

# Phenylsulfonylsubstituierte Octabisvalene, Synthesen und Reaktionen

Christoph Rücker

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg




Eingegangen am 1. April 1987

(*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)octabisvalen (**2**) wird als erstes Derivat des Octabisvalens in einer elfstufigen Synthese aus *cis*-Benzoltrioxid erhalten. Die sechs neuen C—C-Bindungen werden dabei durch inter- und intramolekulare nucleophile Substitutionen an allen sechs C-Atomen des Eduktes geknüpft. Eine auf acht Schritte verkürzte Synthese macht präparativ brauchbare Mengen **2** verfügbar. Brom sowie monovalente Nucleophile addieren sich an eine der beiden Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten von **2**; die Produkte, Tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octane vom Typ **32–34**, **38–41** sind gegen weitere Additionen resistent. Addition an beide Bicyclo[1.1.0]butansysteme läßt sich intramolekular durch divalente Nucleophile erreichen, dadurch werden überbrückte Derivate des Tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octans vom Typ **42/45** zugänglich. Lithiierung und Silylierung von **2** sowie reduktive Entfernung der Sulfonylgruppen ergeben weitere substituierte Octabisvalene (**46–54**, **56**), darunter das monosubstituierte 3-(Phenylsulfonyl)-octabisvalen (**51**).

## Phenylsulfonyl-Substituted Octabisvalenes. — Syntheses and Reactions

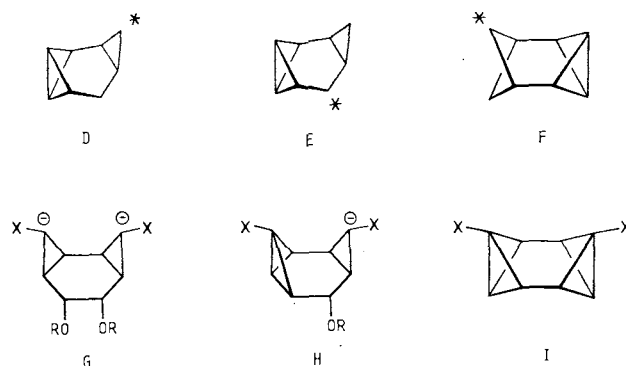
(*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)octabisvalene (**2**), the first derivative of octabisvalene, is synthesized in an eleven-step sequence starting from *cis*-benzene trioxide. The six new C—C bonds are formed by inter- and intramolecular nucleophilic substitutions at all six C atoms of the starting material. An improved synthesis (shortened to eight steps) yields preparatively useful quantities of **2**. Bromine or monovalent nucleophiles add to one of the two bicyclo[1.1.0]butane units in **2**; the tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanes of type **32–34**, **38–41** obtained do not undergo further addition. Addition to both bicyclo[1.1.0]butane systems is achieved intramolecularly by divalent nucleophiles, yielding bridged tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octanes of type **42/45**. Lithiation and silylation of **2** as well as reductive removal of the sulfonyl groups give rise to other substituted octabisvalenes (**46–54**, **56**), among them to the monosubstituted 3-(phenylsulphonyl)octabisvalene (**51**).

Das bisher unbekannte hochgespannte Pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan **C** („Octabisvalen“) ist neben Cuban **A** und Cunean **B**<sup>1)</sup> das dritte gesättigte Valenzisomere des Cyclooctatetraens (CH<sub>8</sub>)<sup>2)</sup>.

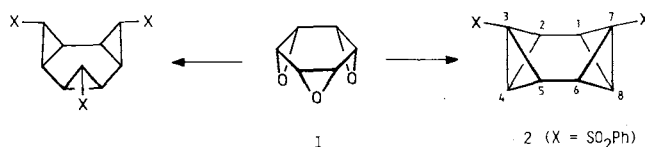
			
	A	B	C
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol) (MM 2) <sup>3a-c)</sup>	622	499	572
$H_{sp}$ (kJ/mol) <sup>3d)</sup>	694	571	644

Einer Synthese durch sukzessive C—C-Bindungsbildung wird sich dieses ungewöhnliche Ringsystem wegen der mit zunehmender Anzahl kleiner Ringe ständig wachsenden Spannung widersetzen. Insbesondere in den potentiellen Octabisvalen-Vorstufen **D–F** [der Stern symbolisiert ein reaktives C-Atom (Kation, Radikal, Anion, Carben)] wird die räumliche Nähe des reaktiven Zentrums zu der ihrerseits bereits hochgespannten Bicyclo[1.1.0]butan-Teilstruktur (speziell in **E** die doppelte Cyclopropylcarbiny-Anordnung) Ausweichreaktionen begünstigen. Tatsächlich sind frühere Versuche zur Synthese des Octabisvalens von Christl<sup>4a)</sup> und Paquette<sup>4b)</sup> (über carbenoide Zwischenstufen vom Typ **D**) sowie von Prinzbach und Bingmann<sup>5)</sup> (über ein Carbenoid **E**) an diesem Problem gescheitert.

Es erschien lohnend, den Aufbau des Octabisvalen-Ringgerüsts **I** über carbanionische Vorstufen **G**, **H** anzugehen, da solche „Anionen“ sich durch Metallierung unter milden Bedingungen erzeugen lassen sollten (hinreichende Stabilisierung durch acidifizierende Substituenten vorausgesetzt),



da die Aktivierungsbarrieren intramolekularer anionischer Cyclisierungen zu Cyclopropanen niedrig sind<sup>6)</sup> (hinreichend günstige sterische Gegebenheiten und gute Abgangsgruppenqualität von OR vorausgesetzt), und da Bicyclobutane im basischen Milieu weniger labil sind als z. B. im sauren<sup>7)</sup>. Für **G** und **H** bot sich ein Zugang aus anionischen C<sub>1</sub>-Bausteinen und dem für ähnliche Zwecke bewährten *cis*-Benzoltrioxid (**1**) an: Entsprechend der Synthese carbocyclischer *cis*-Tris-σ-homobenzole aus **1** und drei C<sub>1</sub><sup>2-</sup>-Bausteinen<sup>8)</sup> war für Octabisvalene der Aufbau aus **1** und zwei C<sub>1</sub><sup>3-</sup>-Bausteinen vorgesehen.



Der Substituent X im C<sub>1</sub>-Baustein H<sub>3</sub>C—X muß folgenden Anforderungen genügen:

(i) Er muß die Bildung des Carbanions X—CH<sub>2</sub><sup>−</sup> sowie später der Carbanionen R—CH<sup>−</sup>—X und des entsprechenden substituierten Cyclopropylanions soweit erleichtern, daß hierzu relativ schwache Basen ausreichen, die keinen Anlaß zu Nebenreaktionen (Eliminierungen unter Bildung von C=C-Doppelbindungen, insbesondere Epoxid → Allylalkohol<sup>9)</sup>) geben.

(ii) Er soll Cyclopropane stabilisieren, so daß die als Zwischenprodukte auftretenden Cyclopropylcarbinole ohne konkurrierende Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerungen<sup>10)</sup> verestert werden können.

(iii) Er soll die Bicyclo[1.1.0]butanstrukturen im Endprodukt stabilisieren und so evtl. erst dessen Isolierung ermöglichen<sup>7d)</sup>.

Maßgeblich für die Wahl von X = SO<sub>2</sub>Ph<sup>11)</sup> waren

1) die vergleichsweise hohe Acidität der Methylprotonen von Methylphenylsulfon (pK<sub>a</sub> = 29.0 in DMSO<sup>12a)</sup>),

2) die literaturbekannte Eignung sulfonysubstituierter Carbanionen für die nucleophile Addition an Epoxide<sup>13)</sup> (die durch eigene Versuche mit Epoxycyclohexan sowie später durch eine gezielte Untersuchung<sup>14)</sup> überprüft wurde),

3) die Tatsache, daß Gaoni phenylsulfonysubstituierte Bicyclo[1.1.0]butane durch intramolekulare Cyclisierung phenylsulfonysubstituierter Lithiocyclopropane erhalten hatte<sup>15)</sup>,

4) die Tatsache, daß Phenylsulfonysubstituenten sich relativ einfach reaktiv entfernen lassen, insbesondere auch von Cyclopropan-C-Atomen<sup>6c,16)</sup>.

Die nachteilige *ortho*-Acidität der Phenylsulfonysubstituenten<sup>17)</sup> mußte bei all diesen Vorteilen in Kauf genommen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Varianten eines Weges zum disubstituierten Octabisvalen **2** vorgestellt<sup>18)</sup>. Berichtet wird auch über einige Gerüst-typische Reaktionen von **2**, die unter anderem zu weiteren substituierten Octabisvalenen, zu Tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanen und überbrückten Tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octanen führen.

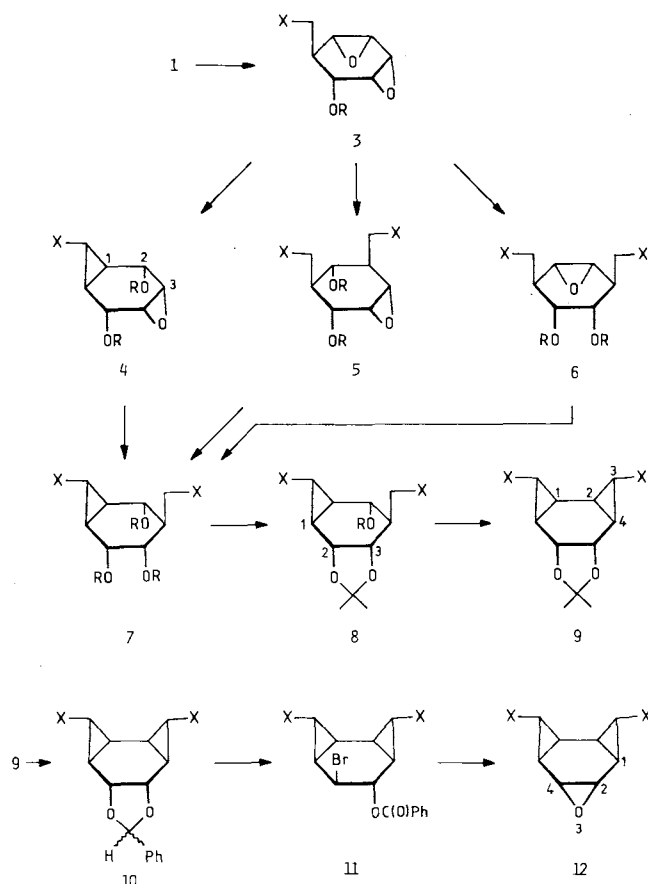
## Synthese von 2

Die alternativen Reaktionen des Triepoxids **1** mit 1,1-divalenten oder 1,1,1-trivalenten Nucleophilen (einfache und mehrfache Addition und intramolekulare Cyclisierung neben Eliminierung) laufen im Falle der stark basischen C-Nucleophile oft sämtlich nebeneinander ab<sup>8a)</sup>. Um so überraschender war der Befund, daß bei Verwendung eines Überschusses des leicht erhältlichen α-Lithiomethylphenylsulfons<sup>19)</sup> (die pK<sub>a</sub>-Werte von H<sub>3</sub>CSO<sub>2</sub>Ph und MeCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Ph in DMSO werden mit 29.0 und 31.0 angegeben<sup>12a)</sup>) praktisch quantitativ (≥ 95%) das intramolekular cyclisierte Bisaddukt **7** entsteht (Schema 1), in dem bereits drei der angestrebten sechs neuen CC-Bindungen geknüpft sind.

Von den Zwischenprodukten **3**–**6**<sup>8a)</sup> konnten bei Verwendung geringerer Mengen des Nucleophils lediglich das C<sub>s</sub>-symmetrische cyclisierte Monoaddukt **4** sowie in Spuren

das einfache Monoaddukt **3** in Form ihrer Acetate **3b/4b** isoliert und identifiziert werden. Die nichtcyclisierten Bisaddukte **5** und **6** (auf anderem Wege erhalten) konnten als Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden. **7** fällt aus dem Reaktionsgemisch als schwerlösliches Lithiumsalz aus, das mit Pyridin/Acetanhydrid in das Acetat **7b**, durch wäßrig-saure Aufarbeitung in das Triol **7a** oder verlustfrei mit überschüssiger *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton in das Acetonid **8a** umgewandelt werden kann. **8a** wird konventionell zum Acetat **8b**, Benzolsulfonat **8c** oder Methansulfonat **8d** verestert.

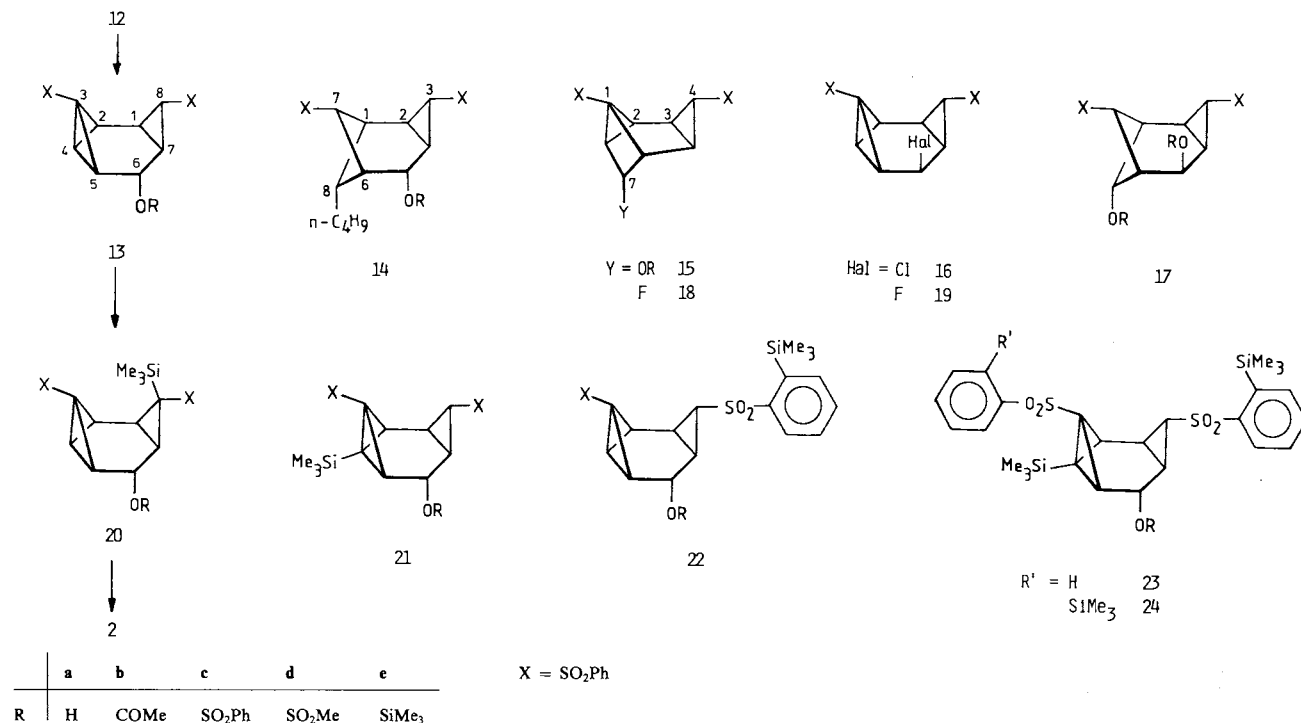
Schema 1



	a	b	c	d	
R	H	COMe	SO <sub>2</sub> Ph	SO <sub>2</sub> Me	X = SO <sub>2</sub> Ph

Für den baseninduzierten Ringschluß zum Tricyclus **9** eignen sich **8c** und **8d** gleichermaßen; die Acidität der Mesyl-α-Protonen und des sulfonierten Cyclopropanringes (der pK<sub>a</sub>-Wert von Phenylsulfonycyclopropan in DMSO wird mit > 32 angegeben<sup>12b)</sup>) verursacht keine Probleme, sie macht sich lediglich durch einen Mehrverbrauch an Base bemerkbar. So erfordert vollständiger Umsatz von **8c** 2 Äquivalente Lithiumdiisopropylamid (pK<sub>a</sub> = 34.4 in THF<sup>20)</sup>), von **8d** 4 Äquivalente. Aus praktischen Gründen (einfachere Herstellung größerer Mengen, bessere Lagerfähigkeit von **8d** gegenüber **8c**) wird vorzugsweise das Mesylat

Schema 2



**8d** eingesetzt<sup>\*)</sup>. Das so in guter Ausbeute erhältliche **9** (4 Äquivalente LDA,  $-20^\circ\text{C}$ , 5 min, 85%, Gesamtausbeute **1**  $\rightarrow$  **9** 67%) muß für die Bildung der beiden noch fehlenden C—C-Bindungen in geeigneter Weise an den sauerstofftragenden C-Atomen aktiviert werden. Als hierfür besonders geeignet erschien das Epoxid **12**, da die Bildung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems von der gleichzeitigen Öffnung des Epoxidringes profitieren sollte<sup>13b,c,24</sup>. **12** wird nach der Methode von Hanessian<sup>25</sup> aus **9** über das Benzylidenacetal **10** (Benzaldehyd, HCl, 94%) und das Brombenzoat **11** (*N*-Bromsuccinimid, 88%) erhalten (Natriumhydroxid, 95%, Gesamtausbeute **9**  $\rightarrow$  **12** 78%).

Die Cyclisierung in **12** zum tetracyclischen Alkohol **13a** gelingt glatt mit 4 Äquivalenten *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid ( $-78^\circ\text{C}$ , 30 min, 84%; Schema 2). Der hohe Überschuß an Base wird dadurch erforderlich, daß das Produkt als Tri-Li-Salz anfällt, wie die Isolierung von 4,8-[D<sub>2</sub>]-**13a** nach Deuteriolyse mit D<sub>2</sub>O und Aufarbeitung mit H<sub>2</sub>O zeigt. Beide Positionen waren in diesem Experiment zu etwa 70% deuteriert, die Acidität von Bicyclobutan-Brückenköpfen ließ dies erwarten<sup>26</sup>.

<sup>\*)</sup> Parallel zu der hier beschriebenen Arbeit mit  $X = \text{SO}_2\text{Ph}$  wurden auch analoge Versuche mit  $X = \text{SPh}$  durchgeführt. Dieser Substituent sollte sich unter besonders milden Bedingungen reaktiv entfernen lassen<sup>21</sup>). Er erwies sich jedoch als für unsere Zwecke ungeeignet, insbesondere aufgrund zweier Befunde: 1) In den **7a** und **8a** entsprechenden Systemen mit  $X = \text{SPh}$  (erhalten aus **1** und Phenylthiomethylithium in THF/HMPT<sup>21</sup>) war eine Veresterung der Cyclopropylcarbinol-Funktionen mit z. B. Benzolsulfonylchlorid unmöglich. 2) Wegen der nur schwach  $\alpha$ -acidifizierenden Wirkung von SPh ( $\text{p}K_a$  von  $\text{PhSCH}_3 = 38.3$  in THF, 43 in DMSO<sup>22a</sup>) müssen zur Metallierung sehr starke Basen wie *n*-Butyllithium<sup>23a</sup>) oder *tert*-Butyllithium<sup>23b</sup>) verwendet werden. Dabei war eine selektive Metallierung der Methylenpositionen im **8** entsprechenden System mit  $X = \text{SPh}$  nicht möglich.

Die Deuterierung ist nicht auf nachträglichen H/D-Austausch bei der Aufarbeitung zurückzuführen: Unter den dabei herrschenden Bedingungen wird kein Deuterium in die Positionen 4 und 8 eingebaut. Dies zeigt ein Versuch mit dem Mesylat **13d**, das durch KOD in D<sub>2</sub>O lediglich in der Mesylgruppe (und zwar vollständig) deuteriert wird.

Einziges Nebenprodukt neben **13a** ist der daraus durch Addition der metallorganischen Base an die zentrale Bicyclobutan-Bindung entstehende Tricyclus **14a** ( $\leq 10\%$ ); eine *exo-endo*-Isomerisierung der Sulfonylgruppen<sup>27a,b</sup>) in Edukt oder Produkt wird ebensowenig beobachtet wie Folgereaktionen eines *exo*-Anions<sup>27c</sup>) oder alternativer Ringschluß zum Cyclobutan **15a**<sup>6a,f</sup>).

Der letzte Schritt **13**  $\rightarrow$  **2** stellt mehrere Anforderungen:

1) Das Cyclopropylproton 8-H in **13** muß in Gegenwart der aciden *ortho*-H von  $X = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , des aciden 4-H und einer CH-aciden Abgangsgruppe ( $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{OSO}_2\text{CH}_3$ ) abstrahiert werden; dabei dürfen die Produkte konkurrierender Deprotonierungen (4-Li-**13c** etc.) keine nachteiligen Folgereaktionen eingehen.

2) Das 8-Anion von **13c** muß ohne großen Energieaufwand eine für die intramolekulare Cyclisierung günstige Konformation einnehmen können.

3) Das schon vorhandene und das neu zu bildende Bicyclo[1.1.0]butan-System dürfen ebensowenig wie C-6 durch externe Nucleophile angegriffen werden.

Diesem Fragenkomplex galten die folgenden Vorversuche:

i) Behandelt man **13a** in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und deuteriolytisch nach 10 min mit D<sub>2</sub>O, so isoliert man nach wäßriger Aufarbeitung quantitativ **13a**, das in Position 4 zu 70%, in Position 8 zu 20% deuteriert ist.

ii) Behandlung von **13a** mit Benzolsulfonylchlorid (36 h bei 20°C) ergibt neben dem erwünschten Benzolsulfonat **13c** beträchtliche Mengen seines Folgeprodukts, des 6 $\beta$ -Chlorids **16** ( $\approx$  20%). Die Bildung von **16** läßt sich erwartungsgemäß bei der schnelleren Reaktion von **13a** mit Methansulfonylchlorid zu **13d** (5 min) unterdrücken.

iii) **13d** reagiert mit überschüssigem Tetraethylammoniumacetat bei 20°C zu einem Gemisch des tetracyclischen Monoacetats **15b** und des tricyclischen Diacetats **17b**.

Obwohl somit klar war, daß in **13** 8-H abstrahierbar und Sulfonestergruppen an C-6 intramolekular substituierbar sind, so mußten die Chancen für die Bildung isolierbarer Mengen **2** aus **13** doch als eher gering eingeschätzt werden.

Lösungen des Esters **13c** in THF färben sich bei Behandlung mit verschiedenen starken Basen (*n*-BuLi, LDA) selbst bei -78°C augenblicklich dunkel (ganz im Gegensatz zum Alkohol **13a**), monomere Produkte sind nicht auffindbar. Lediglich mit 1 Äquivalent *n*-Butyllithium und Deuteriolyse mit D<sub>2</sub>O nach 30 s konnte eine kleine Menge 4-[D]-**13c**, sowie bei Behandlung mit Lithiumtetramethylpiperidid in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid<sup>28</sup> eine geringe Menge des 4-silylierten Derivats **21c** isoliert werden. Gegenüber einem Äquivalent Kaliumhydrid ist **13c** 2 h lang (-78  $\rightarrow$  +10°C) inert. Die hohe Zersetzlichkeit der Lithiumderivate von Ester **13c** bei Stabilität derer von Alkohol **13a** beruht offenbar auf der Anwesenheit einer guten Abgangsgruppe, sie findet in offenkettigen Systemen Li-C-C-OR bzw. Li-C-C-OLi eine Parallele<sup>29</sup>. Ein zweiter zum Verlust von **13c** führender Weg dürfte die Metallierung vorzugsweise in Position 4 mit anschließender anionischer Polymerisation sein<sup>30</sup>, vermutlich durch das stark polarisierende Gegen-Ion begünstigt.

Der Ausweg aus dieser Sackgasse erscheint klar: Das 8-Anion von **13c, d** muß gezielt in Abwesenheit extrem basischer oder nucleophiler Agenzien aus einem geeigneten Vorläufer freigesetzt werden. Als solcher bietet sich ein 8-Silylderivat (**20c, d**) an, das mit Hilfe des nur schwach basischen Si-selektiven Nucleophils Fluorid in das 8-Anion von **13c, d** überführbar sein sollte<sup>31</sup>. Selbstverständlich hängt der Erfolg auch davon ab, ob inter- und intramolekulare Umprotonierungen hinreichend langsam sind verglichen mit der Cyclisierung zu **2**. Da die Silylierung **13**  $\rightarrow$  **20** ihrerseits über das 8-Anion verlaufen muß, wird damit das Problem der mangelnden Selektivität der Deprotonierung von **13** nicht ausgeräumt, sondern nur von der Stufe der Ester **13c, d** auf die Stufe des Alkohols **13a** vorgezogen.

**13a** wird in THF bei -78°C mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium behandelt und nach 10 min mit 2 Äquivalenten Trimethylsilylchlorid silyliert. Wäßrige Aufarbeitung (pH-7-Puffer) nach langsamem Erwärmen bis auf -45°C ergibt neben 4% Edukt vier Produkte, die chromatographisch in dieser Reihenfolge eluiert werden: **24a** (4%), **21e** (19%), **23a** (9%) und **21a** (23%). In Position 8 silylierte Produkte (wie **20**) werden also nicht gefunden. Erst die Verwendung von Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat als Silylierungsmittel<sup>32</sup> führt mit je etwa 20% **20a, 21a, 22a, 23a** und **13a** zu einem bescheidenen Erfolg.

Die Position der Silylgruppen in den Phenylresten bei **22**–**24** konnte durch NMR-Spektroskopie nicht eindeutig geklärt werden, alle Erfahrung<sup>17,28,33</sup> spricht jedoch für *ortho*-Substitution. Die Platzierung der Silylgruppe im „rechten“ Phenylring (**22a** und **23a**) bzw. je einer Silylgruppe im „rechten“ und im „linken“ Phenylring (**24a**) ist willkürlich.

Der Ort der Silylierung ist hier (wie auch bei **9**<sup>34</sup>) nicht von der Zeitdauer der Metallierung (1 oder 15 min), sondern vom Silylierungsmittel abhängig: TMS-Cl ergibt *ortho*- und 4-Substitution, TMS-OTf auch Substitution am Cyclopropanring geminal zur Sulfonylgruppe. Möglicherweise liegen die Lithiumsalze als Gleichgewichtsgemisch vor, wobei dann dem wenig reaktiven TMS-Cl nur die Molekülperipherie zugänglich ist ( $\rightarrow$  *ortho*-Substitution und 4-Substitution in **13**), während das hochreaktive TMS-OTf auch die schlechter zugänglichen Cyclopropylpositionen silyliert.

**20a** wird chromatographisch in 20% Ausbeute isoliert und auf üblichem Wege in seine Ester **20b, c, d** übergeführt, dabei ist keine abträgliche Substitution durch Cl<sup>-</sup> (wie bei **13a**) zu beobachten.

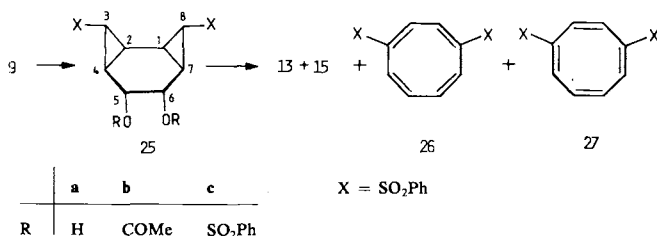
Bei Behandlung einer THF-Lösung des sorgfältig getrockneten Benzolsulfonates **20c** mit einem Äquivalent bestmöglich getrocknetem Tetrabutylammoniumfluorid in THF<sup>35</sup> entstehen laut NMR-Spektrum des Rohgemisches **13c**, die Fluoride **18/19** und Octabisvalen **2** im Verhältnis 35:8:35:22. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des kristallisationsfreudigen Pentacyclus **2** (Schmelzpunkt 198°C) besteht aus drei Signalen bei  $\delta$  = 7.6, 3.17 und 2.75 im Verhältnis 10:4:2. Aus der Feinstruktur der Gerüstsignale (AA'A''BB', insgesamt etwa 80 Linien) wurden durch Spektrensimulation die folgenden Kopplungskonstanten erhalten:  $J_{1,2}$  = 4.77,  $J_{1,4}$  = 0.13,  $J_{1,5}$  = -0.20,  $J_{1,6}$  = 5.68,  $J_{1,8}$  = 3.44,  $J_{4,8}$  = 0.27 Hz. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt für die Gerüst-C-Atome drei Signale, von denen eines die für Bicyclobutan-Brückenköpfe typische Kopplung <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> von 214 Hz aufweist<sup>26c,36</sup>. Die strukturellen Details von **2** wurden inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt<sup>18b</sup>.

Während also das Fluorid hauptsächlich wie geplant am Silicium angreift (daneben auch in den Positionen 4 und 6; **18** und **19** entstehen auch im Kontrollexperiment unter denselben Bedingungen z. B. aus **13d**), fangen offenbar Protonen das intermediäre 8-Anion von **13d** grobenteils ab, bevor es Gelegenheit hat, zum Octabisvalen zu cyclisieren. Im Sinne der Minimierung des Wassergehaltes der Reaktionslösung wäre es wünschenswert, das kristalline und daher leicht rigoros zu trocknende Mesylat **20d** einsetzen zu können. **20d** ergibt jedoch unter denselben Bedingungen neben **18** und **19** ausschließlich **13d**. Durch Verwendung von in der Mesylgruppe trideuteriertem **20d** konnte gezeigt werden, daß die unerwünschten Protonen in diesem Fall nur zum geringeren Teil aus dem in der Fluorid-Lösung noch vorhandenen Restwasser oder der aciden Position 4, vielmehr hauptsächlich aus der Mesylgruppe stammen: Das Produkt **13d** war nun in Position 8 nahezu vollständig deuteriert, die Mesylgruppe nur noch dideuteriert.

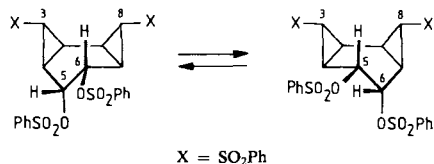
## Verkürzte Synthese von 2

Die wegen der Basenempfindlichkeit von **13c** notwendige umständliche Silylierungs-Desilylierungs-Sequenz macht die obige Synthese von **2** unergiebig (Gesamtausbeute  $1 \rightarrow 2$  0.45%). Anstrengungen zur direkteren Synthese von **2** resultierten in der folgenden nur noch achtfstufigen leistungsfähigeren Synthese.

**13c** kann aus **9** einfacher als über **10**, **11**, **12** und **13a** über die Tricyclen **25a** und **25c** gewonnen werden: Die Schritte  $9 \rightarrow 25a \rightarrow 25c$  verlaufen nahezu quantitativ.



Voraussetzung für eine glatte Cyclisierung von **25c** zu **13c** und **2** ist die quasi-axiale Anordnung der Abgangsgruppen. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [breite Signale für 4(7)-H und 5(6)-H] existiert **25c** (anders als **25a**, **b**) bei Raumtemperatur als Gleichgewicht der beiden äquivalenten Konformationen  $5_{ax}, 6_{eq}$  und  $5_{eq}, 6_{ax}$ , so daß mit ernster Behinderung des Rückseitenangriffs von C-3(8) auf C-5(6) durch das axiale 6(5)-H gerechnet werden muß; gleichzeitig ist die ideale Voraussetzung für  $\beta$ -Eliminierung an C-5 und C-6 gegeben.



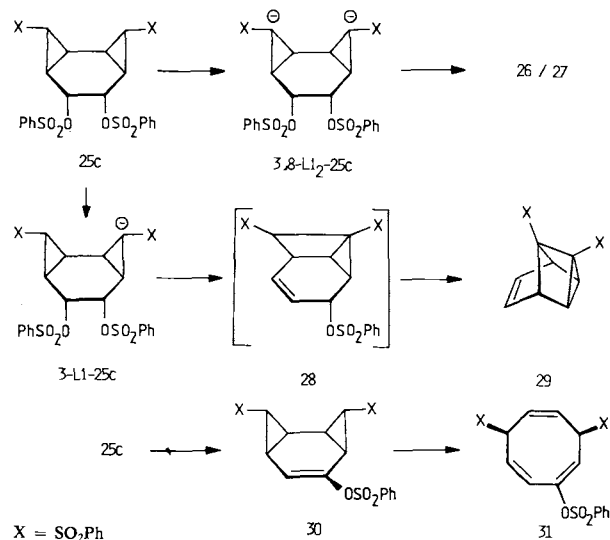
**25c** ist bei Baseneinwirkung weniger zersetzlich als **13c**, es ergibt bei Behandlung mit 1.6 Äquivalenten *n*-BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$  eine Ausbeute von ca. 38% **13c**, ca. 28% des tetracyclischen Alkohols **15a** und 10% eines kristallinen Gemisches der beiden Cyclooctatetraene **26/27** neben Spuren von **2**.

Der Alkohol **15a** dürfte aus nucleophilem Angriff von Li<sub>2</sub>O (einer plausiblen Verunreinigung im *n*-BuLi) oder LiOH (bei der Aufarbeitung) an C-4 in **13c** mit anschließender intramolekularer Cyclisierung hervorgehen (Schema 2); die alternative primäre Cyclisierung zum Viering-Benzolsulfonat **15c** mit anschließender Verseifung ist wenig plausibel, da neben **15a** nie auch nur Spuren **15c** und gleichzeitig neben **13c** nie eine Spur **13a** gefunden wurde. Für die erste Möglichkeit gibt es in den Reaktionen **13d**  $\rightarrow$  **15b** und **13c**, **d/20c**, **d**  $\rightarrow$  **18** Präzedenzfälle, die zweite Möglichkeit war auch bei der Cyclisierung **12**  $\rightarrow$  **13a** (nicht **15a**) nicht beobachtet worden.

Die hier unerwartete Bildung der Cyclooctatetraene **26/27** (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in guter Übereinstimmung mit denen anderer 1,4-disubstituierter Cyclooctatetraene<sup>37)</sup>) läßt sich so deuten, daß die Zwischenstufen 3-Li-**25c** oder

3,8-Li<sub>2</sub>-**25c** 1,4-Eliminierungen unter Öffnung der Dreiringe eingehen, vgl. Lit.<sup>27c)</sup> (Schema 3).

Schema 3



Das Auftreten von Spuren von **2** bei der Reaktion von **25c** mit *n*-Butyllithium legte es nahe, unter Verwendung von mindestens 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium in nur einem Schritt **2** anzustreben. Bei solchen Versuchen wurden jedoch bei tiefer Temperatur neben viel Polymeren höchstens 7% **2** gebildet. Erwärmt man ein solches Reaktionsgemisch auf  $0^\circ\text{C}$ , so tritt anstelle von **2** dessen tetracyclisches Isomeres **29** auf, das wahrscheinlich über **28** gebildet wird<sup>38)</sup>.

Die Erwartung, daß bei Verwendung des größeren Gegenions K<sup>+</sup> die Ausbeute an **13c** ansteigt<sup>39)</sup>, hat sich nicht erfüllt: 2 Äquivalente Kalium-*tert*-butylat setzen **25c** in THF bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb einer Stunde vollständig um, jedoch kommt jetzt die  $\beta$ -Eliminierung zum Zuge: Die Produkte sind 36% *cis*-Bis- $\sigma$ -homobenzol **30** und 60% Cyclooctatrien **31** (NMR). **30** ist nicht isolierbar, es wandelt sich in CDCl<sub>3</sub>-Lösung langsam (3 d bei  $20^\circ\text{C}$ ) in **31** um, dasselbe geschieht offenbar schnell auf einer HPLC-Säule (Kieselgel) oder in der Lösung seines Kaliumsalzes in THF bei  $-50^\circ\text{C}$ <sup>40)</sup>.

Mit dem nun in präparativen Mengen zur Verfügung stehenden **13c** wurden die Bedingungen der Cyclisierung zu **2** eingehend studiert. Umsetzung kleiner Mengen **13c** (0.4 mmol) mit 3 Äquivalenten Kaliumhydrid<sup>41)</sup> in THF führt nach drei Tagen bei  $20^\circ\text{C}$  zu **2** (50–55%) als einzigem monomeren Produkt. Bei größeren Ansätzen sinkt die Ausbeute drastisch. Mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid ( $pK_a = 25.8$  in THF<sup>22b)</sup>) beträgt die Ausbeute an **2** höchstens 15%.

Eine beträchtliche Verbesserung erbringt überraschenderweise<sup>42a)</sup> Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid (51% **2** neben 9% **13c** nach 3 h bei  $20^\circ\text{C}$  mit 2.1 Äquivalenten NaOH). Als derzeit bestes Reagenz erwies sich die „superbasische“ Kombination Kaliumhydroxid/DMSO<sup>42)</sup> ( $pK_a$  von H<sub>2</sub>O in DMSO =  $31.4$ <sup>42d)</sup>) mit bis zu 61% Ausbeute. Auf diese Weise wurde **2** in g-Mengen gewonnen (Gesamtausbeute  $1 \rightarrow 2$  14%).

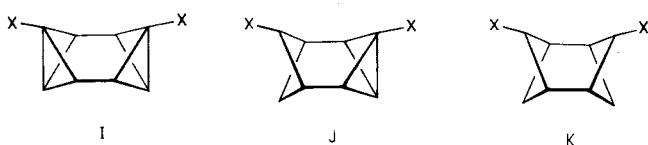
## Reaktionen mit 2

Das chemische Verhalten von **2** wurde in zweierlei Hinsicht untersucht:

1) Additionen an die zentralen Bindungen der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten sollten einen Zugang zu neuartigen Polycyclen ermöglichen.

2) Manipulation der Substituenten (Einführung von Substituenten an den freien Brückenkopf-Positionen und Entfernung der Sulfonylgruppen) sollte den Zugang zu modifizierten Octabisvalenen und schließlich zum unsubstituierten Octabisvalen eröffnen.

Die formal durch Spaltung der zentralen Bindungen der Bicyclobutan-Einheiten im Octabisvalen entstehenden gespannten Tetracyclen **J** und Tricyclen **K** sind bisher unbekannt (**J**) bzw. kaum bekannt (**K**). **J** ließ sich durch intramolekulare Photocycloaddition eines 2,4-Divinylbicyclo[1.1.0]butans nicht synthetisieren<sup>43a)</sup>; **K** ist durch Hydrogenolyse von Cuban- oder Secocubanderivaten nicht erhältlich<sup>43b,c)</sup>. Lediglich solche Derivate sind bekannt, in denen die erheblichen 1,3- und 1,4-Wechselwirkungen durch Überbrückung und/oder  $sp^2$ -Hybridisierung der „Spitzen“ minimiert sind<sup>44)</sup>.



Nach den Ergebnissen mehrerer Arbeitsgruppen<sup>45–47)</sup> erfolgt der Angriff eines Nucleophils an ein 1-akzeptorsubstituiertes Bicyclobutan von dessen *endo*-Seite her. Obwohl die Molekülhälften in **2** ihre *endo*-Seiten gegenseitig abzuschirmen scheinen, lassen sich typische Nucleophile problemlos an **2** addieren: Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei 0°C führt zu dem erwarteten Addukt **32** (71%) neben dem

Epimeren **33** (12%) und dem Reduktionsprodukt **34** (8%)<sup>48)</sup>. Natriumborhydrid liefert in langsamer Reaktion (100°C, 50 h) nur **32** und **33** im Verhältnis 33:1. Mit Natriumthiophenolat entsteht einzig das Monosulfid **38** (86%), mit Natriummethanolat der Methylether **41** ( $\geq 95\%$ ).

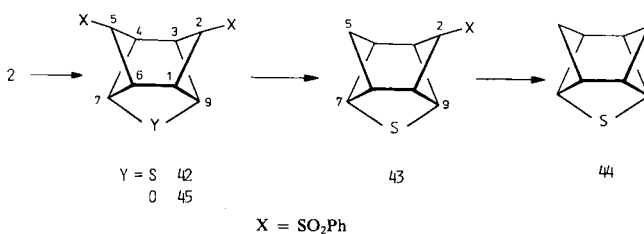
Die Zuordnung der Stereochemie an C-7 beruht auf den Kopplungsverhältnissen von 7-H.  $7_{ax}$ -H koppelt nicht mit 1(6)-H, dagegen mit seinem ebenfalls axialen Gegenüber ( $J_{7ax,8ax} = 6.6$  Hz in **32**, W-Kopplung), während  $7_{eq}$ -H sowohl mit 1(6)-H als auch mit 4-H, dagegen nicht mit der Methylengruppe gegenüber koppelt ( $J_{1,7eq} = 3.4$ ,  $J_{4,7eq} = 1.7$  Hz in **33**)<sup>49)</sup>. Dies stimmt mit den an Molekülmodellen abgeschätzten Diederwinkeln überein<sup>50)</sup>.

Mit Brom als typischem Elektrophil reagiert **2** zu zwei Dibromiden der Strukturen **39** und **40** (Stereochemie nicht endgültig geklärt, zusammen 94%).

In keinem Fall gelang es, an die noch verbliebene Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in **32–34**, **38–41** in analoger Weise eines der genannten Reagenzien zu addieren. So liefert **32** mit Natriumborhydrid unter forcierten Bedingungen (HMPT, 100°C, mehrere Tage) nicht das **K**-Derivat **35**, sondern unter Addition an eine laterale Bindung den unsymmetrischen Tricyclus **36** und dessen Reduktionsprodukt **37**<sup>51)</sup>. Es ist ungeklärt, ob die symmetrische Zweitaddition durch sterische Hinderung der Annäherung des Reagenzes oder durch die erhöhte Spannung im Ringsystem **K** vereitelt wird<sup>3e)</sup>.

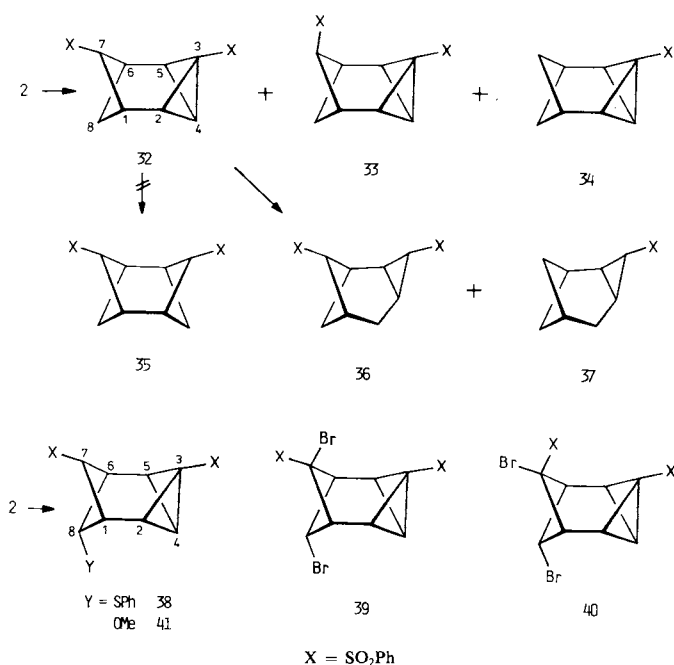
Bei katalytischer Hydrierung über Palladium reagieren **2** und **32** in für Bicyclobutane typischer Weise<sup>52)</sup> unter Spaltung der zentralen und der lateralen Bindungen zu mehreren laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum methylgruppenhaltigen Produkten.

Mit divalenten Nucleophilen läßt sich die symmetrische Addition an beide Bicyclobutan-Einheiten verwirklichen. Die intramolekulare Zweitaddition ist bei der Reaktion von **2** mit Natriumsulfid bzw. mit Natriumhydroxid zu dem 8-Thia- bzw. 8-Oxatetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan **42** (93%) bzw. **45** (45%) so schnell, daß sich keine Zwischenprodukte nachweisen lassen.



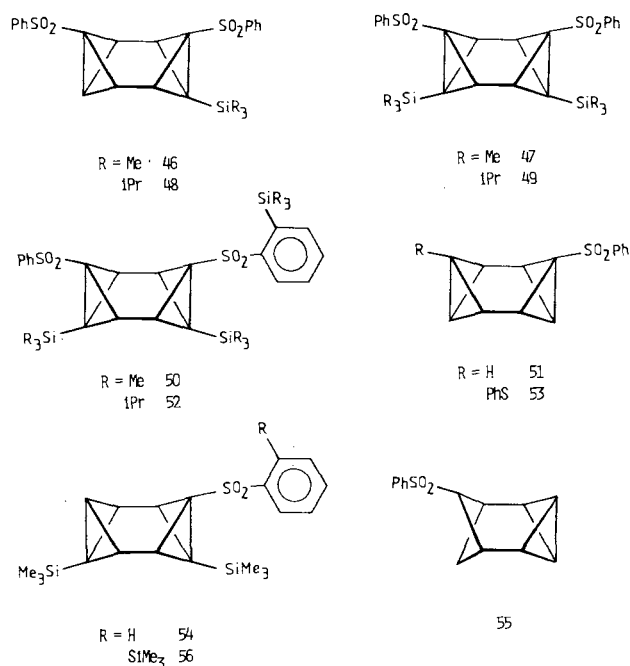
Die C-Sulfid-Bindungen in **42** werden durch Raney-Nickel nicht gespalten (**42** ist das Hauptprodukt der Reaktion von **38** mit Raney-Nickel); ebenso wenig eröffnet das speziell für die Spaltung von Sulfiden entwickelte Reagenz  $TiCl_4/LiAlH_4$ <sup>53)</sup> einen Zugang zum nicht überbrückten System **K**, es bewirkt stattdessen Desulfonylierung von **42** zum Monosulfon **43** und einer flüchtigen Substanz der wahrscheinlichen Struktur **44** (GC/MS).

Die Kompression der Substituenten X und 7(9)-H macht sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **42** und **45** durch eine



extrem tiefe Lage der Signale von 7(9)-H bemerkbar ( $\delta = 5.69$  und  $6.03$ ), entsprechend erscheint im Spektrum von **43** das 9-H-Signal bei  $\delta = 5.60$ , das für 7-H jedoch bei  $\delta = 4.35$ .

**2** läßt sich mit *n*-Butyllithium in THF an den Brückenkoppositionspositionen und an den *ortho*-Positionen der Substituenten metallieren. Abfangen der selbst bei 0°C mindestens 30 min haltbaren Lithiumderivate mit D<sub>2</sub>O ergibt z. B. das (Z)-4,8-Dideuterio-3,7-bis(phenylsulfonyl)octabisvalen, mit Trimethylsilyl- oder Triisopropylsilyl-trifluormethansulfonat<sup>32)</sup> die Mono-, Di- und Trisilylderivate **46**, **47** und **50** bzw. **48**, **49** und **52** in hohen Ausbeuten in Gemischen von je nach Menge der eingesetzten Base wechselnder Zusammensetzung.



Aus den silylierten Octabisvalenen **47** und **50** ließ sich mit 6proz. Natriumamalgam<sup>16c)</sup> je ein Sulfonylrest entfernen. Weitere Reduktion der trisubstituierten Octabisvalene **54** bzw. **54** und **56** mit überschüssigem Reagenz ergab ein Produkt vom Molekulargewicht 248 (GC/MS), vermutlich das (Z)-3,7-Bis(trimethylsilyl)octabisvalen.

Behandlung von **2** mit Natriumamalgam ergab ein komplexes Gemisch, aus dem chromatographisch das monosubstituierte 3-(Phenylsulfonyl)octabisvalen **51** (17.5%) neben den Öffnungsprodukten **34** (35%), **32** und **55** (je ca. 4%) isoliert werden konnte. **51** ist bei 20°C unbegrenzt haltbar, es läßt sich mit NaBH<sub>4</sub> in **55** überführen. Obwohl also Natriumamalgam die gewünschte Desulfonylierung im Prinzip bewerkstelligt, so ist es doch wegen der konkurrierenden Reduktion der zentralen Bindung zur Gewinnung des unsubstituierten Octabisvalens ungeeignet. Mit dem TiCl<sub>4</sub>/LiAlH<sub>4</sub>-Reagenz<sup>53)</sup> reagiert **2** überraschend zum unsymmetrisch disubstituierten Octabisvalen **53** als einzigem Produkt in nennenswerter Menge (35%). Weitere Versuche zur Gewinnung des unsubstituierten Octabisvalens sind im Gange.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach für konstruktive Kritik und großzügige Unterstützung, den Herren Prof. Dr. H. Fritz und Dr. D. Hunkler für NMR-, Herrn Dr. J. Wörth für MS-Messungen, Herrn Dr. H.-D. Beckhaus für Kraftfeld-Rechnungen und Frau M. Lutterbeck für experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Alle metallorganischen Reaktionen wurden in mit einem Septum verschlossenen und mit trockenem Stickstoff gefüllten Gefäßen mit Hilfe von Glasspritzen und Kanülen durchgeführt. THF wurde unmittelbar vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon destilliert. — Acetate wurden durch zwölfstündige Behandlung der entsprechenden Alkohole mit einem Überschuß Acetanhydrid in Pyridin erhalten. — Für Dünnschichtchromatographie wurden Fertigplatten (Kieselgel 60 F-254, Merck), für präparative Säulenchromatographie Kieselgel Macherey-Nagel 60 (0.06–0.2 mm) benutzt. — Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — IR: Perkin-Elmer 457. Nur Banden hoher Intensität sind angegeben. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250 und WM 400 ( $\delta_{TMS} = 0$ ; mit \* gekennzeichnete Zuordnungen sind vertauschbar). — MS: Finnigan MAT 44 S. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-7-(Phenylsulfonyl)-4-(phenylsulfonylmethyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2,3,5-triol (**7a**): 87 ml *n*-Butyllithium in Hexan (2.3 M, 200 mmol) werden bei 0°C während 20 min zu einer Lösung von 31.2 g Methylphenylsulfon (200 mmol) in 250 ml THF gegeben. Man gibt 5.04 g *cis*-Benzoltrioxid (**1**)<sup>54)</sup> (40 mmol) zu und läßt 12 h bei 20°C rühren, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfällt. Das Gemisch wird in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ether gegossen, das Produkt fällt dabei aus, wird durch Filtration isoliert und im Ölpumpenvak. getrocknet: 16.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 232°C, 95%. Das überschüssige Methylphenylsulfon wird aus der Etherschicht sowie aus der wäßrigen Phase durch mehrmalige Extraktion mit Ethylacetat zurückgewonnen (18.0 g). — IR (KBr): 3500–3200 cm<sup>-1</sup>, 1444, 1309, 1287, 1139, 1081, 836, 734, 684, 600. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 250 MHz):  $\delta = 8.14$ –7.33 (m, 10H), 6–5 (br, 3 OH), 4.63 (t, 2-H), 4.37 (d, 5-H), 4.10 (dd, A) und 3.95 (dd, B, CH<sub>2</sub>), 3.90 (dd, 3-H), 3.33 (t, 7-H), 3.25 (m, 4-H), 2.87 (ddd, 1-H), 2.72 (dd, 6-H);  $J_{1,2} \approx 2$ ,  $J_{2,3} \approx 2$ ,  $J_{4,5} = 10$ ,  $J_{5,6} = 0$ ,  $J_{6,7} = 5$ ,  $J_{1,6} = 9.8$ ,  $J_{1,7} = 5$ ,  $J_{4,A} = 5.2$ ,  $J_{4,B} = 4$ ,  $J_{A,B} = 15$  Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (438.5) Ber. C 54.78 H 5.06 S 14.62

Gef. C 54.61 H 4.76 S 14.32

Triacetat **7b**: Farblose Kristalle vom Schmp. 216°C (Ethylacetat/Petrolether). — IR (KBr): 1738 cm<sup>-1</sup>, 1304, 1230, 1218, 1149, 1072, 1039, 590. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta = 7.92$ –7.47 (m, 10H), 5.53 (t, 2-H), 5.04 (d, 5-H), 4.62 (dd, 3-H), 3.15 (AB, CH<sub>2</sub>), 2.80 (m, 4-H), 2.74 (t, 7-H), 2.23 (ddd, 1-H), 2.03 (ddd, 6-H), 2.12 (s, CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 2.6$ ,  $J_{2,3} = 2.6$ ,  $J_{3,4} = 12$ ,  $J_{4,5} = 10.5$ ,  $J_{5,6} = 0$ ,  $J_{6,7} = 4.9$ ,  $J_{1,6} = 9$ ,  $J_{1,7} = 4.9$ ,  $J_{A,B} = 14$  Hz.

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (564.6) Ber. C 55.31 H 5.00 S 11.36

Gef. C 55.25 H 5.08 S 11.21

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-6-(Phenylsulfonylmethyl)-3,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5-ol-acetat (**3b**) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-8-(Phenylsulfonyl)-4-oxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-diaceat (**4b**): Zu einer Reagenzlösung aus 312 mg Methylphenylsulfon (2 mmol) in 12 ml THF (0°C) und 0.85 ml *n*-Butyllithium-Lösung (2.36 M, 2 mmol) werden 252 mg **1** (2 mmol) gegeben. Nach 90 min. Rühren bei Raumtemperatur wird extrahiert (pH-7-Puffer/Ethylacetat), das eingegangene Rohprodukt wird acetyliert. Das NMR-

Spektrum des Rohgemisches nach Einengen (Ölpumpe, Zusatz von *trans*-Stilben als Standard) zeigt 50% Umsatz, nämlich 35% **4b** und 11% **7b**, die Konzentration von **3b** liegt unterhalb der Nachweiskonzentration. Durch Chromatographie (40% Ethylacetat in Cyclohexan) wird zuerst Methylphenylsulfon, dann ein Gemisch aus **4b** und **7b**, danach ein Gemisch aus **3b** und **7b** erhalten (**1** verbleibt auf der Säule).

**3b**: Durch erneute Chromatographie (50% Ethylacetat in Cyclohexan) wird aus der zweiten Produktfraktion reines **3b** als farbloses Öl erhalten, 13.5 mg (2% bezogen auf eingesetztes **1**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.96–7.53 (m, 5H), 5.10 (dd, 5-H), 3.48 (ddd, 2-H\*), 3.25 (m, 1-H, 4-H\*, CH<sub>2</sub>), 3.10 (dd, 7-H), 2.38 (dddd, 6-H), 2.04 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 2.6, J<sub>2,4</sub> = 3.8, J<sub>4,5</sub> = 0.8, J<sub>5,6</sub> = 11, J<sub>6,7</sub> = 2.6, J<sub>1,7</sub> = 3.8, J<sub>6,A</sub> = 8.7, J<sub>6,B</sub> = 4.5 Hz.

**4b**: Die obige erste Produktfraktion wird durch HPLC (Kieselgel, 33% Ethylacetat in Cyclohexan) getrennt. Vor **7b** wird **4b** eluiert, das aus Ethylacetat/Cyclohexan umkristallisiert wird: farblose Kristalle vom Schmp. 140°C. — IR (KBr): 1731 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1443, 1362, 1308, 1238, 1142, 1030, 911, 751, 589. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.85–7.47 (m, 5H), 4.98 [br s, 2(6)-H], 3.27 [br s, 3(5)-H], 2.13 (t, 8-H), 2.08 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.86 [d, 1(7)-H]; J<sub>1,8</sub> = 5.2 Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>S (366.4) Ber. C 55.73 H 4.95 S 8.75  
Gef. C 55.50 H 4.84 S 8.72

(1α,2α,3α,4β,5α,6α,7α)-(±)-2,3-O-Isopropyliden-7-(phenylsulfon-yl)-4-(phenylsulfonylmethyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2,3,5-triol (**8a**): 16.7 g **7a** (38.1 mmol) werden in 650 ml Aceton mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure 1 h gekocht. Falls keine klare Lösung entstanden ist, muß weitere Toluolsulfonsäure zugegeben werden, das Ausgangsmaterial liegt dann teilweise als Lithiumsalz vor. Die Lösung wird konzentriert und in verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg./CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegossen. Das Produkt wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, Kristallisation aus Aceton/Petrolether ergibt 17.2 g farblose Kristalle (94%) mit Schmp. 189°C. — IR (KBr): 3600–3300 cm<sup>-1</sup>, 1448, 1303, 1290, 1142, 1060, 728, 629, 590. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.91–7.47 (m, 10H), 4.27 (d, 2-H), 4.02 (d, OH), 3.73 (dd, 3-H), 3.67 (br dd, 5-H), 3.46 (dd, A) und 3.16 (dd, B, CH<sub>2</sub>), 2.34 (m, 6-H\*), 2.21–1.97 (m, 1-H\*, 4-H, 7-H), 1.21 (s, CH<sub>3</sub>), 1.16 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 0, J<sub>2,3</sub> = 5, J<sub>3,4</sub> = 10.5, J<sub>4,5</sub> = 10.5, J<sub>5,OH</sub> = 4.5, J<sub>4,A</sub> = 3.5, J<sub>4,B</sub> = 6.5, J<sub>A,B</sub> = 15 Hz.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (478.6) Ber. C 57.72 H 5.48 S 13.40  
Gef. C 57.63 H 5.42 S 13.23

Acetat **8b**: Farblose Rhomben mit Schmp. 253°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — IR (KBr): 1731 cm<sup>-1</sup>, 1444, 1301, 1234, 1216, 1150, 1143, 726, 590. — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz): δ = 7.95–7.52 (m, 10H), 4.66 (dd, 5-H), 4.40 (d, 2-H), 3.89 (dd, 3-H), 3.40 (dd, A) und 3.22 (dd, B, CH<sub>2</sub>), 2.39 (dd, 1-H), 2.35 (6-H), 2.29 (t, 7-H), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 4-H), 1.42 (s, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 0, J<sub>2,3</sub> = 5.3, J<sub>3,4</sub> = 10.5, J<sub>4,5</sub> = 12, J<sub>5,6</sub> = 2.3, J<sub>6,7</sub> = 5.3, J<sub>1,6</sub> = 9.5, J<sub>1,7</sub> = 5.5, J<sub>4,A</sub> = 3.5, J<sub>4,B</sub> = 5.6, J<sub>A,B</sub> = 15 Hz.

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (520.6) Ber. C 57.68 H 5.42 S 12.32  
Gef. C 56.28 H 5.19 S 12.21

(1α,2α,3α,4β,5α,6α,7α)-(±)-2,3-O-Isopropyliden-7-(phenylsulfon-yl)-4-(phenylsulfonylmethyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2,3,5-triol-5-benzolsulfonat (**8c**): Das Benzolsulfonat **8c** wird aus **7a** über **8a** (ohne Isolierung) durch 15stündige Behandlung mit 3 Äquiv. Benzolsulfonsäurechlorid, 3 Äquiv. Triethylamin und einer katalytischen Menge 4-(Dimethylamino)pyridin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Extraktion (Wasser/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Chromatographie (zuerst Ethylacetat/Petrolether, 1/1, dann Ethylacetat/Petrolether/Methanol, 5/5/1) ergeben farblose Kristalle vom Schmp. 133°C in 87% Gesamtausbeute. — IR (KBr): 1447 cm<sup>-1</sup>, 1382, 1369, 1306, 1149, 1083, 687,

594. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.00–7.49 (m, 15H), 5.20 (d, 5-H), 4.37 (d, 2-H), 4.27 (dd, 3-H), 3.36 (AB, CH<sub>2</sub>), 2.46–2.22 (m, 1-H, 4-H, 6-H, 7-H), 1.43 (s, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 0, J<sub>2,3</sub> = 5.2, J<sub>3,4</sub> = 10.5, J<sub>4,5</sub> = 10.5, J<sub>5,6</sub> = 0 Hz.

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub> (618.7) Ber. C 56.29 H 4.89 S 15.55  
Gef. C 55.81 H 5.00 S 15.37

(1α,2α,3α,4β,5α,6α,7α)-(±)-2,3-O-Isopropyliden-7-(phenylsulfonyl)-4-(phenylsulfonylmethyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2,3,5-triol-5-methansulfonat (**8d**): Man löst 15.0 g **8a** (31.4 mmol) in 260 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und gibt 12 ml Triethylamin (86 mmol) und 6.7 ml Methansulfonsäurechlorid zu (86 mmol). Nach halbstündigem Rühren bei 20°C wird mit pH-7-Puffer aufgearbeitet. Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether ergibt 15.4 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 160°C. — IR (KBr): 1446 cm<sup>-1</sup>, 1306, 1173, 1145, 1083, 1068, 936, 594. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.00–7.52 (m, 10H), 4.77 (dd, 5-H), 4.49 (d, 2-H), 4.01 (dd, 3-H), 3.38 (AB, CH<sub>2</sub>), 3.20 (s, CH<sub>3</sub>), 2.60 (dd, 1-H), 2.44 (m, 4-H, 6-H), 2.29 (t, 7-H), 1.47 (s, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 0, J<sub>2,3</sub> = 4.7, J<sub>3,4</sub> = 10.5, J<sub>4,5</sub> = 10.5, J<sub>5,6</sub> = 1.7, J<sub>6,7</sub> = 5.3, J<sub>1,6</sub> = 9.5, J<sub>1,7</sub> = 5.3 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub> (556.7) Ber. C 51.78 H 5.07 S 17.28  
Gef. C 51.97 H 5.26 S 17.14

(1α,2α,3α,4α,5α,6α,7α,8α)-5,6-O-Isopropyliden-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol (**9**): 56.7 ml *n*-Butyllithium-Lösung (2.0 M in Hexan, 113.5 mmol) werden bei –20°C zu einer Lösung von 14.7 ml Diisopropylamin (113.5 mmol) in 120 ml THF gegeben. Diese LDA-Lösung wird nach 10 min bei –20°C mit einer Lösung von 15.2 g **8d** (27.3 mmol) in 225 ml THF vereinigt. Nach 5 min zeigt DC (Petrolether/Ethylacetat/Methanol, 5/5/1) vollständigen Umsatz zu **9**, R<sub>f</sub> = 0.55. Extraktion (pH-7-Puffer/Ethylacetat) ergibt ein farbloses kristallines Rohprodukt, das aus Aceton/Petrolether umkristallisiert werden kann: 10.65 g (85%) vom Schmp. 231°C. — IR (KBr): 1445 cm<sup>-1</sup>, 1327, 1308, 1150, 1140, 1069, 1060, 801, 746, 684, 592. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz): δ = 7.82–7.53 (m, 10H), 4.17 [s, 5(6)-H], 2.57 [t, 3(8)-H], 2.42 [m, 1(2)-H\*], 1.87 [m, 4(7)-H\*], 1.46 (s, CH<sub>3</sub>), 1.30 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>2,3</sub> = 6, J<sub>3,4</sub> = 6, J<sub>2,4</sub> = 10 Hz.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (460.6) Ber. C 59.98 H 5.25 S 13.92  
Gef. C 59.69 H 5.21 S 13.92

(1α,2α,3α,4α,5α,6α,7α,8α)-5,6-O-Benzyliden-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol (**10**) (Diastereomereengemisch): 13.2 g **9** (28.6 mmol) wird 15 min mit 20.2 ml Benzaldehyd und 9 ml konz. Salzsäure unter einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom zur Vertreibung des Acetons auf 70°C erhitzt. Falls eine entnommene Probe noch NMR-Signale von **9** aufweist, wird die Prozedur wiederholt. Der überschüssige Benzaldehyd wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand wird nach wäßriger Aufarbeitung (NaHCO<sub>3</sub>-Lsg./Ethylacetat) aus Aceton/Petrolether kristallisiert: 13.65 g (94%) farbloses kristallines Material vom Schmp. 225–230°C. Laut NMR handelt es sich um ein 1:1-Gemisch der beiden Diastereomeren. — IR (KBr): 1446 cm<sup>-1</sup>, 1318, 1309, 1144, 1082, 684, 596. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz): δ = 7.82–7.32 (m, 15H), 6.18 (s) und 5.82 (s, CHPh), 4.31 (s) und 4.24 [s, 5(6)-H], 2.58 [m, 3(8)-H], 2.44 [m, 1(2)-H\*], 2.03 [m, 4(7)-H\*]; J<sub>2,3</sub> = 5, J<sub>3,4</sub> = 5, J<sub>4,5</sub> = 0 Hz.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (508.6) Ber. C 63.76 H 4.76 S 12.61  
Gef. C 63.22 H 4.74 S 12.57

(1α,2α,3α,4α,5α,6β,7α,8α)-(±)-6-Brom-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5-ol-benzoat (**11**): 1.0 g **10** (2.0 mmol), 400 mg *N*-Bromsuccinimid (2.2 mmol) und 420 mg BaCO<sub>3</sub> werden in 20 ml CCl<sub>4</sub> 80 min auf 110–120°C erhitzt, wobei vorübergehend eine Orangefärbung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird nach Einengen über eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Ethylacetat/Petrol-



ether, 1/1), das so erhaltene Material wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol umkristallisiert: 1.02 g (88%) farblose Kristalle, Schmp.  $174^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1724\text{ cm}^{-1}$ , 1448, 1310, 1272, 1150, 1142, 1081, 605. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.95\text{--}7.39$  (m, 15H), 4.58 (dd, A) und 4.46 (dd, B, 5-H und 6-H), 2.78 (ddd), 2.58 (m), 2.40 (ddd) und 1.77 (ddd, 1-H, 2-H, 4-H, 7-H), 2.64 (t) und 2.53 (t, 3-H und 8-H);  $J_{2,3} = 5.2$ ,  $J_{3,4} = 5.2$ ,  $J_{4,5} = 4^*$ ,  $J_{5,6} = 10$ ,  $J_{6,7} = 4.5^*$ ,  $J_{7,8} = 5.2$ ,  $J_{1,8} = 5.2\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrO}_6\text{S}_2$  (587.5) Ber. C 55.20 H 3.95 S 10.92  
Gef. C 54.89 H 3.81 S 11.20

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-6,9-Bis(phenylsulfonyl)-3-oxatetracyclo[6.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]nonan (12): Eine klare Lösung von 8.72 g 11 (14.9 mmol) in 22 ml Methanol und 44 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit einer Lösung von 0.87 g NaOH (21.8 mmol) in 18 ml Methanol versetzt und 80 min bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Man engt ein und läßt über eine kurze Kieselgelsäule laufen (Ethylacetat/Petrolether, 1/1). 5.66 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp.  $245^\circ\text{C}$  werden eluiert. — IR (KBr):  $1446\text{ cm}^{-1}$ , 1319, 1309, 1149, 1084, 804, 599, 582. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ /[ $\text{D}_6$ ]DMSO, 250 MHz):  $\delta = 7.85\text{--}7.50$  (m, 10H), 3.35 [s, 2(4)-H], 3.31 [t, 6(9)-H], 2.16 [m, 1(5)-H\*], 2.00 [m, 7(8)-H\*];  $J_{1,2} = 0$ ,  $J_{5,6} = 4$ ,  $J_{6,7} = 4\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$  (402.5) Ber. C 59.68 H 4.51 S 15.93  
Gef. C 59.60 H 4.33 S 15.69

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{3,5}$ ]octan-6-ol (13a): Zu einer Suspension von 400 mg 12 (1.0 mmol) in 5 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 2.0 ml *n*-Butyllithium-Lösung gegeben (2.05 M in Hexan, 4.1 mmol). Nach 30 min gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  pH-7-Puffer zu, nach Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  extrahiert man mit Ethylacetat. Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether gibt 338 mg (84%) farblose Kristalle mit Schmp.  $191^\circ\text{C}$  nach Umkristallisation aus Aceton/Petrolether. — IR (KBr):  $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , 1446, 1318, 1301, 1141, 1080, 1061, 812, 596. —  $^1\text{H-NMR}$  ([ $\text{D}_6$ ]Aceton, 250 MHz):  $\delta = 7.85\text{--}7.55$  (m, 10H), 4.57 (d, OH), 3.82 (dddd, 6-H), 3.57 (q, 2-H), 3.25 (qd, 5-H), 2.98 (tt, 4-H), 2.0 (1-H), 1.60 (dddd, 7-H), 1.44 (ddd, 8-H);  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{2,5} = 3.8$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $J_{6,7} < 0.5$ ,  $J_{1,7} = 9.8$ ,  $J_{1,8} = 3.6$ ,  $J_{4,6} < 1$ ,  $J_{4,8} \approx 0.5$ ,  $J_{5,7} = 1.5$ ,  $J_{7,8} = 5$ ,  $J_{6,OH} = 6\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$  (402.5) Ber. C 59.68 H 4.51 S 15.93  
Gef. C 59.76 H 4.54 S 15.63

Acetat 13b: Farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.78\text{--}7.50$  (m, 10H), 4.78 („d“, 6-H), 3.66 (q, 2-H), 3.35 (qd, 5-H), 2.89 (t, 4-H), 2.08 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (ddd, 1-H), 1.67 (dddd, 7-H), 1.51 (ddd, 8-H);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{2,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $J_{6,7} < 0.5$ ,  $J_{1,7} = 10$ ,  $J_{1,8} = 3.5$ ,  $J_{5,7} = 1.5$ ,  $J_{7,8} = 5\text{ Hz}$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.9$  (CO), 140.4, 139.5 (s,s'), 133.7, 133.6 (p,p'), 129.5, 129.2 (m,m'), 127.2, 127.0 (o,o'), 59.3 (C-6,  $J = 154$ ), 45.7 und 45.5 (C-2, C-5,  $J = 170$ ), 43.6 (C-8,  $J = 176$ ), 28.9 (C-3), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ,  $J = 129$ ), 18.8 (C-4,  $J = 210$ ), 16.9 und 13.3 (C-1, C-7,  $J = 170$  und 172).

(Z)-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-8-*n*-Butyl-3,7-bis(phenylsulfonyl)-tricyclo[4.1.1.0 $^{2,4}$ ]octan-5-ol-acetat (14b): Wenn obige Cyclisierung unter Verwendung von 5 Äquiv. *n*-BuLi durchgeführt wird und die Reaktionszeit auf 1 h verlängert wird, läßt sich durch Chromatographie der Mutterlauge der Kristallisation von 13a (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ein schneller laufendes Nebenprodukt isolieren. Dieses wird acetyliert: 45 mg (9%) farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.90\text{--}7.45$  (m, 10H), 4.74 (d, 5-H), 3.18 (m, 1-H\*, 6-H\*), 2.75 (m, 8-H\*), 2.60 (t, 3-H), 2.49 („s“, 7-H), 2.37 (m, 2-H\*\*), 2.03 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.89 (dd, 4-H\*\*), 1.60 (m, 2H), 1.28 (m, 4H), 0.90 (t, 3H, *n*-Bu);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{2,3} = 4.2$ ,  $J_{3,4} = 4.2$ ,  $J_{2,4} = 9.1$ ,  $J_{4,5} \approx 0$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $J_{6,7} \approx 0$ ,  $J_{1,7} \approx 0\text{ Hz}$ .

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{3,5}$ ]octan-6-ol-benzolsulfonat (13c): 494 mg 13a (1.23 mmol) werden in 3.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 6 Tropfen Pyridin, 0.26 ml Triethylamin (1.85 mmol) und 0.24 ml Benzolsulfonylchlorid (1.85 mmol) 36 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat) und Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ergeben ein DC-einheitliches Gemisch von 13c und 16 (siehe unten), 4:1 laut NMR, 626 mg ( $\approx 95\%$ ). Nach längerer Zeit kristallisierte eine solche Probe teilweise. Mit Hilfe dieser Impfkristalle wurde durch Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether reines 13c erhalten: farblose Kristalle vom Schmp.  $166^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1448\text{ cm}^{-1}$ , 1362, 1321, 1186, 1149, 1084, 926, 804, 600, 583. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.90\text{--}7.45$  (m, 15H), 4.57 (d, 6-H), 3.58 (q, 2-H), 3.31 (qd, 5-H), 2.81 (t, 4-H), 2.03 (dt, 1-H), 1.67 (ddd, 7-H), 1.51 (dd, 8-H);  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{2,5} = 3.8$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $J_{6,7} = 0$ ,  $J_{1,7} = 8.8$ ,  $J_{1,8} = 4.2$ ,  $J_{7,8} = 5.2$ ,  $J_{5,7} \approx 1.5\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_3$  (542.6) Ber. C 57.55 H 4.09 S 17.73  
Gef. C 57.68 H 4.04 S 17.45

(1 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-6-Chlor-3,8-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{3,5}$ ]octan (16): 45 mg eines 4:1-Gemisches aus 13c und 16 werden in 0.1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /0.1 ml Pyridin mit 60 mg *n*-Bu $_4\text{NCl}$  20 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat) wird über wenig Kieselgel gereinigt: 34 mg farbloses Öl, laut NMR 16 von etwa 90% Reinheit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.90\text{--}7.45$  (m, 10H), 4.30 (dd, 6-H), 3.64 (q, 2-H), 3.38 (m, 5-H), 3.10 (t, 4-H), 2.33 (dt, 1-H), 1.94 (ddd, 7-H), 1.74 (dd, 8-H);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 3.4$ ,  $J_{5,6} = 2.3$ ,  $J_{6,7} = 7.5$ ,  $J_{7,8} = 4.2$ ,  $J_{1,7} = 9.8$ ,  $J_{1,8} = 4.0$ ,  $J_{2,5} = 3.5\text{ Hz}$ .

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{3,5}$ ]octan-6-ol-methansulfonat (13d): 200 mg 13a (0.5 mmol) werden in 1.25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.14 ml  $\text{NEt}_3$  (1 mmol) und 0.045 ml Methansulfonsäurechlorid (0.58 mmol) 5 min bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat) und Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ergeben 224 mg (94%) farbloses Öl, laut NMR reines 13d. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.77\text{--}7.48$  (m, 10H), 4.72 (d, 6-H), 3.63 (q, 2-H), 3.44 (qd, 5-H), 3.03 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.94 (t, 4-H), 2.09 (dt, 1-H), 1.85 (ddd, 7-H), 1.52 (dd, 8-H);  $J_{1,2} = 3.6$ ,  $J_{2,4} = 3.5$ ,  $J_{2,5} = 3.5$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 3.5$ ,  $J_{6,7} = 0$ ,  $J_{7,8} = 5$ ,  $J_{1,7} = 9.8$ ,  $J_{1,8} = 3.6$ ,  $J_{5,7} = 1.5\text{ Hz}$ .

(3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-1,4-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{3,5}$ ]octan-7-ol-acetat (15b) und (E)-(2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.1.1.0 $^{2,4}$ ]octan-5,7-di-ol-diacetat (17b): 103 mg 13d (0.22 mmol) werden in 1 ml Aceton mit 500 mg  $\text{Et}_4\text{NOAc}$  drei Tage bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (pH-7-Puffer/Ethylacetat) und Chromatographie (50% Ethylacetat in Petrolether) ergeben zuerst 34 mg farbloses Öl, laut NMR 15b (36%), dann 56 mg farblose Kristalle, laut NMR 17b (52%), Schmp.  $249^\circ\text{C}$  (Aceton/Petrolether).

15b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.80\text{--}7.49$  (m, 10H), 4.76 (dd, 7-H), 3.31 (dt, 6-H), 2.85 (m, 2-H, 8-H), 2.38 (ddd), 1.97 und 1.88 (m, 3-H, 4-H und 5-H), 2.00 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{6,7} = 7.7$ ,  $J_{7,8} = 3.4\text{ Hz}$ .

17b: IR (KBr):  $1746\text{ cm}^{-1}$ , 1724, 1235, 1226, 1150, 1084, 758, 721, 689. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.88\text{--}7.50$  (m, 10H), 5.67 (t, 7-H), 5.27 (dd, 5-H), 3.57 (q, 1-H\*), 3.03 (q, 6-H\*), 2.89 („s“, 8-H), 2.73 (t, 3-H), 2.45 (m, 2-H\*\*), 2.27 (m, 4-H\*\*), 2.08 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2} = 5.3$ ,  $J_{2,3} = 4.4$ ,  $J_{3,4} = 4.4$ ,  $J_{4,5} = 7$ ,  $J_{5,6} = 4$ ,  $J_{6,7} = 5.5$ ,  $J_{1,6} = 5.3$ ,  $J_{1,7} = 5.5$ ,  $J_{1,8} = 0$ ,  $J_{6,8} = 0\text{ Hz}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2$  (504.6) Ber. C 57.13 H 4.79 S 12.71  
Gef. C 56.91 H 4.67 S 12.52

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol-benzolsulfonat (**21c**): 0.2 ml *n*-BuLi-Lösung (2.0 M, 0.4 mmol) werden bei 0°C zu einer Lösung von 0.067 ml 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (0.4 mmol) in 2 ml THF gegeben. Nach 15 min wird auf -78°C gekühlt, 0.1 ml Trimethylsilylchlorid (0.8 mmol) und dann eine Lösung von 108 mg **13c** (0.2 mmol) in 1 ml THF werden zugegeben. Nach 2 h bei -78°C wird langsam bis auf -10°C erwärmt und pH-7-Puffer zugegeben. Wäßrige Aufarbeitung (verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ethylacetat) ergibt ein Rohgemisch, das neben mehreren kleineren Komponenten hauptsächlich Edukt und ein diesem sehr ähnliches Produkt enthält. Chromatographie (Kieselgel, 30% Ethylacetat in Petrolether) ergibt zuerst **21c** als farbloses Öl, dann nicht umgesetztes **13c**. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.90–7.47 (m, 15H), 4.63 (d, 6-H), 3.23 (t, 2-H\*), 3.04 (td, 5-H\*), 1.92 (dt, 1-H), 1.62 (ddd, 7-H), 1.13 (dd, 8-H), 0.20 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.5,  $J_{2,5}$  = 3.5,  $J_{5,6}$  = 3.2,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5.2,  $J_{1,7}$  = 10,  $J_{1,8}$  = 3.5,  $J_{5,7}$  = 1.7 Hz.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3-(Phenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)-8-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol (**23a**), (1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol (**24a**) sowie **21a** und **21e**: 98 mg **13a** (0.24 mmol) werden in 2.5 ml THF bei -78°C mit 0.24 ml *n*-BuLi-Lösung (2.05 M, 0.48 mmol) versetzt. Das Edukt löst sich größtenteils, nach 10 min bei -78°C werden 0.06 ml Trimethylsilylchlorid (0.48 mmol) zugegeben. Extraktion (pH-7-Puffer/Ethylacetat) nach langsamem Erwärmen bis auf +10°C ergibt ein Gemisch, das bei der DC (40% Ethylacetat in Petrolether) den Fleck des Edukts bei  $R_f$  = 0.1 sowie 4 Produktflecken bei  $R_f$  = 0.70, 0.55, 0.45 und 0.20 zeigt. Chromatographie (30% Ethylacetat in Petrolether, dann 40%, 50%, dann Ethylacetat/Petrolether/Methanol, 5/5/1) ergibt

- 1) 6 mg farbloses Öl, laut NMR **24a**, 4%;
- 2) 24 mg farblose Kristalle, laut NMR **21e**, 19%;
- 3) 11 mg farbloses Öl, laut NMR **23a**, 9%;
- 4) 25 mg farblose Kristalle, laut NMR **21a**, 23%;
- 5) 4 mg **13a**, 4%.

**21e** wandelt sich beim Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O innerhalb einer Woche ( $\approx$  60% Umsatz) sauber in DO-**21a** um. Bei Acetylierung ergibt **21a** das ölige **21b**, **23a** das kristalline **23b**.

**21a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.76–7.43 (m, 10H), 3.81 (d, 6-H), 3.22 (t, 2-H), 3.00 (td, 5-H), 1.91 (dt, 1-H), 1.80 (br, OH), 1.64 (ddd, 7-H), 1.12 (dd, 8-H), 0.25 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.8,  $J_{2,5}$  = 3.7,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 4.8,  $J_{1,7}$  = 10,  $J_{1,8}$  = 3.8,  $J_{5,7}$   $\leq$  1 Hz.

**21b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.80–7.45 (m, 10H), 4.77 (d, 6-H), 3.28 (t, 2-H), 3.00 (td, 5-H), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>), 1.95 (dt, 1-H), 1.60 (ddd, 7-H), 1.11 (dd, 8-H), 0.24 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.6,  $J_{5,7}$  = 2 Hz.

**21e**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.75–7.43 (m, 10H), 3.74 (d, 6-H), 3.20 (t, 2-H), 2.79 (td, 5-H), 1.90 (dt, 1-H), 1.55 (ddd, 7-H), 1.13 (dd, 8-H), 0.25 (s, TMS), 0.08 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.6,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 4.5,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.6,  $J_{5,7}$  = 1.4 Hz.

**23a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.80–7.31 (m, 9H), 3.88 (d, 6-H), 3.30 (t, 2-H), 3.05 (td, 5-H), 1.96 (dt, 1-H), 1.70 (br, OH), 1.64 (ddd, 7-H), 1.37 (dd, 8-H), 0.26 (s, 2 TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.6,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.6,  $J_{5,7}$  = 1 Hz.

**23b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.81–7.32 (m, 9H), 4.87 (d, 6-H), 3.33 (t, 2-H), 3.07 (td, 5-H), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>), 1.99 (dt, 1-H), 1.62 (ddd, 7-H), 1.39 (dd, 8-H), 0.26 (s, 2 TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5.2,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.6,  $J_{5,7}$  = 1.8 Hz.

**24a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.88–7.33 (m, 8H), 3.80 (d, 6-H), 3.25 (t, 2-H), 2.84 (td, 5-H), 1.94 (dt, 1-H), 1.60 (br, OH), 1.55 (ddd, 7-H), 1.39 (dd, 8-H), 0.27 (s, TMS), 0.24 (s, TMS), 0.09 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.5,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.5,  $J_{5,7}$  = 1.8 Hz.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3-(Phenylsulfonyl)-8-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol (**22a**), (1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-3,8 $\alpha$ -Bis(phenylsulfonyl)-8 $\beta$ -(trimethylsilyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol (**20a**) sowie **21a** und **23a**: 162 mg **13a** (0.4 mmol) werden in 5 ml THF bei -78°C gelöst und mit 0.44 ml *n*-BuLi-Lösung versetzt (2.05 M in Hexan, 0.9 mmol). Nach 10 min wird bei -78°C 0.14 ml Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (0.8 mmol) zugegeben, wobei sich die gelbe Lösung sofort entfärbt. Nach 3 min wird bei -78°C pH-7-Puffer zugegeben. Wäßrige Aufarbeitung [verd. Essigsäure (zur Hydrolyse von Silylethern)/Ethylacetat, dann verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg.] ergibt das Rohgemisch, aus dem durch Chromatographie (50% Ethylacetat in Petrolether, dann Ethylacetat/Petrolether/Methanol, 5/5/1) zuerst **21a** und **23a**, dann **22a** (farbloses Öl), **20a** (farbloses Öl) und schließlich **13a** in je etwa 20% Ausbeute isoliert werden. **22a** und **20a** wurden acetyliert, von **22** wurde zum Vergleich auch das Benzolsulfonat **22c** hergestellt.

**20a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.84–7.46 (m, 10H), 4.21 (d, 6-H), 3.72 (q, 2-H), 3.23 (m, 5-H), 2.2 (br, OH), 2.19 (dd, 1-H), 2.11 (t, 4-H), 1.74 (d, 7-H), 0.10 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 4.2,  $J_{2,4}$  = 3.7,  $J_{4,5}$  = 3.5,  $J_{5,6}$  = 2.1,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{1,7}$  = 10.5,  $J_{2,5}$  = 4 Hz. Die Protonen der Silylgruppe zeigen mit 2-H und 6-H je einen starken, mit 5-H einen schwachen NOE.

**20b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.94–7.45 (m, 10H), 5.18 (d, 6-H), 3.81 (m, 2-H\*), 3.29 (m, 5-H\*), 2.34 (dd, 1-H), 2.28 (t, 4-H), 2.11 (s, CH<sub>3</sub>), 1.71 (d, 7-H), 0.05 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 4.2,  $J_{2,4}$  = 3.5,  $J_{4,5}$  = 3.5,  $J_{5,6}$  = 2,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{1,7}$  = 9.8 Hz.

**22a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.84–7.35 (m, 9H), 3.87 (d, 6-H), 3.62 (q, 2-H), 3.37 (q, 5-H), 2.69 (t, 4-H), 2.5 (br, OH), 2.03 (dt, 1-H), 1.71 (m, 7-H, 8-H), 0.25 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.8,  $J_{2,4}$  = 3.5,  $J_{2,5}$  = 3.7,  $J_{4,5}$  = 3.5,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 4.5,  $J_{1,7}$  = 9.8,  $J_{1,8}$  = 3.9 Hz.

**22b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.85–7.39 (m, 9H), 4.82 (d, 6-H), 3.69 (m, 2-H\*), 3.42 (m, 5-H\*), 2.75 (t, 4-H), 2.10 (dt, 1-H\*\*), 2.08 (s, CH<sub>3</sub>), 1.71 (m, 7-H\*\*, 8-H), 0.28 (s, TMS);  $J_{2,4}$  = 3.2,  $J_{4,5}$  = 3.2,  $J_{5,6}$  = 3.5,  $J_{6,7}$  = 0 Hz.

**22c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.89–7.35 (m, 14H), 4.59 (d, 6-H), 3.57 (q, 2-H), 3.35 (qd, 5-H), 2.73 (t, 4-H), 2.05 (dt, 1-H), 1.73 (dd, 8-H), 1.65 (ddd, 7-H), 0.24 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,4}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{4,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3.6,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{7,8}$  = 5.2,  $J_{1,7}$  = 9.5,  $J_{1,8}$  = 3.6,  $J_{5,7}$  = 1 Hz.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-3,8 $\alpha$ -Bis(phenylsulfonyl)-8 $\beta$ -(trimethylsilyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol-benzolsulfonat (**20c**): 147 mg **20a** (0.31 mmol) in 1.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 20°C mit 4 Tropfen Pyridin, 0.06 ml Triethylamin (0.44 mmol), 0.06 ml Benzolsulfonsäurechlorid (0.44 mmol) und einer katalytischen Menge 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Nach 12 h wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ether aufgearbeitet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Ethylacetat/Petrolether, 1/1): 177 mg (93%) farbloses Öl, laut NMR **20c** von > 95% Reinheit. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 7.95–7.40 (m, 15H), 4.96 (d, 6-H), 3.67 (q, 2-H), 3.13 (m, 5-H), 2.22 (dd, 1-H), 2.19 (t, 4-H), 1.86 (d, 7-H), 0.06 (s, TMS);  $J_{1,2}$  = 3.6,  $J_{2,4}$  = 3.6,  $J_{2,5}$  = 3.6,  $J_{5,6}$  = 3,  $J_{6,7}$  = 0,  $J_{1,7}$  = 10,  $J_{5,6}$   $\leq$  1 Hz.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-(±)-3,8 $\alpha$ -Bis(phenylsulfonyl)-8 $\beta$ -(trimethylsilyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-6-ol-methansulfonat (**20d**): 150 mg **20a** (0.32 mmol) in 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 20°C mit 0.07 ml Tri-

ethylamin (0.53 mmol) und 0.04 ml Methansulfonsäurechlorid (0.5 mmol) versetzt. Nach 10 min wird mit Wasser/Ether aufgearbeitet. Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether ergibt 139 mg (80%) farblose Kristalle, nach Umkristallisation Schmp. 182°C (Zers.). — IR (KBr): 1447 cm<sup>-1</sup>, 1287, 1169, 1140, 1076, 931, 842, 798. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.91–7.43 (m, 10H), 5.18 (d, 6-H), 3.78 (q, 2-H), 3.38 (m, 5-H), 3.10 (s, CH<sub>3</sub>), 2.38 (dd, 1-H), 2.31 (t, 4-H), 2.00 (d, 7-H), 0.08 (s, TMS); J<sub>1,2</sub> = 4, J<sub>2,4</sub> = 3.5, J<sub>2,5</sub> = 3.5, J<sub>4,5</sub> = 3.2, J<sub>5,6</sub> = 2.8, J<sub>6,7</sub> = 0, J<sub>1,7</sub> = 10.5 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>Si (552.8) Ber. C 52.15 H 5.11 S 17.40  
Gef. C 52.31 H 5.28 S 17.53

(3α,4α,5α,7α)-(±)-7-Fluor-1,4-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**18**) und (1α,6β,7α,8α)-(±)-6-Fluor-3,8-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**19**): Ein mit einem Septum verschlossenes 10-ml-Kölbchen mit einem Rührmagneten wird mit trockenem N<sub>2</sub> gefüllt, gewogen und dann im Handschuhkasten mit 33.7 mg *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 3 H<sub>2</sub>O (0.11 mmol) beschickt. Das Kölbchen wird bei 40–50°C im Ölpumpenvak. (≤ 0.1 Torr) mittels einer kurzen durch das Septum gestochenen Kanüle unter Rühren 8 h evakuiert, wobei das Salz langsam schmilzt und eine glasartige klebrige Masse entsteht. Nach Belüften mit trockenem N<sub>2</sub> wird nochmals gewogen: 28.7 mg Inhalt, d. h. das Salz hat jetzt die Zusammensetzung *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 0.4 H<sub>2</sub>O. Da sich das Salz bei Zugabe von 0.5 ml THF nicht löst, wird das Substrat, 50.5 mg **20d** (0.09 mmol), in 0.5 ml THF gelöst und via Kanüle (N<sub>2</sub>-Druck) zugegeben. Nach 12 h bei 20°C wird mit pH-7-Puffer/Ethylacetat aufgearbeitet. DC (50% Ethylacetat in Petrolether) zeigt 3 Produktflecken bei R<sub>f</sub> = 0.45, 0.42 und 0.38, kein Edukt bei 0.40. Das NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigt kein **20d** mehr, sondern **13d** und zwei neue Produkte. Diese werden durch Chromatographie (40% Ethylacetat in Petrolether, dann 50%) isoliert: zuerst 11 mg farblose Kristalle, laut NMR **18** (30%), dann 3 mg farbloses Öl, laut NMR **19** (8%), dann 33 mg **13d** (8%).

**18**: Schmp. 202°C (Ethylacetat/Petrolether). — IR (KBr): 1443 cm<sup>-1</sup>, 1315, 1304, 1146, 1111, 1078, 718, 683, 607, 590, 559. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.80–7.49 (m, 10H), 4.76 (ddd, 7-H), 3.31 (dt, 6-H), 2.97 (m, 8-H), 2.83 (d, 2-H), 2.40 (ddd, 3-H), 2.04 (m, 5-H), 1.77 (td, 4-H); J<sub>2,3</sub> = 1, J<sub>3,4</sub> = 2.5, J<sub>4,5</sub> = 3.5, J<sub>5,6</sub> = 1.5, J<sub>6,7</sub> = 7, J<sub>7,8</sub> = 4, J<sub>2,5</sub> ≤ 1, J<sub>2,8</sub> = 6, J<sub>3,5</sub> = 7, J<sub>6,8</sub> = 2.5, J<sub>4,F</sub> = 1, J<sub>7,F</sub> = 56 Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>FO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (404.5) Ber. C 59.39 H 4.24 S 15.85  
Gef. C 59.61 H 4.21 S 15.92

**19**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.86–7.47 (m, 10H), 4.94 (ddd, 6-H), 3.62 (m, 2-H), 3.41 (m, 5-H), 3.07 (q, 4-H), 2.26 (m, 1-H), 1.95 (m, 7-H), 1.84 (t, 8-H); J<sub>1,2</sub> = 3.5, J<sub>2,4</sub> = 3.4, J<sub>4,5</sub> = 3.4, J<sub>2,5</sub> = 4, J<sub>5,6</sub> = 3, J<sub>6,7</sub> = 7.5, J<sub>7,8</sub> = 4.3, J<sub>1,7</sub> = 9.5, J<sub>1,8</sub> = 4.3, J<sub>5,7</sub> ≤ 1, J<sub>1,F</sub> = 7, J<sub>2,F</sub> = 2.5, J<sub>4,F</sub> = 3.4, J<sub>6,F</sub> = 50 Hz.

(Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**2**) aus **20c**: 43.5 mg *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 3 H<sub>2</sub>O (0.138 mmol) werden wie oben beschrieben getrocknet, wobei 36.5 mg Rückstand bleiben, d. h. die Zusammensetzung *n*-Bu<sub>4</sub>NF · 0.2 H<sub>2</sub>O erreicht ist. 0.5 ml THF und 84.3 mg sorgfältig getrocknetes **20c** (0.138 mmol) in 0.5 ml THF werden bei 20°C zugegeben. Nach 12stündigem Rühren wird wäßrig aufgearbeitet (pH-7-Puffer/Ethylacetat). DC (50% Ethylacetat in Petrolether) zeigt kein **20c** mehr (R<sub>f</sub> = 0.45), sondern zwei Flecken bei R<sub>f</sub> = 0.43 und 0.40. Das NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigt das Vorliegen von **13c**, **18**, **19** und **2** im Verhältnis 35:8:35:22. **18** sowie braune Polymere werden durch Chromatographie auf Kieselgel (40% Ethylacetat in Petrolether) abgetrennt. Durch zweimalige HPLC auf einer Reversed-phase-C<sub>18</sub>-Säule (Methanol/Wasser, 60/40, dann 50/50, UV-Detektion bei 273 nm) und nochmalige HPLC auf einer Kieselgelsäule (33% Ethylacetat in Hexan) wird **2**

isoliert: 2.9 mg farblose Kristalle, 5.6% isolierte Ausbeute, Schmp. 198°C (Ethylacetat). — IR (KBr): 1300 cm<sup>-1</sup>, 1295, 1186, 1150, 1143, 1082, 996, 831, 799, 755, 729, 684, 583. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.85–7.34 (m, 10H), 3.17 [m, 1(2,5,6)-H], 2.75 [m, 4(8)-H]; J<sub>1,2</sub> = 4.77, J<sub>1,4</sub> = 0.13, J<sub>1,5</sub> = -0.20, J<sub>1,6</sub> = 5.68, J<sub>1,8</sub> = 3.44, J<sub>4,8</sub> = 0.27 Hz [durch Spektrensimulation (etwa 80 Linien)]. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz): δ = 7.83–7.46 (m, 10H), 3.28 [m, 1(2,5,6)-H], 2.86 [m, 4(8)-H]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 140.7 (s-C), 133.3 (p-C), 129.2 (m-C), 126.8 (o-C), 43.0 [C-1(2,5,6), J = 168], 35.1 [C-3(7)], 21.3 [C-4(8), J = 214]. — MS (NH<sub>3</sub>): m/z = 402 (M + NH<sub>4</sub>); MS (70 eV): m/z = 243 (M - SO<sub>2</sub>-Ph), 178, 125, 102 (M - 2SO<sub>2</sub>-Ph).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (384.5) Ber. C 62.48 H 4.19 S 16.68  
Gef. C 62.37 H 4.25 S 16.54

(1α,2α,3α,4α,5α,6α,7α,8α)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol (**25a**): 300 mg **9** (0.65 mmol) wird in 20 ml Methanol suspendiert und mit 5 Tropfen konz. Salzsäure 10 min unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der jetzt klaren Lösung kristallisiert das Diol aus: 249 mg (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 265°C (Zers.). — IR (KBr): 3600–3200 cm<sup>-1</sup>, 1446, 1307, 1279, 1149, 1084, 746, 686, 592. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz): δ = 7.82–7.52 (m, 10H), 3.60 [d, 5(6)-H], 2.61 [t, 3(8)-H], 2.22 [m, 1(2)-H\*], 1.88 [m, 4(7)-H\*]; J<sub>1,7</sub> = 10, J<sub>2,3</sub> = 4.5, J<sub>3,4</sub> = 4.5, J<sub>4,5</sub> = 4 Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (420.5) Ber. C 57.13 H 4.79 S 15.25  
Gef. C 57.12 H 4.63 S 15.18

**Diacetat 25b**: Farblose Kristalle, Schmp. 261°C (Aceton/Ethylacetat/Petrolether). — IR (KBr): 1745 cm<sup>-1</sup>, 1722, 1314, 1308, 1250, 1219, 1150, 1142, 1081, 1038, 748, 589. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz): δ = 7.82–7.53 (m, 10H), 4.88 [d, 5(6)-H], 2.94 [t, 3(8)-H], 2.39 [m, 1(2)-H\*], 1.95 [m, 4(7)-H\*], 2.1 (s, 2 CH<sub>3</sub>); J<sub>1,7</sub> = 10, J<sub>2,3</sub> = 4.5, J<sub>3,4</sub> = 4.5, J<sub>4,5</sub> = 4 Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (504.6) Ber. C 57.13 H 4.79 S 12.71  
Gef. C 57.32 H 4.74 S 12.54

(1α,2α,3α,4α,5α,6α,7α,8α)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-bis(benzolsulfonat) (**25c**): 12.0 g **9** (26.0 mmol) werden in 800 ml Methanol mit 3 ml konz. Salzsäure 15 min gekocht. Man engt das kristalline Diol **25a** zur Trockene ein, löst es in 70 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/70 ml Pyridin und versetzt mit 14.9 ml Triethylamin (107 mmol), 13.7 ml Benzolsulfonsäurechlorid (107 mmol) und einer katalytischen Menge 4-(Dimethylamino)pyridin. Nach zwölfstündigem Rühren wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ethylacetat aufgearbeitet und über Kieselgel filtriert. Elution mit 50% Ethylacetat in Petrolether ergibt **25c** als gelbliches Öl. Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether ergibt 16.6 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 215°C. — IR (KBr): 1362 cm<sup>-1</sup>, 1304, 1190, 1177, 1152, 869, 749, 684. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.81–7.38 (m, 20H), 4.52 [br, 5(6)-H], 2.39 [t, 3(8)-H], 2.25 [m, 1(2)-H], 2.14 [br, 4(7)-H]; J<sub>2,3</sub> = 4.4, J<sub>3,4</sub> = 4.4 Hz. — MS (NH<sub>3</sub>): m/z = 718 (M + NH<sub>4</sub>), 560 (M - SO<sub>2</sub>-Ph - 1), 402, 262.

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S<sub>4</sub> (700.8) Ber. C 54.84 H 4.03 S 18.30  
Gef. C 54.98 H 4.01 S 18.55

**13c** aus **25c** neben 1,4-Bis(phenylsulfonyl)cycloocta-1,3,5,7-tetraen (**26**), 2,5-Bis(phenylsulfonyl)cycloocta-1,3,5,7-tetraen (**27**) und (3α,4α,5α,7α)-(±)-1,4-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan-7-ol (**15a**): 10.5 g **25c** (15 mmol) werden unter Erwärmen in 240 ml THF gelöst. Beim Abkühlen auf -78°C bleibt **25c** normalerweise gelöst; falls es auskristallisiert, muß erneut erwärmt werden. Bei -78°C wird 10.3 ml *n*-BuLi-Lsg. zugegeben (2.36 M, 24.0 mmol, 1.6 Äquiv.). Nach 3 min erwärmt man 1 h auf -30°C, kühlt erneut auf -78°C und gibt 10 ml verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu.

Aufarbeitung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat und Chromatographie (40% Ethylacetat in Petrolether, dann 50%, zuletzt Ethylacetat/Petrolether/Methanol, 5/5/1) ergeben

1) 0.55 g gelbes Öl, laut NMR (**26** + **27**) (9.5%), kristallisiert in sehr reinem Zustand;

2) 3.10 g gelbliches kristallines **13c**, 38%, Spuren **2** und **25c** enthaltend;

3) 1.65 g bräunliche Kristalle, laut NMR rohes **15a**, 28%.

Das kristalline Gemisch (**26** + **27**) wird aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert, wobei sich das Isomerenverhältnis 1.5:1 laut NMR nicht wesentlich verändert: gelbliche Kristalle vom Schmp. 138–140°C. — IR (KBr): 1443  $\text{cm}^{-1}$ , 1210, 1201, 1149, 1086, 751, 718, 680, 595, 569. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.76–7.33 (m, 10H), 7.15 („s“), 6.95 („s“), 5.95 („s“), 5.78 (d, A), 5.61 (d, B, zusammen 6H);  $J_{A,B}$  = 9.8 Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 146.4<sup>q</sup>, 144.1<sup>q</sup>, 140.1, 138.8 (2  $\times$ ), 136.7, 136.4, 133.8 (2  $\times$ ), 131.5, 130.5, 129.4, 129.1, 128.3, 128.1, 125.5; q = quartäre C-Atome. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  = 385 (M + 1), 243, 179; MS (70 eV):  $m/z$  = 384 (M), 243 (M –  $\text{SO}_2\text{Ph}$ ), 178, 125.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$  (384.5) Ber. C 62.48 H 4.19 S 16.68

Gef. C 62.57 H 4.19 S 16.51

**15a** kann aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert werden: farblose Kristalle vom Schmp. 194°C. Das Acetat dieses Alkohols ist mit dem früher erhaltenen **15b** identisch. — IR (KBr): 3600–3100  $\text{cm}^{-1}$ , 1444, 1304, 1285, 1156, 1143, 1081, 1070, 750, 719, 686. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.80–7.47 (m, 10H), 4.13 (dd, 7-H), 3.18 (dt, 6-H), 2.85 (ddd, 8-H), 2.74 (d, 2-H), 2.38 (ddd, 3-H), 2.04 (ddd, 5-H),  $\approx$  2 (br, OH), 1.85 (dd, 4-H);  $J_{2,3} < 1$ ,  $J_{3,4} = 2.5$ ,  $J_{4,5} = 3.2$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{6,7} = 7.5$ ,  $J_{7,8} = 4.5$ ,  $J_{2,8} = 6$ ,  $J_{3,5} = 6.8$ ,  $J_{6,8} = 2$  Hz. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  = 431 (M + 29), 403 (M + 1), 261.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$  (402.5) Ber. C 59.68 H 4.51 S 15.93

Gef. C 59.62 H 4.46 S 15.70

4,5-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]oct-7-en (**29**): 350 mg **25c** (0.5 mmol) werden in 5 ml THF bei –78°C mit 0.50 ml *n*-BuLi-Lsg. behandelt (2.0 M, 1.0 mmol). Nach 3 min läßt man die Temperatur langsam (während 2 h) von –40°C bis auf 0°C ansteigen. Nach Zugabe von pH-7-Puffer wird mit Ethylacetat extrahiert. Durch Chromatographie (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) werden die Produkte von viel dunklem Polymermaterial abgetrennt, HPLC (Kieselgel, 33% Ethylacetat in Hexan) ergibt **29** und **2** im Verhältnis 4:1, Gesamtausbeute ca. 8%. **29** wird aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert: Schmp. 181°C. — IR (KBr): 1444  $\text{cm}^{-1}$ , 1319, 1308, 1150, 1087, 851, 758, 726, 716, 683, 619, 592, 548. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 8.11–7.46 (m, 10H), 5.80 [„t“, AA', 7(8)-H], 3.96 [m, BB', 1(6)-H], 3.12 [„dd“, CC', 2(3)-H]; die Kopplungskonstanten wurden durch Spektrensimulation erhalten:  $J_{1,2} = 2.86$ ,  $J_{1,3} = 0.23$ ,  $J_{1,6} = 0.69$ ,  $J_{1,7} = 1.06$ ,  $J_{1,8} = 2.70$ ,  $J_{2,3} = 4.46$ ,  $J_{2,6} = 0.23$ ,  $J_{2,7} = -0.01$ ,  $J_{2,8} = 0.00$ ,  $J_{7,8} = 6.00$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 140.3, 136.9, 134.2, 133.9, 133.8, 129.3, 129.1, 129.0, 128.7 (arom. und olef. C), 84.2 und 51.8 (quartäre C), 52.6 [C-1(6)], 31.2 [C-2(3)]. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  = 385 (M + 1), 243 (M –  $\text{SO}_2\text{Ph}$ ), 125.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$  (384.5) Ber. C 62.48 H 4.19 S 16.68

Gef. C 62.24 H 4.18 S 16.47

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en-5-ol-benzolsulfonat (**30**) und (±)-cis-5,8-Bis(phenylsulfonyl)cycloocta-1,3,6-trien-2-ol-benzolsulfonat (**31**): 142 mg sublimiertes KOrBu (1.3 mmol), gelöst in 2.5 ml THF, werden bei –50°C zu einer Lösung von 446 mg **25c** (0.64 mmol) in 5 ml THF gegeben. Nach 1 h gibt man bei –50°C pH-7-Puffer zu

und arbeitet mit Ethylacetat auf. Nach Zugabe einer bekannten Menge *trans*-Stilben als Standard zeigt das NMR-Spektrum des Rohgemisches 36% Ausbeute an **30** und 60% an **31**. Die beiden Substanzen lassen sich durch Kristallisation oder HPLC (Kieselgel) nicht trennen, da **30** langsam in **31** übergeht. **31** zersetzt sich bei längerem Kontakt mit Kieselgel. Durch Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether wird reines **31** erhalten, Schmp. 151°C.

**30**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.8–7.2 (m, 15H), 5.59 (6-H), 2.60 (m) und 2.33 (m, 1-H, 2-H, 7-H), 2.20 (dd, 4-H), 1.88 (dd, 8-H), 1.66 (dd, 3-H);  $J_{2,3} = 4.5$ ,  $J_{3,4} = 4.5$ ,  $J_{1,8} = 5.3^*$ ,  $J_{2,4} = 9.3$ ,  $J_{7,8} = 3.8^*$  Hz.

**31**: IR (KBr): 1443  $\text{cm}^{-1}$ , 1371, 1316, 1306, 1186, 1149, 1134, 1079, 1053, 752, 715, 600. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 7.93–7.42 (m, 15H), 6.34 (ddd, 6-H), 6.16 (ddd, 7-H), 5.84 (dd, 4-H), 5.57 (d, 1-H), 5.13 (5-H), 5.11 (d, 3-H), 4.57 (dddd, 8-H);  $J_{3,4} = 11$ ,  $J_{4,5} = 8.5$ ,  $J_{5,6} = 5.5$ ,  $J_{6,7} = 11.5$ ,  $J_{7,8} = 5$ ,  $J_{1,8} = 9.5$ ,  $J_{5,7} = 2$ ,  $J_{5,8} = 2$ ,  $J_{6,8} = 2.5$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.2 (C-2), 137.2, 136.3 und 135.9 (subst. C), 134.4 (p-C), 129.7, 129.4, 129.3, 129.1, 128.9 und 128.2 (o- und m-C), 131.3 (C-4), 126.5 (C-6), 125.9 (C-7), 125.7 (C-3), 114.9 (C-1), 65.8 (C-8), 63.1 (C-5). — MS ( $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  = 560 (M +  $\text{NH}_4$ ), 402, 252, 186.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_3$  (542.5) Ber. C 57.55 H 4.09 S 17.73

Gef. C 57.28 H 4.12 S 17.77

**2** aus **13c** und KOH: 1.23 g **13c** (2.26 mmol) werden in 10 ml DMSO gelöst und mit 202 mg fein pulverisiertem KOH (3.6 mmol, 1.6 Äquiv.) 4 h bei 20°C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat) und Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ergeben 859 mg kristallines gelbes Rohprodukt. Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether liefert 526 mg (61%) reines **2**.

(Z)-3,7<sub>eq</sub>-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**32**), (Z)-3,7<sub>ax</sub>-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**33**), und 3-(Phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**34**): 98 mg **2** (0.26 mmol) werden in 3 ml THF bei 0°C mit 38 mg  $\text{LiAlH}_4$  (1 mmol) 2 h gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ether) ergibt ein Rohgemisch, das laut NMR **32**, **33**, **34** und **2** im Verhältnis 8.5:1.5:1:1 enthält. HPLC auf einer Kieselgelsäule (33% Ethylacetat in Hexan) ergibt zuerst **34**, dann **32**, dann **2**, zuletzt **33**.

**32**: Farblose Nadeln, Schmp. 174°C (Ethylacetat/Petrolether). — IR (KBr): 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1307, 1288, 1144, 1081, 796, 753, 721, 684, 589, 550. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 7.84–7.41 (m, 10H), 3.52 [m, 2(5)-H], 3.27 (t, 4-H), 2.95 (dt, 8<sub>eq</sub>-H), 2.60 [m, 1(6)-H], 2.47 (d, 7-H), 1.34 (dd, 8<sub>ax</sub>-H);  $J_{1,2} = 3$ ,  $J_{2,4} = 3$ ,  $J_{1,7} = 0$ ,  $J_{7,8ax} = 6.6$ ,  $J_{1,8ax} = 0$ ,  $J_{1,8eq} = 4.9$ ,  $J_{8eq,8ax} = 8.7$  Hz. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  = 427 (M + 41), 415 (M + 29), 387 (M + 1), 247.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$  (386.5) Ber. C 62.15 H 4.69 S 16.59

Gef. C 62.02 H 4.67 S 16.50

**33**: Farblose Kristalle, Schmp. 288–290°C (Aceton), subl. ab 260°C/1 atm. — IR (KBr): 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1300, 1187, 1140, 1080, 793, 789, 749, 600, 581, 550. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 8.05–7.38 (m, 10H), 3.68 [m, 2(5)-H], 3.29 („dt“, 7-H), 3.00 (m, 4-H), 2.86 [m, 1(6)-H], 1.57 (d, A, 8<sub>ax</sub>-H), 1.50 (dt, B, 8<sub>eq</sub>-H);  $J_{1,2} = 2.5$ ,  $J_{2,4} = 2.9$ ,  $J_{4,7} = 1.7$ ,  $J_{1,7} = 3.4$ ,  $J_{1,8ax} = 0$ ,  $J_{1,8eq} = 4.3$ ,  $J_{8eq,8ax} = 7.8$  Hz. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  = 427 (M + 41), 415 (M + 29), 387 (M + 1).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$  (386.5) Ber. C 62.15 H 4.69 S 16.59

Gef. C 61.58 H 4.76 S 16.24

**34**: Farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 8.00–7.50 (m, 5H), 3.37 [m, 2(5)-H], 3.14 (q, 4-H), 2.10 [m, 1(6)-H], 1.89 (dt, 8<sub>eq</sub>-H), 1.80 (dtd, 7<sub>eq</sub>-H), 1.36 (dd, 8<sub>ax</sub>-H), 1.00 (dd, 7<sub>ax</sub>-

H);  $J_{1,2} = 3$ ,  $J_{2,4} = 3$ ,  $J_{1,7ax} = 0$ ,  $J_{1,7eq} = 4.9$ ,  $J_{1,8ax} = 0$ ,  $J_{1,8eq} = 4.9$ ,  $J_{7eq,7ax} = 7.5$ ,  $J_{8eq,8ax} = 7.5$ ,  $J_{4,7eq} = 2.2$ ,  $J_{7ax,8ax} = 9$  Hz. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z = 287$  (M + 41), 275 (M + 29), 247 (M + 1).

50stündige Behandlung von 208 mg **2** (0.54 mmol) in 4 ml THF mit 202 mg  $\text{NaBH}_4$  (5.3 mmol) bei 100°C ergibt nach Aufarbeitung wie oben und Chromatographie an Kieselgel (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) 173 mg **32** (83%) und 5.5 mg **33** (2.5%).

(Z)-3<sub>eq</sub>,7<sub>eq</sub>-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**36**) und 3<sub>eq</sub>-(Phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**37**): 0.1 mmol **32** wird in HMPT mit 1 mmol  $\text{NaBH}_4$  48 h auf 100°C erhitzt. Extraktion (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat) und Chromatographie (40% Ethylacetat in Petrolether, dann 50%) ergeben **36** als farblose Kristalle, Schmp. 189°C (Ethylacetat/Petrolether). Wird die Reaktion bei 150°C durchgeführt, isoliert man neben **36** auch **37** als farbloses Öl.

**36**: IR (KBr): 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1299, 1146, 1080, 750, 717, 684, 592, 586, 550. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.8-7.5$  (m, 10H), 3.02 (m, 1-H), 3.00 (m, 8<sub>eq</sub>-H), 2.68 (m, 6-H), 2.63 (d, 7-H), 2.60 (ddd, 2-H), 2.54 (t, 3-H), 2.31 (ddd, 5<sub>ax</sub>-H\*), 1.85 (m, 4-H und 5<sub>eq</sub>-H\*), 1.33 (dd, 8<sub>ax</sub>-H);  $J_{1,2} < 1$ ,  $J_{2,3} = 4$ ,  $J_{3,4} = 4$ ,  $J_{2,4} = 9.8$ ,  $J_{4,5ax} = 8.7$ ,  $J_{5ax,6} \approx 4^*$ ,  $J_{5eq,5ax} = 15$ ,  $J_{1,8ax} = 0$ ,  $J_{6,8ax} = 0$ ,  $J_{5eq,6} \approx 3^*$ ,  $J_{7,8ax} = 6$ ,  $J_{8eq,8ax} = 9$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133.9$  und  $136.7$  (p-C), 129.4 (2 Signale, m-C), 128.1 und 127.5 (o-C), 66.5 (C-7), 44.7 (C-3), 35.7 (C-6), 33.4 (C-1), 32.8 (C-8), 29.5 (C-5), 28.9 (C-2), 12.8 (C-4). — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z = 429$  (M + 41), 417 (M + 29), 389 (M + 1), 249, 247.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$  (388.5) Ber. C 61.83 H 5.19 S 16.51  
Gef. C 61.84 H 5.05 S 16.61

**37**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 7.8-7.5$  (m, 5H), 2.69 (t, 3-H), 2.50 (quint, 1-H), 2.33 (m, 2-H), 2.20 (m, 6-H), 2.10 (m, 5<sub>ax</sub>-H\*), 2.07 (m, 8<sub>eq</sub>-H\*\*), 1.87 (m, 4-H und 7<sub>eq</sub>-H\*\*), 1.83 (m, 5<sub>eq</sub>-H\*), 1.31 (t, 8<sub>ax</sub>-H\*\*\*), 0.99 (dd, 7<sub>ax</sub>-H\*\*\*);  $J_{1,2} = 5.2$ ,  $J_{2,3} = 3.9$ ,  $J_{3,4} = 3.9$ ,  $J_{7eq,7ax} = 10.5^*$ ,  $J_{8eq,8ax} = 8.6^*$ ,  $J_{7ax,8ax} = 8.6$ ,  $J_{2,4} = 10$ ,  $J_{5eq,5ax} = 15$ ,  $J_{1,8ax} = 0$ ,  $J_{6,7ax} = 0$ ,  $J_{1,7ax} = 0$ ,  $J_{6,8ax} = 0$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133.2$  (p-C), 129.2 (m-C), 127.4 (o-C), 44.7 (C-3), 34.2 (C-5), 33.2 (C-1), 31.1 (C-6), 29.7 (C-7), 27.7 (C-8), 26.4 (C-2), 13.7 (C-4). — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z = 289$  (M + 41), 277 (M + 29), 249 (M + 1), 107.

(Z)-3,7<sub>eq</sub>-Bis(phenylsulfonyl)-8<sub>ax</sub>-(phenylthio)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**38**): 104 mg **2** (0.271 mmol) werden in 3 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 3 ml Methanol, 0.1 ml Thiophenol (1 mmol) und 40 mg pulv. NaOH (1 mmol) läßt man 12 h bei 20°C stehen. Nach wäßriger Aufarbeitung (verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg./Ethylacetat) gibt man das Rohprodukt auf eine kleine Kieselgelsäule. Elution mit 30% Ethylacetat in Petrolether ergibt restliches Thiophenol, anschließende Elution mit 50% Ethylacetat liefert 115 mg farblose Kristalle (86%), die aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert werden: farblose Nadeln vom Schmp. 182°C. — IR (KBr): 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1315, 1303, 1148, 1142, 1080, 721, 715, 684, 592, 551. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.84-7.12$  (m, 15H), 4.76 (t, 8-H), 3.59 (t, 4-H), 3.38 [m, 2(5)-H], 3.00 [m, 1(6)-H], 2.69 (s, 7-H);  $J_{1,2} = 5.3$ ,  $J_{2,4} = 3$ ,  $J_{1,7} = 0$ ,  $J_{1,8} = 4.7$  Hz. — MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z = 535$  (M + 41), 523 (M + 29), 495 (M + 1), 353 (M —  $\text{SO}_2\text{Ph}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_3$  (494.7) Ber. C 63.13 H 4.48 S 19.45  
Gef. C 63.27 H 4.45 S 19.19

Bei siebenstündiger Behandlung von **38** mit überschüssigem Raney-Nickel in Ethanol bei 100°C entsteht **42** als Hauptprodukt neben **32** im Verhältnis 3.5:1.

(Z)-8<sub>ax</sub>-Methoxy-3,7<sub>eq</sub>-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**41**): 39.4 mg **2** (0.10 mmol) werden in 1.5 ml THF gelöst, mit einer Lösung von 12.0 mg NaOH (0.30 mmol) in 1.5 ml

Methanol vereinigt und bei 80°C 7.5 h gerührt. Nach Extraktion (verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /EtOAc) zeigt das NMR-Spektrum des Rohgemisches (trans-Stilben als Standard) das Vorliegen von **2** (70%, bezogen auf Einsatz) und **41** ( $\geq 95\%$ , bezogen auf Umsatz) an. **41** wurde durch HPLC (Kieselgel, 33% Ethylacetat in Cyclohexan) als farbloses Öl isoliert. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.83-7.42$  (m, 10H), 4.52 (t, 8-H), 3.66 (t, 4-H), 3.26 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.11 [m, 2(5)-H], 2.95 [m, 1(6)-H], 2.52 (s, 7-H);  $J_{1,2} \approx 5.5$ ,  $J_{2,4} = 2.8$ ,  $J_{1,8} = 4.9$ ,  $J_{1,7} \approx 0$  Hz.

7,8-Dibrom-3,7-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**2**) Diastereomere der wahrscheinlichen Struktur **39** und **40**: Die Reaktion von **2** mit einem geringen Überschuß Brom wird in  $\text{CDCl}_3$  bei 20°C durchgeführt und mit NMR verfolgt. Nach 12 h ist **2** vollständig und einheitlich zu einem 1:1-Gemisch zweier Produkte umgesetzt (94%). Das Gemisch wird durch Chromatographie (50% Ethylacetat in Petrolether) als farblose Kristalle isoliert. — MS (iso-Butan):  $m/z = 543/545/547$  (M + 1), 385 (M — 2 Br + 1). — Durch HPLC (Kieselgel, 33% Ethylacetat in Hexan) werden die beiden Isomeren getrennt.

Isomer A:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.98-7.39$  (m, 10H), 5.29 (t, 8-H), 3.63 (t, 4-H), 3.42 [m, 2(5)-H], 3.21 [m, 1(6)-H];  $J_{2,4} = 2.7$ ,  $J_{1,8} = 4.2$  Hz.

Isomer B:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.86-7.42$  (m, 10H), 5.97 (m, 8-H), 3.76 (m, 4-H), 3.14 [m, 1(6)-H und 2(5)-H].

2<sub>eq</sub>,5<sub>eq</sub>-Bis(phenylsulfonyl)-8-thiatetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan (**42**): Zu einer Lösung von 303 mg **2** (0.79 mmol) in 9 ml THF wird eine Reagenzlösung gegeben, die aus 180 mg NaOH (4.5 mmol), 9 ml Methanol sowie durch Durchleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung bereitet wird. Man erhitzt unter Rühren 8 h auf 90°C, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfällt. Das ausgefallene analysenreine Produkt wird durch Filtration isoliert: 269 mg (82%). Aufarbeitung der Mutterlauge durch Chromatographie (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ergibt weitere 40 mg Produkt, Gesamtausbeute damit 93%. **42** kann aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert werden: Schmp. 285°C (Zers.); es sublimiert ab 260°C/1 atm. — IR (KBr): 1445  $\text{cm}^{-1}$ , 1285, 1238, 1132, 1080, 931, 752, 686, 599, 587, 547. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.94-7.55$  (m, 10H), 5.69 [m, 7(9)-H], 3.38 [s, 2(5)-H], 2.88 [m, 1(3,4,6)-H].

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_3$  (418.6) Ber. C 57.39 H 4.33 S 22.98  
Gef. C 57.25 H 4.24 S 22.84

2<sub>eq</sub>-(Phenylsulfonyl)-8-thiatetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan (**43**): 0.11 ml  $\text{TiCl}_4$  (1 mmol) wird in 4 ml THF mit 76 mg  $\text{LiAlH}_4$  (2 mmol) 60 min bei 20°C gerührt, dann wird eine Suspension von 106 mg **42** (0.25 mmol) in 4 ml THF bei 70°C zugegeben. Nach 2.5stündigem Rühren bei 70°C arbeitet man mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Ethylacetat auf. Nach Konzentrieren zeigt das NMR-Spektrum des Rohgemisches **43** als einziges signifikantes Produkt neben einer Spur Edukt. (Bei Verwendung der halben Menge Reagenz wird noch viel Edukt neben **43** gefunden.) Chromatographie (Kieselgel, 30% Ethylacetat in Petrolether) ergibt **43** als farblose Kristalle: 23.5 mg (33%); nach Umkristallisation aus Ethylacetat: Schmp. 193°C. — IR (KBr): 2975  $\text{cm}^{-1}$ , 1442, 1288, 1153, 1141, 714, 594, 568, 540. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 7.99-7.53$  (m, 5H), 5.60 (m, 9-H), 4.35 (q, 7-H), 3.66 (s, 2-H), 2.82 [m, 1(3)-H], 2.55 [m, 4(6)-H], 2.10 (m, 5'-H), 1.84 (d, 5-H);  $J_{1,2} = 0$ ,  $J_{1,6} = 7$ ,  $J_{1,9} = 3.3$ ,  $J_{4,5} = 0$ ,  $J_{4,5'} = 3.9$ ,  $J_{4,7} = 2.8$ ,  $J_{5,5'} = 10.5$ ,  $J_{5,9} = 3.3$ ,  $J_{7,9} = 2.8$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (278.4) Ber. C 60.40 H 5.07 S 23.03  
Gef. C 60.15 H 5.08 S 23.14

Im Vorlauf der Chromatographie von **43** wurde durch Kapillar-GC/MS eine Hauptkomponente der Molmasse 138 aufgefunden (wahrscheinliche Struktur **44**) neben zwei sehr kleinen Mengen von Komponenten derselben Molmasse und einer weiteren Komponente der Molmasse 140.

*2<sub>eq</sub>,5<sub>eq</sub>-Bis(phenylsulfonyl)-8-oxatetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan* (**45**): 40.8 mg **2** (0.11 mmol) werden in 1 ml DMSO mit 37.4 mg NaOH (0.94 mmol) 3 d gerührt. Nach Extraktion (verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOAc) zeigt das NMR-Spektrum des Rohgemisches (*trans*-Stilben als Standard) das Vorliegen von **2** (67%, bezogen auf Einsatz) und **45** (45%, bezogen auf Umsatz). **45** wurde durch HPLC (Kieselgel, 33% EtOAc in Hexan) in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 258°C (Ethylacetat/Petrolether) gewonnen, subl. ab 230°C/1 atm. — IR (KBr): 1442 cm<sup>-1</sup>, 1344, 1290, 1140, 1082, 713, 680, 590, 548. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.93–7.55 (m, 10H), 6.03 [m, 7(9)-H], 3.20 [s, 2(5)-H], 2.84 [m, 1(3,4,6)-H]. — MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* = 443 (M + 41), 431 (M + 29), 403 (M + 1).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (402.5) Ber. C 59.68 H 4.51 S 15.93  
Gef. C 59.83 H 4.44 S 15.99

**45** trat auch als einziges Produkt neben viel Polymeren bei Behandlung von **13c** in DMSO mit einem Überschuß pulverisiertem KOH auf, sowie als Nebenprodukt bei der Herstellung von **2** aus **13c** mit KH in THF.

(*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**46**): 71.8 mg **2** (0.19 mmol) werden in 3 ml THF bei –30°C mit 0.09 ml *n*-BuLi-Lsg. versetzt (2.0 M, 0.19 mmol), nach 10 min auf –78°C gekühlt und mit 0.04 ml Trimethylsilyltrifluormethansulfonat versetzt (0.21 mmol). Nach 30 min bei –78°C wird pH-7-Puffer zugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Das NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigt hauptsächlich **46** neben etwas **2** und **47**. HPLC (Kieselgel, 33% Ethylacetat in Hexan) ergibt 54 mg farblose Kristalle, 63%. Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether liefert Kristalle vom Schmp. 216°C. — IR (KBr): 1444 cm<sup>-1</sup>, 1302, 1184, 1137, 1080, 920, 836, 818, 783, 752, 585. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.80–7.30 (m, 10H), 3.11 [m, AA', 1(6)-H], 2.89 [m, BB', 2(5)-H], 2.57 (t, 8-H), 0.20 (s, TMS); *J*<sub>1,8</sub> = 3.5 Hz.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Si (456.7) Ber. C 60.50 H 5.30 S 14.04  
Gef. C 60.33 H 5.41 S 14.19

(*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-4,8-bis(trimethylsilyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**47**) und (*Z*)-3-(Phenylsulfonyl)-4,8-bis(trimethylsilyl)-7-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**50**): 81.5 mg **2** (0.21 mmol) werden in 3 ml THF bei –20°C mit 0.21 ml *n*-BuLi-Lsg. versetzt (2.2 M, 0.47 mmol). Nach 5 min wird auf 0°C erwärmt, nach 30 min wieder auf –78°C gekühlt. 0.08 ml TMS–OTf (0.45 mmol) werden zugegeben, dann nach 30 min pH-7-Puffer. Aufarbeitung (H<sub>2</sub>O/Ethylacetat) ergibt ein 1:1-Gemisch aus **47** und **50** in 85% Gesamtausbeute (NMR-Spektrum nach Zugabe einer bekannten Menge *trans*-Stilben). Durch Chromatographie an Kieselgel (20% Ethylacetat in Petrolether, dann 30%) werden die beiden Produkte getrennt, beide sind farblos und kristallin.

**47**: Farblose Nadeln vom Schmp. 217°C (Ethylacetat/Petrolether). — IR (KBr): 1443 cm<sup>-1</sup>, 1300, 1246, 1209, 1144, 1081, 932, 836, 728, 601. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.65–7.27 (m, 10H), 2.80 [s, 1(2,5,6)-H], 0.17 (s, 2 TMS). — MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* = 546 (M + NH<sub>4</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (528.8) Ber. C 59.05 H 6.10 S 12.13  
Gef. C 58.27 H 5.98 S 12.46

**50**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.79–7.18 (m, 9H), 2.83 [AA'BB', 1(6)-H und 2(5)-H], 0.28 (s, TMS), 0.20 (s, TMS), 0.16 (s, TMS).

(*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-4-(triisopropylsilyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**48**), (*Z*)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**49**) und (*Z*)-3-(Phenylsulfonyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl)-7-(2-triisopropylsilyl-

phenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**52**): **2** wird wie oben mit 2 Äquiv. *n*-BuLi metalliert, dann bei –78°C 30 min lang mit 2 Äquiv. Triisopropylsilyl-trifluormethansulfonat behandelt, schließlich wie oben aufgearbeitet. Durch Chromatographie (20% Ethylacetat in Petrolether, dann 30%) wird zuerst unreines **52** erhalten, dann kristallines **49**, zuletzt ein Öl, das laut NMR aus zwei isomeren Substanzen **48** im Verhältnis 2:1 besteht. Diese werden durch HPLC (Kieselgel, 20% Ethylacetat in Hexan) getrennt. Zuerst wird die Nebenkomponente eluiert, Isomer A, dann die Hauptkomponente, Isomer B, beides farblose Öle. Die beiden Isomere, offenbar stabile Rotamere, wandeln sich sogar bei 80°C in CDCl<sub>3</sub> (17 h) nicht ineinander um.

**48** (Isomer A): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.88–7.35 (m, 10H), 3.05 [m, 1(6)-H], 2.86 [m, 2(5)-H], 2.52 (t, 8-H), 1.28–1.03 (m, 21H, TIPS); *J*<sub>1,8</sub> = 3.5 Hz. — MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* = 558 (M + NH<sub>4</sub>).

Isomer B: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.00–7.48 (m, 10H), 3.05 [m, 1(6)-H], 2.75 [m, 2(5)-H], 2.57 (t, 8-H), 1.00–0.76 (m, 21H, TIPS); *J*<sub>1,8</sub> = 3.5 Hz. — MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* = 558 (M + NH<sub>4</sub>).

**49**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.71–7.36 (m, 10H), 2.83 [s, 1(2,5,6)-H], 1.27–1.02 (m, 42H, 2 TIPS). — MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* = 714 (M + NH<sub>4</sub>).

**52**: Die erste Fraktion der Chromatographie wird durch HPLC gereinigt (Kieselgel, 11% Ethylacetat in Hexan), farblose Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.96–7.50 (m, 9H), 2.83 [s, s', 1(6)-H und 2(5)-H], 1.10–0.60 (m, 63H, 3 TIPS). — MS (NH<sub>3</sub>): *m/z* = 870 (M + NH<sub>4</sub>), 714.

(*E*)-4-(Phenylsulfonyl)-3,7-bis(trimethylsilyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**54**) und (*E*)-3,7-Bis(trimethylsilyl)-4-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**56**): **50** wird in Methanol mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und überschüssigem 6proz. Natriumamalgam gerührt, bis DC kein Edukt mehr erkennen läßt (10% Ethylacetat in Petrolether). Die beiden Produkte mit *R*<sub>f</sub> = 0.5 und 0.35 werden nach Aufarbeitung (pH-7-Puffer/Ethylacetat) durch Chromatographie isoliert (Kieselgel, 5% Ethylacetat in Petrolether, dann 10%), zuerst **56**, dann **54**, beides farblose Öle.

**54**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.02 (m, 2H) und 7.56 (m, 3H, arom.), 2.71 [m, 2(5)-H], 1.90 [m, 1(6)-H], 1.85 (t, 8-H), 0.21 (s, TMS), –0.04 (s, TMS); *J*<sub>1,8</sub> = 2.6 Hz. — MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* = 429 (M + 41), 417 (M + 29), 389 (M + 1), 373 (M – Me), 247 (M – SO<sub>2</sub>Ph), 175.

**56**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.31 (dd, 1H), 7.76 (dd, 1H) und 7.53 (m, 2H, arom.), 2.68 [m, 2(5)-H], 1.91 [m, 1(6)-H und 8-H], 0.41 (s, TMS), 0.22 (s, TMS), –0.04 (s, TMS).

Wurde **47** ebenso behandelt, so entstand ebenfalls als Hauptprodukt **54**, daneben war noch Edukt sowie durch Kapillar-GC/MS eine Komponente der Molmasse 248 nachweisbar.

3-(Phenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**51**) und 7<sub>eq</sub>-(Phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (**55**) sowie **34**: 105 mg **2** (0.274 mmol) werden in 15 ml Methanol mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und überschüssigem 6proz. Natriumamalgam gerührt, bis DC (30% Ethylacetat in Petrolether) kein Edukt mehr anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung (pH-7-Puffer/Ethylacetat) und Zugabe einer bekannten Menge *trans*-Stilben zeigt das NMR-Spektrum des Rohgemisches 17.5% **51**, 35% **34**, 4% **55** sowie **32** und **2** (*je* ≤ 5%). Chromatographie (10% Ethylacetat in Petrolether, dann 20, dann 30%) ergibt zuerst **34**, dann ein DC-einheitliches 4:1-Gemisch von **51** und **55**.

**51:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.00–7.50 (m, 5H), 3.07 [m, 2(5)-H], 2.71 (t, 4-H), 2.21 [m, 1(6)-H], 1.90 (m, AB, 7-H und 8-H); J<sub>1,2</sub> = 4.5, J<sub>2,4</sub> = 3.5, J<sub>1,7</sub> = 2.7, J<sub>1,8</sub> = 2.7, J<sub>7,8</sub> = 11.5 Hz.

**55:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 8.00–7.50 (m, 5H), 3.10 (d, 7-H), 2.91 (m, 8<sub>eq</sub>-H), 2.66 [m, 2(5)-H], 2.45 [m, 1(6)-H], 2.28 (dt, 4-H\*), 2.22 (3-H\*), 1.44 (dd, 8<sub>ax</sub>-H); J<sub>1,2</sub> ≈ 4, J<sub>2,3</sub> = 2.4, J<sub>2,4</sub> = 2.4, J<sub>3,4</sub> = 9.8, J<sub>1,7</sub> = 0, J<sub>1,8ax</sub> = 0, J<sub>1,8eq</sub> = 5.2, J<sub>8eq,8ax</sub> = 7.8, J<sub>1,3</sub> = 1.5, J<sub>7,8ax</sub> = 6 Hz.

Das Gemisch **51/55** blieb beim Stehenlassen in CDCl<sub>3</sub> während eines Monats bei 20°C unverändert.

(Z)-7-(Phenylsulfonyl)-3-(phenylthio)pentacyclo[5.1.0.-0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan (**53**): 0.055 ml TiCl<sub>4</sub> (0.50 mmol) in 2 ml THF wird 30 min mit 38 mg LiAlH<sub>4</sub> (1.0 mmol) gerührt. 102 mg **2** (0.263 mmol), gelöst in 2 ml THF, werden zugegeben. Nach 2.5stündigem Rühren bei 70°C wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ethylacetat aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel (30% Ethylacetat in Petrolether) ergibt zuerst etwas Diphenyldisulfid, dann 20.0 mg **53** als farblose Kristalle, zuletzt bei Elution mit 50% Ethylacetat 39.5 mg nicht-umgesetztes **2**. Ausbeute 35%, bezogen auf umgesetztes **2**. Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether ergibt **53** als farblose Plättchen vom Schmp. 129°C. — IR (KBr): 1577 cm<sup>-1</sup>, 1473, 1446, 1306, 1145, 1081, 741, 688, 569, 557. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 7.90–7.00 (m, 10H), 3.22 [m, 1(6)-H], 2.57 [m, 2(5)-H], 2.46 (t, 8-H), 2.17 (t, 4-H); J<sub>1,2</sub> ≈ 5, J<sub>2,4</sub> = 3, J<sub>1,8</sub> = 3.4 Hz. — MS (70 eV): m/z = 352 (M), 211 (M – SO<sub>2</sub>Ph), 210, 178.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (352.5) Ber. C 68.15 H 4.58 S 18.19  
Gef. C 68.40 H 4.56 S 18.10

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 39078-11-0 / **2:** 96362-89-9 / **3b:** 109531-56-8 / **4b:** 109531-55-7 / **7a:** 109583-83-7 / **7b:** 109531-54-6 / **8a:** 109583-84-8 / **8b:** 109531-57-9 / **8c:** 109583-85-9 / **8d:** 109531-58-0 / **9:** 96362-81-1 / **10** (Isomer 1): 109531-60-4 / **10** (Isomer 2): 109583-86-0 / **11:** 109531-61-5 / **12:** 96362-83-3 / **13a:** 109583-87-1 / **13b:** 109531-62-6 / **13c:** 109583-88-2 / **13d:** 109531-63-7 / **14a:** 109552-53-6 / **14b:** 109552-60-5 / **15a:** 109583-94-0 / **15b:** 109531-78-4 / **16:** 109552-61-6 / **17b:** 109552-62-7 / **18:** 109583-91-7 / **19:** 109583-92-8 / **20a:** 109667-17-6 / **20b:** 109552-56-9 / **20c:** 109667-18-7 / **20d:** 109552-57-0 / **21a:** 96362-86-6 / **21b:** 109552-54-7 / **21c:** 109583-93-9 / **22a:** 109552-52-5 / **22b:** 109552-58-1 / **22c:** 109552-59-2 / **23a:** 109552-50-3 / **23b:** 109552-55-8 / **24a:** 109552-51-4 / **25a:** 96362-80-0 / **25b:** 109531-59-1 / **25c:** 96362-82-2 / **26/27:** 109531-79-5 / **29:** 105285-19-6 / **30:** 109583-95-1 / **31:** 109531-80-8 / **32:** 109531-65-9 / **33:** 109583-89-3 / **34:** 109531-66-0 / **36:** 109531-74-0 / **37:** 109531-75-1 / **38:** 109531-67-1 / **39:** 109531-69-3 / **40:** 109583-90-6 / **41:** 109531-68-2 / **42:** 109531-70-6 / **43:** 109531-76-2 / **44:** 109531-77-3 / **45:** 109531-64-8 / **46:** 109531-81-9 / **47:** 105263-94-3 / **48:** 109531-83-1 / **49:** 109531-84-2 / **50:** 109531-82-0 / **51:** 109531-71-7 / **52:** 109531-85-3 / **53:** 109531-73-9 / **54:** 109531-86-4 / **55:** 109531-72-8 / **56:** 109531-87-5 / Methylphenylsulfon: 3112-85-9

<sup>1)</sup> L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6366.

<sup>2)</sup> A. T. Balaban, M. Banciu, *J. Chem. Educ.* **61** (1984) 766; vgl. auch die Synthese eines anorganischen Analogons: R. L. De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 273.

<sup>3a)</sup> N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 399. — <sup>3b)</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. —

<sup>3c)</sup> Berechnet unter Verwendung des Hilfsprogramms PIT: A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713. —

<sup>3d)</sup> Berechnet unter Verwendung der Gruppeninkremente von Schleyer: P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377. — <sup>3e)</sup> E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1.

<sup>4a)</sup> M. Christl, M. Lechner, *Angew. Chem.* **87** (1975) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 765. — <sup>4b)</sup> L. A. Paquette, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745.

<sup>5)</sup> H. Bingmann, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1978.

<sup>6a)</sup> A. C. Knipe, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 67. —

<sup>6b)</sup> H. Blancou, E. Casadevall, *Tetrahedron* **32** (1976) 2907. —

<sup>6c)</sup> Y.-H. Chang, H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 373. —

<sup>6d)</sup> C. L. Bumgardner, J. R. Lever, S. T. Purrington, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 748. — <sup>6e)</sup> K. Tanaka, H. Uneme, S. Matsui, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2965. — <sup>6f)</sup> F. Benedetti, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1374. — <sup>6g)</sup> T. Terasawa, Y. Hirano, Y. Fujimoto, N. Ikekawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1180. — <sup>6h)</sup> B. Issari, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1043.

<sup>7a)</sup> T. Butkowskyj-Walkiw, G. Szeimies, *Tetrahedron* **42** (1986) 1845. — <sup>7b)</sup> M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, *Chem. Ber.* **119** (1986) 141. — <sup>7c)</sup> S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4537. — <sup>7d)</sup> A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978. — <sup>7e)</sup> S. Miki, S. Matsumura, T. Ohno, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3669. — <sup>7f)</sup> P. G. Gassman, G. T. Carroll, *Tetrahedron* **42** (1986) 6201. — <sup>7g)</sup> K. U. Ingold, J. C. Walton, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 72. — <sup>7h)</sup> J. E. Jackson, U. Misslitz, M. Jones, A. de Meiere, *Tetrahedron* **43** (1987) 653.

<sup>8a)</sup> Ch. Rücker, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4099. — <sup>8b)</sup> Ch. Rücker, W.-D. Braschwitz, H. Prinzbach, in Vorbereitung.

<sup>9)</sup> J. K. Crandall, M. Apparu, *Org. React.* **29** (1983) 345; M. Apparu, M. Barelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, II-156.

<sup>10)</sup> W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125; K. Yano, K. Yoshida, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 363.

<sup>11)</sup> H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1339.

<sup>12a)</sup> F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartmess, G. E. Drucker, J. Gerhold, G. J. McCollum, M. Van Der Puy, N. R. Vanier, W. S. Matthews, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 326. — <sup>12b)</sup> F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7160.

<sup>13a)</sup> K. Kondo, E. Saito, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2275. — <sup>13b)</sup> Y. Gaoni, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 503. — <sup>13c)</sup> B. Corbel, T. Durst, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3648. — <sup>13d)</sup> M. Julia, D. Uguen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 513. — <sup>13e)</sup> B. Corbel, J. M. Decesare, T. Durst, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 505. — <sup>13f)</sup> N. J. Hales, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4603. — <sup>13g)</sup> J. M. Decesare, B. Corbel, T. Durst, J. F. Blount, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 1415. — <sup>13h)</sup> P. Koch, Y. Nakatani, B. Luu, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, II-189. — <sup>13i)</sup> H. Nemoto, H. Kurobe, K. Fukumoto, T. Kametani, *Heterocycles* **23** (1985) 567. — <sup>13j)</sup> K. Tanaka, H. Yoda, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4747. — <sup>13k)</sup> J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3674.

<sup>14)</sup> S. O. Nwaukwa, S. Lee, P. M. Keehn, *Synth. Commun.* **16** (1986) 309.

<sup>15)</sup> Y. Gaoni, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2564.

<sup>16a)</sup> W. E. Truce, V. V. Badiger, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3277. —

<sup>16b)</sup> W. E. Truce, F. J. Frank, *ibid.* **32** (1967) 1918. — <sup>16c)</sup> B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Strege, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3477. — <sup>16d)</sup> A. C. Brown, L. A. Carpino, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1749. — <sup>16e)</sup> L. Horner, R.-E. Schmitt, *Phosphorus Sulfur* **13** (1982) 301.

<sup>17)</sup> H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **26** (1979) 1.

<sup>18)</sup> Vorläufige Mitteilungen: <sup>18a)</sup> Ch. Rücker, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 411. — <sup>18b)</sup> Ch. Rücker, H. Prinzbach, H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565.

<sup>19)</sup> R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, *Synthesis* **1979**, 535.

<sup>20)</sup> H. Ahlbrecht, G. Schneider, *Tetrahedron* **42** (1986) 4729.

<sup>21)</sup> Ch. Rücker, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 135.

<sup>22a)</sup> R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620. — <sup>22b)</sup> R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 5284.

<sup>23a)</sup> B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, J. H. Rigby, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3080. — <sup>23b)</sup> T. M. Dolak, T. A. Bryson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1961.

<sup>24)</sup> G. Stork, J. F. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5270; J. H. Babler, A. J. Tortorello, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 885; F. E. Ziegler, G. R. Reid, W. L. Studt, P. A. Wender, *ibid.* **42** (1977) 1991; M. Apparu, M. Barelle, *Tetrahedron* **34** (1978) 1691; N. J. Barnes, A. H. Davidson, L. R. Hughes, G. Procter, V. Rajcoomar, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1751; M. Apparu, M. Barelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, II-83; M. Majewski, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2682.



- <sup>25)</sup> S. Hanessian, N. R. Plessas, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1035; M. S. Newman, C. H. Chen, *ibid.* **38** (1973) 1173; D. A. Seeley, J. McElwee, *ibid.* **38** (1973) 1691.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2022. — <sup>26b)</sup> R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44. — <sup>26c)</sup> M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 187.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> A. Padwa, M. W. Wannamaker, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2555. — <sup>27b)</sup> S. L. Buchwalter, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4551. — <sup>27c)</sup> R. M. Coates, L. A. Last, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7322.
- <sup>28)</sup> T. D. Krizan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6155.
- <sup>29)</sup> J. Barluenga, F. J. Fañanás, J. Villamaña, M. Yus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 2685.
- <sup>30)</sup> H. K. Hall, E. P. Blanchard, S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 110.
- <sup>31)</sup> N. H. Andersen, D. A. McCrae, D. B. Grotjahn, S. Y. Gabhe, L. J. Theodore, R. M. Ippolito, T. K. Sarkar, *Tetrahedron* **37** (1981) 4069; N. V. Bac, Y. Langlois, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7666; G. Maier, M. Hoppe, P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 990; L. A. Paquette, G. J. Wells, G. Wickham, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3618; L. A. Paquette, C. Blankenship, G. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6442.
- <sup>32)</sup> E. J. Corey, H. Cho, Ch. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3455.
- <sup>33)</sup> A. R. Chamberlin, J. E. Stemke, F. T. Bond, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 147; D. Hellwinkel, R. Lenz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 66; W. E. Truce, E. J. Madaj, *Sulfur Reports* **3** (1983) 259.
- <sup>34)</sup> Ch. Rücker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>35)</sup> R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2112; D. P. Cox, J. Terpinski, W. Lawrynowicz, *ibid.* **49** (1984) 3216; H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2285.
- <sup>36)</sup> M. Christl, R. Herbert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2022.
- <sup>37)</sup> G. Maier, T. Sayrac, H.-O. Kalinowski, R. Askani, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2214.
- <sup>38)</sup> J. Stapersma, I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **38** (1982) 191.
- <sup>39)</sup> G. S. Bates, S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2006.
- <sup>40)</sup> G. Kaupp, K. Rösch, *Angew. Chem.* **88** (1976) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 163; K.-H. Müller, C. Kaiser, M. Pillat, B. Zipperer, M. Froom, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2492.
- <sup>41)</sup> H. W. Pinnick, *Org. Prep. Proced. Int.* **15** (1983) 201.
- <sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.* **44** (1967) 304. — <sup>42b)</sup> R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **35** (1979) 2169. — <sup>42c)</sup> Ch. Finkenty, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2394. — <sup>42d)</sup> W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3295.
- <sup>43)</sup> <sup>43a)</sup> H. Leininger, M. Christl, D. Wendisch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 681. — <sup>43b)</sup> R. Stober, H. Musso, E. Osawa, *Tetrahedron* **42** (1986) 1757. — <sup>43c)</sup> Der Kohlenwasserstoff K (X = H) ist neuerdings auf anderem Wege erhalten worden: A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 555.
- <sup>44)</sup> H. H. Wasserman, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2770; R. D. Miller, D. L. Dolce, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3813; A. Gilbert, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1606; E. Osawa, K. Aigami, Y. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 181.
- <sup>45)</sup> Y. Gaoni, A. Tomazic, E. Potgieter, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2943; Y. Gaoni, A. Tomazic, *ibid.* **50** (1985) 2948.
- <sup>46)</sup> V. V. Razin, V. A. Vasin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **20** (1984) 669; V. V. Razin, V. A. Vasin, K. A. Ogloblin, *ibid.* **19** (1983) 2223.
- <sup>47)</sup> S. Hoz, *Tetrahedron* **24** (1984) 5213; S. Hoz, D. Aurbach, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3285, 4144; siehe auch Lit.<sup>7c)</sup>
- <sup>48)</sup> J.-M. Gaillot, Y. Gelas-Mialhe, R. Vessiere, *Chem. Lett.* **1983**, 1137; N. Dufort, B. Jodoin, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1779.
- <sup>49)</sup> Die Deskriptoren eq und ax bezeichnen die Lage des Substituenten equatorial bzw. axial bezogen auf den Sechsring (nicht den Vierring).
- <sup>50)</sup> R. J. Abraham, M. A. Cooper, J. R. Salmon, D. Whittaker, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 489.
- <sup>51)</sup> M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- <sup>52)</sup> <sup>52a)</sup> W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4353. — <sup>52b)</sup> W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1485. — <sup>52c)</sup> J. Frank, G. Konrad, I. Roßnagel, H. Musso, G. Maier, W. Schwab, *Chem. Ber.* **120** (1987) 443.
- <sup>53)</sup> T. Mukaiyama, M. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1973**, 291.
- <sup>54)</sup> R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318.

[106/87]