

Bicyclo[2.1.1]hexane aus Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexanen¹⁾

Rainer Herbert²⁾ und Manfred Christl*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

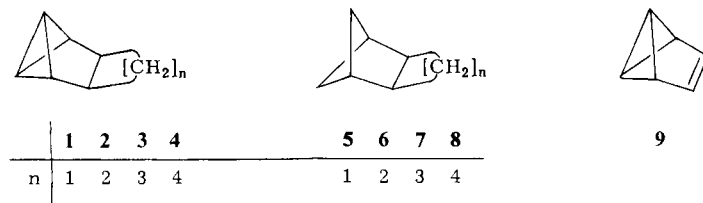
Eingegangen am 5. Oktober 1978

Ausgehend von Benzvalen werden in mehreren Stufen die neuen Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate **3** und **4** mit anelliertem Fünf- bzw. Sechsring dargestellt. Sie und ihre niedrigeren Homologen **1** und **2** mit Drei- bzw. Vierring nehmen unter Bedingungen einer Radikalreaktion Thiophenol auf, wobei glatt jeweils ein Cyclobutylphenylthioether (**16**–**19**) gebildet wird. Mit Lithium in Ethylamin sind aus **16**–**19** die tricyclischen Stammkohlenwasserstoffe mit dem Bicyclo[2.1.1]hexan-Gerüst (**5**–**8**) erhältlich.

Bicyclo[2.1.1]hexanes from Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexanes¹⁾

The novel tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane derivatives **3** and **4**, being fused with a five- and a sixmembered ring respectively, are prepared from benzvalene in several steps. They and their lower homologues **1** and **2**, having a three- and fourmembered ring respectively, add thiophenol under conditions of a radical reaction to form smoothly one cyclobutylphenyl thioether (**16**–**19**) in each case. Therefrom the parent hydrocarbons (**5**–**8**) which contain the bicyclo[2.1.1]hexane skeleton, are obtained by means of reduction with lithium in ethylamine.

In der nachstehenden Studie³⁾ werden die ¹³C-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **1**–**8** diskutiert, wobei der Einfluß des anellierten Rings auf die chemischen Verschiebungen im Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan- bzw. Bicyclo[2.1.1]hexan-System außerordentlich stark von seiner Größe abhängt. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthesen der bisher unbekannten Verbindungen **3**–**6** sowie je einen neuen Weg zu **7** und **8**. Ausgangssubstanz ist in allen Fällen Benzvalen (**9**).

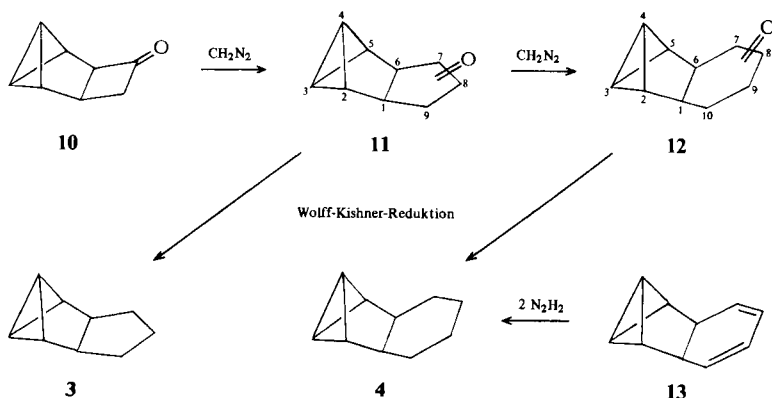


A. Darstellung der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate

Auch die bereits bekannten Kohlenwasserstoffe **1** und **2** können bisher nur aus Benzvalen (**9**) bereitet werden. Durch Anlagerung von Dichlorcarben an **9** und Behandlung des dabei entstehenden 7,7-Dichlortetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptans mit Natrium in flüssigem Ammoniak ist **1** in guter Ausbeute erhältlich⁴⁾. Smith, Gream und Meinwald⁵⁾ gelangten über das Dichlorketen-

Addukt von **9**, seine reduktive Entchlorierung mit Triphenylzinnhydrid zum Tetracyclooctanon **10** und dessen Wolff-Kishner-Reduktion zu **2**.

Als Ausgangsprodukt zur Synthese des Tetracyclononans **3** bot sich **10** an. Wie erwartet reagierte es mit Diazomethan, wobei die 1780-cm⁻¹-IR-Bande des Vierringketons längerwelligen C=O-Absorptionen wich. Daß es sich beim Produkt um ein Gemisch der Ketone **11** und wohl infolge des Diazomethanüberschusses auch **12** gehandelt haben muß, bewies die anschließende Wolff-Kishner-Reduktion, die **3** und das Tetracyclodecan **4** lieferte. Durch präparative Gaschromatographie wurden **3** und **4** in reiner Form gewonnen. In **11** und **12** ist die Stellung der Ketofunktion nicht bekannt; möglicherweise liegen jeweils beide Isomere vor.



Einen weiteren Weg zu **4** fanden wir in der Diimin-Hydrierung des Tetracyclodecadiens **13** unter Bedingungen, die von Hünig und Mitarbeitern⁶⁾ vorgeschlagen worden waren. **13** entsteht bei der Photodecarbonylierung jenes α -Diketons, das aus der Diels-Alder-Addition von *ortho*-Chinon an Benzvalen (**9**) hervorgeht⁷⁾.

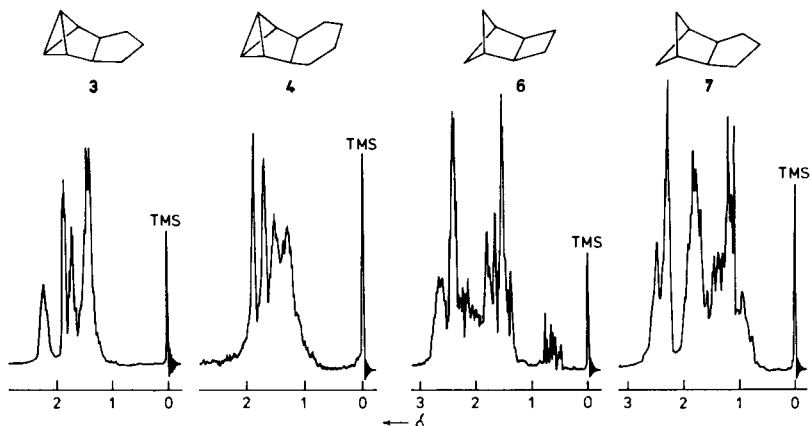


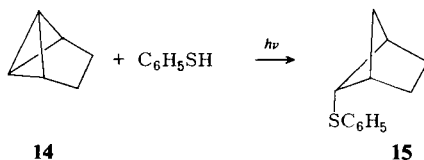
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von Tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonan (**3**), Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decan (**4**), Tricyclo[4.1.1.0^{2,5}]octan (**6**) und Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan (**7**) bei 60 MHz in CDCl_3

Die Konstitution von **3** und **4** folgt in eindeutiger Weise nur aus den ^{13}C -NMR-Spektren³⁾. In den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 1) finden sich ausschließlich Absorptionen aliphatischer Protonen, die zu komplex sind, um eine Analyse zuzulassen. Als Charakteristikum der IR-Spektren fallen die Banden oberhalb von 3000 cm^{-1} ins Auge, die den C–H-Streckschwingungen des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems zugeordnet werden müssen⁸⁾.

B. Addition von Thiophenol an Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane

Grundsätzlich sollten die tricyclischen Kohlenwasserstoffe **5**–**8** auf ähnlichen Wegen zugänglich sein wie die Tetracyclen **1**–**4**, und zwar ausgehend von Bicyclo[2.1.1]hex-2-en. Allerdings ist dieses Olefin im Vergleich zu Benzvalen (**9**) wesentlich weniger leicht in genügend großen Mengen erhältlich⁹⁾. Als Alternative erschien die Überführung von **1**–**4** in **5**–**8** aussichtsreich, da zwei Verfahren zur Umwandlung von Bicyclo[1.1.0]butanen in Cyclobutane bekannt sind. Beim einen wird die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butans mit Lithium in Ethylamin direkt hydriert¹⁰⁾, beim anderen wird an sie zunächst Thiophenol addiert und dann der resultierende Cyclobutylphenylthioether reaktiv entschweifelt¹¹⁾. Beide Methoden eignen sich zur Darstellung von Norpinan aus Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan^{10, 11)}.

Szeimies und Mitarbeiter¹¹⁾ untersuchten auch Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**14**), dessen Kohlenstoffgerüst in **1**–**4** enthalten ist. Seine Umsetzung mit Thiophenol läuft im Vergleich zum Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan erheblich langsamer ab und liefert neben dem Cyclobutylthioether **15** ein zweites Produkt, das ein Cyclopropanstrukturelement enthält. In der Bildung der Cyclobutylthioether vermutet man eine Kettenreaktion mit dem Thiylradikal als Kettenträger¹¹⁾. Das Nebenprodukt beim Einsatz von **14** wird der ionischen Addition von Proton und Thiolation zugeschrieben¹¹⁾, bei der sich in Analogie zur Anlagerung von Essigsäure an Bicyclo[1.1.0]butane eine periphere CC-Bindung öffnet¹²⁾. Die langsame Reaktion von Thiophenol mit **14** erlaubt dem ionischen Prozeß die erfolgreiche Konkurrenz.

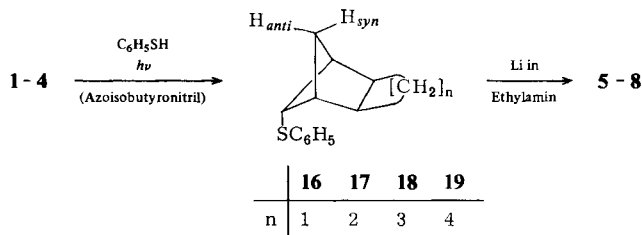


Im Bemühen um eine schnellere Geschwindigkeit bestrahlten wir das Gemisch aus **14** und Thiophenol mit 350-nm-Licht und isolierten in hoher Ausbeute reines **15**. Offenbar schaffen diese Bedingungen eine große Thiylradikalkonzentration, unter deren Einwirkung **14** rasch umgesetzt wird, so daß der ionische Prozeß nicht mehr zum Zuge kommt.

Unter ähnlichen Umständen brachten wir auch **1**–**4** zur Reaktion mit Thiophenol – bei **1** und **2** wurde zur Verbesserung des Radikalstarts noch Azoisobutyronitril zugegeben – und erhielten glatt die Cyclobutylphenylthioether **16**–**19** völlig frei von Isomeren.

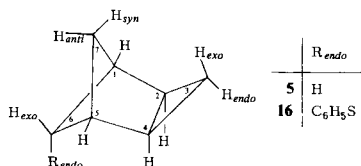
Konstitution und Stereochemie von **16**–**19** gelten eindeutig aus den NMR-Spektren hervor. Setzt man die richtige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Spektren von **5**–**8**³⁾ voraus, so lassen sich für die Bicyclo[2.1.1]hexan-Kohlenstoffe in **16**–**19** die chemischen Verschiebungen abschätzen, und zwar aufgrund von Substituenteneffekten der Phenylthiogruppe, die sich von **15** durch Vergleich mit dem unsubstituierten Bicyclo[2.1.1]hexan herleiten³⁾.

Daraus folgt ohne Zweifel, daß der Substituent in **16**–**19** an der Einerbrücke steht, die zum anellierten Ring *anti*-ständig angeordnet ist.



Die räumlichen Verhältnisse am schwefeltragenden C-Atom lassen sich den ¹H-NMR-Spektren entnehmen. Jenes von **16** gibt die meiste Information preis; lediglich das AA'XX'-System von 1-,5-H und 2-,4-H wurde nicht analysiert. Tabelle 1 faßt die nach erster Ordnung gewonnenen Parameter zusammen. Entkopplungsexperimente sichern die vorgeschlagene Zuordnung. Daß 6-H nicht mit 7-*syn*-H koppelt, beweist seine *exo*-Position^{11, 13}. 7-*syn*-H seinerseits ist durch die fehlende vicinale Wechselwirkung mit 1-,5-H charakterisiert^{11, 13}. Bemerkenswert sind die Long-range-Kopplungen zwischen 6-H und 3-*endo*-H mit 2.4 Hz und zwischen 7-*anti*-H und 2-,4-H mit 0.6 Hz, die über einen Doppelpfad von fünf bzw. vier σ -Bindungen vermittelt werden, deren Zickzack-

Tab. 1. ¹H-chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz) von Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan (**5**) und seinem 6-*endo*-Phenylthio-*exo*-Derivat **16** in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die Multiplizitäten entstammen Messungen bei 270 (**5**) bzw. 90 MHz (**16**). Abkürzungen: m = Multiplett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, qd = Quartett von Dubletts, br.q = breites Quartett, ddd = Doppeldoppeldublett, dtt = Doppeltreiplett



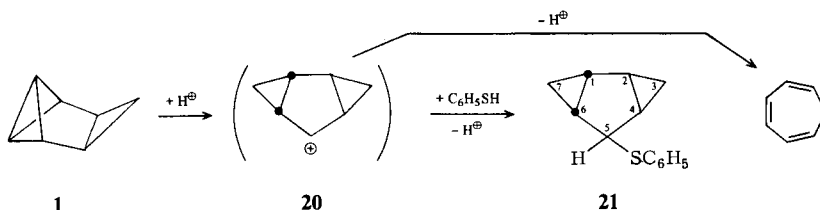
Proton	5	16		5	16
1,5	m 2.32	m 2.44	$J_{1,6-exo}$	2.0	1.7
			$J_{1,7-anti}$	2.5	2.6
2,4	m 1.35	m 1.44 – 1.71	$J_{2,3-exo}$	2.6	a)
			$J_{2,3-endo}$	6.1	≈ 7
			$J_{2,7-anti}$	≈ 0.5	0.6
3- <i>exo</i>	m 1.41	m 1.44 – 1.71	$J_{3-exo, 3-endo}$	6.1	≈ 7
3- <i>endo</i>	qd 0.67	qd 0.76	$J_{3-endo, 6-exo}$	2.2	2.4
6- <i>exo</i>	m 2.08	br.q 3.67	$J_{6-exo, 6-endo}$	5.3	–
6- <i>endo</i>	ddd 1.72	–	$J_{6-endo, 7-syn}$	10.5	–
7- <i>anti</i>	m 1.11	dtt 0.68	$J_{6-endo, 7-anti}$	1.0	–
7- <i>syn</i>	dd 0.98	d 0.93	$J_{7-syn, 7-anti}$	8.0	8.7

a) Nicht ermittelt.

anordnung als Voraussetzung für das Auftreten derartiger Fernwirkungen angesehen wird¹⁴⁾.

Bei **17**–**19** erscheint das Signal des Wasserstoffs am substituierten C-Atom jeweils als Triplett mit einer Aufspaltung zwischen 2.2 und 2.6 Hz, die von der Kopplung mit den benachbarten Brückenkopfsprotonen herrührt. Durch die fehlende Wechselwirkung zum *syn*-H der nicht substituierten Einerbrücke ist die *exo*-Stellung angezeigt. Eine Fernkopplung über fünf σ -Bindungen zu Protonen im anellierten Ring wie bei **16** tritt nicht mehr auf, obwohl noch Zickzackwege erhalten sind.

Diese spektroskopischen Daten bestätigen den früheren Befund¹¹⁾, daß die Zentralbindung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems durch ein Thiylradikal von der Rückseite unter Inversion am angegriffenen C-Atom gelöst wird. Wegen der *cis*-anellierten Ringe am Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-System bestehen bei **1**–**4** zwei verschiedene Annäherungsmöglichkeiten. Daß in allen vier Fällen der Phenylthioest an der zum anellierten Ring *anti*-ständigen Einerbrücke erscheint, ist nicht erstaunlich. Untersuchungen zur Substituentenabhängigkeit¹¹⁾ ließen den Angriff des Thiylradikals von der räumlich günstigsten Seite erwarten.



Ohne Lichteinwirkung nimmt die Reaktion von **1** mit Thiophenol einen anderen Verlauf. Zwar entsteht bei 80°C in Benzol in Gegenwart von Azoisobutyronitril **16** noch als Hauptprodukt, aber der Anteil von **21** beträgt schon 20%. Bei Raumtemperatur in Deuteriochloroform bildet sich in mehreren Tagen fast ausschließlich **21**, das man am einfachsten neben etwas Cycloheptatrien durch Umsetzung von **1** mit Thiophenol unter dem Einfluß von Bortrifluorid-Etherat erhält. Dies legt einen polaren Mechanismus über das Kation **20** nahe. Mechanistisch dürfte der Weg zum Cycloheptatrien jenem ähnlich sein, der für die 1-Isomerisierung durch Silber(I)-Ionen vorgeschlagen wurde⁴⁾. Die Identität von **21** mit *trans*-ständigen Cyclopropanringen läßt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum ablesen, in dem von 5-H ein 5.1-Hz-Dublett stammt. Es liegt also nur die Kopplung mit einem *cis*-vicinalen Proton vor. Aufgrund des ungünstigen Diederwinkels fehlt die *trans*-vicinale Wechselwirkung.

C. Reduktive Entschwefelung der Cyclobutylphenylthioether

Zur Überführung der Cyclobutylphenylthioether **16**–**19** in die Stammkohlenwasserstoffe **5**–**8** bedienen wir uns der am Norpinan-System ausgearbeiteten Methode¹¹⁾. So gingen aus der Behandlung von **16**–**19** mit Lithium in Ethylamin **5**–**8** mit Ausbeuten von 55–83% hervor.

Elementaranalyse und Massenspektren der Produkte stehen mit den vorgeschlagenen Konstitutionen im Einklang. Die ^1H -NMR-Spektren sind äußerst komplex, jedoch ge-

statten Entkopplungsexperimente im 270-MHz-Spektrum von **5** (Abb. 2)¹⁵⁾ eine fast vollständige Analyse nach erster Ordnung. In Tab. 1 zeigt der Vergleich der Parameter mit jenen von **16** die erwartete Übereinstimmung. Darüber hinaus ist einmal die sehr große Fernkopplung $^4J_{6\text{-endo},7\text{-syn}} = 10.5 \text{ Hz}$, die in anderen Bicyclo[2.1.1]hexanen nur bis zu 8.1 Hz mißt¹³⁾, besonders anzumerken und zum zweiten die Unterschiedlichkeit der 6- und 7-Methylengruppen. So beträgt die geminale Kopplung der beiden 6-H nur 5.3, jene der beiden 7-H jedoch 8.0 Hz, und die beiden 6-H absorbieren mit $\delta = 1.72$ und 2.08 bei beträchtlich tieferem Feld als die beiden 7-H ($\delta = 0.98$ und 1.11). Diese Diskrepanzen verursacht der Cyclopropanring im wesentlichen durch die Wechselwirkung seines unbesetzten Walsh-Orbitals mit dem obersten besetzten Orbital der C-1–C-6- und C-5–C-6-Bindungen. Dieser Cyclopropaneffekt, der auch im ^1H -NMR-Spektrum von **1**⁴⁾ beobachtbar ist, wirkt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum³⁾ numerisch weit stärker aus. In den 60-MHz-Spektren von **6**, **7** (Abb. 1) und **8** können nur die hohen, kaum aufgespaltenen Banden bei $\delta = 2.2\text{--}2.4$ mit einiger Sicherheit den Brückenkopfprotonen der Bicyclo[2.1.1]hexan-Teilsysteme zugeordnet werden.

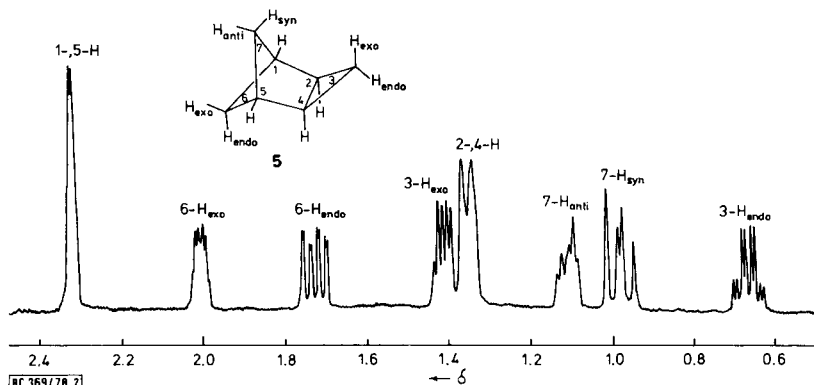


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan (**5**) bei 270 MHz in CDCl_3 ¹⁵⁾

Daß am tatsächlichen Vorliegen von **5–8** kein Zweifel bestehen kann, folgt aus Linienzahlen, Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in den ^{13}C -NMR-Spektren³⁾. Die Identitäten von **7** und **8**, die kürzlich auch auf anderen Wegen dargestellt wurden^{16,17)}, bestanden die Nagelprobe, denn die publizierten ^{13}C -chemischen Verschiebungen (**7**¹⁶⁾, **8**¹⁷⁾) stimmen mit den jetzt erhaltenen³⁾ exakt überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die finanzielle Förderung. R.H. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate

Umsetzung von **10** mit Diazomethan: 3.50 g (29.1 mmol) Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-7-on (**10**)⁵⁾, gelöst in 130 ml etherischem Diazomethan (45 mmol) und 15 ml Methanol, wurden 10 h im Eisbad und dann 5 d bei Raumtemp. aufbewahrt, wobei die Diazomethanfarbe verblaßte. Einengen im Rotationsverdampfer und Destillation bei 33–35°C/0.03 Torr erbrachte 3.60 g

eines farblosen Öls, das aus *Tetracyclo*[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonan-7-on und/oder -8-on (**11**) sowie *Tetracyclo*[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decan-7-on und/oder -8-on (**12**) bestand.

IR (Film): 1730, 1705 cm⁻¹ (C=O).

Wolff-Kishner-Reduktion von 11 und 12: 3,60 g des obigen Gemisches aus **11** und **12** löste man in 3,85 ml 80proz. Hydrazinhydrat und 45 ml 1-Butanol, ließ 20 h bei Raumtemp. stehen und engte dann im 0,05-Torr-Vak. ein. Das zurückbleibende, viskose, leicht gelbliche Öl wurde mit 51 ml Glycol, 5,96 g KOH-Pulver und 3,4 ml 80proz. Hydrazinhydrat versetzt. Nach Auflösen des KOH unter leichtem Erwärmen erhitzte man 2 h auf 180–185°C und 1 h auf 200–210°C, wobei sich flüchtige Produkte in einer eisgekühlten Vorlage sammelten. Nach Abkühlen gab man 6 ml n-Pentan in den Reaktionskolben und destillierte sie über, um restliches Produkt in die Vorlage zu bringen. Die obere Schicht des zweiphasigen Destillats wurde mit Calciumchlorid getrocknet, das n-Pentan abdestilliert und die flüchtigen Anteile des Rückstandes bei 20°C (Bad)/0,05 Torr in einen auf –70°C gekühlten Kolben kondensiert. Präp. Gaschromatographie (6-m-Säule, 20% Silicon SE-30 auf Chromosorb W/AW-DMCS, 120°C) lieferte 400 mg (11% bezogen auf **10**) *Tetracyclo*[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonan (**3**, kürzere Retentionszeit) und 120 mg (3% bezogen auf **10**) *Tetracyclo*[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]decan (**4**, längere Retentionszeit) als farblose Flüssigkeiten.

3: IR (Film, Banden nach fallender Intensität geordnet): 2920, 2850, 3025, 747, 1120, 1440, 1082, 1296, 1457, 1319, 1382, 1280, 1262, 842 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 120 (14%, M⁺), 119 (17), 105 (31), 92 (50, C₇H₈⁺), 91 (100, C₇H₇⁺), 79 (43), 78 (40). – ¹H-NMR: Abb. 1. – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₉H₁₂ (120,2) Ber. C 89,93 H 10,07 Gef. C 90,47 H 10,09

4: IR (Film): 2900, 748, 2850, 3020, 1112, 1458, 1394, 1447, 1465 (s), 778, 1305, 1098 (s), 1149, 690, 1289, 1350, 869, 808, 1010, 950, 819, 1330, 842, 1025 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 134 (3%, M⁺), 119 (10), 105 (17), 92 (47, C₈H₂⁺), 91 (100, C₈H₃⁺), 79 (17), 78 (22). – ¹H-NMR: Abb. 1. – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₁₀H₁₄ (134,2) Ber. C 89,49 H 10,51 Gef. C 90,28 H 10,60

Diimin-Hydrierung von 13: In einer Lösung von 11 g (51,0 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid in 100 ml 1,5 M Ethanolamin-Methanol-Lösung wurden 1,20 g (9,20 mmol) *Tetracyclo*[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien (**13**)⁷⁾ 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 800 ml Wasser wurde wiederholt mit n-Hexan extrahiert und das Hexan nach Trocknen mit Calciumchlorid im Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rückstand destillierten bei 60°C/14 Torr 570 mg (45%) **4**, identisch mit dem Unterschußprodukt aus oben beschriebener Reaktion. Der Einsatz von *o*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid erlaubt die Umsetzung bei Raumtemp., erbrachte aber ebenfalls nur 45% Ausbeute.

2. Thiophenol-Additionen an Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane

5-endo-(Phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexan (15): 4,50 g (57,7 mmol) Benzvalen (**9**) wurden gemäß Lit.¹⁸⁾ in Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**14**) übergeführt. Die aus der Reaktion primär erhältliche **14**-Lösung in Ether wurde über Natriumsulfat/Kaliumcarbonat und dann über Natrium getrocknet, mit 7,0 g (65 mmol) Thiophenol versetzt und 22 h mit 350-nm-Licht bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels destillierten aus dem Rückstand 8,69 g (79%) farbloses flüssiges **15** mit Sdp. 90–91°C/0,1 Torr. Die Verbindung ist gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem Hauptprodukt der ohne Bestrahlung ablaufenden Reaktion¹¹⁾.

MS (70 eV): *m/e* = 190 (44%, M⁺), 149 (100), 116 (32), 115 (19), 110 (20), 81 (36), 80 (22), 79 (35), 77 (19). – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₁₂H₁₄S (190,3) Ber. C 75,74 H 7,42 S 16,84 Gef. C 75,79 H 7,63 S 16,72

Sulfon von 15: Durch Oxidation von **15** mit H₂O₂/Eisessig, Schmp. 54–56°C aus Ethanol.

C₁₂H₁₄SO₂ (222,3) Ber. C 64,77 H 6,34 S 14,42 Gef. C 64,93 H 6,43 S 14,57

6-endo-(Phenylthio)-exo-tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan (**16**): 7.45 g (80.9 mmol) Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**1**)⁴, 8.90 g (87.6 mmol) Thiophenol und eine Spatelspitze Azoisobutyronitril wurden in 38 ml Benzol 24 h mit 350-nm-Licht bestrahlt. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. destillierten aus dem Rückstand 14.74 g (90%) **16** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 84°C/0.03 Torr, die zu einem Festkörper mit Schmp. 32–34°C erstarrte.

MS (70 eV): m/e 202 (8%, M⁺), 186 (8), 124 (9), 110 (17, C₆H₅SH⁺), 93 (95), 92 (52, C₇H₈⁺), 91 (100, C₇H₇⁺), 77 (68), 58 (30), 43 (75). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₁₃H₁₄S (202.3) Ber. C 77.18 H 6.98 S 15.85 Gef. C 77.48 H 7.28 S 15.29

Sulfon von **16**: Durch Oxidation von **16** mit KMnO₄ im System CCl₄/H₂O mit Methyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator, Schmp. 50–51°C (aus Ethanol/Wasser).

C₁₃H₁₄SO₂ (234.3) Ber. C 66.64 H 6.02 S 13.68 Gef. C 67.02 H 6.24 S 13.85

Die Umsetzung von **1** mit Thiophenol in Gegenwart von Azoisobutyronitril durch 2 h Rückflußkochen in Benzol lieferte gemäß dem NMR-Spektrum ein 4 : 1-Gemisch aus **16** und **21**.

Äquivalente Mengen **1** und Thiophenol, in CDCl₃ ohne Radikalstarter gelöst, ergaben bei Raumtemp. im Verlauf einiger Tage praktisch ausschließlich **21**.

5-(Phenylthio)-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**21**): Zu 500 mg (4.5 mmol) Thiophenol und 0.5 ml Bortrifluorid-Etherat in 5 ml absol. Ether tropfte man unter Rühren in 2 min 250 mg (2.71 mmol) **1** in 2 ml Ether. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. gab man Wasser und Ether zu, entsäuerte die Etherphase mit Natriumhydrogencarbonat, trocknete sie mit Calciumchlorid und engte i. Vak. ein. Das NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte neben dem Hauptprodukt **21** etwas Cycloheptatrien. Die Destillation bei 70–110°C (Bad)/0.01 Torr ergab 330 mg (60%) **21** als farblose Flüssigkeit.

MS (70 eV): m/e 202 (6%, M⁺), 110 (16), 109 (19), 93 (96), 92 (49), 91 (100, C₇H₇⁺), 79 (13), 78 (19), 77 (95), 66 (11), 65 (39), 51 (22), 45 (11), 41 (21), 39 (40). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (1 H, q, J = 4.2 Hz), 0.37–0.79 (2 H, m), 0.88–1.19 (1 H, m), 1.19–1.38 (1 H, m), 1.38–1.66 (2 H, m), 3.90 (5-H, d, J = 5.1 Hz), 6.95–7.55 (aromat. H, m).

C₁₃H₁₄S (202.2) Ber. C 77.18 H 6.98 S 15.85 Gef. C 77.03 H 6.94 S 15.60

7-endo-(Phenylthio)-exo-tricyclo[4.1.1.0^{2,5}]jocan (**17**): Aus 2.43 g (19.9 mmol) **10** wurde nach Lit.⁵⁾ **2** hergestellt. Möglichst vollständiges Einbringen von **2** nach der Wolff-Kishner-Reduktion in die Vorlage bewerkstelligte man durch Überdestillieren von 5 ml Benzol. Die Benzolphase wurde abpipettiert, mit Calciumchlorid getrocknet, mit 2.55 g (23.1 mmol) Thiophenol und einer Spatelspitze Azoisobutyronitril versetzt und behandelt, wie bei **16** beschrieben. 2.80 g (65% bezogen auf eingesetztes **10**) **17** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 100–120°C (Bad)/0.03 Torr, die zu Kristallen mit Schmp. 25–30°C erstarrte.

MS (70 eV): m/e = 216 (22%, M⁺), 186 (33), 162 (100), 129 (64), 110 (55, C₆H₅SH⁺), 107 (57), 106 (53), 105 (53). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30–1.70 (3 H, m), 1.87 (8-syn-H, d, J = 8.2 Hz), 2.10–2.50 (2 H, m), 2.66 (1-, 6-H, m_C), 2.87 (2 H, m_C), 3.44 (7-H, t, J = 2.2 Hz), 7.03–7.53 (aromat. H, m). – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₁₄H₁₆S (216.3) Ber. C 77.72 H 7.45 S 14.82 Gef. C 77.72 H 7.13 S 15.33

8-endo-(Phenylthio)-exo-tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan (**18**): Wie bei **16** beschrieben, jedoch ohne Azoisobutyronitril. entstanden aus 400 mg (3.33 mmol) **3** und 460 mg (4.17 mmol) Thiophenol 580 mg (75%) farblores **18** mit Sdp. 115–140°C (Bad)/0.03 Torr und Schmp. 25–30°C.

MS (70 eV): m/e = 230 (47%, M⁺), 186 (100), 185 (65), 184 (34), 152 (10), 121 (31), 120 (20), 110 (15), 105 (10), 91 (19), 79 (19), 77 (15), 67 (13), 58 (13), 43 (53). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82–1.62 (2 H, m), 1.40 (2 H, s), 1.62–2.17 (4 H, m), 2.42–2.97 (2 H, m), 2.53 (1-, 7-H, m_C), 3.70 (8-H, t, J = 2.5 Hz), 7.35 (aromat. H, m_C). – ¹³C-NMR: Lit.³⁾.

C₁₅H₁₈S (230.4) Ber. C 78.20 H 7.87 S 13.91 Gef. C 78.45 H 7.35 S 13.33

9-endo-(Phenylthio)-exo-tricyclo[6.1.1.0^{2,7}]decan (19): Wie bei **16** beschrieben, jedoch ohne Azoisobutyronitril, bildeten sich aus 400 mg (2.98 mmol) **4** und 390 mg (3.54 mmol) Thiophenol 500 mg (69%) farblores **19** mit Sdp. 150–175°C (Bad)/0.05 Torr und Schmp. 32–32.5°C (aus n-Hexan).

MS (70 eV): m/e = 244 (71%, M^+), 175 (14), 162 (28), 148 (43), 135 (91), 134 (43), 109 (60), 93 (71), 91 (91), 79 (76), 77 (77), 67 (100), 41 (67), 39 (50). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90–1.85 (10 H, m), 1.85–2.35 (2 H, m), 2.50 (1-, 8-H, m_C), 3.37 (9-H, t, J = 2.6 Hz), 7.29 (aromat. H, m_C). — $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.³⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}$ (244.4) Ber. C 78.63 H 8.25 S 13.12 Gef. C 78.59 H 8.51 S 13.27

3. Reduktive Entschwefelung der Cyclobutylthioether

Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan (5): Zu 6.1 g (880 mmol) Lithium in 264 ml Ethylamin tropfte man unter Rühren und Eiskühlung in 1 h 14.5 g (71.6 mmol) **16** in wenig Ether. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. setzte man vorsichtig soviel Wasser zu, daß kein Niederschlag blieb. Dann zog man dreimal mit je 100 ml Ether aus, extrahierte die Etherphase nacheinander mit 200 ml 2 N HCl, 200 ml 2 N NaOH und Wasser. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der Ether über eine 80-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Die Rektifikation des Rückstandes mit einer Spaltrohrkolonne erbrachte 5.32 g (79%) **5** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 105–108.5°C.

IR (Gasphase): 2970, 3020, 2865, 2875, 3070, 737, 1083, 796, 1296, 1298, 919, 1029, 1172, 1167, 1458, 1453 (s), 1158 (s), 1049, 1094 (s), 474, 1447 (s), 1287, 1308 (s), 1027, 1009, 993, 1222 (s), 1437, 1464, 927, 910, 805, 785, 1496 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e = 94 (2%, M^+), 93 (15), 91 (27), 79 (100), 77 (71), 66 (58), 39 (25). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 2. — $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.³⁾.

C_7H_{10} (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.58 H 11.23

Der Destillationsrückstand enthielt neben einer kleinen Menge an weiterem **5** eine Verbindung mit der Molmasse 98 (MS), einer IR-Bande bei 1714 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ -Signalen (CDCl_3) bei δ = 1.8 (m_C) und 2.3 (m_C) im Verhältnis \approx 3 : 2 und $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen bei δ = 42.0, 27.3 und 25.4. Aufgrund ihrer längeren Retentionszeit kann diese Verbindung durch präp. Gaschromatographie (6 m, 25% Silicon SE-30 auf Chromosorb W/AW-DMCS, 90°C) von **5** abgetrennt werden.

Tricyclo[4.1.1.0^{2,5}]jocan (6): Aus 3.50 g (16.2 mmol) **17** wurden unter Bedingungen wie bei **5** beschrieben durch abschließende Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne 1.14 g einer farblosen, sich bald gelb verfärbenden Flüssigkeit mit Sdp. 130–132°C gewonnen, die laut Gaschromatogramm aus **6** und der unter **5** bereits erwähnten Verunreinigung — wohl ein Folgeprodukt des Phenylthioesters — im Verhältnis 85 : 15 bestand (Ausb. an **6**: 0.97 g \pm 55%). Reinigung von **6** durch präp. Gaschromatographie (3 m, 20% Apiezon M auf Chromosorb W/AW-DMCS, 90°C).

IR (Film): 2920, 2872, 2845 (s), 1212, 1237, 1297, 730, 1142, 1429, 1439, 1478, 1466, 827, 1071, 841, 1284, 795, 1256, 909, 1192 (s), 870, 1104, 1002, 828 (s), 1033, 970, 930 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e = 108 (0.4%, M^+), 107 (2), 99 (3), 93 (32), 91 (16), 80 (62), 79 (100), 77 (32), 67 (79), 66 (30), 54 (88), 41 (37), 39 (67). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.³⁾.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 89.19 H 10.90

Tricyclo[5.1.1.0^{2,6}]nonan (7): 500 mg (2.17 mmol) **18** wurden wie bei **5** beschrieben umgesetzt. Aus dem etherfreien Rückstand erhielt man durch Verdampfen im 0.05-Torr-Vak. bei Raumtemp. und Kondensieren bei –70°C 220 mg (83%) **7**. Die Analysenprobe wurde gaschromatographisch gereinigt (Säule wie bei **5**, 150°C).

IR (Film): 2920, 2855, 1210, 1448, 1264, 1462, 1168, 812, 1280, 1476, 901, 1307, 1319, 862, 854, 830, 970, 1186 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e = 122 (1%, M^+), 121 (4), 107 (19), 94 (41), 93 (62), 81 (80), 80 (75), 79 (100), 67 (47), 53 (21), 41 (23), 39 (27). — $^1\text{H-NMR}$: Abb. 1 — $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.³⁾.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.51 H 11.56

MS und ¹³C-NMR stimmen mit denen in Lit.¹⁶⁾ überein.

Tricyclo[6.1.1.0^{2,7}]decan (**8**): 750 mg (3.06 mmol) **19** wurden wie bei **5** beschrieben umgesetzt. Aus dem etherfreien Rückstand kondensierten bei Raumtemp. im 0.05-Torr-Vak. 270 mg (65 %) **8** in die auf –70°C gekühlte Vorlage. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren stimmen mit jenen von authentischem **8**¹⁷⁾ überein.

Literatur

- ¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden auf der „Chemiedozententagung 1978“ in Berlin vorgetragen.
- ²⁾ Aus der Zulassungsarbeit R. Herbert, Univ. Würzburg 1978.
- ³⁾ M. Christl und R. Herbert, Chem. Ber. **112**, 2022 (1979), nachstehend.
- ⁴⁾ M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2307 (1978).
- ⁵⁾ L. R. Smith, G. E. Gream und J. Meinwald, J. Org. Chem. **42**, 927 (1977).
- ⁶⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 271 (1965); Dissertation W. Thier, Univ. Würzburg 1964.
- ⁷⁾ M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag, Chem. Ber. **110**, 3745 (1977).
- ⁸⁾ I. Haller und R. Srinivasan, J. Chem. Phys. **41**, 2745 (1964).
- ⁹⁾ J. Meinwald und F. Uno, J. Am. Chem. Soc. **90**, 800 (1968); F. T. Bond und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. **1968**, 2789; R. G. Carlson und K. D. May, ebenda **1975**, 947.
- ¹⁰⁾ W. R. Moore, S. S. Hall und C. Largman, Tetrahedron Lett. **1969**, 4353.
- ¹¹⁾ G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- ¹²⁾ K. B. Wiberg und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **92**, 571 (1970).
- ¹³⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1594 (1962).
- ¹⁴⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 122, Thieme, Stuttgart 1973.
- ¹⁵⁾ Wir danken Herrn Professor H. Kessler, Univ. Frankfurt/Main, für die Aufnahme dieses Spektrums und die Entkopplungsexperimente.
- ¹⁶⁾ B. Beijer und H. Suhr, Chem. Ber. **111**, 3949 (1978).
- ¹⁷⁾ H. Gotthardt und G. S. Hammond, Chem. Ber. **109**, 3767 (1976).
- ¹⁸⁾ M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).

[369/78]