

Thioladditionen an Bicyclo[1.1.0]butan-Systeme¹⁾

Günter Szeimies*, Albert Schloßer²⁾, Franz Philipp³⁾, Peter Dietz⁴⁾ und Wolfgang Mickler

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. August 1977

Die Addition der Thiole an Bicyclo[1.1.0]butane zu Cyclobutylthioethern verläuft über einen Radikalkettenprozeß. Das intermediäre Thiylradikal löst dabei die Zentralbindung des gespannten Ringsystems unter Inversion am attackierten Kohlenstoffatom. Die Ergebnisse der Thioladdition an eine Serie 1-substituierter Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane **6** lassen erkennen, daß das Thiylradikal regiospezifisch den sterisch weniger gehinderten Brückenkopf C-7 angreift, wobei das stabilere der beiden möglichen Cyclobutylradikale (**7** und nicht **10**) gebildet wird. Das Resultat der Thiophenolanlagerung an das 1,3-disubstituierte Bicyclobutan **25** deutet allerdings darauf hin, daß die Orientierung im Addukt stärker von sterischen Faktoren im Bicyclobutan als vom Energieinhalt der Cyclobutylradikal-Zwischenstufe gesteuert wird. — Ein einfacher Weg zum Norpinan wird beschrieben.

Thiol Additions to Bicyclo[1.1.0]butane Systems¹⁾

The additions of thiols to bicyclo[1.1.0]butanes leading to cyclobutyl thioethers proceed *via* a radical chain mechanism. The intermediate thiyl radical opens the central bond of the strained ring system with inversion of configuration at the attacked carbon atom. The results of the thiol additions to a series of 1-substituted tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanes **6** show that the thiyl radical regiospecifically approaches the sterically less hindered bridge-head position C-7 forming the more stable of the two possible cyclobutyl radicals (**7** and not **10**). The outcome of the thiophenol addition to the 1,3-disubstituted bicyclobutane **25** indicates that the orientation in the adduct depends more on steric factors in the bicyclobutane unit than on the energy content of the intermediate cyclobutyl radical. — A convenient route to norpinane is described.

Die hohe Bereitschaft des Bicyclo[1.1.0]butans und seiner Derivate zur Reaktion mit Elektrophilen ist seit geraumer Zeit bekannt und Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen gewesen⁵⁾. Nukleophile greifen diese Substanzklasse weniger leicht an; zwar wurden Ringöffnungsreaktionen von Systemen mit einer Cyangruppe am Brückenkopf durch Amine und Alkoholate beschrieben^{6, 7)},

¹⁾ Teile dieser Arbeit wurden auf der „Chemiedozententagung 1976“ in Regensburg und auf dem „Second International Symposium on Organic Free Radicals“ in Aix-en-Provence, Frankreich, 1977, vorgetragen.

²⁾ Aus der Dissertation A. Schloßer, Univ. München 1976.

³⁾ Aus der Diplomarbeit F. Philipp, Univ. München 1977.

⁴⁾ Aus der Diplomarbeit P. Dietz, Univ. München 1977.

⁵⁾ K. C. Bishop III, Chem. Rev. **76**, 461 (1976), und dort zitierte Lit.; L. A. Paquette, Synthesis **1975**, 347, und dort zitierte Lit.; K. B. Wiberg, in Advances in Alicyclic Chemistry (H. Hart und G. J. Karabatsos), Bd. 2, S. 185ff., Academic Press, New York und London 1968.

⁶⁾ E. P. Blanchard jr. und A. Cairncross, J. Am. Chem. Soc. **88**, 487 (1966).

⁷⁾ H. K. Hall jr., E. P. Blanchard jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja und W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. **93**, 110 (1971).

doch fehlen klärende mechanistische Studien hierzu noch weitgehend. Das erarbeitete Material über Reaktionen der Bicyclo[1.1.0]butane mit Radikalen ist wenig umfangreich. Notiert sei hierzu die Fähigkeit des hochgespannten Ringsystems zur Radikalkettenpolymerisation⁷⁻⁹⁾, die unter Aufspaltung der zentralen CC-Bindung des Bicyclus abzulaufen scheint.

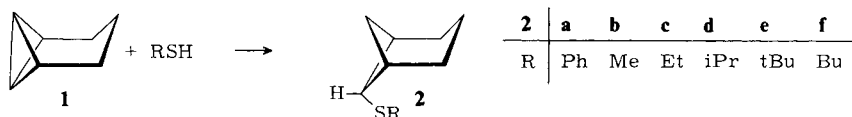
Ausgangspunkt unserer Untersuchungen zur Thioladdition an Bicyclo[1.1.0]butane waren Beobachtungen von *Blanchard* und *Cairncross* an den Reaktionen von Methanthiol und 2-Methyl-2-propanthiol mit 3-Methylbicyclo[1.1.0]butan-1-carbonitril⁶⁾. Die gewählten Reaktionsbedingungen deuteten auf einen Radikalkettenprozeß, bei dem das Thiylradikal zwar selektiv die Zentralbindung des Bicyclus aufbrach, dabei aber sowohl C-1 als auch C-3 unter nur mäßig ausgeprägter Regioselektivität angriff. Die entstandenen Regioisomeren, 1-Alkylthio-3-methyl-1-cyclobutancarbonitril und 3-Alkylthio-3-methyl-1-cyclobutancarbonitril, erwiesen sich zudem als *cis-trans*-Gemische bezüglich der Zentren C-1 und C-3. Etwas später wurde berichtet, daß das *tert*-Butylthiyl-Radikal Bicyclo[1.1.0]butan-1-carbonitril nahezu ausschließlich an C-3 attackierte⁷⁾. *Skattebøl* machte die wichtige Entdeckung, daß 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butan und Thiophenol zu einem *cis-trans*-Gemisch von 1,2,2-Trimethyl-3-(phenylthio)cyclobutanen reagierten¹⁰⁾. Aus der Stellung der Addenden im Endprodukt und aus dem Auftreten einer Induktionsperiode bei der Umsetzung der Komponenten darf auf einen Radikalkettenablauf der Thioladdition geschlossen werden.

In der vorliegenden Studie untersuchen wir an einem breiten Spektrum unterschiedlich substituierter Bicyclo[1.1.0]butane, ob Thiylradikale nur die zentrale C-1 – C-3-Bindung dieses Systems zu lösen vermögen. An geeigneten Modellen soll aufgezeigt werden, welche Faktoren die Regioselektivität des Thiylradikal-Primärangriffs (C-1 versus C-3) bestimmen, welche Stereochemie schließlich an den Additionszentren C-1 und C-3 beobachtet wird.

Die Summe unserer Ergebnisse läßt, wie weiter unten näher ausgeführt wird, nur den Schluß zu, daß die Addition der Thiole an Bicyclo[1.1.0]butane nach einem Kettenmechanismus mit dem Thiylradikal als Kettenträger über das entsprechende 3-(Alkylthio)- oder 3-(Arylthio)cyclobutyl-Radikal abläuft. Luftsauerstoff wirkt als Initiator¹¹⁾.

A. Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Die stark exotherme Reaktion zwischen Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1**) und Thiophenol in jeweils annähernd 1 M Startkonzentration in CDCl₃ im NMR-Röhrchen war laut ¹H-NMR-Analyse nach 2 Minuten beendet. Dabei war als einziges Produkt 6-*endo*-(Phenylthio)norpinan (**2a**) entstanden, das aus einem präparativen Ansatz in Pentan in einer Ausbeute von 93% isoliert werden konnte¹²⁾.



⁸⁾ H. K. Hall jr., C. D. Smith, E. P. Blanchard jr., S. C. Cherkofsky und J. B. Sieja, J. Am. Chem. Soc. **93**, 121 (1971).

⁹⁾ T. D. Swartz und H. K. Hall jr., J. Am. Chem. Soc. **93**, 137 (1971).

¹⁰⁾ L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. **1970**, 2361.

¹¹⁾ A. Fava, G. Reichenbach und U. Peron, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6696 (1967).

¹²⁾ Vorläufige Mitteil.: G. Szeimies und A. Schloßer, Tetrahedron Lett. **1971**, 3631. Unsere damalige, auf schmäler experimenteller Basis ruhende mechanistische Interpretation hat sich als revisionsbedürftig erwiesen.

Die Konstitution des Adduktes gründet sich neben den analytischen Daten auf das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1a) und auf das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1b), die beide nur mit dem Vorliegen des Norpinangerüsts in **2a** vereinbar sind.

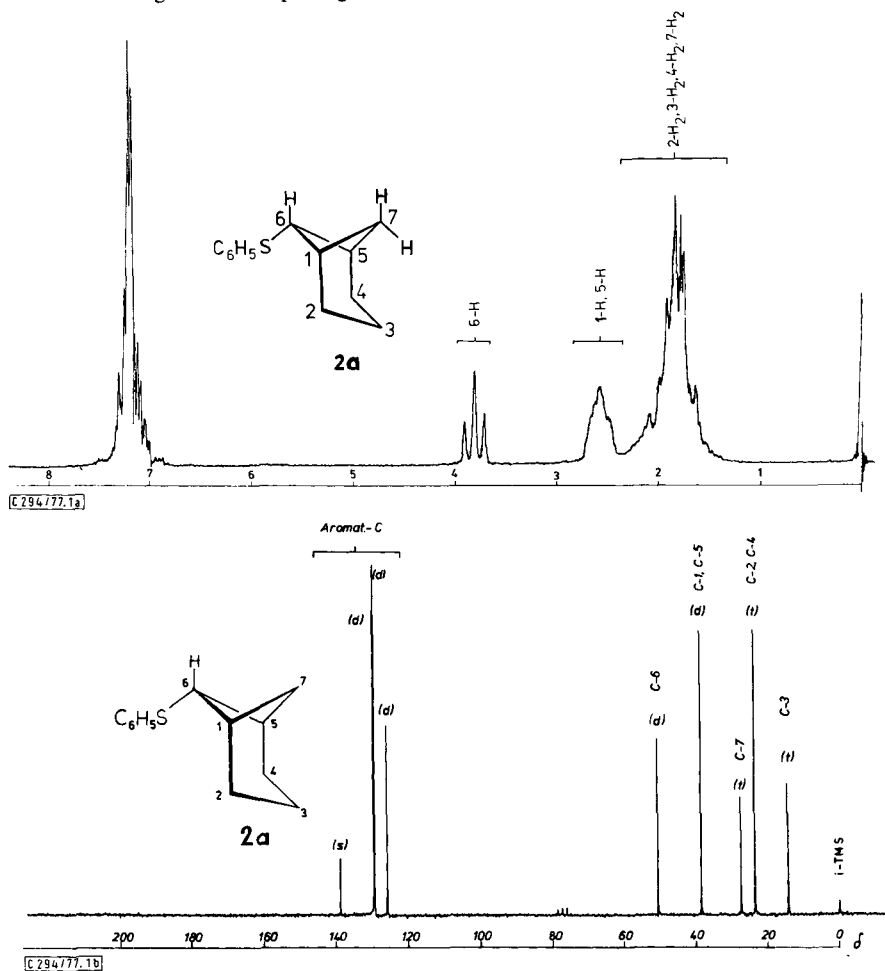


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum des 6-endo-(Phenylthio)norpinans (**2a**) in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard, δ -Skala

b) ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard, δ -Skala

Die Konfiguration des C-6 im Addukt **2a** ließ sich ebenfalls aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmen. Aus einer Serie 6-substituierter Norpinane konnten *Wiberg* und *Hess* ableiten, daß das *exo*-6-H ausschließlich mit den Brückenkopfprotonen 1-H und 5-H koppelt und von diesen zum Triplet aufgespalten wird, das *endo*-6-H hingegen mit 1-H und 5-H keine sichtbare Wechselwirkung eingeht. Eine wirksame Fernkopplung mit dem *syn*-7-H spaltet das *endo*-6-Protonensignal zum Dublett auf¹³⁾. Dieser Sachverhalt hat sich bei

¹³⁾ K. B. *Wiberg* und B. A. *Hess jr.*, J. Org. Chem. **31**, 2250 (1966).

der Zuordnung der Konfiguration von Addukten der Thiole an Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan und seinen Derivaten als sehr nützlich erwiesen.

Das Triplett bei $\delta = 3.78$ im ¹H-NMR-Spektrum von **2a** für das 6-Proton macht klar, daß sich dieses in *exo*-Stellung und die Phenylthio-Gruppe sich somit in *endo*-Position des Norpinangerüsts befinden müssen. Dieses Ergebnis erlaubt dann den Schluß, daß das Phenylthiyl-Radikal unter ausgeprägter Selektivität die zentrale Bindung C-1 – C-7 im Kohlenwasserstoff **1** von der Rückseite aus unter *Inversion* an C-1 spaltet.

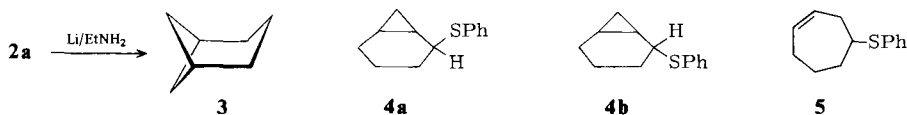
Tab. 1. Isolierte Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten (δ -Skala, CDCl₃ als Lösungsmittel) einiger 6-*endo*-(Alkylthio)norpinane **2**

2	R	% Ausb.	6-H ^{a)}	1,5-H ₂ ^{b)}	2,3,4,7-H ₈ ^{b)}	R
b	CH ₃	89	3.32	2.5	1.8	1.98 (s)
c	C ₂ H ₅	97	3.39	2.5	1.8	2.48 (q), 1.25 (t)
d	(CH ₃) ₂ CH-	71	3.40	2.4	1.8	2.88 (sept), 1.29 (d)
e	(CH ₃) ₃ C-	85	3.40	2.4	1.7	1.29 (s)
f	CH ₃ [CH ₂] ₃ -	83	3.25	2.4	1.7	2.37 (t), 1.34 – 1.87 (m), 0.88 (t)

^{a)} t, $J = 6$ Hz.

^{b)} Zentren der breiten m.

Die Bicyclo[3.1.1]heptan-Konstitution von **2a** ließ sich auch chemisch sicherstellen. Die reduktive Entschwefelung mit Raney-Nickel in Ethanol führte in 40proz. Ausbeute zum Norpinan (**3**). Der Erfolg dieser Reaktion hing allerdings in nicht ganz durchsichtiger Weise von der Qualität des eingesetzten Raney-Nickels ab. Problemloser verlief die Reduktion von **2a** mit Lithium in Ethylamin¹⁴⁾, die **3** in hoher Reinheit zu 68% erbrachte. Dieses Verfahren empfiehlt sich als brauchbare Alternative zur einstufigen Synthese des Norpinans aus dem Bicyclobutan-derivat **1**¹⁵⁾.



Ein wichtiges experimentelles Argument für die Radikalkettennatur des zum Norpinan **2a** führenden Reaktionsweges ergab sich aus folgendem Versuch: Fügte man zu einer Mischung aus **1** und etwas Schwefelpulver unter Reinstickstoff Thiophenol zu, so ließ sich mit Hilfe des Radikalfängers Schwefel¹⁶⁾ die Bildung von **2a** praktisch vollständig unterdrücken. In langsamer Reaktion (Dauer etwa 12 Stunden für annähernd jeweils 1 M Startkonzentration der Reagenzien) entstand ein Produktgemisch, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf 2-(Phenylthio)norcaran (**4a** und **4b**) und 4-(Phenylthio)-1-cyclohepten (**5**) wies.

¹⁴⁾ W. E. Truce, D. P. Tate und D. N. Burdge, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2872 (1960).

¹⁵⁾ W. R. Moore, S. S. Hall und C. Largman, Tetrahedron Lett. **1969**, 4353.

¹⁶⁾ J. L. Kice, in Free Radicals (J. K. Kochi), Bd. II, S. 711 ff., Wiley, New York, London, Sydney, Toronto 1973.

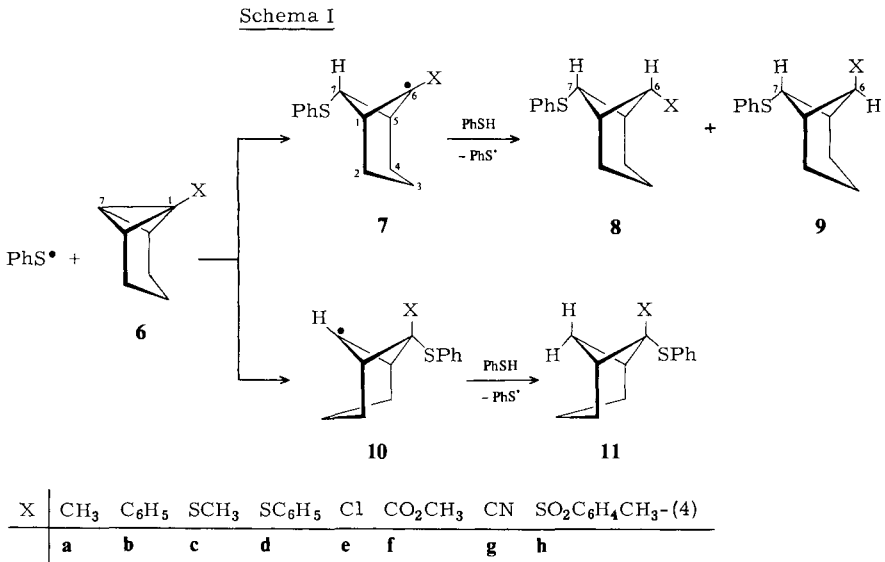
Dieses Ergebnis entspricht dem der Essigsäureaddition an **1**, bei der (2-Norcaranyl)-acetat und (3-Cyclohepten-1-yl)acetat beobachtet wurden¹⁷⁾. Es stellt gleichzeitig sicher, daß die Kettenaddition der Thiole an **1** über Thiylradikale um Größenordnungen rascher abläuft als die entsprechende Säureaddition, deren Produkte auch bei nahezu allen anderen, von uns untersuchten Bicyclo[1.1.0]butanen nicht sichtbar wurden.

Das Verhalten von Alkanthiolen bei der Reaktion mit dem Tricycloheptan **1** entspricht völlig dem des Thiophenols. In Tab. 1 sind Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten von weiteren 6-*endo*-(Alkylthio)norpinanen **2b–f** zusammengefaßt, die beim Vermischen von **1** mit den entsprechenden Thiolen entstanden.

B. 1-Substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane

Die zentrale Bindung eines Bicyclo[1.1.0]butan-Systems wird durch ein Thiylradikal von der Rückseite unter Inversion am attackierten C-Atom gebrochen, was zu einer spezifischen Konfiguration an diesem C-Atom im Cyclobutylradikal und im Endprodukt führt. Dem stereochemischen Schicksal des Radikalzentrums in der Zwischenstufe soll im folgenden nachgegangen werden.

Antworten auf diese Frage erhielten wir aus der Thiophenoladdition an die 1-substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane **6a–g**. Im Schema I sind die zu Norpinanderivaten führenden Reaktionswege festgehalten.



Die Umsetzungen der Tricyclen **6a–g** mit Thiophenol in Ether bei Raumtemperatur lieferten in hohen Ausbeuten 1:1-Addukte, die jeweils aus einem Gemisch der Norpinane **8** und **9** bestanden. Die Zusammensetzung dieser Gemische ließ sich mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren ermitteln. Die Zuordnung basierte auf der Signalaufspaltung der Protonen

¹⁷⁾ K. B. Wiberg und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **92**, 571 (1970).

an C-6 bzw. C-7 in den Isomeren **8** und **9**. Die weiter oben für die Konfigurationszuordnung von **2a** erwähnten Argumente lassen erwarten, daß die 6- bzw. 7-ständigen Wasserstoffatome in **8** als Triplets, in **9** als Triplett (7-H) und als Singulett (6-H) erscheinen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isolierten Gemische wiesen – mit Ausnahme von **8a** und **9a** und soweit andere Protonensignale die relevanten Banden nicht verdeckten – exakt dieses Aufspaltungsmuster auf.

In Tab. 2 sind die Adduktausbeuten und das Isomerenverhältnis **8/9** angegeben.

Tab. 2. Thiophenoladdition an 1-substituierte Tricycloheptane **6**, Adduktausbeute und -zusammensetzung

6	% Ausb. 8 + 9	8/9 ^{a)}
a	77	6.1
b	81	5.3
c	92	4.9
d	94	4.0
e	94	> 19
f	96	2.6 ^{b)}
g	91	5.7
h	0	–

^{a)} Aus $^1\text{H-NMR}$ -Integration.

^{b)} Durch GC.

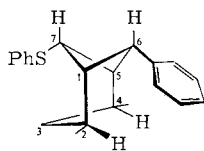
Die rechte Spalte der Tab. 2 zeigt, in welchem Ausmaß das Radikalzentrum in **7** bei der Absättigung durch Wasserstoffabstraktion aus dem Thiophenol von seinem sterischen Freiheitsgrad Gebrauch macht. In jedem Fall erfolgt der Eintritt des Wasserstoffs von der Vierringseite aus (*exo*-Route) klar bevorzugt gegenüber dem von der Sechsringsseite aus (*endo*-Route). Mit Werten zwischen 2.6 bis 6.1 ist die Selektivität aber nicht stark ausgeprägt. Ausgenommen hiervon ist das Chlortricycloheptan **6e**; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum seines Thiophenol-Rohadduktes läßt keine Anzeichen für **9e** erkennen. Diese hohe Stereoselektivität der H-Abstraktion im Radikal **7e** erstaunt um so mehr, als 1-Halogen-cyclobutyl-Radikale vermutlich ein planares Radikalzentrum besitzen oder eines, dessen pyramidale Konfiguration rasch invertiert¹⁸⁾.

Der generelle Trend zum Vorzug der *exo*-Route bei der Absättigung des trigonalen Zentrums in **7** ist nicht ohne Präzedenz: Bei der Reduktion des Bicyclo[3.1.1]heptan-6-ons mit Lithiumalanat entstehen Bicyclo[3.1.1]heptan-6-*endo*- und -6-*exo*-ol im Verhältnis 39:1¹⁹⁾.

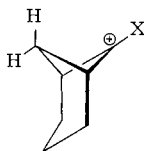
Aus dem Rohprodukt der Umsetzung von Thiophenol mit **6b** konnte das Norpinan **8b** durch Kristallisation rein erhalten werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8b** erscheint ein breites Zweiprotonen-Multiplett zwischen $\delta = 0.5 - 1.5$. Wir ordnen diese Signalgruppe den beiden zur Phenylgruppe *syn*-ständigen Protonen an C-2 bzw. C-4 zu, die in den Abschirmbereich des Phenylrestes zu liegen kommen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **8b** stützt die Norpinan-Konstitution und schließt ein Cyclopropangerüst sicher aus.

¹⁸⁾ L. J. Altman und R. C. Baldwin, Tetrahedron Lett. **1971**, 2531.

¹⁹⁾ K. B. Wiberg und B. A. Hess jr., J. Am. Chem. Soc. **89**, 3015 (1967).



8b



12

Die Addition des Thiophenols an das Sulfon **6h** gelang weder bei Raumtemperatur noch in siedendem Ether. Auch das Nitril **6g** zeigte bei der Umsetzung mit Thiophenol in einigen Fällen mehrstündige Induktionsperioden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß elektronenanziehende Substituenten am Brückenkopf des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems die Reaktivität gegenüber Thiylradikalen herabsetzen.

Die Thioladdition an 1-substituierte Tricycloheptane **6** weist ein wichtiges gemeinsames Merkmal auf. Der Primärangriff des Thiylradikals erfolgt regiospezifisch am unsubstituierten Brückenkopf des gespannten Kohlenwasserstoffs unter Bildung von **7**; die alternative Additionsrichtung mit **10** als Zwischenstufe wird nicht beobachtet. Zwei naheliegende Deutungen bieten sich hierfür an: a) Das Thiylradikal greift den Tricyclus **6** am sterisch leichter zugänglichen Zentrum C-7 an. b) Die Additionsrichtung wird bestimmt durch die Stabilität des entstehenden Cyclobutylradikals (**7** energetisch günstiger als **10**). Eine Wichtung der beiden Ursachen ist auf der Basis des bisher vorgestellten Materials nicht leicht zu treffen. Weiterhin soll erwähnt werden, daß die Orientierung in den Addukten **8a–e** bzw. **9a–e** mit einem ionischen Bildungsmechanismus nicht gut vereinbar ist. Die Anlagerung eines Protons an **6** läßt das Carbenium-Ion **12** als Zwischenstufe erwarten, das mit Thiophenol zum Produkt **11** führen könnte. Verbindungen dieser Konstitution haben wir nicht beobachtet.

C. Weitere tricyclische Systeme

2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**13**) lieferte mit Thiophenol zu 92% ein 1:1-Addukt, dem die Konstitution **14** zukommt. Die *endo*-Stellung der Phenylthio-Gruppe in **14** ergab sich neben der Aufspaltung des ¹H-NMR-Signals für das 6-Proton zum Dublett durch ein Doppelresonanzexperiment, mit dem gezeigt werden konnte, daß die Kopplung dieses Wasserstoffs mit dem Brückenkopfproton an C-5 erfolgt.

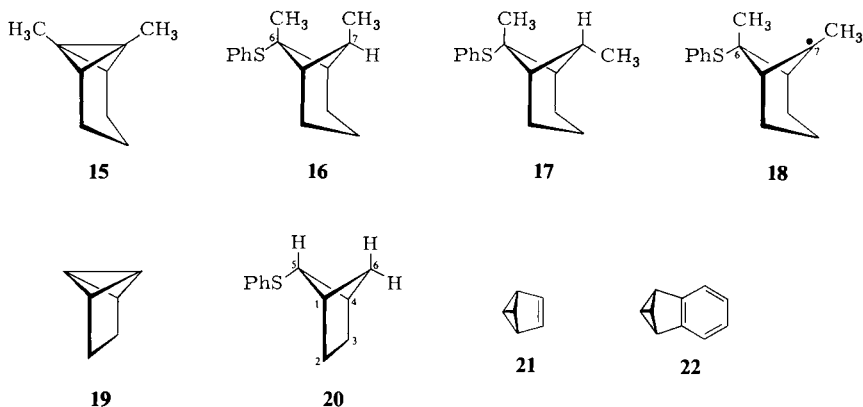
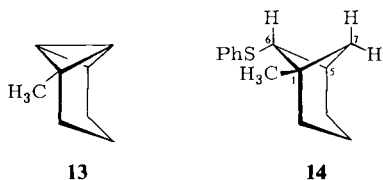
1,7-Dimethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**) und Thiophenol ergaben ein 1:2-Gemisch der Addukte **16** und **17**. Die Zuordnung beruht auf der Tatsache, daß im ¹H-NMR-Spektrum von 6,6-Dimethylnorpinan und seinen Derivaten das Signal des *exo*-ständigen Methyls bei tieferem Feld erscheint als das des *endo*-ständigen^{20, 21)}. Bemerkenswert ist das Faktum, daß die Zwischenstufe **18** ihr Radikalzentrum bei der H-Abstraktion weiterhin bevorzugt von der Vierringseite aus absättigt. Die in *exo*-Stellung an C-6 fixierte Methylgruppe behindert die Annäherung des Thiols nicht wesentlich.

Die Reaktion des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (**19**) mit Thiophenol verlief langsamer und weniger eindeutig als die von **1**. Erst nach 14 Tagen bei Raumtemperatur isolierte man zu 91% ein 1:1-Addukt, nach GC ein 85:15-Gemisch zweier Komponenten. Dem Haupt-

²⁰⁾ Y. Bessière-Chrétiens und C. Grison, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 1454.

²¹⁾ G. R. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7162 (1976).

produkt kommt die Konstitution des 5-*endo*-(Phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexans (**20**) zu, die sich hauptsächlich auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gründet. Aus ihm folgt auch die Konfiguration am C-5.



Nach *Wiberg* und Mitarbb.²²⁾ gibt sich die Konfiguration 5-substituierter Bicyclo[2.1.1]hexane klar am $^1\text{H-NMR}$ -Signal des *syn*-6-H zu erkennen. Dieses koppelt nicht mit den Brückenkopfprotonen und erscheint bei *endo*-Stellung des 5-Substituenten als Dublett, bei *exo*-Stellung wegen einer wirksamen Fernkopplung mit *endo*-5-H als Triplett, jeweils abgesetzt von den Signalen der übrigen Protonen bei höchstem Feld. Das Dublett bei $\delta = 1.03$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** weist der Phenylthio-Gruppe somit die *endo*-Position zu.

Die Konstitution des Nebenproduktes wurde nicht ermittelt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Adduktgemisches erkennt man Signale bei $\delta = 0.32 - 0.63$, die auf ein Cyclopropan deuten. Die lange Reaktionszeit zwischen **19** und Thiophenol läßt eine ionische Nebenreaktion als möglich erscheinen.

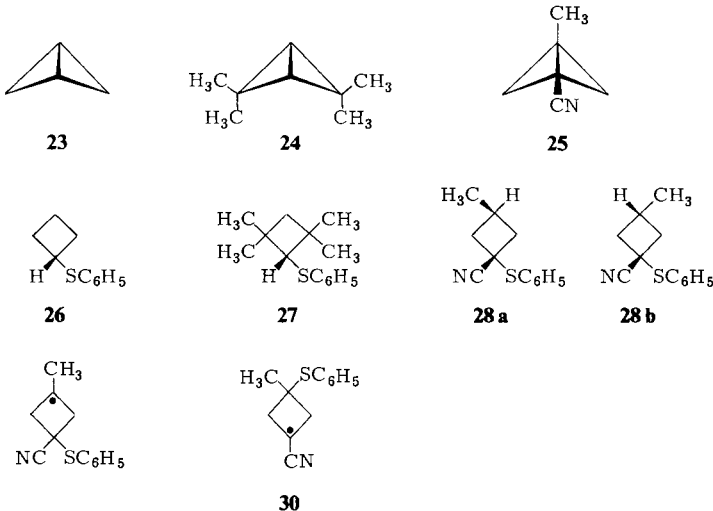
Bei der Umsetzung von Thiophenol mit 1.5 Äquivalenten Benzvalen (**21**) zeigte die GC-Analyse des Rohmaterials ein Sieben-Komponenten-Gemisch an, auf dessen präparative Auftrennung verzichtet wurde.

Auch der Versuch, Thiophenol an **22** zu addieren, lieferte kein positives Ergebnis. Nach 3 Tagen erbrachte die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse der Reaktionslösung keine Anzeichen für ein Anlagerungsprodukt.

²²⁾ *K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1594 (1962).

D. Bicyclo[1.1.0]butan, 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan und 3-Methylbicyclo[1.1.0]butan-1-carbonitril

Der Stammkörper **23**, das Tetramethylderivat **24** und das Nitril **25** ergaben mit Thiophenol die Vierringthioether **26**, **27** und das Isomerenmisch **28 a, b** in isolierten Ausbeuten von 93%, 39% und 56%. Dabei reagierten **23** und **24** spontan, während **25** 3 Tage benötigte.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Addukte stützten die angegebenen Konstitutionen und im Falle von **28 a, b** auch die Stellung der Phenylthio-Gruppe am Cyclobutan. Die 3-ständigen Methylgruppen erschienen hier nämlich jeweils als Dublett bei $\delta = 1.45$ ($J = 5.6$ Hz) und 1.13 ($J = 6.0$ Hz) im Intensitätsverhältnis 2:1. Die Zuordnung gelang bisher nicht. Anzeichen für Adduktisomere mit umgekehrter Orientierung waren dem Spektrum nicht zu entnehmen. In dieser Hinsicht unterschied sich unser Ergebnis der Thiophenoladdition an **25** von dem der Reaktionen des Methanthiols und des 2-Methyl-2-propanthiols mit **25**, bei denen auch die regioisomeren 3-Alkylthio-1-cyclobutancarbonitrile gefunden wurden⁶⁾.

Die Frage, ob die Regiochemie des Phenylthylradikal-Angriffs auf die Zentralbindung eines Bicyclo[1.1.0]butans vorwiegend durch sterische oder durch elektronische Faktoren gesteuert wird, erhält durch das Modell **25** eine erste Antwort: Das Schwefelradikal nähert sich ganz bevorzugt dem sterisch weniger gehinderten Bicyclobutan-Brückenkopf, wobei die Zwischenstufe **29** ausgebildet wird, die energiereicher ist als das Radikal **30** des alternativen Reaktionsweges.

Die Energiedifferenz von **29** und **30** mag etwa 6 kcal/mol betragen. Während die nachbarständige Nitrilgruppe ein Radikalzentrum zu etwa 9 kcal/mol stabilisiert²³⁾, bewirkt ein Methylrest in der nämlichen Position eine Energieabsenkung von nur ca. 3 kcal/mol²⁴⁾.

²³⁾ W. v. E. Doering, G. Horowitz und K. Sachdev, *Tetrahedron* **33**, 273 (1977).

²⁴⁾ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, S. 215, Wiley, New York, London, Sydney 1968.

E. Diskussion

Die in dieser Arbeit vorgestellten Beispiele der Thioladdition an Bicyclo[1.1.0]butane laufen über einen Radikalkettenprozeß ab. Von den 5 CC-Bindungen des Bicyclus spaltet das Thiylradikal ausschließlich die zentrale C-1–C-3-Bindung. Diese Reaktion eignet sich somit in hohem Maße zur selektiven Ringöffnung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems. Elektrophile Agenzien führen mit Bicyclo[1.1.0]butanen häufig zu Produkten, bei denen formal auch Seitenbindungen des Bicyclus gebrochen werden. Nur in wenigen solcher Fälle ist der Vierringanteil hoch und die Reaktion zur Synthese von Cyclobutan-derivaten verwertbar^{6, 25)}.

Die Ringöffnungsreaktion der Bicyclo[1.1.0]butane durch Thiylradikale kann als Radikalsubstitution (S_H2) angesehen werden. Stereochemisch erfolgte diese Reaktion unter Inversion der Konfiguration am attackierten C-Atom, wobei die Selektivität dieses Prozesses recht hoch sein muß. Denn in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohaddukte entsprechender Modellverbindungen ergaben sich niemals Anzeichen für Produkte mit retentiver Konfiguration am Zentrum des Primärangriffs. Über weitergehende Untersuchungen zu diesem Problem werden wir an anderer Stelle berichten²⁶⁾.

Inversion bei der S_H2 -Reaktion fanden auch *Incremona* und *Upton* bei der Photoaddition von Chlor an *cis*- und *trans*-[2,3- D_2]-1,1-Dichlorcyclopropan²⁷⁾. Des weiteren scheinen theoretische Argumente dieser Route einen energetischen Vorzug gegenüber dem unter Retention ablaufenden Prozeß einzuräumen²⁸⁾.

Die Regioselektivität der Thioladdition an das Bicyclo[1.1.0]butan-System folgt einem leicht durchschaubaren Prinzip: Befindet sich ein Substituent am Brückenkopf C-1, greift das Thiylradikal das Zentrum C-3 an, an dem ein Proton haftet. Dieser sterisch günstigere der beiden Reaktionswege führt stets zum stabileren Cyclobutylradikal. Bei 1,3-disubstituierten Bicyclobutanen scheinen sterische Effekte die Orientierung der Thioladdition zu bestimmen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die bei unseren präparativen Untersuchungen zu beobachtende Geschwindigkeit der Thiolanlagerung an Bicyclobutane offensichtlich nicht vom Energieinhalt der entstehenden Cyclobutylradikale abhängig ist. Dieser Punkt ist Gegenstand weiterer Studien.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für finanzielle Förderung dieser Arbeit. Frau *M. Mannhardt* danken wir für Mithilfe bei einigen Experimenten.

²⁵⁾ E. Müller, Chem. Ber. **108**, 1394, 1401 (1975).

²⁶⁾ G. Szeimies und P. Dietz, in Vorbereitung.

²⁷⁾ J. H. Incremona und C. J. Upton, J. Am. Chem. Soc. **94**, 301 (1972).

²⁸⁾ V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **99**, 842 (1977).

Experimenteller Teil

1. Bicyclo[1.1.0]butane

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1**)^{29,30}, 1-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6a**)³¹, 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6b**)³², Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonsäure-methylester (**6f**)³³, 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**13**)³⁴, 1,7-Dimethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**15**)³⁵, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**19**)³⁶, Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (**21**)³⁷, 3,4-Benzotricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (**22**)³⁷, Bicyclo[1.1.0]butan (**23**)³⁸, 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan (**24**)⁷ und 3-Methylbicyclo[1.1.0]butan-1-carbonitril (**25**)⁹ wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Über die Darstellung von 1-(Methylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6c**), 1-(Phenylthio)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6d**), 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6e**) und 1-(*p*-Tolylsulfonyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6h**) haben wir an anderer Stelle berichtet³⁹.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**6g**)

a) *p*-Toluolsulfonylcyamid⁴⁰: Zu einer magnetisch gerührten Lösung aus 136 g (0.763 mol) Natrium-*p*-toluolsulfonat in 500 ml Wasser leitete man bei Raumtemp. 55.0 g (0.895 mol) Chlorcyan⁴¹ ein und rührte die milchige Mischung noch 1 h. Das Produkt wurde mit Ether extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der braune Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man isolierte 92.0 g (67%) *p*-Toluolsulfonylcyamid als farblose Kristalle vom Schmp. 49–50°C.

b) **6g**: 15.2 g (0.161 mol) **1** in 100 ml wasserfreiem Ether reagierte mit 0.190 mol *n*-Butyllithium 24 h bei Raumtemp. Die dabei entstandene Suspension von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium tropfte man zu einer gerührten Lösung aus 30.0 g (0.166 mol) *p*-Toluolsulfonylcyamid in 150 ml wasserfreiem Ether (ca. 30 min). Nach weiteren 30 min fügte man zur Reaktionsmischung 200 ml Wasser zu, trennte die organische Phase ab und trocknete sie über MgSO₄. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer lieferte die Vakuumdestillation des rotbraunen Öls über eine 6-cm-Vigreuxkolonne 6.40 g (33%) **6g** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 46–48°C/0.05 Torr.

IR (Film): 3003, 2924, 2853 (CH), 2208 (CN), 1466, 1443, 870, 816, 771 cm⁻¹. – ¹H-NMR s. Lit.³⁹. – MS (70 eV): *m/e* = 119 (M⁺).



2. Reaktion von **1** mit Thiolen

a) **1** und Thiophenol: Zu 15.0 g (159 mmol) **1** in 20 ml Pentan tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung eine Lösung von 17.6 g (160 mmol) Thiophenol in 20 ml Pentan. Nach 3 h entfernte man das Pentan im Rotationsverdampfer und erhielt bei der Destillation des Rohöls 30.1 g (93%) 6-endo-(Phenylthio)norpinan (**2a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65°C/10⁻³ Torr.

²⁹) W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961).

³⁰) P. G. Gassman und G. D. Richmond, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2090 (1970).

³¹) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2022 (1963).

³²) K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui und T. Shono, Tetrahedron Lett. **1975**, 2441.

³³) L. A. Paquette und G. Zon, J. Am. Chem. Soc. **96**, 224 (1974).

³⁴) R. B. Reinartz und G. J. Fonken, Tetrahedron Lett. **1973**, 4013.

³⁵) L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Allen jr., J. Am. Chem. Soc. **94**, 7761 (1972).

³⁶) M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).

³⁷) T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3782 (1973).

³⁸) G. M. Lampman und J. C. Aumiller, Org. Synth. **51**, 55 (1971).

³⁹) G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.

⁴⁰) J. M. Cox und R. Ghosh, Tetrahedron Lett. **1969**, 3351.

⁴¹) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 587, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

IR (Film): 3067, 2941, 2857, 1582, 1477, 1091, 1023, 736, 688 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.47\text{--}2.23$ (m; 8H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 7- H_2), 2.56 (mc; 2H, 1-H, 5-H), 3.78 (t, $J = 6$ Hz; 1H, 6-H), 7.00–7.39 (m; 5H, arom. H) (s. Abb. 1a). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.40$ (t; C-3), 23.87 (t; C-2, C-4), 27.76 (t; C-7), 38.88 (d; C-1, C-5), 50.77 (d; C-6), 125.12 (d; arom. C), 128.54 (d; arom. C), 128.70 (d; arom. C), 137.72 (s; arom. C) (s. Abb. 1b). — MS (70 eV): $m/e = 204$ (44%, M^+), 149 (21%), 136 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}$ (204.3) Ber. C 76.42 H 7.89 S 15.69 Gef. C 76.68 H 7.83 S 15.66

b) **1** und Methanthiol: 3.85 g (40.9 mmol) **1** und 6.00 g (125 mmol) Methanthiol in 20 ml Ether reagierten 12 h im Eisbad. Die destillative Aufarbeitung ergab 5.20 g (89%) 6-endo-(Methylthio)-norpinan (**2b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79.5–80°C/13 Torr.

IR (Film): 2941, 2857, 1443, 1307, 1236, 943 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. — MS (70 eV): $m/e = 142$ (56%, M^+), 127 (100%), 87 (69%), 74 (63%).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}$ (142.3) Ber. C 67.54 H 9.92 S 22.54 Gef. C 67.88 H 10.01 S 22.01

c) **1** und Ethanthiol: 2.16 g (22.9 mmol) **1** und 2.16 g (34.8 mmol) Ethanthiol ergaben nach 30 min bei Raumtemp. 3.46 g (97%) 6-endo-(Ethylthio)norpinan (**2c**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90°C/20 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. — MS (70 eV): $m/e = 156$ (28%, M^+), 127 (100%), 101 (28%), 93 (27%), 88 (29%), 79 (26%).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}$ (156.3) Ber. C 69.17 H 10.32 S 20.51 Gef. C 69.58 H 10.43 S 20.58

d) **1** und 2-Propanthiol: 1.88 g (20.0 mmol) **1** und 1.45 g (19.0 mmol) 2-Propanthiol ergaben nach 12 h bei Raumtemp. 2.31 g (71%) 6-endo-(Isopropylthio)norpinan (**2d**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 92–93°C/15 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. — MS (70 eV): $m/e = 170$ (19%, M^+), 127 (100%), 93 (32%), 73 (32%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}$ (170.3) Ber. C 70.52 H 10.65 Gef. C 70.87 H 10.63

e) **1** und 2-Methyl-2-propanthiol: 0.411 g (4.37 mmol) **1** reagierten mit 0.479 g (5.31 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol 18 h bei Raumtemp. Die Destillation ergab 0.685 g (85%) 6-endo-(tert-Butylthio)-norpinan (**2e**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68–71°C/1 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. — MS (70 eV): $m/e = 184$ (8%, M^+), 127 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}$ (184.3) Ber. C 71.67 H 10.94 Gef. C 71.85 H 10.78

f) **1** und Butanthiol: Zu 22.4 g (0.238 mol) **1** in 25 ml Pentan tropfte man unter Eisbadkühlung und Rühren 21.0 g (0.233 mol) Butanthiol, gelöst in 25 ml Pentan. Nach 5 h zog man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und erhielt nach Destillation 35.8 g (83%) 6-endo-(Butylthio)-norpinan (**2f**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 112–115°C/12 Torr.

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}$ (184.3) Ber. C 71.67 H 10.94 Gef. C 71.60 H 10.84

3. Thiophenol und 1-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 6

a) **6a**: 0.521 g (4.82 mmol) **6a** in 5 ml CCl_4 wurden mit 0.430 g (3.90 mmol) Thiophenol versetzt, leichtflüchtige Anteile nach 1 h aus einem 50°C-Bad i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl durch Destillation gereinigt. Man erhielt 0.652 g (77%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 120–140°C (Bad)/0.3 Torr, nach $^1\text{H-NMR}$ ein 86:14-Gemisch aus 6-endo-Methyl-7-syn-(phenylthio)norpinan (**8a**) und 6-exo-Methyl-7-syn-(phenylthio)norpinan (**9a**).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.97$ (d, $J = 6.5$ Hz; CH_3 von **8a**), 1.21 (d, $J = 6.5$ Hz; CH_3 von **9a**); Flächenverhältnis der Methylsignale bei 0.97 und 1.21 86:14), 1.53–2.64 (breites m; 1-H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 5-H, 6-H von **8a** und **9a**), 3.60 (t, $J = 5.3$ Hz; 7-H von **8a**), 4.03 (t, $J = 5.3$ Hz; 7-H von **9a**), 6.93–7.39 (m; arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}$ (218.4) Ber. C 77.01 H 8.31 Gef. C 77.28 H 8.14

b) **6b**: Zu 20.0 g (0.117 mol) **6b** in 20 ml Pentan tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 6.40 g (0.0581 mol) Thiophenol in 20 ml Pentan. Nach 3 h brachte die destillative Aufarbeitung 13.2 g (81%) farbloses Öl vom Sdp. $160^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr als 84:16-Gemisch aus *6-endo-Phenyl-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**8b**) und *6-exo-Phenyl-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**9b**).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.47 - 1.50$ (m; 2-H, 4-H von **8b**, *syn*-ständig zu Ph), 1.64 - 2.27 (m; 2-H, 3-H₂, 4-H von **8b**; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **9b**), 2.80 - 3.20 (m; 1-H, 5-H von **8b** und **9b**), 3.40 (t, $J = 6$ Hz; 6-H von **8b**), 3.73 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **8b**), 4.03 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **9b**); Intensitätsverhältnis der t bei 3.73 und 4.03 84:16), 7.17 (breites s; 5H, arom. H). Das Signal des 6-H von **9b** liegt unter dem t bei 3.40 von **8b**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Adduktes aus **6b** und [SD]-Thiophenol fehlt das t bei 3.40. — MS (70 eV): $m/e = 280$ (0.5%, M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}$ (280.4) Ber. C 81.38 H 7.19 Gef. C 80.97 H 7.12

Dreimaliges Umkristallisieren des Gemisches **8b/9b** aus Ethanol lieferte reines **8b** vom Schmp. 64.5°C .

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.52$ (t; C-3), 20.88 (t; C-2, C-4), 41.47 (d; C-1, C-5), 41.83 (d; C-6), 48.83 (d; C-7), 125.26 (d; arom. C), 125.61 (d; arom. C), 128.00 (d; arom. C), 128.58 (d; arom. C), 128.76 (d; arom. C), 137.34 (s; arom. C), 141.29 (s; arom. C).

c) **6c**: Zu 1.40 g (9.98 mmol) **6c** in 10 ml Ether tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 1.20 g (10.9 mmol) Thiophenol in 10 ml Ether. Nach 2 h schüttelte man die Etherlösung dreimal mit je 5 ml 2 N NaOH aus und trocknete über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ergab die Hochvak.-Destillation 2.30 g (92%) farbloses Öl vom Sdp. 135°C (Bad)/ 10^{-3} Torr, nach $^1\text{H-NMR}$ ein 83:17-Gemisch aus *6-endo-Methylthio-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**8c**) und *6-exo-Methylthio-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**9c**).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.57 - 2.27$ (m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **8c** und **9c**), 2.02 (s; CH_3 von **8c**), 2.05 (s; CH_3 von **9c**), 2.50 - 2.95 (m; 1-H, 5-H von **8c** und **9c**), 3.10 (s; 6-H von **9c**), 3.15 (t, $J = 6$ Hz; 6-H von **8c**), 3.60 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **8c**), 4.35 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **9c**); Intensitätsverhältnis der t bei 3.60 und 4.35 83:17), 2.85 (breites s; 5H, arom. H). — MS (70 eV): $m/e = 250$ (23%, M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (250.4) Ber. C 67.15 H 7.24 S 25.61 Gef. C 67.07 H 7.33 S 25.48

d) **6d**: Die Mischung aus 0.400 g (3.63 mmol) Thiophenol und 0.650 g (3.21 mmol) **6d** in 10 ml Ether ergab nach 12 h bei Raumtemp. und anschließender destillativer Aufarbeitung 0.940 g (94%) farbloses Öl vom Sdp. 180°C (Bad)/0.02 Torr, nach $^1\text{H-NMR}$ ein 80:20-Gemisch aus *6-endo-7-syn-Bis(phenylthio)norpinan* (**8d**) und *6-exo,7-syn-Bis(phenylthio)norpinan* (**9d**).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.60 - 2.30$ (breites m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **8d** und **9d**), 2.50 - 3.00 (breites m; 1-H, 5-H von **8d** und **9d**), 3.55 (s; 6-H von **9d**), 3.60 (t, $J = 6$ Hz; 6-H, 7-H von **8d**), 4.45 (t, $J = 6$ Hz; 7-H von **9d**), 6.80 - 7.55 (m; 5H, arom. H). — MS (70 eV): $m/e = 312$ (25%, M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (312.5) Ber. C 73.03 H 6.45 S 20.52 Gef. C 73.23 H 6.56 S 20.75

e) **6e**: 0.500 g (3.89 mmol) **6e** und 0.500 g (4.54 mmol) Thiophenol reagierten 12 h in 30 ml Ether. Man entfernte das überschüssige Thiophenol durch Ausschütteln der Etherlösung mit 20 ml 2 N NaOH, entfernte das Solvens im Rotationsverdampfer und reinigte das zurückbleibende Öl durch Destillation. Man isolierte 0.87 g (94%) *6-endo-Chlor-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**8e**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $80 - 82^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr. Der Versuch, das erhaltene Produkt durch GC (150°C , Carbowax 20 M) auf das Vorliegen von isomerem *6-exo-Chlor-7-syn-(phenylthio)norpinan* (**9e**) zu prüfen, gelang nicht.

IR (Film): 3058, 2959, 2857 (CH), 1580, 1477, 1439, 1287, 873, 844, 738, 689 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70 - 2.45$ (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.73 - 3.17 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.50 (t, $J = 6$ Hz; 1H, 7-H), 4.33 (t, $J = 6$ Hz; 1H, 6-H), 7.33 (breites s; 5H, arom. H). — MS (70 eV): $m/e = 238$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClS}$ (238.8) Ber. C 65.39 H 6.33 S 13.43 Gef. C 64.91 H 6.39 S 13.49

f) **6f**: 0.309 g (2.03 mmol) **6f** und 0.248 g (2.25 mmol) Thiophenol reagierten 30 h bei Raumtemp. in 3 ml Ether. Die destillative Aufarbeitung brachte 0.512 g (96%) farbloses Öl vom Sdp. 160°C (Bad)/12 Torr, nach GC (6 m Carbowax 20 M, 200°C) und NMR ein 72:28-Gemisch aus 7-syn-(Phenylthio)norpinan-6-endo-carbonsäure-methylester (**8f**) und 7-syn-(Phenylthio)norpinan-6-exo-carbonsäure-methylester (**9f**).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–2.28 (breites m; 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂ von **8f** und **9f**), 2.70–3.00 (breites m; 1-H, 5-H, 6-H von **8f** und **9f**), 3.63 (teilweise verdecktes t; 7-H von **8f**), 3.66 (s; OCH₃ von **8f** und **9f**), 4.31 (t, *J* = 6 Hz; 7-H von **9f**), 7.19 (breites s; arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃) (**8f** bzw. **9f**): δ = 13.85 und 14.27 (t; C-3), 21.11 und 24.50 (t; C-2, C-4), 41.21 und 44.76 (d; C-6), 41.79 und 42.23 (d; C-1, C-5), 48.07 und 48.65 (d; C-7), 51.14 und 51.52 (q; OCH₃), 125.50 und 125.38 (d; arom. C), 128.68 und 128.89 (d; arom. C), 136.86 und 136.93 (s; arom. C), 172.20 und 174.33 (s; CO). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (40%, M⁺).

C₁₅H₁₈O₂S (262.4) Ber. C 68.67 H 6.92 Gef. C 68.83 H 7.23

g) **6g**: 0.200 g (1.68 mmol) **6g** und 0.250 g (2.27 mmol) Thiophenol reagierten in 0.5 ml CDCl₃ 2 h im NMR-Rohr. Nach dieser Zeit war im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung kein **6g** mehr nachweisbar und neben Thiophenol waren nur Signale des 7-syn-(Phenylthio)norpinan-6-endo-carbonitrils (**8g**) und 7-syn-(Phenylthio)norpinan-6-exo-carbonitrils (**9g**) zu erkennen. Der Inhalt des NMR-Röhrchens wurde in 10 ml Ether gelöst, das überschüssige Thiophenol durch Ausschütteln mit 2 N NaOH entfernt und der Ether nach Trocknen im Rotationsverdampfer abgezogen. Es blieben 0.350 g (91%) blaßgelbes Öl zurück, nach ¹H-NMR ein 5.7:1-Gemisch aus **8g** und **9g**.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68–2.37 (breites m; 2-H₂, 3-H₂ und 4-H₂ von **8g** und **9g**), 2.83 (teilweise verdecktes t, *J* = 7 Hz; 6-H von **8g**), 2.87 (breites s; 1-H, 5-H von **8g** und **9g**, 6-H von **9g**), 3.64 (t, *J* = 5.5 Hz; 7-H von **8g**), 4.32 (t, *J* = 6 Hz; 7-H von **9g**), 7.17 (breites s; arom. H). Das Intensitätsverhältnis der Signale bei δ = 3.64 und 4.32 betrug 5.7:1. – ¹³C-NMR (CDCl₃) (**8g** bzw. **9g**): δ = 12.84 und 13.52 (t; C-3), 21.83 und 23.12 (t; C-2, C-4), 28.89 und 29.03 (d; C-6), 42.56 und 43.48 (d; C-1, C-5), 48.05 und 49.35 (d; C-7), 118.37 und 121.90 (s; CN).

Aus dem im Eisschrank zu einer Kristallmasse erstarrten Rohöl erhielt man reines **8g** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 73–74°C (aus Pentan).

IR (KBr): 2950, 2222, 1580, 1477, 737, 687 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 229 (100%, M⁺), 149 (45%), 110 (63%).

C₁₄H₁₅NS (229.3) Ber. C 73.32 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.15 H 6.43 N 6.15

h) 488.8 mg (1.97 mmol) **6h** und 238.5 mg (2.17 mmol) Thiophenol in 4 ml Ether reagierten 30 h bei Raumtemp. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Abdstillieren des Thiophenols i. Hochvak. blieben 491 mg öliges Material zurück, nach ¹H-NMR nahezu reines **6h**. Ein zweiter, fast gleicher Ansatz brachte nach 7 d im 40°C-Bad das nämliche Ergebnis.

4. Thiophenol und weitere tricyclische Bicyclo[1.1.0]butan-Systeme

a) **13**: 1.06 g (9.80 mmol) **13** und 0.920 g (8.35 mmol) Thiophenol ergaben nach 24 h im Eisbad und Abziehen der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer 1.68 g (92%) 1-Methyl-6-endo-(phenylthio)norpinan (**14**) als farbloses Öl vom Sdp. 98–100°C/1 Torr.

IR (Film): 3040, 2915, 2833, 1580, 1473, 1449, 1433, 1024, 736, 689 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.02 (s; 3 H, CH₃), 1.35–2.13 (m; 8 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₂), 2.38–2.74 (breites s; 1 H, 5-H), 3.40 (d, *J* = 6 Hz; 1 H, 6-H), 7.03–7.40 (m; 5 H, arom. H). Aus einem Entkopplungsexperiment ließ sich entnehmen, daß das Proton bei δ = 3.40 durch das Proton bei δ = 2.54 zum Dublett aufgespalten wird.

C₁₄H₁₈S (218.4) Ber. C 77.01 H 8.31 Gef. C 77.29 H 8.44

b) **15**: 1.35 g (11.0 mmol) **15** und 1.61 g (14.6 mmol) Thiophenol reagierten 6 d bei Raumtemp. Die Destillation des nach Abziehen des überschüssigen Thiophenols zurückbleibenden Rohöls

ergab 1.64 g (64%) farblose Flüssigkeit, nach $^1\text{H-NMR}$ ein 1:2-Gemisch aus 6-*exo*,7-*anti*-Dimethyl-6-*endo*-(phenylthio)norpinan (**16**) und 6-*exo*,7-*syn*-Dimethyl-6-*endo*-(phenylthio)norpinan (**17**), mit Sdp. 180–187°C (Bad)/12 Torr.

IR (Film): 3077, 2941, 2882, 1585, 1479, 1439, 738, 686 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00 (d, J = 6.5 Hz; 7- CH_3 von **17**), 1.37 (d, J = 7 Hz; 7- CH_3 von **16**), 1.56 (s; CH_3 von **17**), 1.72 (s; CH_3 von **16**), 1.52–2.70 (m; 1-H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 5-H, 7-H von **16** und **17**), 7.00–7.48 (m; arom. H). – MS (70 eV): m/e = 232 (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}$ (232.4) Ber. C 77.53 H 8.67 S 13.80 Gef. C 77.27 H 8.55 S 14.11

c) **19**: 0.334 g (4.17 mmol) **19** und 0.342 g (3.10 mmol) Thiophenol reagierten in 5 ml CCl_4 14 d bei Raumtemp. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer ergab die Kurzwegdestillation 0.537 g (91%) farblos öliges 1:1-Addukt mit Sdp. 110–130°C (Bad)/1 Torr. Die GC-Analyse (2 m DEGS-Säule auf Kieselgel, 175°C) zeigte 2 Peaks im Verhältnis 85:15. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Addukts wies auf 5-*endo*-(Phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexan (**20**) als Hauptkomponente.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): **20**: δ = 1.03 (d, J = 7 Hz; *syn*-6-H), 1.22–2.04 (m; 2- H_2 , 3- H_2 , *anti*-6-H), 2.53–2.78 (m; 1-H, 4-H), 3.14–3.33 (m; 5-H), 6.97–7.46 (m; arom. H). Signale des Nebenproduktes bei δ = 0.32–0.63 (m), 2.71–2.85 (m), 3.57–3.73 (m).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}$ (190.3) Ber. C 75.74 H 7.42 Gef. C 75.68 H 7.25

d) **21**: 30 ml einer etherischen Lösung mit 12 mmol **21** und 0.88 g (8.0 mmol) Thiophenol reagierten 60 h bei Raumtemp. Die flüchtigen Anteile wurden aus einem 30°C-Bad bei 16 Torr abgezogen; der ölige Rückstand zeigte im GC (2 m Carbowax auf Kieselgur, 170°C) 7 Peaks vergleichbarer Intensität.

e) **22**: Zu einem Gemisch aus Naphthalin und **22**, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 0.158 g (1.23 mmol) **22** enthielt, fügte man 1.33 g (12.1 mmol) Thiophenol in 15 ml CCl_4 . Nach 72 h bei Raumtemp. entfernte man das überschüssige Thiophenol durch Ausschütteln mit 2 N NaOH aus der Reaktionslösung und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohmaterials ließen sich nur Signale des Ausgangsmaterials (**22** und Naphthalin) erkennen.

5. Thiophenol und weitere Bicyclo[1.1.0]butane

a) **23**: 4.90 g (90.6 mmol) frisch vorbereitetes **23** wurden unter Aceton/Trockeneiskühlung mit 9.70 g (88.0 mmol) Thiophenol in 50 ml Ether vermischt und anschließend 12 h im Eisbad gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels destillierten 13.4 g (93%) (*Cyclobutylthio*)benzol (**26**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 67.5–68°C/1 Torr über.

IR (Film): 3058, 2985, 2932, 2857, 1582, 1481, 1439, 1267, 1094, 1026, 737, 688 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.69–2.57 (m; 6H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 des Vierrings), 3.51–4.06 (m; 1H, 1-H des Vierrings), 7.13 (breites s; 5H, arom. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ (164.3) Ber. C 73.12 H 7.36 Gef. C 73.38 H 7.47

b) **24**: 0.723 g (6.56 mmol) **24** reagierten mit 0.485 g (4.40 mmol) Thiophenol in 30 ml Ether 1 h im Eisbad. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte der ölige Rückstand 0.376 g (39%) (2,2,4,4-Tetramethylcyclobutylthio)benzol (**27**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 94–95°C/1 Torr.

IR (Film): 3049, 2941, 2849, 1580, 1475, 1460, 1451, 1437, 1366, 734, 689 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.15 (s; 6H, 2 CH_3), 1.19 (s; 6H, 2 CH_3), 1.67 (s; 2H, 3- H_2 des Vierrings), 3.40 (s; 1H, 1-H des Vierrings), 6.91–7.35 (m; 5H, arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}$ (220.4) Ber. C 76.30 H 9.15 Gef. C 76.34 H 9.03

c) **25**: Die Mischung aus 0.500 g (5.37 mmol) **25** und 0.381 g (3.46 mmol) Thiophenol in 10 ml CCl_4 war nach 3 d bei Raumtemp. thiolfrei. Die Destillation lieferte 0.394 g (56%) eines Gemisches

aus *cis*-3-Methyl-1-(phenylthio)-1-cyclobutan-carbonitril (**28b**) und *trans*-3-Methyl-1-(phenylthio)-1-cyclobutan-carbonitril (**28a**) als farbloses Öl vom Sdp. 140°C (Bad)/0.3 Torr. Die Isomeren entstanden im Verhältnis 2:1; eine Zuordnung kann nicht gegeben werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (d, $J = 6$ Hz; CH_3) 1.45 (d, $J = 5.6$ Hz; CH_3); Intensitätsverhältnis der beiden d 1:2; 1.96–3.35 (breites m; 2- H_2 , 3-H, 4- H_2 des Vierrings von **28a/b**), 7.16–7.68 (m; aromat. H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$ (203.3) Ber. C 70.90 H 6.45 Gef. C 70.95 H 6.38

6. Reduktion von 2a

Zu einer Lösung aus 8.50 g (1.22 mol) Lithium in 250 ml Ethylamin tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 20.4 g (99.9 mmol) **2a** und rührte die Mischung 3 d bei Raumtemp. und Rückfluß des Amins. Man dampfte dann das Amin ab, nahm den Rückstand mit 250 ml Ether und 200 ml Wasser (Vorsicht bei der Zugabe!) auf, schüttelte die Etherphase nacheinander mit 200 ml 2 N HCl, 200 ml 2 N NaOH und 200 ml Wasser aus und trocknete über MgSO_4 . Nach Abdestillieren des Ethers über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen gab die Fraktionierung des Rückstands 6.50 g (68%) Norpinan (**3**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110°C, die in der Vorlage zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. 48–51°C erstarrte.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war identisch mit dem in der Lit. angegebenen⁴²⁾. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.26$ (t; C-3), 29.67 (t; C-2, C-4 oder C-6, C-7), 33.48 (t; C-6, C-7 oder C-2, C-4), 34.51 (d; C-1, C-5).

7. Thiophenol und 1 in Gegenwart von Schwefel

In ein NMR-Röhrchen wurden nacheinander 25.0 mg Schwefelpulver und 61.0 mg (0.65 mmol) **1** eingewogen und 0.50 ml CDCl_3 zugefügt. Der Gasraum über der Lösung wurde mit Reinstickstoff gefüllt; schließlich spritzte man 100 μl (107 mg, 0.97 mmol) Thiophenol in die Lösung und schmolz das Röhrchen ab. Die einsetzende Reaktion ließ sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgen. Während die Signale von **1** in ihrer Intensität abnahmen, entstanden neue Bandengruppen im Bereich von $\delta = 0.10$ –0.89 (m; 2H, 7- H_2 von **4a** und **4b**) und $\delta = 5.20$ –6.20 (m; 2H, 1-H, 2-H von **5**). Nach 12 h war kein Indiz für **1** mehr vorhanden. Das Intensitätsverhältnis der obengenannten Signalbereiche betrug etwa 1:1. Anzeichen für das Vorhandensein von **2a** waren im Spektrum der Reaktionslösung nicht zu erkennen.

Ein ähnlich durchgeführter Versuch ohne Zusatz von Schwefelpulver zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 2 min nach Zuspritzen des Thiophenols nur Signale von **2a**, ein weiteres Experiment mit 25.0 mg Hydrochinon anstelle von Schwefel ebenfalls nur **2a**.

⁴²⁾ H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. **100**, 3614 (1967).

[294/77]