

Desaminierungsreaktionen, 50¹⁾

2-Thia-5- und -6-norbornylkationen und ihre *S,S*-Dioxide

Wolfgang Kirmse* und Uwe Mrotzek

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 4. Dezember 1987

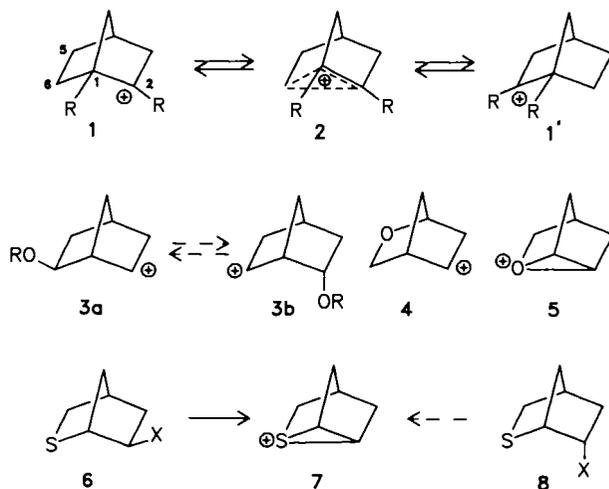
Das Verhalten von 2-Thia-6-norbornandiazonium-Ionen ($6-N_2^+$) entspricht dem des analogen *p*-Nitrobenzoats (6-OPNB). Belichtung des Tosylhydrazons **23** in Natronlauge ergibt den *exo*-Alkohol **20** ohne das *endo*-Isomere **26**. Das in $D_2O/DONa$ eingebaute Deuterium verteilt sich gleichmäßig auf die Positionen 1 und 6 von **20**, ein Hinweis auf das tricyclische Sulfonium-Ion **7** als Zwischenstufe. Die analoge Photolyse des Tosylhydrazons **10** zur Erzeugung von 2-Thia-5-norbornylkationen (**30**) verläuft mit ähnlicher *exo*-Selektivität, führt jedoch zu einer ungleichen (66:34) Deuterium-Verteilung im Alkohol **14**. Beteiligung des Schwefels unter (teilweiser) Bildung des Sulfonium-Ions **29** kann diese Ergebnisse erklären. Im Gegensatz dazu liefert das **30** entsprechende *S,S*-Dioxid **34** ein niedriges Verhältnis von *exo*- und *endo*-Alkoholen (15:35 = 1.6). Außerdem ist das Alken **18**, nicht das tricyclische Sulfon **33**, vorherrschendes Eliminierungsprodukt von **34**. Die Verteilung einer D-Markierung zeigt *endo*-Substitution sogar nach der Wagner-Meerwein-Umlagerung – ein starkes Argument für offene Ionen. Das *S,S*-Dioxid des 2-Thia-6-norbornylkations (**43**) ist nicht aus dem Tosylhydrazon **25** zugänglich, infolge einer unerwarteten Fragmentierung der Diazo-Zwischenstufe **36** ($\rightarrow 38 \rightarrow 39$). Solvolysen der Triflate **42** und **44** erfordern drastische Bedingungen. Infolge einer k_S -Komponente ist die Solvolyse des *endo*-Triflats **42** von weniger D-Verteilung begleitet als die des *exo*-Triflats **44**. Die Wagner-Meerwein-analoge Wanderung der SO_2 -Gruppe nimmt in schwach nucleophilen Lösungsmitteln zu, ist aber selbst in Trifluoressigsäure unvollständig.

Deamination Reactions, 50¹⁾. – 2-Thia-5- and -6-norbornyl Cations and their *S,S*-Dioxides

The reactivity of 2-thia-6-norbornandiazonium ions ($6-N_2^+$) corresponds to that of the analogous *p*-nitrobenzoate (6-OPNB). Photolysis of the tosylhydrazone **23** in aqueous sodium hydroxide solution yields the *exo* alcohol **20** with no *endo* isomer **26**. The deuterium incorporated from $D_2O/DONa$ is distributed equally between positions 1 and 6 of **20**, suggesting the tricyclc sulfonium ion **7** as an intermediate. Analogous irradiation of the tosylhydrazone **10** to generate 2-thia-5-norbornyl cations (**30**) proceeds with similar *exo* selectivity but leads to an unequal (66:34) distribution of deuterium in the alcohol **14**. Participation of sulfur to give (in part) the sulfonium ion **29** may explain these data. In contrast, the analogous *S,S*-dioxide **34** produces a low ratio of *exo* and *endo* alcohols (15:35 = 1.6). Moreover, the alkene **18**, rather than the tricyclc sulfone **33**, is the predominant elimination product of **34**. The redistribution of a deuterium label reveals *endo* substitution even after Wagner-Meerwein rearrangement, a strong argument in favor of open ions. The *S,S*-dioxide of the 2-thia-6-norbornyl cation (**43**) is not accessible from the tosylhydrazone **25**, due to an unprecedented fragmentation of the intermediate diazo compound **36** ($\rightarrow 38 \rightarrow 39$). Rather vigorous conditions are required for solvolyses of the triflates **42** and **44**. Owing to a k_S component, less scrambling of a deuterium label is associated with solvolyses of the *endo*-triflate **42**, as compared to the *exo*-triflate **44**. Wagner-Meerwein like migration of the SO_2 group increases with decreasing nucleophilicity of the solvent, but remains incomplete even in trifluoroacetic acid.

Das intensiv bearbeitete 2-Norbornylkation²⁾ ist ein ideales Modell zur Untersuchung von Struktur- und Substituenteneinflüssen auf Geschwindigkeit und Verlauf der Wagner-Meerwein-Umlagerung. Je nach Art der Substituenten R an C-1 und C-2 kann die verbrückte, σ -delokalisierte Struktur **2** als energieärmste Form (R = H) oder als Übergangszustand der gegenseitigen Umlagerung offener Ionen ($1 \rightleftharpoons 1'$) fungieren (R = CH_3 , Aryl, OR ...)²⁾. Über den Einfluß von Substituenten am wandernden Kohlenstoff (C-6) ist noch wenig bekannt³⁾. Wir konnten zeigen, daß stark elektronegative Gruppen (F, CF_3) die Wagner-Meerwein-Umlagerung völlig unterbinden⁴⁾. Anscheinend gilt dies auch für 6-Alkoxy-Substituenten, doch werden hier Aussagen zur Umlagerung **3a** \rightleftharpoons **3b** durch konkurrierende Reaktionen (z. B. Fragmentierung) erschwert⁵⁾. Ersatz von C-5 durch O (**4**) hatte nur geringen Einfluß auf die Wagner-Meerwein-Umlagerung¹⁾; Sauerstoff in 6-Position führt erwartungsgemäß zur Bildung eines symmetrischen Oxonium-Ions **5**^{1,6,7)}.

In dieser Mitteilung berichten wir über Thia-Analoga von **4** und **5**. Schwefel ist weniger elektronegativer als Sauerstoff (nach Pauling: O 3.5, S 2.4) und ein besseres internes



Nucleophil⁸⁾. Durch Oxidation zum Sulfon kann der Schwefel in eine kräftige Akzeptor-Gruppe umgewandelt werden (σ_I : SCH_3 0.23, SO_2CH_3 0.59⁹⁾). Untersucht war in dieser Reihe lediglich die Solvolyse von 2-Thianorbonyl-Derivaten, die in 6-Stellung eine Abgangsgruppe tragen (**6**, X = OPNB; **8**, X = OTs)¹⁰⁾. Die Anwesenheit des Schwefels führt zu einer starken Beschleunigung ($3 \cdot 10^{10}$) gegenüber 2-Norbonyl und zu einem extrem hohen *exo*-/*endo*-Geschwindigkeitsverhältnis (**6**:**8** = $4 \cdot 10^{14}$). Das cyclische Sulfonium-Ion **7** wurde als Perchlorat isoliert. Wir haben **7** durch Desaminierung erzeugt und befaßten uns mit den noch unbekanntem 2-Thia-5-norbonyl-Derivaten sowie den entsprechenden Sulfonen.

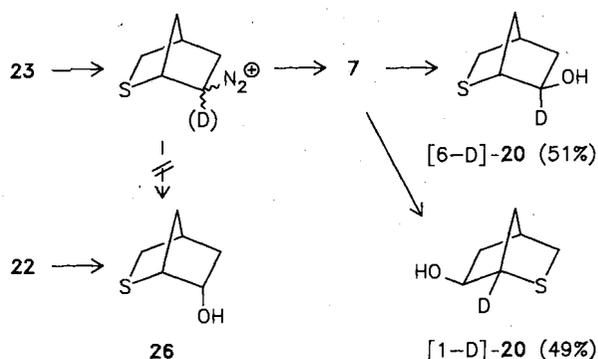
Darstellung der Edukte

2-Thia-5-norbonyl (**17**) wurde kürzlich durch Addition von photochemisch erzeugtem Thioformaldehyd an Cyclopentadien erhalten¹¹⁾. Wir nutzten die bewährte Addition von Thiophosgen zu **16**, gefolgt von Lithiumalanat-Reduktion¹²⁾. Hydroborierung von **17** ergab ein Gemisch der Alkohole **14** und **20** (42:58), dessen präparative Trennung auf Schwierigkeiten stieß. Die Addition von Chlorwasserstoff an **17** führt regioselectiv zu **19**, durch dessen Hydrolyse man **20** erhält¹⁰⁾. Überraschend entstand bei der Hydroborierung von **16** der isomere Alkohol **14** in hoher Reinheit (**14**:**20** = 98:2), wenn auch in schlechter Ausbeute (14%). Da **17** unselectiv hydroboriert wird, muß diese Reaktion über **13** ver-

laufen. Zur Oxidation der Hydroxylgruppe von **14** und **20** bewährte sich *tert*-Butylchromat¹⁰⁾; mit Natriumperborat¹³⁾ erhielten wir die Hydroxysulfone **15** bzw. **21**, die ihrerseits zu den Ketonen **11** bzw. **24** oxidiert wurden. Als Edukte für Desaminierungsreaktionen wurden aus den Ketonen die entsprechenden Tosylhydrazone (**10**, **12**, **23** und **25**) dargestellt.

2-Thia-5- und -6-norbonylkationen

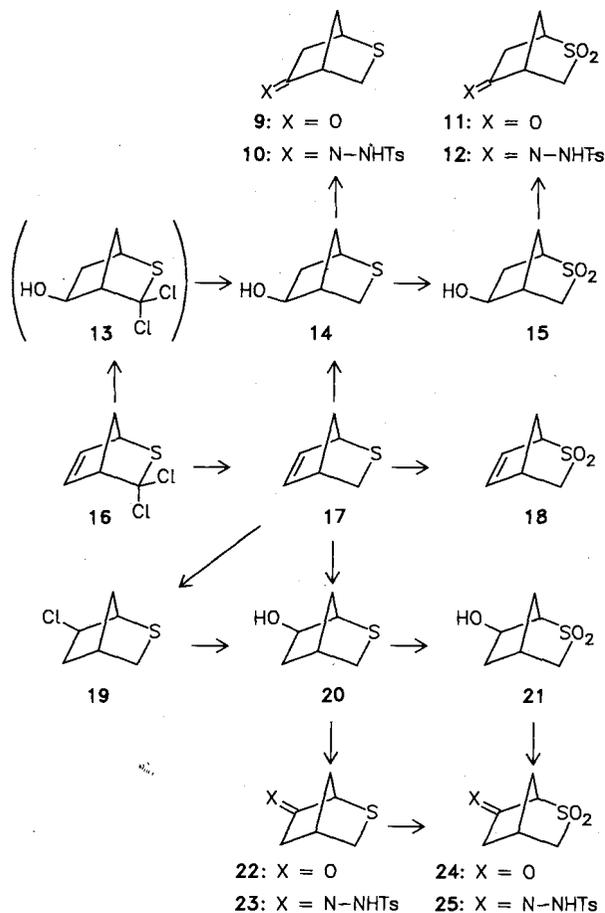
Belichtung von **23** in 0.5 N NaOH ergab zu >99% den *exo*-Alkohol **20**. Das Alken **17** und der *endo*-Alkohol **26** (zum Vergleich durch Reduktion des Ketons **22** dargestellt) waren höchstens in Spuren (<0.1%) nachweisbar. Wurde die Belichtung in $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ausgeführt, so fanden wir in **20** eine Verteilung des eingebauten Deuteriums im Verhältnis 49:51 auf C-1 und C-6 (²H-NMR). Auch durch Diazonium-Zerfall entsteht demnach eine symmetrische Zwischenstufe von der Art des Sulfonium-Ions **7**.



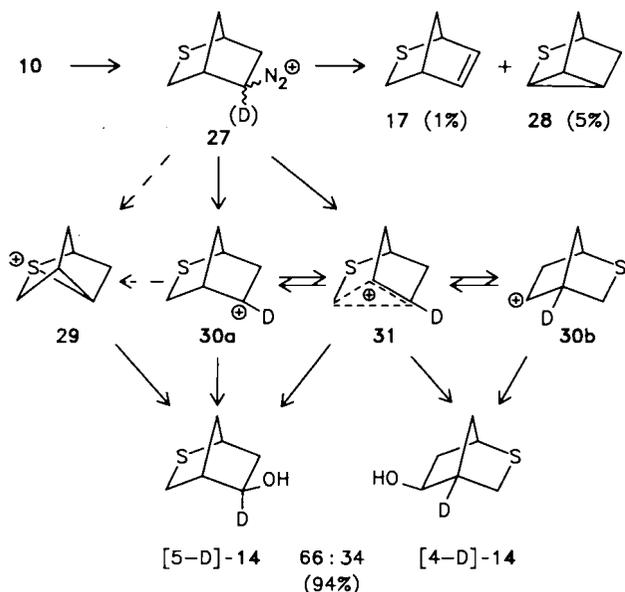
Unter gleichen Bedingungen liefert 2-Norbonyl-tosylhydrazone 94% *exo*- und 6% *endo*-2-Norbonyl. Der *endo*-Alkohol entstammt dem *endo*-Diazonium-Ion, das unter Beteiligung der C-1-C-7-Bindung ein *endo*-selectives, 7-verbrücktes Norbonylkation liefert¹⁴⁾. Dieser Reaktionsweg wird durch benachbarten Schwefel oder Sauerstoff¹⁾ vollständig unterdrückt.

Bei der Belichtung des Tosylhydrazons **10** in 0.5 N NaOH traten neben dem *exo*-Alkohol **14** (94%) die Eliminierungsprodukte **17** (1%) und **28** (5%) auf. Als Hauptprodukt entstand **28** durch trockene Pyrolyse des Natrium-Salzes von **10** (intramolekulare C-H-Einschiebung des Carbens). Wurde die Belichtung von **10** in $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ ausgeführt, so verteilte sich das eingeführte Deuterium auf die Positionen 4 und 5 von **14** im Verhältnis 34:66 (²H-NMR). Die Abweichung von einer Gleichverteilung ist deutlich und steht im Gegensatz zum Sauerstoff-Analogen, das nur einen geringen Effekt zeigte (46:54)¹⁾.

Man kann diesen Befund als Ausdruck einer relativ langsamen Wagner-Meerwein-Umlagerung (**30a** \rightleftharpoons **30b**) werten, die ein bevorzugtes Abfangen von **30a** ermöglicht. Dies impliziert eine relativ hohe Energie der verbrückten Struktur **31**, die ca. 1.2 kcal/mol über **30** liegen müßte (die Reaktion **30** \rightarrow **14** wird als diffusionskontrolliert angenommen, ΔG^\ddagger ca. 1.7 kcal/mol). Der induktive Effekt des Schwefels sollte nicht größer, sondern eher kleiner sein als der des Sauerstoffs (σ_I : SCH_3 0.23, OCH_3 0.27⁹⁾); er bietet deshalb keine plausible Erklärung. Allenfalls könnte eine Verzerrung des Mo-



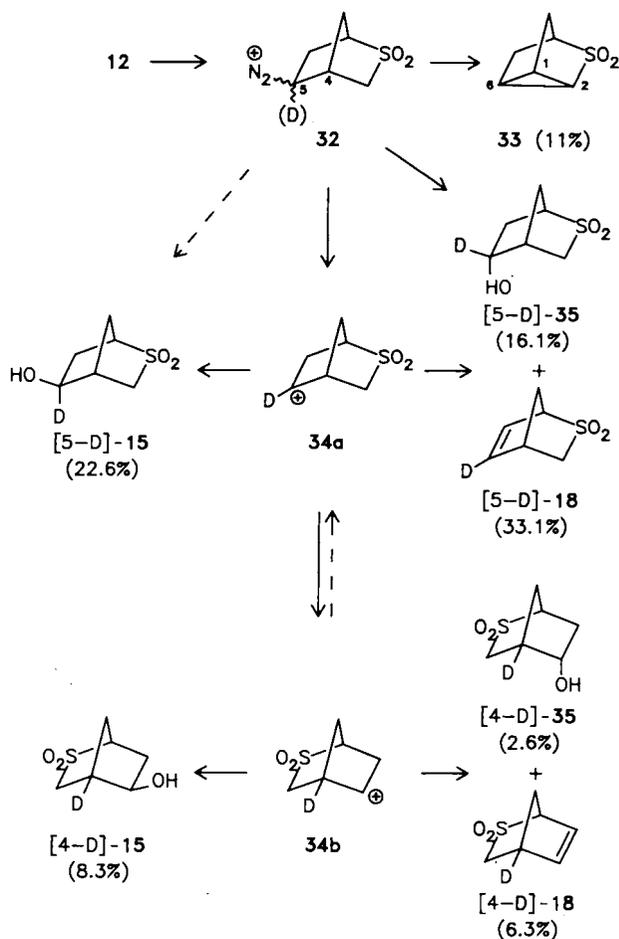
lekülgerüsts durch die langen C–S-Bindungen (1.81 Å, C–C 1.54 Å, C–O 1.43 Å) zur Destabilisierung von **31** führen. Die langen C–S-Bindungen erleichtern aber auch eine 2,5-Beteiligung im Sinne des Sulfonium-Ions **29**, das überschüssiges [5-D]-**14** ergibt. Schwefel ist das einzige Heteroatom, für das in verschiedenen cyclischen^{8,15,16} und acyclischen Systemen¹⁷ Hinweise auf Vierring-Zwischenstufen (Thietanium-Ionen) erhalten wurden.



S,S-Dioxid des 2-Thia-5-norbornylkations (**34**)

Zum unmittelbaren Vergleich mit **30** schließen wir hier die Besprechung seines S,S-Dioxids an. Die Belichtung des Tosylhydrazons **12** in 0.5 N NaOH ergab eine für Norbornyl-Systeme ungewöhnliche Produktverteilung. Neben 31% *exo*-Alkohol **15** fanden wir 19% *endo*-Alkohol **35**, der zum Vergleich durch Lithiumalanat-Reduktion des Ketons **11** dargestellt wurde. Durch Eliminierung entstanden 39% 2-Thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dioxid (**18**) und 11% 3-Thiatriacyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3,3-dioxid (**33**), unabhängig dargestellt durch Perborat-Oxidation von **28**. Die Abweichungen von der Norm sind deutlich: hohe *exo:endo*-Produktverhältnisse sind für die Substitution an Norbornandiazonium-Ionen und Norbornylkationen typisch^{2,14}; Eliminierung führt überwiegend zu Tricyclen (vgl. auch **27** bzw. **30**). Weitere Aufschlüsse ergab das D-Markierungsexperiment. Aus der Belichtung von **12** in D₂O/NaOD isolierter *exo*-Alkohol **15** enthielt 5-D und 4-D im Verhältnis 73:27; im *endo*-Alkohol **35** war die Verteilung 5-D:4-D = 86:14. Ein ähnliches Verhältnis (84:16) fanden wir im Alken **18**, das unter den Reaktionsbedingungen außerdem basenkatalysiert 0.1–0.15 D in der 3-Position einbaut. Vollständiger Austausch von 2-H in **33** zeigt dessen hohe kinetische Acidität¹⁸, doch verhindert die Äquivalenz von 1-H und 6-H Einblick in die Bildungsweise von **33**.

Die ungleiche D-Verteilung in **15** kann nicht durch Nachbargruppenbeteiligung des Schwefels erklärt werden, wie sie für **27** bzw. **30** vorgeschlagen wurde. Naheliegender ist eine verlangsamte Wagner-Meerwein-Umlagerung (**34a** ⇌ **34b**),

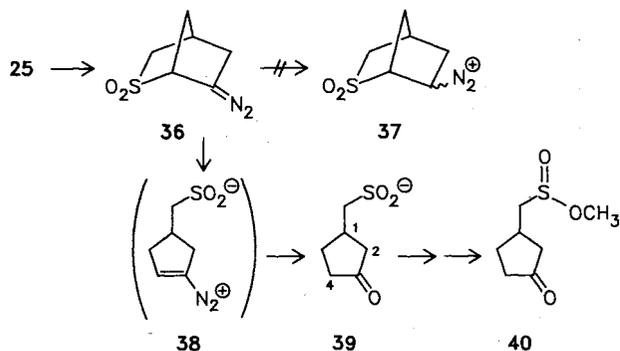


bedingt durch den induktiven Effekt der Sulfo-Gruppe. Alternativ wäre die Bildung von überschüssigem [5-D]-**15** durch invertierende Substitution (*k_S*) am *endo*-Diazonium-Ion **32** denkbar. Besonders bemerkenswert ist der Nachweis von [4-D]-**35**. Direkte Bildung von *endo*-Produkten (hier [5-D]-**35**) aus Norbornandiazonium-Ionen ist nicht ungewöhnlich^{2,14} und wird u. a. durch Beteiligung von C-7 verursacht. Beispiele einer *endo*-Substitution nach Wagner-Meerwein-Umlagerung sind äußerst selten und ein gutes Indiz für das Auftreten offener Carbokationen¹⁹. Während die Verhältnisse der [5-D]-Produkte aus **34a** durch konkurrierende Reaktionen der Diazonium-Ionen **32** verfälscht sein können, gilt dies nicht für die [4-D]-Produkte aus **34b**. Das *exo:endo*-Verhältnis von ca. 3 ist auch für ein offenes Kation erstaunlich klein (als Modell für die „angeborene“ *exo*-Präferenz kann man die Hydrid-Reduktion des Ketons **11** mit *exo:endo* = 98:2 betrachten). Ein dirigierender Effekt der SO₂-Gruppe ist deshalb wahrscheinlich, z. B. *endo*-Solvatation durch H-Brückenbindung zum *endo*-Sauerstoff. Schließlich zeigt die D-Verteilung im Alken **18**, daß dieses Eliminierungsprodukt überwiegend aus **34** und nicht aus **32** hervorgeht (Eliminierung/Substitution für **34b**: 0.58, für **32** + **34a**: 0.86).

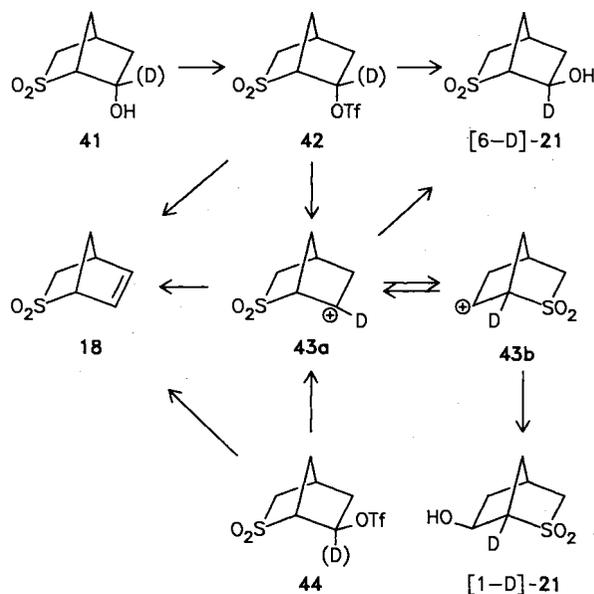
S,S-Dioxid des 2-Thia-6-norbornylkations (**43**)

Die Belichtung des Tosylhydrazons **25** in 0.5 N NaOH nahm einen unerwarteten Verlauf, für den uns kein Vorbild

bekannt ist. Aus der alkalischen Photolyse-Lösung konnten wir neutrale Produkte (z. B. Alken **18**, Alkohol **21**) nur in Spuren (<0.3%) extrahieren. Ansäuern, Ausschütteln mit Essigester und Veresterung mit Diazomethan ergab – neben *p*-Toluolsulfinsäure-methylester (71%) – als Hauptprodukt (79%) eine Verbindung, die wir auf Grund ihrer Spektren und ihrer Elementaranalysen als (3-Oxocyclopentyl)methansulfinsäure-methylester (**40**) ansehen. Für die Konstitution spricht u. a. das Vorliegen von zwei (nicht trennbaren) Diastereomeren im Verhältnis 1:1 (C-1 und S sind chiral) und der Austausch von 2-H und 4-H in D₂O/DONa. Die Photolyse von Tosylhydrazon-Anionen führt primär zu Diazoverbindungen²⁰. Anscheinend kommt es im vorliegenden Fall nicht zur üblichen Protonierung durch das Lösungsmittel (**36** → **37**), sondern zu einer Fragmentierung, die über **38** zu **39** führt. Unsere Versuche, diese Reaktion auf Tosylhydrazone monocyclischer β -Oxosulfone zu übertragen, waren wenig erfolgreich²¹. Möglicherweise ist die Ringspannung des Norbornan-Gerüsts ein wichtiger Faktor.



Da wir das Diazonium-Ion **37** nicht erzeugen konnten, wandten wir uns der „nächstbesten“ Abgangsgruppe Trifluormethylsulfonat (Triflat) zu. Reduktion des Ketons **24** mit Lithiumaluminiumhydrid(deuterid) führte zum *endo*-Alkohol **41**, der das *endo*-Triflat **42** ergab. In Wasser/Dioxan und in Ameisensäure/Natriumformiat konnten wir **42** bei 100°C in 24 h vollständig umsetzen (Tab. 1), nicht jedoch in Trifluoressigsäure. Diese Abstufung läßt die Beteiligung eines Nucleophils am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vermuten. Als Hauptprodukt entstand der *exo*-Alkohol **21** neben Alken **18** und wenig *endo*-Alkohol **41**. Die Bildungsweise von **41** ist unklar; S–O-Spaltung und/oder C-7-Beteiligung sind möglich. Mit Sicherheit ist **41** kein Produkt des Carbokations **43**, da es bei den Solvolysen des *exo*-Triflats **44** nicht entsteht. Blindversuche zeigten, daß das Alken **18** in Wasser/Dioxan und in Trifluoressigsäure weitgehend stabil war; in Ameisensäure erfolgte langsame Zersetzung, ohne daß Formiate gebildet wurden. Die Alkenanteile in Tab. 1 sind daher Mindestwerte. Nur für den *exo*-Alkohol **21** wurde im Markierungsversuch die Deuteriumverteilung bestimmt (Tab. 1). Die Ergebnisse sprechen für eine Konkurrenz von invertierender Substitution (k_s) und Ionisierung (k_i); im Vergleich zu Dioxan/Wasser nimmt in der stärker polaren und schwächer nucleophilen Ameisensäure der Beitrag des Carbokations **43** zu und führt einen erhöhten Anteil an [1-D]-**21**.



Tab. 1. Produkt- und Deuteriumverteilung bei Solvolysen der Triflate **42** und **44**

Edukt	Bedingungen	Produkte (%) ^{a)}			[6-D]: [1-D]- 21
		18	21	41	
42	Dioxan/Wasser (1:1), 2,6-Lutidin, 100°C, 24 h	16.1	79.6	4.3	95:5
42	HCO ₂ H/HCO ₂ Na, 100°C, 24 h	3.0 ^{b)}	93.5	3.5	87:13
44	Dioxan/Wasser, (1:1), 2,6-Lutidin, 65°C, 20 h	75.4	24.6	Spur	80:20
	100°C, 20 h	83.7	16.3	Spur	
44	HCO ₂ H/HCO ₂ Na, 65°C, 20 h	38.2 ^{b)}	61.8	—	72:28
	100°C, 20 h	35.0 ^{b)}	65.0	—	
44	CF ₃ CO ₂ H/CF ₃ CO ₂ Na, 65°C, 20 h	55.9	44.1	—	67:33

^{a)} Nach alkalischer Hydrolyse der Formiate bzw. Trifluoroacetate. –
^{b)} Minimalwert, da sich **18** in Ameisensäure langsam zersetzt.

Das *exo*-Triflat **44** war erwartungsgemäß reaktionsfreudiger als das *endo*-Isomere **42**; auch in Trifluoressigsäure solvolysierte **44** glatt. Eliminierung zu **18** war bei **44** stärker ausgeprägt; der *endo*-Alkohol **41** entstand nicht (kein k_s -Anteil). Aus der Solvolyse von [6-D]-**42** in Dioxan/Wasser gewonnenes **21** (mit 95% D in 6-Position) wurde trifliert und zu Markierungsversuchen eingesetzt; die Ergebnisse in Tab. 1 sind mit der Isotopenverteilung des Edukts korrigiert. Unter gleichen Bedingungen war der Anteil an [1-D]-**21** aus [6-D]-**44** deutlich höher als aus [6-D]-**42**. Man erkennt auch hier zunehmende Umlagerungstendenz mit abnehmender Nucleophilie des Lösungsmittels, doch wird selbst in Trifluoressigsäure keine Gleichverteilung des Deuteriums erreicht.

Zusammenfassende Diskussion

Weder 2-Thia-5-norbornylkationen (**30**) noch ihr *S,S*-Dioxid (**34**) sind rasch äquilibrierende oder gar symmetrisch verbrückte Zwischenstufen. Mit der Wagner-Meerwein-Umlagerung konkurrierender Lösungsmittelangriff führt zu ähnlicher D-Verteilung in den *exo*-Produkten **14** (66:34)

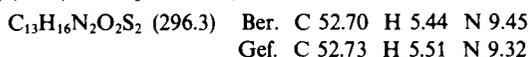
und **15** (73:27). Wir nehmen an, daß die Ursachen des scheinbar ähnlichen Verhaltens verschieden sind: Nachbargruppenbeteiligung des Schwefels bei **30**, induktive Destabilisierung der verbrückten Struktur bei **34**. Hierfür spricht der hohe Anteil an *endo*-Produkten aus **34**, selbst nach Wagner-Meerwein-Umlagerung, während für **30** keine *endo*-Substitution nachweisbar ist. Auch in ihren Eliminierungsreaktionen unterscheiden sich die beiden Systeme deutlich (vorwiegend Tricyclus **28** aus **30**, vorwiegend Alken **18** aus **34**).

Drastisch ändert sich das Verhalten des 2-Thia-6-norbornylkations (**7**) durch Oxidation des Schwefels zum *S,S*-Dioxid **43**. Dies gilt für Bildungsgeschwindigkeit und Umlagerungstendenz. Während **7** bereits aus dem *p*-Nitrobenzoat (**6**, X = OPNB) bei Raumtemperatur entsteht¹⁰, mußten wir zur Erzeugung von **43** das Triflat **44** bei erhöhter Temperatur einsetzen. Als symmetrisches cyclisches Sulfonyl-Ion führt **7** zu Gleichverteilung einer D-Markierung in den Reaktionsprodukten. Dies wird mit **43** selbst in der schwach nucleophilen Trifluoressigsäure nicht erreicht. Die Wanderungstendenz der SO₂-Gruppe nimmt eine Mittelstellung ein zwischen den Extremen CH₂ oder CR₂ (R = Alkyl) (rasche Umlagerung)² und CF₂ oder C(CF₃)₂ (keine Umlagerung)⁴. Trotz unterschiedlicher Ladungsverteilung zeigen **7** und **43** übereinstimmend hohe *exo*-Selektivität bei ihren Substitutionsreaktionen. Das Beispiel **43** bestätigt erneut, daß die *exo*-Selektivität von Norbornylkationen kein verlässliches Kriterium für eine verbrückte Struktur ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-6-*on-p*-tolylsulfonylhydrazon (**23**): 0.96 g (5.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid löste man in 2 ml heißem Methanol, gab 2 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure und 0.60 g (4.7 mmol) 2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-6-*on* (**22**)¹⁰ hinzu, rührte 10 min bei 50°C und ließ auf Raumtemp. abkühlen. Nach 2 h saugte man **23** ab und kristallisierte aus Ethanol um; Ausb. 0.92 g (66%), Schmp. 229°C (Zers.).

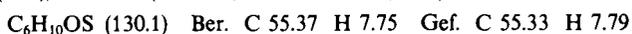


30 mg (0.10 mmol) **23** wurden in 5 ml 0.5 N NaOH 30 min bei 20°C belichtet (Pyrex-Ringgefäß, Quecksilber-Hochdruckbrenner 150 W). Die wäßrige Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge wusch man mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen ein. GC (96-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 150°C) zeigte > 99% 2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*exo*-6-*ol* (**20**)¹⁰ neben Spuren des Ketons **22** und des Alkens **17**¹⁰⁻¹². Der *endo*-Alkohol **26**¹⁰ war nicht nachweisbar.

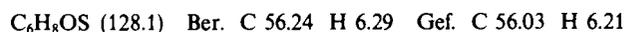
0.20 g (0.68 mmol) **23** wurden in 20 ml 0.5 N NaOD/D₂O 1.5 h belichtet. Nach Aufarbeitung wie oben wurde **20** durch HPLC (30 cm Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan 8:2) abgetrennt. — ²H-NMR (CCl₄, 61.42 MHz): δ = 4.14 (6-D, 51%), 3.11 (1-D, 49%).

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*exo*-5-*ol* (**14**): Zu 250 ml einer 2.2 M Lösung von Diboran in THF²² tropfte man unter Eiskühlung und Schutzgas 50.2 g (28 mmol) 3,3-Dichlor-2-thiabiacyclo[2.2.1]hept-5-*en* (**16**)¹² in 50 ml THF. Anschließend rührte man 1 h bei 0°C,

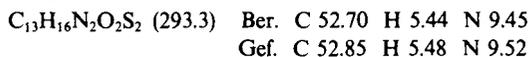
zerstörte überschüssiges Diboran vorsichtig mit Eiswasser und gab 277 ml 3 N NaOH (0.83 mol) zu. In diese Mischung tropfte man langsam unter Rühren 62 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, so daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Nach beendeter Zugabe rührte man 45 min bei Raumtemp., sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte kontinuierlich mit Chloroform. Die organischen Extrakte wusch man mit Eisen(II)-sulfat-Lösung (zur Entfernung von Peroxiden) und mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. GC zeigte neben **14** und seinem *endo*-Isomeren (98:2) ca. 20% unbekannte Nebenprodukte geringerer Retentionszeit. Durch Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan 9:1) erhielten wir 5.2 g (14%) **14**, Schmp. 141°C (im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 dm (*J* = 10.8 Hz, *syn*-7-H), 1.69 dt (*J* = 13.5 und 3.0 Hz, *exo*-6-H), 1.9 s, br (OH), 2.11 d, br (*J* = 10.8 Hz, *anti*-7-H), 2.35 ddd (*J* = 13.5, 7.0 und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 2.44 d (*J* = 10.0 Hz, *endo*-3-H), 2.63 m (4-H), 2.86 dd (*J* = 10.0 und 4.5 Hz, *exo*-3-H), 3.35 m (1-H), 3.93 ddd (*J* = 7.0, 3.0 und 1.1 Hz, 5-H).



2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-5-*on* (**9**): Versuche zur Oxidation von **14** unter sauren Bedingungen führten zu vollständiger Zersetzung. Die GC-Ausbeuten der Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat oder Chromtrioxid/Pyridin waren < 10%. — Zu 1.9 g (24 mmol) trockenem Pyridin tropfte man unter Rühren 7.7 ml (15 mmol) einer ca. 2 M Lösung von *tert*-Butylchromat in Tetrachlormethan²³. Bei 0°C wurde 1.0 g (7.7 mmol) **14** in 10 ml Tetrachlormethan zugegeben. Man rührte 4 h bei 0°C und 16 h bei Raumtemp., versetzte mit 4 ml einer gesätt. Lösung von Weinsäure in Ethanol und rührte weitere 2 h. Anschließend wurde filtriert; das Filtrat wusch man mehrmals mit 5proz. Natriumcarbonat-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. GC-Analyse zeigte **9** und **14** im Verhältnis 95:5. Durch Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan 6:4) isolierten wir 0.37 g (38%) **9**, Schmp. 133°C (im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 und 2.32 dm (*J* = 11.2 Hz, je 1H), 2.45 m (2H), 2.78 d (*J* = 9.1 Hz, 1H), 3.05 m (2H), 3.71 m (1H). — IR (KBr): ν_{C=O} = 1740 cm⁻¹.



2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-5-*on-p*-tolylsulfonylhydrazon (**10**): Aus 0.30 g (2.3 mmol) **9** und 0.48 g (2.6 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid erhielten wir nach der Vorschrift für **23** 0.41 g (59%) **10**, Schmp. 186–187°C (Zers.) (aus Ethanol/Wasser). — ¹H-NMR (CDCl₃, mit D₂O geschüttelt): δ = 1.87 und 2.01 dm (*J* = 11.0 Hz, je 1H), 2.4 m (5H), 2.66 dd (*J* = 9.5 und 0.8 Hz, 1H), 2.99 dd (*J* = 9.5 und 4.0 Hz, 1H), 3.36 m (1H), 3.60 m (1H), 7.31 und 7.82 AA'BB'-Signal (4H).



30 mg (0.10 mmol) **10** wurden nach den Angaben für **23** belichtet. Nach entsprechender Aufarbeitung zeigte das GC (96 m OV 101, 150°C; 20 m OV 17, 100°C) 0.8–1.3% **17**¹⁰⁻¹², 4.7–5.3% **28** (s. u.) und 94% **14**. Das *endo*-Isomere von **14** (s. u.) war nicht nachweisbar. Aus Belichtungen von 0.20 g (0.68 mmol) **10** in 20 ml 0.5 N bzw. 0.2 N NaOD/D₂O wurde, wie für **23** beschrieben, **14** abgetrennt. — ²H-NMR (CCl₄): δ = 2.63 (4-D, 34%), 3.93 (5-D, 66%). Die Basenkonzentration hatte keinen Einfluß auf die D-Verteilung.

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*endo*-5-*ol*: Zu 30 mg (0.79 mmol) Lithiumalanat in 5 ml Ether gab man langsam (Injektionsspritze) 0.10 g (0.78 mmol) **9** in wenig Ether, rührte 30 min bei Raumtemp., verdünnte mit Ether, hydrolysierte vorsichtig mit Eiswasser, saugte den Niederschlag ab und wusch mit Ether nach. Die vereinigten

Etherphasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ (10-cm-Vigreux-Kolonne) eingengt. GC zeigte *exo*- und *endo*-Alkohol im Verhältnis 2:98; das *endo*-Isomere wurde durch PGC (1.5 m, 20% DC 200, 140°C) gereinigt; Schmp. 180°C (im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.56 dt (*J* = 13.6 und 3.4 Hz, *endo*-6-H), 1.65 s, br (OH), 1.81 ddt (*J* = 10.8, 3.4 und 1.8 Hz, *syn*-7-H), 1.90 dm (*J* = 10.8 Hz, *anti*-7-H), 2.32 ddd (*J* = 13.6, 10.3 und 4.0 Hz, *exo*-6-H), 2.77 ddd (*J* = 10.0, 4.0 und 1.0 Hz, *exo*-3-H), 2.85 m (4-H), 3.15 dt (*J* = 10.0 und 1.0 Hz, *endo*-3-H), 3.26 (1-H), 4.29 m (5-H).

C₆H₁₀OS (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.25 H 7.75

3-Thiatriacyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (28): Zu 67 mg (1.68 mmol) einer 60proz. Natriumhydrid-Dispersion in Paraffinöl gab man 6 ml trockenes THF und anschließend 0.45 g (1.52 mmol) 10. Das Natriumsalz von 10 fiel aus; nach Abkühlen auf 0°C saugte man ab, wusch mit Ether und trocknete i. Vak. Im Ölvakuum gab man das Natriumsalz allmählich in einen auf 300°C geheizten Kolben und kondensierte die flüchtigen Produkte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle. Laut GC waren 17 und 28 im Verhältnis 2.5:97.5 entstanden; 28 wurde mittels PGC (1.5 m, 20% Siliconöl SE 30, 110°C) isoliert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 d (*J* = 5.4 Hz, 1- und 6-H), 1.47 d (*J* = 11.5 Hz, *anti*-5- und 7-H), 1.67 dd (*J* = 11.5 und 2.1 Hz, *syn*-5- und 7-H), 2.63 td (*J* = 5.4 und 0.8 Hz, 2-H), 3.29 m (4-H).

C₆H₈S (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.53 H 7.17

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*exo*-5-ol-2,2-dioxid (15): Zu 5.55 g (139 mmol) Natriumhydroxid und 21.3 g (138 mmol) Natriumperborat-Tetrahydrat in 75 ml Wasser gab man 3.0 g (23 mmol) 14 in 75 ml Methanol und rührte 20 h bei 50°C. Nach Entfernen des Methanols im Rotationsverdampfer wurde die wäßrige Phase mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Essigester-Auszüge wusch man mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Bei Versetzen des Rückstands mit *n*-Pentan kristallisierte 15 und wurde abgesaugt; Ausb. 3.3 g (87%), Schmp. 208°C (im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 ddm (*J* = 15.4 und 5.0 Hz, *exo*-6-H), 2.26 und 2.34 dm (*J* = 12.0 Hz, 7-H), 2.38 s, br (OH), 2.58 dd (*J* = 13.0 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 2.7 m (4-H und *endo*-6-H), 2.96 dd (*J* = 13.0 und 6.0 Hz, 3-H), 3.29 m (1-H), 4.15 dm (*J* = 6.5 Hz, 5-H).

C₆H₁₀O₃S (162.1) Ber. C 44.45 H 6.22 Gef. C 44.43 H 6.06

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-5-on-2,2-dioxid (11): Zu 6.1 g (28 mmol) Pyridiniumchlorochromat²⁴ und 2.3 g (28 mmol) Natriumacetat in 60 ml Dichlormethan gab man bei 0°C 3.0 g (19 mmol) 15 in 10 ml Dichlormethan und rührte 1 h bei Raumtemp. Nach Zusatz von 60 ml Ether wurde filtriert; das Filtrat engte man im Rotationsverdampfer stark ein und chromatographierte mit Ether auf einer kurzen Kieselgel-Säule. Aus dem eingengten Eluat isolierte man durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Methanol 95:5) 1.5 g (49%) 11, Schmp. 174°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 ddd (*J* = 12.5, 5.2 und 2.6 Hz, *anti*-7-H), 2.50 dddd (*J* = 19.2, 5.5, 1.7 und 0.8 Hz, *exo*-6-H), 2.73 dddd (*J* = 12.5, 4.0, 2.0 und 0.8 Hz, *syn*-7-H), 2.89 dd (*J* = 19.2 und 4.0 Hz, *endo*-6-H), 2.99 dd (*J* = 13.0 und 2.6 Hz, *endo*-3-H), 3.11 m (4-H), 3.24 ddm (*J* = 13.0 und 6.0 Hz, *exo*-3-H), 3.75 dm (*J* = 5.5 Hz, 1-H).

C₆H₈O₃S (160.1) Ber. C 45.00 H 5.04 Gef. C 45.01 H 5.11

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-5-on-2,2-dioxid-*p*-toluylsulfonhydrazon (12): 0.20 g (1.25 mmol) 11 und 244 mg (1.31 mmol) *p*-Toluylsulfonhydrazid ergaben nach der Vorschrift für 23 264 mg (64%) 12, Schmp. 194°C (Zers.) (aus Aceton/Pentan).

C₁₃H₁₆N₂O₄S₂ (328.3) Ber. C 47.56 H 4.91 N 8.53
Gef. C 47.69 H 4.98 N 8.60

30 mg (0.09 mmol) 12 wurden nach den Angaben für 23 belichtet, entsprechend wurde aufgearbeitet (Extraktion mit Essigester). GC (30 m OV 1, 160°C oder 15 m OV 17, 180°C) zeigte 37.9–40.9% 18²⁵, 9.6–12.5% 33 (s. u.), 29.9–31.9% 15 und 17.7–19.5% 35 (s. u.). Das Produktgemisch aus einer Belichtung von 0.50 g (1.5 mmol) 12 in 25 ml 0.5 N NaOD/D₂O wurde durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Aceton 95:5) aufgetrennt. — ²H-NMR (CCl₄): 15 δ = 4.15 (5-D, 73%), 2.68 (4-D, 27%); 35 δ = 4.43 (5-D, 86%), 2.88 (4-D, 14%); 18 δ = 6.50 (5-D, 73%), 3.41 (4-D, 14%), 2.84 (*exo*-3-D, 7%), 2.48 (*endo*-3-D, 6%); 33 δ = 2.40 (2-D, 50%), 2.02 (1,6-D, 50%). — In Kontrollversuchen erfolgte unter den Reaktionsbedingungen rascher Austausch von 2-H in 33¹⁸ und langsamer Austausch von 3-H in 18.

3-Thiatriacyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3,3-dioxid (33): 30 mg (0.27 mmol) 28 wurden mit 246 mg (1.60 mmol) Natriumperborat-Tetrahydrat und 65 mg (1.63 mmol) Natriumhydroxid nach den Angaben für 15 oxidiert. Aus dem Rohprodukt isolierte man 33 durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Aceton 95:5), Schmp. 147–148°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89 dm (*J* = 12.6 Hz, *anti*-5- und 7-H), 2.02 d (*J* = 5.8 Hz, 1- und 6-H), 2.35–2.45 m (2-H, *syn*-5- und 7-H), 2.89 s, br (4-H).

C₆H₈O₂S (144.1) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 49.90 H 5.64

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*endo*-5-ol-2,2-dioxid (35): Reduktion von 0.10 g (0.62 mmol) 11 mit 12 mg (0.32 mmol) LiAlH₄ nach den Angaben für 2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*endo*-5-ol ergab laut GC 35 und 15 im Verhältnis 97.6:2.4, Ausb. 95 mg (95%). 35 wurde nach HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Aceton 95:5) als wachsartiger Feststoff erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 dm (*J* = 12.8 Hz, *anti*-7-H), 2.07 dt (*J* = 15.0 und 3.5 Hz, *endo*-6-H), 2.18 s, br (OH), 2.3–2.4 m (*exo*-6-H, *syn*-7-H), 2.85–2.95 m (*exo*-3-H, 4-H), 3.27 d, br (*J* = 5.2 Hz, 1-H), 3.55 dd (*J* = 12.0 und 2.8 Hz, *endo*-3-H), 4.43 m (5-H).

C₆H₁₀O₃S (162.1) Ber. C 44.45 H 6.22 Gef. C 44.47 H 6.25

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*exo*-6-ol-2,2-dioxid (21): Perborat-Oxidation von 20 nach der Vorschrift für 15 ergab 21 mit 89% Ausb., Schmp. 214°C (im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.71 ddt (*J* = 14.3, 5.5 und 2.5 Hz, *exo*-5-H), 2.13 ddd (*J* = 14.3, 6.8 und 2.2 Hz, *endo*-5-H), 2.23 dm (*J* = 12.4 Hz, *anti*-7-H), 2.30 dq (*J* = 12.4 und 2.2 Hz, *syn*-7-H), 2.65 dq (*J* = 11.7 und 2.5 Hz, *exo*-3-H), 2.72 s, br (OH), 2.95 m (*endo*-3-H, 4-H), 3.33 s (1-H), 4.65 d, br (*J* = 6.8 Hz, 6-H).

C₆H₁₀O₃S (162.1) Ber. C 44.45 H 6.22 Gef. C 44.53 H 6.12

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-6-on-2,2-dioxid (24): Oxidation von 21 mit Pyridiniumchlorochromat nach der Vorschrift für 11 ergab 24 mit 61% Ausb.; Schmp. 242°C (Zers., im geschlossenen Rohr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 dd (*J* = 18.8 und 4.0 Hz, *endo*-5-H), 2.43 m (*exo*-5-H und *anti*-7-H), 2.68 ddm (*J* = 12.5 und 4.0 Hz, *syn*-7-H), 3.08 dd (*J* = 11.8 und 2.8 Hz, *endo*-3-H), 3.35 m (*exo*-3-H, 4-H), 3.75 s, br (1-H). — IR (KBr): ν_{C=O} = 1750 cm⁻¹.

C₆H₈O₃S (160.1) Ber. C 45.00 H 5.04 Gef. C 45.04 H 5.07

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-6-on-2,2-dioxid-*p*-toluylsulfonhydrazon (25): 0.50 g (3.1 mmol) 24 und 0.64 g (3.4 mmol) *p*-Toluylsulfonhydrazid ergaben nach der Vorschrift für 23 0.74 g (74%) 25, Schmp. 262–264°C (Zers.) (aus Aceton).

C₁₃H₁₆N₂O₄S (328.3) Ber. C 47.56 H 4.91 N 8.53
Gef. C 47.62 H 5.00 N 8.54

0.50 g (1.5 mmol) 25 wurden in 25 ml 0.5 N NaOH 1.5 h bei 20°C belichtet. Nach Ausschütteln mit Essigester und Einengen des Extrakts zeigte das GC Spuren 21 und 24 (mit internem Standard bestimmte Gesamtausbeute <0.3%). Die alkalische wäßrige Phase

wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen (Magnesiumsulfat) und Einengen des Extrakts versetzte man den Rückstand bei 0°C mit etherischer Diazomethanolösung bis zu bleibender Gelbfärbung. Nach 30 min ließ man auf Raumtemp. erwärmen und engte im Rotationsverdampfer ein. GC (15 m OV 17, 180°C) zeigte neben **40** (79.2%) zwei unbekannte Produkte höherer Retentionszeit (7.4 und 13.4%) und *p*-Toluolsulfinsäure-methylester (70.9%). (*3-Oxocyclopentyl*)methansulfinsäure-methylester (**40**) wurde mittels HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Methanol 95:5) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58–1.73 m (1H), 1.93 dddd (*J* = 18.0, 10.5, 7.0 und 1.0 Hz, 1H), 2.08–2.2 m (1H), 2.22–2.33 m (2H), 2.48 dd, br (*J* = 18.0 und 7.2 Hz, 1H), 2.55–2.68 m (1H), 2.75–2.93 m (2H), 3.73 und 3.74 s (1:1, 3H). — IR (CDCl₃): ν_{C=O} = 1740 cm⁻¹. C₇H₁₂O₃S (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 Gef. C 47.56 H 6.70

Analog wurde eine Belichtung von **25** in 0.5 N NaOD/D₂O vorgenommen und aufgearbeitet. Das hieraus isolierte **40** zeigte folgendes ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 1.66 (1H), 2.28 (1H), 2.62 (1H), 2.75–2.93 (2H), 3.73 (3H). Im Vergleich zur undeutierten Verbindung fehlen die Signale bei δ = 1.93, 2.14 und 2.48, die Intensität des Multipletts bei δ = 2.22–2.33 ist halbiert. Die ausgetauschten Protonen ordnen wir 2-H und 4-H zu, in Übereinstimmung mit den großen geminalen Kopplungen und dem COSY-Spektrum. Daß in α-Position zur SO₂CH₃-Gruppe (δ = 2.75–2.93) kein Austausch erfolgt, spricht für die Sulfinester-Struktur.

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-endo-6-ol-2,2-dioxid (**41**): Reduktion von 0.10 g (0.62 mmol) **24** mit 12 mg (0.32 mmol) LiAlH₄ nach den Angaben für *2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-endo-5-ol* ergab 89 mg (89%) **41**, Schmp. 237°C (Zers., im geschlossenen Rohr). Das *exo*-Isomere **21** war im Rohprodukt nur in Spuren nachweisbar. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 ddd (*J* = 14.2, 5.0 und 3.0 Hz, *endo*-5-H), 1.98 dm (*J* = 12.5 Hz, *anti*-7-H), 2.26 dm (*J* = 12.5 Hz, *syn*-7-H), 2.48 m (*exo*-5-H), 2.85 m (4-H), 2.99 dd (*J* = 12.5 und 3.0 Hz, *endo*-3-H), 3.20 ddd (*J* = 12.5, 5.5 und 2.3 Hz, *exo*-3-H), 3.35 s, br (1-H), 4.03 d (*J* = 12.3 Hz, OH), 4.45 m (6-H). Die ungewöhnliche Lage und Aufspaltung des OH-Signals weist auf eine intramolekulare H-Brücke hin. In [6-D]-**41**, dargestellt aus **24** mit LiAlD₄, vereinfacht sich das Signal von *endo*-5-H zu dd (*J* = 14.2 und 3.0 Hz) und das OH-Signal zu s.

C₆H₁₀O₃S (162.1) Ber. C 44.45 H 6.22 Gef. C 44.43 H 6.17

2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-endo-6-yl-2,2-dioxid-trifluormethansulfonat (**42**): 570 mg (3.5 mmol) **41** und 556 mg (7.0 mmol) Pyridin in 5 ml trockenem Dichlormethan gab man unter Eiskühlung zu 1.49 g (5.3 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid²⁶⁾ in 15 ml Dichlormethan. Nach 1 h bei 25°C wurde zwischen Dichlormethan und Eiswasser verteilt. Man wusch die organische Phase mit verd. Salzsäure und gesätt. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Aus dem Rückstand isolierte man mittels HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Aceton 95:5) 735 mg (71%) **42**, Schmp. 104°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7–3.3 (7H), 3.68 d, br (*J* = 3.0 Hz, 1-H), 5.40 dt (*J* = 11.0 und 4.4 Hz, 6-H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –75.8 s.

C₇H₉F₃O₅S₂ (294.1) Ber. C 28.58 H 3.08
Gef. C 28.69 H 3.08

Um die Produktverteilung zu ermitteln, wurden 22.6 mg (0.77 mmol) **42** und 83 mg (0.77 mmol) 2,6-Lutidin in 1 ml Dioxan/Wasser (1:1) erhitzt (Temp. und Reaktionsdauer in Tab. 1). Anschließend verdünnte man mit Ether, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether aus. Die vereinigten Etherphasen wurden mit verd. Salzsäure und gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet

und eingengt. GC: 15 m OV 17, 180°C; Ergebnisse in Tab. 1. Entsprechend solvolysierte man in 1 ml Ameisensäure unter Zusatz von 53 mg (0.78 mmol) Natriumformiat und in 1 ml Trifluoressigsäure unter Zusatz von 83 mg (0.78 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat. Nach Verdünnen mit Ether gab man 2 N NaOH bis zur basischen Reaktion zu und rührte 1 h bei Raumtemp.; weitere Aufarbeitung wie oben.

Um die D-Verteilung zu bestimmen, setzte man 171 mg (0.58 mmol) [6-D]-**42** und 622 mg (5.8 mmol) 2,6-Lutidin (395 mg Natriumformiat, 615 mg Natriumcarbonat) in 15 ml Dioxan/Wasser (1:1) (Ameisensäure, Trifluoressigsäure) ein, arbeitete wie oben auf und trennte **21** durch HPLC (30 cm Kieselgel, Ether/Aceton 95:5) ab. — ²H-NMR (CCl₄): δ = 3.33 (1-D), 4.65 (6-D); Ergebnisse in Tab. 1.

*2-Thiabiacyclo[2.2.1]heptan-*exo*-6-yl-2,2-dioxid-trifluormethansulfonat* (**44**): Wir für **42** beschrieben, setzten wir **21** bzw. [6-D]-**21** (aus der Solvolyse von [6-D]-**42** in Dioxan/Wasser) zu **44** bzw. [6-D]-**44** um. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.9–3.2 m (7H), 3.70 s, br (1-H), 5.61 d, br (*J* = 5.0 Hz, 6-H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): –75.9 s. — Wegen seiner Unbeständigkeit (Verfärbung und Zersetzung schon bei Raumtemp.) wurde **44** sofort nach der Darstellung solvolysiert, wie für **42** beschrieben; Ergebnisse in Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

9: 112897-52-1 / **10**: 112925-49-2 / **11**: 112897-59-3 / **12**: 112897-60-6 / (*exo*)-**14**: 112897-55-9 / (*endo*)-**14**: 112897-56-0 / **15**: 112897-58-2 / **16**: 1499-71-4 / **17**: 6841-59-4 / **18**: 84672-72-0 / **20**: 112897-54-8 / **21**: 112897-63-9 / **22**: 112897-53-7 / **23**: 112897-52-6 / **24**: 112897-64-0 / **25**: 112897-65-1 / **27**: 112897-71-9 / **28**: 53703-55-2 / **32**: 112897-72-0 / **33**: 112897-61-7 / **35**: 112897-62-8 / **36**: 112897-73-1 / **38**: 112897-74-2 / **39**: 112897-75-3 / **40**: 112897-66-2 / **41**: 112897-67-3 / **42**: 112897-68-4 / **44**: 112897-69-5 / *p*-MeC₆H₄-S(O)OMe: 672-78-6 / *2-Thia-6-norbornandiazonium-Ion*: 112897-70-8

¹⁾ 49. Mitteilung: W. Kirmse, U. Mrotzcek, *Chem. Ber.* **121** (1988) 485.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} G. D. Sargent in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Ed.), Vol. III, S. 1099, Wiley, New York 1972. — ^{2b)} H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. v. R. Schleyer), Plenum Press, New York 1977. — ^{2c)} W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125. — ^{2d)} V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **116** (1984) 1. — ^{2e)} P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.

³⁾ Umfassende Studien von C. A. Grob enthalten neben Geschwindigkeitskonstanten auch Produktverteilungen 6-substituierter 2-Norbornyltosylate: ^{3a)} W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. v. Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2298. — ^{3b)} C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2312. — ^{3c)} C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426. — ^{3d)} E. Altmann-Schaffner, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 43.

⁴⁾ W. Kirmse, U. Mrotzcek, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97** (1985) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 55.

⁵⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, G. Feldmann, S. Schoen, J. Schwarz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 477.

⁶⁾ L. A. Spurlock, R. G. Fayter jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2707.

⁷⁾ F. David, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3512.

⁸⁾ B. Capon, S. P. McManus, *Neighboring Group Participation*, Kap. 5, Plenum, New York 1976.

⁹⁾ M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.* **13** (1981) 119.

¹⁰⁾ J. Ohishi, K. Tsuneoka, S. Ikegami, S. Akaboshi, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4013.

¹¹⁾ E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. J. Mazur, C. K. McClure, D. A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J. S. Stults, D. L. Varie, R. G. Wilde, S. Wittenberger, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1556.

¹²⁾ W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1390.

¹³⁾ A. McKillop, J. A. Tarbin, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1505.

¹⁴⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 950.

- ¹⁵⁾ R. E. Ireland, H. A. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1252.
¹⁶⁾ L. A. Paquette, G. V. Meehan, L. D. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3231.
¹⁷⁾ V. Rosnati, A. Saba, A. Angius, D. Casarini, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4094.
¹⁸⁾ W. Kirmse, U. Mrotzeck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 709.
¹⁹⁾ B. M. Benjamin, C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3182, 3183; *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4358.
²⁰⁾ W. G. Dauben, F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1497.
²¹⁾ A. Eggert, *Diplomarbeit*, Univ. Bochum, 1987.
²²⁾ G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **13** (1963) 1.
²³⁾ K. Heusler, A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 284.
²⁴⁾ E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
²⁵⁾ ^{25a)} E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4203. –
^{25b)} E. Block, A. Wall, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 809.
²⁶⁾ T. Gramstadt, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4069.

[334/87]