

Phenylsulfonylsubstituierte Octabisvalene, Synthesen und Reaktionen

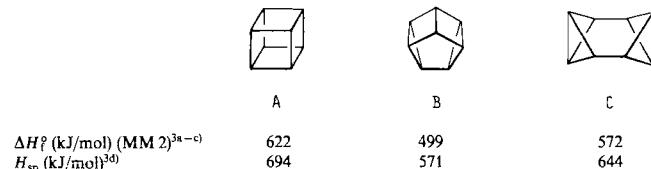
Christoph Rücker

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

Ein 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^{2,4}]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^{2,4}]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).

Das bisher unbekannte hochgespannte Pentacyclo-[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan C („Octabisvalen“) ist neben Cuban A und Cunean B¹⁾ das dritte gesättigte Valenzisomere des Cyclooctatetraens (CH)₈²⁾.

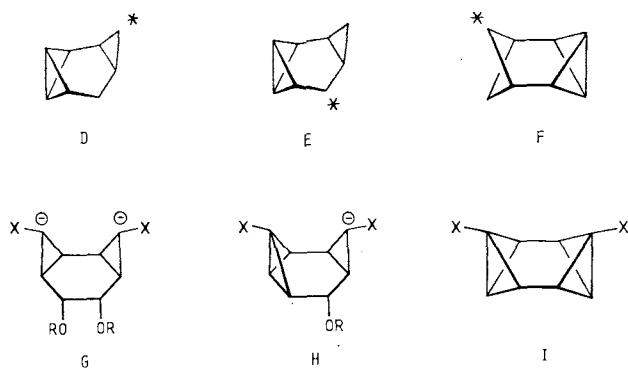


Einer Synthese durch sukzessive C–C-Bindungsbildung wird sich dieses ungewöhnliche Ringsystem wegen der mit zunehmender Anzahl kleiner Ringe ständig wachsenden Spannung widersetzen. Insbesondere in den potentiellen Octabisvalen-Vorstufen D–F [der Stern symbolisiert ein reaktives C-Atom (Kation, Radikal, 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 Cyclopropylcarbinyl-Anordnung) Ausweichreaktionen begünstigen. Tatsächlich sind frühere Versuche zur Synthese des Octabisvalens von Christl^{4a)} und Paquette^{4b)} (über carbenoide Zwischenstufen vom Typ D) sowie von Prinzbach und Bingmann⁵⁾ (über ein Carbenoid E) an diesem Problem gescheitert.

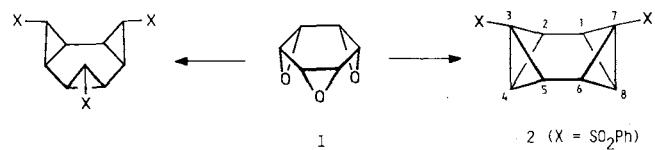
Es erschien lohnend, den Aufbau des Octabisvalen-Ringgerüstes I über carbanionische Vorstufen G, H anzugehen, da solche „Anionen“ sich durch Metallierung unter milden Bedingungen erzeugen lassen sollten (hinreichende Stabilisierung durch acidifizierende Substituenten vorausgesetzt),

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^{2,4}]octanes of type 32–34, 38–41 obtained do not undergo further addition. Addition to both bicyclo[1.1.0]butane systems is achieved intramolekularly by divalent nucleophiles, yielding bridged tricyclo-[3.1.1.1^{2,4}]octanes of type 42/45. Lithiation and silylation of 2 as well as reductive removal of the sulphonyl groups give rise to other substituted octabisvalenes (46–54, 56), among them to the monosubstituted 3-(phenylsulfonyl)octabisvalene (51).



da die Aktivierungsbarrieren intramolekulärer anionischer Cyclisierungen zu Cyclopropanen niedrig sind⁶⁾ (hinreichend günstige sterische Gegebenheiten und gute Abgangsgruppenqualität von OR vorausgesetzt), und da Bicyclobutane im basischen Milieu weniger labil sind als z. B. im sauren⁷⁾. Für G und H bot sich ein Zugang aus anionischen C₁-Bausteinen und dem für ähnliche Zwecke bewährten *cis*-Benzoltrioxid (1) an: Entsprechend der Synthese carbocyclischer *cis*-Tris- σ -homobenzole aus 1 und drei C₁^{2–}-Bausteinen⁸⁾ war für Octabisvalene der Aufbau aus 1 und zwei C₃^{2–}-Bausteinen vorgesehen.



Der Substituent X im C₁-Baustein H₃C—X muß folgenden Anforderungen genügen:

(i) Er muß die Bildung des Carbanions X—CH₂[—] sowie später der Carbanionen R—CH₂[—]—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 → Allylalkohol⁹⁾ geben.

(ii) Er soll Cyclopropane stabilisieren, so daß die als Zwischenprodukte auftretenden Cyclopropylcarbinole ohne konkurrierende Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerungen¹⁰⁾ verestert werden können.

(iii) Er soll die Bicyclo[1.1.0]butanstrukturen im Endprodukt stabilisieren und so evtl. erst dessen Isolierung ermöglichen^{7d)}.

Maßgeblich für die Wahl von X = SO₂Ph¹¹⁾ waren

1) die vergleichsweise hohe Acidität der Methylprotonen von Methylphenylsulfon (pK_a = 29.0 in DMSO^{12a)}),

2) die literaturbekannte Eignung sulfonylsubstituierter Carbanionen für die nucleophile Addition an Epoxide¹³⁾ (die durch eigene Versuche mit Epoxycyclohexan sowie später durch eine gezielte Untersuchung¹⁴⁾ überprüft wurde),

3) die Tatsache, daß Gaoni phenylsulfonylsubstituierte Bicyclo[1.1.0]butane durch intramolekulare Cyclisierung phenylsulfonylsubstituierter Lithiocyclopropane erhalten hatte¹⁵⁾,

4) die Tatsache, daß Phenylsulfonylsubstituenten sich relativ einfach reduktiv entfernen lassen, insbesondere auch von Cyclopropan-C-Atomen^{6c,16)}.

Die nachteilige *ortho*-Acidität der Phenylsulfonylgruppe¹⁷⁾ mußte bei all diesen Vorteilen in Kauf genommen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Varianten eines Weges zum disubstituierten Octabisvalen 2 vorgestellt¹⁸⁾. Berichtet wird auch über einige Gerüst-typische Reaktionen von 2, die unter anderem zu weiteren substituierten Octabisvalenen, zu Tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octanen und überbrückten Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octanen führen.

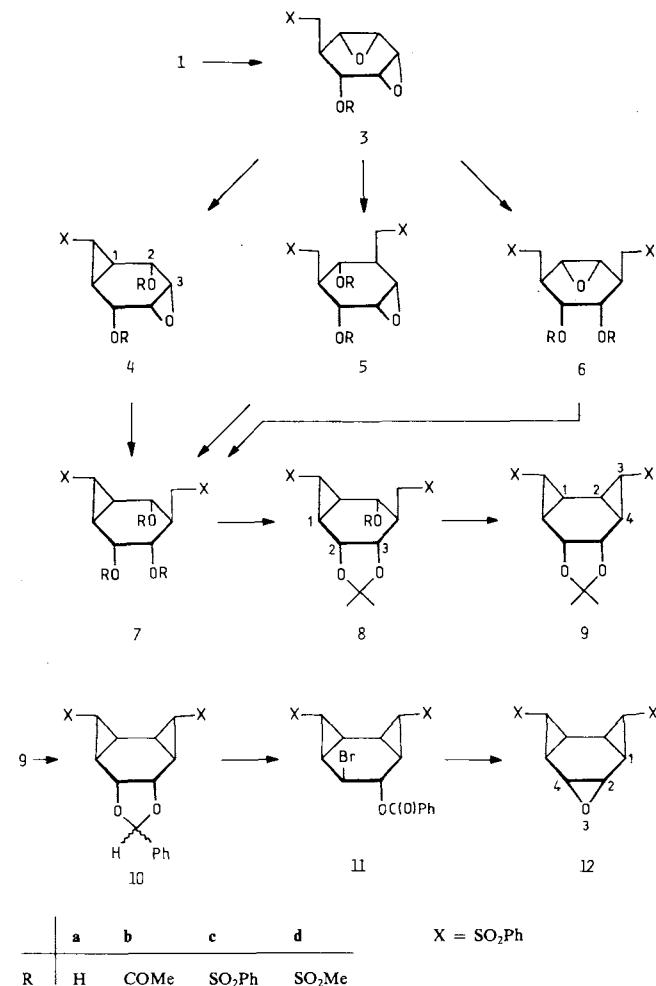
Synthese von 2

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^{8a)}. Um so überraschender war der Befund, daß bei Verwendung eines Überschusses des leicht erhältlichen α -Lithiomethylphenylsulfons¹⁹⁾ (die pK_a-Werte von H₃CSO₂Ph und MeCH₂SO₂Ph in DMSO werden mit 29.0 und 31.0 angegeben^{12a)}) praktisch quantitativ ($\geq 95\%$) das intramolekular cyclisierte Bisaddukt 7 entsteht (Schema 1), in dem bereits drei der angestrebt sechs neuen CC-Bindungen geknüpft sind.

Von den Zwischenprodukten 3–6^{8a)} konnten bei Verwendung geringerer Mengen des Nucleophils lediglich das C_s-symmetrische cyclisierte Monoaddukt 4 sowie in Spuren

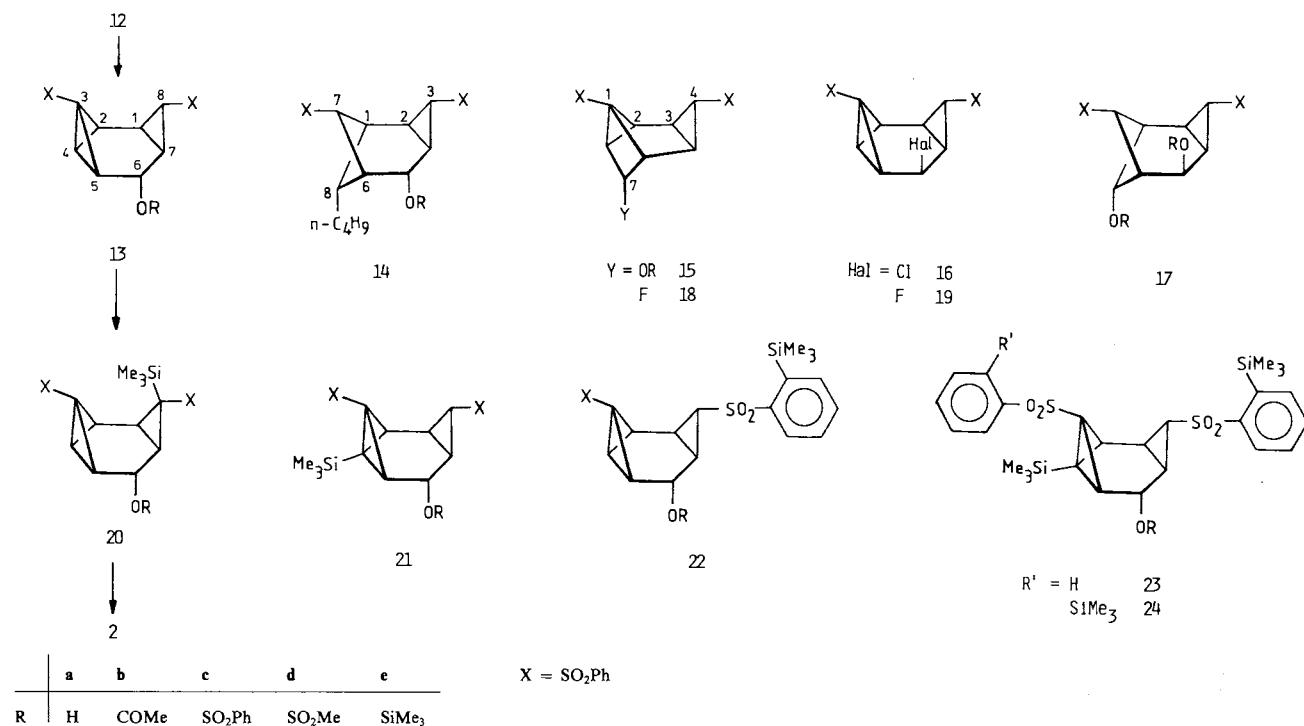
das einfache Monoaddukt 3 in Form ihrer Acetate 3b/4b isoliert und identifiziert werden. Die nichtcyclisierten Bisaddukte 5 und 6 (auf anderem Wege erhalten) konnten als Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden. 7 fällt aus dem Reaktionsgemisch als schwerlösliches Lithiumsalz aus, das mit Pyridin/Acetanhydrid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

Schema 1



Für den baseninduzierten Ringschluß zum Tricyclus 9 eignen sich 8c und 8d gleichermaßen; die Acidität der Mesyl- α -Protonen und des sulfonylierten Cyclopropanringes (der pK_a-Wert von Phenylsulfonylcyclopropan in DMSO wird mit > 32 angegeben^{12b)}) verursacht keine Probleme, sie macht sich lediglich durch einen Mehrverbrauch an Base bemerkbar. So erfordert vollständiger Umsatz von 8c 2 Äquivalente Lithiumdiisopropylamid (pK_a = 34.4 in THF²⁰⁾), 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*). Das so in guter Ausbeute erhältliche **9** (4 Äquivalente LDA, -20°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 sauerstofftragenen 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 Epoxidrings profitieren sollte^{13b,c,24)}. **12** wird nach der Methode von Hanessian²⁵⁾ aus **9** über das Benzylidenacetat **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°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-[D₂]-**13a** nach Deuteriolysen mit D₂O und Aufarbeitung mit H₂O zeigt. Beide Positionen waren in diesem Experiment zu etwa 70% deuteriert, die Acidität von Bicyclobutan-Brückenköpfen ließ dies erwarten²⁶⁾.

* Parallel zu der hier beschriebenen Arbeit mit X = SO₂Ph wurden auch analoge Versuche mit X = SPh durchgeführt. Dieser Substituent sollte sich unter besonders milden Bedingungen reduktiv entfernen²¹⁾. Er erwies sich jedoch als für unsere Zwecke ungeeignet, insbesondere aufgrund zweier Befunde: 1) In den **7a** und **8a** entsprechenden Systemen mit X = SPh (erhalten aus **1** und Phenylthiomethylolithium in THF/HMPT²¹⁾) war eine Veresterung der Cyclopropylcarbinol-Funktionen mit z. B. Benzolsulfonylchlorid unmöglich. 2) Wegen der nur schwach α -acidifizierenden Wirkung von SPh (p_{K_a} von PhSCH₃ = 38.3 in THF, 43 in DMSO^{22a}) müssen zur Metallierung sehr starke Basen wie *n*-Butyllithium^{23a} oder *tert*-Butyllithium^{23b} verwendet werden. Dabei war eine selektive Metallierung der Methylenpositionen im **8** entsprechenden System mit X = 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 D₂O 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^{27a,b} in Edukt oder Produkt wird ebensowenig beobachtet wie Folgereaktionen eines *exo*-Anions^{27c} oder alternativer Ringschluß zum Cyclobutan **15a**^{6a,f}.

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 = SO₂C₆H₅, des aciden 4-H und einer CH-aciden Abgangsgruppe (OSO₂C₆H₅ oder OSO₂CH₃) 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°C mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und deuteriolysiert nach 10 min mit D₂O, 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 6β-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 D₂O nach 30 s konnte eine kleine Menge 4-[D]-**13c**, sowie bei Behandlung mit Lithiumtetramethylpiperidin in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid²⁸⁾ eine geringe Menge des 4-silylierten Derivats **21c** isoliert werden. Gegenüber einem Äquivalent Kaliumhydrid ist **13c** 2 h lang ($-78^{\circ}\text{C} \rightarrow +10^{\circ}\text{C}$) inert. Die hohe Zersetzungskinetik 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 Parallele²⁹⁾. Ein zweiter zum Verlust von **13c** führender Weg dürfte die Metallierung vorzugsweise in Position 4 mit anschließender anionischer Polymerisation sein³⁰⁾, 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 Vorräuber 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 sollte³¹⁾. Selbstverständlich hängt der Erfolg auch davon ab, ob inter- und intramolekulare Umptronierungen hinreichend langsam sind verglichen mit der Cyclisierung zu **2**. Da die Silylierung **13**→**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 Silylierungsmittel³²⁾ 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^{17,28,33)} 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**³⁴⁾ nicht von der Zeitspanne 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 Sulfonatgruppe. Möglicherweise liegen die Lithiumsalze als Gleichgewichtsgemisch vor, wobei dann dem wenig reaktiven TMS—Cl nur die Molekülperipherie zugänglich ist (→ *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[−] (wie bei **13a**) zu beobachten.

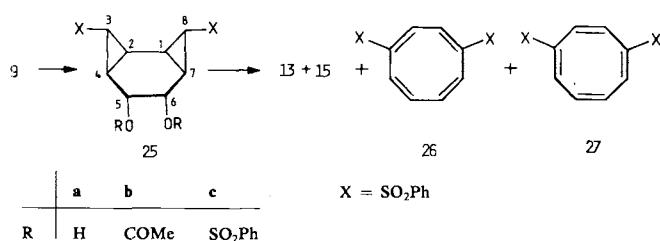
Bei Behandlung einer THF-Lösung des sorgfältig getrockneten Benzolsulfonates **20c** mit einem Äquivalent bestmöglich getrocknetem Tetrabutylammoniumfluorid in THF³⁵⁾ entstehen laut NMR-Spektrum des Rohgemisches **13c**, die Fluoride **18/19** und Octabisvalen **2** im Verhältnis 35:8:35:22. Das ¹H-NMR-Spektrum 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''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 ¹³C-NMR-Spektrum zeigt für die Gerüst-C-Atome drei Signale, von denen eines die für Bicyclobutan-Brückenköpfe typische Kopplung ¹J_{C,H} von 214 Hz aufweist^{26c,36)}. Die strukturellen Details von **2** wurden inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^{18b)}.

Während also das Fluorid hauptsächlich wie geplant am Silicium angreift (daneben auch in den Positionen 4 und 6; **18** und **19** entstehen auch im Kontrollversuch unter denselben Bedingungen z. B. aus **13d**), fangen offenbar Protonen das intermediäre 8-Anion von **13d** größtenteils 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** einzusetzen 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.

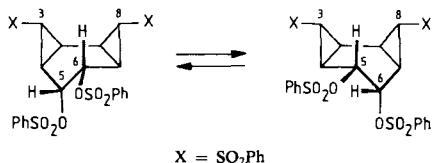
Verkürzte Synthese von 2

Die wegen der Basenempfindlichkeit von **13c** notwendige umständliche Silylierungs-Desilylierungs-Sequenz macht die obige Synthese von **2** unergiebig (Gesamtausbeute **1** → **2** 0.45%). Anstrengungen zur direkteren Synthese von **2** resultierten in der folgenden nur noch achtstufigen 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** → **25a** → **25c** verlaufen nahezu quantitativ.



Voraussetzung für eine glatte Cyclisierung von **25c** zu **13c** und **2** ist die quasi-axiale Anordnung der Abgangsgruppen. Laut ¹H-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 β -Eliminierung an C-5 und C-6 gegeben.



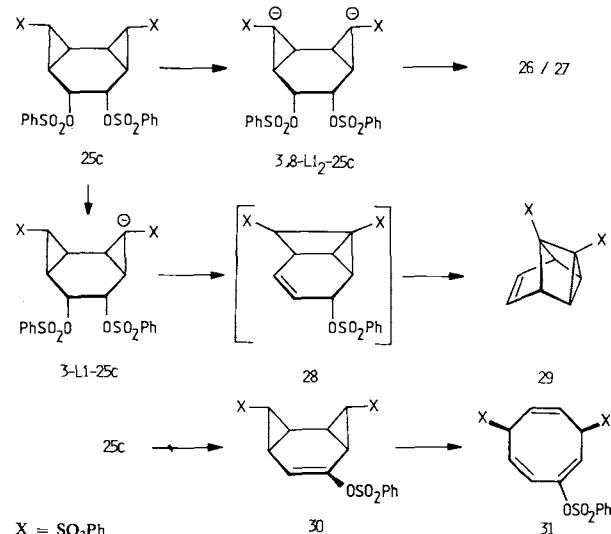
25c ist bei Baseneinwirkung weniger zersetzblich als **13c**, es ergibt bei Behandlung mit 1.6 Äquivalenten *n*-BuLi bei -78°C bis -30°C eine Ausbeute von ca. 38% **13c**, ca. 28% des tetracyclischen Alkohols **15a** und 10% eines kristallinen Gemisches der beiden Cyclooctatetraene **26/27** neben Spuren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

Der Alkohol **15a** dürfte aus nucleophilem Angriff von Li₂O (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 Vierring-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** → **15b** und **13c,d/20c,d** → **18** Präzedenzfälle, die zweite Möglichkeit war auch bei der Cyclisierung **12** → **13a** (nicht **15a**) nicht beobachtet worden.

Die hier unerwartete Bildung der Cyclooctatetraene **26/27** (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in guter Übereinstimmung mit denen anderer 1,4-disubstituierter Cyclooctatetraene³⁷⁾) läßt sich so deuten, daß die Zwischenstufen 3-Li-**25c** oder

3,8-Li₂-**25c** 1,4-Eliminierungen unter Öffnung der Dreiringe eingehen, vgl. Lit.^{27c)} (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°C, so tritt anstelle von **2** dessen tetracyclisches Isomeres **29** auf, das wahrscheinlich über **28** gebildet wird³⁸⁾.

Die Erwartung, daß bei Verwendung des größeren Gegenions K⁺ die Ausbeute an **13c** ansteigt³⁹⁾, hat sich nicht erfüllt: 2 Äquivalente Kalium-*tert*-butylat setzen **25c** in THF bei -50°C innerhalb einer Stunde vollständig um, jedoch kommt jetzt die β -Eliminierung zum Zuge: Die Produkte sind 36% *cis*-Bis- σ -homobenzol **30** und 60% Cyclooctatrien **31** (NMR). **30** ist nicht isolierbar, es wandelt sich in CDCl₃-Lösung langsam (3 d bei 20°C) in **31** um, dasselbe geschieht offenbar schnell auf einer HPLC-Säule (Kieselgel) oder in der Lösung seines Kaliumsalzes in THF bei -50°C ⁴⁰⁾.

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 Kaliumhydrid⁴¹⁾ in THF führt nach drei Tagen bei 20°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^{22b)}) beträgt die Ausbeute an **2** höchstens 15%.

Eine beträchtliche Verbesserung erbringt überraschenderweise^{42a)} Natriumhydroxid in Dimethylsulfoxid (51% **2** neben 9% **13c** nach 3 h bei 20°C mit 2.1 Äquivalenten NaOH). Als derzeit bestes Reagenz erwies sich die „superbasierte“ Kombination Kaliumhydroxid/DMSO⁴²⁾ (pK_a von H₂O in DMSO = 31.4^{42d)}) mit bis zu 61% Ausbeute. Auf diese Weise wurde **2** in g-Mengen gewonnen (Gesamtausbeute **1** → **2** 14%).

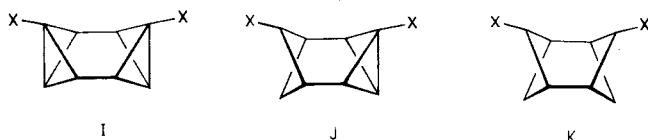
Reaktionen mit 2

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^{43a}; **K** ist durch Hydrogenolyse von Cuban- oder Secocubanderivaten nicht erhältlich^{43b,c}. 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 sind⁴⁴.



Nach den Ergebnissen mehrerer Arbeitsgruppen^{45–47} erfolgt der Angriff eines Nucleophils an ein 1-akzeptorsubstituiertes Bicyclobutan von dessen *endo*-Seite her. Obwohl die Molekühläften 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%)⁴⁸. 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** ($\geq 95\%$).

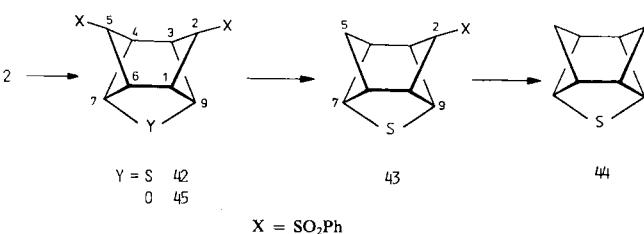
Die Zuordnung der Stereochemie an C-7 beruht auf den Kopplungsverhältnissen von 7-H. 7_{ax}-H koppelt nicht mit 1(6)-H, dagegen mit seinem ebenfalls axialen Gegenüber ($J_{7ax,8ax} = 6.6$ Hz in **32**, W-Kopplung), während 7_{eq}-H sowohl mit 1(6)-H als auch mit 4-H, dagegen nicht mit der Methylengruppe gegenüber koppelt ($J_{1,7eq} = 3.4$, $J_{4,7eq} = 1.7$ Hz in **33**)⁴⁹. Dies stimmt mit den an Molekülmodellen abgeschätzten Diederwinkeln überein⁵⁰.

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**⁵¹. Es ist ungeklärt, ob die symmetrische Zweitaddition durch sterische Hinderung der Annäherung des Reagenzies oder durch die erhöhte Spannung im Ringsystem **K** vereitelt wird^{3e}.

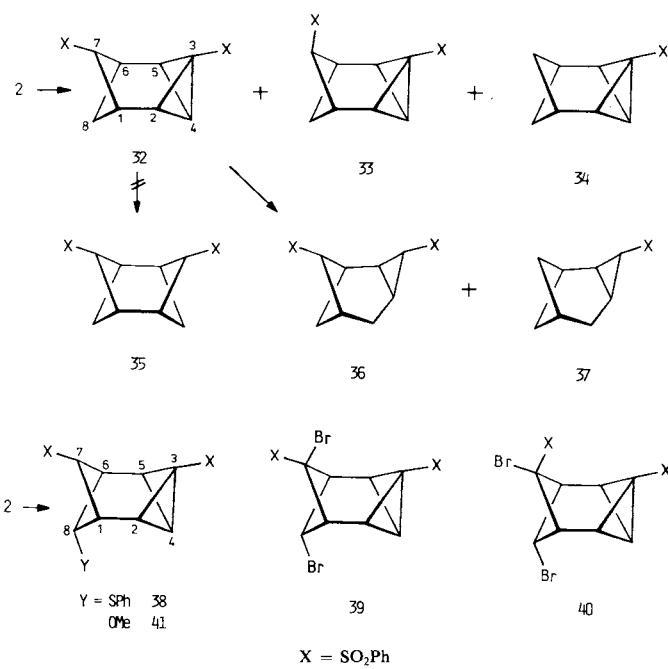
Bei katalytischer Hydrierung über Palladium reagieren **2** und **32** in für Bicyclobutane typischer Weise⁵² unter Spaltung der zentralen *und* der lateralen Bindungen zu mehreren laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum methylgruppenhaltigen Produkten.

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^{3,9}.0^{4,7}]nonan **42** (93%) bzw. **45** (45%) so schnell, daß sich keine Zwischenprodukte nachweisen lassen.



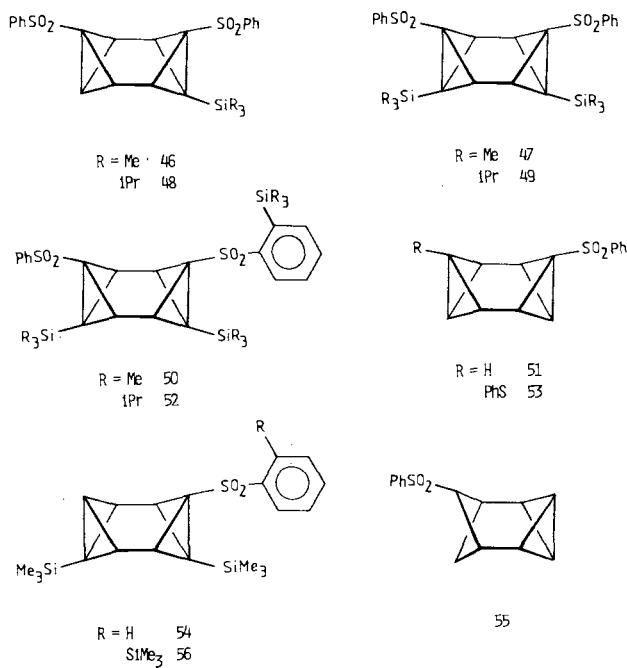
Die C-Sulfid-Bindungen in **42** werden durch Raney-Nickel nicht gespalten (**42** ist das Hauptprodukt der Reaktion von **38** mit Raney-Nickel); ebensowenig eröffnet das speziell für die Spaltung von Sulfiden entwickelte Reagenz $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ ⁵³ einen Zugang zum nicht überbrückten 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **42** und **45** durch eine



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

2 lässt sich mit *n*-Butyllithium in THF an den Brückenkopfpositionen und an den *ortho*-Positionen der Substituenten metallieren. Abspalten der selbst bei 0°C mindestens 30 min haltbaren Lithiumderivate mit D₂O ergibt z. B. das (Z)-4,8-Dideuterio-3,7-bis(phenylsulfonyl)octabisvalen, mit Trimethylsilyl- oder Triisopropylsilyl-trifluormethansulfonat³²⁾ 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^{16c)} 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 NaBH₄ 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 TiCl₄/LiAlH₄-Reagenz⁵³⁾ 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. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 250 und WM 400 (δ _{TMS} = 0; mit * gekennzeichnete Zuordnungen sind vertauschbar). — MS: Finnigan MAT 44S. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg.

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* β ,*5* α ,*6* α ,*7* α)-(\pm)-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**)⁵⁴⁾ (40 mmol) zu und lässt 12 h bei 20°C röhren, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfällt. Das Gemisch wird in verd. H₂SO₄/Ether gegossen, das Produkt fällt dabei aus, wird durch Filtration isoliert und im Ölumpenvak. 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⁻¹, 1444, 1309, 1287, 1139, 1081, 836, 734, 684, 600. — ¹H-NMR (C₅D₅N, 250 MHz): δ = 8.14–7.33 (m, 10H), 6–5 (br, 3OH), 4.63 (t, 2-H), 4.37 (d, 5-H), 4.10 (dd, A) und 3.95 (dd, B, CH₂), 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} ≈ 2, *J*_{2,3} ≈ 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*₂₀H₂₂O₇S₂ (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⁻¹, 1304, 1230, 1218, 1149, 1072, 1039, 590. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.92–7.47 (m, 10H), 5.53 (t, 2-H), 5.04 (d, 5-H), 4.62 (dd, 3-H), 3.15 (AB, CH₂), 2.80 (m, 4-H), 2.74 (t, 7-H), 2.23 (ddd, 1-H), 2.03 (ddd, 6-H), 2.12 (s, CH₃), 2.09 (s, CH₃), 1.86 (s, CH₃); *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*₂₆H₂₈O₁₀S₂ (564.6) Ber. C 55.31 H 5.00 S 11.36
Gef. C 55.25 H 5.08 S 11.21

(*1* α ,*2* α ,*4* α ,*5* β ,*6* α ,*7* α)-(\pm)-6-(Phenylsulfonylmethyl)-3-dioxatriacyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-acetat (**3b**) und (*1* α ,*2* α ,*3* β ,*5* β ,*6* α ,*7* α ,*8* α)-8-(Phenylsulfonyl)-4-oxatricyclo[5.1.0.0^{2,5}]octan-2,6-diol-diacetat (**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. Röhren bei Raumtemperatur wird extrahiert (pH-7-Puffer/Ethylacetat), das eingeengte 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 Nachweisgrenze. 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**). — ¹H-NMR (CDCl₃, 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*, CH₂), 3.10 (dd, 7-H), 2.38 (dd, 6-H), 2.04 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 2.6, $J_{2,4}$ = 3.8, $J_{4,5}$ = 0.8, $J_{5,6}$ = 11, $J_{6,7}$ = 2.6, $J_{1,7}$ = 3.8, $J_{6,A}$ = 8.7, $J_{6,B}$ = 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⁻¹, 1725, 1443, 1362, 1308, 1238, 1142, 1030, 911, 751, 589. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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, 2CH₃), 1.86 [d, 1(7)-H]; $J_{1,8}$ = 5.2 Hz.

C₁₇H₁₈O₇S (366.4) Ber. C 55.73 H 4.95 S 8.75
Gef. C 55.50 H 4.84 S 8.72

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* β ,*5* α ,*6* α ,*7* α)-(\pm)-*2,3-O-Isopropyliden-7-(phenylsulfonyl)-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. NaHCO₃-Lsg./CH₂Cl₂ gegossen. Das Produkt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, Kristallisation aus Aceton/Petrolether ergibt 17.2 g farblose Kristalle (94%) mit Schmp. 189°C. — IR (KBr): 3600–3300 cm⁻¹, 1448, 1303, 1290, 1142, 1060, 728, 629, 590. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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, CH₂), 2.34 (m, 6-H*), 2.21–1.97 (m, 1-H*, 4-H, 7-H), 1.21 (s, CH₃), 1.16 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,3}$ = 5, $J_{3,4}$ = 10.5, $J_{4,5}$ = 10.5, $J_{5,OH}$ = 4.5, $J_{4,A}$ = 3.5, $J_{4,B}$ = 6.5, $J_{A,B}$ = 15 Hz.

C₂₃H₂₆O₇S₂ (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 (CH₂Cl₂). — IR (KBr): 1731 cm⁻¹, 1444, 1301, 1234, 1216, 1150, 1143, 726, 590. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 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, CH₂), 2.39 (dd, 1-H), 2.35 (6-H), 2.29 (t, 7-H), 2.07 (s, CH₃), 2.03 (m, 4-H), 1.42 (s, CH₃), 1.31 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,3}$ = 5.3, $J_{3,4}$ = 10.5, $J_{4,5}$ = 12, $J_{5,6}$ = 2.3, $J_{6,7}$ = 5.3, $J_{1,6}$ = 9.5, $J_{1,7}$ = 5.5, $J_{4,A}$ = 3.5, $J_{4,B}$ = 5.6, $J_{A,B}$ = 15 Hz.

C₂₅H₂₈O₈S₂ (520.6) Ber. C 57.68 H 5.42 S 12.32
Gef. C 56.28 H 5.19 S 12.21

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* β ,*5* α ,*6* α ,*7* α)-(\pm)-*2,3-O-Isopropyliden-7-(phenylsulfonyl)-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 CH₂Cl₂ erhalten. Extraktion (Wasser/CH₂Cl₂) 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⁻¹, 1382, 1369, 1306, 1149, 1083, 687,

594. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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, CH₂), 2.46–2.22 (m, 1-H, 4-H, 6-H, 7-H), 1.43 (s, CH₃), 1.35 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,3}$ = 5.2, $J_{3,4}$ = 10.5, $J_{4,5}$ = 10.5, $J_{5,6}$ = 0 Hz.

C₂₉H₃₀O₉S₃ (618.7) Ber. C 56.29 H 4.89 S 15.55
Gef. C 55.81 H 5.00 S 15.37

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* β ,*5* α ,*6* α ,*7* α)-(\pm)-*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 CH₂Cl₂ und gibt 12 ml Triethylamin (86 mmol) und 6.7 ml Methansulfonsäurechlorid zu (86 mmol). Nach halbstündigem Röhren 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⁻¹, 1306, 1173, 1145, 1083, 1068, 936, 594. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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, CH₂), 3.20 (s, CH₃), 2.60 (dd, 1-H), 2.44 (m, 4-H, 6-H), 2.29 (t, 7-H), 1.47 (s, CH₃), 1.37 (s, CH₃); $J_{1,2}$ = 0, $J_{2,3}$ = 4.7, $J_{3,4}$ = 10.5, $J_{4,5}$ = 10.5, $J_{5,6}$ = 1.7, $J_{6,7}$ = 5.3, $J_{1,6}$ = 9.5, $J_{1,7}$ = 5.3 Hz.

C₂₄H₂₈O₉S₃ (556.7) Ber. C 51.78 H 5.07 S 17.28
Gef. C 51.97 H 5.26 S 17.14

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* α ,*5* α ,*6* α ,*7* α ,*8* α)-*5,6-O-Isopropyliden-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]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_f = 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⁻¹, 1327, 1308, 1150, 1140, 1069, 1060, 801, 746, 684, 592. — ¹H-NMR ([D₆]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, CH₃), 1.30 (s, CH₃); $J_{2,3}$ = 6, $J_{3,4}$ = 6, $J_{2,4}$ = 10 Hz.

C₂₃H₂₄O₆S₂ (460.6) Ber. C 59.98 H 5.25 S 13.92
Gef. C 59.69 H 5.21 S 13.92

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* α ,*5* α ,*6* α ,*7* α ,*8* α)-*5,6-O-Benzyliden-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5,6-diol* (**10**) (Diastereomerengemisch): 13.2 g **9** (28.6 mmol) wird 15 min mit 20.2 ml Benzaldehyd und 9 ml konz. Salzsäure unter einem schwachen N₂-Strom zur Verreibung 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 (NaHCO₃-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⁻¹, 1318, 1309, 1144, 1082, 684, 596. — ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]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*]; $J_{2,3}$ = 5, $J_{3,4}$ = 5, $J_{4,5}$ = 0 Hz.

C₂₇H₂₄O₆S₂ (508.6) Ber. C 63.76 H 4.76 S 12.61
Gef. C 63.22 H 4.74 S 12.57

(*1* α ,*2* α ,*3* α ,*4* α ,*5* α ,*6* β ,*7* α ,*8* α)-(\pm)-*6-Brom-3,8-bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-ol-benzoat* (**11**): 1.0 g **10** (2.0 mmol), 400 mg *N*-Bromsuccinimid (2.2 mmol) und 420 mg BaCO₃ werden in 20 ml CCl₄ 80 min auf 110–120°C erhitzt, wobei vorübergehend eine orangefarbige Färbung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird nach Eingehen über eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Ethylacetat/Petrol-

ether, 1/1), das so erhaltene Material wird aus CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisiert: 1.02 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 174°C. – IR (KBr): 1724 cm^{-1} , 1448, 1310, 1272, 1150, 1142, 1081, 605. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.95 – 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 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 CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 0.87 g NaOH (21.8 mmol) in 18 ml Methanol versetzt und 80 min bei 20°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°C werden eluiert. – IR (KBr): 1446 cm^{-1} , 1319, 1309, 1149, 1084, 804, 599, 582. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /[D₆]DMSO, 250 MHz): δ = 7.85 – 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 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

($1\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-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°C werden 2.0 ml *n*-Butyllithium-Lösung gegeben (2.05 M in Hexan, 4.1 mmol). Nach 30 min gibt man bei –78°C pH-7-Puffer zu, nach Erwärmen auf 20°C extrahiert man mit Ethylacetat. Kristallisation aus Ethylacetat/Petrolether gibt 338 mg (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 191°C nach Umkristallisation aus Aceton/Petrolether. – IR (KBr): 3600 – 3300 cm^{-1} , 1446, 1318, 1301, 1141, 1080, 1061, 812, 596. – $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]Aceton, 250 MHz): δ = 7.85 – 7.55 (m, 10H), 4.57 (d, OH), 3.82 (ddd, 6-H), 3.57 (q, 2-H), 3.25 (qd, 5-H), 2.98 (tt, 4-H), 2.0 (1-H), 1.60 (ddd, 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, $J_{4,8}$ ≈ 0.5, $J_{5,7}$ = 1.5, $J_{7,8}$ = 5, $J_{6,\text{OH}}$ = 6 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. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.78 – 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, CH_3), 2.07 (ddd, 1-H), 1.67 (ddd, 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 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 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 (CH_3 , J = 129), 18.8 (C-4, J = 210), 16.9 und 13.3 (C-1, C-7, J = 170 und 172).

(Z)-($2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\alpha,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-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. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.90 – 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, 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, $J_{4,5}$ ≈ 0, $J_{5,6}$ = 3.5, $J_{6,7}$ ≈ 0, $J_{1,7}$ ≈ 0 Hz.

($1\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-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 CH_2Cl_2 mit 6 Tropfen Pyridin, 0.26 ml Triethylamin (1.85 mmol) und 0.24 ml Benzolsulfonylchlorid (1.85 mmol) 36 h bei 20°C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd. H_2SO_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 (≈ 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°C. – IR (KBr): 1448 cm^{-1} , 1362, 1321, 1186, 1149, 1084, 926, 804, 600, 583. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.90 – 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, $J_{5,7}$ ≈ 1.5 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

($1\alpha,6\beta,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-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 CH_2Cl_2 /0.1 ml Pyridin mit 60 mg *n*-Bu₄NCl 20 h bei 20°C gerührt. Nach wäßriger Aufarbeitung (verd. H_2SO_4 /Ethylacetat) wird über wenig Kieselgel gereinigt: 34 mg farbloses Öl, laut NMR 16 von etwa 90% Reinheit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.90 – 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 Hz.

($1\alpha,6\alpha,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-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 CH_2Cl_2 mit 0.14 ml NEt_3 (1 mmol) und 0.045 ml Methansulfonsäurechlorid (0.58 mmol) 5 min bei 20°C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd. H_2SO_4 /Ethylacetat) und Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Ethylacetat/Petrolether, 1/1) ergeben 224 mg (94%) farbloses Öl, laut NMR reines 13d. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.77 – 7.48 (m, 10H), 4.72 (d, 6-H), 3.63 (q, 2-H), 3.44 (qd, 5-H), 3.03 (s, 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 Hz.

($3\alpha,4\alpha,5\alpha,7\alpha$)-(\pm)-1,4-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0.-0^{2,8}.0^{3,5}]octan-7-ol-acetat (15b) und (E)-($2\alpha,3\alpha,4\alpha,5\beta,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan-5,7-diol-diacetat (17b): 103 mg 13d (0.22 mmol) werden in 1 ml Aceton mit 500 mg Et_4NOAc drei Tage bei 20°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°C (Aceton/Petrolether).

15b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.80 – 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, CH_3); $J_{6,7}$ = 7.7, $J_{7,8}$ = 3.4 Hz.

17b: IR (KBr): 1746 cm^{-1} , 1724, 1235, 1226, 1150, 1084, 758, 721, 689. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 7.88 – 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, CH_3), 1.44 (s, 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 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 α ,6 α ,7 α ,8 α)-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]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. H₂SO₄/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. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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 α ,6 α ,7 α ,8 α)-(±)-3-(Phenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)-8-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-ol (23a), (1 α ,6 α ,7 α ,8 α)-(±)-3,8-Bis(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)-4-(trimethylsilyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]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 CDCl₃/D₂O innerhalb einer Woche (\approx 60% Umsatz) sauber in DO-21a um. Bei Acetylierung ergibt 21a das ölige 21b, 23a das kristalline 23b.

21a: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.80–7.45 (m, 10H), 4.77 (d, 6-H), 3.28 (t, 2-H), 3.00 (td, 5-H), 2.05 (s, CH₃), 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.81–7.32 (m, 9H), 4.87 (d, 6-H), 3.33 (t, 2-H), 3.07 (td, 5-H), 2.05 (s, CH₃), 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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 α ,6 α ,7 α ,8 α)-(±)-3-(Phenylsulfonyl)-8-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-ol (22a), (1 α ,6 α ,7 α)-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)-8 β -(trimethylsilyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]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 Silylthern)/Ethylacetat, dann verd. NaHCO₃-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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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, CH₃), 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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, CH₃), 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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 α ,6 α ,7 α)-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)-8 β -(trimethylsilyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-ol-benzolsulfonat (20c): 147 mg 20a (0.31 mmol) in 1.5 ml CH₂Cl₂ 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. H₂SO₄/Ether aufgearbeitet und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Ethylacetat/Petrolether, 1/1): 177 mg (93%) farbloses Öl, laut NMR 20c von > 95% Reinheit. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 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 α ,6 α ,7 α)-(±)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)-8 β -(trimethylsilyl)tetraacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-6-ol-methansulfonat (20d): 150 mg 20a (0.32 mmol) in 1 ml CH₂Cl₂ 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⁻¹, 1287, 1169, 1140, 1076, 931, 842, 798. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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, CH₃), 2.38 (dd, 1-H), 2.31 (t, 4-H), 2.00 (d, 7-H), 0.08 (s, TMS); $J_{1,2}$ = 4, $J_{2,4}$ = 3.5, $J_{2,5}$ = 3.5, $J_{4,5}$ = 3.2, $J_{5,6}$ = 2.8, $J_{6,7}$ = 0, $J_{1,7}$ = 10.5 Hz.

C₂₄H₂₈O₂S₂Si (552.8) Ber. C 52.15 H 5.11 S 17.40
Gef. C 52.31 H 5.28 S 17.53

(3 α ,4 α ,5 α ,7 α)-(±)-7-Fluor-1,4-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0^{2,8}.0^{3,5}]octan (18) und (1 α ,6 β ,7 α ,8 α)-(±)-6-Fluor-3,8-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (19): Ein mit einem Septum verschlossenes 10-ml-Kölbchen mit einem Rührmagneten wird mit trockenem N₂ gefüllt, gewogen und dann im Handschuhkasten mit 33.7 mg n-Bu₄NF · 3 H₂O (0.11 mmol) beschickt. Das Kölbchen wird bei 40 – 50°C im Ölumpenvak. (≤ 0.1 Torr) mittels einer kurzen durch das Septum gestochenen Kanüle unter Röhren 8 h evakuiert, wobei das Salz langsam schmilzt und eine glasartige klebrige Masse entsteht. Nach Belüften mit trockenem N₂ wird nochmals gewogen: 28.7 mg Inhalt, d. h. das Salz hat jetzt die Zusammensetzung n-Bu₄NF · 0.4 H₂O. 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 (N₂-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_f = 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⁻¹, 1315, 1304, 1146, 1111, 1078, 718, 683, 607, 590, 559. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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); $J_{1,2}$ = 1, $J_{3,4}$ = 2.5, $J_{4,5}$ = 3.5, $J_{5,6}$ = 1.5, $J_{6,7}$ = 7, $J_{7,8}$ = 4, $J_{2,5}$ ≤ 1, $J_{2,8}$ = 6, $J_{3,5}$ = 7, $J_{6,8}$ = 2.5, $J_{4,F}$ = 1, $J_{1,F}$ = 56 Hz.

C₂₀H₂₁FO₄S₂ (404.5) Ber. C 59.39 H 4.24 S 15.85
Gef. C 59.61 H 4.21 S 15.92

19: ¹H-NMR (CDCl₃, 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); $J_{1,2}$ = 3.5, $J_{2,4}$ = 3.4, $J_{4,5}$ = 3.4, $J_{2,5}$ = 4, $J_{5,6}$ = 3, $J_{6,7}$ = 7.5, $J_{7,8}$ = 4.3, $J_{1,7}$ = 9.5, $J_{1,8}$ = 4.3, $J_{5,7}$ ≤ 1, $J_{1,F}$ = 7, $J_{2,F}$ = 2.5, $J_{4,F}$ = 3.4, $J_{6,F}$ = 50 Hz.

(Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (2) aus 20c: 43.5 mg n-Bu₄NF · 3 H₂O (0.138 mmol) werden wie oben beschrieben getrocknet, wobei 36.5 mg Rückstand bleiben, d. h. die Zusammensetzung n-Bu₄NF · 0.2 H₂O 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 Röhren wird wäßrig aufgearbeitet (pH-7-Puffer/Ethylacetat). DC (50% Ethylacetat in Petrolether) zeigt kein 20c mehr (R_f = 0.45), sondern zwei Flecken bei R_f = 0.43 und 0.40. Das NMR-Spektrum des Rohgemisches zeigt das Vorliegen von 13c, 18, 19 und 2 im Verhältnis 33:8:35:22. 18 sowie braune Polymere werden durch Chromatographie auf Kieselgel (40% Ethylacetat in Petrolether) abgetrennt. Durch zweimalige HPLC auf einer Reversed-phase-C₁₈-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⁻¹, 1295, 1186, 1150, 1143, 1082, 996, 831, 799, 755, 729, 684, 583. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.85 – 7.34 (m, 10H), 3.17 [m, 1(2,5,6)-H], 2.75 [m, 4(8)-H]; $J_{1,2}$ = 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 [durch Spektrensimulation (etwa 80 Liniengruppen)]. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 250 MHz): δ = 7.83 – 7.46 (m, 10H), 3.28 [m, 1(2,5,6)-H], 2.86 [m, 4(8)-H]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): 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 (NH₃): m/z = 402 (M + NH₄); MS (70 eV): m/z = 243 (M – SO₂-Ph), 178, 125, 102 (M – 2 SO₂-Ph).

C₂₀H₁₆O₄S₂ (384.5) Ber. C 62.48 H 4.19 S 16.68
Gef. C 62.37 H 4.25 S 16.54

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0^{2,4}]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⁻¹, 1446, 1307, 1279, 1149, 1084, 746, 686, 592. — ¹H-NMR ([D₆]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*]; $J_{1,7}$ = 10, $J_{2,3}$ = 4.5, $J_{3,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 4 Hz.

C₂₀H₂₀O₆S₂ (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⁻¹, 1722, 1314, 1308, 1250, 1219, 1150, 1142, 1081, 1038, 748, 589. — ¹H-NMR ([D₆]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 CH₃); $J_{1,7}$ = 10, $J_{2,3}$ = 4.5, $J_{3,4}$ = 4.5, $J_{4,5}$ = 4 Hz.

C₂₄H₂₄O₈S₂ (504.6) Ber. C 57.13 H 4.79 S 12.71
Gef. C 57.32 H 4.74 S 12.54

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0^{2,4}]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 CH₂Cl₂/70 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 Röhren wird mit verd. H₂SO₄/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⁻¹, 1304, 1190, 1177, 1152, 869, 749, 684. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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]; $J_{2,3}$ = 4.4, $J_{3,4}$ = 4.4 Hz. — MS (NH₃): m/z = 718 (M + NH₄), 560 (M – SO₂-Ph – 1), 402, 262.

C₃₂H₂₈O₁₀S₄ (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 (3 α ,4 α ,5 α ,7 α)-(±)-1,4-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.2.0^{2,8}.0^{3,5}]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. H₂SO₄ zu.

Aufarbeitung mit verd. H_2SO_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 cm^{-1} , 1210, 1201, 1149, 1086, 751, 718, 680, 595, 569. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 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}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 146.4^q, 144.1^q, 140.1, 138.8 (2 \times)^q, 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 (CH_4): m/z = 385 (M + 1), 243, 179; MS (70 eV): m/z = 384 (M), 243 (M – SO_2Ph), 178, 125.

$C_{20}H_{16}O_4S_2$ (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 cm^{-1} , 1444, 1304, 1285, 1156, 1143, 1081, 1070, 750, 719, 686. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 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 (CH_4): m/z = 431 (M + 29), 403 (M + 1), 261.

$C_{20}H_{18}O_5S_2$ (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^{2,4}.0^{3,6}]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 cm^{-1} , 1319, 1308, 1150, 1087, 851, 758, 726, 716, 683, 619, 592, 548. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 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}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 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 (CH_4): m/z = 385 (M + 1), 243 (M – SO_2Ph), 125.

$C_{20}H_{16}O_4S_2$ (384.5) Ber. C 62.48 H 4.19 S 16.68
Gef. C 62.24 H 4.18 S 16.47

($1\alpha,2\alpha,3\alpha,4\alpha,7\alpha,8\alpha$)-(\pm)-3,8-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-5-ol-benzolsulfonat (30) und (\pm)-cis-5,8-Bis(phenylsulfonyl)cycloocta-1,3,6-trien-2-ol-benzolsulfonat (31): 142 mg sublimiertes KOtBu (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: 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.8–7.2 (m, 15H), 5.59 (6H), 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 cm^{-1} , 1371, 1316, 1306, 1186, 1149, 1134, 1079, 1053, 752, 715, 600. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 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 (dd, 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}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 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 (NH₃): m/z = 560 (M + NH₄), 402, 252, 186.

$C_{26}H_{22}O_7S_3$ (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. H_2SO_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_{eq}-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (32), (Z)-3,7_{ax}-Bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (33), und 3-(Phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (34): 98 mg 2 (0.26 mmol) werden in 3 ml THF bei 0°C mit 38 mg LiAlH₄ (1 mmol) 2 h gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (verd. H_2SO_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 cm^{-1} , 1307, 1288, 1144, 1081, 796, 753, 721, 684, 589, 550. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.84–7.41 (m, 10H), 3.52 [m, 2(5)-H], 3.27 (t, 4-H), 2.95 (dt, 8_{eq}-H), 2.60 [m, 1(6)-H], 2.47 (d, 7-H), 1.34 (dd, 8_{ax}-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 (CH_4): m/z = 427 (M + 1), 415 (M + 29), 387 (M + 1), 247.

$C_{20}H_{18}O_4S_2$ (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 cm^{-1} , 1300, 1187, 1140, 1080, 793, 789, 749, 600, 581, 550. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 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_{ax}-H), 1.50 (dt, B, 8_{eq}-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 (CH_4): m/z = 427 (M + 41), 415 (M + 29), 387 (M + 1).

$C_{20}H_{18}O_4S_2$ (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. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 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_{eq}-H), 1.80 (dtd, 7_{eq}-H), 1.36 (dd, 8_{ax}-H), 1.00 (dd, 7_{ax}-

H); $J_{1,2} = 3$, $J_{2,4} = 3$, $J_{1,7\alpha} = 0$, $J_{1,7\beta} = 4.9$, $J_{1,8\alpha} = 0$, $J_{1,8\beta} = 4.9$, $J_{7\alpha,7\beta} = 7.5$, $J_{8\alpha,8\beta} = 7.5$, $J_{4,7\alpha} = 2.2$, $J_{7\alpha,8\alpha} = 9$ Hz. — MS (CH₄): $m/z = 287$ (M + 41), 275 (M + 29), 247 (M + 1).

50stündige Behandlung von 208 mg **2** (0.54 mmol) in 4 ml THF mit 202 mg NaBH₄ (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_{eq},7_{eq}-Bis(phenylsulfonyl)tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan (**36**) und 3_{eq}-(Phenylsulfonyl)tricyclo[4.1.1.0^{2,4}]octan (**37**): 0.1 mmol **32** wird in HMPT mit 1 mmol NaBH₄ 48 h auf 100°C erhitzt. Extraktion (verd. H₂SO₄/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 cm⁻¹, 1299, 1146, 1080, 750, 717, 684, 592, 586, 550. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.8 - 7.5$ (m, 10H), 3.02 (m, 1-H), 3.00 (m, 8_{eq}-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_{ax}-H*), 1.85 (m, 4-H und 5_{eq}-H*), 1.33 (dd, 8_{ax}-H); $J_{1,2} < 1$, $J_{2,3} = 4$, $J_{3,4} = 4$, $J_{2,4} = 9.8$, $J_{4,5\alpha} = 8.7$, $J_{5\alpha,6} \approx 4^*$, $J_{5\alpha,5\beta} = 15$, $J_{1,8\alpha} = 0$, $J_{6,8\alpha} = 0$, $J_{5\alpha,6} \approx 3^*$, $J_{7,8\alpha} = 6$, $J_{8\alpha,8\beta} = 9$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 133.9$ 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 (CH₄): $m/z = 429$ (M + 41), 417 (M + 29), 389 (M + 1), 249, 247.

C₂₀H₂₀O₄S₂ (388.5) Ber. C 61.83 H 5.19 S 16.51
Gef. C 61.84 H 5.05 S 16.61

37: ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{ax}-H*), 2.07 (m, 8_{eq}-H**), 1.87 (m, 4-H und 7_{eq}-H**), 1.83 (m, 5_{eq}-H*), 1.31 (t, 8_{ax}-H***), 0.99 (dd, 7_{ax}-H***); $J_{1,2} = 5.2$, $J_{2,3} = 3.9$, $J_{3,4} = 3.9$, $J_{7\alpha,7\beta} = 10.5^*$, $J_{8\alpha,8\beta} = 8.6^*$, $J_{7\alpha,8\alpha} = 8.6$, $J_{2,4} = 10$, $J_{5\alpha,5\beta} = 15$, $J_{1,8\alpha} = 0$, $J_{6,7\alpha} = 0$, $J_{1,7\alpha} = 0$, $J_{6,8\alpha} = 0$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 133.2$ (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 (CH₄): $m/z = 289$ (M + 41), 277 (M + 29), 249 (M + 1), 107.

(Z)-3,7_{eq}-Bis(phenylsulfonyl)-8_{ax}-(phenylthio)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]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. NaHCO₃-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 cm⁻¹, 1315, 1303, 1148, 1142, 1080, 721, 715, 684, 592, 551. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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 (CH₄): $m/z = 535$ (M + 41), 523 (M + 29), 495 (M + 1), 353 (M - SO₂Ph).

C₂₆H₂₂O₄S₃ (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_{ax}-Methoxy-3,7_{eq}-bis(phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]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. H₂SO₄/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. — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): $\delta = 7.83 - 7.42$ (m, 10H), 4.52 (t, 8-H), 3.66 (t, 4-H), 3.26 (s, CH₃), 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^{2,4}.0^{3,5}]octan (2 Diastereomere der wahrscheinlichen Struktur **39** und **40**): Die Reaktion von **2** mit einem geringen Überschuß Brom wird in CDCl₃ 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{eq},5_{eq}-Bis(phenylsulfonyl)-8-thiatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]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 Durcheilen von H₂S 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 CHCl₃ umkristallisiert werden: Schmp. 285°C (Zers.); es sublimiert ab 260°C/1 atm. — IR (KBr): 1445 cm⁻¹, 1285, 1238, 1132, 1080, 931, 752, 686, 599, 587, 547. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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].

C₂₀H₁₈O₄S₃ (418.6) Ber. C 57.39 H 4.33 S 22.98
Gef. C 57.25 H 4.24 S 22.84

2_{eq}-(Phenylsulfonyl)-8-thiatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (**43**): 0.11 ml TiCl₄ (1 mmol) wird in 4 ml THF mit 76 mg LiAlH₄ (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 2.5ständigem Rühren bei 70°C arbeitet man mit verd. H₂SO₄/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 cm⁻¹, 1442, 1288, 1153, 1141, 714, 594, 568, 540. — ¹H-NMR (CDCl₃, 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.

C₁₄H₁₄O₂S₂ (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_{eq},5_{eq}-Bis(phenylsulfonyl)-8-oxatetracyclo[4.3.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]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. H₂SO₄/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⁻¹, 1344, 1290, 1140, 1082, 713, 680, 590, 548. – ¹H-NMR (CDCl₃, 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)-H]. – MS (CH₄): m/z = 443 (M + 41), 431 (M + 29), 403 (M + 1).

C₂₀H₁₈O₅S₂ (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^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]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 Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat 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⁻¹, 1302, 1184, 1137, 1080, 920, 836, 818, 783, 752, 585. – ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{1,8} = 3.5 Hz.

C₂₃H₂₄O₄S₂Si (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^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (47) und (Z)-3-(Phenylsulfonyl)-4,8-bis(trimethylsilyl)-7-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]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 (H₂O/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⁻¹, 1300, 1246, 1209, 1144, 1081, 932, 836, 728, 601. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.65 – 7.27 (m, 10H), 2.80 [s, 1(2,5,6)-H], 0.17 (s, 2TMS). – MS (NH₃): m/z = 546 (M + NH₄).

C₂₆H₃₂O₄S₂Si₂ (528.8) Ber. C 59.05 H 6.10 S 12.13
Gef. C 58.27 H 5.98 S 12.46

50: ¹H-NMR (CDCl₃, 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^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (48), (Z)-3,7-Bis(phenylsulfonyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (49) und (Z)-3-(Phenylsulfonyl)-4,8-bis(triisopropylsilyl)-7-(2-triisopropylsilyl-

phenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]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 Isomeren, offenbar stabile Rotamere, wandeln sich sogar bei 80°C in CDCl₃ (17 h) nicht ineinander um.

48 (Isomer A): ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{1,8} = 3.5 Hz. – MS (NH₃): m/z = 558 (M + NH₄).

Isomer B: ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{1,8} = 3.5 Hz. – MS (NH₃): m/z = 558 (M + NH₄).

49: ¹H-NMR (CDCl₃, 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 (NH₃): m/z = 714 (M + NH₄).

52: Die erste Fraktion der Chromatographie wird durch HPLC gereinigt (Kieselgel, 11% Ethylacetat in Hexan), farblose Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.96 – 7.50 (m, 9H), 2.83 [„s“, 1(6)-H und 2(5)-H], 1.10 – 0.60 (m, 63H, 3 TIPS). – MS (NH₃): m/z = 870 (M + NH₄), 714.

(E)-4-(Phenylsulfonyl)-3,7-bis(trimethylsilyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (54) und (E)-3,7-Bis(trimethylsilyl)-4-(2-trimethylsilylphenylsulfonyl)pentacyclo[5.1.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (56): **50** wird in Methanol mit wasserfreiem Na₂HPO₄ und überschüssigem 6proz. Natriumamalgam gerührt, bis DC kein Edukt mehr erkennen lässt (10% Ethylacetat in Petrolether). Die beiden Produkte mit R_f = 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 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_{1,8} = 2.6 Hz. – MS (CH₄): m/z = 429 (M + 41), 417 (M + 29), 389 (M + 1), 373 (M – Me), 247 (M – SO₂Ph), 175.

56: ¹H-NMR (CDCl₃, 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^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (51) und 7_{eq}-(Phenylsulfonyl)tetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (55) sowie 34: 105 mg **2** (0.274 mmol) werden in 15 ml Methanol mit wasserfreiem Na₂HPO₄ 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: ¹H-NMR (CDCl₃, 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); $J_{1,2}$ = 4.5, $J_{2,4}$ = 3.5, $J_{1,7}$ = 2.7, $J_{1,8}$ = 2.7, $J_{7,8}$ = 11.5 Hz.

55: ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8.00–7.50 (m, 5H), 3.10 (d, 7-H), 2.91 (m, 8_{eq}-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_{ax}-H); $J_{1,2}$ \approx 4, $J_{2,3}$ = 2.4, $J_{2,4}$ = 2.4, $J_{3,4}$ = 9.8, $J_{1,7}$ = 0, $J_{1,8ax}$ = 0, $J_{1,8eq}$ = 5.2, $J_{8eq,8ax}$ = 7.8, $J_{1,3}$ = 1.5, $J_{7,8ax}$ = 6 Hz.

Das Gemisch 51/55 blieb beim Stehenlassen in CDCl₃ während eines Monats bei 20°C unverändert.

(Z)-7-(Phenylsulfonyl)-3-(phenylthio)pentacyclo[5.1.0.-0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan (53): 0.055 ml TiCl₄ (0.50 mmol) in 2 ml THF wird 30 min mit 38 mg LiAlH₄ (1.0 mmol) gerührt. 102 mg 2 (0.263 mmol), gelöst in 2 ml THF, werden zugegeben. Nach 2.5ständigem Rühren bei 70°C wird mit verd. H₂SO₄/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 nichtumgesetztes 2. Ausbeute 35%, bezogen auf umgesetztes 2. Umkristallisation aus Ethylacetat/Petrolether ergibt 53 als farblose Plättchen vom Schmp. 129°C. – IR (KBr): 1577 cm⁻¹, 1473, 1446, 1306, 1145, 1081, 741, 688, 569, 557. – ¹H-NMR (CDCl₃, 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); $J_{1,2}$ \approx 5, $J_{2,4}$ = 3, $J_{1,8}$ = 3.4 Hz. – MS (70 eV): m/z = 352 (M), 211 (M – SO₂Ph), 210, 178.

C₂₀H₁₆O₂S₂ (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

- ¹ L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6366.
² 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.
^{3a} N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 399. – ^{3b} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. – ^{3c} Berechnet unter Verwendung des Hilfsprogramms PIT: A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713. – ^{3d} Berechnet unter Verwendung der Gruppeninkremente von Schleyer: P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377. – ^{3e} E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1.
^{4a} M. Christl, M. Lechner, *Angew. Chem.* **87** (1975) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 765. – ^{4b} L. A. Paquette, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745.

- ⁵ H. Bingmann, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1978.
^{6a} A. C. Knipe, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 67. – ^{6b} H. Blancou, E. Casadevall, *Tetrahedron* **32** (1976) 2907. – ^{6c} Y.-H. Chang, H. W. Pinnick, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 373. – ^{6d} C. L. Bumgardner, J. R. Lever, S. T. Purrington, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 748. – ^{6e} K. Tanaka, H. Uneme, S. Matsui, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 2965. – ^{6f} F. Benedetti, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1374. – ^{6g} T. Terasawa, Y. Hirano, Y. Fujimoto, N. Ikekawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1180. – ^{6h} B. Issari, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 1043.
^{7a} T. Butkowskyj-Walki, G. Szeimies, *Tetrahedron* **42** (1986) 1845. – ^{7b} M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, *Chem. Ber.* **119** (1986) 141. – ^{7c} S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4537. – ^{7d} A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978. – ^{7e} S. Miki, S. Matsumura, T. Ohno, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3669. – ^{7f} P. G. Gassman, G. T. Carroll, *Tetrahedron* **42** (1986) 6201. – ^{7g} K. U. Ingold, J. C. Walton, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 72. – ^{7h} J. E. Jackson, U. Misslitz, M. Jones, A. de Meire, *Tetrahedron* **43** (1987) 653.
^{8a} Ch. Rücker, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4099. – ^{8b} Ch. Rücker, W.-D. Braschwitz, H. Prinzbach, in Vorbereitung.
⁹ J. K. Crandall, M. Apparu, *Org. React.* **29** (1983) 345; M. Apparu, M. Barelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, II-156.
¹⁰ W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125; K. Yano, K. Yoshida, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 363.
¹¹ H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1339.
^{12a} 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. – ^{12b} F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 7160.
^{13a} K. Kondo, E. Saito, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2275. – ^{13b} Y. Gaoni, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 503. – ^{13c} B. Corbel, T. Durst, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3648. – ^{13d} M. Julia, D. Uguen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 513. – ^{13e} B. Corbel, J. M. Decesare, T. Durst, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 505. – ^{13f} N. J. Hales, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4603. – ^{13g} J. M. Decesare, B. Corbel, T. Durst, J. F. Blount, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 1415. – ^{13h} P. Koch, Y. Nakatani, B. Luu, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, II-189. – ¹³ⁱ H. Nemoto, H. Kubote, K. Fukumoto, T. Kametani, *Heterocycles* **23** (1985) 567. – ^{13j} K. Tanaka, H. Yoda, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4747. – ^{13k} J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3674.
¹⁴ S. O. Nwaukwa, S. Lee, P. M. Keehn, *Synth. Commun.* **16** (1986) 309.
¹⁵ Y. Gaoni, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2564.
^{16a} W. E. Truce, V. V. Badiger, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3277. – ^{16b} W. E. Truce, F. J. Frank, *ibid.* **32** (1967) 1918. – ^{16c} B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Streve, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3477. – ^{16d} A. C. Brown, L. A. Carpin, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1749. – ^{16e} L. Horner, R.-E. Schmitt, *Phosphorus Sulfur* **13** (1982) 301.
¹⁷ H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **26** (1979) 1.
¹⁸ Vorläufige Mitteilungen: ^{18a} Ch. Rücker, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 411. – ^{18b} Ch. Rücker, H. Prinzbach, H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565.
¹⁹ R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, *Synthesis* **1979**, 535.
²⁰ H. Ahlbrecht, G. Schneider, *Tetrahedron* **42** (1986) 4729.
²¹ Ch. Rücker, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 135.
^{22a} R. R. Fraser, M. Bresse, T. S. Mansour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620. – ^{22b} R. R. Fraser, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 5284.
^{23a} B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, J. H. Rigby, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3080. – ^{23b} T. M. Dolak, T. A. Bryson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1961.
²⁴ 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. Studd, 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.

- ²⁵⁾ 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.
- ^{26a)} G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2022. — ^{26b)} R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44. — ^{26c)} M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 187.
- ^{27a)} A. Padwa, M. W. Wannamaker, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2555. — ^{27b)} S. L. Buchwalter, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4551. — ^{27c)} R. M. Coates, L. A. Last, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7322.
- ²⁸⁾ T. D. Križan, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6155.
- ²⁹⁾ J. Barluenga, F. J. Fañanás, J. Villamaña, M. Yus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 2685.
- ³⁰⁾ H. K. Hall, E. P. Blanchard, S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 110.
- ³¹⁾ 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.
- ³²⁾ E. J. Corey, H. Cho, Ch. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3455.
- ³³⁾ 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.
- ³⁴⁾ Ch. Rücker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³⁵⁾ 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.
- ³⁶⁾ M. Christl, R. Herbert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2022.
- ³⁷⁾ G. Maier, T. Sayrac, H.-O. Kalinowski, R. Askani, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2214.
- ³⁸⁾ J. Stapersma, I. D. C. Rood, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **38** (1982) 191.
- ³⁹⁾ G. S. Bates, S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2006.
- ⁴⁰⁾ 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.
- ⁴¹⁾ H. W. Pinnick, *Org. Prep. Proced. Int.* **15** (1983) 201.
- ⁴²⁾ ^{42a)} W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.* **44** (1967) 304. — ^{42b)} R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **35** (1979) 2169. — ^{42c)} Ch. Finkentey, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2394. — ^{42d)} W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3295.
- ⁴³⁾ ^{43a)} H. Leininger, M. Christl, D. Wendisch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 681. — ^{43b)} R. Stober, H. Musso, E. Osawa, *Tetrahedron* **42** (1986) 1757. — ^{43c)} 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.
- ⁴⁴⁾ 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.
- ⁴⁵⁾ Y. Gaoni, A. Tomazic, E. Potgieter, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2943; Y. Gaoni, A. Tomazic, *ibid.* **50** (1985) 2948.
- ⁴⁶⁾ 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.
- ⁴⁷⁾ S. Hoz, *Tetrahedron* **24** (1984) 5213; S. Hoz, D. Aurbach, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3285, 4144; siehe auch Lit. ^{7c)}.
- ⁴⁸⁾ J.-M. Gaillot, Y. Gelas-Mialhe, R. Vessiere, *Chem. Lett.* **1983**, 1137; N. Dufort, B. Jodoin, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1779.
- ⁴⁹⁾ Die Deskriptoren eq und ax bezeichnen die Lage des Substituenten equatorial bzw. axial bezogen auf den Sechsring (nicht den Vierring).
- ⁵⁰⁾ R. J. Abraham, M. A. Cooper, J. R. Salmon, D. Whittaker, *Org. Magn. Reson.* **4** (1972) 489.
- ⁵¹⁾ M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- ⁵²⁾ ^{52a)} W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4353. — ^{52b)} W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1485. — ^{52c)} J. Frank, G. Konrad, I. Roßnagel, H. Musso, G. Maier, W. Schwab, *Chem. Ber.* **120** (1987) 443.
- ⁵³⁾ T. Mukaiyama, M. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1973**, 291.
- ⁵⁴⁾ R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318.

[106/87]