – In Fig. 1 sind die Pyrolyse-Gas-Chromatogramme der untersuchten Azoverbindungen schematisch wiedergegeben, wobei die eingezeichnete Barrenlänge der Pikfläche der Totalionenstrommessung entspricht. Die zugehörigen Massenspektren sind, soweit die Flüchtigkeit der Proben eine Aufnahme zuließ, in Fig. 2 zusammengestellt. Im allgemeinen treten jene thermischen Fragmente mit besonders grosser Häufigkeit auf, die sich aus der Spaltung der Bindung zwischen aromatischem Kern und Azogruppierung mit N_2 -Abspaltung und anschliessender

¹⁾ Wir danken den Herren Dres. H. BOSSHARDT (CIBA AG, Basel) sowie E. HASELBACH (ETH) für die Überlassung der elementaranalytisch reinen Proben.