

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir PD. Dr. *J. Seibl*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 2744 (1972).
- [2] *B. R. Vogt*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 1575.
- [3] *H. W. Whitlock, Jr. & M. W. Siefken*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4929 (1968).
- [4] *H. W. Whitlock, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3412 (1962).
- [5] *C. Ganter, K. Wicker & N. Wigger*, *Chimia* **24**, 27 (1970).
- [6] *E. J. Corey & E. Block*, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [7] *E. D. Weil, K. J. Smith & R. J. Gruber*, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [8] *F. Lautenschlaeger*, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [9] *F. G. Bordwell & M. L. Douglass*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 993 (1966).
- [10] *G. M. Whitesides & J. S. Filippo, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6611 (1970).
- [11] *F. R. Jensen & B. Rickborn*, «Electrophilic Substitution of Organomercurials», McGraw-Hill, Inc., New York, N. Y. (1968).
- [12] *J. Kalvoda & K. Heusler*, *Synthesis* **1971**, 501.
- [13] *Houben-Weyl*, «Methoden der Organischen Chemie», Halogenverbindungen, Band V/4, S. 541 (1960).
- [14] *A. C. Cope & B. C. Anderson*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3892 (1957).
- [15] *C. Ganter & W. Zwahlen*, *Helv.* **54**, 2628 (1971).
- [16] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 1809 (1972).
- [17] *G. Bergson & A.-L. Delin*, *Arkiv Kemi* **18**, 489 (1961); *G. Bergson, G. Cleason & L. Schotte*, *Acta chem. Scand.* **16**, 1159 (1962).
- [18] *C. Ganter & J.-F. Moser*, *Helv.* **52**, 967, 725 (1969); *ibid.* **51**, 300 (1968).
- [19] *W. C. Lumma & G. A. Berchtold*, *J. org. Chemistry* **34**, 1566 (1969).
- [20] *C. Ganter & N. Wigger*, *Helv.* **55**, 481 (1972).
- [21] *D. H. Williams & I. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», S. 108, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1968).
- [22] *N. Wigger, K. Wicker, W. Zwahlen & C. Ganter*, *Chimia* **25**, 418 (1971).
- [23] *N. Wigger, H.-G. Capraro, B. Fischer* (Diplomarbeit ETH Zürich, WS 1971/72) & *C. Ganter*, unveröffentlichte Versuche.
- [24] *C. D. Hurd & B. Rudner*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5157 (1951).

## 280. Heterotricyclodecane XI<sup>1)</sup>, Sulfoxide und Sulfone von 2-Oxa-7-thia-isotwistan und 2-Oxa-7-thia-twistan sowie Derivaten

von **N. Wigger, N. Stücheli<sup>2)</sup>, H. Szczepanski** und **C. Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(1. IX. 72)

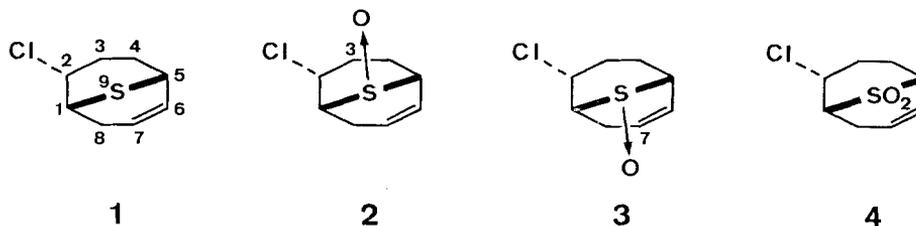
*Summary.* The synthesis of sulfoxides and sulfones of 2-oxa-7-thia-isotwistan (**24**) and 2-oxa-7-thia-twistan (**35**) as well as of several of their derivatives is described. *endo*-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-ene (**5**) was used as starting material.

During the course of the reactions special attention was given to intramolecular hydroxymercuration and iododemercuration reactions, spectroscopic features, molecular rearrangements and stereospecificity of oxidations of sulfides to sulfoxides.

<sup>1)</sup> Teil X, vgl. [1].

<sup>2)</sup> Diplomarbeit ETH-Z, 1971.

Im Anschluss an die Arbeiten über 2-Oxa-7-thia-isotwistane und 2-Oxa-7-thia-twistane [1] war es von Interesse, auch entsprechende Sulfoxide und Sulfone zu untersuchen, insbesondere deren Synthese durch intramolekulare Hydroxymercurierung, Joddemercurierung der tricyclischen Jodmercurverbindungen, spektroskopische Eigenschaften, Stereospezifität der Sulfoxidation sowie molekulare Umlagerungen. Zu Letzteren muss festgehalten werden, dass Sulfoxid- und Sulfongruppen, im Gegensatz zu Sulfidschwefelatomen, keine Tendenz zu einer Nachbargruppenbeteiligung bei Austauschreaktionen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom zeigen [2]<sup>3)</sup>. Eigene Versuche an *endo*-2-Chlor-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en 9<sup>C(3)</sup>-oxid (2)<sup>4)</sup> 5), 9<sup>C(7)</sup>-oxid (3)<sup>5)</sup>



sowie 9,9-dioxid (4) haben ergeben, dass nach mehrstündigem Einwirken von Silberacetat in siedendem Eisessig die jeweiligen Edukte praktisch unverändert zurückgewonnen werden konnten. Demgegenüber liess sich bei der entsprechenden Sulfidverbindung **1** das Chloratom an C(2) äusserst leicht substituieren (vgl. [1] [4] [5] [6]).

**1. Synthesen.** – Die bicyclischen Sulfoxide **6** und **7** sowie das Sulfon **8** wurden ausgehend vom ungesättigten Alkohol **5** [1] [5] dargestellt. Behandlung von **5** mit einem Äquivalent wässrigem Wasserstoffperoxid in Essigsäure lieferte in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch der beiden an S(9) epimeren Sulfoxide **6** (9<sup>C(7)</sup>-Oxid) und **7** (9<sup>C(3)</sup>-Oxid) im Verhältnis von ca. 7:12. Das Gemisch wurde säulenchromatographisch getrennt. Die Konfiguration am Schwefelatom S(9) liess sich leicht anhand der NMR.-Daten bestimmen (vgl. u.a. [7]). Die Wasserstoffatome H-C(2) in **7** und H-C(7) in **6** werden durch den Sulfoxidsauerstoff, der jeweils in Richtung dieser Zentren steht, stark entschirmt. Das Signal von H-C(2) erscheint bei  $\delta = 4,61$  in **7** und bei  $\delta$  ca. 3,9 in **6**, jenes von H-C(7) bei  $\delta = 6,03$  in **7** und  $\delta = 6,26$  in **6**. Die IR.-Spektren beider Verbindungen zeigen eine charakteristische SO-Absorptionsbande bei ca. 1035  $\text{cm}^{-1}$ . Sulfon **8** wurde durch Oxydation von **5** mit einem Überschuss von Wasserstoffperoxid erhalten (NMR.:  $\delta = 4,47$ : H-C(2);  $\delta = 6,05$ : H-C(7). IR.: 1305, 1120  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die Sulfoxide **6** und **7** sowie das Sulfon **8** konnten durch Umsetzung mit Quecksilber(II)-nitrat und anschliessende Behandlung mit Kaliumjodid in entsprechende tricyclische Verbindungen übergeführt werden: **6**  $\rightarrow$  **9**  $\rightarrow$  **10**, **7**  $\rightarrow$  **11**  $\rightarrow$  **12**, **8**  $\rightarrow$  **13**  $\rightarrow$  **14**.

- <sup>3)</sup> Nachbargruppeneffekte des Sulfinylsauerstoffs wurden hingegen bei Sulfoxiden mit funktionellen Gruppen in  $\gamma$ - und  $\delta$ -Stellung beobachtet [3].
- <sup>4)</sup> Zugunsten einer besseren Übersicht und Vergleichsmöglichkeit mit früheren Arbeiten werden die Atome der Bicyclo[3.3.1]nonane **1–8** entgegen den IUPAC-Regeln numeriert.
- <sup>5)</sup> Mit den hochgestellten Indices C(3) werden jene 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonan 9-oxide bezeichnet, bei welchen das Sauerstoffatom an S(9) gegen C(3) hin orientiert ist, mit C(7) diejenigen, bei welchen es gegen C(7) hin orientiert ist.

Beide Sulfoxide **10** und **12** liessen sich nach Weiteroxydation mit Wasserstoffperoxid in das Sulfon **14** umwandeln. Folglich sind **10** und **12** epimer am Schwefelatom und weisen gleiches Gerüst und gleiche Konfiguration am substituententragenden C-Atom auf wie **14**. Sulfoxid **10** wurde auch als alleiniges Produkt aus  $10^{s(7)}$ -Jodmercuri-isotwistan (**15**)<sup>6)</sup> [1] nach Oxydation mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid erhalten. Demzufolge kann **10** und wegen der aufgezeigten strukturellen Zusammenhänge auch **12** und **14** ein Isotwistan-Gerüst sowie eine  $10^{s(7)}$ -Konfiguration der Quecksilbersubstituenten zugeordnet werden.

Behandlung von **10** mit Jod in Chloroform (Joddemercurierung) lieferte Jodsulfoxid **16** als alleiniges Produkt in ca. 41proz. Ausbeute. Analoge Umsetzung der epimeren Quecksilberverbindung **12** lieferte ebenfalls **16** (ca. 40%) sowie in kleiner Menge (ca. 8%) ein isomeres Produkt **17**. Das Gemisch konnte säulenchromatographisch getrennt werden. Beide Sulfoxide **16** und **17** ergaben nach Weiteroxydation mit Wasserstoffperoxid das gleiche Sulfon **18**; sie unterscheiden sich folglich nur durch die Konfiguration am Schwefelatom<sup>7)</sup>. Sulfon **18** erhielt man auch im Gemisch mit einem Isomeren **19**, durch Joddemercurierung von **14** (**18**:**19** ca. 1:1, Bestimmung mittels NMR.). Letzteres Produkt **19** erwies sich als identisch mit dem aus  $10^{s(7)}$ -Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan (**21**) [1] durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid via Sulfoxid **22** erhaltenen Sulfon **19**. Reduktion des Gemisches von **18** und **19** mit Raney-Nickel lieferte das unsubstituierte Sulfon **23**, welches identisch war mit dem aus 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**24**) [1] durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid erhaltenen Sulfon. Daraus kann geschlossen werden, dass auch **18** ein Isotwistan-Derivat ist und ferner, dass die Joddemercurierung von **14** in Analogie zur entsprechenden Umsetzung von **15** ( $\rightarrow$  **20** + **21**) [1] unter Gerüsterhaltung und teilweiser Konfigurationsumkehr an C(10) verläuft. Sulfon **18** kann schliesslich eine  $10^{o(2)}$ -Jodkonfiguration zugeordnet werden<sup>8)</sup>. Wie bereits anhand der chemischen Verknüpfung der Sulfoxide **16** und **17** mit Sulfon **18** gezeigt wurde, stimmen erstere sowohl bezüglich Gerüsttypus als auch in der Anordnung der Jodatome mit letzterem überein. Die  $10^{o(2)}$  Konfiguration von **16** und **17** wird zusätzlich dadurch unterstützt, dass das aus Jodsulfid **21** ( $10^{s(7)}$ -Konfiguration) durch Oxydation mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid als alleiniges Produkt gebildete Sulfoxid **22** weder mit **16** noch mit **17** identisch ist.

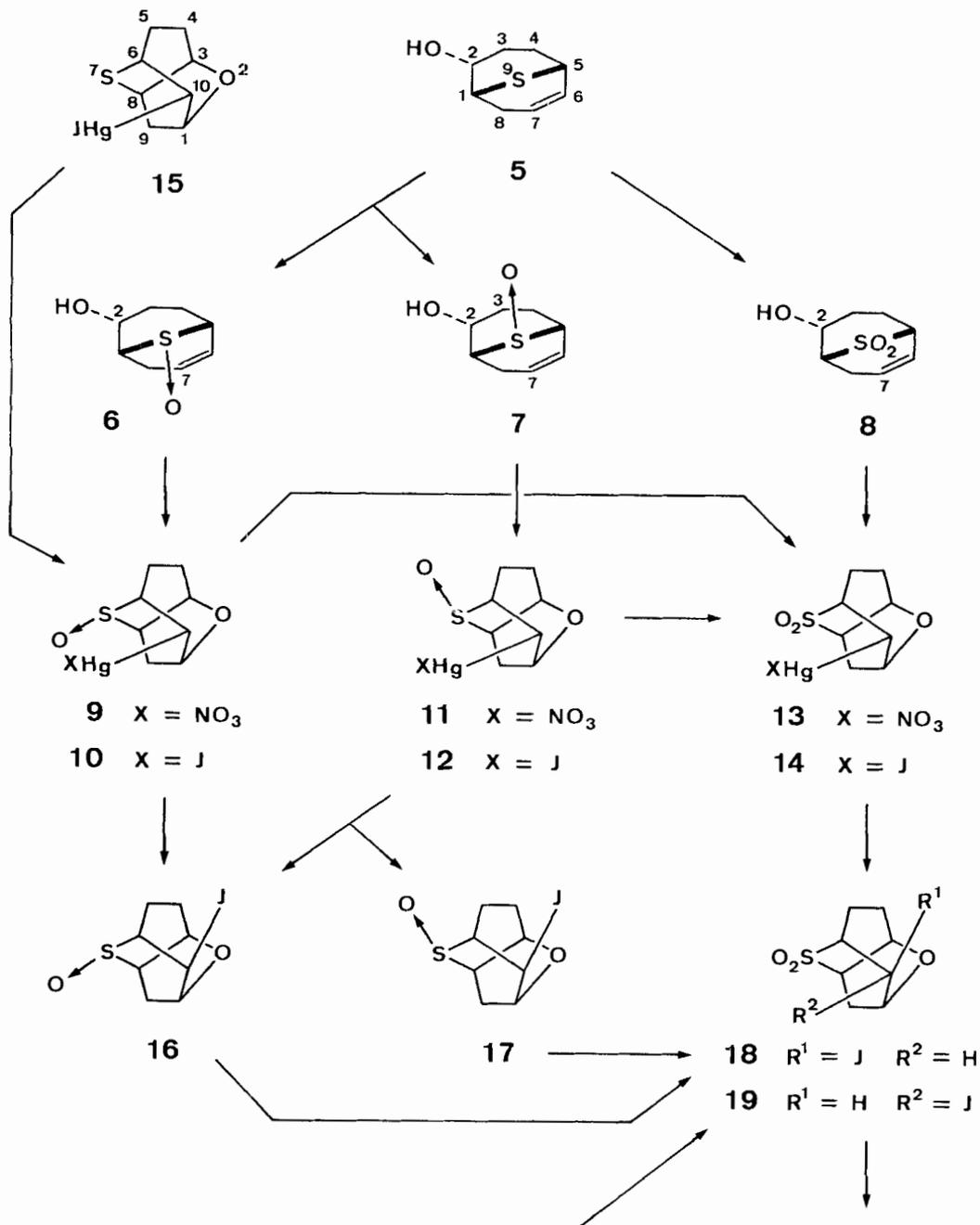
Die Joddemercurierungsreaktionen **10**  $\rightarrow$  **16**, **12**  $\rightarrow$  **16** + **17**, **14**  $\rightarrow$  **18** + **19** und **15**  $\rightarrow$  **20** + **21** [1] weisen bemerkenswerte Unterschiede auf. Ausgehend von Jodmercurisulfid **15** bzw. -sulfon **14** erhielt man je ein Gemisch epimerer Jodide im Ver-

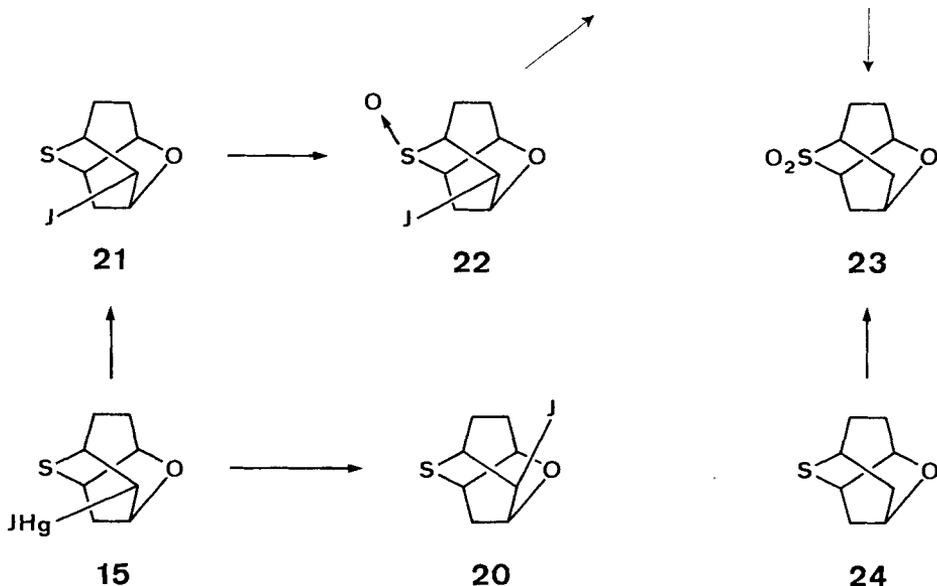
<sup>6)</sup> Bei Isotwistanen und Twistanen werden mit den hochgestellten Indices O(2) diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *cis* zur Sauerstoffbrücke O(2), mit S(7) diejenigen, welche *cis* zur Schwefelbrücke S(7) stehen.

<sup>7)</sup> Dass die jeweils eingesetzten Edukte **10** und **12** je einheitliche Epimere darstellten, liess sich durch Vergleich ihrer IR.-Spektren eindeutig nachweisen. Das ausgehend von **12** gebildete Epimerengemisch (**16** und **17**) muss somit die Folge einer im Verlauf der Joddemercurierungsreaktion eingetretenen Stereomutation der Sulfoxidgruppe sein. Die Ursache dafür wurde nicht näher untersucht; zur Isomerisierung von Sulfoxiden, vgl. u.a. [8].

<sup>8)</sup> Versuche,  $10^{o(2)}$ -Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan (**20**) [1] durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid in das entsprechende Sulfon **18** überzuführen, misslangen. In Essigsäure wird das Jodatom infolge der Nachbargruppenbeteiligung von S(7) rasch substituiert, in Aceton dagegen konnte keine Produktenbildung beobachtet werden.

hältnis von **20:21** ca. 2:1 bzw. **18:19** ca. 1:1, d.h. die betreffenden Reaktionen verliefen unter teilweiser Konfigurationsumkehr am Substitutionszentrum C(10). Demgegenüber beobachtete man bei der Jodmercurierung der Sulfoxide **10** und **12** voll-





ständige Inversion an C(10). Neben den beiden isolierten Jodsulfoxiden **16** und **17** konnten keine weiteren isomeren Produkte, insbesondere kein **22**, gefunden werden. Zudem erfolgte ausgehend von **12** auch weitgehende Konfigurationsumkehr an S(7) ( $\rightarrow$  **16**).

**2. NMR.-Spektren.** – NMR.-spektroskopische Daten bestätigen einerseits die oben erfolgten Konfigurationszuordnungen, andererseits lassen sie die noch nicht bestimmten Konfigurationen der Sulfoxidgruppen in **10**, **12**, **16**, **17** und **22** ableiten.

Die starken Anisotropie-Effekte in Sulfoxid- und Sulfon-Verbindungen zeigen sich in den NMR.-Spektren durch charakteristische Differenzen der chemischen Verschiebungen einiger Wasserstoffatome. Der Anisotropie-Effekt einer Sulfoxidgruppe wurde eingehend von *Foster et al.* [9] untersucht (vgl. u.a. auch [10] [11]). Als Modelle dienten 2,6-disubstituierte (u.a. 2-Methoxy-6-hydroxymethylen- und 2-Acetoxy-

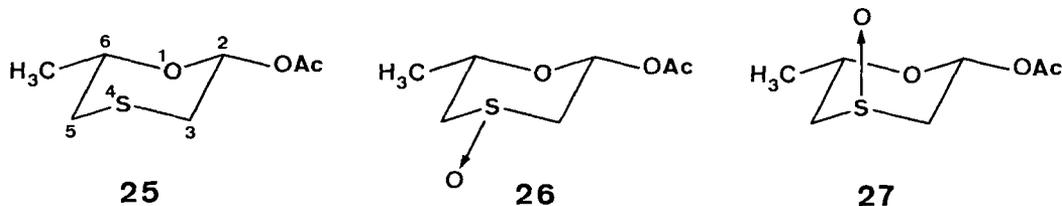


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen von **25**, **26** und **27**

Verbd.	H—C(2)	H—C(3) <sup>äq</sup>	H—C(3) <sup>ax</sup>	H—C(5) <sup>äq</sup>	H—C(5) <sup>ax</sup>	H—C(6) <sup>ax</sup>
<b>25</b>	5,83	2,45	2,69	2,20	2,48	4,02
<b>26</b>	5,74	3,60	2,70	3,41	2,53	3,80
<b>27</b>	6,48	3,07	2,53	2,95	2,38	4,80

methyl-) 1,4-Oxathian 4-oxide, welche in fixierter Sesselform vorliegen. In Tab. 1 sind als Beispiele die für (2S, 6R)-2-Acetoxy-6-methyl-1,4-oxathian (**25**) und die entsprechenden Sulfoxide **26** [S → O äquatorial (äq)] und **27** [S → O axial (ax)] ermittelten NMR.-Daten aufgeführt.

Wählt man als Vergleichsbasis die NMR.-Daten der Sulfidverbindung **25**, so kann der Anisotropie-Effekt der Sulfoxid-Gruppe wie folgt beschrieben werden:

a) Wasserstoffatome, welche *syn-axial* zum axialen Orbital des freien Elektronenpaares am Schwefelatom stehen, werden etwas abgeschirmt:  $\delta_{\text{H-C}(2)\text{ax}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(2)\text{ax}}(\mathbf{26}) = +0,09$  ppm;  $\delta_{\text{H-C}(6)\text{ax}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(6)\text{ax}}(\mathbf{26}) = +0,22$  ppm.

b) Wasserstoffatome, welche *syn-axial* zur axialen (S → O)-Bindung stehen, werden stark entschirmt («*Syn-axialer* Effekt»):  $\delta_{\text{H-C}(2)\text{ax}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(2)\text{ax}}(\mathbf{27}) = -0,65$  ppm;  $\delta_{\text{H-C}(6)\text{ax}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(6)\text{ax}}(\mathbf{27}) = -0,78$  ppm.

c) Die Signale der zur Sulfoxid-Gruppe vicinalen Wasserstoffatome,  $\text{H}_2\text{-C}(3)$  und  $\text{H}_2\text{-C}(5)$ , weisen in Abhängigkeit ihrer relativen Anordnung zum Sulfoxid-Sauerstoffatom stark variierende chemische Verschiebungen auf, z.B.  $\delta_{\text{H-C}(3)\text{äq}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(3)\text{äq}}(\mathbf{26}) = -1,15$  ppm;  $\delta_{\text{H-C}(3)\text{äq}}(\mathbf{25}) - \delta_{\text{H-C}(3)\text{äq}}(\mathbf{27}) = -0,62$  ppm.

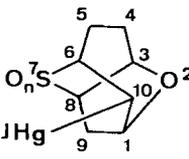
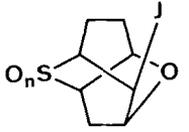
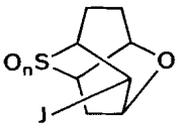
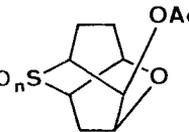
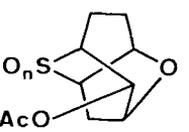
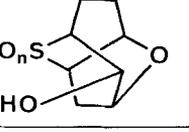
Unter Anwendung obiger Ergebnisse wurden die NMR.-Spektren der Isotwistansulfoxide interpretiert und die Konfiguration am Schwefelatom zugeordnet. In Tab. 2 sind gruppenweise die NMR.-Daten vergleichbarer Isotwistansulfide, -sulfoxide und -sulfone zusammengestellt (s. auch die Abschnitte 4 und 5). Die Wasserstoffatome  $\text{H-C}(9)^{\text{s}(7)}$  und  $\text{H-C}(10)^{\text{s}(7)}$  befinden sich, wie Modellbetrachtungen zeigen, in *quasi* 1,3-*syn-axialer* Anordnung zum Sulfoxid-Sauerstoffatom [ $\text{S}(7)^{\text{C}(4)\text{-Oxide}}$ ]<sup>9)</sup> bzw. zum Orbital des freien Elektronenpaares am Schwefelatom [ $\text{S}(7)^{\text{C}(4)\text{-Oxide}}$ ]<sup>9)</sup> und werden entsprechend entschirmt oder abgeschirmt. Ebenso zeigt sich, dass die relativen Signallagen der zur Sulfoxid-Gruppe vicinalen Wasserstoffatome  $\text{H-C}(6)$  und  $\text{H-C}(8)$  in charakteristischer Weise mit der Konfiguration an S(7) korrespondieren. Bei Sulfoxiden mit  $\text{S}(7)^{\text{C}(4)}$ -Konfiguration erscheinen jeweils die Wasserstoffatome  $\text{H-C}(8)$  bei tieferem Feld als  $\text{H-C}(6)$ , bei Verbindungen mit  $\text{S}(7)^{\text{C}(4)}$ -Konfiguration hingegen liegt das Signal von  $\text{H-C}(6)$  bei tieferem Feld (z.B. in **16** ( $\text{S}(7)^{\text{C}(4)}$ -Oxid):  $\delta_{\text{H-C}(6)} = 3,25$  ppm,  $\delta_{\text{H-C}(8)} = 3,90$  ppm; in **17** ( $\text{S}(7)^{\text{C}(4)}$ -Oxid):  $\delta_{\text{H-C}(6)} = 3,81$  ppm,  $\delta_{\text{H-C}(8)} = 3,55$  ppm).

Im Multiplett des Wasserstoffatoms  $\text{H-C}(8)$  zeigt sich u.a. eine Aufspaltung mit einer Kopplungskonstanten  $J_{6,8} = 1-3,5$  Hz. Dass es sich dabei tatsächlich um die «*long range*»-Kopplung zwischen  $\text{H-C}(6)$  und  $\text{H-C}(8)$  handelt, konnte mittels Einstrahlungsexperimenten eindeutig nachgewiesen werden. Eine «*long range*»-Kopplung in der Grössenordnung von ca. 2 Hz ist charakteristisch für eine *quasi* «planare M-Anordnung» einer ( $\text{H-C-X-C-H}$ )-Atom-Gruppe (X = C, O, S) (vgl. [12]). Es wurde gefunden, dass diese Kopplungskonstante  $J_{6,8}$  bei Isotwistansulfonen grösser ist (3-3,5 Hz) als bei entsprechenden Sulfoxiden (1,5-2,5 Hz) und Sulfiden (1-2 Hz).

Aus den NMR.-Daten der Isotwistansulfone erkennt man, dass die im Einflussbereich der Sulfon-Sauerstoffatome liegenden Wasserstoffatome, insbesondere  $\text{H-C}(9)^{\text{s}(7)}$ ,  $\text{H-C}(10)^{\text{s}(7)}$  sowie  $\text{H-C}(6)$  und  $\text{H-C}(8)$ , entschirmt werden. Wie Daten-

<sup>9)</sup> Mit den hochgestellten Indices C(1) werden jene 2-Oxa-7-thia-isotwistan 7-oxide bezeichnet, bei welchen das Sauerstoffatom an S(7) gegen C(1) hin orientiert ist, mit C(4) diejenigen, bei welchen es gegen C(4) hin orientiert ist.

Tabelle 2. NMR.-Daten von Sulfiden, Sulfoxiden und Sulfonen von 2-Oxa-7-thia-isotwistanen

Verbindungs- typus	Nr.	n	Konfig. an S(7)	H—C(1)	H—C(3)	H—C(6)	H—C(8)	H—C (9) <sup>S(7)</sup>	H—C (10) <sup>a)</sup>
	<b>15</b>	0		4,7 <sup>b)</sup>	4,7 <sup>b)</sup>	3,78	3,36	2,50	3,09
	<b>9</b>	1	C(1)	4,56	4,74	3,49	3,71	3,06	2,39
	<b>11</b>	1	C(4)	4,60	4,79	4,40	3,55	<2,5	3,32
	<b>13</b>	2		4,8 <sup>b)</sup>	4,8 <sup>b)</sup>	3,98	3,76	3,01	3,1 <sup>b)</sup>
	<b>20</b>	0		4,7 <sup>b)</sup>	4,7 <sup>b)</sup>	3,28	3,52	<2,5	5,06
	<b>16</b>	1	C(1)	4,66	4,76	3,25	3,90	3,24	5,20
	<b>17</b>	1	C(4)	4,5 <sup>b)</sup>	4,73	3,81	3,55	1,97	4,5 <sup>b)</sup>
	<b>18</b>	2		4,8 <sup>b)</sup>	4,64	3,39	3,61	2,90	4,8 <sup>b)</sup>
	<b>21</b>	0		4,5 <sup>b)</sup>	4,72	3,25 <sup>b)</sup>	3,25 <sup>b)</sup>	3,05	4,5 <sup>b)</sup>
	<b>22</b>	1	C(4)	4,4 <sup>b)</sup>	4,80	3,92	3,47	2,81	4,4 <sup>b)</sup>
	<b>19</b>	2		4,4 <sup>b)</sup>	4,81	3,5 <sup>b)</sup>	3,5 <sup>b)</sup>	3,42	4,4 <sup>b)</sup>
	<b>40</b>	0		4,32	4,63	3,3 <sup>b)</sup>	3,3	<2,4	5,08
	<b>41</b>	1	C(1)	4,41	4,71	3,38	3,97	3,15	5,32
	<b>28</b>	0		4,39	4,62	3,03	3,30	2,63	4,85
	<b>39</b>	1	C(1)	4,45	4,73	3,23	3,85	3,51	4,98
	<b>29</b>	1	C(4)	4,29	4,71	3,6 <sup>b)</sup>	3,6 <sup>b)</sup>	<2,5	5,17
	<b>30</b>	2		4,38	4,81	3,38	3,54	3,24	5,09
	<b>37</b>	0		4,36	4,85	2,95	3,22	2,56	3,58
	<b>38</b>	1	C(1)	4,55	4,75	3,3 <sup>b)</sup>	3,96	3,53	4,05 <sup>b)</sup>
	<b>31</b>	2		4,40	4,97	3,3 <sup>b)</sup>	3,55	3,13	4,19

a) H—C(10)<sup>O(2)</sup> oder H—C(10)<sup>S(7)</sup> entsprechend der jeweiligen Konfiguration des Substituenten an C(10).

b) Infolge Überlagerung waren genaue Werte nicht messbar.

vergleiche zeigen, ist der Anisotropie-Effekt der Sulfon-Gruppe weniger stark und weniger differenziert als jener der Sulfoxid-Gruppe (vgl. dazu [10]).

**3. Ultraviolett-Spektren.** – In den UV.-Spektren der Sulfoxide **16**, **17** und **22**, der Sulfone **18** und **19** sowie der Sulfide **20** [1] und **21** [1] beobachtet man u.a. charakteristische Unterschiede zwischen Verbindungen, bei welchen die Jodatome *cis* (10<sup>O(2)</sup>-Konfiguration) bzw. *trans* (10<sup>S(7)</sup>-Konfiguration) zum Brückensauerstoffatom O(2) angeordnet sind. Der Extinktionskoeffizient der Jod-Absorptionsbande ( $\lambda_{\max}$  ca.

260 nm) weist bei «*trans*-Jodiden» einen um das ca. 2,5fache höheren Wert auf als bei entsprechenden «*cis*-Jodiden» (vgl. Tab. 3). Ferner findet man, dass die  $\epsilon$ -Werte sowohl bei den «*trans*-» als auch bei den «*cis*-Jodiden» in der Reihenfolge  $\epsilon_{\text{sulfoxid}} > \epsilon_{\text{sulfoxid}} > \text{sulfon}$  abnehmen. Dabei weichen die absoluten Werte teilweise stark von jenen anderer Jod-Verbindungen ab<sup>10)</sup>.

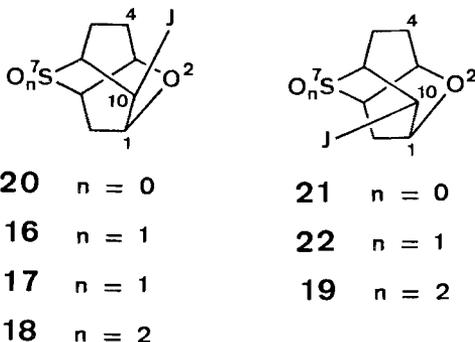


Tabelle 3. UV.-Spektren

n	Konfig. an S(7)	Ver- bindung	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) J <i>cis</i> zu O(2)	Ver- bindung	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) J <i>trans</i> zu O(2)
0		<b>20</b>	264 (1820)	<b>21</b>	259 (744)
1	S(7) <sup>c(2)</sup>	<b>16</b>	263 (s) <sup>a)</sup> (1200), 229 (3750)		
1	S(7) <sup>c(4)</sup>	<b>17</b>	258 (s) <sup>a)</sup> (1115), 239 (1385)	<b>22</b>	263 (490)
2		<b>18</b>	266 (610)	<b>19</b>	264 (246)

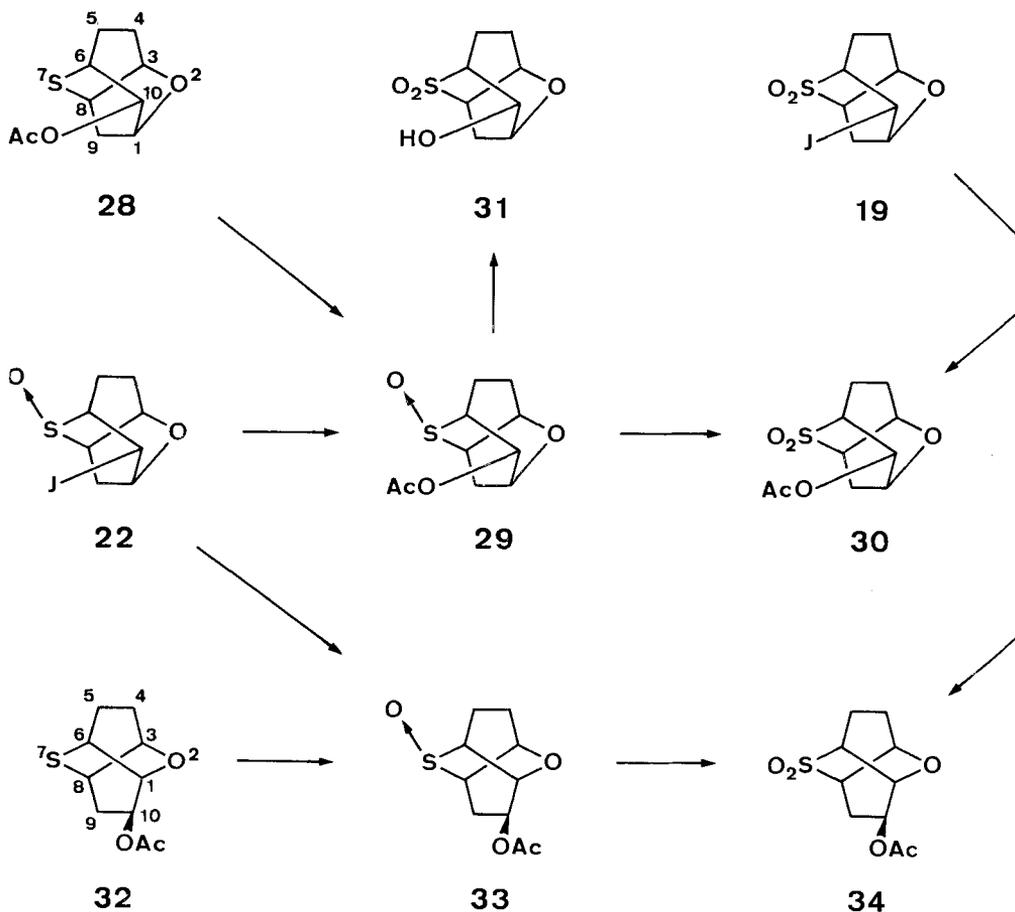
<sup>a)</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass die Jod-Absorptionsbanden von **16** und **17** als Schultern (s) vorliegen und dass daher die angegebenen Maxima (263 nm bzw. 258 nm) um einige nm von den realen Werten abweichen können.

Interessanterweise erscheinen in den UV.-Spektren der Sulfoxide **16** und **17**, nicht aber in jenem von **22**, Absorptionsbanden (**16**: 229 nm, **17**: 239 nm), welche Übergängen des freien Elektronenpaares am Schwefelatom zugeordnet werden müssen. Derart hohe Absorptionsmaxima bei S-Oxiden wurden u.a. auch in den UV.-Spektren von  $\beta$ -Ketosulfoxiden [7] und  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfoxiden [17] beobachtet. Man führt sie auf starke elektronische Interaktionen der Carbonyl- bzw. Doppelbindungsfunktion mit der Sulfoxid-Gruppe zurück. Entsprechend lässt sich aus den UV.-Daten von **16** und **17** schliessen, dass auch zwischen Jodatomb und Sulfoxid-Gruppe Wechselwirkungen auftreten können. Diese scheinen, wie aus dem andersartigen Verhalten von **22** hervorgeht, in hohem Masse von der gegenseitigen räumlichen Anordnung von Jodatomb und Sulfoxid-Gruppe abhängig zu sein.

**4. Molekulare Umlagerungen.** – Durch Behandlung von Jodsulfoxid **22** mit Silberacetat in Essigsäure erhielt man ein Gemisch der Acetoxysulfoxide **29** und **33** im Verhältnis von ca. 5:2 (Bestimmung mittels NMR.). Analoge Umsetzung des

<sup>10)</sup> Isopropyljodid:  $\lambda_{\text{max}} = 259,4$  nm ( $\epsilon = 566$ ) in Methanol [13]. 2-Jod-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate:  $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 260$  nm ( $\epsilon = \text{ca. } 630$ ) in Äthanol [14] [15] [16].

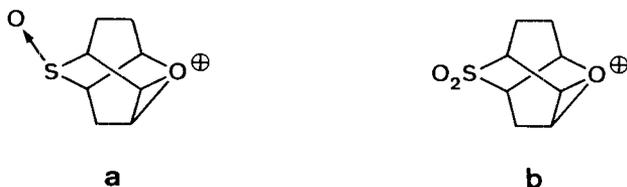
Jodsulfons **19** führte zu den Acetoxysulfonen **30** und **34** im Verhältnis von ca. 6:1 (Bestimmung mittels NMR.). Die jeweiligen Produktengemische wurden nicht aufgetrennt. Anhand von Spektren-Vergleichen liessen sich die einzelnen Komponenten leicht identifizieren. **29** und **30** wurden auf unabhängigem Weg aus  $10^{s(7)}$ -Acetoxysotwistan **28** durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid dargestellt. Behandlung von **28** mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid lieferte **29** als alleiniges Produkt; Oxydation des letzteren (**29**) mit einem Überschuss an Wasserstoffperoxid, führte wohl in ca. 30proz. Ausbeute zu Acetoxysulfon **30**, daneben isolierte man aber auch Hydroxysulfon **31** (ca. 48%), welches während der Reaktion durch teilweise Verseifung entstanden sein muss. Durch analoge Oxydationsreaktionen wurde aus  $10^{s(7)}$ -Acetoxysotwistan **32** je das entsprechende Sulfoxid **33** und Sulfon **34** als jeweils alleiniges Produkt erhalten.



Die Strukturen von **29** und **30** liessen sich anhand der in Tab. 2 aufgeführten NMR.-Daten leicht zuordnen. Insbesondere weisen die entsprechenden Daten von **29** auf die  $S(7)^{C(4)}$ -Konfiguration<sup>9)</sup> hin. Daraus kann geschlossen werden, dass einer-

seits der Sauerstoffeinbau bei der Oxydation von **28** stereospezifisch von der C(4) zugewandten Seite her erfolgte und dass andererseits bei der Umsetzung von **22** mit Silberacetat keine Isomerisierung am Schwefelatom stattfand. Ausgehend von letzterem Ergebnis wurde auch der Twistan-Verbindung **33** die S(7)<sup>C(4)</sup>-Konfiguration zugeordnet. Aus den NMR.-Daten von **33** ergeben sich dazu keinerlei Widersprüche.

Die nach Einwirkung von Silberacetat auf **22** und **19** entstandenen Produkte **33** und **34**, welchen das Twistan-Gerüst zugeordnet werden konnte, sind die Folge einer molekularen Umlagerung<sup>11)</sup>. Diese muss in Analogie zu entsprechenden Gerüstumlagerungen in der Sulfid-Reihe<sup>12)</sup> infolge Auftretens intermediärer Oxoniumionen der Typen **a** und **b** erfolgt sein.

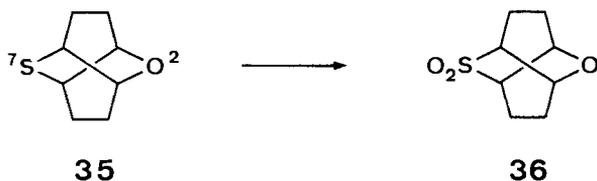


**5. Stereospezifität bei Sulfidoxydationen.** – Bei den bisher beschriebenen Oxydationen der Isotwistan-Derivate **15**, **21**, **28** sowie von Twistan-Derivat **32** mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid wurde jeweils in spezifischer Weise nur eines der beiden möglichen epimeren Sulfoxide gebildet. Aus Jodmercuri-isotwistan **15** entstand ausschliesslich Sulfoxid **10** mit S(7)<sup>C(1)</sup>-Konfiguration. Aus den Jod- und Acetoxy-isotwistanen **21** und **28** sowie aus Acetoxy-twistan **32** wurden hingegen entsprechende Sulfoxide **22**, **29** und **33** mit S(7)<sup>C(4)</sup>-Konfiguration gebildet.

Zur weiteren Untersuchung dieser Befunde behandelte man zusätzlich das 10<sup>s(7)</sup>-Hydroxy- sowie 10<sup>O(2)</sup>-Acetoxy-isotwistan **37** und **40** je mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid. Aus beiden Verbindungen erhielt man je als einziges Produkt das entsprechende Sulfoxid mit S(7)<sup>C(1)</sup>-Konfiguration (**38**<sup>13)</sup> bzw. **41**).

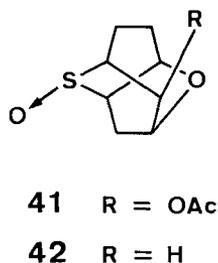
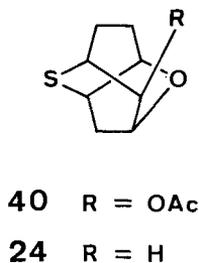
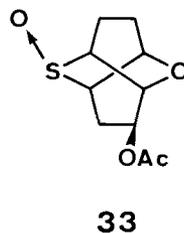
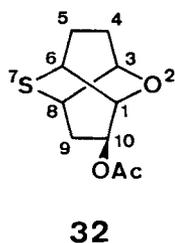
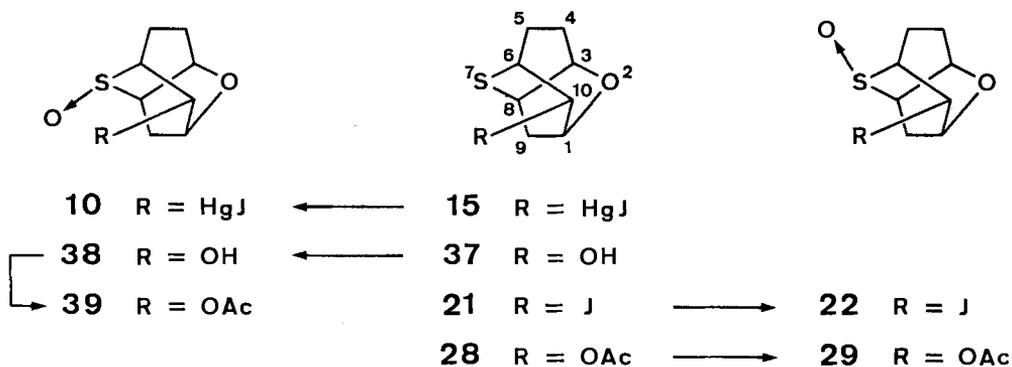
Es ist vorgeschlagen worden, dass bei der Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxiden ein nucleophiler Angriff des Schwefelatoms am Hydroxyl-Sauerstoff der Persäure stattfindet [18]. Bei der Oxydation der tricyclischen Verbindungen **15**, **21**, **28**, **32** und **37** würde man somit infolge der Raumbeanspruchung der zur S-Brücke *cis* angeordneten Substituenten überwiegend S(7)<sup>C(4)</sup>-Konfiguration erwarten. Damit in Über-

<sup>11)</sup> Unsubstituiertes 2-Oxa-7-thia-twistan 7,7-dioxid (**36**) wurde durch Behandlung von 2-Oxa-7-thia-twistan (**35**) [1] mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure dargestellt.



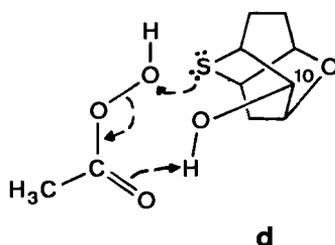
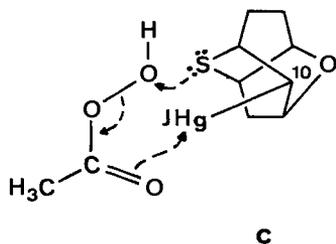
<sup>12)</sup> Vgl. die ausführliche Diskussion in [1].

<sup>13)</sup> Aus **38** wurde zum Zweck spektroskopischer Vergleiche (z. B. Tab. 2) durch Acetylierung das Acetat **39** dargestellt.



einstimmung ist jedoch nur die beobachtete Produktebildung ausgehend von **21** (→ **22**), **28** (→ **29**) und **32** (→ **33**).

*Henbest et al.* [19] haben gezeigt, dass der stereochemische Verlauf der Epoxidierung durch wasserstoffbindende Funktionen, z.B. durch eine Hydroxylgruppe nahe



beim Reaktionszentrum, beeinflusst wird. Sie postulierten, dass bei Oxydationen in unpolaren Lösungsmitteln ein nucleophiler Angriff der Doppelbindung an die durch eine Wasserstoffbrücke an die Nachbarfunktion gebundene Persäure erfolgt. Anwendung dieses Postulates auf die Oxydationen **15** → **10** und **37** → **38** würde bedeuten, dass die Persäure anfänglich durch eine Koordinationsbindung mit dem Quecksilberatom bzw. durch eine Wasserstoffbrückenbindung zum Wasserstoffatom der Isotwistanhydroxylgruppe an der jeweiligen Molekel fixiert wird (vgl. **c** bzw. **d**). Anschliessend erfolgt in stereospezifischer Weise die Oxydation des Schwefelatoms zum entsprechenden S-Oxid mit S(7)<sup>C(1)</sup>-Konfiguration<sup>14</sup>).

Es verbleibt noch die stereospezifische Oxydation des 10<sup>C(2)</sup>-Isotwistanacetats **40** zu besprechen, bei welcher ausschliesslich das Sulfoxid **41** mit S(7)<sup>C(1)</sup>-Konfiguration gebildet wird. Diese Konfiguration scheint für sterisch ungehinderte 2-Oxa-7-thia-isotwistane charakteristisch zu sein, ergab doch die Behandlung von unsubstituiertem 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**24**) ebenfalls ausschliesslich das entsprechende Sulfoxid **42** mit S(7)<sup>C(1)</sup>-Konfiguration. Die Zuordnung erfolgte auf Grund des NMR.-Spektrums von **42**, welches denjenigen vom Jodid **16** und Acetat **41** sehr ähnlich ist. Insbesondere beobachtet man das Signal des durch das Sauerstoffatom an S(7) stark entschirmten Wasserstoffatoms H–C(9)<sup>s(7)</sup> (Dublett mit  $J_{9O(2), 9s(7)} = 12$  Hz bei  $\delta = 3,06$ ).

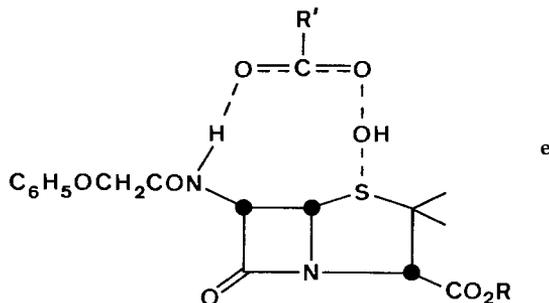
Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Allgemeines, vgl. [1].

*Behandlung von Alkohol 5 mit Wasserstoffperoxid.* – a) *Mit 1 Äquivalent.* Eine Lösung von 9,36 g (60 mMol) **5** in 300 ml AcOH wurde tropfenweise mit 6,3 ml (61 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 24 Std. bei Zimmertemp. stengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde mit CHCl<sub>3</sub>/Äthanol 9:1 chromatographiert. Man erhielt 135 mg (1,2%) endo-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en 9,9-dioxid (**8**). Smp. 271° (Zers., geschlossene Kapillare) nach 2maliger Umkristallisation aus EtOAc. IR.: 3605, 3490, 3030, 3010, 1650, 1454, 1444, 1427, 1305<sup>s</sup>, 1120<sup>s</sup>, 1060, 1040<sup>s</sup>, 999, 986, 957, 921, 888, 842, 823. NMR.: 1,4–2,5/m H<sub>2</sub>–C(3) und –C(4); 2,64/d  $J_{2^{exo}, H_{O-2}^{endo}} = 4$  HO–C(2)<sup>endo</sup>; 2,75–3,05/m ( $W^{1/2}$  ca. 11) H<sub>2</sub>–C(8); 3,22/m ( $W^{1/2}$  ca. 13) H–C(1); 3,41/m ( $W^{1/2}$  ca. 12, u. a.  $J_{5,6} = 7$  und  $J_{4,5} = 3,5$ ) H–C(5); 4,47/m ( $W^{1/2}$  ca. 19) H–C(2)<sup>exo</sup>; 5,66/d  $J_{6,7} = 10,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{5,6} = 7$  sowie  $J_{6,8}^{endo}$  und  $J_{6,8}^{exo}$  je 2) H–C(6); 6,05/d  $J_{6,7} = 10,5$

<sup>14</sup>) Am Beispiel der ebenfalls stereospezifisch verlaufenden Sulfidoxydation eines Penicillin-Derivates wurde erstmals der dirigierende Einfluss einer zur Sulfid-Funktion  $\beta$ -ständigen sek. Aminogruppe demonstriert [10]. Die Autoren formulierten die Reaktion wie sie in **e** dargestellt ist.



(zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{7,endo}$  und  $J_{7,exo}$  je 3,5) H—C(7). MS.:  $m/e$  188 ( $M^+$ , 2), 170 (21), 123 (21), 106 (48), 91 (48), 80 (57), 79 (100), 78 (86), 67 (44), 55 (34), 41 (80).

$C_8H_{12}O_3S$  Ber. C 51,06 H 6,43% Gef. C 51,03 H 6,48%

Weitere Elution lieferte 6,281 g (61%) endo-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en 9C(3)-oxid (7). Smp. 246–247° nach einmaliger Umkristallisation aus EtOAc. IR.: 3590, 3340, 1649, 1457, 1438, 1428, 1352, 1322, 1150, 1035<sup>s</sup>, 981, 970, 960, 917<sup>s</sup>, 881. NMR.: 1,4–2,2/ $m$  H—C(3)<sup>endo</sup> und H<sub>2</sub>—C(4); 2,3–3,1/ $m$  H—C(3)<sup>exo</sup> und H<sub>2</sub>—C(8); 3,2–3,9/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 27) H—C(1), —C(5) und HO—C(2)<sup>endo</sup>; 4,61/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 22) H—C(2)<sup>exo</sup>; 5,64/ $d$   $J_{6,7} = 10$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{5,6} = 7$  sowie  $J_{6,endo}$  und  $J_{6,exo}$  je 2) H—C(6); 6,03/ $d$   $J_{6,7} = 10$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{7,endo}$  und  $J_{7,exo}$  je 3,5) H—C(7). MS.:  $m/e$  172 ( $M^+$ , 68), 155 (76), 122 (43), 105 (88), 95 (43), 79 (100), 67 (52), 55 (41), 41 (61), 39 (55).

$C_8H_{12}O_2S$  Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,85 H 7,06%

Als letzte Komponente eluierte man 3,415 g (36%) endo-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en 9C(3)-oxid (6). Smp. 239–241° nach 2maliger Umkristallisation aus EtOAc. IR.: 3587, 3325, 1643, 1452, 1440, 1416, 1388, 1172, 1100, 1052, 1033<sup>s</sup>, 950, 914<sup>s</sup>, 878. NMR.: 1,2–2,3/ $m$  H<sub>2</sub>—C(3) und —C(4); 2,45–2,75/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 9) H<sub>2</sub>—C(8); 3,4–4,2/ $m$  H—C(1), —C(2)<sup>exo</sup>, —C(5) und HO—C(2)<sup>endo</sup>; 5,64/ $d$   $J_{6,7} = 10,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{5,6} = 7$  sowie  $J_{6,endo}$  und  $J_{6,exo}$  je 2) H—C(6); 6,26/ $d$   $J_{6,7} = 10,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{7,endo}$  und  $J_{7,exo} = 3,5$ ) H—C(7). MS.:  $m/e$  172 ( $M^+$ , 65), 155 (40), 123 (23), 105 (92), 79 (100), 67 (53), 55 (53).

$C_8H_{12}O_2S$  Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,80 H 6,95%

b) Mit Überschuss. 595 mg (3,8 mMol) **5** wurden in 15 ml AcOH gelöst, mit 2 ml (ca. 20 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und zwei Tage bei Zimmertemp. stehengelassen [vollständiger Umsatz nach 43 Std. aufgrund von DS.-Kontrolle (CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 9:1)]. Aufarbeitung und einmalige Umkristallisation aus EtOAc/Petroläther ergab 657 mg (90%) **8**.

<sup>10</sup>S(7)-Jodmercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan 7C(1)-oxid (**10**). – a) *Aus 6*. Eine Lösung von 950 mg (2,9 mMol) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O und 500 mg (2,9 mMol) **6** wurde 5 Tage unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von ca. 5 ml 2N NaOH und einer Lösung von 480 mg (2,6 mMol) KJ in 2 ml H<sub>2</sub>O wurde tropfenweise mit 2N HCl angesäuert (ca. pH 2). Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht und am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 1,3 g (90%) rohes **10**.

b) *Aus 15*. 255 mg (0,53 mMol) **15** wurden in 5 ml AcOH aufgeschlemmt, mit 0,055 ml (0,53 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 2 Tage unter Lichtausschluss bei Zimmertemp. gerührt. Nach Aufarbeiten löste man den Rückstand in 30 ml kochendem Aceton und filtrierte heiss über einem Papierfilter. Das Filtrat wurde auf ca. 10 ml eingengt und bis zur Trübung mit Hexan versetzt. Man erhielt 150 mg (57%) farbloses, mikrokristallines **10**. Smp. 195° (Zers.). IR. (KBr): 1437, 1329, 1286, 1275, 1256, 1241, 1218, 1188, 1147, 1108, 1085, 1070, 1039<sup>s</sup>, 1008<sup>s</sup>, 980, 926, 905, 896<sup>s</sup>, 879, 812, 800, 718, 688, 627, 567, 472. NMR. (Py-d<sub>6</sub>): 1,3–2,4/ $m$  H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>O(2)</sup>; 2,93/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 9) H—C(10)<sup>O(2)</sup>; 3,06/ $d$   $J_{9O(2),9S(7)} = 12,5$  H—C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,49/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 12) H—C(6); 3,71/ $t$   $J_{3,8}$  und  $J_{8,9O(2)}$  je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{6,8} = 2$ ) H—C(8); 4,56/ $t$   $J_{1,9O(2)}$  und  $J_{1,10O(2)}$  je 5,5 H—C(1); 4,74/ $t$   $J_{3,4O(2)}$  und  $J_{3,8}$  je 6 H—C(3). MS.:  $m/e$  500 ( $M^+$ , 30), 456 (HgJ<sub>2</sub><sup>+</sup>, 21), 328 (HgJ<sup>+</sup>, 14), 202 (Hg<sup>+</sup>, 21), 171 (100); C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>HgJ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S = 500.

<sup>10</sup>S(7)-Jodmercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan 7C(4)-oxid (**12**). Aus 500 mg (2,9 mMol) **7** wurden in Analogie zu **6** → **10** (siehe oben) 1,2 g (83%) rohes **12** gewonnen. Smp. 205° (Zers.) nach einmaliger Umkristallisation aus Aceton. IR. (KBr): 1446, 1329, 1281, 1253, 1153, 1072, 1038<sup>s</sup>, 1008<sup>s</sup>, 970, 924, 908, 894<sup>s</sup>, 882, 800, 710, 631, 598, 500, 459. NMR. (Py-d<sub>6</sub>): 1,8–2,8/ $m$  H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und —C(9); 3,32/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 8) H—C(10)<sup>O(2)</sup>; 3,55/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 13) H—C(8); 4,40/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 13) H—C(6); 4,60/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 11) H—C(1); 4,79/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 12) H—C(3). (DMSO-d<sub>6</sub>): 1,7–2,6/ $m$  H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und —C(9); 2,77/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 12) H—C(10)<sup>O(2)</sup>; 3,43/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 16) H—C(8); 4,15–4,45/ $m$  H—C(1) und —C(6); 4,57/ $m$  ( $W^{1/2}$  ca. 12, u.a.  $J_{3,8}$  ca. 5) H—C(3). MS.:  $m/e$  500 ( $M^+$ , 2), 456 (HgJ<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 329 (HgJ<sup>+</sup>, 21), 202 (Hg<sup>+</sup>, 84), 171 (63); C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>HgJ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S = 500.

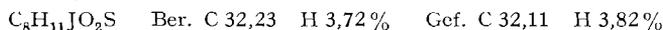
<sup>10</sup>S(7)-Jodmercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (**14**). – a) *Aus 8*. 550 mg (2,92 mMol) **8** wurden zu einer Lösung von 1 g (2,9 mMol) Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 10 ml 1proz. HNO<sub>3</sub> gegeben und während 7 Tagen unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von 4 ml 2N NaOH tropfte man unter Rühren eine Lösung von 480 mg (2,9 mMol) KJ in 2 ml H<sub>2</sub>O hinzu. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, mit H<sub>2</sub>O (0°) gewaschen und getrocknet (80°/10 Torr): 1,2 g (80%) pulver-

förmiges **14** vom Smp. 215–225° (Zers.). Durch kontinuierliche Extraktion mit Äther konnten nach 2 Tagen weitere 260 mg (16%) **14** gewonnen werden. Eine kleine Menge wurde aus Pyridin umkristallisiert. Smp. 225–226° (Zers.). IR. (KBr): 1446, 1440, 1360, 1341, 1320, 1310, 1286, 1272<sup>s</sup>, 1239, 1202, 1176, 1155, 1110<sup>s</sup>, 1094, 1075, 1038, 1026, 1015, 981, 975, 934, 905, 897, 879, 840, 815, 801, 795, 762, 705, 646, 612, 567, 519, 474, 451. NMR. (Py-d<sub>5</sub>): 1,8–2,7/m H<sub>2</sub>–C(4), –C(5) und H–C(9)<sup>o(2)</sup>; 3,01/d J<sub>9o(2),9s(7)</sub> = 13,5 H–C(9)<sup>s(7)</sup>; ca. 3,1/m H–C(10)<sup>o(2)</sup>; 3,76/t J<sub>3,8</sub> und J<sub>8,9o(2)</sub> je 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch J<sub>6,8</sub> = 3,5) H–C(8); 3,98/m (W<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ca. 13) H–C(6); 4,6–5,0/m H–C(1) und –C(3). MS.: m/e 516 (M<sup>+</sup>, 3), 452 (11), 329 (HgJ<sup>+</sup>, 6), 202 (Hg<sup>+</sup>, 18), 187 (4), 123 (100); C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>HgJ<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S = 516.

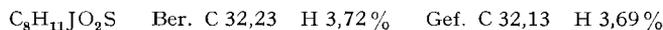
b) Aus **10**. 72,5 mg (0,145 mMol) **10** wurden in 3 ml AcOH aufgeschlemmt, mit 0,1 ml (ca. 1 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 5 Tage unter Lichtausschluss bei Zimmertemp. gerührt. Nach Aufarbeiten löste man den Rückstand in ca. 20 ml kochendem Aceton und filtrierte heiss durch ein Papierfilter. Man erhielt 69,5 mg (93%) rohes **14**.

c) Aus **12**. 70 mg (0,14 mMol) **12** wurden wie unter b) mit 0,1 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt. Man erhielt 70 mg (97%) rohes **14**.

*Joddemercurierung von 10*. 166 mg (0,33 mMol) rohes **10** wurden in 10 ml äthanolfreiem CHCl<sub>3</sub> aufgeschlemmt, mit einer Lösung von 280 mg (1,1 mMol) Jod in 3 ml CHCl<sub>3</sub> versetzt und 5 Std. unter Rückfluss gekocht (N<sub>2</sub>). Anschliessend wurden die unlöslichen Anteile abgenutscht und das Filtrat einmal mit 10proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohproduktes (54 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 1:1 ergab 41 mg (41,5%) 10<sup>o(2)</sup>-Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>o(4)</sup>-oxid (**16**). Smp. 147–148° nach 2maliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther. UV.: 229 (3750), ca. 263 (Schulter, 1200). IR.: 1452, 1438, 1340, 1314, 1171<sup>s</sup>, 1076, 1047<sup>s</sup>, 1026, 1011, 992, 975, 938, 909<sup>s</sup>, 901<sup>s</sup>, 866, 820. NMR.: 1,5–2,35/m H<sub>2</sub>–C(4), H–C(5)<sup>s(7)</sup> und –C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,72/d J<sub>5o(2),5s(7)</sub> = 15 (zusätzl. Aufspaltung durch J<sub>4o(2),5o(2)</sub> und J<sub>4s(7),5o(2)</sub> je 10) H–C(5)<sup>o(2)</sup>; 3,24/d J<sub>9o(2),9s(7)</sub> = 13 H–C(9)<sup>s(7)</sup>; ca. 3,25/m H–C(6); 3,90/t J<sub>3,8</sub> und J<sub>8,9o(2)</sub> je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch J<sub>6,8</sub> = 1,5) H–C(8); 4,66/d J<sub>1,9o(2)</sub> = 6 H–C(1); 4,76/t J<sub>3,8</sub> und J<sub>3,4o(2)</sub> = 6 H–C(3); 5,12/d J<sub>6,10s(7)</sub> = 4,5 H–C(10)<sup>s(7)</sup>. MS.: m/e 298 (M<sup>+</sup>, 1,2) 171 (49), 154 (85), 97 (55), 91 (91), 79 (68), 65 (39), 53 (38), 41 (70), 39 (100).



*Joddemercurierung von 12*. 538 mg (1,08 mMol) rohes **12** wurden analog wie **10** (siehe oben) in 15 ml CHCl<sub>3</sub> mit 305 mg (1,2 mMol) Jod behandelt und aufgearbeitet. Chromatographie des Rohproduktes (218 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 1:1 lieferte 127 mg (39,5%) 10<sup>o(2)</sup>-Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>o(4)</sup>-oxid (**16**). Weitere Elution ergab 26 mg (8%) 10<sup>o(2)</sup>-Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>o(4)</sup>-oxid (**17**). Smp. 191–192° nach 2maliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther. UV.: ca. 239 (1385), ca. 258 (Schulter, 1115). IR.: 1450, 1343, 1271, 1171<sup>s</sup>, 1148, 1080<sup>s</sup>, 1058<sup>s</sup>, 1041<sup>s</sup>, 1018<sup>s</sup>, 988, 971, 938, 912<sup>s</sup>, 900<sup>s</sup>, 870<sup>s</sup>. NMR.: 1,9–2,9/m H<sub>2</sub>–C(4), –C(5) und H–C(9)<sup>o(2)</sup>; 1,97/d J<sub>9o(2),9s(7)</sub> = 14 H–C(9)<sup>s(7)</sup>; 3,55/d J<sub>8,9o(2)</sub> = 8 (zusätzl. Aufspaltung durch J<sub>3,8</sub> = 6 und J<sub>6,8</sub> = 2) H–C(8); 3,81/m (W<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ca. 13) H–C(6); 4,4–4,6/m (W<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ca. 8) H–C(1) und –C(10)<sup>s(7)</sup>; 4,73/m (W<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ca. 13, u. a. J<sub>3,8</sub> = 6) H–C(3). MS.: m/e 298 (M<sup>+</sup>, 1,8), 171 (80), 127 (33), 93 (29), 91 (40), 79 (40), 77 (47), 67 (36), 55 (30), 41 (78), 39 (100).



*Joddemercurierung von 14*. 990 mg (1,91 mMol) rohes **14** wurden analog wie **10** (siehe oben) in 30 ml CHCl<sub>3</sub> mit 508 mg (2 mMol) Jod behandelt. Man erhielt 569 mg (93%) eines Gemisches von **18** und **19** im Verhältnis von ca. 1:1 (Bestimmung mittels NMR.). Der Smp. [nach einmaliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther (565 mg → 543 mg)] war 196–197° und blieb nach weiterer Umkristallisation konstant.

10<sup>o(2)</sup>-Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (**18**). – a) Aus **16**. 15 mg (0,05 mMol) **16** wurden in 0,3 ml AcOH gelöst, mit ca. 0,03 ml (0,3 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 6 Tage unter Lichtausschluss bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (14,5 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über wenig Kieselgel fraktioniert filtriert. Man erhielt 12,5 mg (79%) **18**, welches nach einmaliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther bei 163–164° schmolz. UV.: 266 (610). IR.: 1453, 1446, 1438, 1353, 1342, 1319<sup>s</sup>, 1310<sup>s</sup>, 1301, 1284, 1172, 1141, 1118<sup>s</sup>, 1077, 1030, 1018, 973, 939, 910, 903, 873, 840. NMR.: 1,9–2,9/m H<sub>2</sub>–C(4), –C(5) und H–C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,90/d J<sub>9o(2),9s(7)</sub> = 13 H–C(9)<sup>s(7)</sup>; 3,39/m (W<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ca. 12) H–C(6); 3,61/t J<sub>3,8</sub> und J<sub>8,9o(2)</sub> je 6,5 (zusätzl. Aufspaltung

durch  $J_{6,8} = 3$ ) H—C(8); 4,64/d  $J_{6,10s(7)} = 6$  H—C(10)<sup>s(7)</sup>; 4,7–4,95/m (3 Hauptsignale, u. a.  $J_{3,8} = 6,5$ ) H—C(1) und —C(3). MS.: *m/e* 314 ( $M^+$ , 14), 187 (100), 121 (33), 95 (24), 79 (46), 67 (21), 55 (30), 41 (17).

$C_8H_{11}JO_3S$  Ber. C 30,58 H 3,52% Gef. C 30,63 H 3,56%

b) *Aus 17*. 100 mg (0,35 mMol) **17**, gelöst in 2 ml AcOH, wurden mit 0,2 ml (ca. 2 mMol) 30proz.  $H_2O_2$  versetzt und 2 Tage unter Lichtausschluss bei Zimmertemp. gerührt. Man erwärmte auf 60° bis nach 6 Std. vollständiger Umsatz beobachtet wurde (DS.:  $CH_2Cl_2$ /Äther 1:1). Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 100 mg (95%) **18**.

$10s(7)$ -*Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>C(4)</sup>-oxid (22)*. 177 mg (0,63 mMol) **21** wurden in 4 ml AcOH gelöst, mit 0,07 ml (0,68 mMol) 30proz.  $H_2O_2$  versetzt und 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung lieferte 184 mg (95%) **22**. Smp. 212–213° nach 2maliger Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Äther. UV.: 263 (490). IR.: 1447, 1333, 1289, 1258, 1162, 1132, 1118, 1100, 1080, 1051<sup>s</sup>, 1019, 979, 933, 909, 898, 887. NMR.: 1,9–2,7/m  $H_2$ —C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,81/d  $J_{9o(2),9s(7)} = 14$  H—C(9)<sup>s(7)</sup>; 3,47/d  $J_{8,9o(2)} = 7,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{3,8} = 6$  und  $J_{6,8} = 2,5$ ) H—C(8); 3,92/m ( $W^{1/2}$  ca. 13) H—C(6); 4,25–4,5/m ( $W^{1/2}$  ca. 8) H—C(1) und —C(10)<sup>o(2)</sup>; 4,80/m ( $W^{1/2}$  ca. 12, u. a.  $J_{3,8} = 6$ ) H—C(3). MS.: *m/e* 298 ( $M^+$ , 10), 171 (100), 121 (14), 91 (18), 79 (24), 67 (20), 55 (17), 41 (25).

$C_8H_{11}JO_2S$  Ber. C 32,23 H 3,72% Gef. C 32,09 H 3,74%

$10s(7)$ -*Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (19)*. 122 mg (0,43 mMol) **21** wurden in 2 ml AcOH gelöst, mit 0,46 ml (ca. 4,5 mMol) 30proz.  $H_2O_2$  versetzt und 3 Tage bei 80° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 138 mg Rohprodukt erhalten. Chromatographie in  $CHCl_3/C_2H_5OH$  25:1 ergab 94 mg (69%) **19**. Smp. 191–192° nach einmaliger Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$ /Äther. UV.: 264 (246). IR.: 1452, 1439, 1359, 1348, 1329, 1312<sup>s</sup>, 1290, 1170, 1139, 1127<sup>s</sup>, 1082, 1058, 1026, 984, 943, 906, 898, 890, 841. NMR.: 1,9–2,6/m  $H_2$ —C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 3,42/d  $J_{9o(2),9s(7)} = 13$  H—C(9)<sup>s(7)</sup>; 3,4–3,65/m H—C(6) und —C(8); 4,3–4,6/m H—C(1) und —C(10)<sup>o(2)</sup>; 4,81/d  $J_{3,8} = 5,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{3,4o(2)} = 4,5$ ) H—C(3). MS.: *m/e* 314 ( $M^+$ , 1), 187 (100), 121 (37), 105 (34), 95 (30), 79 (53), 67 (28), 55 (35), 41 (29).

$C_8H_{11}JO_3S$  Ber. C 30,58 H 3,52% Gef. C 30,63 H 3,49%

*2-Oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (23)*. – a) *Durch Behandlung des Gemisches von 18 und 19 mit Raney-Nickel*. 99 mg (0,315 mMol) eines Gemisches von **18** und **19** (Verhältnis 1:1, vgl. oben) wurden in 3 ml abs.  $CH_3OH$  gelöst. Nach Zugabe von 0,5 ml 1N KOH (methanolische Lösung) und ca. 500 mg Raney-Nickel rührte man 10 Min. bei 60–70°. Anschliessend wurde über Celit filtriert, das Filtergut mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen und das Filtrat eingedampft. Man erhielt 44 mg (74,5%) **23**.

b) *Aus Sulfid 24*. 44 mg (0,282 mMol) **24** wurden in 1,5 ml AcOH gelöst, mit 0,2 ml (ca. 2 mMol) 30proz.  $H_2O_2$  versetzt und 22 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Eindampfen unter reduziertem Druck wurde in EtOAc aufgenommen und eingedampft. Dies wurde mehrere Male wiederholt. Fraktionierte Filtration über Kieselgel in  $CH_2Cl_2$ /Äther 1:1 ergab 51 mg (96%) **23**. Smp. 265° (geschlossene Kapillare) nach Sublimation bei 130°/0,01 Torr. IR.: 1455, 1442, 1357, 1337, 1308<sup>s</sup>, 1300<sup>s</sup>, 1287, 1175, 1166, 1122<sup>s</sup>, 1118<sup>s</sup>, 1080<sup>s</sup>, 1057, 1033, 1011<sup>s</sup>, 998, 962, 912<sup>s</sup>, 903, 878<sup>s</sup>, 867<sup>s</sup>, 836. NMR.: 1,9–2,7/m  $H_2$ —C(4), —C(5), —C(10) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,86/d  $J_{9o(2),9s(7)} = 13$  H—C(9)<sup>s(7)</sup>; 3,29/m ( $W^{1/2}$  ca. 14) H—C(6); 3,50/d  $J_{3,8} = 6,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{8,9o(2)} = 6$  und  $J_{6,8} = 3,5$ ) H—C(8); 4,46/t  $J_{1,9o(2)}$  und  $J_{1,10s(7)}$  je 4,5 H—C(1); 4,79/m ( $W^{1/2}$  ca. 13, u. a.  $J_{3,8} = 6,5$ ) H—C(3). MS.: *m/e* 188 ( $M^+$ , 23), 124 (71), 95 (54), 81 (83), 80 (100), 67 (46), 55 (87).

$C_8H_{12}O_3S$  Ber. C 51,06 H 6,43% Gef. C 50,89 H 6,40%

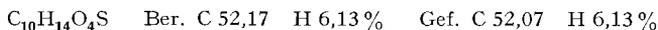
*Behandlung von 18 mit Raney-Nickel*. 11,5 mg (0,037 mMol) **18** wurden in 1 ml abs.  $CH_3OH$  gelöst. Nach Zugabe von 0,05 ml einer 1N methanolischen KOH-Lösung und ca. 200 mg Raney-Nickel wurde 20 Min. unter Rückfluss gekocht und wie oben aufgearbeitet. Man erhielt 2,5 mg (38%) **23**.

*Behandlung von 19 mit Silberacetat*. Eine Lösung von 83 mg (0,264 mMol) **19** in 1,5 ml AcOH wurde mit 84 mg (0,5 mMol) AgOAc versetzt und 1 Std. bei 80° gerührt. Nach Filtration über Celit chromatographierte man das Rohprodukt (68 mg) an 10 g Kieselgel mit  $CH_2Cl_2/C_2H_5OH$  20:1. Man eluierte 49 mg (74,5%) eines Gemisches von  $10s(7)$ -*Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (30)*

und  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan 7,7-dioxid (**34**) im Verhältnis von ca. 6:1 (Bestimmung mittels NMR.). Weitere Elution lieferte noch 7 mg eines Alkoholgemisches mit  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Hydroxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (**31**) als Hauptkomponente (Bestimmung mittels IR.).

*Behandlung von 22 mit Silberacetat.* Eine Lösung von 161 mg (0,54 mMol) **22** in 3 ml AcOH wurde mit 167 mg (1 mMol) AgOAc versetzt und 1 Std. bei  $80^\circ$  gerührt. Nach Filtration über Celit wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20:1 chromatographiert. Es resultierten 111 mg (90%) eines Gemisches von  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan  $7^{\text{C}(\text{A})}$ -oxid (**29**) und  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan  $7^{\text{C}(\text{A})}$ -oxid (**33**) im Verhältnis von ca. 5:1 (Bestimmung mittels NMR.).

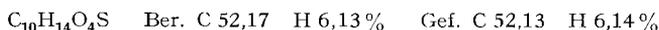
$10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan  $7^{\text{C}(\text{A})}$ -oxid (**29**). 62 mg (0,29 mMol) **28**, gelöst in 2 ml AcOH wurden mit 0,031 ml (0,3 mMol) 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  während 17 Std. bei Zimmertemp. oxydiert. Das Rohprodukt (73 mg) wurde einmal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$  umkristallisiert: 56,5 mg (85%) **29** vom Smp.  $147\text{--}148^\circ$ . IR.:  $1745^{\text{s}}$ ,  $1450$ ,  $1434$ ,  $1375^{\text{s}}$ ,  $1288$ ,  $1240^{\text{s}}$ ,  $1163$ ,  $1126$ ,  $1092$ ,  $1068$ ,  $1046^{\text{s}}$ ,  $1031$ ,  $1000$ ,  $982$ ,  $958$ ,  $909$ ,  $900^{\text{s}}$ ,  $878^{\text{s}}$ . NMR.:  $1,8\text{--}2,7/m$   $\text{H}_2\text{--C}(4)$ ,  $\text{--C}(5)$  und  $\text{--C}(9)$ ;  $2,14/s$   $\text{H}_3\text{COO--C}(10)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $3,4\text{--}3,8/m$   $\text{H--C}(6)$  und  $\text{--C}(8)$ ;  $4,29/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 9)  $\text{H--C}(1)$ ;  $4,71/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 12, u. a.  $J_{3,8}$ , ca. 6)  $\text{H--C}(3)$ ;  $5,17/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 9)  $\text{H--C}(10)^{\text{O}(2)}$ . MS.:  $m/e$  230 ( $M^+$ , 22), 170 (11), 121 (29), 93 (8), 81 (11), 67 (7), 55 (10), 43 (100).



*Behandlung von 29 mit Wasserstoffperoxid.* 28 mg (0,12 mMol) **29**, gelöst in 1 ml AcOH, wurden mit 0,1 ml (ca. 1 mMol) 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und 3 Tage bei  $80^\circ$  oxydiert. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt (28 mg) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20:1 chromatographiert. Man eluierte 11 mg (30%)  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (**30**). Smp.  $110^\circ$  nach einmaliger Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ . IR.:  $1738^{\text{s}}$ ,  $1452$ ,  $1439$ ,  $1376$ ,  $1342$ ,  $1310^{\text{s}}$ ,  $1289$ ,  $1240$ ,  $1172$ ,  $1163$ ,  $1122^{\text{s}}$ ,  $1092$ ,  $1049^{\text{s}}$ ,  $1028$ ,  $1001$ ,  $981$ ,  $957$ ,  $903$ ,  $898$ ,  $877$ ,  $846$ . NMR.:  $1,9\text{--}2,7/m$   $\text{H}_2\text{--C}(4)$ ,  $\text{--C}(5)$  und  $\text{H--C}(9)^{\text{O}(2)}$ ;  $2,18/s$   $\text{H}_3\text{COO--C}(10)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $3,24/d$   $J_{9(0),9\text{S}(\text{T})} = 13$   $\text{H--C}(9)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $3,25\text{--}3,45/m$   $\text{H--C}(6)$ ;  $3,54/t$   $J_{3,8}$  und  $J_{8,9(0)}$  je 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{6,8} = 3,5$ )  $\text{H--C}(8)$ ;  $4,38/t$   $J_{1,9(0)}$  und  $J_{1,10(0)}$  je 4,5  $\text{H--C}(1)$ ;  $4,81/d$   $J_{3,8} = 6,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{3,4(0)} = 3,5$ )  $\text{H--C}(3)$ ;  $5,09/d$   $J_{1,10(0)}$  = 4,5 (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{6,10(0)}$  und  $J_{7,10(0)}$  je 2)  $\text{H--C}(10)^{\text{O}(2)}$ . MS.:  $m/e$  246 ( $M^+$ , 0,4), 139 (10), 122 (18), 99 (25), 87 (13), 82 (15), 66 (10), 57 (17), 55 (12), 43 (100);  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S} = 246$ .

Weitere Elution lieferte 12 mg (48,5%)  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Hydroxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7,7-dioxid (**31**). Smp. ca.  $270^\circ$  (Zers.) nach einmaliger Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ . IR.:  $3520$ ,  $1453$ ,  $1440$ ,  $1401$ ,  $1360$ ,  $1343$ ,  $1316$ ,  $1300^{\text{s}}$ ,  $1172$ ,  $1161$ ,  $1118^{\text{s}}$ ,  $1052^{\text{s}}$ ,  $1023$ ,  $986$ ,  $953$ ,  $908$ ,  $897$ ,  $885^{\text{s}}$ ,  $840$ . NMR.:  $2,0\text{--}2,6/m$   $\text{H}_2\text{--C}(4)$ ,  $\text{--C}(5)$  und  $\text{H--C}(9)^{\text{O}(2)}$ ;  $3,13/d$   $J_{9(0),9\text{S}(\text{T})} = 13,5$   $\text{H--C}(9)^{\text{S}(\text{T})}$ ; ca.  $3,3/m$   $\text{H--C}(6)$ ;  $3,31/d$   $J_{10(0)}$ ,  $\text{HO--}10\text{S}(\text{T}) = 11$   $\text{HO--C}(10)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $3,55/t$   $J_{3,8}$  und  $J_{8,9(0)}$  je 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{6,8} = 3,5$ )  $\text{H--C}(8)$ ;  $4,19/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 21, u. a.  $J_{10(0)}$ ,  $\text{HO--}10\text{S}(\text{T}) = 11$ )  $\text{H--C}(10)^{\text{O}(2)}$ ;  $4,40/t$   $J_{1,9(0)}$  und  $J_{1,10(0)}$  je 5  $\text{H--C}(1)$ ;  $4,79/d$   $J_{3,8} = 6,5$  (zusätzl. Aufspaltung durch  $J_{3,4(0)} = 3,5$ )  $\text{H--C}(3)$ . MS.:  $m/e$  204 ( $M^+$ , 1), 140 (19), 97 (16), 84 (51), 66 (19), 57 (100), 55 (38), 41 (25), 39 (26);  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S} = 204$ .

$10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan  $7^{\text{C}(\text{A})}$ -oxid (**33**). Eine Lösung von 18 mg (0,084 mMol) **32** in 1 ml AcOH wurde mit 0,01 ml (ca. 0,1 mMol) 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Chromatographie des Rohproduktes (ca. 20 mg) in Äther lieferte 3 mg (14,5%)  $10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan 7,7-dioxid (**34**) und 14 mg (72,5%) **33**; nach Sublimation ( $90^\circ/0,01$  Torr) schmolz letzteres bei  $112^\circ$ . IR.:  $1740^{\text{s}}$ ,  $1450$ ,  $1430$ ,  $1240^{\text{s}}$ ,  $1065^{\text{s}}$ ,  $1042^{\text{s}}$ ,  $1011$ ,  $979$ ,  $908$ ,  $874$ . NMR.:  $1,7\text{--}2,8/m$   $\text{H}_2\text{--C}(4)$ ,  $\text{--C}(5)$  und  $\text{--C}(9)$ ;  $2,11/s$   $\text{H}_3\text{COO--C}(10)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $3,00/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 10)  $\text{H--C}(6)$  oder  $\text{--C}(8)$ ;  $3,54/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 11)  $\text{H--C}(8)$  oder  $\text{--C}(6)$ ;  $4,22/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 11)  $\text{H--C}(3)$ ;  $4,45/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 11)  $\text{H--C}(1)$ ;  $5,02/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 15)  $\text{H--C}(10)^{\text{O}(2)}$ . MS.:  $m/e$  230 ( $M^+$ , 7), 171 (7), 121 (10), 83 (9), 81 (9), 55 (13), 43 (100).



$10^{\text{S}(\text{T})}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan 7,7-dioxid (**34**). Eine Lösung von 34 mg (0,16 mMol) **32** in 1 ml AcOH wurde mit 0,1 ml (ca. 1 mMol) 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und 4 Std. bei  $70^\circ$  gerührt. Nach Aufarbeitung erhielt man 38 mg (97%) **34**. Smp.  $149^\circ$ . Nach Sublimation ( $90^\circ/0,002$  Torr) war der Smp.  $153^\circ$ . IR.:  $1732^{\text{s}}$ ,  $1430$ ,  $1376$ ,  $1362$ ,  $1321$ ,  $1307^{\text{s}}$ ,  $1240^{\text{s}}$ ,  $1176$ ,  $1122^{\text{s}}$ ,  $1063^{\text{s}}$ ,  $1047$ ,  $1030$ ,  $1004$ ,  $909$ ,  $885$ . NMR.:  $1,9\text{--}2,9/m$   $\text{H}_2\text{--C}(4)$ ,  $\text{--C}(5)$  und  $\text{--C}(9)$ ;  $2,15/s$   $\text{H}_3\text{COO--C}(10)^{\text{S}(\text{T})}$ ;  $2,1\text{--}2,45/m$   $\text{H--C}(6)$  und  $\text{--C}(8)$ ;  $4,44/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 10)  $\text{H--C}(3)$ ;  $4,59/m$  ( $W^{1/2}$  ca. 13)  $\text{H--C}(1)$ ;  $5,04/m$  ( $W^{1/2}$  ca.

16) H—C(10)<sup>o(2)</sup>. MS.: *m/e* 246 (*M*<sup>+</sup>, 0,3), 186 (9), 122 (58), 99 (99), 87 (98), 81 (99), 79 (99), 67 (88), 66 (88), 57 (100), 43 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 48,78 H 5,73% Gef. C 48,72 H 5,73%

2-Oxa-7-thia-twistan 7,7-dioxid (**36**). 30 mg (0,19 mMol) **35** wurden in 0,5 ml AcOH und 0,15 ml (ca. 1,5 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelöst und drei Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Zugabe von ca. 10 ml ges. wässriger NaOAc-Lösung extrahierte man 3mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und isolierte ca. 40 mg Rohprodukt. Chromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther 5:1 lieferte 22,5 mg (62,5%) **36**. Smp. 181–182° (geschlossene Kapillare) nach Sublimation bei 140°/0,01 Torr. IR.: 1455, 1438, 1330, 1313<sup>s</sup>, 1293<sup>s</sup>, 1280, 1183, 1158, 1117<sup>s</sup>, 1056, 1019<sup>s</sup>, 1007, 987, 937, 899, 863, 829. NMR.: 1,8–2,7/*m* H<sub>2</sub>—C(4), —C(5), —C(9) und —C(10); 3,14/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 11) H—C(6) und —C(8); 4,45/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 12, drei Hauptsignale) H—C(1) und —C(3). MS.: *m/e* 188 (*M*<sup>+</sup>, 95), 170 (36), 95 (46), 79 (61), 68 (75), 67 (100), 55 (43), 41 (60).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S Ber. C 51,06 H 6,43% Gef. C 50,94 H 6,46%

10<sup>S(7)</sup>-Hydroxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>C(1)</sup>-oxid (**38**). 48,5 mg (0,28 mMol) **37**, gelöst in 1 ml AcOH, wurden mit 0,31 ml (0,3 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während 60 Std. bei Zimmertemp. oxydiert. Nach Aufarbeitung und fraktionierter Filtration durch 4 g Kieselgel in CHCl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 15:1 erhielt man 45 mg (85%) **38**, welches nach einmaliger Umkristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther) bei 272–273° (Zers., geschlossene Kapillare) schmolz. IR.: 3665, 3450, 1450, 1415, 1331, 1291, 1273, 1157, 1119, 1091, 1065, 1051<sup>s</sup>, 1034, 1021, 987, 951, 908, 890<sup>s</sup>, 830, 819. NMR.: 1,4–2,6/*m* H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 3,36/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 14) H—C(6); 3,53/*d* *J*<sub>9,0(2),9S(7)</sub> = 13 H—C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,96/*t* *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9,0(2)</sub> je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>6,8</sub> = 2) H—C(8); 4,05/*m* H—C(10)<sup>o(2)</sup>; 4,22/*d* *J*<sub>10,0(2)</sub>, *H*<sub>0</sub>–10<sup>S(7)</sup> = 9 HO—C(10)<sup>S(7)</sup>; 4,55/*t* *J*<sub>1,9,0(2)</sub> und *J*<sub>1,10,0(2)</sub> je 5 H—C(1); 4,75/*t* *J*<sub>3,4,0(2)</sub> und *J*<sub>3,8</sub> je 5,5 H—C(3). MS.: *m/e* 188 (*M*<sup>+</sup>, 73), 139 (95), 95 (59), 83 (77), 67 (43), 57 (100), 55 (69), 41 (61); C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S = 188.

10<sup>S(7)</sup>-Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>C(1)</sup>-oxid (**39**). Eine Lösung von 13 mg (0,069 mMol) **38** in je 0,5 ml Pyridin und Acetanhydrid wurde zwei Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Einengen wurde das Gemisch mehrmals als benzolische Lösung eingedampft und das Rohprodukt (12 mg) an 2 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 20:1 chromatographiert. Man erhielt 3 mg (20%) **39**. Smp. 128–131°. IR.: 1735<sup>s</sup>, 1452, 1440, 1377, 1335, 1291, 1240<sup>s</sup>, 1157, 1121, 1091, 1055<sup>s</sup>, 1030, 1004, 982, 896, 877. NMR.: 1,6–2,4/*m* H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,15/*s* H<sub>3</sub>COO—C(10)<sup>S(7)</sup>; 3,23/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 13) H—C(6); 3,51/*d* *J*<sub>9,0(2),9S(7)</sub> = 13,5 H—C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,85/*t* *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9,0(2)</sub> je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>6,8</sub> = 2) H—C(8); 4,45/*t* *J*<sub>1,9,0(2)</sub> und *J*<sub>1,10,0(2)</sub> je 5 H—C(1); 4,73/*d* *J*<sub>3,8</sub> = 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>3,4,0(2)</sub> = 5) H—C(3); 4,98/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 8) H—C(10)<sup>o(2)</sup>. MS.: *m/e* 230 (*M*<sup>+</sup>, 14), 170 (8), 121 (20), 95 (5), 81 (8), 55 (7), 43 (100); C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S = 230.

10<sup>o(2)</sup>-Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>C(1)</sup>-oxid (**41**). 76 mg (0,355 mMol) **40**, gelöst in 1,5 ml AcOH, wurden mit 0,04 ml (0,375 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> während 20 Std. bei Zimmertemp. oxydiert. Nach Aufarbeitung erhielt man 82 mg (100%) **41**. Smp. 116–117° nach 2maliger Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther. IR.: 1737<sup>s</sup>, 1442, 1378, 1367, 1342, 1240<sup>s</sup>, 1170, 1150, 1087, 1050<sup>s</sup>, 1040<sup>s</sup>, 1030<sup>s</sup>, 1018, 993, 969, 907, 898, 870. NMR.: 1,5–2,6/*m* H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,11/*s* H<sub>3</sub>COO—C(10)<sup>o(2)</sup>; 3,15/*d* *J*<sub>9,0(2),9S(7)</sub> = 13 H—C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,38/*m* (*W*<sup>1/2</sup> ca. 15) H—C(6); 3,79/*t* *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9,0(2)</sub> je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>6,8</sub> = 1,5) H—C(8); 4,41/*d* *J*<sub>1,9,0(2)</sub> = 6 H—C(1); 4,71/*t* *J*<sub>3,4,0(2)</sub> und *J*<sub>3,8</sub> je 6 H—C(3); 5,32/*d* *J*<sub>6,10S(7)</sub> = 5 H—C(10)<sup>S(7)</sup>. MS.: *m/e* 230 (*M*<sup>+</sup>, 7,5), 171 (1,6), 121 (9), 95 (4), 81 (6), 55 (6), 43 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S Ber. C 52,17 H 6,13% Gef. C 51,89 H 6,13%

2-Oxa-7-thia-isotwistan 7<sup>C(1)</sup>-oxid (**42**). Eine Lösung von 32 mg (0,205 mMol) **24** in 3 ml AcOH wurde mit 0,0204 ml (0,205 mMol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und 40 Std. bei Zimmertemp. gerührt. Die Essigsäure wurde durch azeotropes Wegdestillieren mit Benzol weitgehend entfernt. Nach Filtration des Rückstands über Celit in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhielt man 31 mg Rohprodukt, welches bei 90°/0,01 Torr sublimiert wurde. Chromatographie von 17 mg des sublimierten Produktes an 8,5 g Kieselgel in Äther lieferte 2 mg einer nicht weiter untersuchten Verbindung und 13 mg **42**. Smp. ca. 245° (geschlossene Kapillare). IR.: 1440, 1347, 1304, 1081, 1038<sup>s</sup>, 1007, 997<sup>s</sup>, 959, 902, 860. NMR.: 1,5–2,7/*m* H<sub>2</sub>—C(4), —C(5) und —C(10) sowie H—C(9)<sup>o(2)</sup>; 2,95–3,15/*m* H—C(6); 3,06/*d* *J*<sub>9,0(2),9S(7)</sub> = 12 H—C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,74/*t* *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9,0(2)</sub> je 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>6,8</sub> = 1,5) H—C(8); 4,43/*t* *J*<sub>1,9,0(2)</sub> und *J*<sub>1,10S(7)</sub> je 5 H—C(1); 4,71/*d* *J*<sub>3,8</sub> = 6 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*<sub>3,4,0(2)</sub> = 5)

H—C(3). MS.:  $m/e$  172 ( $M^+$ , 53), 155 (63), 123 (36), 105 (25), 95 (38), 81 (100), 79 (49), 67 (41), 55 (38).  
 $C_8H_{12}SO_2$  Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,60 H 6,94%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *N. Wigger & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 2769 (1972).
- [2] *F. G. Bordwell & W. T. Brannen, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4645 (1964).
- [3] *C. R. Johnson & J. C. Sharp*, *Quart. Reports on Sulfur Chemistry* **4**, 1 (1969), speziell S. 21.
- [4] *E. J. Corey & E. Block*, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [5] *E. D. Weil, K. J. Smith & R. J. Gruber*, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [6] *F. Lautenschlaeger*, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [7] *C. Ganter & J.-F. Moser*, *Helv.* **54**, 2228 (1971).
- [8] *K. Mislow*, *Rec. chem. Progress* **28**, 217 (1967).
- [9] *A. B. Foster, I. D. Inch, M. G. Qadir & J. M. Webber*, *Chem. Commun.* **1968**, 1086.
- [10] *R. D. G. Cooper, P. V. DeMarco, J. C. Cheng & N. D. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1408 (1969).
- [11] *A. Hamon, B. Lacoume & J. Olivie*, *Bull. Soc. chim. France* **1971**, 1472.
- [12] *S. Sternhell*, *Rev. Pure Appl. Chemistry* **14**, 15 (1964).
- [13] *K. Kimura & S. Nagakura*, *Spectrochim. Acta* **17**, 166 (1961).
- [14] *C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen & K. Schaffner-Sabba*, *Helv.* **53**, 1618 (1970).
- [15] *C. Ganter, R. O. Duthaler & W. Zwahlen*, *Helv.* **54**, 578 (1971).
- [16] *C. Ganter & W. Zwahlen*, *Helv.* **54**, 2628 (1971).
- [17] *M. Procházka & M. Palaček*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **32**, 3049 (1967).
- [18] a) *C. R. Johnson & D. McCants, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1109 (1965); b) *D. Barnard, L. Bateman & J. I. Cunneen* in «Organic Sulfur Compounds», Vol. I, S. 229 (N. Kharasch, Ed.), Pergamon Press, Inc., New York, N.Y. (1961).
- [19] a) *H. B. Henbest*, *Proc. chem. Soc.* **1963**, 159; b) *H. B. Henbest, B. Nicholls, W. R. Jackson, R. A. L. Wilson, N. S. Crossley, M. B. Meyers & R. S. McElhinney*, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1365.

## 281. Pinacol-Pinacolone Rearrangement of 1,2-Di-(*p*-methoxyphenyl)-ethane-1,2-diol and Bis-(4-methoxyphenyl)-acetaldehyde in Acid Media

by **Wadie Tadros, Alfý Badie Sakla, Sami Bassili Awad** and  
**Abdul-Aziz Amine Helmy**

Department of Chemistry, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt

(15. II. 72)

**Summary.** 1,2-Di-(*p*-methoxyphenyl)-ethane-1,2-diol gave in acid media bis-(4-methoxyphenyl)-acetaldehyde, 4,4'-dimethoxy-deoxybenzoin, and 1,2-di-(*p*-methoxyphenyl)-ethylene oxide; their respective yields being influenced by at least 3 factors: (i) the acid, (ii) its concentration, and (iii) the reaction period.

Bis-(4-methoxyphenyl)-acetaldehyde rearranged to the deoxybenzoin in boiling sulfuric (50%) or phosphoric (75%) acids (*w/w*), and to two isomeric 1,2-diacetoxy-1,2-di-(*p*-methoxyphenyl)-ethanes when it was heated with acetic anhydride.

The mechanisms of these reactions are discussed.