

Norpinene (Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene) aus Homobenzvalenen (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enen)

Clemens Herzog¹⁾, Reinhard Lang²⁾, Dieter Brückner³⁾, Petra Kemmer und Manfred Christl*

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

Ein eingegangen am 24. April 1986

4,5-Dibrom-(1b) und -Dichlorhomobenzvalen (1c) wurden durch elementares Brom in die Tetrahalogenorpinene 2b, c umgewandelt. Die analoge Reaktion konnte bei unsubstituiertem Homobenzvalen (1a) mit 1% Ausbeute nur durch Pyridiniumperbromid erzielt werden. Aus 1a, b sowie dem Chlorhomobenzvalenyl-nitrobenzoat 1d und Iod gingen die Diiod-norpinene 3a–c hervor. Dagegen erbrachte 7,7-Dibromotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (4) mit Brom das Tetrabromo-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-Derivat 5. – Beim Belichten in Gegenwart von Thiophenol ergaben die Homobenzvalene 1a, c, e, f die 6-(Phenylthio)norpinene 6a–d. Die Hydroxyhomobenzvalene 1g, h lieferten überwiegend die 6-(Phenylthio)-norpinene 6e, g, deren Konfiguration an C-4 im Vergleich zu denjenigen von 6b–d invertiert ist. Der Einsatz von [D₂]-1a zeigte, daß die Addition von Thiophenol stereochemisch nicht einheitlich verläuft. Bei der Einwirkung von Thiophenol auf 1a bei 20°C ohne Belichtung bildeten sich in langsamer Reaktion neben 6a auch die Norcaren-Derivate 9 und 10. – Die Umsetzung der Dichlorverbindung 6b mit LiAlH₄ führte zur Monochlorverbindung 6h. 6b und mit besserer Ausbeute 6h gingen mit Natrium in flüssigem Ammoniak in unsubstituiertes Norpinen (11a) über, für das somit eine ergiebige neue Synthese zur Verfügung steht. Auf diese Weise wurden auch 6c, d in 4-Phenylnorpinen (11b) umgewandelt. Die Reaktionen der Norpinene 3a und 11a mit N-Bromsuccinimid ergaben die Allylbromide 3d und 11c. – Die ¹³C-NMR-Spektren der 4-substituierten Norpinene brachten einen diagnostisch wichtigen γ -anti-Substituenteneffekt an den Tag.

Norpinenes (Bicyclo[3.1.1]hept-2-enes) from Homobenzvalenes (Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-enes)

4,5-Dibromo-(1b) and 4,5-dichlorohomobenzvalene (1c) were converted into the tetrahalonorpinenes 2b, c by elemental bromine. In the case of unsubstituted homobenzvalene (1a) the analogous reaction could be achieved in 1% yield only by pyridinium perbromide. Treatment of 1a, b as well as of chlorohomobenzvalenyl nitrobenzoate 1d with iodine furnished the diiodonorpinenes 3a–c. However, 7,7-dibromotetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane (4) and bromine gave the tetrabromo-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane derivative 5. – On irradiation in the presence of thiophenol, the homobenzvalenes 1a, c, e, f were transformed into the 6-(phenylthio)norpinenes 6a–d. The hydroxyhomobenzvalenes 1g, h afforded the 6-(phenylthio)norpinenes 6e, g as major products, the configuration at C-4 of which is inverted as compared to that of 6b–d. By using [D₂]-1a it was shown that with respect to stereochemistry the addition of thiophenol does not proceed uniformly. Without irradiation, 1a was consumed by thiophenol rather slowly at 20°C with formation of the norcarenne derivatives 9 and 10 in addition to 6a. – By treatment with LiAlH₄ the dichloro compound

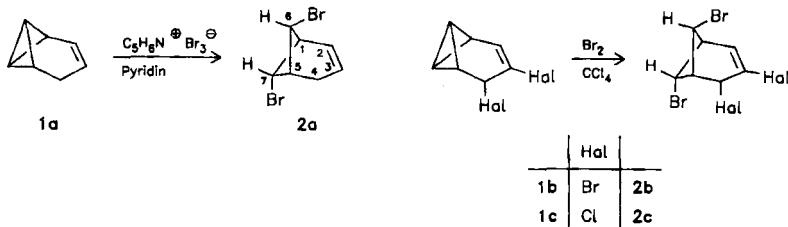
6b gave the monochloro derivative **6h**. Both **6b** and **6h**, however the latter one with a better yield, were converted into unsubstituted norpinene (**11a**) by means of sodium in liquid ammonia, thus providing a new and preparatively useful synthesis for **11a**. Analogously, **6c, d** furnished 4-phenylnorpinene (**11b**). The reaction of norpinenes **3a** and **11a** with *N*-bromosuccinimide produced the allyl bromides **3d** and **11c**, respectively. — The ¹³C NMR spectra of the 4-substituted norpinenes revealed a diagnostically important γ -anti-substituent effect.

Während α -Pinen durch sein Vorkommen in etherischen Ölen, vor allem aus Nadelhölzern, in großen Mengen verfügbar ist, gehört das unsubstituierte Bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**11a**) zu den schwer zugänglichen Olefinen. *Musso et al.*⁴⁾ publizierten 1972 die bisher einzige Synthese, die ausgehend von 4-Hydroxybenzoësäureester in neun Stufen 5% Ausbeute liefert. Eine Schlüsselstellung nimmt dabei 2-Norpinanon ein^{5,6)}, das später auch auf anderen Wegen^{6,7)} zugänglich gemacht wurde, wodurch die Gesamtausbeute auf ca. 10% steigt. Einige 5-substituierte Norpinene bereiteten *Kirmse et al.* aus 2-Norpinanon^{8a)} und **11a**^{8b)}.

Homobenzvalen (**1a**) und seine Derivate besitzen das Kohlenstoffgerüst des Norpinens und sind aus Cyclopentadien über Benzvalen leicht erhältlich⁹⁾. Zur Umwandlung in Norpinen muß die Zentralbindung des Bicyclobutan-Systems von **1a** mit Wasserstoff abgesättigt werden, was in direkter Weise nicht möglich ist. Jedoch haben sich Iod¹⁰⁾ und Brom^{10a,c,e,11)} sowie Mercaptane^{10c,11b,12-14)} für die selektive Addition an die Zentralbindung von Bicyclobutanen bewährt. Am Beispiel der Reaktion von **1a** hatten wir schon gezeigt, daß die CC-Doppelbindung dem gespannten σ -System in der Konkurrenz um Thiophenol unterlegen ist¹⁵⁾. Wir beschreiben jetzt die Darstellung einer Reihe von Norpinen- aus Homobenzvalen-Derivaten, insbesondere die erste Synthese von 4-Phenylnorpinen (**11b**) und eine neue Synthese des unsubstituierten Norpinens (**11a**).

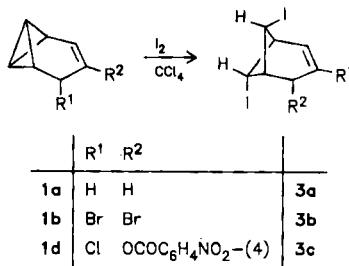
A. Addition von Brom und Iod an Homobenzvalene

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (Dihydrohomobenzvalen) nimmt Iod unter Bildung von *endo*-6,*syn*-7-Diiodnorpinan auf^{10d)}. Analog verhält sich *exo*-8-Bromtetra-cyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan^{10e)}, und die Reaktion der *endo*-8-Brom-Verbindung sowie von 8,8-Dibrom-Derivaten — dies sind Mono- bzw. Dibromcarben-Addukte von Homobenzvalenen — mit Pyridiniumperbromid haben wir zur Synthese von Octavalen und einigen seiner Abkömmlinge genutzt^{10c,11c)}.



Wie wir jetzt fanden, eignet sich elementares Brom nicht zur Addition an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und unsubstituiertes Homobenzvalen (**1a**). Zwar setzte sich beim Verhältnis Br_2 :**1a** = 1:1 das letztere vollständig um, jedoch wurde als Produkt nur eine kleine Menge Cycloheptatrien identifiziert. Wahrscheinlich katalysierte Brom aufgrund seiner Lewis-Säure-Eigenschaft die Isomerisierung von

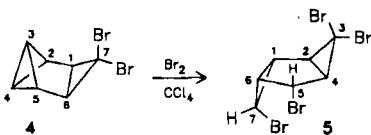
1a^{9a)} zu Cycloheptatrien, von dem die bekannte Reaktion mit Brom¹⁶⁾ vermutet werden darf. Wegen der Elektronegativität der Halogensubstituenten sind 4,5-Dibrom-**1b** und 4,5-Dichlorhomobenzvalen (**1c**) weniger säurelabil als **1a**. Dementsprechend lieferten sie mit Brom in Tetrachlormethan die 3,4,6,7-Tetrahalogennorpinene **2b** und **2c** mit 54 bzw. 40% Ausbeute. Pyridiniumperbromid in Pyridin scheint weniger isomerisierend zu wirken, denn es brachte aus **1a** *endo*-6,*syn*-7-Dibromnorpinen (**2a**) hervor, allerdings nur mit 1% Ausbeute. Konstitutions- und Konfigurationsbeweise für **2a–c** und alle weiteren Norpinene werden im Abschnitt D diskutiert.



Befriedigender verlief die Addition von Iod in Tetrachlormethan an **1a**. Zwar wurde auch Cycloheptatrien gebildet, als Hauptprodukt fiel jedoch das Diiodnorpinen **3a** mit 55% Ausbeute an. Analog ergaben das Dibromid **1b** und das *p*-Nitrobenzoat **1d** die substituierten Diiodnorpinene **3b** (46%) bzw. **3c** (86%).

Obwohl wir keine mechanistische Studie ausgeführt haben, liegt der Ablauf obiger Halogenadditionen als Radikalkettenprozeß nahe, wie bei den Reaktionen der 8-Bromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octane diskutiert^{10e)}. Dabei dürfte das elektrophile Halogenatom am Ort des HOMOs des Substrats angreifen, das bei **1a** in der zentralen Bicyclobutan-Bindung und nicht in der CC-Doppelbindung lokalisiert ist¹⁷⁾, wobei die Konfiguration des betreffenden C-Atoms invertiert wird. Gegen ionische Prozesse, eingeleitet etwa durch Übertragung eines kationischen Elektrophils auf das Homobenzvalen mit dessen Umwandlung in ein Carbokation, spricht die Cyclobutan-Natur der Produkte, da derartige Reaktionen aus Bicyclobutanen fast ausnahmslos Cyclopropylcarbinyl-Derivate hervorbringen¹⁸⁾. Dies scheint auch für **1a** zuzutreffen, wie die Behandlung mit Protonensäuren^{9a)} und auch die Dunkelreaktion mit Thiophenol (vgl. Abschnitt B), wobei Norcaren-Derivate entstehen, vermuten lassen. Die Bildung von Cycloheptatrien aus **1a** unter der Einwirkung von Lewis-Säuren, z. T. auch bei der Einwirkung von Protonensäuren^{9a)}, stützt unsere Ansicht, daß bei der Reaktion von Brom und Pyridiniumperbromid mit **1a** die säurekatalysierte Isomerisierung der radikalischen Addition den Rang abläuft.

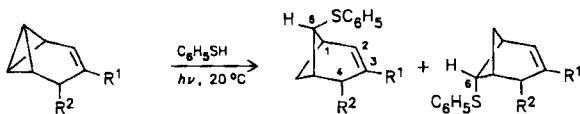
Aus 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4**) und elementarem Brom ging das Tetrabromid **5** mit 30% Ausbeute hervor. Das ¹H-NMR-Spektrum gibt Aufschluß über die Struktur, wobei die Kopplungskonstanten $J_{1,2} = 1.1$ oder 0.5 , $J_{4,5} = 0.7$ oder 0.8 , $J_{5,6} = 5.7$, $J_{1,7} = J_{6,7} = 7.3$ Hz auf der Basis der Karplus-Conroy-Beziehung die Konfiguration beweisen. Daraus folgt, daß Brom eine seit-



liche Bindung des Bicyclobutan-Systems unter Retention an beiden Zentren öffnet. Als Zwischenstufe vermuten wir das Cyclopropyl-carbinylderivat, das durch Übertragung eines Bromkations auf das im Vergleich mit C-4 sterisch leichter zugängliche C-3 entsteht, was generell dem Verhalten von Bicyclobutanen gegenüber ionischen Elektrophilen entspricht¹⁸⁾. Auch die Addition von Thiophenol an unsubstituiertes Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan in Gegenwart von Bortrifluorid-Ether¹⁴⁾ gehorcht diesem Schema, das durch Ladungskontrolle verursacht zu sein scheint^{18b)}. Daß bei 4 die Radikalkettenreaktion, also der Orbital-kontrollierte Prozeß, nicht zum Zuge kommt, dürfte auf die niedrigere Energie des HOMOs von 4 im Vergleich zu jenem von 1b zurückgehen, wie aufgrund der unterschiedlichen Interplanarwinkel der beiden Bicyclobutan-Einheiten¹⁹⁾ vermutet werden kann. Benzvalen nimmt Halogene an der Doppelbindung im Rahmen polarer Additionen auf^{18b,20)}, was wohl durch das in der Doppelbindung lokalisierte HOMO¹⁷⁾ gesteuert wird.

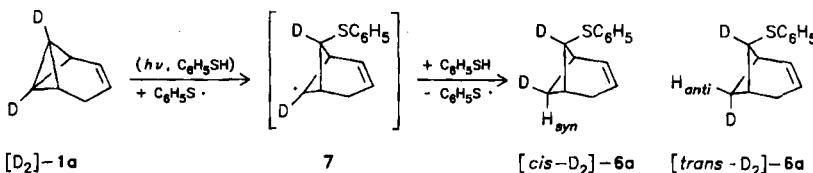
B. Addition von Thiophenol an Homobenzvalene

Szeimies et al.¹³⁾ haben die Anlagerung von Thiophenol an Bicyclobutane, insbesondere Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane, gründlich studiert und als Radikalkettenreaktion charakterisiert. Das Thiylradikal sucht sich immer den sterisch günstigsten Weg und attackiert die zentrale Bicyclobutan-Bindung unter Inversion der Konfiguration des betreffenden C-Atoms. Es besteht eine lineare Korrelation der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten mit der HOMO-Energie der Bicyclobutane^{13b)}. Wir haben die Addition von Thiophenol an Benzvalen und Homobenzvalen (1a) in einer Kurzmitteilung als Orbital-kontrollierte Radikalkettenreaktion beschrieben¹⁵⁾.



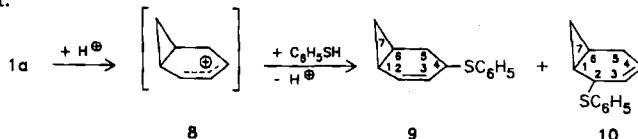
	R ¹	R ²	
1a	H	H	6a
1c	Cl	Cl	6b
1e	H	C ₆ H ₅	6c
1f	Br	C ₆ H ₅	6d
1g	Br	OH	6e
1h	Cl	OH	6f 6g

Dies trifft für **1a** in eindeutiger Weise nur beim Belichten zu, wobei *endo*-6-(Phenylthio)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**6a**) mit 73% Ausbeute als einziges Produkt anfiel. Ausgehend von **1c, e, f**, isolierten wir die Norpinen-Derivate **6b** (84%), **6c** (62%) und **6d** (43%) und konnten Stereoisomere dieser Produkte nicht nachweisen. Aus den Alkoholen **1g, h** erhielten wir die sterisch ungünstigen Isomeren **6e** (53%) und **6g** (34%). Die Untersuchung des Rohprodukts, die nur im Falle der Reaktion von **1h** vorgenommen wurde, belegte die Gegenwart von **6f** und **6g** im Verhältnis 1:2. Beim Einsatz des Dideuteriohomobenzvalens [D_2]-**1a** kamen wir zu einem 1:1.8-Gemisch aus [*cis*- D_2]- und [*trans*- D_2]-**6a**.



Dieses Ergebnis stützt die Annahme des Cyclobutylradikals **7** als Zwischenstufe, das nun ein H-Atom von Thiophenol auf beiden möglichen Seiten übernimmt. Die Frage, warum die Thiophenol-Addition im Gegensatz zur Anlagerung von Brom oder Iod stereochemisch uneinheitlich verläuft, ist mit der unterschiedlichen Größe der Atome zu beantworten, die auf die Radikal-Zwischenstufen übertragen werden müssen. Während für das kleine H-Atom beide Seiten des Radikalzentrums von **7** erreichbar sind, stört offenbar bei den entsprechenden Zwischenstufen auf dem Weg zu **2** und **3**, wie schon im Zusammenhang mit der Halogenaddition an 8-Bromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octane dargelegt^{10c}, das axiale H-Atom am Vierring die Übernahme eines Halogenatoms stärker als die Drei-Kohlenstoff-Brücke.

Der überraschende Befund, daß im Falle der Alkohole **1g, h** das Thiylradikal überwiegend das zur Hydroxylgruppe *cis*-ständige Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atom angreift, ergab sich aus den ¹³C-NMR-Spektren der Produkte (Abschnitt D). Möglicherweise hält die OH-Gruppe das Thiylradikal oder das als Vorläufer dafür dienende Thiophenolmolekül durch eine Wasserstoff-Brückenbindung fest und steuert so die *cis*-seitige Addition. Bei **1c** und den Phenylhomobenzvalenen **1e, f** bewirkt offenbar der Raumanspruch der 5-Substituenten die Reaktion auf der *trans*-Seite. Ausschließlich das Produkt der *trans*-seitigen Addition haben wir bei *cis*-Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-diol gefunden²¹, wo vermutlich der massive Raumanspruch der *beiden* OH-Gruppen den entropischen Vorteil der Reaktion auf der *cis*-Seite überspielt, der aufgrund der erwähnten H-Brückenbindung diskutierbar ist.



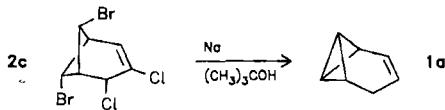
Ohne Belichtung wandelte sich ein Gemisch aus **1a** und Thiophenol bei 20°C erst im Laufe mehrerer Tage vollständig um. Dabei entstanden wechselnde Men-

gen von **6a** und einem 7:1-Gemisch aus zwei Verbindungen, die wir, ohne sie genau charakterisiert zu haben, aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Drei-Komponenten-Gemische als die Norcaren-Derivate **9** und **10** ansprechen.

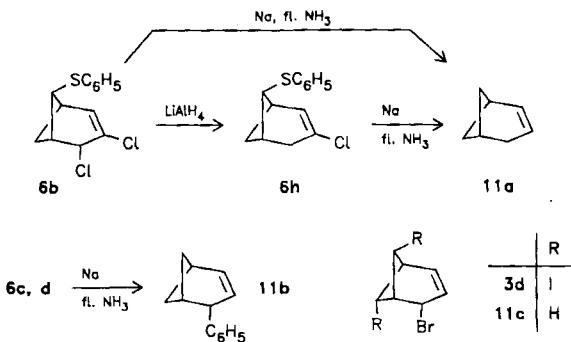
Die Bildung von **9** und **10** wäre dem Verlauf der Reaktion von Benzvalen mit Säuren^{18b)} analog, insbesondere der Addition von Thiophenol in Gegenwart von Bortrifluorid-Ether¹⁹⁾. Durch zufällig vorhandene Säurespuren, welche die Variation der Produktverhältnisse erklärten, und durch Thiophenol selbst würde **1a** zum Bicyclo[4.1.0]heptenyl-Kation **8** protoniert, das dann Thiophenol in den beiden möglichen Positionen unter Freisetzung eines neuen Protons aufnahm. Die Belichtung fördert durch gesteigerte Radikalbildung den Radikalkettenprozeß und unterdrückt so die polare Addition.

C. Einige Reaktionen der Norpinene, Darstellung von unsubstituiertem Norpinen und 4-Phenylnorpinen

Da Norpinen (**11a**), wie eingangs erwähnt, schwer zugänglich ist, haben wir nun versucht, durch die Umwandlung der oben beschriebenen substituierten Norpinene **2c** und **6b** einen ergiebigeren Zugang zum Stammkohlenwasserstoff **11a** auszuarbeiten.



Der erste Anlauf scheiterte, denn die Behandlung des Dibromdichlorderivats **2c** mit Natrium und *tert*-Butylalkohol erbrachte Homobenzvalen (**1a**). Während die Chloratome des Allylteils wie bei der **1a**-Synthese^{9b)} durch H-Atome ersetzt wurden, erfolgte am Vierring die intramolekulare Wurtz-Reaktion so schnell, daß nach dem Brom-Natrium-Austausch die Protonierung durch *tert*-Butylalkohol nicht zum Zuge kam.



Ein besseres Ergebnis zeigte die Behandlung von **6b** mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die Norpinen mit 27% Ausbeute lieferte. Im Hinblick auf die Ausbeute erwies sich der Umweg über **6h** als vorteilhaft, das mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten (77%) und mit Natrium in flüssigem Ammoniak in **11a** umgewandelt

wurde (82–91%). Damit kamen wir ausgehend von Cyclopentadien in sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute von 18–21% zu **11a**.

Analog bereiteten wir 4-Phenylnorpinen (**11b**) aus **6c** und **6d** (65 bzw. 62% Ausbeute). 4-Bromnorpinen (**11c**) wurde zuerst von *Kirmse* und *Wroblowsky*^{8b)} aus **11a** und *N*-Bromsuccinimid mit 91% Ausbeute als Tetrachlormethanlösung erhalten. Wir führten diese Reaktion in Petroleumbenzin aus und isolierten 52% reines **11c**. In gleicher Weise, aber in Tetrachlormethanlösung, ging aus dem Diiodnorpinen **3a** das Allylbromid **3d** mit 62% hervor. Während **11a** glatt Dibromcarben aufnimmt²²⁾, scheiterten entsprechende Additionsversuche bei **3a** und **11c**.

D. NMR-Spektren der Norpinene

Die Tab. 1 lehrt, daß die ¹H-NMR-Signale, zumindest dort wo Hochfeldspektren zur Verfügung standen, fast vollständig zugeordnet werden konnten. Die entscheidenden Informationen entstammen der Größe der Kopplungskonstanten auf der Grundlage der Karplus-Conroy-Beziehung. So sind die Banden von 1-H und 5-H durch die Differenz zwischen $J_{1,2}$ (5.3–7.0 Hz) und $J_{4,5}$ (2.7–3.5 Hz) charakterisiert. Bei den in 4-Stellung unsubstituierten Verbindungen **2a**, **3a**, **11a** bestätigt der Multipizitätsunterschied der 1- und 5-H-Absorptionen dieses Kriterium. In analoger Weise werden die Signale von 2-H und 3-H durch $J_{1,2}$ bzw. $J_{3,4}$ (2.7–3.0 Hz) identifiziert. Überraschenderweise verfügt 3-H nicht nur über die Fernkopplung zum allylständigen 1-H (1.0–1.4 Hz), sondern auch über die zu 5-H (1.2–2.0 Hz), die wahrscheinlich durch die W-förmige Anordnung der Bindungen zwischen diesen Protonen begünstigt ist. Zwei derartige Bindungswege verursachen die ungewöhnlich große Fernkopplung $J_{1,5} = 5.3–6.1$ Hz. Außer den meist nicht aufgelösten Kopplungskonstanten $J_{2,6\text{exo}} = J_{2,7\text{anti}} \leq 0.8$ Hz bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Protonen der Drei-Kohlenstoff-Brücke und denen von C-6,7.

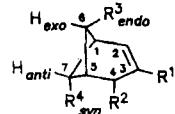
Aufgrund der Untersuchungen von *Wiberg* und *Hess jr.*²³⁾ am Norpinansystem beweisen in den Norpinenen mit Substituenten an C-6 (**6**) oder C-6,7 (**2**, **3**) die Kopplungskonstanten von 6-H bzw. 6-, 7-H mit 1-, 5-H die Konfiguration. Da der Interplanarwinkel zwischen *endo*-6-,*syn*-7-H und 1-, 5-H nahe bei 90° liegt, sind diese Wechselwirkungen in keinem Fall aufgelöst. Dagegen haben $J_{1,6\text{exo}}$, $J_{1,7\text{anti}}$, $J_{5,6\text{exo}}$ und $J_{5,7\text{anti}}$ mit 5.0–5.6 Hz nahezu konstante, mit einem Interplanarwinkel von ca. 30° in Einklang stehende Werte. Diese Parameter bilden die Basis dafür, daß wir den Halogenatomen an C-6,7 in den Verbindungen **2** und **3** die *endo,syn*-Orientierung und der Phenylthiogruppe in den Phenylthioethern **6** die *endo*-6-Orientierung zuschreiben.

In den Spektren der an C-6,7 unsubstituierten Norpinene **11** findet sich die erwartet große²³⁾ Kopplungskonstante $^4J_{6\text{endo},7\text{syn}} = 8.0–8.6$ Hz, die durch zwei W-förmige Bindungspfade vermittelt wird. Bei 4-Bromnorpinen (**11c**) ist eine Unterscheidung der Signale der Protonenpaare 6-H₂ und 7-H₂ nicht möglich. Im Falle von 4-Phenylnorpinen (**11b**) stützen wir die angegebene Zuordnung auf den Anisotropieeffekt der Phenylgruppe, der die Signale der *cis*-orientierten 7-H bei höherem Feld erscheinen lassen sollte als die der *trans*-orientierten 6-H (vgl. auch das Paar **6a,c**).

Abgesehen vom Anisotropieeffekt der Phenylgruppe in **11b** enthalten die ¹H-NMR-Spektren keine Information, welche die Stellung eines 4-Substituenten relativ zu C-6 und C-7 festlegte. Ein solches Indiz findet sich aber in den ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 2). Das von **11c** zeigt, daß, verglichen mit dem des unsubstituierten Norpinens (**11a**), das 4-Br-Atom eines der beiden C-6,7-Signale um 4.7 ppm zu niedrigerem Feld, das andere aber um 2.1 ppm nach höherem Feld verschiebt. Wir bringen dieses Phänomen mit den Effekten in Zusam-

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von Norpininen in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard.

1A. Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm) und Multiplizitäten (jeweils zweite Zeile)



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	1-H	5-H	2-H	3-H	4-H	6-H _{endo}	6-H _{exo}	7-H _{anti}	7-H _{syn}
2a	H	H	Br	Br	3.24 ddtd	2.95 ddtd	5.72 ddtt	5.96 dtt	2.50 td	-	4.38 td	4.38 td	-
2b	Br	Br	Br	Br	3.1 - 3.8 m	6.41 br.d	-	5.12 m	-	4.39 ^{a)} t	4.47 ^{a)} t	-	
2c ^{b)}	Cl	Cl	Br	Br	2.22 ddt	2.41 ddt	5.58 br.d	-	4.67 dd	-	3.18 ^{a)} t	3.32 ^{a)} t	-
3a	H	H	I	I	3.10 ddtd	2.83 ddtd	5.68 ddtt	5.94 dtt	2.52 td	-	4.62 td	4.62 td	-
3b	Br	Br	I	I	3.0 - 3.6 m	6.36 br.d	-	5.10 m	-	4.60 ^{a)} t	4.64 ^{a)} t	-	
3c ^{c)}	Cl	ONB ^{d)}	I	I	3.1 - 3.5 m	6.25 br.d	-	5.97 m	-	4.65 ^{a)} t	4.74 ^{a)} t	-	
3d	H	Br	I	I	3.13 ddtd	3.21 ddtd	5.92 dddt	6.08 dddt	5.08 td	-	4.63 ^{a)} td	4.68 ^{a)} td	-
6a	H	H	SC_6H_5 ^{e)}	H	2.78 - 2.88 m	6.00 ddt	5.72 dtt	f)	-	3.76 t	2.03 dt	1.57 d	
6b ^{b)}	Cl	Cl	SC_6H_5 ^{g)}	H	2.22 ddt	2.66 ≈q	5.96 d	-	4.88 d	-	3.41 t	1.43 dt	1.76 d
6c	H	C_6H_5 ^{h)}	SC_6H_5 ^{h)}	H	2.90 ddd	2.85 ddd	6.32 ddd	5.85 dddt	4.02 m	-	4.01 t	1.78 dt	1.67 d
6d	Br	C_6H_5 ^{h)}	SC_6H_5 ^{h)}	H	2.94 tt	2.83 ≈q	6.64 dd	-	4.18 br.s	-	3.97 t	1.77 dt	1.87 d
6e ^{c)}	Br	$\text{OH}^l)$	H	SC_6H_5 ^{j)}	2.83 ≈qui	3.14 ≈qd	6.55 d	-	4.37 breit	1.73 d	2.13 dt	3.78 t	-
6f	Cl	$\text{OH}^k)$	SC_6H_5 ^{j)}	H	2.91 tt	2.97 qd	6.33 d	-	4.54 d	-	4.04 t	1.98 dt	1.87 d
6g ^{c)}	Cl	$\text{OH}^l)$	H	SC_6H_5 ^{j)}	2.92 tt	3.18 qd	6.38 d	-	4.42 d	1.76 d	2.16 dt	3.83 t	-
6h	Cl	H	SC_6H_5 ^{m)}	H	2.86 m	2.84 m	6.13 m	-	m)	-	3.79 t	2.07 dt	1.65 d
11a	H	H	H	H	2.43 ddd	2.66 qtd	6.32 ddt	5.50 br.ddt	2.39 dt	1.41 m	2.14 m	2.14 m	1.41 m
11b	H	C_6H_5 ^{o)}	H	H	2.52 ddd	2.66 qdd	6.54 br.ddd	5.62 ddd	3.85 ≈q	1.70 ≈t	2.33 br.dt	1.84 dd	1.51 ≈t
11c	H	Br	H	H	2.53 ddd	2.96 qdd	6.45 ddq	5.66 dddt	5.18 br.t	1.86 ^{a)} t	2.28 ^{p)} td	2.24 ^{p)} td	1.68 ^{a)} t

^{a)} Diese Signale sind austauschbar. — ^{b)} Lösungsmittel C_6D_6 . — ^{c)} Zum Vergleich wurde die vom systematischen Namen abweichende Numerierung gewählt. — ^{d)} ONB = $\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4): 8.38 (s). — ^{e)} 7.14 (p-H), 7.24 (m-H), 7.30 (o-H). — ^{f)} 2.41 (m), 2.56 (m). — ^{g)} 6.92 - 7.11 (m). — ^{h)} 7.14 - 7.36 (m). — ⁱ⁾ 3.41 (s). — ^{j)} 7.10 - 7.35 (m). — ^{k)} 2.20 (breit). — ^{l)} 3.36 (br. d, $J_{4,\text{OH}} = 11$ Hz). — ^{m)} 7.22 - 7.33 (m). — ⁿ⁾ 2.64 (dm), 2.81 (dm). — ^{o)} 7.18 - 7.34 (m). — ^{p)} Diese Signale sind austauschbar.

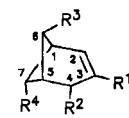
Tab. 1 B. Kopplungskonstanten (Hz)

	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,5}$	$J_{1,6\text{exo}}$ ^{a)}	$J_{1,7\text{anti}}$ ^{b)}	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,6\text{exo}}$ ^{c)}	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{7,7}$
<u>2a</u>	6.3	1.2	5.7	5.2	5.2	8.7	1.8	0.6	3.0	1.2	3.0	-
<u>2b</u>	6.0	-	d)	5.2	5.2	-	d)	e)	-	-	d)	-
<u>2c</u>	7.0	-	6.0	5.0	5.0	-	1.0	e)	-	-	3.0	-
<u>3a</u>	6.6	1.2	5.4	5.1	5.1	8.7	1.9	0.6	3.0	1.2	3.0	-
<u>3b</u>	6.4	-	d)	5.1	5.1	-	d)	e)	-	-	d)	-
<u>3c</u>	5.3	-	d)	5.2	5.2	-	d)	e)	-	-	d)	-
<u>3d</u>	6.3	1.0	5.7	5.1	5.1	9.0	1.5	0.6	2.7	1.8	2.7	-
<u>6a^{f)}</u>	6.0	1.4	d)	5.2	5.4	9.0	1.8	e)	2.9	1.4	d)	8.2
<u>6b</u>	7.0	-	6.1	5.1	5.3	-	e)	e)	-	-	3.5	9.5
<u>6c</u>	6.3	1.0	5.3	5.4	5.5	8.8	2.0	e)	3.0	2.0	2.8	9.0
<u>6d</u>	7.0	-	6.0	5.1	5.4	-	1.3	e)	-	-	3.0	9.5
<u>6e^{g)}</u>	6.4	-	6.0	5.2	5.1	-	e)	e)	-	-	3.0	-
<u>6f</u>	6.8	-	5.9	5.3	5.3	-	e)	e)	-	-	3.0	9.3
<u>6g^{h)}</u>	6.9	-	6.0	5.2	5.3	-	e)	e)	-	-	3.5	-
<u>6hⁱ⁾</u>	d)	-	d)	5.1	5.5	-	d)	e)	-	-	d)	9.0
<u>11a^{j)}</u>	6.5	1.0	5.5	5.5	5.5	8.8	2.0	0.8	2.9	2.0	2.9	8.1
<u>11b^{k)}</u>	6.5	1.0	5.6	5.6	5.6	8.9	2.0	0.8	3.0	1.8	2.7	8.5
<u>11c^{l)}</u>	6.2	1.0	5.6	5.6	5.6	9.0	0.8	0.8	3.0	1.8	3.5	8.6

^{a)} $J_{1,6\text{exo}} = J_{5,6\text{exo}}$. - ^{b)} $J_{1,7\text{anti}} = J_{5,7\text{anti}}$. - ^{c)} $J_{2,6\text{exo}} = J_{2,7\text{anti}}$. - ^{d)} Nicht ermittelt. - ^{e)} Nicht aufgelöst. - ^{f)} $J_{4,4} = 18.0$ Hz. - ^{g)} $J_{6,6} = 9.4$ Hz. - ^{h)} $J_{6,6} = 9.3$ Hz. - ⁱ⁾ $J_{4,4} = 17.5$ Hz. - ^{j)} $J_{6\text{endo},7\text{syn}} = 8.0$ Hz; dieser Wert sowie $J_{6,6} = J_{7,7}$ wurden durch Analyse des AA'XX'-Spektrums ermittelt, das 6-H₂ und 7-H₂ verursachen. - ^{k)} $J_{6,6} = 8.0$, $J_{6\text{endo},7\text{syn}} = 8.5$ Hz. - ^{l)} $J_{6,6} = J_{6\text{endo},7\text{syn}} = 8.6$ Hz.

menhang, die Substituenten der 5-Position in Homobenzvalenen auf die C-1,7-Absorptionen ausüben^{9b,24)}. Dort haben wir durch ein Fluoratom aufgrund der ¹³C-¹⁹F-Kopplungskonstanten nachgewiesen, daß das γ -anti-ständige C-Atom die große entschirmende Wirkung erfährt^{9b)}. Dementsprechend müßte gemäß der Formel in Tab. 2 das zum Bromatom anti-periplanar angeordnete C-6 das Signal bei niedrigem Feld und das synclinal angeordnete C-7 das bei hohem hervorrufen. Der Tiefeldeffekt (γ -anti-Effekt) des Bromatoms in 11c ist im Vergleich zu dem im Homobenzvalen-System auf ca. 30% reduziert, was man der gleichen Ursache anlasten muß, die auch die Differenz der Spannungsenergien von Cyclobutan- und Bicyclobutan-CC-Bindungen hervorruft. Im Gegensatz zum γ -gauche-Effekt im Homobenzvalen-System bewirkt er in 4-Bromnorpinen (11c) eine Abschirmung, die man in ungespannten Verbindungen schon lange zur Konfigurationszuordnung nutzt. Ursache für diesen Unterschied zwischen Homobenzvalen- und Norpinen-System dürfte *syn*-7-H im letzteren sein,

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und einige ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (zweite Zeile, in Hz) von Norpininen in CDCl_3 . Wo Protonen-gekoppelte Spektren nicht zur Verfügung standen, wurden die Multiplizitäten der off-resonance-entkoppelten Spektren zur Zuordnung herangezogen



Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
<u>2a</u>	H	H	Br	Br	46.40 ^{a)} 156	128.43 ^{b)} 167.	127.09 ^{b)} 162	30.02 131	47.51 ^{a)} 156	39.28 164	39.28 164
<u>2c^{c)}</u>	C1	C1	Br	Br	48.30	130.04	131.33	60.66	51.84	43.41	35.42
<u>3a</u>	H	H	I	I	47.19 ^{a)} 159	134.25 165	125.78 159	34.43 132	45.98 ^{a)} 159	13.41 168	13.41 168
<u>3c^{d)}</u>	C1	ONB ^{e)}	I	I	48.50 ^{a)} 155	136.12 172	129.07 -	76.83 155	48.70 ^{a)} 155	17.41 163	8.22 162
<u>3d</u>	H	Br	I	I	47.76 158	136.98 171	126.93 172	51.35 ^{a)} 156	50.12 ^{a)} 156	18.31 165	6.10 165
<u>6a</u>	H	H	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{f})$	H	39.02 ^{a)} 147	133.00 163	f)	30.57 129	39.15 ^{a)} 147	47.69 151	31.71 140
<u>6b^{c)}</u>	C1	C1	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{g})$	H	39.83	134.40	130.58	63.14	47.49	54.05	30.06
<u>6c</u>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{h})$	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{h})$	H	39.06	134.12	129.33	44.92 ^{a)} 46.34 ^{a)}	46.34 ^{a)}	51.67	27.16
<u>6d</u>	Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{i})$	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{i})$	H	40.98	136.93	122.23	53.09	48.33	51.81	26.94
<u>6e^{d)}</u>	Br	OH	H	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{j})$	41.68	135.86	124.33	76.15	46.36 ^{a)}	36.06	48.37 ^{a)}
<u>6f</u>	C1	OH	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{k})$	H	40.43	132.67	134.22	72.58	45.25	54.75	29.91
<u>6g^{d)}</u>	C1	OH	H	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{l})$	40.50	131.49	133.43	75.13	45.98 ^{a)}	36.18	48.80 ^{a)}
<u>6h</u>	C1	H	$\text{SC}_6\text{H}_5\text{m})$	H	39.32 ^{a)}	129.59	130.72	37.40	39.53 ^{a)}	48.68	31.90
<u>11a</u>	H	H	H	H	33.56 ^{a)} 144	138.30 164	122.44 159	34.40 126	34.71 ^{a)} 142	34.55 140	34.55 140
<u>11b</u>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{n})$	H	H	33.54	139.22	124.54	48.50	41.83	38.16	29.03
<u>11c</u>	H	Br	H	H	33.57	141.30	124.41	56.01	43.21	39.29	32.48

^{a,b)} Diese Signale sind austauschbar. — ^{c)} Lösungsmittel C_6D_6 . — ^{d)} Zum Vergleich wurde die vom systematischen Namen abweichende Numerierung gewählt. — ^{e)} ONB = $\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -(4): 123.61 (171 Hz, C-3',5'), 131.31 (170 Hz, C-2',6'), 134.59 (C-1'), 150.77 (C-4'), 163.37 (C=O). — ^{f)} 125.20 und 125.43 (jeweils 162 Hz, C-3 und p-C), 128.65 und 129.04 (m-, o-C), 138.16 (*ipso*-C), — ^{g)} 126.67 (p-C), 129.22 und 130.30 (o-, m-C), 136.47 (*ipso*-C). — ^{h)} 125.81, 126.26 (p-C), 127.38, 128.32, 128.41, 128.87 (o-, m-C); 137.82 (*ipso*-C, SC_6H_5); 143.38 (*ipso*-C, CC_6H_5). — ⁱ⁾ 126.23, 126.87 (p-C); 128.41, 128.98 (Doppelbande), 129.77 (o-, m-C); 137.01 (*ipso*-C, SC_6H_5); 140.96 (*ipso*-C, CC_6H_5). — ^{j)} 126.86 (p-C), 129.10 und 130.17 (o-, m-C), 135.50 (*ipso*-C). — ^{k)} 126.48 (p-C), 129.05 und 129.98 (o-, m-C), 136.49 (*ipso*-C). — ^{l)} 126.94 (p-C), 129.17 und 130.33 (o-, m-C), 135.70 (*ipso*-C). — ^{m)} 126.04 (p-C), 128.88 und 129.59 (o-, m-C), 137.19 (*ipso*-C). — ⁿ⁾ 126.03 (p-C), 128.19 (Doppelbande, o-, m-C), 144.98 (*ipso*-C).

das das Bromatom bedrängt, was beim entsprechenden H-Atom im Homobenzvalen-System nicht zutrifft. Bemerkenswerterweise ist aber der γ -Effekt des 4-Br auf das betreffende olefinische C-Atom wie im Homobenzvalen-System nach niedrigerem Feld gerichtet.

Tab. 3. Effekte von 4-Substituenten auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in Norpinenen (in ppm)^{a)}

4-Substi- tuent	Verbindungs- paar	α -Effekt C-4	β -Effekte C-3 C-5	γ -Effekte C-2 C-6 C-7	δ -Effekt C-1
Br	<u>11c</u> - <u>11a</u>	21.6	2.0 6.5	3.0 4.7 -2.1	0.0
	<u>3d</u> - <u>3a</u>	16.9	1.2 4.2	2.7 4.9 -7.3	0.6
Cl	<u>6b</u> - <u>6h</u>	25.7	-0.1 8.0	4.8 5.4 -1.8	0.5
OH	<u>6f</u> - <u>6h</u>	35.2	3.5 5.7	3.1 6.1 -2.0	1.1
	<u>6g</u> - <u>6h^{b)}</u>	37.7	2.7 6.5	1.9 4.3 0.1	1.2
C ₆ H ₅	<u>6c</u> - <u>6a</u>	14.4	4.1 7.2	1.1 4.0 -4.6	0.0
	<u>11b</u> - <u>11a</u>	14.1	2.1 7.1	0.9 3.7 -5.5	0.0

^{a)} Die Werte beruhen auf den wahrscheinlichsten Zuordnungen. Wegen der angegebenen Austauschbarkeit einiger Signale sind in diesen Fällen kleine Abweichungen möglich. —

^{b)} Zur Subtraktion müssen bei **6h** die Werte von C-6 und C-7 in Tab. 2 vertauscht werden.

In Tab. 3 sind die Effekte von 4-Substituenten auf die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in Norpinenen zusammengestellt. Die bei **3d**, durch Vergleich mit den Werten von **3a** ermittelt, ähneln denen bei **11c**, und auch 4-Cl, 4-OH und 4-C₆H₅ rufen analoge Änderungen der chemischen Verschiebungen hervor. Diagnostisch besonders wertvoll sind die am Beispiel des Bromatoms diskutierten Effekte auf C-6 und C-7. Sie signalisieren bei **6e,g** die *cis*-Ständigkeit von OH und Phenylthio-substituiertem C-Atom, denn im Vergleich zu **6a** haben die C-6,7-Resonanzen einen kleineren Abstand, wohingegen dieser bei **6b-d,f** vergrößert ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Förderung sowie der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoffe AG* für Dimethylether-Spenden.

Experimenteller Teil

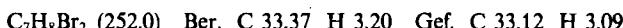
Geräte: Lit.^{10e)}.

Warnung

Nach mehr als zwölfjähriger problemloser Handhabung von *7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan* (**4**) sind kürzlich eine 40-g- und eine 2-g-Portion von rohem **4** detoniert, wobei die als Gefäße dienenden Glaskolben eine gefährliche Splitterwirkung entfalteten. Die Unfälle traten ein, als in Vorbereitung der Destillation von **4²⁵⁾** flüchtige Verunreinigungen bei 20°C/0.01 Torr entfernt wurden oder bereits entfernt waren. Auslöser für den spontanen Zerfall von **4** dürfte der in Abweichung von unserer Vorschrift²⁵⁾ anstelle

von Pentan zur Extraktion verwendete Ether gewesen sein. Die Ringspannung von **4** stellt ein großes Energiepotential bereit. So zeigt die durch Ag^+ -Ionen ausgelöste Isomerisierung von unsubstituiertem Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan zu Cycloheptatrien²⁵⁾ eine Reaktionsenthalpie von 43.5 kcal/mol²⁶⁾. Bei Versuchen zur Isolierung von **4**, das erhebliche synthetische Bedeutung hat^{9,18b,27)}, ist daher auf angemessene Sicherheitsvorkehrungen zu achten.

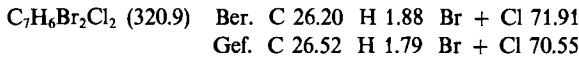
endo-6,syn-7-Dibrombicyclo[3.1.1]hept-2-en (2a): Unter N_2 wurden 500 mg (5.43 mmol) Homobenzvalen (**1a**)⁹⁾ in 20 ml absol. Pyridin auf -25 bis -30°C gekühlt und unter Röhren innerhalb von 45 min portionsweise (Feststoffdosiertrichter) mit 1.74 g (5.43 mmol) Pyridiniumperbromid versetzt. Das Reagenz wurde anfangs sofort entfärbt, und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Man rührte weitere 2 h bei -25°C , ließ das Gemisch langsam auf 20°C erwärmen, goß es dann auf 100 ml Eis/Wasser, wobei der Niederschlag in Lösung ging, extrahierte dreimal mit je 30 ml Dichlormethan, trocknete die organischen Phasen über Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein, zur Entfernung von Pyridin zuletzt bei 0.01 Torr. Aus dem Rückstand destillierten bei 60 – 70°C (Bad)/0.001 Torr 78 mg einer teilkristallisierten Flüssigkeit. Umkristallisation aus Isopropylalkohol erbrachte 14 mg (1%) **2a** als farblose Nadeln mit Schmp. 134 – 136°C . – IR (KBr): 817, 722 (=C–H), 618 cm^{-1} (C–Br). – MS (70 eV): m/z = 254, 252, 250 (0.02%, 0.06%, 0.03%, M $^+$), 91 (100). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.



3,4,endo-6,syn-7-Tetrabrombicyclo[3.1.1]hept-2-en (2b): Zu 1.00 g (4.00 mmol) **1b**^{9a)} in 5 ml Tetrachlormethan tropfte man unter Röhren und Kühlen mit Eis eine 10proz. Lösung von Brom in Tetrachlormethan, wobei rasch Entfärbung eintrat. Das Ende der Reaktion wurde durch die bleibende Bromfarbe angezeigt. Überschüssiges Brom zerstörte man durch Extraktion mit wäßriger NaHSO_3 -Lösung. Letztere wurde nach Phasentrennung mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Na_2SO_4 , engte sie i. Vak. ein und kristallisierte den festen Rückstand zweimal aus Tetrachlormethan um, wobei 890 mg (54%) **2b** als gelbliche Kristalle mit Schmp. 159 – 162°C anfielen. – IR (KBr): 1618 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/z = 410, 408 (0.5%, 0.3%, M $^+$), 252 (27), 251 (51), 250 (57), 249 (100), 248 (28), 247 (51). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1.

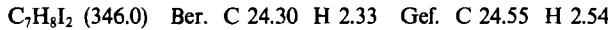


endo-6,syn-7-Dibrom-3,4-dichlorbicyclo[3.1.1]hept-2-en (2c): Gemäß der Vorschrift für **2b** (Reaktionstemp. -10°C) erhielt man aus 3.10 g (19.3 mmol) **1c**^{9a)} nach der Aufarbeitung (Kristallisation aus Ether) 2.50 g (40%) farbloses **2c** mit Schmp. 159 – 160°C . – IR (KBr): 1629 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/z = 324, 322, 320, 318 (0.1%, 0.4%, 0.4%, 0.1%, M $^+$), 162 (64), 161 (52), 160 (100), 159 (70). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.



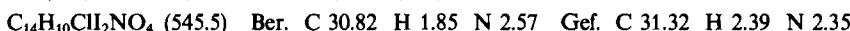
endo-6,syn-7-Diiodbicyclo[3.1.1]hept-2-en (3a): Unter N_2 wurde die Lösung von 500 mg (5.43 mmol) **1a**⁹⁾ in 10 ml absol. Tetrachlormethan auf 0°C gekühlt und unter Röhren portionsweise mit Iod versetzt. Mit der neuen Portion wartete man jeweils, bis der Farbumschlag von Violett über Braun nach Farblos eingetreten war. Nach 1.23 g (4.85 mmol) Iod behielt die Lösung einen violetten Farbton. Man ließ noch 1 h im Eisbad röhren, entfernte überschüssiges Iod durch Extraktion mit wäßriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, wusch dann die Wasserphase dreimal mit je 20 ml Dichlormethan, trocknete die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 und engte i. Vak. (am Ende 0.01 Torr) ein, wobei alles Flüchtige in einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen wurde. Aus dem Kondensat destillierte man die Lösungsmittel über eine Kolonne bei Normaldruck ab. Wie NMR-analytisch festgestellt wurde,

enthielt der Rückstand ca. 200 mg Cycloheptatrien. Der beim ersten Einengen zurückbleibende dunkelbraune Feststoff lieferte nach zweimaligem Umlösen aus Methanol 922 mg (55%) **3a** als farblose Nadeln mit Schmp. 155–156°C. – IR (KBr): 805, 720 cm^{-1} (=C–H). – MS (70 eV): m/z = 346 (3%, M⁺), 91 (100). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.

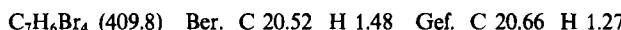


3,4-Dibrom-endo-6,syn-7-diiodbicyclo[3.1.1]hept-2-en (3b): 50 mg (0.20 mmol) **1b**^{9a} in 1 ml Tetrachlormethan wurden mit 50 mg (0.20 mmol) Iod kräftig geschüttelt. Nachdem alles gelöst war, ließ man 2 h stehen, zentrifugierte einen flockigen, dunkelbraunen Niederschlag ab und löste ihn aus CCl_4 um: 46 mg (46%) hellbraunes **3b**, Schmp. 185–188°C. – IR (KBr): 1610 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/z = 506, 504, 502 (1.6%, 3.0%, 1.6%, M⁺), 171 (90), 169 (100). – ¹H-NMR: Tab. 1.

3-Chlor-endo-6,syn-7-diiodbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-yl-4-nitrobenzoat (3c): Zu 50 mg (0.17 mmol) **1d**^{9b} in 2 ml Tetrachlormethan tropste man langsam die Lösung von 45 mg (0.18 mmol) Iod in 4 ml CCl_4 und ließ 20 h bei 20°C weiterröhren. Dabei bleichte die Iodfarbe merklich aus. Zur Zerstörung überschüssigen Iods setzte man wäßriges $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu, extrahierte dann mit Dichlormethan, trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 , engte i. Vak. ein, nahm das zurückbleibende Öl mit Ether auf und engte unter leicht vermindertem Druck erneut ein, wobei hellgelbe Kristalle ausfielen. Umlösen aus Ether erbrachte 80 mg (86%) **3c**, Schmp. 148–151°C. – IR (KBr): 1733 (C=O), 1634 (C=C), 1528 cm^{-1} (NO₂). – MS (70 eV): m/z = 418 (0.1%, M⁺ – I), 150 (100). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.



3,3,endo-5,endo-7-Tetrabrom-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (5): Um die Isolierung von **4** zu vermeiden (vgl. Warnung zu Beginn des exp. Teils), wurde bei diesem Versuch eine Etherlösung von **4** eingesetzt, die bei der Bereitung von **4²⁵** angefallen war und daher sämtliche Verunreinigungen enthielt. Die Konzentration von **4** ermittelte man anhand eines Aliquots, von dem Ether nach Zusatz von Tetrachlormethan i. Vak. bei 20°C abdestilliert worden war, NMR-analytisch mit Nitrobenzol als internem Standard. So wurden unter Röhren zu 540 mg (2.16 mmol) **4** in 20 ml dunkelbrauner Lösung bei –10°C 480 mg (3.00 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlormethan getropft (10 min). Man ließ dann das Gemisch auf 20°C erwärmen (30 min), extrahierte mit wäßriger Na_2SO_3 -Lösung, trocknete die organische Phase über Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Das ¹H-NMR-Spektrum des schwarzen Rückstands zeigte nur die Banden von **5** sowie die der bei der Darstellung von **4** entstandenen Verunreinigungen. Man löste den Rückstand in 10 ml Hexan und 1 ml Chloroform, chromatographierte über Kieselgel (Säule 10 × 2 cm) mit Hexan als Laufmittel (200 ml) und erhielt nach Einengen i. Vak. 930 mg eines teilkristallisierten Produkts, das laut ¹H-NMR-Analyse mit Nitrobenzol als internem Standard 268 mg (30%) **5** enthielt. Man löste das Rohprodukt unter Erwärmen in möglichst wenig Methanol, bewahrte über Nacht bei –30°C auf und isolierte 165 mg (18%) farblose Kristalle, die bei 90–105°C schmolzen. Aus der Mutterlauge gewann man weitere 40 mg (4%). Mehrfaches Umlösen aus Methanol erhöhte den Schmelzbereich auf 107–115°C. – MS (70 eV): m/z = 412, 410, 408 (0.07%, 0.14%, 0.08%, M⁺), 250 (100). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.90 (dtd, $J_{6,7} = 7.3$, $J_{1,6} = J_{5,6} = 5.7$, $J_{2,6}$ oder $J_{4,6} = 0.6$ Hz; 6-H), 2.05 (dddd, $J_{1,7} = 7.3$, $J_{1,2}$ und $J_{1,4} = 1.1$ und 0.5 Hz; 1-H), 2.32 (≈dt, $J_{2,4} = 6.6$ Hz) und 2.57 (≈dq) (2-, 4-H), 3.41 (t; 7-H), 4.77 (dt, $J_{2,5}$ und $J_{4,5} = 0.7$ und 0.8 Hz; 5-H). Entkopplungsexperimente im ¹H-NMR-Spektrum stützen die Zuordnung. – ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 29.48, 30.16, 32.24 (jeweils d; C-1,6,7); 35.83 (s; C-3); 40.70, 43.55 (jeweils d; C-2,4); 50.95 (d; C-5).



Reaktionen von Homobenzvalen mit Thiophenol

a) *endo*-6-(*Phenylthio*)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**6a**): In einem NMR-Röhrchen wurden 100 mg (1.08 mmol) **1a**⁹ und 130 mg (1.18 mmol) Thiophenol in 0.3 ml C₆D₆ bei 20°C 2 h (NMR-Kontrolle) mit 350-nm-Licht bestrahlt (Gräntzel-Reaktor 400). Nach Einengen i. Vak. erhielt man durch Destillation bei 90–120°C (Bad)/0.07 Torr 160 mg (73%) reines **6a** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV): *m/z* = 202 (15%, M⁺), 93 (98), 91 (100), 77 (86). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₄S (202.3) Ber. C 77.18 H 6.97 S 15.85 Gef. C 76.60 H 6.98 S 15.98

b) *exo*-6,anti-7-Dideuterio-([*cis*-D₂]-**6a**) und *exo*-6,syn-7-Dideuterio-*endo*-6-(*phenylthio*)-bicyclo[3.1.1]hept-2-en ([*trans*-D₂]-**6a**): Ausführung der Reaktion wie bei a), nur wurde anstelle von **1a** 1,7-Dideuteriohomobenzvalen ([D₂]-**1a**)⁹ eingesetzt. Im Vergleich zu jenem von **6a** fehlte im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts das t bei δ = 3.76, anstelle des dt bei 2.03 und des d bei 1.57 fanden sich ein br. t ([*trans*-D₂]-**6a**) bzw. ein br. s ([*cis*-D₂]-**6a**) im Verhältnis 1.8:1, und die Breite des m_c bei 2.83 war reduziert.

c) Umsetzung von **1a** mit Thiophenol ohne Belichtung: Gemische aus **1a** und Thiophenol in CDCl₃ hatten bei 20°C ohne Belichten erst nach mehreren Tagen vollständig reagiert, wobei außer **6a** zwei weitere Komponenten, wahrscheinlich **9** und **10**, im Verhältnis 7:1 entstanden waren. Bei den vier durch Kombination von **1a**, [D₂]-**1a** einerseits und C₆H₅SH, C₆H₅SD andererseits möglichen Versuchen schwankte das Verhältnis **6a**:**9,10** bzw. den Deuterium-substituierten Analoga zwischen 6:1 und 1:2. — ¹H-NMR (CDCl₃): **9**: δ = 0.8–1.5 (m; 1-, 6-H, 7-H₂), 2.0–2.3 (m; 5-H₂), 3.92 (m; 4-H), 5.62 (dd, *J*_{2,3} = 10, *J*_{3,4} = 6 Hz; 3-H), 6.27 (dm; 2-H); das 2-H-Signal wurde an der Vereinfachung erkannt, die es beim deuterierten, aus [D₂]-**1a** erhaltenen **9** erfährt, wo an C-1 ein D stehen müßte. **10**: δ = 0.4 (m; 7-H_{endo}), 4.30 (m; 2-H); letzteres Signal erfuhr beim dideuterierten, aus [D₂]-**1a** erhaltenem **10** (D an C-1) eine erhebliche Vereinfachung, weshalb der Phenylthiosubstituent in **10** *endo*-orientiert sein sollte.

3,exo-4-Dichlor-*endo*-6-(*phenylthio*)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**6b**): 32.5 g (202 mmol) **1c**^{9a} und 37.8 g (343 mmol) Thiophenol wurden in 200 ml Benzol bei 20°C 6.5 h mit einer Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, 450 W) durch Pyrex belichtet. Man wusch dann die Lösung dreimal mit je 50 ml 2 N NaOH und danach zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknete die organische Phase über Na₂SO₄, entfernte das Solvens i. Vak., nahm den braunen, ölichen Rückstand in Petroleumbenzin (30–50°C) auf und filtrierte über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III, Säule 10 × 2 cm). Das Filtrat wurde auf ca. 200 ml eingeeignet und auf –20°C gekühlt, wobei 46.0 g (84%) farbloses **6b** mit Schmp. 69–70°C auskristallisierten. — Ohne Belichten erbrachte die Einwirkung von Thiophenol auf **1c** in Tetrachlormethan nach 3 d bei 20°C **6b** mit 24% Ausbeute. — IR (CCl₄): 1630 (C=C), 1585 cm^{–1} (aromat. C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 274, 272, 270 (0.3%, 1.6%, 2.5%, M⁺), 125 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₂Cl₂S (271.2) Ber. C 57.57 H 4.46 Cl 26.15 S 11.82

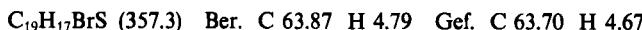
Gef. C 57.77 H 4.29 Cl 26.25 S 11.96

exo-4-*Phenyl*-*endo*-6-(*phenylthio*)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (**6c**): 2.01 g (11.9 mmol) **1e**^{9b} und 2.62 g (23.8 mmol) Thiophenol wurden in 30 ml Benzol bei 20°C 7 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau, TQ 718) durch Pyrex belichtet. Man behandelte dann das Gemisch mit 30 ml 2 N NaOH, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 20 ml Wasser, trocknete sie über Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 110–120°C (Bad)/

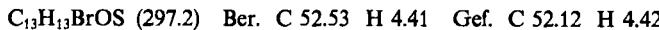
10⁻³ Torr 2.06 g (62%) **6c** als farbloses Öl. — IR (Film): 1600, 1585 cm⁻¹ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 278 (7%, M⁺), 212 (70), 91 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.



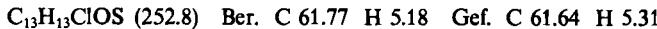
3-Brom-exo-4-phenyl-endo-6-(phenylthio)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (6d): 1.20 g (4.86 mmol) **1f**^{9b} und 2.00 g (18.2 mmol) Thiophenol wurden in 50 ml Benzol bei 20°C 7 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau, TQ 718) durch Pyrex bestrahlt. Man behandelte dann das Gemisch mit 100 ml 2 N Natronlauge, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknete sie über Na₂SO₄, engte i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Petroleumbenzin (50–60°C) auf, filtrierte über neutrales Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III, Säule 5 × 1.5 cm) und engte das Filtrat i. Vak. auf ca. 5 ml ein. Nach 2 h bei 20°C waren 750 mg (43%) farbloses **6d** mit Schmp. 121–122°C auskristallisiert. — IR (KBr): 1618, 1586 cm⁻¹ (jeweils C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 358, 356 (2%, 2%, M⁺), 167 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.



3-Brom-endo-6-(phenylthio)bicyclo[3.1.1]hept-3-en-endo-2-ol (6e): 200 mg (1.07 mmol) **1g**^{9b} und 120 mg (1.09 mmol) Thiophenol wurden in 2 ml Tetrachlormethan bei 20°C mit einer Glühbirne 5.5 h (NMR-Kontrolle) belichtet. Weitere Behandlung wie bei **6c**. Aus dem nach Einengen verbleibenden Rückstand gewann man durch mehrmalige Extraktion mit Hexan, Konzentrieren der Hexanextrakte und Abkühlen auf –78°C 170 mg (53%) **6e** als farblose Kristalle mit Schmp. 66–67°C. — IR (KBr): 3360 (OH), 1620 (C=C), 1585 cm⁻¹ (aromat. C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 298, 296 (1%, 1%, M⁺), 107 (98), 79 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.



3-Chlor-endo-6-(phenylthio)bicyclo[3.1.1]hept-3-en-exo-2-ol (6f) und -endo-2-ol (6g): Darstellung aus **1h**^{9b} wie bei **6e**. Das ¹H-NMR-Spektrum des nach Einengen i. Vak. verbleibenden braunen, zähen Öls wies auf **6f** und **6g** im Verhältnis 1:2 hin. Nach fraktionierter Extraktion dieses Öls mit Hexan kristallisierte die Spitzenfraktion, ein 1:5-Gemisch aus **6f** und **6g** (34%), als gelblicher Feststoff mit Schmp. 47–50°C. Umlösen aus Hexan lieferte farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 57–60°C. Aus dem in der letzten Fraktion vorliegenden 1:1-Gemisch aus **6f** und **6g** wurde bei 40–60°C (Bad)/0.001 Torr etwas Diphenyldisulfid abdestilliert. Bei der Chromatographie (Chromatotron) des Rückstandes an Kieselgel mit Ether/Hexan (2:1) ließen **6f** und **6g** nicht vollständig auseinander. Jedoch wurden aus dem Teil der breiten Zone mit der längeren Retentionszeit 10 mg weitgehend reines **6f** als gelbes Öl gewonnen. — IR (6g, KBr): 3340 (OH), 1629 (C=C), 1585 cm⁻¹ (aromat. C=C). — MS (6g, 70 eV): *m/z* = 254, 252 (2%, 5%, M⁺), 110 (72), 107 (51), 79 (92), 77 (100). — ¹H-NMR: Tab. 1. — ¹³C-NMR: Tab. 2.



Reduktion von 2c mit Natrium und tert-Butylalkohol: Zu 690 mg (30.0 mmol) Natrium in 30 ml siedendem Ether tropfte man unter Rühren innerhalb von 20 min 601 mg (1.86 mmol) **2c** und 2.22 g (30.0 mmol) *tert*-Butylalkohol in 20 ml Ether. Man kochte 24 h unter Rückfluß, arbeitete dann wie bei der Darstellung von Homobenzvalen (**1a**)^{9b} auf und erhielt 51.5 mg (30%) **1a**, das anhand seines NMR-Spektrums identifiziert wurde.

3-Chlor-endo-6-(phenylthio)bicyclo[3.1.1]hept-2-en (6h): Zu 20.0 g (73.8 mmol) **6b** in 80 ml Ether gab man unter Rühren portionsweise 5.60 g (148 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und kochte die Suspension 48 h unter Rückfluß. Man ließ abkühlen, hydrolysierte

vorsichtig mit Eiswasser, fügte dabei noch 80 ml Ether zu, versetzte zur Auflösung der entstandenen Hydroxide mit ca. 1 1 2 N HCl, trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether, extrahierte die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, trocknete sie über Na₂SO₄ und dampfte das Solvens i. Vak. ab. Aus dem Rückstand destillierten 13.5 g (77%) farbloses, flüssiges **6h** mit Sdp. 98–100°C/10⁻³ Torr. – IR (Film): 1638 (C=C), 1587 cm⁻¹ (aromat. C=C). – MS (70 eV): *m/z* = 238, 236 (6%, 18%, M⁺), 91 (100). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₃ClS (236.8) Ber. C 65.94 H 5.53 Gef. C 66.10 H 5.27

Bicyclo[3.1.1]hept-2-en (Norpinen, **11a**). – a) Aus **6b**: 5.01 g (18.5 mmol) **6b** in 40 ml Ether wurden während 15 min unter Rühren zu einer Lösung von 4.23 g (184 mmol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak bei –60 bis –65°C getropft. Man rührte weitere 30 min, versetzte die blaue Lösung mit 9.80 g (183 mmol) NH₄Cl, wobei sich die Lösung entfärbte, ließ das Ammoniak durch zwei Kühlfallen (–20°C) abdampfen, hydrolysierte, überführte die Lösungen aus den Kühlfallen und dem Reaktionskolben in einen Scheide-trichter, trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether, wusch die vereinigten Etherphasen dreimal mit je 25 ml 2 N NaOH und trocknete sie über Na₂SO₄. Die Gehaltsbestimmung durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit Mesitylen als Standard ergab 467 mg (27%) **11a**. Das Solvens wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Flüchtige Anteile des Rückstands verdampfte man bei 20°C/0.1 Torr und kondensierte sie in einer auf –78°C gekühlten Vorlage. Nach gaschromatographischer Reinigung (Säule: 6 m, 5% NaOH und 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P, 75°C) erhielt man 330 mg (19%) reines **11a**. – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.

b) Aus **6h**: Im Vergleich zu dem bei a) beschriebenen Verfahren wurde die dreifache Menge flüssiges Ammoniak und anstelle von Ether konsequent Petroleumbenzin (60–70°C) verwendet. Nach Trocknen wurde die **11a** enthaltende Lösung bei 20°C/0.1 Torr verdampft und in einer auf –180°C gekühlten Vorlage kondensiert. Aus 5.04 g (21.3 mmol) **6h** erhielt man so in verschiedenen Ansätzen 1.65–1.83 g (82–91%) **11a**, gelöst in Petroleumbenzin.

4-Phenylbicyclo[3.1.1]hept-2-en (**11b**). – a) Aus **6c**: Verfahren wie bei der Darstellung von **11a**, Methode a), jedoch ohne Kühlfallen beim Verdampfen des Ammoniaks; aus 508 mg (1.82 mmol) **6c** und 420 mg (18.3 mmol) Natrium in 50 ml flüssigem Ammoniak bei –78°C wurden nach Aufarbeitung durch Destillation bei 40–50°C (Bad)/0.3 Torr 202 mg (65%) **11b** als farbloses Öl erhalten.

b) Aus **6d**: Wie unter a) wurden aus 1.35 g (3.78 mmol) **6d** 870 mg (62%) **11b** gewonnen. – MS (70 eV): *m/z* = 170 (100%, M⁺), 129 (77), 91 (75). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₁₃H₁₄ (170.3) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 92.27 H 8.30

4-Brombicyclo[3.1.1]hept-2-en (**11c**): 985 mg (10.5 mmol) **11a** in 40 g Petroleumbenzinslösung wurden mit 1.68 g (9.41 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 200 mg Azoisobutyronitril versetzt. Es wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Man ließ abkühlen, filtrierte das Succinimid ab, verdampfte das Solvens i. Vak. und destillierte aus dem Rückstand 852 mg (52%) **11c** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 49–50°C/9.5 Torr. In Lit.^{8b)} wurde **11c** mit 91% Ausb. als CCl₄-Lösung erhalten. – MS (70 eV): *m/z* = 174, 172 (4%, 4%, M⁺), 93 (100), 91 (99). – ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR: Tab. 2.

C₇H₉Br (173.1) Ber. C 48.58 H 5.24 Gef. C 48.62 H 5.23

4-Brom-endo-6,syn-7-diiodbicyclo[3.1.1]hept-2-en (**3d**): 450 mg (1.30 mmol) **3a**, 280 mg (1.57 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azoisobutyronitril kochte man in

18 ml absol. Tetrachlormethan unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe 7 h unter Rückfluß. Dabei wandelte sich die zunächst farblose Suspension in eine rötlich-violette um. Man filtrierte den Feststoff ab, wusch ihn mit Tetrachlormethan, engte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte den hellbraunen Rückstand zweimal aus Methanol um: 343 mg (62%) **3d** als farblose Plättchen mit Schmp. 125–127°C. Wohl wegen leichter Abspaltung von Iod verfärbte sich die Substanz rasch nach braun, weshalb eine korrekte Elementaranalyse nicht erhalten wurde. — MS (70 eV): m/z = 426, 424 (19%, 19%, M^+), 171 (63), 169 (62), 91 (100). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.

CAS-Registry-Nummern

1a: 35618-58-7 / (D_2)-**1a:** 96412-81-6 / **1b:** 52911-87-2 / **1c:** 52911-88-3 / **1e:** 102870-49-5 / **1f:** 102870-51-9 / **1g:** 59574-40-2 / **1h:** 102870-54-2 / **2a:** 102870-39-3 / **2b:** 102870-40-6 / **2c:** 102870-41-7 / **3a:** 102870-42-8 / **3b:** 102870-43-9 / **3c:** 102870-44-0 / **3d:** 102870-59-7 / **4:** 50399-12-7 / **5:** 102920-89-8 / **6a:** 73688-32-1 / (*cis*- D_2)-**6a:** 102870-45-1 / (*trans*- D_2)-**6a:** 103000-79-9 / **6b:** 102870-48-4 / **6c:** 102870-50-8 / **6d:** 102870-52-0 / **6e:** 102870-53-1 / **6f:** 102870-55-3 / **6g:** 102870-56-4 / **6h:** 102870-57-5 / **9:** 102870-46-2 / **10:** 102870-47-3 / **11a:** 7095-82-1 / **11b:** 102870-58-6 / **11c:** 87031-11-6 / $C_6\text{H}_5\text{SH}$: 108-98-5

¹⁾ Aus der Dissertation *C. Herzog*, Univ. Würzburg 1986.

²⁾ Aus der Diplomarbeit und der Dissertation *R. Lang*, Univ. Würzburg 1979 und 1982.

³⁾ Aus der Diplomarbeit *D. Brückner*, Univ. Würzburg 1980.

⁴⁾ *K. Grychtol, H. Musso und J. F. M. Oth*, Chem. Ber. **105**, 1798 (1972).

^{5a)} *H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol*, Chem. Ber. **100**, 3614 (1967). — ^{5b)} *S. Ohuchida, N. Hamanaka und M. Hayashi*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3661. — ^{5c)} *G. F. Cooper, A. R. VanHorn und D. Wren*, Synth. Commun. **13**, 1213 (1983).

⁶⁾ *K. C. Nicolaou, R. L. Magolda und D. A. Claremon*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1404 (1980).

⁷⁾ *T.-K. Yin, J. G. Lee und W. T. Borden*, J. Org. Chem. **50**, 531 (1985).

^{8a)} *W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried und H.-J. Wroblowsky*, Chem. Ber. **114**, 1187 (1981). — ^{8b)} *W. Kirmse und H.-J. Wroblowsky*, Chem. Ber. **116**, 2486 (1983).

^{9a)} *M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup*, Chem. Ber. **111**, 2320 (1978). — ^{9b)} *M. Christl, C. Herzog, D. Brückner und R. Lang*, Chem. Ber. **119**, 141 (1986).

¹⁰⁾ ^{10a)} *K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und J. Lavanish*, Tetrahedron **21**, 2749 (1965). — ^{10b)} *W. v. E. Doering und J. F. Coburn jr.*, Tetrahedron Lett. **1965**, 991; *W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall und Z. L. F. Gaibel*, ebenda **1970**, 2365. — ^{10c)} *E. P. Blanchard jr. und A. Cairncross*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 487 (1966). — ^{10d)} *S. Mazur, A. H. Schroder und M. C. Weiss*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 262. — ^{10e)} *M. Christl, R. Lang und C. Herzog*, Tetrahedron **42**, 1585 (1986).

¹¹⁾ ^{11a)} *S. Masamune*, Tetrahedron Lett. **1965**, 945; *M. J. Goldstein, M. W. Johnson und R. T. Taylor*, ebenda **23**, 3331 (1982). — ^{11b)} *H. K. Hall jr., E. P. Blanchard jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja und W. A. Sheppard*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 110 (1971). — ^{11c)} *M. Christl und R. Lang*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4494 (1982).

¹²⁾ *L. Skattebøl*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2361.

¹³⁾ ^{13a)} *G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler*, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978); *P. Dietz und G. Szeimies*, ebenda **113**, 398 (1980). — ^{13b)} *A. Schloßer, F. Philipp, W. Mickler, G. Szeimies und H.-D. Martin*, Chem. Ber. **113**, 1053 (1980).

¹⁴⁾ *R. Herbert und M. Christl*, Chem. Ber. **112**, 2012 (1979).

¹⁵⁾ Kurzmitteilung: *M. Christl, R. Lang, R. Herbert und G. Freitag*, Angew. Chem. **92**, 465 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 457 (1980).

¹⁶⁾ *W. v. E. Doering und L. H. Knox*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3203 (1954).

¹⁷⁾ *R. Gleiter*, Top. Currit. Chem. **86**, 197 (1979).

^{18a)} *K. B. Wiberg und G. Szeimies*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 571 (1970), und dort zitierte Literatur. — ^{18b)} *M. Christl*, Angew. Chem. **93**, 515 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 529 (1981), und dort zitierte Literatur.

¹⁹⁾ *P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller*, Tetrahedron **32**, 2769 (1976).

²⁰) R. J. Roth und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4770 (1972); J. Org. Chem. **45**, 961 (1980); R. J. Roth, Synth. Commun. **9**, 751 (1979); R. J. Roth und A. B. Woodside, ebenda **10**, 645 (1980).

²¹) M. Christl, H. Leininger und P. Kemmer, Chem. Ber. **117**, 2963 (1984).

²²) M. Christl, C. Herzog und R. Nusser, Chem. Ber. **119**, 3059 (1986).

²³) K. B. Wiberg und B. A. Hess jr., J. Org. Chem. **31**, 2250 (1966).

²⁴) M. Christl und W. Buchner, Örg. Magn. Reson. **11**, 461 (1978).

²⁵) M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2307 (1978).

²⁶) Wir danken Herrn Prof. W. R. Roth, Ruhr-Universität Bochum, für diese Privatmitteilung vom 30.09.1980.

²⁷) M. Christl, R. Lang und M. Lechner, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 980.

[85/86]