

Eberhard Leppin¹⁾ und Klaus Gollnick

Direkte Photolyse von Kohlenoxidsulfid in Alkoholen und Acetonitril in Gegenwart von Olefinen. Reaktionen von Triplett-Schwefelatomen mit Norbornen in Äthanol und 1,4-Dioxan

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, in Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 9. März 1970)

Die COS-Photolyse führt in Methanol wie auch in Acetonitril in Gegenwart von Cyclohexen bzw. Octen-(1) zur Bildung der Episulfide durch Reaktion von S(³P)-Atomen mit den Olefinen. Mit Norbornen dagegen wird keine Episulfidbildung beobachtet; die COS-Photolyse in Äthanol liefert ausschließlich die beiden diastereomeren Dinorbornylsulfide **1a** und **1b**, während in 1,4-Dioxan außerdem noch [Norbornyl-(2)]-[1,4-dioxanyl]-sulfid (**5**) entsteht. Die Bildungsweisen dieser Verbindungen werden diskutiert.

Direct Photolysis of Carbonyl Sulfide in Alcohols and Acetonitrile in the Presence of Olefins. Reactions of Triplet Sulfur Atoms with Norbornene in Ethanol and 1,4-Dioxane

Photolysis of COS in methanol as well as in acetonitrile in the presence of cyclohexene or 1-octene gives rise to the formation of the corresponding episulfides due to the addition of triplet sulfur atoms, S(³P). With norbornene, however, episulfide formation is not observed; only diastereomeric dinorbornyl sulfides **1a** and **1b** are obtained if the reaction is carried out in ethanol, whereas norbornyl 1,4-dioxanyl sulfide (**5**) is produced in addition to **1a** and **1b**, if 1,4-dioxane is used as solvent. The mode of formation of these compounds is discussed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Reaktionen photolytisch aus Kohlenoxidsulfid erzeugter Schwefelatome in flüssiger Lösung²⁾ fanden wir, daß S(¹D)-Atome wie in der Gasphase³⁾ so auch in Lösung „Einschubreaktionen“ in die C—H-Bindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe eingehen^{4–6)}, jedoch mit den C—H-Bindungen niederer Alkohole (Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol) und des Acetonitrils nicht reagieren. Schon geringe Äthanolzusätze zu einer COS-gesättigten Cyclohexanlösung unterdrückten die Bildung von Cyclohexylmercaptan fast vollständig⁶⁾. Als Ursache für das Ausbleiben der charakteristischen S(¹D)-„Einschubreaktion“ konnten wir die in flüssiger Phase rasch verlaufende Desaktivierung von

¹⁾ Aus der Dissertation *E. Leppin*, Universität Bonn 1969.

²⁾ *E. Leppin* und *K. Gollnick*, Abstr. Papers, 157th Natl. Meeting Amer. chem. Soc., Minneapolis, Minn., April 13–18, 1969, ORGN 124.

³⁾ *H. E. Gunning* und *O. P. Strausz*, Adv. Photochem. **4**, 143 (1966).

⁴⁾ *K. Gollnick* und *E. Leppin*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2217 (1970).

⁵⁾ *E. Leppin*, *K. Gollnick* und *G. Schomburg*, Chromatographia **2**, 535 (1969).

⁶⁾ *E. Leppin* und *K. Gollnick*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2221 (1970).

S^(1D) zu S^(3P) durch die genannten Alkohole und Acetonitril⁶⁾ nachweisen. Diese Desaktivierung, die im übrigen auch durch gesättigte Kohlenwasserstoffe⁴⁾ in geringerem, durch aromatische Kohlenwasserstoffe^{2,7)} im erhöhten Maße stattfindet, beruht auf einer für die flüssige Phase spezifischen charge transfer-Wechselwirkung zwischen dem S^(1D)-Atom und den Lösungsmittelmolekülen⁶⁾. Bei Raumtemperatur vermögen Schwefelatome im ^{3P}-Grundzustand nicht mit C–H-Bindungen zu reagieren, wie bereits für die Gasphase gezeigt³⁾ worden ist. Sie sollten jedoch mit Hilfe von Olefinen als Episulfide abfangbar sein⁸⁾.

Direkte Photolyse von COS in Methanol bzw. Acetonitril in Gegenwart von Cyclohexen bzw. Octen-(1)

Tatsächlich resultierten bei der Bestrahlung ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) COS-gesättigter Lösungen von Methanol oder Acetonitril in Gegenwart von Cyclohexen bzw. Octen-(1) das Cyclohexen- bzw. das Octen-(1)-episulfid (s. Tab.). Da Mercaptane oder deren Folgeprodukte⁹⁾ hierbei nicht beobachtet werden konnten, ist gesichert, daß die reagierenden Schwefelatome ausschließlich solche im Triplett-P-Grundzustand sind. Aus-

Photolyse von COS in Methanol und Acetonitril in Gegenwart von Octen-(1) bzw. Cyclohexen^{*1)}

Lösungsmittel	Alken	Alkenepisulfid mg	Mol · 10 ³	%Umsatz
Methanol	Octen-(1)	140	1.0	~2
Acetonitril	Octen-(1)	160	1.1	~2
Methanol	Cyclohexen	90	0.8	~2
Acetonitril	Cyclohexen	100	0.9	~2

*1) Olefinkonzentration: 0.05 Mol/150 ccm; Belichtungs-Zeit: 1 Stde.; $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

föhrlich wurde die Reaktion von S^(3P)-Atomen mit verschiedenen Alkenen mit Hilfe der durch Benzol, Toluol und *p*-Xylol *sensibilisierten* COS-Photolyse untersucht, worüber jedoch an anderer Stelle berichtet wird⁷⁾. Einziges Reaktionsprodukt ist in jedem Fall das Episulfid des eingesetzten Olefins.

Direkte Photolyse von COS in Äthanol in Gegenwart von Norbornen

Da Norbornen sich bereits als ein ausgezeichneter Fänger für Alkansulfenyl-Radikale erwiesen hatte⁹⁾, erschien es uns interessant, Norbornen als Reaktionspartner für S^(3P)-Atome einzusetzen, zumal das erwartete Norbornenepisulfid unseres Wissens noch nicht bekannt war.

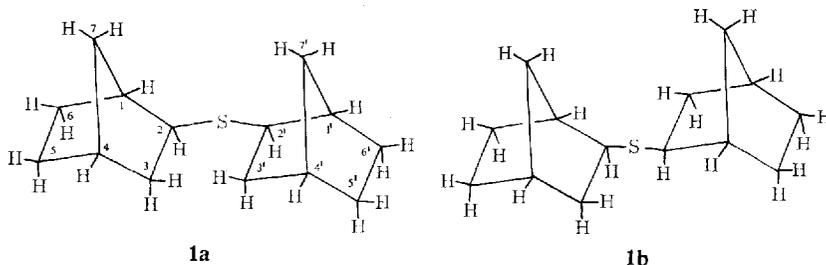
Jedoch wurden bei Belichtung COS-gesättigter äthanolischer Lösungen von Norbornen weder das Episulfid noch dessen Umlagerungsprodukte gebildet (man vergleiche die Reaktion von Carbenen mit Norbornen¹⁰⁾). Vielmehr beobachteten wir die Bildung der beiden Diastereomeren des bisher ebenfalls noch nicht beschriebenen

⁷⁾ E. Leppin und K. Gollnick, Publikation in Vorbereitung.

⁸⁾ U. Schmidt, K. Kabitzke, I. Boie und Ch. Osterroht, Chem. Ber. **98**, 3819 (1965).

⁹⁾ E. Leppin und K. Gollnick, Chem. Ber. **103**, 2571 (1970).

¹⁰⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964.



Dinorbornylsulfids **1a** und **1b** im Verhältnis von ungefähr 1:1. Als Nebenprodukte traten elementarer Schwefel und polare Verbindungen auf, deren Strukturen bisher noch nicht aufgeklärt wurden (s. u.).

1a und **1b** ließen sich gaschromatographisch auf Kapillarsäulen analytisch, jedoch bisher nicht in präparativem Maßstab trennen. Daher wurde das 1:1-Gemisch zur IR-, massen- und NMR-spektroskopischen Strukturaufklärung eingesetzt.

Nach dem IR-Spektrum handelt es sich bei dem 1:1-Gemisch um gesättigte Verbindungen. Am stärksten treten im Massenspektrum der Molekülpeak ($M^+ = 222$), der Norbornylschwefel-Peak ($C_7H_{11}S$, 127) und der Norbornyl-Peak (C_7H_{11} , 95) auf. Über die 1H -NMR-Spektren von Norbornyl-Verbindungen existieren bereits zahlreiche Untersuchungen¹¹⁾. Das 100-MHz-Kernresonanzspektrum erlaubt eine eindeutige Strukturaufklärung des 1:1-Gemisches. Charakteristisch ist hier vor allem das Signal des neben dem Sulfid-Schwefel befindlichen tertiären Protons bei etwa $\tau = 7.43$ ppm, welches sich als eine Überlagerung von zwei Oktetts auflösen läßt, wobei die Kopplungskonstanten

$$J_1 = 1.7 - 1.8 \text{ Hz (2-endo-7-syn-Kopplung)}$$

$$J_2 = 4.7 \text{ Hz (2-endo-3-exo-Kopplung)}$$

$$J_3 = 8.0 \text{ Hz (2-endo-3-endo-Kopplung)}$$

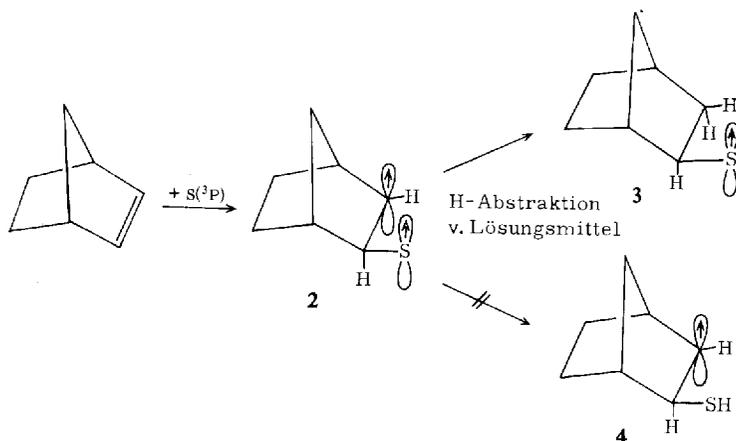
die *endo*-Stellung des Protons beweisen. Die Signale der Methylenprotonen treten bei $\tau = 8.84$ und 8.44 ppm (unregelmäßige Multipletts) auf, während die beiden Brückenkopfprotonen ein einziges, leicht verbreitertes Signal bei $\tau = 7.82$ ppm liefern. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden Oktetts beträgt in Tetrachlorkohlenstoff 0.03 ppm; größer ist er in Hexadeuterobenzol, in welchem auch das Signal der tertiären Brückenkopfprotonen in zwei intensitätsgleiche Signale aufspaltet. Das NMR-Spektrum zeigt also sehr deutlich, daß die beiden Diastereomeren mit *exo*-ständigem Schwefel im Verhältnis 1:1 vorhanden sind¹²⁾.

Da bei der COS-Photolyse in niederen Alkoholen nur $S^{(3P)}$ -Atome für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen^{2,4,6)}, sollte auch die Dinorbornylsulfid-Bildung auf einer Reaktion von Norbornen mit $S^{(3P)}$ -Atomen beruhen. Dann kann durch Addition von $S^{(3P)}$ -Atomen an Norbornen zunächst das Biradikal **2** entstehen, welches offensichtlich lange genug lebt, um mit dem Lösungsmittel Äthanol (oder

¹¹⁾ T. V. Van Auken und E. A. Rick, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2709; C. K. Alden, D. I. Davies und P. J. Rowley, J. chem. Soc. [London] **C 1968**, 705; D. I. Davies, L. T. Parfitt, C. K. Alden und J. A. Claisse, ebenda **C 1969**, 1585.

¹²⁾ K. Mislow und M. Raban, Topics Stereochem. **1**, 1 (1967).

auch Cyclohexan; vgl. I. c.⁹⁾) unter Wasserstoffabstraktion und Ausbildung des Norbornansulfenyl-Radikals **3** zu reagieren (Wasserstoffabstraktion unter Bildung eines Alkyl-Radikals **4** ist energetisch viel ungünstiger und sollte bei Raumtemperatur nicht stattfinden). Da nun Norbornen gegenüber Alkansulfenyl-Radikalen sehr reaktiv ist⁹⁾, wird **3** sich rasch an überschüssiges Norbornen addieren, wobei unter abermaliger Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel die beiden Diastereomeren **1a** und **1b** im Verhältnis 1:1 entstehen.



In einer Untersuchung zur stereospezifischen Addition von $S(^3P)$ -Atomen an Olefine¹³⁾ zeigten wir, daß hierbei aus Gründen der Spin-Erhaltung der Triplett-Zustand einer elektronisch angeregten Konfiguration des Episulfids entstehen muß. Im Falle des Äthylensulfids selbst ist die niedrigste elektronisch angeregte Konfiguration vom $n \rightarrow \sigma^*$ -Typ, da das energetisch höchstliegende besetzte Molekülorbital von Äthylensulfid ein am Schwefel lokalisiertes n -Orbital ist. Im Falle des Norbornenepisulfids könnte es nun wegen der hohen Ringspannung zu einer Umkehrung in der Reihenfolge der energetischen Lage der beiden höchsten besetzten Molekülorbitale im Vergleich zum Äthylensulfid kommen. D. h., im Norbornenepisulfid könnte das höchste besetzte Molekülorbital ein σ -Orbital sein, so daß dann die niedrigste elektronisch angeregte Konfiguration vom $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Typ wäre. Der Triplett-Zustand einer $\sigma\text{-}\sigma^*$ -angeregten Konfiguration des Norbornenepisulfids aber ist identisch mit dem Biradikal **2**.

Durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel Äthanol sollten Hydroxyäthyl-Radikale erzeugt werden, wobei die Wasserstoffabstraktion dann hauptsächlich vom α -C-Atom stattfindet¹⁴⁾.

Tatsächlich gelang es, durch präparative Dünnschichtchromatographie neben den Dinorbornylsulfid-Diastereomeren ein Gemisch polarer Verbindungen zu erhalten, dessen wasserlöslicher Anteil nach IR- und Massenspektren größtenteils aus Acetoin, dem Oxydationsprodukt des Butylenglykols, bestand. Butylenglykol selbst, also das Rekombinationsprodukt von Hydroxyäthyl-Radikalen¹⁵⁾, konnte nicht gefunden werden¹⁶⁾. Die IR-, NMR- und

¹³⁾ E. Leppin und K. Gollnick, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3819.

¹⁴⁾ R. S. Davidson, Quart. Rev. [London] **21**, 249 (1967).

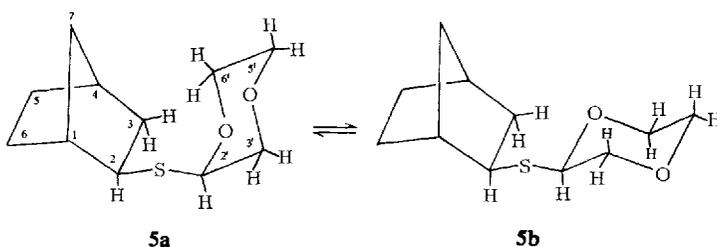
¹⁵⁾ G. Leuschner und K. Pfordte, Liebigs Ann. Chem. **619**, 1 (1958).

¹⁶⁾ Das Acetoin ist vermutlich durch Sekundärwasserstoffabstraktion aus ursprünglich gebildetem Butylenglykol entstanden, worauf auch die Acetoin-Bildung bei der Hg-sensibilisierten Photolyse von 2.3-Butylenglykol hinweist¹⁷⁾.

Massenspektren des wasserunlöslichen Anteils weisen auf Norbornyl-Gruppen, Hydroxyl-Gruppen und zu diesen α -ständige Wasserstoffatome hin. Offenbar liegen hier Additionsverbindungen der Hydroxyäthyl-Radikale oder ihrer Folgeprodukte an Norbornen vor; ähnliche Additionen mit anderen Olefinen sind bereits beschrieben worden¹⁸⁾.

Direkte Photolyse von COS in 1,4-Dioxan in Gegenwart von Norbornen

Während die Belichtung von COS in 1,4-Dioxan ausschließlich CO und elementaren Schwefel liefert, wird in Gegenwart von Norbornen die Bildung von **1a** und **1b** im Verhältnis 1 : 1 beobachtet. Daneben entsteht in geringerer Ausbeute auch Norbornyldioxanylsulfid **5**, dessen Struktur mit Hilfe der NMR-, Massen- und IR-Spektren aufgeklärt wurde.



Nach dem IR-Spektrum handelt es sich bei **5** um eine gesättigte Verbindung, die sowohl die charakteristischen Schwingungen des Norbornan- als auch des Dioxanringensystems zeigt^{9, 19)}. Im NMR-Spektrum treten bei $\tau = 8.3 - 8.9$ ppm die Methylenprotonen des Norbornylteils, bei $\tau = 5.7 - 6.7$ ppm die Methylenprotonen des Dioxanylteils auf. Die Brückenkopf-Wasserstoffatome 1 und 4 im Norbornylteil liefern ein verbreitertes Singulett bei 7.72, das 2-(vermutlich)*endo*-H-Atom ein Multipllett um $\tau = 7.2$ ppm. Das bei $\tau = 5.27$ ppm auftretende Oktett ist für das α -Proton am Dioxanring (Stellung 2') charakteristisch. Mit Hilfe der Kopplungskonstanten des 2'-H-Signals (vgl. exp. Teil) kann man abschätzen^{20, 21)}, daß **5** bei Raumtemperatur zu etwa 40% in der Konformation **5a** vorliegt. In **5a** trägt der Dioxanring den Norbornylmercapto-Substituenten axial, jedoch ist eine solche Beteiligung oder sogar Bevorzugung von Konformeren mit axialem Hetero-Substituenten für Dioxane oder Dihydrodioxine nichts Ungewöhnliches^{21, 22)}.

Als Nebenprodukt der Reaktion entstand ein wasserlösliches Gemisch polarer Verbindungen, das nach dem IR-Spektrum Dioxanyldioxan²³⁾ sowie carbonyl- und hydroxylhaltige Verbindungen enthielt (vgl. l. c.²⁴⁾).

17) A. Kato und R. J. Cvetanović, *Canad. J. Chem.* **45**, 1845 (1967); **46**, 235 (1968).

18) A. Schönberg, G. O. Schenck und O.-A. Neumüller, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer, Berlin 1968.

19) H. A. Szymanski, *Interpreted Infrared Spectra*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1967.

20) H. Booth, *Tetrahedron* [London] **20**, 2211 (1964).

21) G. Pfundt und S. Farid, *Tetrahedron* [London] **22**, 2237 (1966).

22) C. Romers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga, *Topics Stereochem.* **4**, 39 (1969).

23) K. Pfordte, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 30 (1959).

24) D. Elad, *Fortschr. chem. Forsch.* **7**, 528 (1967).

Die Bildung von **5** läßt sich auf die Rekombination von **3** mit dem durch H-Abstraktion entstandenen Dioxanyl-Radikal zurückführen. Sie stützt unserer Meinung nach den für die Entstehung von Dinorborylsulfid (**1**) postulierten Reaktionsmechanismus.

Wir danken Herrn Dr. J. Leitich für seine Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

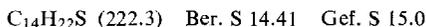
Die verwendeten Belichtungsapparaturen und die allgemeinen experimentellen Bedingungen sind bereits beschrieben worden⁹⁾.

Methanol, Äthanol, Acetonitril und 1,4-Dioxan wurden nach Literaturvorschriften gereinigt²⁵⁾, ebenfalls Cyclohexan, Octen-(1) und Norbornen²⁶⁾.

Photolyse von COS in Methanol und Acetonitril in Gegenwart von Octen-(1) bzw. Cyclohexan

Gesättigte Lösungen von COS wurden unter den in der Tab. (S. 2895) angeführten Bedingungen bestrahlt. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der *Episulfide* erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten von konventionell hergestellten Episulfiden²⁷⁾ bzw. nach der Methode des inneren Standards.

Di-[norbornyl-(2)]-sulfid (1): 4,7 g frisch dest. *Norbornen* wurden in 150 ccm Äthanol (Durchlässigkeit bei 2537 Å 70% pro cm) gelöst, bis zur Sättigung COS eingeleitet und 2 Stdn. in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor bei 2537 Å belichtet. Nach Filtrieren von ausgefallenem Schwefel und schonendem Abdestillieren der Ausgangsmaterialien (40° Badtemp., red. Wasserstrahlvak.) hinterblieben 1,25 g eines bräunlichen Öls. Analytische Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G, Cyclohexan + 1% Äthanol, Sichtbarmachen der Flecken mit Jod) des Rohproduktes zeigte drei Flecken (R_F -Werte 0,7, 0,1, 0,0). Mit Hilfe von präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF 254, Merck, Cyclohexan + 1% Äthanol) wurde **1** abgetrennt (Ausb. 0,75 g). Es zeigte im Gaschromatogramm (25 m Polyäthylenglykoladipat-Kapillarsäule, 150°) zwei etwa gleichgroße, nicht völlig getrennte Peaks; eine Auftrennung auf gepackten Säulen gelang nicht. Nach mehrmonatigem Stehenlassen schieden sich aus dem Diastereomergemisch Kristalle vom Schmp. 66° ab, die die beiden Diastereomeren ebenfalls im Verhältnis 1 : 1 enthielten.



Mol.-Gew. ber. 222.1442, gef. 222.1394 (hochaufl. Massenspektrum), enthält ein S-Atom (M + 2-Peak des Massenspektrums).

IR (CCl₄): 2935 (vs), 2860 (vs), 1473 (w), 1452 (s), 1442 (m), 1310 (s), 1298 (s), 1287 (w), 1261 (m), 1250 (m), 1233 (m), 1192 (w), 1135 (m), 1112 (w), 1040 (w), 1029 (w), 951 (m), 942 (m), 920 (w), 892 (vw), 872 (w), 832/cm (w).

Massenspektrum: 222 = M⁺, 127 = M⁺ - 95, 95 = C₇H₁₁ = Norbornyl.

NMR (100 MHz, TMS innerer Standard, CCl₄): τ = 8.84 und 8.44 ppm, 2 unregelmäßige m, 8H in 3-, 5-, 6- und 7-Stellung; s 7.82, leicht verbreitert, 2H in 1- und 4-Stellung; 7.45 und 7.42, 2 überlappende Oktetts, 1H in 2-*endo*-Stellung ($J_1 = 1.7-1.8$ Hz, 2-*endo*-7-*syn*; $J_2 = 4.7$ Hz, 2-*endo*-3-*exo*; $J_3 = 8.0$ Hz, 2-*endo*-3-*endo*). Eine Kopplung zwischen dem

²⁵⁾ M. Pestemer, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951); **67**, 740 (1955).

²⁶⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford 1966.

²⁷⁾ *Organic Syntheses*, Coll. Vol. IV, S. 232; D. D. Reynolds und D. L. Fields, *Ethylene Sulfides*, S. 576, in A. Weissberger, *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings*, Part 1, Interscience, New York 1964; M. Sander, *Chem. Rev.* **66**, 297 (1966).

2-endo- und 1-Proton findet nicht statt, da der Winkel zwischen beiden nahezu 90° beträgt. In Hexadeuterobenzol findet Verdopplung aller Signale (Intensitätsverhältnis 1:1) statt: $\tau = 9.00$ und 8.90 sowie 8.66 und 8.57 ppm; 7.94 und 7.76 ; 7.41 und 7.36 , Kopplungskonstanten wie in CCl_4 .

Die bei der präparativ dünnschichtchromatographischen Trennung nur geringfügig wandernde Zone wurde durch Digerieren mit heißem Wasser in zwei Fraktionen getrennt.

Wasserlösliche Fraktion: Das IR-Spektrum stimmt praktisch mit dem von *Acetoin*²⁸⁾ überein.

Massenspektrum: $88 = \text{M}^+$, $73 = \text{M}^+ - \text{CH}_3$, $45 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ und $43 = \text{CH}_3\text{CO}$.

Wasserunlösliche Fraktion:

IR (Film): 3400 (m), 2940 (vs), 2860 (vs), 1470 (w), 1450 (s), 1310 (s), 1298 (s), 1263 (m), 1250 (m), 1233 (m), 1132 (m), 1050 (s, breit), 950 (m), $940/\text{cm}$ (m).

Massenspektrum: $139 = \text{M}^+ - 1$ (?), $123 =$ (?), $111 = 139 - \text{C}_2\text{H}_4$, $95 =$ Norbornyl.

NMR (60 MHz, TMS innerer Standard, CCl_4): $\tau = 8.77$ und 8.52 ppm, unregelmäßige, stark verbreiterte Multipletts, $-\text{CH}_2-$; 7.77 , etwas verbreitertes s, Norbornyl-Brückenkopf-H; 7.35 , unregelmäßiges, verbreitertes m, nicht zugeordnet; 6.40 , m, α -H zu einer OH-Gruppe.

Photolyse von COS in 1,4-Dioxan

100 ccm *Dioxan* (Durchlässigkeit bei 2537 \AA 60% pro cm) wurden, mit COS gesättigt, 2 Stdn. im Srinivasan-Griffin-Reaktor belichtet. Hierbei fiel elementarer Schwefel aus (Misch-Schmp., Analyse), und es entwickelte sich CO. Nach Abdestillieren des Dioxans im red. Vak. (Bad 30°) hinterblieben 0.5 g eines Öls, das nach Verreiben mit Aceton weiteren Schwefel ausschied; eine gaschromatographische Prüfung ergab keinerlei Hinweis auf das etwaige Vorhandensein von Mercaptodioxan. Das wasserlösliche Produkt zeigte ein IR-Spektrum, welches mit dem des bei Belichtung ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) von Dioxan in Abwesenheit von COS erhaltenen Produktes übereinstimmte (s. unten).

[Norbornyl-(2)]-[1,4-dioxanyl]-sulfid (5): 4.7 g frisch dest. Norbornen wurden in 150 ccm 1,4-Dioxan (Durchlässigkeit bei 2537 \AA 60% pro cm) gelöst und COS bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2stdg. Belichtung und Abdestillieren der Ausgangsmaterialien im red. Vak. verblieben 2.5 g eines braunen Öls. Analytische Dünnschichtchromatographie (wie bei Darstellung von 1) zeigte drei Flecken (R_F -Werte 0.7, 0.2, 0.0). Durch präparative Dünnschichtchromatographie (wie bei Darstellung von 1) erfolgte Trennung in 3 Fraktionen:

Frakt. 1: Ausb. 0.5 g = 1a und 1b im 1:1-Verhältnis (übereinstimmendes IR-Spektrum und gaschromatographisches Verhalten).

Frakt. 2: Ausb. 0.4 g. Die gaschromatographisch (Bedingungen wie bei der Darstellung von 1) einheitliche Substanz erweist sich auf Grund der Spektren als 5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (214.1) Ber. S 14.96 Gef. S 15.3 Mol.-Gew. Ber. 214.1028, gef. 214.0980 (hochaufkl. Massenspektrum), enthält ein S-Atom ($\text{M} + 2$ -Peak des Massenspektrums).

IR (Film): 2935 (vs), 2860 (vs), 1725 (w), 1473 (w), 1450 (s, etwas breit), 1345 (w), 1310 (s), 1298 (s), 1270 (s), 1267 (s), 1233 (m), 1193 (w), 1116 (vs), 1083 (vs), 1076 (vs), 1040 (w), 1018 (w), 975 (w), 951 (m), 942 (w), 904 (vs), 885 (s), 873 (vs), 865 (vs), 835 (w), 826 (m), 810 (w), 770 (w), 757 (w), 625 (m), $585/\text{cm}$ (w); die charakteristischen Schwingungen des 1,4-Dioxan-Ringsystems sind¹⁹⁾: 1116 , 1083 (ν_{as}), 1076 sowie 885 , 865 , $873/\text{cm}$ (ν_{s}).

Massenspektrum: $214 = \text{M}^+$, $127 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{S}^+$, $95 = \text{C}_7\text{H}_{11}^+ -$ Norbornyl, $87 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+ =$ Dioxanyl.

²⁸⁾ Sadtler-Kartei-Spektrum Nr. 7362, 3-Hydroxy-butanon-(2).

NMR (60 MHz, TMS innerer Standard, CCl_4): $\tau = 8.9\text{--}8.3$ ppm, breites Signal, 8 H in 3-, 5-, 6- und 7-Stellung; 7.72, etwas verbreitertes s, 2 H in 1- und 4-Stellung; 7.2, m, wahrscheinlich zwei hintereinandergeschobene Multipletts, 1 H in 2-(wahrscheinlich)*endo*-Stellung; 6.7–5.7, 2 m im Verhältnis 2:1, 6 H in 3'-, 5'- und 6'-Stellung; 5.27, Oktett, 1 H in 2'-Stellung ($J_1 = 6.0$, $J_2 = 3.0$, $J_3 = 1.4$ Hz); J_3 entspricht einer Fernkopplung zwischen den Protonen in 2- und 2'-Stellung, da das Signal des 2-Protons dieselbe Kopplungskonstante zeigt (vgl. l. c.²⁹⁾).

Frakt. 3: R_F 0.0, wasserlöslich. Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer Substanz überein, die durch Belichtung von Dioxan bei 2537 Å erhalten wurde.

IR (CCl_4): 3350 (s, breit), 2950 (s), 2860 (s), 1730 (s), 1451 (s), 1298 (s), 1260 (s), 1215 (m), 1120 (vs), 1080 (s, breit), 1040 (s, breit), 980 (m), 910 (s), 873/cm (s).

²⁹⁾ S. Sternhell, Rev. Pure and Appl. Chem. **14**, 15 (1964).

[87/70]