

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Ackermann, H. Tobler & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 2731 (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*, *Helv.* **53**, 1693 (1970).
 [6] *C. Ganter, K. Wicker & N. Wigger*, *Chimia* **24**, 27 (1970).
 [7] *C. Ganter & W. Zwahlen*, *Helv.* **54**, 2628 (1971).
 [8] *P. von R. Schleyer & E. Wiskott*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2845.
 [9] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 1809 (1972).
 [10] *C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen & K. Schaffner-Sabba*, *Helv.* **53**, 1618 (1970).
 [11] *C. Ganter, R. O. Duthaler & W. Zwahlen*, *Helv.* **54**, 578 (1971).
 [12] *J. Kalvoda & K. Heuster*, *Synthesis* **1971**, 503.
 [13] *Houben-Weyl*, «Methoden der Organischen Chemie», Halogenverbindungen, Band V/4, 541 (1960).
 [14] *G. M. Whitesides & J. S. Filippo, Jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6611 (1970).
 [15] *W. Dittmann & P. Sunder-Plassmann*, *Chemiker Ztg.* **94**, 299 (1970).
 [16] *H. O. House & V. Kramar*, *J. org. Chemistry* **28**, 3362 (1963).
 [17] *S. Castellano & A. A. Bothner-By*, *J. chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
 [18] *J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe*, «Progress in NMR.-Spectroscopy», **1**, 141, Pergamon Press (1966).
 [19] *D. H. Williams & I. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», S. 108, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1968).
 [20] *N. Wigger, K. Wicker, W. Zwahlen & C. Ganter*, *Chimia* **25**, 418 (1971).
 [21] *C. Ganter & N. Wigger*, *Helv.* **55**, 481 (1972).
 [22] *T. G. Traylor*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 244 (1964); *Accounts Chem. Res.* **2**, 152 (1969).
 [23] *H. B. Henbest & B. Nicholls*, *J. chem. Soc.* **1959**, 227.

279. Heterotricyclodecane X¹⁾. 2-Oxa-7-thia-isotwistan und 2-Oxa-7-thia-twistan sowie Derivate

von **N. Wigger** und **C. Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(30. VIII. 72)

Summary. The synthesis of 2-oxa-7-thia-isotwistane (**11**) and 2-oxa-7-thia-twistane (**22**) as well as of several of their derivatives is described starting from *endo*-2-hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-ene (**4**).

The 10⁰⁽²⁾-isotwistane bromide **13**, iodide **14** and tosylate **30** as well as the 10⁸⁽⁷⁾-isotwistane iodide **15**, tosylate **20**, and the 10⁸⁽⁷⁾-twistane tosylate **21** were treated under reaction conditions suitable for molecular rearrangements involving the *epi*-sulfonium ion **i** and the oxonium ion **g**, respectively, by neighbouring group participation.

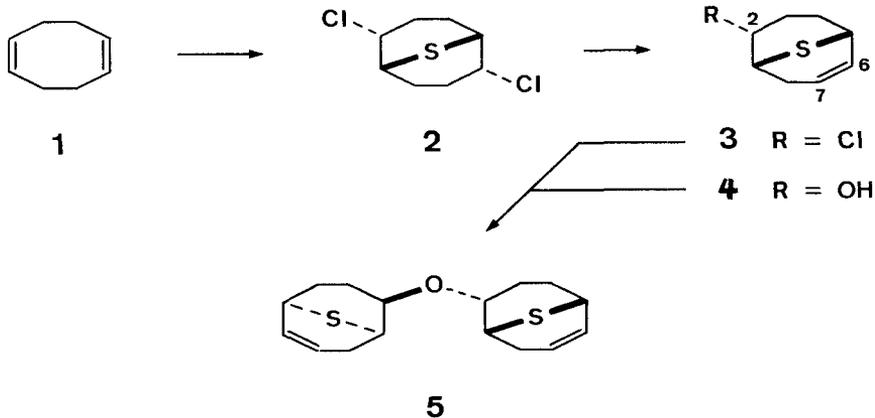
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten (Synthesen, spektroskopische und mechanische Untersuchungen) an Heterotricyclodecanen der Typen Adamantan, Isotwistan, Twistan und Homotwistbrendan²⁾, berichten wir in der vorliegenden Arbeit

¹⁾ Teil IX, vgl. [1].

²⁾ Vgl. [1] und die dort angegebenen Literaturstellen.

über 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**)³⁾ und 2-Oxa-7-thia-twistan (**22**)⁴⁾ sowie Derivate dieser Verbindung⁵⁾.

1. Synthese. – Als Ausgangsmaterial wurde *endo*-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en (**4**)⁶⁾ verwendet, welches in bekannter Weise aus *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien



(**1**) durch *trans*-annulare Addition von Schwefeldichlorid (\rightarrow **2**) [6] [7] [8], gefolgt von Pyrolyse (\rightarrow **3**) [7] und basischer Hydrolyse (\rightarrow **4**) [7] erhalten werden kann.

Die obigen Autoren (*Weil et al.* [7]) synthetisierten den bicyclischen ungesättigten Alkohol **4** durch Behandlung einer Lösung des Chlorids **3** in Äthylenglykoldimethyläther mit Natriumhydroxid und anschliessend 24 Std. Kochen unter Rückfluss. Die Ausbeute betrug 68%. Aufgrund bekannter Hydrolysereaktionen bei ähnlichen Verbindungen (vgl. [8]) wurde die Darstellung von **4** von uns wie folgt vereinfacht: **3** wurde in einer stark verdünnten (ca. 3proz.) wässrigen Sodaauslösung während 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel resultierten 80% Alkohol **4** sowie in geringer Menge (ca. 7%) Di-(9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-*endo*-2-yl)äther (**5**)⁷⁾.

Einwirkung von Quecksilber(II)-nitrat auf **4** in 1proz. Salpetersäure führte nach vollständiger Umsetzung von **4** zur nicht isolierten Nitratmercuriverbindung **6**, aus welcher durch Behandlung mit Natriumborhydrid in basischer Lösung⁸⁾ direkt das demercurierte 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**, 45% bezgl. **4**) erhalten wurde⁹⁾. Als Nebenprodukte isolierte man ferner ca. 30% Alkohol **4** (Folgeprodukt einer Desoxymer-

³⁾ Für Isotwistan (Tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]decan) werden auch die Trivialnamen Isoadamantan (vgl. [2]) und Protoadamantan (vgl. [3]) verwendet.

⁴⁾ Der Trivialname Twistan für Tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan wurde von *Whitlock, Jr.* eingeführt [4].

⁵⁾ Über erste Ergebnisse wurde anlässlich der Somerversammlung der *Schweiz. Chem. Gesellschaft* in St. Gallen (4. Oktober 1969) vorgetragen [5].

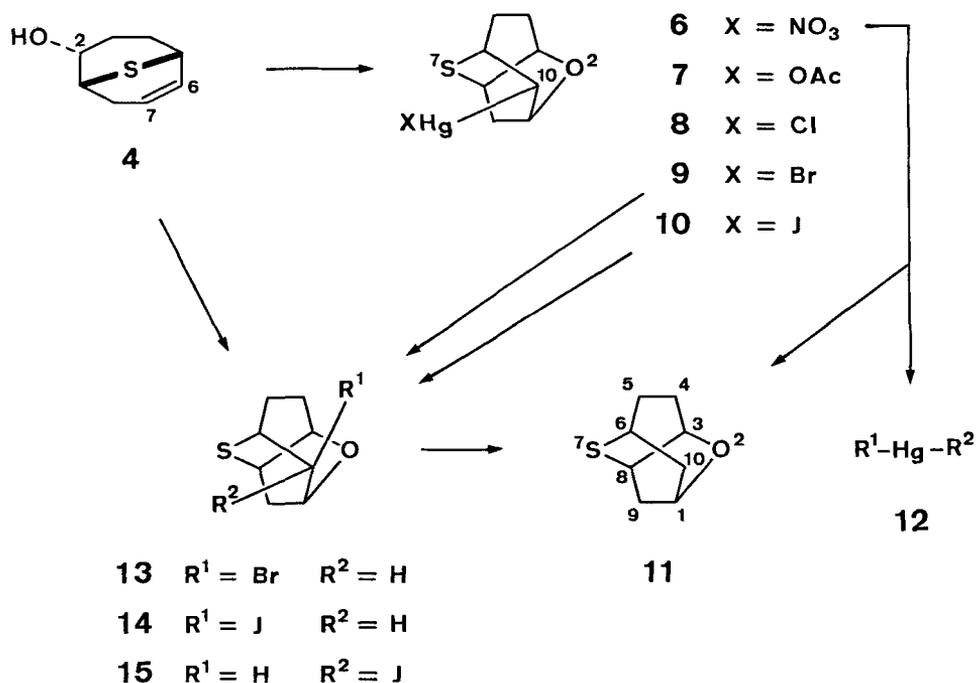
⁶⁾ Zugunsten einer besseren Übersicht und Vergleichsmöglichkeit mit früheren Arbeiten werden die Atome einiger Bicyclo[3.3.1]nonane **3-5**, **25**, **26**, **37-40** und **a**) entgegen den IUPAC-Regeln nummeriert.

⁷⁾ Bei Verwendung einer konzentrierteren Hydrolyselösung beobachtete man eine zunehmende Bildungsrate von **5**.

⁸⁾ Zur Reduktion von organischen Mercuriverbindungen vgl. [9] [10].

⁹⁾ Analoge Versuche ausgehend von **4** mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser oder verdünnter Essigsäure (\rightarrow **7**) und anschliessende Behandlung mit Natriumborhydrid in basischer Lösung führten, in allerdings bedeutend geringeren Ausbeuten (< 20%), ebenfalls zu **11**.

curierung) sowie ca. 20% einer Quecksilberverbindung **12**, deren Struktur noch nicht gesichert ist. Durch Umsetzung einer basischen Lösung der Nitratmercuriverbindung **6** mit Natriumchlorid, Kaliumbromid bzw. Kaliumjodid konnten in hohen Ausbeuten



die entsprechenden Halogenmercuriverbindungen **8**, **9** bzw. **10** gewonnen werden. Aus **9** erhielt man nach Zugabe von Brom in Chloroform als einziges isolierbares Produkt 10^{O(2)}-Brom-2-oxa-7-thia-isotwistan (**13**)¹⁰ (ca. 70%)¹¹. Aus der Jodmercuriverbindung **10** hingegen bildete sich bei analoger Behandlung mit Jod ein Gemisch der beiden an C(10) epimeren Isotwistanjodide **14** und **15** (ca. 85%) im Verhältnis von ca. 2:1¹¹), welches durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt werden konnte. In den UV.-Spektren der beiden Jodide beobachtet man stark verschiedene Extinktionskoeffizienten (**14**: λ_{max} = 264 nm, ε = 1820; **15**: λ_{max} = 259 nm, ε = 745).

Ausschliesslich zu 10^{S(7)}-Isotwistanjodid **15** gelangte man durch Alkoxyjodierung¹²) des ungesättigten bicyclischen Alkohols **4**. Die besten Resultate erzielte man bei der Behandlung von **4** mit einer Lösung von Jod und Kalium-*t*-butylat in *t*-Butylalkohol, wobei **15** in ca. 40proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Setzte man **4** mit Jod in Chloroform um, so wurde **15** nur zu ca. 12% gebildet, als Hauptprodukt erhielt man dabei den Sauerstoffäther **5** in ca. 32proz. Ausbeute. Beide Jodide, **14** und **15**,

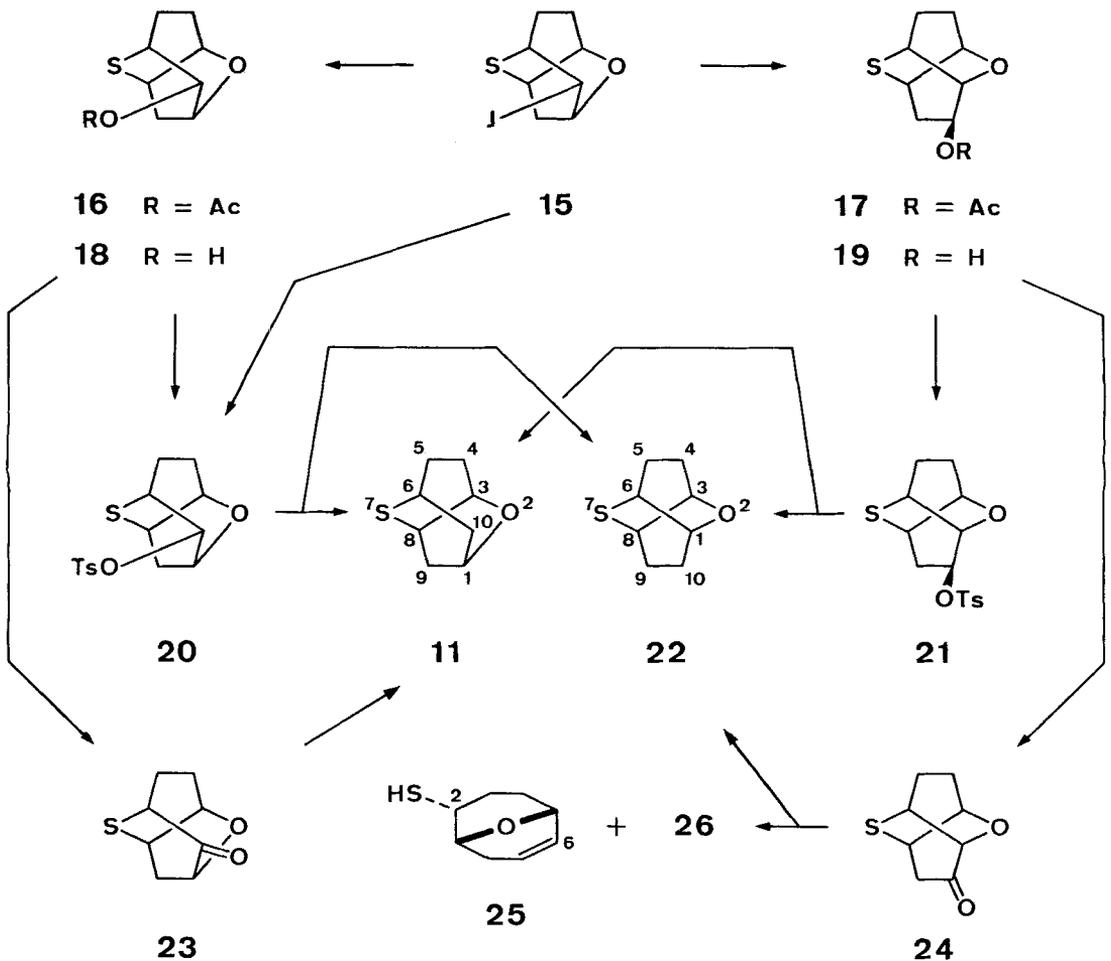
¹⁰) Mit den hochgestellten Indices O(2) werden diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *cis* zur Sauerstoffbrücke O(2), mit S(7) diejenigen, welche *cis* zur Schwefelbrücke S(7) stehen.

¹¹) Zum Mechanismus von Bromdemercurierungs- bzw. Joddemercurierungsreaktionen vgl. [11].

¹²) Über Hypojodit-Reaktionen vgl. [12]; zur Addition von Alkylhypoioditen an Doppelbindungen vgl. [13].

lieferten bei Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid je unsubstituiertes 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**).

a) *Reaktionen ausgehend von $10^{S(7)}$ -Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan (**15**)*. Behandlung des $10^{S(7)}$ -Jodids **15** mit Silberacetat in Eisessig bei 80° während 30 Min. lieferte praktisch quantitativ (97%) ein Gemisch der zwei gerüstisomeren Acetate $10^{S(7)}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (**16**) und $10^{S(7)}$ -Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan (**17**)¹³ im Verhältnis von ca. 3:1 (Bestimmung mittels NMR.). Bei Umsetzung in Acetonitril (7 Std. Kochen unter Rückfluss) erhielt man ebenfalls ein 3:1-Gemisch der Acetate **16** und **17**. Hingegen konnte mit Natriumacetat in Eisessig (2 Std. bei 80°), im Gegensatz zum epimeren $10^{O(2)}$ -Jodid **14** [vgl. Abschnitt b)], keine Reaktion beobachtet werden. Durch fraktionierte Kristallisation konnte aus einem Gemisch von **16** und **17** das



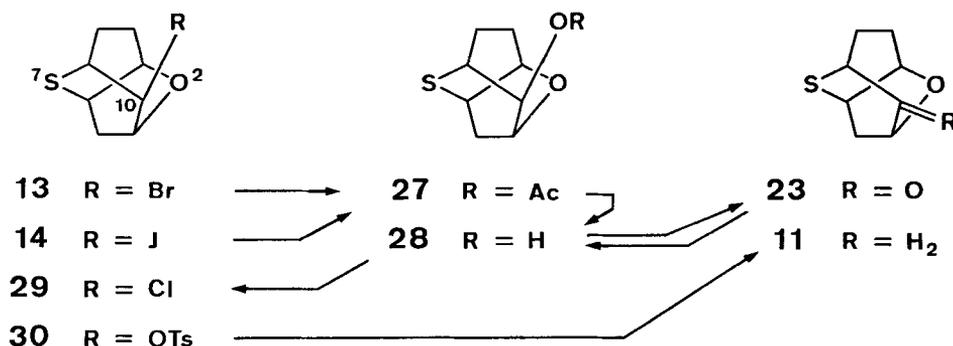
¹³) Die Numerierung der Atome bei substituierten Twistanen wurde, zwecks besserer Vergleichsmöglichkeiten mit Isotwistanen, in Abweichung von den IUPAC-Regeln, in der oben angegebenen Weise gewählt.

Isotwistanacetat **16** rein und das Twistanacetat **17** angereichert (ca. 80% **17** und 20% **16**) gewonnen werden. Basische Hydrolyse des 3:1-Gemisches von **16** und **17** lieferte die entsprechenden Alkohole **18** und **19**, welche säulen- und gas-chromatographisch (GC.) getrennt werden konnten. Sowohl aus der Mengenbilanz nach der Säulenchromatographie an Kieselgel wie auch aus der GC.-Analyse ermittelte man je ein Produktverhältnis **18**:**19** von 3,35:1. Aus **19** erhielt man durch Reacetylierung das Acetat **17**. Die beiden isomeren Alkohole **18** und **19** wurden einzeln in die entsprechenden Tosylate **20** und **21** übergeführt. Ersteres (Isotwistangerüst) konnte zudem als alleiniges Produkt auch durch Behandlung des $10^{S(7)}$ -Isotwistanjodids **15** mit Silbertosylat in Acetonitril in 89proz. Ausbeute dargestellt werden. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid sowohl von Tosylat **20** als auch vom gerüstisomeren **21** lieferte je in ca. 80proz. Ausbeute ein Gemisch von unsubstituiertem 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**) und 2-Oxa-7-thia-twistan (**22**) im Verhältnis von 2,8:1 (Bestimmung mittels GC. und NMR.). Das Gemisch liess sich gas- und säulenchromatographisch leicht auftrennen.

Oxydation des $10^{S(7)}$ -Isotwistanalkohols **18** mit Chromtrioxid in Pyridin führte zum entsprechenden Keton **23** (IR.: 1725), welches durch anschliessende *Wolff-Kishner*-Reduktion das unsubstituierte 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**) ergab.

Analoge Oxydation des $10^{S(7)}$ -Twistanalkohols **19** führte erwartungsgemäss zu Keton **24** (IR.: 1747). *Wolff-Kishner*-Reduktion desselben lieferte ein Gemisch (ca. 65%) zweier Produkte: **25** (*endo*-2-Mercapto-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en) sowie **26** (*endo*-2-Mercapto-9-oxabicyclo[3.3.1]non-7-en, vgl. Nachtrag) im Verhältnis von ca. 1:5 (Bestimmung mittels NMR.) und nur in Spuren (1–2%) unsubstituiertes 2-Oxa-7-thia-twistan (**22**).

b) *Reaktionen ausgehend von $10^{O(2)}$ -Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan (**14**)*. Im Gegensatz zum $10^{S(7)}$ -Jodid **15** [vgl. a] zeigte das $10^{O(2)}$ -Jodid **14** bereits mit Natriumacetat in Eisessig (2 Std. bei 80°) eine Umsetzung. Man isolierte quantitativ $10^{O(2)}$ -Isotwistanacetat **27**. Analoge Behandlung des $10^{O(2)}$ -Isotwistanbromids **13** führte ebenfalls zu Acetat **27**. Durch basische Hydrolyse erhielt man den Alkohol **28**, welcher durch Oxydation mit Chromtrioxid in Pyridin in das Keton **23** übergeführt wurde. Reduktion

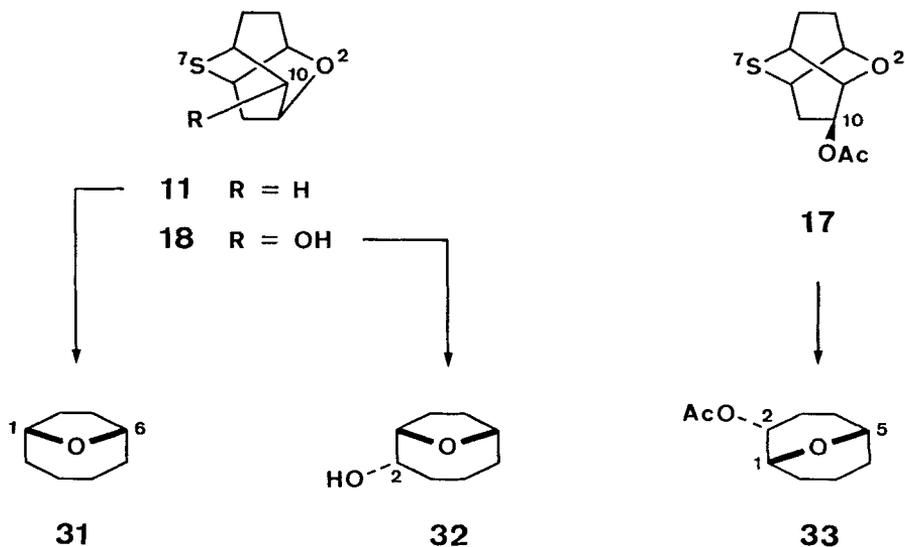


desselben mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu einem Gemisch des $10^{S(7)}$ -Alkohols **18** und $10^{O(2)}$ -Alkohols **28**. Versuche zur Darstellung des $10^{O(2)}$ -Isotwistanosylats **30** ausgehend vom Alkohol **28** misslangen unter üblichen Tosylierungsbedingungen (in Pyridin, zwei Tage Zimmertemperatur gefolgt von Aufarbeitung mit konz. oder verd.

Salzsäure). Wurde das Reaktionsgemisch ohne Behandlung mit Säure direkt an Kieselgel chromatographiert, so isolierte man ebenfalls kein Tosylat **30**, sondern neben viel Edukt **28** das 10⁰-(2)-Isotwistanchlorid **29** in ca. 37proz. Ausbeute. Das Tosylat **30** konnte schliesslich durch Umsetzung des Jodids **14** mit Silbertosylat (allerdings nicht in ganz reiner Form) gewonnen werden. Reduktion von **30** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab unsubstituiertes 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**).

2. Strukturzuordnungen¹⁴⁾¹⁵⁾. – Die Strukturzuordnungen der Verbindungen **6–30** erfolgten anhand von chemischen Verknüpfungen, spektroskopischen Daten und mechanistischen Überlegungen.

a) *Gerüsttypus*. Sowohl bei der Hydroxymercurierung **4** → **6** als auch bei der Alkoxyjodierung **4** → **15** können auf Grund der zwei verschiedenen Möglichkeiten eines intramolekularen Angriffs der OH-Gruppe an der Doppelbindung [an C(7) bzw. C(6)] von **4** *a priori* substituierte Oxa-thia-tricyclodecane mit Isotwistan- bzw. Twistangerüst entstehen. In beiden Fällen erhielt man jeweils eine einheitliche Verbindung, die Nitratmercuriverbindung **6** (zusätzlich charakterisiert als Chlor-, Brom- und Jodmercuriverbindungen **8**, **9** und **10**) bzw. das Jodid **15**. Beide ergaben bei Behandlung mit Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid das gleiche Reduktionsprodukt **11**. **11** wurde auch ausschliesslich durch Reduktion von Bromid **13** und Jodid **14** gebildet. Diese Ergebnisse sind beweisend für ein gemeinsames Grundgerüst aller dieser Verbindungen. Ebenso kann den Alkoholen **18** und **28** (und somit den damit chemisch verknüpften entsprechenden Acetaten **27** und **16** sowie Tosylaten **20** und **30**) dieser Gerüsttypus zugeordnet werden, da beide das gleiche Oxydationsprodukt, das Keton **23**, ergaben.



¹⁴⁾ Vgl. auch die ausführliche Diskussion bei den Strukturzuordnungen der analogen 2,7-Dioxa-isotwistan- und 2,7-Dioxa-twistanverbindungen [1].

¹⁵⁾ Die Verbindungen **5**, **12**, **25** und **26** werden separat im Abschnitt 4 besprochen.

Andererseits weisen Acetat **17** und dessen Folgeprodukte **19**, **24**, **21** und **22** ein ebenfalls tricyclisches, mit obigen Verbindungen jedoch nicht identisches Gerüst auf, was unmittelbar aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervorgeht.

Die definitive Zuordnung der Gerüste erfolgte auf Grund der direkten Verknüpfung von Vertretern beider Gerüsttypen mit Verbindungen bekannter Struktur. So lieferte Behandlung des unsubstituierten Oxa-thia-tricyclodecans **11** mit Raney-Nickel 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (**31**) [14] und reduktive Entschwefelung des Alkohols **18** *endo*-2-Hydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**32**) [15]. Durch analoge Umsetzung des Acetats **17** wurde hingegen *endo*-2-Acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**33**) [16] gebildet.

Zusammen mit der bekannten Struktur des als Ausgangsmaterial verwendeten bicyclischen Alkohols **4** sowie der Lage und Konfiguration der Hydroxylgruppe [C(2)*endo*] in **4**, gestattet die in den tricyclischen Verbindungen **11** und **18** und somit auch in **6–10**¹⁶⁾, **13–16**¹⁶⁾, **20**, **23** und **27–30** vorhandene, durch den Äthersauerstoff gebildete 1,4-Brücke, in eindeutiger Weise die Zuordnung des Isotwistangerüsts für alle diese Verbindungen. Andererseits folgt aus der 1,5-Sauerstoffätherbrücke in **17** sowie der Struktur von **4** das Twistangerüst für die tricyclische Verbindung **17** und deren Folgeprodukte **19**, **21**, **22** und **24**.

Die Zuordnung wird durch die UV.-Spektren der Ketone **23** und **24** wie auch durch die NMR.-Spektren der unsubstituierten Verbindungen **11** und **22** gestützt. Die UV.-Absorptionsbanden des Isotwistanketons **23** mit $\lambda_{\max} = 317$ nm ($\epsilon = 250$) und 253 nm ($\epsilon = 338$) sind charakteristisch für ein β -Ketosulfid [17] [18]. Jene von Twistanketon **24** hingegen mit $\lambda_{\max} = 297$ nm ($\epsilon = 30$) und 245 nm ($\epsilon = 357$) sind gut vereinbar mit einem cyclischen γ -Ketosulfid [19].

Im NMR.-Spektrum von 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**) erscheinen die Signale von H-C(1), -C(3), -C(6) und -C(8) einzeln je bei verschiedenen Feldstärken [Multiplette bei $\delta = 3,16$: H-C(6); $\delta = 3,34$: H-C(8); $\delta = 4,46$: H-C(1); $\delta = 4,65$: H-C(3)]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Isotwistanstruktur (Punktgruppe C_1) von **11**. Das axialsymmetrische 2-Oxa-7-thia-twistan (**22**) (Punktgruppe C_2) weist ein entsprechend einfacheres NMR.-Spektrum auf [Multiplette bei $\delta = 1,65$ – $2,35$: H_2 -C(4), -C(5), -C(9) und -C(10); $\delta = 2,95$, u. a. $J_{1,6}$ bzw. $3,8 = 5$ Hz: H-C(6) und -C(8); $\delta = 4,06$, u. a. $J_{1,6}$ bzw. $3,8 = 5$ Hz: H-C(1) und -C(3)]. Das Erscheinen der Signale von H-C(6) und -C(8) sowie H-C(1) und -C(3) bei je gleicher Feldstärke bestätigt die Äquivalenz von H-C(6) und -C(8) einerseits und H-C(1) und -C(3) andererseits, wie dies bei Vorliegen eines Twistangerüsts erforderlich ist.

b) *Konfiguration an C(10)*: Die Konfigurationszuordnung der Substituenten an C(10) folgt für das Hydroxy-isotwistan **18** bzw. Acetoxy-twistan **17** unmittelbar aus der *endo*-Stellung (*trans* zur Sauerstoffbrücke) der Hydroxyl- bzw. Acetatgruppe in den entsprechenden bicyclischen Entschwefelungsprodukten **32** bzw. **33**, d. h. sowohl

¹⁶⁾ Ausgehend vom bicyclischen Alkohol **4** erfolgte somit bei der Hydroxymercurierung (\rightarrow **6** und **7**) und der Alkoxyjodierung (\rightarrow **15**) der intramolekulare Angriff der Hydroxylgruppe spezifisch an C(7). Vgl. die analogen Resultate ausgehend von *endo*-2-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**a**) [1].

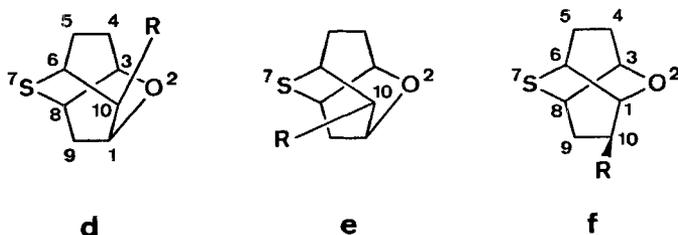


die Substituenten der Isotwistanderivate **16**, **18** und **20** als auch die der Twistanderivate **17**, **19** und **21** sind *trans* zum O(2)- und *cis* zum S(7)-Brückenatom hin orientiert.

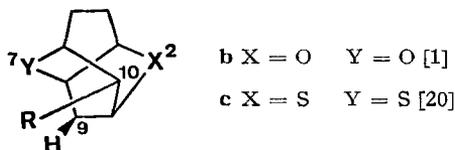
Aus der somit ermittelten Konfiguration der Substituenten an C(10) obiger Isotwistane folgt für die entsprechenden Isomeren **27**, **28** und **30** die $10^{O(2)}$ -Konfiguration, konnte doch durch Oxydation der Alkohole **18** und **28** zum gleichen Keton **23** und der Reduktion von **23** zu einem Gemisch von **18** und **28** gezeigt werden, dass sich die Alkohole **18** und **28** lediglich in der Orientierung der OH-Gruppe unterscheiden.

In den NMR.-Spektren der Isotwistanderivate **16**, **18** und **20** erkennt man u. a. je das Signal (ein nicht weiter aufgespaltenes Dublett mit einer Kopplungskonstante von ca. 12 Hz) des stark entschirmten Methylenwasserstoffatoms H-C(9)^{S(7)} (**16**: $\delta = 2,63$; **18**: $\delta = 2,56$; **20**: $\delta = 2,46$), welches allgemein für Isotwistane charakteristisch ist, deren Substituenten an C(10) in *cis*-Anordnung zum Brückenatom Y(7) und somit in *quasi* 1,3-diaxialer Lage zum Wasserstoffatom H-C(9)^{Y(7)} stehen¹⁷⁾. Ein solches Dublett mit einer Kopplungskonstante $J_{9,O(2)}$, $J_{9,S(7)}$ von ca. 12 Hz beobachtet man auch in den NMR.-Spektren der Jodmercuriverbindung **10** ($\delta = 2,50$) und des Jodids **15** ($\delta = 3,05$). Folglich kann den Substituenten dieser Isotwistanderivate wie auch **6–9** ebenfalls eine $10^{S(7)}$ -Konfiguration zugeordnet werden.

Die Zuordnung der $10^{O(2)}$ -Konfiguration der Substituenten in den Isotwistanen **13** (Bromid), **14** (Jodid) und **29** (Chlorid) erfolgte durch Vergleich deren NMR.-Spektren mit denjenigen der Derivate **27** (Acetat), **28** (Alkohol) und **30** (Tosylat), bei welchen die O(2)-Orientierung der Substituenten an C(10) durch chemische Verknüpfung (vgl. oben) bewiesen werden konnte. Alle zeigen das für C(10)^{O(2)}-substituierte 2-Oxa-7-thia-isotwistane charakteristische Signal für H-C(10)^{S(7)}, ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten $J_{6,10^{S(7)}}$ von ca. 4 Hz¹⁸⁾ (**13**: $\delta = 4,78$; **14**: $\delta = 5,06$; **27**: $\delta = 5,08$; **28**: $\delta = 3,95$ und **29**: $\delta = 4,50$). Zur Übersicht sind in Tab. 1 NMR.-Daten [chemische Verschiebungen der Wasserstoffatome H-C(1), -C(3), -C(6), -C(8) und -C(10)] von einigen der oben besprochenen Verbindungen, die den drei Strukturtypen



¹⁷⁾ Vgl. die NMR.-Daten und die Diskussion bei analogen 2,7-Dioxa-isotwistanen (b) und 2,7-Dithia-isotwistanen (c).



¹⁸⁾ Im Gegensatz dazu ist das Signal von H-C(10)^{O(2)} bei entsprechenden C(10)^{S(7)}-substituierten 2-Oxa-7-thia-isotwistanen zweifach aufgespalten durch $J_{1,10^{O(2)}}$ ca. 5 Hz und $J_{6,10^{O(2)}}$ ca. 2 Hz. Vgl. auch die NMR.-Daten analoger Derivate von 2,7-Dioxa-isotwistan [1].

Tabelle 1

Typ	R–C(10)	Ver- bindung	$\delta_{\text{H-C}(1)}$	$\delta_{\text{H-C}(3)}$	$\delta_{\text{H-C}(6)}$	$\delta_{\text{H-C}(8)}$	$\delta_{\text{H-C}(10)}^{O(2)}$	$\delta_{\text{H-C}(10)}^{S(7)}$
d	J	14	4,6–4,8	4,6–4,8	3,28	3,52	–	5,08
e	J	15	4,4–4,55	4,72	3,15–3,35	3,15–3,45	4,4–4,55	–
f	J	a)	a)	a)	a)	a)	a)	–
d	OAc	27	4,33	4,63	3,15–3,45	3,15–3,45	–	5,08
e	OAc	16	4,38	4,61	3,03	3,30	4,85	–
f	OAc	17	4,28	4,04	2,8–3,15	2,8–3,15	5,21	–
d	OH	28	4,26	4,58	3,11	3,28	–	3,95
e	OH	18	4,36	4,58	2,95	3,22	3,86	–
f	OH	19	4,0–4,4	3,91	2,9–3,2	2,9–3,2	4,0–4,4	–
d	OTs	30 ^{b)}	b)	b)	b)	b)	–	b)
e	OTs	20	4,25	4,58	3,01	3,27	4,49	–
f	OTs	21	4,16	3,94	2,85–3,1	2,85–3,1	4,93	–

a) Diese Verbindung wurde nicht dargestellt.

b) **30** wurde nicht in reiner Form isoliert.

d [C(10)^{O(2)}-substituierte 2-Oxa-7-thia-isotwistane], **e** [C(10)^{S(7)}-substituierte 2-Oxa-7-thia-isotwistane] und **f** [C(10)^{S(7)}-substituierte 2-Oxa-7-thia-twistane] angehören, aufgeführt. Die Daten sind in Gruppen unterteilt, entsprechend der Art der Substituenten R an C(10). Innerhalb einer Gruppe (gleicher Substituent R) zeigen H–C(1) und H–C(6) sehr kleine, nicht signifikante Unterschiede, hingegen beobachtet man bei H–C(3), H–C(8) und H–C(10) charakteristische relative Lagen der Signale. Die Signale von H–C(3) bzw. H–C(8) erscheinen für Verbindungen des Typus **f** bei höherem Feld als für solche der Typen **d** und **e**, die Signale von H–C(10) für Verbindungen des Typus **e** bei höchstem, des Typus **f** bei tiefstem Feld und diejenigen für Verbindungen des Typus **d** liegen dazwischen. Diese Unterschiede von chemischen Verschiebungen, zusammen mit einigen typischen Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 2), bieten ein gutes

Tabelle 2

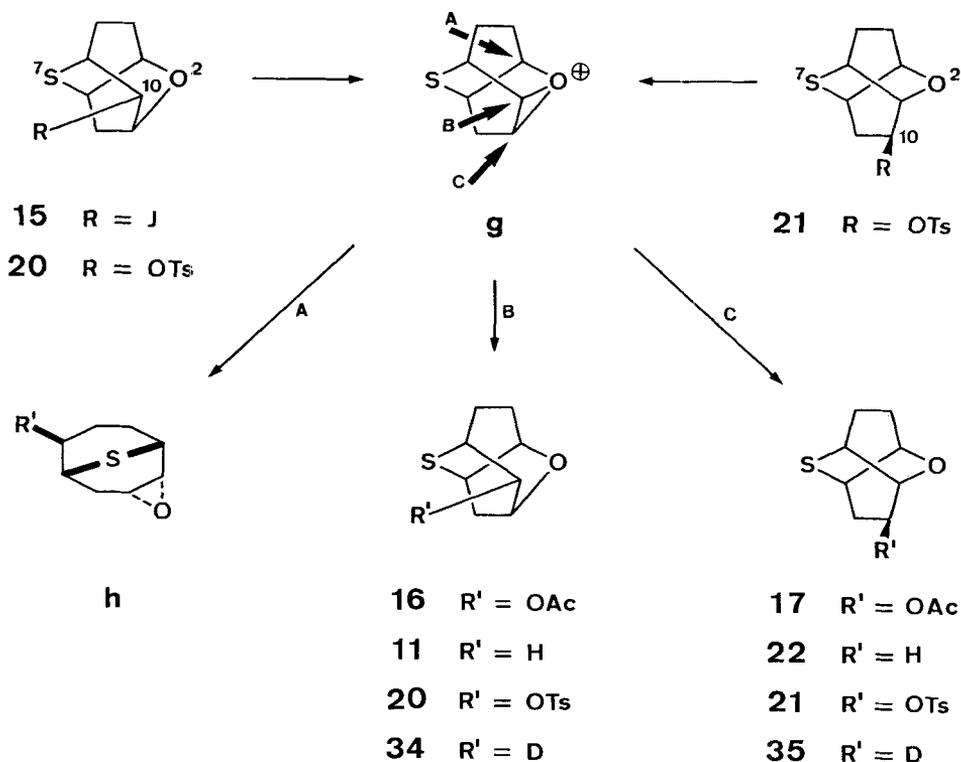
Kopplungskonstanten in Hz	d ^{a)}	e ^{a)}	f ^{a)}
	14	20	21
$J_{1,6}$			6
$J_{1,9}^{O(2)}$		5,5	
$J_{1,10}^{O(2)}$		5	6
$J_{3,8}$	6,5	6,5	
$J_{6,8}$	ca. 1		
$J_{6,10}^{O(2)}$		2	
$J_{6,10}^{S(7)}$	4		
$J_{8,9}^{O(2)}$	5,5	5,5	1,5
$J_{9}^{O(2)},_{10}^{O(2)}$			7,5

a) Da für verschiedene Verbindungen des gleichen Typus die Werte praktisch unabhängig von der Art der Substituenten R an C(10) sind, wird in dieser Tab. nur je ein typischer Vertreter pro Typus (**d**, **e** und **f**) aufgeführt.

Kriterium für die Strukturzuordnung durch Vergleich der Spektren isomerer Verbindungen mit gleichem Substituenten R an C(10).

Bei den Kopplungskonstanten sind vor allem $J_{8,9^{O(2)}}$ und $J_{9^{O(2)},10^{O(2)}}$ hervorzuheben. Die Werte von $J_{8,9^{O(2)}} = 5,5$ Hz für Verbindungen der Typen **d** und **e** (Isotwistane) und 1,5 Hz bei Twistanen (**f**) sind gut mit den Strukturen solcher Verbindungen vereinbar. Vor allem bei **f** tragen sowohl der Winkel $\Phi_{8,9^{O(2)}}$ von ca. 65° als auch die *trans-antiplanare* Lage des Schwefelatoms S(7) zu H-C(9)^{O(2)}¹⁹⁾ zu dieser kleinen Kopplung bei. Die bei Verbindungen des Typus **f** beobachtete Kopplungskonstante $J_{9^{O(2)},10^{O(2)}}$ ca. 7,5 Hz ist charakteristisch für C(10)^{S(7)}-substituierte Twistane¹⁴⁾.

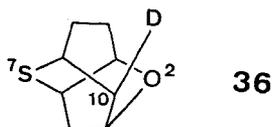
3. Molekulare Umlagerungen. – Die bei der Silberacetatbehandlung von Jodid **15** sowie bei der Lithiumaluminiumhydridreduktion von Tosylat **20** u. a. anfallenden Produkte 10^{S(7)}-Twistanacetat **17** bzw. unsubstituiertes Twistan **22** sind die Folge einer molekularen Umlagerung. Auf Grund der stereoelektronisch günstigen Anordnung (*trans-antiplanar*) des Sauerstoffatoms O(2) und der Abgangsgruppe R^{S(7)} in **15** und **20** kann intermediär ein Oxoniumion vom Typus **g** ausgebildet werden. Prinzipiell kann ein externes Nucleophil (R'–) an drei verschiedenen Kohlenstoffato-



¹⁹⁾ Zum Effekt von elektronegativen Substituenten, vicinale Kopplungen zu verkleinern, vgl. [21].

men angreifen: Angriff A führt zu tricyclischen Verbindungen des Typus **h** (welche jedoch nicht beobachtet werden konnten), Angriff B zu Isotwistanen (vgl. **16** und **11**), Angriff C zu Twistanen (vgl. **17** und **22**). Aus den Verhältnissen der aus **15** und **20** gebildeten Produkte (**16:17** = 3,35:1 und **11:22** = 2,8:1) folgt, dass die Bildungsrate von Umlagerungsprodukten (**17** und **22**) von der Art des neu eintretenden Nucleophils und des Lösungsmittels abhängig ist. Dies wurde insbesondere durch folgenden Befund bestätigt: Währendem aus **15** bei Umsetzung mit Silberacetat in Acetonitril ein Verhältnis von **16:17** = 3,35:1 resultierte, erhielt man bei Behandlung von **15** mit Silber-tosylat in Acetonitril ausschliesslich Isotwistantosylat **20**²⁰.

Das Auftreten des Oxoniumions **g** wurde u. a. dadurch bestätigt, dass Lithium-aluminiumhydridreduktion von 10^{S(7)}-Tosyloxy-isotwistan **20** und 10^{S(7)}-Tosyloxy-twistan **21** je zur gleichen Produktverteilung (2,8:1) von **11** und **22** führt, also über das gleiche Zwischenprodukt verläuft. Einen zusätzlichen Hinweis auf die Existenz von **g** ergab der stereospezifische Deuteriumeinbau [*trans* zur O(2)-Brücke] bei analoger Umsetzung von **20** mit Lithiumaluminiumdeuterid. Man erhielt ein Gemisch von 10^{S(7)}-Deuterio-2-oxa-7-thia-isotwistan (**34**) und 10^{S(7)}-Deuterio-2-oxa-7-thia-twistan (**35**) (je 99% d₁) ebenfalls im Verhältnis von 2,8:1. Beide Produkte zeigten im IR.-Spektrum typische (C–D)-Absorptionen bei ca. 2150 cm⁻¹. Die 10^{S(7)}-Konfiguration des Deuteriumatoms beim Isotwistan **34** konnte mittels NMR. anhand der Signale von H–C(1) und H–C(6) durch Vergleich mit Spektren von andern 2-Oxa-7-thia-isotwistanen abgeleitet werden²¹).

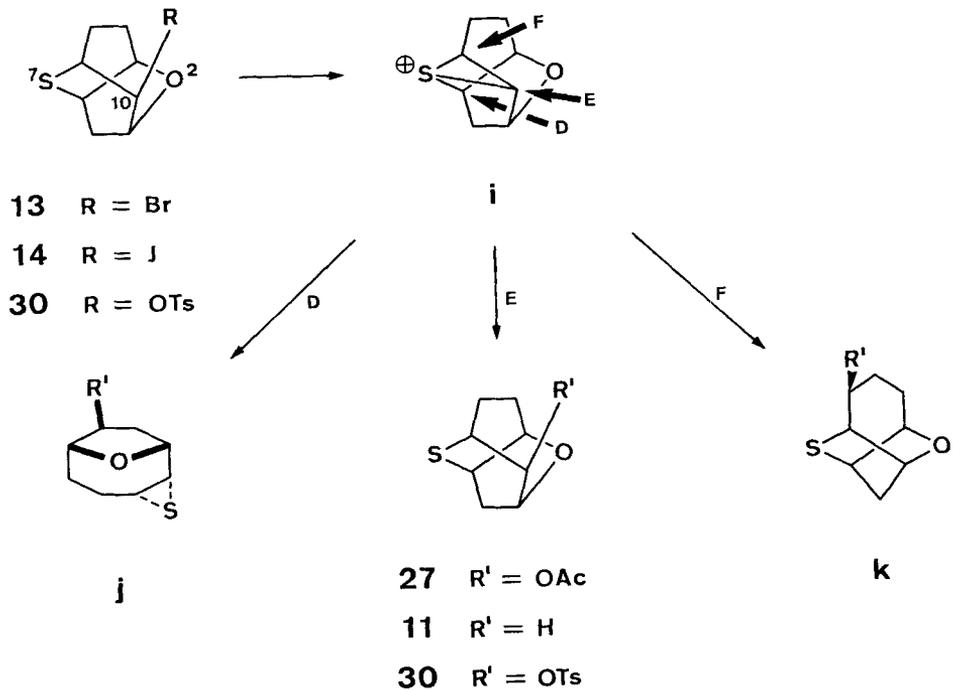


Beim Austausch der Jodatome in den beiden epimeren Jodiden **14** und **15** gegen Acetat- bzw. Tosylatgruppen zeigten sich beachtliche Unterschiede in den Reaktivitäten: **14** (→**27** bzw. **30**) > **15** (→**16** bzw. **20**). Ferner beobachtet man, dass insbesondere Jodid **14** und Tosylat **30** in Lösung unbeständig sind. In solchen Erscheinungen zeigt sich die hohe Nachbargruppenreaktivität des Schwefelatoms S(7) bei C(10)^{O(2)}-substituierten 2-Oxa-7-thia-isotwistanen. Man kann somit erwarten, dass die oben erwähnten Austauschreaktionen ausgehend von Bromid **13** und Jodid **14** über ein *epi*-Sulfoniumion **i** verlaufen und je nach Angriff (D, E oder F) eines externen Nucleophils R'⁻ zu Umlagerungsprodukten der Typen **j**, (Angriff D: ein 1,2-*epi*-Sulfid), Isotwistane (Angriff E) und **k** (Angriff F: Homotwistbrendane) führen. Wie experimentell gezeigt wurde, entstanden jeweils lediglich Produkte mit Isotwistangerüst und 10^{O(2)}-Konfiguration der Substituenten R'.

4. Strukturen der Verbindungen 5, 12, 25 und 26. – a) *Äther 5*. Einen ersten Hinweis für die Struktur von **5** lieferte das MS. mit *m/e* 294 (M⁺) und dem als Basispek

²⁰) Weitere Ergebnisse von molekularen Umlagerungen ausgehend von C(10)-substituierten Hetero-isotwistanen zeigen, dass die Verhältnisse der jeweiligen Folgeprodukte auch mit der Art der Heteroatome variieren, vgl. [22].

²¹) Zum epimeren 10^{O(2)}-Deuterio-2-oxa-7-thia-isotwistan (**36**) gelangte man durch Behandlung des 10^{O(2)}-Isotwistanjodids **14** mit Lithiumaluminiumdeuterid.

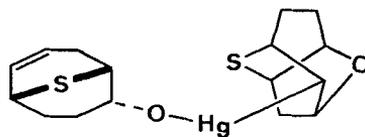
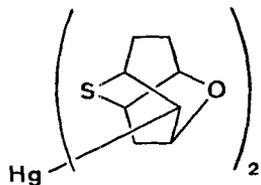


auf tretenden Fragment *m/e* 139. Auf Grund der sehr grossen Ähnlichkeit der IR.- und NMR.-Spektren von **5** mit denjenigen des ungesättigten bicyclischen Alkohols **4**, konnte die Struktur eindeutig zugeordnet werden. Die Entstehung von **5** lässt sich mit einer nucleophilen Substitution des Chloratoms in **3** durch das Alkoholatanion von **4** erklären. Es ist bekannt [6] [7] [8], dass nucleophile Substitutionen an **3** weder An-



lass zu Gerüstumlagerungen noch Konfigurationsänderungen geben. Das dabei intermediär auftretende *epi*-Sulfoniumion **I** wird beim Angriff eines Nucleophils *trans-antiplanar* unter Rückbildung des ursprünglichen Gerüsts geöffnet.

b) *Quecksilberverbindung 12*. MS.-Spektrum ($M^+ = 512$) sowie Mol.-Gew.-Bestimmung (Mol.-Gew. ca. 510) von **12** weisen übereinstimmend auf die Bruttoformel $C_{16}H_{22}HgO_2S_2$ hin. Auf Grund mechanistischer Überlegungen könnte man eine sym-



S-Acetate **39** und **40** chromatographisch getrennt. Anschliessende basische Hydrolyse von **40** lieferte *endo*-2-Mercapto-9-oxabicyclo[3.3.1]non-7-en (**26**). Behandlung von **26** mit Raney-Nickel führte zu unsubstituiertem 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan (**41**), womit das Gerüst von **26** bewiesen werden konnte. Die Lage der Doppelbindung C(7)–C(8) sowie die Lage [an C(2)] und die Konfiguration (*endo*) der Mercapto-Gruppe liessen sich aus der Umsetzung mit Brom ableiten. Man isolierte in ca. 50proz. Ausbeute 9^{O(7)}-Brom-2-thia-7-oxa-isotwistan (**42**), dessen Struktur eindeutig aus den NMR.-Daten folgte. Besonders charakteristisch ist das Signal des stark entschirmten H–C(10)^{O(7)} bei $\delta = 2,94$ mit der geminalen Kopplungskonstanten von 14 Hz. H–C(10)^{S(2)} erscheint hingegen bei höherem Feld ($\delta = 1,62$).

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

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Nach Aufarbeitung wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und entweder unter Vakuum eingedampft, oder das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Bei den Reaktionen in Essigsäure wurde, falls nicht anders angegeben, das Reaktionsgemisch unter Vakuum stark eingengt und der Rückstand wiederholt in Essigester aufgenommen und eingedampft. – Für die *Dünnschichtchromatographie* (DS.) gelangten Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ zur Anwendung. Nachweis der Substanzflecke: Entweder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. H₂SO₄ und anschliessendes Erhitzen. – Zur *präparativen Säulenchromatographie* wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) 100fache Menge (wenn nicht anders erwähnt) verwendet. – *Gas-chromatographische* (GC.) Untersuchungen wurden an einem Varian-Aerograph Modell A-90-P3 Gas-Chromatographen (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) ausgeführt; Kolonnen:

A: 2% SE-30,	Chrom. W, 60–80 mesh, 10' × 1/4";
B: 15% NPGS,	Chrom. W, 60–80 mesh, 5' × 1/4";
C: 20% SE-30,	Chrom. W, 60–80 mesh, 5' × 1/4";
D: 20% Carbowax 20 M,	Chrom. W, 60–80 mesh, 10' × 3/8";
E: 20% SE-96,	Chrom. W, 60–80 mesh, 4' × 3/8";
F: 20% SE-30,	Chrom. W, 60–80 mesh, 10' × 3/8";
G: 11% QF 1	Chrom. W, 60–80 mesh, 10' × 3/8";

in Klammern ist die Temperatur (°C) und die Trägergasströmungsgeschwindigkeit (ml/Min.) angegeben. – *Destillationen* wurden in einem Kugelrohr ausgeführt; die Sdp. beziehen sich auf die Ofentemperatur. – Die *Sm_p* sind nicht korrigiert und wurden im allg. in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. – *UV.-Spektren*: C₂H₅OH-Lösungen; λ_{\max} sind in nm angegeben, die ϵ -Werte in Klammern beigefügt. – *IR.-Spektren*: CHCl₃-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); λ_{\max} sind in cm⁻¹ angegeben; die stärksten Absorptionsbanden werden mit dem höchsten Index *s* gekennzeichnet. – *NMR.-Spektren*: CDCl₃-Lösungen (falls nicht anders erwähnt); 100 MHz; die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multipllett, *b* = breites, undeutlich strukturiertes Signal; *J* = Kopplungskonstante in Hz; *W*^{1/2} = Linienbreite in halber Signalthöhe. Die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen stimmen mit den jeweils angeführten Zuordnungen überein. – Die *Massenspektren* (MS.) wurden an einem Massenspektrometer Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6A oder RMU-6D aufgenommen; in Klammern sind die relativen Intensitäten in % bzgl. Basispek (100%) angegeben. – Für *katalytische Reduktionen* wurde Raney-Nickel C [24] verwendet.

endo-2-Hydroxy-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en (**4**) [7] und *Di*-(9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-*endo*-2-yl)äther (**5**). Zu einer Lösung von 8 g Na₂CO₃ (75 mMol) in 300 ml H₂O tropfte man bei Siedetemperatur unter starkem Rühren 8,7 g (50 mMol) **3**. Das Gemisch wurde während 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Viermalige Extraktion mit je 150 ml CH₂Cl₂ lieferte 7,28 g kristallines Roh-

produkt, welches an der 30fachen Menge Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 5:1 chromatographiert wurde. Man eluierte 484 mg (6,6%) Äther **5**, welcher aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ umkristallisiert und bei $160^\circ/0,01$ Torr sublimiert wurde. Smp. $192\text{--}193^\circ$. IR.: 1651, 1455, 1438, 1420, 1349, 1108, 1084, 1065^s, 1048^s, 978, 952, 935, 917, 884. NMR.: 1,4–2,2/m $\text{H}_2\text{--C}(3)$, $\text{--C}(4)$ und $\text{--C}(3)'$, $\text{--C}(4)'$; ca. 2,4/m $\text{H}_2\text{--C}(8)$ und $\text{--C}(8)'$; 2,85–3,15/m ($W^{1/2}$ ca. 12) $\text{H--C}(1)$, $\text{--C}(5)$ und $\text{--C}(1)'$, $\text{C}(5)'$; 3,86/m ($W^{1/2}$ ca. 22) $\text{H--C}(2)$ und $\text{--C}(2)'$; 6,7–7,1/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H--C}(6)$, $\text{--C}(7)$ und $\text{--C}(6)'$, $\text{--C}(7)'$. MS.: 294 (M^+ , 12), 139 (100), 105 (25), 97 (21), 79 (17).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ Ber. C 65,51 H 7,90% Gef. C 65,34 H 7,66%

Weitere Elution ergab 106 mg eines Gemisches von **4** und **5** sowie 6,21 g (80%) **4** vom Smp. $174,5\text{--}175^\circ$ ([7]: Ausbeute 68%, Smp. $176\text{--}177^\circ$).

Hydroxymercurierung von 4 mit anschliessender NaBH_4 -Reduktion. Eine Lösung von 660 mg (1,92 mMol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 6 ml 1proz. HNO_3 wurde unter starkem Rühren mit 300 mg (1,92 mMol) **4** versetzt. Unter Lichtausschluss wurde während 5 Tagen bei Zimmertemperatur gerührt (N_2) (\rightarrow **10**). Man tropfte 4 ml einer 2N NaOH -Lösung hinzu (die inzwischen entstandene weisse Fällung löste sich auf) und anschliessend unter starkem Rühren 380 mg (10 mMol) NaBH_4 in 5 ml 2N NaOH . Zur Entfernung des elementaren Quecksilbers wurde das Gemisch über Celit filtriert, der Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen und das Filtrat mit 2N H_2SO_4 angesäuert. Man extrahierte 3mal mit CH_2Cl_2 , wusch die org. Phase je einmal mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung und destillierte das Lösungsmittel vorsichtig ab. Chromatographie des Rückstandes mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 4:1 lieferte 134 mg (44,5%) kristallines 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**). Smp. nach Sublimation ($110^\circ/10$ Torr) $191\text{--}192^\circ$ (geschlossene Kapillare). IR.: 1442, 1436, 1343, 1333, 1303, 1287, 1258, 1181, 1161, 1107, 1082^s, 1057, 1034, 1008^s, 997^s, 981, 964, 909^s, 874, 862^s. NMR.: 1,8–2,4/m $\text{H}_2\text{--C}(4)$, $\text{--C}(5)$ und $\text{--C}(10)$; 3,16/m ($W^{1/2}$ ca. 12) $\text{H--C}(6)$; 3,34/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 4$ und $J_{6,8} = 1,5$) $\text{H--C}(8)$; 4,46/t $J_{1,9}^{0(2)}$ und $J_{1,10}^{0(2)}$ je 4,5 $\text{H--C}(1)$; 4,65/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltungen durch $J \leq 3$) $\text{H--C}(3)$; (CCl_4) : 1,6–2,35/m $\text{H}_2\text{--C}(4)$, $\text{--C}(5)$, $\text{--C}(9)$ und $\text{--C}(10)$; 3,06/m ($W^{1/2}$ ca. 12) $\text{H--C}(6)$; 3,22/d $J_{3,8} = 6$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 5$ und $J_{6,8} = 1,5$) $\text{H--C}(8)$; 4,31/t $J_{1,9}^{0(2)}$ und $J_{1,10}^{0(2)}$ je 5 $\text{H--C}(1)$; 4,51/d $J_{3,8} = 6$ (zusätzl. Aufspaltungen durch $J \leq 4$) $\text{H--C}(3)$. MS.: 156 (M^+).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}$ Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,29 H 7,54%

Weitere Elution ergab 91 mg (30%) **4** und 104 mg (21%) der *Quecksilberverbindung 12*. Letztere ist wachsartig, verflüssigt sich bei ca. 50° und löst sich ausgezeichnet in den meisten org. Lösungsmitteln. IR.: ca. 1647, 1461, 1448, 1434, 1344, 1336, 1329, 1287, 1259, 1153, 1134, 1122, 1100, 1085, 1078, 1037^s, 1013^s, 988, 979, 936, 903^s, 899^s, 880. NMR.: 1,5–3,0/m (13 H); 3,44/m ($W^{1/2}$ ca. 14) (1 H); 3,6–4,4/m (3 H); 4,4–4,8/m (3 H); 5,5–6,0/m (2 H). MS.: 512 (M^+). Mol.-Gew.-Bestimmung (CH_2Cl_2):

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{HgO}_2\text{S}_2$ Ber. 510,6 Gef. 503

Reduktion von 12 mit LiAlH_4 . Eine Lösung von 82 mg (0,16 mMol) **12** in 5 ml abs. Dioxan wurde mit 19 mg (0,5 mMol) LiAlH_4 versetzt und über Nacht bei 50° gerührt. Nach Hydrolyse mit H_2O wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit CH_2Cl_2 extrahiert. Chromatographie mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 4:1 ergab 25 mg **11** (45%) und 18 mg **4** (35%).

$10^8(\text{O})$ -Chlormercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan (8). Eine Lösung von 2,2 g (6,4 mMol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml 1proz. HNO_3 wurde mit 1 g (6,4 mMol) Alkohol **4** versetzt und unter Lichtausschluss während 5 Tagen bei Zimmertemperatur gerührt (N_2). Nach Zugabe von 2N NaOH (bis ca. pH 10) wurde über Celit filtriert und zum Filtrat eine Lösung von 375 mg (6,4 mMol) NaCl in 2 ml H_2O zugegeben. Die Lösung blieb klar. Nach Ansäuern mit 2N HCl fielen 2,245 g (89,5%) **8** als farbloses Kristallinat aus. Smp. 225° (Zers.) nach einmaligem Umkristallisieren aus CHCl_3 . IR.: 1450, 1330, 1288, 1258, 1080, 1040, 1017^s, 979, 939, 903^s, 884; (Nujol): 1328, 1292, 1260, 1099, 1078, 1039^s, 1012^s, 989, 980, 939, 900^s, 880^s, 793, 700. MS.: 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395 und 396 (M^+); 198, 199, 200, 201, 202 und 204 (Hg^+); 155 (100); ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClHgOS}$).

$10^8(\text{O})$ -Brommercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan (9). Eine Lösung von 7,75 g (22,5 mMol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 75 ml 1proz. HNO_3 wurde unter Rühren spätweise mit 3,5 g (22,5 mMol) **4** versetzt und unter Lichtausschluss während 5 Tagen gerührt (N_2). Nach Zugabe von 40 ml 2N NaOH tropfte man unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 2,68 g (22,5 mMol) KBr in 7 ml H_2O hinzu. Der hellgelbe Niederschlag (**9**) wurde abgenutscht (2 g) und das Filtrat 3mal mit

je 100 ml CHCl_3 extrahiert. Es ergaben sich weitere 5 g rohes **9**. Nach Reinigung (Lösen der 7 g Rohprodukt in 450 ml kochendem CHCl_3 , Waschen mit 150 ml 10proz. KBr-Lösung, Filtrieren, Eindampfen) erhielt man 6,24 g (88,5%) farbloses, kristallines **9**. IR.: 1448, 1441, 1343, 1338, 1077, 1038, 1013^s, 986, 978, 937, 901^s, 881. NMR. ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 1,7-2,4/m $\text{H}_2\text{-C}(4)$, -C(5) und H-C(9)⁰⁽²⁾; 2,54/d $J_{9,0(2)}$, $J_{9,8(7)} = 12$ H-C(9)^{s(7)}; 3,13/m ($W^{1/2}$ ca. 9, u.a. $J_{1,10}^{0(2)} = 4$) H-C(10)⁰⁽²⁾; 3,40/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 5,5$ und $J_{6,8}$ ca. 1) H-C(8); 3,82/m ($W^{1/2}$ ca. 12) H-C(6); 4,6-5,0/m H-C(1) und -C(3).

$10^{\text{s}(7)}$ -Jodmercuri-2-oxa-7-thia-isotwistan (**10**). Eine Lösung von 15,5 g (45 mMol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 150 ml 1proz. HNO_3 wurde unter Rühren mit 7 g (45 mMol) **8** versetzt. Unter Lichtausschluss wurde 140 Std. bei Zimmertemperatur gerührt (N_2). Die entstandene weisse Fällung der Nitramercuri-Verbindung **6** löste sich bei Zugabe von 50 ml 2N NaOH auf. Unter starkem Rühren gab man tropfenweise eine Lösung von 7,5 g (45 mMol) KJ in 5 ml H_2O hinzu. Nach 2 Std. wurde der mikrokristalline Niederschlag abgenutscht (Glasfilter) und während 5 Std. getrocknet (80°/10 Torr). Man erhielt 20,94 g (96,5%) **10** als graues Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in ca. 1,5 l CHCl_3 aufgenommen. Nach ca. 3 Std. Kochen bei Siedetemperatur hatte sich der Festkörper grösstenteils aufgelöst. Man wusch einmal mit 500 ml 10proz. KJ-Lösung, filtrierte über einen Papierfilter und dampfte ein. Es resultierten 19,05 g (88%) **10** als weisses Kristallinat. Davon wurden 50 mg einmal aus CHCl_3 umkristallisiert (43 mg). Smp. 185-186° (Zers.). IR.: 1447, 1343, 1328, 1287, 1259, 1077, 1038, 1013^s, 986, 978, 937, 901^s, 899^s, 881; (KBr): 1441, 1325, 1314, 1280, 1258, 1217, 1206, 1179, 1151, 1101, 1078, 1037, 1014, 978, 936, 900, 881, 818, 812, 794, 711, 691, 640, 608. NMR. ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 1,7-2,3/m $\text{H}_2\text{-C}(4)$, -C(5) und H-C(9)⁰⁽²⁾; 2,50/d $J_{9,0(2)}$, $J_{9,8(7)} = 12$ H-C(9)^{s(7)}; 3,09/m ($W^{1/2}$ ca. 9, u.a. $J_{1,10}^{0(2)} = 4$) H-C(10)⁰⁽²⁾; 3,36/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 5,5$ und $J_{6,8} = 1$) H-C(8); 3,78/m ($W^{1/2}$ ca. 11) H-C(6); 4,5-4,9/m H-C(1) und -C(3). MS.: kein M^+ ; 198, 199, 200, 201 und 202 (Hg^+); 155 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{HgJOS}$ Ber. C 19,90 H 2,30% Gef. C 19,69 H 2,55%

$10^{0(2)}$ -Brom-2-oxa-7-thia-isotwistan (**13**). 176 mg (0,44 mMol) **9** wurden in 3 ml äthanolfreiem CHCl_3 aufgeschlemmt und bei 50° unter Rühren mit 80 mg (0,5 mMol) Br_2 versetzt. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluss (N_2) filtrierte man das ausgefallene HgBr_2 (143 mg, 99%) ab und wusch das Filtrat bei 0° einmal mit 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und 2mal mit ges. NaCl-Lösung; 79,5 mg kristallines Rohprodukt. Anschliessende fraktionierte Filtration über 6 g Kieselgel in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$: 67 mg (70,5%) **13**. Smp. 58-59° nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan. IR.: 1452, 1436, 1342, 1314, 1173, 1080^s, 1030, 1015^s, 990, 979, 948, 912^s, 907^s, 866. NMR.: 1,5-2,9/m $\text{H}_2\text{-C}(4)$, -C(5) und -C(9); 3,26/m ($W^{1/2}$ ca. 16) H-C(6); 3,49/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 5,5$ und $J_{6,8}$ ca. 1) H-C(8); 4,4-4,75/m (3 Hauptsignale) H-C(1) und -C(3); 4,78/d $J_{6,10}^{0(2)} = 4$ H-C(10)⁰⁽²⁾. MS.: 236 ($\text{M}^+ + 2$, 20), 234 (M^+ , 20), 155 (100), 121 (22), 111 (19), 93 (22), 85 (13), 67 (12), 45 (19), 39 (20).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrOS}$ Ber. C 40,86 H 4,72% Gef. C 40,86 H 4,70%

$10^{0(2)}$ - und $10^{\text{s}(7)}$ -Jod-2-oxa-7-thia-isotwistan (**14** und **15**). - a) Gemisch von **14** und **15** aus **10**. Eine Suspension von 995 mg (2,06 mMol) **10** in 20 ml äthanolfreiem CHCl_3 wurde mit einer Lösung von 524 mg (2,06 mMol) J_2 in 5 ml CHCl_3 versetzt und während 6 Std. unter Rückfluss gekocht (N_2). Das ausgefallene HgJ_2 wurde abfiltriert und das Filtrat bei 0° mit 10 ml 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Fraktionierte Filtration des rohen Gemisches (559 mg) über 15 g Kieselgel in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 1:1 lieferte 495 mg (85%) eines Gemisches der beiden Jodide **14** und **15** im Verhältnis von ca. 2:1 [Bestimmung mittels NMR. und GC. (A: 145°/85)]. Eine analytische Auftrennung des Gemisches von **14** und **15** konnte mittels GC. erreicht werden. Präparative Auftrennung erzielte man durch aufwendige fraktionierte Kristallisation aus Äther. **15** ist schwerer löslich und deshalb leichter in reiner Form isolierbar. Aus 354 mg eines Gemisches von **14** und **15** erhielt man z.B. 110 mg (32%) plättchenförmiges **14** und 73 mg (21%) nadelförmiges **15**.

14: Smp. 71-72°. IR.: 1449^s, 1434, 1341, 1312, 1180, 1170^s, 1157, 1129, 1112, 1078^s, 1038, 1030, 1012^s, 988, 977, 947, 910^s, 904^s, 865^s, 820. UV.: 264 (1820). NMR.: 1,6-3,0/m $\text{H}_2\text{-C}(4)$, -C(5) und -C(9); 3,28/d $J_{5,0(2)}$, $J_{5,6} = 7,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{6,10}^{\text{s}(7)} = 4$ und $J \leq 1$) H-C(6); 3,52/d $J_{3,8} = 6,5$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)} = 5,5$ und $J_{6,8} =$ ca. 1) H-C(8); 4,6-4,8/m (3 Hauptsignale) H-C(1) und -C(3); 5,06/d $J_{6,10}^{\text{s}(7)} = 4$ H-C(10)^{s(7)}. MS.: 282 (M^+ , 4), 155 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{JOS}$ Ber. C 34,05 H 3,93% Gef. C 33,93 H 3,96%

15: Smp. 128–128,5°. UV.: 259 (744). IR.: 1449, 1441, 1432, 1329, 1289, 1278, 1259, 1121^s, 1043^s, 1018^s, 980^s, 943^s, 904^s, 896^s, 885^s. NMR.: 1,8–2,4/*m* H₂–C(4), –C(5) und H–C(9)^{o(2)}; 3,05/*d* J_{9^{o(2)},9^{s(7)}} = 12 H–C(9)^{s(7)}; 3,15–3,45/*m* H–C(6) und –C(8); 4,4–4,55/*m* (W^{1/2} ca. 6) H–C(1) und –C(10)^{o(2)}. MS.: 282 (M⁺, 20), 155 (100).

C₈H₁₁JOS Ber. C 34,05 H 3,93% Gef. C 34,25 H 3,91%

b) **15** aus **4**. Zu einer Lösung von 224 mg (2 mMol) *K-t*-butylat in 5 ml abs. *t*-Butylalkohol wurden 381 mg (1,5 mMol) Jod gegeben (N₂). Man erhitzte auf 80° und tropfte unter Rühren eine Lösung von 156 mg (1 mMol) **4** in 5 ml *t*-Butylalkohol zu. Nach 40 Min. dampfte man vollständig ein und rührte den braunen öligen Rückstand noch 2 Std. unter N₂ bei 100°. Anschliessend wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und einmal mit 10proz. Na₂S₂O₃- sowie 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen: 221 mg eines kristallinen Gemisches, aus welchem chromatographisch (Hexan/Äther 3:1) 116 mg (41%) **15** und 32 mg (20,5%) Edukt **4** erhalten wurden.

Reduktion von Jodid 14 mit LiAlH₄. Eine Lösung von 514 mg (1,82 mMol) **14** in 10 ml abs. Dioxan wurde mit 153 mg (3,6 mMol) LiAlH₄ versetzt und während 2 Std. unter Rückfluss gekocht (N₂). Nach Abkühlen auf 0° hydrolysierte man mit ca. 2 ml H₂O, löste den Niederschlag durch Zugabe von 2N H₂SO₄ auf, fügte H₂O hinzu und extrahierte 3mal mit Äther. Chromatographie des Rückstandes an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 5:1 ergab 235 mg (82,5%) 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**).

Reduktion von Jodid 15 mit LiAlH₄. Eine Lösung von 79 mg (0,28 mMol) **15** in 2 ml abs. Dioxan wurde mit 57 mg (1,5 mMol) LiAlH₄ versetzt und 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Hydrolyse mit H₂O und H₂SO₄ und anschliessender fraktionierter Filtration über 4 g Kieselgel in Pentan/Äther 5:1 erhielt man 22 mg (50%) leicht verunreinigtes 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**). GC.-Auftrennung (D: 190°/100) lieferte 16 mg (37%) reines **11**.

*Behandlung des Jodids 15 mit AgOAc*²²⁾. Eine Lösung von 2,62 g (9,3 mMol) **15** in 25 ml Eisessig wurde mit 2,34 g (14 mMol) AgOAc versetzt und 30 Min. bei 80° gerührt. Nach Filtration über Celit wurde das Filtrat in 200 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und 2mal mit je 100 ml ges. NaHCO₃- und anschliessend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen: 1,93 g (97%) eines Gemisches von **16** und **17** im Verhältnis von ca. 3:1 (Bestimmung mittels NMR.)²³⁾. Durch fraktionierte Kristallisation einer kleinen Menge aus Äther/Pentan bei ca. –10° liess sich **17** auf ca. 80% anreichern²⁴⁾, **16** hingegen wurde rein erhalten.

10^{s(7)}-Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (16): Smp. 52–53°. IR.: 1732^s, 1450, 1442, 1435, 1376^s, 1290, 1240^s, 1162, 1090, 1063, 1040^s, 1029^s, 1000, 907, 898, 879^s. NMR.: 1,8–2,4/*m* H₂–C(4), –C(5) und H–C(9)^{o(2)}; 2,13/*s* H₃CCOO–C(10)^{s(7)}; 2,63/*d* J_{9^{o(2)},9^{s(7)}} = 12 H–C(9)^{s(7)}; 3,03/*m* (W^{1/2} ca. 11) H–C(6); 3,30/*d* J_{3,8} = 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{3,9^{o(2)}} = 5,5 und J_{6,8} = 2) H–C(8); 4,38/*d* J_{1,9^{o(2)}} = 5,5 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{1,10^{o(2)}} = 5) H–C(1); 4,61/*m* (W^{1/2} ca. 13, u. a. J_{3,8} = 6,5) H–C(3); 4,85/*d* J_{1,10^{o(2)}} = 5 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{6,10^{o(2)}} = 2) H–C(10)^{o(2)}. MS.: 214 (M⁺, 25), 154 (22), 97 (23), 43 (100).

C₁₀H₁₄O₃S Ber. C 56,07 H 6,59% Gef. C 55,77 H 6,63%

10^{s(7)}-Acetoxy-2-oxa-7-thia-twistan (17). Acetylierung von 23 mg (0,15 mMol) **19** in je 0,5 ml Pyridin und Acetanhydrid lieferte 26 mg (91%) **17**. Smp. 92–94° nach einmaliger Umkristallisation aus Äther/Pentan. IR.: 1727^s, 1449, 1430, 1373, 1359, 1240^s, 1170, 1080, 1061^s, 1042^s, 1007, 979, 911, 887, 873. NMR.: 1,8–2,3/*m* H₂–C(4), –C(5) und H–C(9)^{s(7)}; 2,10/*s* H₃CCOO–C(10)^{s(7)}; 2,53/*d* J_{9^{o(2)},9^{s(7)}} = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{9^{o(2)},10^{o(2)}} = 8 und J_{3,9^{o(2)}} = 2) H–C(9)^{o(2)}; 2,8–3,15/*m* (W^{1/2} ca. 23) H–C(6) und –C(8); 4,04/*m* (W^{1/2} ca. 12, 3 Hauptsignale) H–C(3); 4,28/*t* J_{1,6} und J_{1,10^{o(2)}} je 6 H–C(1); 5,21/*d* J_{9^{o(2)},10^{o(2)}} = 8 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{1,10^{o(2)}} = 6) H–C(10)^{o(2)}. MS.: 214 (M⁺, 4), 154 (6), 110 (28), 97 (22), 43 (100); C₁₀H₁₄O₃S = 214.

²²⁾ Wurde **15** unter denselben Bedingungen wie **14** (siehe unten) mit NaOAc (2 Std. bei 80°) behandelt, so konnte quantitativ unverändertes Edukt **15** zurückgewonnen werden.

²³⁾ Behandlung von 75 mg (0,27 mMol) **15** in 4 ml Acetonitril mit 180 mg (1,07 mMol) AgOAc lieferte nach 7 Std. Kochen unter Rückfluss und anschliessender Chromatographie in CH₂Cl₂/Äther 1:1 32 mg (68,5%) des Acetatgemisches **16** und **17** im gleichen Verhältnis von ca. 3:1 wie bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittels.

²⁴⁾ Reines **17** erhielt man durch Acetylierung des Alkohols **19** (vgl. unten).

Verseifung des Gemisches der Acetate 16 und 17. 1,92 g (8,97 mMol) des rohen Acetatgemisches **16** + **17** (3:1) wurden in 100 ml einer K_2CO_3 -Lösung^{2b)} während 1 Std. bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Nach Zugabe von 200 ml ges. NaCl-Lösung extrahierte man 4mal mit je 150 ml CH_2Cl_2 . Man erhielt 1,5 g Rohprodukt, welches **18** und **19** im Verhältnis von 77:23 enthielt [Bestimmung mittels GC. (B: 230°/150)]. Bei der anschliessenden Chromatographie an der 150fachen Menge Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Äther 1:1 eluierte man 252 mg Nebenprodukte, 254 mg **19**, 210 mg eines Gemisches von **18** und **19** sowie 780 mg **18**. Nach Rechromatographie des Gemisches von **18** und **19** ergaben sich total 950 mg (62%) **18** und 282 mg (18,5%) **19**, entsprechend einem Verhältnis von 77:23.

10⁸⁽⁷⁾-Hydroxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (18). Smp. 223° (nach Sublimation bei 100°/0,1 Torr). IR.: 3590, 3520, 1450, 1383, 1326, 1159, 1090, 1045^s, 1029^s, 988, 981, 952, 909, 899, 888. NMR.: 1,7–2,3/m $H_2-C(4)$, $-C(5)$ und $H-C(9)^{O(2)}$; 2,38/bd $J_{10}^{O(2)}$, $HO-10^{S(7)}$ = 8 $HO-C(10)^{S(7)}$; 2,56/d $J_9^{O(2)}$, $9^{S(7)}$ = 12 $H-C(9)^{S(7)}$; 2,95/m ($W^{1/2}$ ca. 12) $H-C(6)$; 3,22/d $J_{3,8}$ = 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{O(2)}$ = 5,5 und $J_{6,8}$ = 2) $H-C(8)$; 3,86/m ($W^{1/2}$ ca. 15) $H-C(10)^{O(2)}$; 4,36/d $J_{1,9}^{O(2)}$ = 5,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,10}^{O(2)}$ = 5) $H-C(1)$; 4,58/d $J_{3,8}$ = 6 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3,4}$ = 4) $H-C(3)$. MS.: 172 (M^+ , 100), 143 (37), 97 (50), 55 (43); $C_8H_{12}O_2S$ = 172.

10⁸⁽⁷⁾-Hydroxy-2-oxa-7-thia-twistan (19). Smp. 208–209° (nach Sublimation bei 60°/0,01 Torr). IR.: 3497, 1449, 1433, 1401^s, 1347, 1162, 1136, 1082^s, 1068^s, 1043, 1022, 1012, 995, 958, 908, 890, 875, 828. NMR.: 1,6–2,3/m $H_2-C(4)$, $-C(5)$ und $H-C(9)^{S(7)}$; 2,46/d $J_9^{O(2)}$, $9^{S(7)}$ = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_9^{O(2)}$, $10^{O(2)}$ = 7,5 und $J_{8,9}^{O(2)}$ = 1,5) $H-C(9)^{O(2)}$; 2,9–3,2/m ($W^{1/2}$ ca. 10) $H-C(6)$ und $-C(8)$; 3,16/d $J_{10}^{O(2)}$, $HO-10^{S(7)}$ ca. 8 $HO-C(10)^{S(7)}$; 3,91/m ($W^{1/2}$ ca. 11, 3 Hauptsignale) $H-C(3)$; 4,0–4,4/m $H-C(1)$ und $-C(10)^{O(2)}$. MS.: 172 (M^+ , 100), 154 (19), 99 (51), 83 (77), 67 (100).

$C_8H_{12}O_2S$ Ber. C 55,80 H 7,03% Gef. C 55,70 H 7,18%

10⁸⁽⁷⁾-Tosyloxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (20). – a) *Aus Jodid 15.* Eine Lösung von 1,14 g (4,05 mMol) **15** in 25 ml abs. Acetonitril wurde bei 40° mit 1,73 g (6,2 mMol) AgOTs versetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration über Celit wurde eingedampft und der kristalline Rückstand über 50 g Kieselgel in CH_2Cl_2 /Äther 1:1 fraktioniert filtriert. Man erhielt 1,17 g (89%) **20**. Smp. 118°, der sich nach Umkristallisation aus Äther/Hexan nicht veränderte. IR.: 1600, 1495, 1449, 1441, 1435, 1368^s, 1173^s, 1098, 1089, 1060, 1032, 1027, 1019, 993, 984, 968^s, 956^s, 895^s, 861^s, 827. NMR.: 1,7–2,25/m $H_2-C(4)$, $-C(5)$ und $H-C(9)^{O(2)}$; 2,43/s $H_3C-C_6H_4-SO_2-O-C(10)^{S(7)}$; 2,64/d $J_9^{O(2)}$, $9^{S(7)}$ = 12 $H-C(9)^{S(7)}$; 3,01/m ($W^{1/2}$ ca. 12) $H-C(6)$; 3,27/d $J_{3,8}$ = 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{O(2)}$ = 5,5 und $J_{6,8}$ = 2) $H-C(8)$; 4,25/d $J_{1,9}^{O(2)}$ = 5,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,10}^{O(2)}$ = 5) $H-C(1)$; 4,49/d $J_{1,10}^{O(2)}$ = 5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{6,10}^{O(2)}$ = 2) $H-C(10)^{O(2)}$; 4,58/m ($W^{1/2}$ ca. 13, u.a. $J_{3,8}$ = 6,5) $H-C(3)$; 7,32/m und 7,78/m $H_3C-C_6H_4-SO_2-O-C(10)^{S(7)}$. MS.: 326 (M^+ , 79), 171 (42), 154 (57), 113 (43), 97 (64), 91 (100), 81 (36), 65 (40).

$C_{15}H_{18}O_4S_2$ Ber. C 55,21 H 5,56% Gef. C 54,91 H 5,57%

b) *Aus Alkohol 18.* Eine Lösung von 140 mg (0,815 mMol) **18** in 2 ml Pyridin wurde mit 325 mg (1,7 mMol) *p*-TsCl versetzt und 67 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Anschliessend gab man 60 ml CH_2Cl_2 hinzu und wusch bei 0° 2mal mit je 60 ml 2N HCl, einmal mit 60 ml ges. $NaHCO_3$ - und einmal mit ges. NaCl-Lösung. Das Rohprodukt wurde über 7 g Kieselgel in CH_2Cl_2 /Äther 1:1 fraktioniert filtriert und anschliessend einmal aus CH_2Cl_2 /Hexan/Isopropyläther umkristallisiert. Man erhielt 252 mg (95%) **20** mit Smp. 116–117°.

10⁸⁽⁷⁾-Tosyloxy-2-oxa-7-thia-twistan (21). Eine Lösung von 146 mg (0,85 mMol) **19** in 2 ml Pyridin wurde mit 325 mg (1,7 mMol) *p*-TsCl versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Das Gemisch wurde wie oben unter b) aufgearbeitet. Nach einmaliger Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergaben sich 223 mg (82%) **21** vom Smp. 97,5–98,5°. Smp. nach einer weiteren Umkristallisation: 99–100°. IR.: 1599, 1492, 1449, 1430, 1361^s, 1168^s, 1096, 1057, 1034^s, 1018, 1008, 981, 952^s, 915, 892^s, 877, 856^s. NMR.: 1,7–2,3/m $H_2-C(4)$, $-C(5)$ und $H-C(9)^{S(7)}$; 2,40/s $H_3C-C_6H_4-SO_2-O-C(10)^{S(7)}$; 2,41/d $J_9^{O(2)}$, $9^{S(7)}$ = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_9^{O(2)}$, $10^{O(2)}$ = 7,5 und $J_{8,9}^{O(2)}$ = 1,5) $H-C(9)^{O(2)}$; 2,85–3,1/m ($W^{1/2}$ ca. 11) $H-C(6)$ und $-C(8)$; 3,94/m ($W^{1/2}$ ca. 11) $H-C(3)$; 4,16/t $J_{1,6}$ und $J_{1,10}^{O(2)}$ je 6 $H-C(1)$; 4,93/d $J_9^{O(2)}$, $10^{O(2)}$ = 7,5 (zusätzl. Auf-

^{2b)} 2 g K_2CO_3 (wasserfrei), 20 ml H_2O , 100 ml CH_3OH .

spaltung durch $J_{1,10}^{O(2)} = 6$ H—C(10)^{O(2)}; 7,29/m und 7,76/m H₃C—C₆H₄—SO₂—O—C(10)^{S(7)}. MS.: 326 (M⁺, 48), 171 (31), 154 (69), 113 (55), 97 (84), 91 (100), 81 (53), 65 (48).

C₁₅H₁₈O₄S₂ Ber. C 55,21 H 5,56% Gef. C 55,12 H 5,55%

Reduktion von Tosylat 20 mit LiAlH₄. Eine Lösung von 224 mg (0,69 mMol) **20** in 3 ml abs. Dioxan wurde mit 133 mg (3,5 mMol) LiAlH₄ versetzt und 3 Std. unter Rückfluss gekocht (N₂). Nach Hydrolyse mit H₂O wurde der entstandene Niederschlag durch Ansäuern mit H₂SO₄ aufgelöst, die Lösung mit ca. 30 ml H₂O verdünnt, 3mal mit Äther extrahiert, die org. Phase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und vorsichtig eingedampft. Es ergaben sich 100 mg eines Gemisches von **11** und **22** im Verhältnis von 2,8:1 [Bestimmung mittels G.C. (D: 190°/100) und NMR.]. Chromatographie in Hexan/Äther 5:1 lieferte 24 mg (22,5%) 2-Oxa-7-thia-twistan (**22**). Smp. 63–64° nach Sublimation bei 45°/10 Torr. IR.: 1448, 1432, 1349, 1058^s, 1013^s, 987, 942, 903^s, 867^s. NMR.: 1,65–2,35/m (ein Hauptsignal bei 2,01) H₂—C(4), —C(5), —C(9) und —C(10); 2,95/m ($W_{1/2}^1$ ca. 10, u.a. $J_{1,6}$ bzw. $J_{3,8} = 5$) H—C(6) und —C(8); 4,06/m ($W_{1/2}^1$ ca. 12, u.a. $J_{1,6}$ bzw. $J_{3,8} = 5$) H—C(1) und —C(3). MS.: 156 (M⁺, 98,5), 112 (30), 97 (76), 74 (100), 67 (61), 55 (33); C₈H₁₂OS = 156.

Weitere Elution ergab 4 mg (3,5%) eines Gemisches von **11** und **22** sowie 52 mg (48,5%) 2-Oxa-7-thia-isotwistan (**11**).

Reduktion von Tosylat 21 mit LiAlH₄. Eine Lösung von 193 mg (0,59 mMol) **21** in 3 ml abs. Dioxan wurde nach obiger Vorschrift mit 114 mg (3 mMol) LiAlH₄ behandelt. Das Rohprodukt (ca. 80 mg, 86%) wurde gas-chromatographisch (D: 190°/100) untersucht, wobei ein Verhältnis von **11**:**22** = 2,8:1 ermittelt wurde. Chromatographie mit Äther/Hexan 5:1 lieferte 42 mg (52%) **11** und 11 mg (13%) **22**²⁶⁾.

10-Oxo-2-oxa-7-thia-isotwistan (23). Zu einer Suspension von 40 mg (0,4 mMol) CrO₃ in 2 ml Pyridin wurden bei 0° 35 mg (0,203 mMol) **18** gegeben. Nach 21 Std. Rühren bei Zimmertemperatur (N₂) wurde über Celit filtriert, das Filtrat in CH₂Cl₂ aufgenommen, 2mal mit 2N HCl, einmal mit ges. NaHCO₃- und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Fraktionierte Filtration über ca. 3 g Kieselgel in CH₂Cl₂/Äther 5:1 lieferte 25 mg (72%) **23**. Smp. 155° (nach Sublimation bei 64°/0,1 Torr). UV.: 253 (338), 317 (250). IR.: 1725^s, 1442, 1434, 1326, 1087, 1052, 1029, 1017, 983, 974, 950, 907, 901, 884. NMR.: 1,9–2,5/m und 2,55–2,95/m H₂—C(4), —C(5) und —C(9); 3,35–3,7/m ($W_{1/2}^1$ ca. 18) H—C(6) und —C(8); 4,49/d $J_{1,9}^{O(2)}$ (bzw. $J_{1,9}^{S(7)}$) = 4 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,9}^{S(7)}$ (bzw. $J_{1,9}^{O(2)} = 2$] H—C(1); 4,85/m ($W_{1/2}^1$ ca. 12, u.a. $J_{3,8} = 6$) H—C(3). MS.: 170 (M⁺, 59), 142 (64), 113 (62), 98 (100), 79 (98), 42 (72), 39 (81).

C₈H₁₀O₂S Ber. C 56,46 H 5,92% Gef. C 56,53 H 5,89%

Wolff-Kishner-Reduktion von Keton 23. 131 mg (0,77 mMol) **23** wurden mit 3 ml 100proz. Hydrazinhydrat während 5 Min. auf 100° erhitzt (N₂). Nach Zugabe von 9 ml Äthylenglykol wurde das Gemisch 90 Min. bei 135° unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und mit 1,5 g festem KOH versetzt. Anschliessend kochte man weitere 30 Min. unter Rückfluss. Nun wurde die Badtemperatur auf 200° erhöht und die tiefsiedenden Komponenten während 4 Std. abdestilliert. Destillat und Rückstand wurden je wie folgt separat aufgearbeitet: Nach Zugabe von Eiswasser wurde 3mal mit Äther extrahiert, die Extrakte mit 2N HCl und Eiswasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Da beide Rohprodukte (je 46 mg) **11** enthielten, wurden sie gemeinsam in CH₂Cl₂/Äther 1:1 chromatographiert. Die Elution lieferte 55 mg (46%) **11** sowie 10 mg (8,5%) leicht verunreinigtes **4**.

10-Oxo-2-oxa-7-thia-twistan (24). Zu einer Suspension von 127 mg (1,27 mMol) CrO₃ in 5 ml Pyridin wurden bei 0° 109 mg (0,635 mMol) **19** gegeben. Nach 18 Std. Rühren bei Zimmertemperatur (N₂) gab man weitere 64 mg CrO₃ hinzu und filtrierte 2 Std. später über Celit. Das Filtrat wurde in 60 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und 2mal mit je 50 ml 2N HCl und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach fraktionierter Filtration über 5 g Kieselgel in CH₂Cl₂/Äther 5:1 erhielt man 100 mg (93%) **24** vom Smp. 39–40°. Eine gas-chromatographisch (B: 230°/150) isolierte Probe schmolz bei 49,5–50,5°. UV.: 245 (375), 297 (30). IR.: 1747^s, 1448, 1433, 1405, 1321, 1299, 1127, 1073, 1057, 1021^s, 965, 951, 906, 890, 871^s, 849. NMR.: 1,8–2,5/m H₂—C(4) und —C(5); 2,71/d $J_{9,O(2),9,S(7)} = 16$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{O(2)}$ (bzw. $J_{8,9}^{S(7)} = 4$] H—C(9)^{O(2)} (bzw.

²⁶⁾ **11** und **22** sind sehr flüchtige Verbindungen, was zu Verlusten bei der Aufarbeitung führte.

H—C(9)^{s(7)}; 3,15/d $J_{9,0^{(2)}}$, $s(7) = 16$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{s(7)}$ (bzw. $J_{8,9}^{0^{(2)}}$) = 2] H—C(9)^{s(7)} (bzw. H—C(9)^{0^{(2)}}); 3,21/m ($W^{1/2}$ ca. 13) H—C(6); 3,41/d $J_{3,8} = 5,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0^{(2)}}$ (bzw. $J_{8,9}^{s(7)}) = 4$ und $J_{8,9}^{s(7)}$ (bzw. $J_{8,9}^{0^{(2)}}$) = 2] H—C(8); 4,09/d $J_{1,6} = 6$ H—C(1); 4,30/t $J_{8,4}^{0^{(2)}}$ (bzw. $J_{3,4}^{s(7)}$) und $J_{3,8}$ je 5,5 H—C(3). MS.: 170 (M^+ , 89), 142 (100), 113 (86), 99 (29), 79 (71), 67 (64), 55 (48), 39 (48).

$C_8H_{10}O_2S$ Ber. C 56,46 H 5,92% Gef. C 56,21 H 5,86%

Wolff-Kishner-Reduktion von Keton **24**. 100 mg (0,59 mMol) **24** wurden wie oben mit 0,5 ml 100proz. Hydrazinhydrat, 4 ml Äthylenglykol und 300 mg KOH behandelt und aufgearbeitet. Der Ätherextrakt wurde mit CH_2Cl_2 /Äther 5:1 chromatographiert (→ 12 mg) und die wässrige Phase noch weitere 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das dabei erhaltene Rohprodukt (70 mg) wurde mittels präparativer DS. (CH_2Cl_2 /Äther 5:1) gereinigt, wobei 54 mg eines farblosen Öls resultierten. Gesamtausbeute: 66 mg eines Gemisches von **25** und **26** im Verhältnis von ca. 1:5²⁷⁾.

Analytisch reines endo-2-Mercapto-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**25**) wurde gas-chromatographisch (E: 220°/135) isoliert. IR. (fl.): 1657, 1452, 1435, 1390, 1369, 1335, 1315, 1275, 1167, 1078, 1056^s, 1023^s, 979, 966, 892, 863. NMR.: 1,3–2,3/m H_2 —C(3) und —C(4); 1,40/d $J_2^{exo, HS-2^{endo}} = 8$ HS—C(2)^{endo}; 2,35–2,55/m ($W^{1/2}$ ca. 9) H_2 —C(8); 3,30/m ($W^{1/2}$ ca. 20) H—C(2)^{exo}; 4,06/m ($W^{1/2}$ ca. 12) H—C(5); 4,30/m ($W^{1/2}$ ca. 10) H—C(1); 5,72/m (u.a. $J_{6,7} = 10$) H—C(7); 6,00/m (u.a. $J_{6,7} = 10$) H—C(6). MS.: 156 (M^+ , 54), 123 (12), 100 (27), 96 (27), 81 (49), 68 (76), 67 (100), 60 (27); $C_8H_{12}OS = 156$.

10^{0^{(2)}}-Acetoxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (**27**). – a) Aus **14**²⁸⁾. Eine Lösung von 55 mg (0,195 mMol) **14** in 2 ml Eisessig wurde mit 54 mg (0,4 mMol) NaOAc · 3H₂O versetzt und 2 Std. bei 80° gerührt. Nach Abkühlen wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-10proz. Na₂S₂O₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde noch mehrmals als benzolische Lösung eingedampft. Es resultierten 42 mg (100%) **27** Smp. 72–73° nach 2maliger Umkristallisation aus Äther/Pentan. IR.: 1750, 1731^s, 1447, 1435, 1377^s, 1363, 1240^s, 1171^s, 1086^s, 1035^s, 1029^s, 1014^s, 991, 968^s, 911^s, 898, 869, 832. NMR.: 1,6–2,5/m H_2 —C(4), —C(5) und —C(9); 2,11/s H_3CCOO —C(10)^{0^{(2)}}; 3,15–3,45/m H—C(6) und —C(8); 4,33/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H—C(1); 4,63/m ($W^{1/2}$ ca. 13, 3 Hauptsignale) H—C(3); 5,08/d $J_{6,10}^{s(7)} = 4,5$ H—C(10)^{s(7)}. MS.: 214 (M^+ , 5), 154 (15), 97 (17), 43 (100).

$C_{10}H_{14}O_3S$ Ber. C 56,07 H 6,59% Gef. C 56,11 H 6,55%

b) Aus **13**. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie bei a). 50 mg **13** lieferten 37 mg (81%) **27**.

10^{0^{(2)}}-Hydroxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (**28**). – a) Aus **27**. 1,175 g (5,4 mMol) **27** wurden in 70 ml einer K₂CO₃-Lösung²⁹⁾ während 1 Std. bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Nach Zugabe von 100 ml ges. NaCl-Lösung extrahierte man 4mal mit je 100 ml CH_2Cl_2 . Anschliessend wurde das Rohprodukt über 12 g Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Äther 1:1 fraktioniert filtriert. Man isolierte 920 mg (100%) **28**. Eine analytische Probe erhielt man nach Umkristallisation aus Äther/Pentan und nachfolgender Sublimation bei 110°/0,05 Torr. Smp. 218°. IR.: 3565, 3410, 1444, 1435, 1384, 1348, 1292, 1164, 1080^s, 1050, 1040^s, 1031, 1010^s, 992^s, 970, 952, 912^s, 906^s, 867, 822. NMR.: 1,6–2,45/m H_2 —C(4), —C(5) und —C(9); 2,64/bd $J_{10}^{s(7)}$, $H_{O-10}^{0^{(2)}} = 8$ HO—C(10)^{0^{(2)}}; 3,11/m ($W^{1/2}$ ca. 16) H—C(6); 3,28/m ($W^{1/2}$ ca. 14) H—C(8); 3,95/m ($W^{1/2}$ ca. 12, u.a. $J_{10}^{s(7)}$, $H_{O-10}^{0^{(2)}} = 8$ und $J_{6,10}^{s(7)} = 5$) H—C(10)^{s(7)}; 4,26/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H—C(1); 4,58/m ($W^{1/2}$ ca. 13, u.a. $J_{3,8} = 6$) H—C(3).

b) Aus **23**. Eine Lösung von 78 mg (0,46 mMol) **23** in 6 ml Äther wurde mit 15 mg (0,1 mMol) LiAlH₄ versetzt und 40 Min. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von einigen Tropfen einer ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung wurde 1 Std. gerührt, anschliessend das Reaktionsgemisch über Celitl filtriert und das Filtergut mit CH_2Cl_2 gespült. Sublimation (105°/0,03 Torr) des Rohprodukts (87 mg) lieferte 76 mg (96,5%) eines Gemisches der Alkohole **18** und **28**, welches an 27 g Kieselgel mit Äther/Pentan 3:1 chromatographiert wurde. Man erhielt 61 mg (81%) **18** und 14 mg (19%) **28**

²⁷⁾ In einem weiteren Ansatz (289 mg **24**) erhielt man 4,5 mg (2%) **22** und 114 mg (43%) eines Gemisches von **25** und **26**.

²⁸⁾ Acetat **27** erhält man auch durch direkte Behandlung eines Gemisches der Jodide **14** und **15** mit NaOAc in AcOH (2 Std. bei 80°). Die Reaktionsprodukte Jodid **15** und Acetat **27** können chromatographisch (CH_2Cl_2 /Äther 5:1) getrennt werden.

Oxydation des Alkohols 28. Zu einer Suspension von 390 mg (3,9 mMol) CrO_3 in 20 ml Pyridin wurden bei 0° 336 mg (1,95 mMol) **28** gegeben. Anschliessend rührte man 20 Std. bei Zimmertemperatur (N_2), fügte zusätzliche 390 mg CrO_3 hinzu und rührte weitere 20 Std. Nach analoger Aufarbeitung wie bei **18** → **23** (Filtration über 10 g Kieselgel) resultierten 283 mg (85%) **23**.

Behandlung des Alkohols 28 mit p-TsCl in Pyridin. Eine Lösung von 294 mg (1,7 mMol) **28** in 5 ml abs. Äther und 0,5 ml Pyridin wurde bei –6° mit 645 mg (3,4 mMol) *p*-TsCl versetzt und anschliessend 2 Tage bei 4° und weitere 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Gemisch wurde mehrmals als wasserfreie benzolische Lösung eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes mit Benzol/Essigester 9:1 lieferte 307 mg *p*-TsCl, 122 mg (37%) leicht verunreinigtes **29** und 128 mg (43,5%) Edukt **28**. Eine analytische Probe von $10^{0(2)}$ -Chlor-2-oxa-7-thia-isotwistan (**29**) wurde gas-chromatographisch (C: 220°/120) isoliert. Smp. < 20°. IR.: 1450, 1435, 1340, 1314, 1278, 1175, 1164, 1068^s, 1030, 1012^s, 991, 978, 945, 910^s, 906^s, 867, 827. NMR. : 1,5–2,8/*m* H_2 –C(4), –C(5) und –C(9); 3,1–3,5/*m* H–C(6) und –C(8); 4,42/*m* ($W^{1/2}$ ca. 12) H–C(1); 4,50/*d* $_{6,10}^{s(7)}$ = 4 H–C(10)^{s(7)}; 4,62/*m* ($W^{1/2}$ ca. 14, 3 Hauptsignale) H–C(3). MS.: 192 (M^+ + 2, 37), 190 (M^+ , 100), 156 (65), 155 (82), 121 (18), 111 (35), 93 (44), 79 (33), 53 (33), 45 (48); $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClOS}$ = 190.

$10^{0(2)}$ -Tosyloxy-2-oxa-7-thia-isotwistan (**30**). Eine Lösung von 64 mg (0,23 mMol) **14** in 2 ml Acetonitril wurde mit 86 mg (0,31 mMol) AgOTs versetzt und 15 Min. bei Zimmertemperatur gerührt. Im DS. ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 5:1) liess sich kein Edukt mehr nachweisen. Nach Filtration über Celit wurde das Filtrat eingedampft. Man erhielt 90 mg eines Gemisches [Smp. 65–70° (Zers.)], aus welchem sich **30** auch nach Umkristallisations-Versuchen (abs. Äther/Pentan) nicht in reiner Form gewinnen liess. IR.: 1599, 1495, 1445, 1365^s, 1339, 1168^s, 1117, 1095, 1081, 1030, 1004, 980, 937^s, 911^s, 906^s, 853^s. MS.: kein M^+ , 155 (100).

Reduktion von Tosylat 30 mit LiAlH₄. 90 mg des nicht einheitlichen, aus **14** erhaltenen Rohproduktes (vgl. oben), welches zu ca. 80–90% **30** enthält, wurde in 2 ml abs. Dioxan aufgenommen und nach Zugabe von 32 mg LiAlH₄ 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Hydrolyse und Filtration über Kieselgel erhielt man 19 mg **11** (53% bzgl. **14**).

Behandlung von 11 mit Raney-Nickel. Eine Lösung von 100 mg **11** in 8 ml abs. Methanol wurde mit ca. 1 g Raney-Nickel versetzt und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration durch Quarzsand wurde in Äther aufgenommen, 4mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Destillation des Rückstandes bei 50°/11 Torr lieferte 60 mg (74%) 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan (**31**) [14].

Behandlung von 18 mit Raney-Nickel. 37 mg **18** in 5 ml abs. Methanol wurden mit ca. 0,5 g Raney-Nickel versetzt. Man kochte 2 Std. unter Rückfluss, filtrierte anschliessend über Celit und engte vorsichtig ein. Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 80°/0,1 Torr ergab 25,5 mg (83,5%) endo-2-Hydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan (**32**) [15].

Behandlung von 17 mit Raney-Nickel. Eine Lösung von 13 mg **17** in 3 ml abs. Äther wurde mit ca. 200 mg Raney-Nickel versetzt und 20 Min. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Filtration über Celit wurde vorsichtig eingedampft. Man erhielt 5 mg (45%) endo-2-Acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**33**) [16].

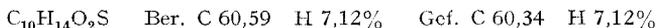
Reduktion von Tosylat 20 mit LiAlD₄. Eine Lösung von 1,173 g (3,6 mMol) **28** in 15 ml abs. Dioxan wurde mit 320 mg (7,2 mMol) LiAlD₄ versetzt und 2½ Std. unter Rückfluss gekocht (N_2). Man setzte zusätzliche 160 mg LiAlD₄ zu, kochte noch 1 Std. unter Rückfluss und kühlte auf 0° ab. Nach Hydrolyse mit D₂O wurde der entstandene Niederschlag durch Zugabe von 2N H_2SO_4 aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und 2mal mit Äther extrahiert. Man destillierte das Lösungsmittel ab und chromatographierte den Rückstand (ca. 500 mg), bestehend aus **34** und **35** im Verhältnis von 2,8:1 [Bestimmung mittels GC. (D: 190°/100)], an 95 g Kieselgel mit Pentan/Äther 5:1. Die Elution lieferte 105 mg (18,5%) **35**, 13 mg (2,3%) eines Gemisches von **34** und **35** und 330 mg (58%) **34**.

$10^{8(7)}$ -Deuterio-2-oxa-7-thia-isotwistan (**34**). Smp. 190° [geschlossene Kapillare; gas-chromatographisch (D: 190°/100) isolierte Probe]. IR.: 2150, 1448, 1432, 1332, 1264, 1090, 1060^s, 1036, 1026, 992, 981, 962, 919, 902^s. NMR. (CCl_4): 1,6–2,35/*m* H_2 –C(4), –C(5), –C(9) und H–C(10)⁰⁽²⁾; 3,06/*m* ($W^{1/2}$ ca. 10) H–C(6); 3,22/*d* $J_{3,8}$ = 6 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{8,9}^{0(2)}$ = 5 und $J_{6,8}$ = 1,5) H–C(8); 4,30/*t* $J_{1,9}^{0(2)}$ und $J_{1,10}^{0(2)}$ je 5 H–C(1); 4,50/*d* $J_{3,8}$ = 6 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J \leq 4$) H–C(3). MS.: 98,5% d_1 , 1,5% d_0 ; $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{DOS}$ = 157.

10⁸(7)-Deuterio-2-oxa-7-thia-twistan (**35**). Smp. 63–64° [geschlossene Kapillare; gas-chromatographisch (D: 190°/100) isolierte Probe]. IR.: 2165, 1450, 1445, 1347, 1289, 1059^s, 1031^s, 1020, 1009^s, 938, 910^s, 888, 859. NMR. (CCl₄): 1,7–2,25/m (ein Hauptsignal bei ca. 2,0, $W^{1/2}$ ca. 4) H₂–C(4), –C(5), –C(9) und H–C(10)^{o(2)}; 2,85/m ($W^{1/2}$ ca. 11) H–C(6) und –C(8); 3,95/m ($W^{1/2}$ ca. 12) H–C(1) und –C(3). MS.: 98,5% d₁, 1,5% d₀; C₈H₁₁DOS = 157.

Acetylierung des Gemisches der Mercaptane **25** und **26**²⁹⁾. 70 mg (0,45 mMol) eines Gemisches der Mercaptane **25** und **26** (Verhältnis ca. 1:5, aus Wolff-Kishner-Reduktion von Keton **24**, vgl. oben) wurden mit je 1 ml Acetanhydrid und Pyridin versetzt und 16 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 2 ml CH₃OH wurde mehrere Male, jeweils nach Zugabe von wenig Benzol, eingedampft (→ 78 mg). Trennung von 112 mg eines solchen Gemisches mittels GC. (G: 160°/150) lieferte 12 mg **39** und 55 mg **40**.

endo-2-Acethio-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**39**)²⁹⁾. IR. (CCl₄): 3030, 1693^s, 1447, 1428, 1351, 1164, 1132, 1110^s, 1072, 1056^s, 1022^s, 953, 942, 892^s, 870, 861, 705, 650. NMR.: 1,4–2,4/m H₂–C(3), –C(4) und H–C(8); 2,32/s H₃CCOS–C(2)^{endo}; 2,54/d $J_{8,8'}$ = 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8'}$ = 7 sowie $J_{6,8'}$ und $J_{7,8'} \leq 1,5$) H–C(8)'; 3,96/m (5 Hauptsignale) H–C(2)^{exo}; 4,0–4,25/m H–C(5); 4,3/m ($W^{1/2}$ ca. 10) H–C(1); 5,70/m (u.a. $J_{6,7}$ = 10) H–C(6); 5,95/d $J_{6,7}$ = 10 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{7,8}^{endo}$ und $J_{7,8}^{exo}$ je 3) H–C(7). MS.: 198 (M⁺, 3), 155 (75), 137 (5), 122 (6), 102 (10), 81 (22), 67 (17), 43 (100).



endo-2-Acethio-9-oxabicyclo[3.3.1]non-7-en (**40**)²⁹⁾. IR. (CCl₄): 3030, 1691^s, 1448, 1435, 1422, 1350, 1175, 1128^s, 1105^s, 1070^s, 1060^s, 1024^s, 981, 948^s, 893^s, 870^s, 830, 715, 655. NMR.: 1,4–2,3/m H₂–C(3), –C(4) und H–C(6); 2,33/s H₃CCOS–C(2)^{endo}; 2,67/d $J_{6,6'}$ = 18 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{5,6'}$ = 8 sowie $J_{6',7}$ und $J_{6',8} \leq 1,5$) H–C(6)'; 3,8–4,05/m (5 Hauptsignale) H–C(2)^{exo}; 4,1–4,4/m H–C(1) und –C(5); 5,79/m (u.a. $J_{7,8}$ = 10) H–C(8); 6,08/d $J_{7,8}$ = 10 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{6}^{endo,7}$ und $J_{6}^{exo,7}$ je 3) H–C(7). MS.: 198 (M⁺, 21), 155 (79), 123 (14), 122 (14), 94 (27), 87 (13), 85 (49), 83 (18), 81 (73), 79 (22), 77 (14), 67 (15), 55 (14), 43 (100); C₁₀H₁₄O₂S = 198.

Basische Hydrolyse von **40**²⁹⁾. 27 mg (0,136 mMol) **40** wurden in 1 ml einer K₂CO₃-Lösung²⁵⁾ während 16 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Es wurde unter Vakuum eingedampft, mit Äther versetzt und mit wenig HCl neutralisiert. Nach Filtration über Celit erhielt man 17 mg (80%) endo-2-Mercapto-9-oxabicyclo[3.3.1]non-7-en (**26**). IR. (CCl₄): 3035, 1448, 1436, 1424, 1390, 1303, 1200, 1173, 1145, 1108, 1061^s, 1023^s, 980, 948, 932, 892^s, 868^s, 655. NMR.: 1,27/d $J_2^{exo, HS-2}^{endo}$ = 9 HS–C(2)^{endo}; 1,4–2,4/m H₂–C(3), –C(4) und H–C(6); 2,67/d $J_{6,6'}$ = 18 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{5,6'}$ = 8 sowie $J_{6',7}$ und $J_{6',8} \leq 1,5$) H–C(6)'; 2,9–3,3/m (7 Hauptsignale) H–C(2)^{exo}; 4,0–4,4/m H–C(1) und –C(5); 5,85–6,25/m H–C(7) und –C(8). MS.: 156 (M⁺, 22), 123 (7), 100 (34), 95 (14), 83 (25), 81 (81), 79 (25), 77 (12), 67 (23), 60 (26), 55 (22), 41 (31), 28 (100); C₈H₁₂OS = 156.

Behandlung von **26** mit Raney-Nickel²⁹⁾. 17 mg (0,109 mMol) **26** wurden in 1 ml CH₃OH mit zwei Spatelspitzen Raney-Nickel versetzt und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ wurde über Celit filtriert und das Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen weitgehend eingengt. Der Rückstand wurde dünnschichtchromatographisch (Hexan/Äther 3:1) aufgetrennt. Man erhielt 3 mg 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan (**41**) [25].

9^{o(7)}-Brom-2-thia-7-oxa-isotwistan (**42**)²⁹⁾. Eine Lösung von 17 mg (0,109 mMol) **26** in 1 ml CCl₄ wurde bei –18° mit 0,14 ml einer 1M Bromlösung in CCl₄ versetzt und 15 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Vakuum eingedampft und der Rückstand (26 mg) dünnschichtchromatographisch (Äther/Pentan 2:1) aufgetrennt. Man isolierte 13 mg (50%) **42**. Smp. 68°. IR.: 1451, 1438, 1336, 1327, 1278, 1166, 1092, 1080, 1058, 1046^s, 1024, 963, 948, 908, 872, 837. NMR.: 1,62/d $J_{10}^{S(2), 10^{O(7)}}$ = 14 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{1,10}^{S(2)}$ = 3,5 und $J \leq 1,5$) H–C(10)^{S(2)}; 1,4–2,4/m H₂–C(4) und –C(5); 2,94/d $J_{10}^{S(2), 10^{O(7)}}$ = 14 (zusätzl. Aufspaltungen durch $J_{6,10}^{O(7)}$ = 7 und $J_{1,10}^{O(7)}$ = 2,5) H–C(10)^{O(7)}; 3,42/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H–C(1); 3,77/m ($W^{1/2}$ ca. 12) H–C(3); 4,0–4,4/m H–C(6), –C(8) und C(9)^{S(2)}. MS.: 236 (M⁺ + 2, 12), 234 (M⁺, 12), 155 (55), 86 (65), 85 (56), 84 (98), 71 (19), 28 (100); C₈H₁₁BrOS = 234.

²⁹⁾ Dieser Abschnitt ist ein Nachtrag vom 27. IX. 72.

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 XI¹⁾, Sulfoxide und Sulfone von 2-Oxa-7-thia-isotwistan und 2-Oxa-7-thia-twistan sowie Derivaten

von N. Wigger, N. Stücheli²⁾, 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.

¹⁾ Teil X, vgl. [1].

²⁾ Diplomarbeit ETH-Z, 1971.