

## Der Aufbau des Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-Systems durch Addition halogensubstituierter Carbene an Benzvalen

Manfred Christl\*, Gertrud Freitag und Gisela Brüntrup

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

Eingegangen am 14. Oktober 1977

Aus der Addition von Dibrom-, Dichlor-, Difluor-, Chlorfluor- und Chlorcarben an Benzvalen (**1**) gehen die entsprechenden 7-substituierten Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane **2a–g** hervor. Ihr hochgespanntes Ringsystem erhält damit den ersten und gleichzeitig ergiebigen Zugang. Mit Ausnahme von Fluor lassen sich die Halogenatome leicht durch Wasserstoff ersetzen, wodurch 7-endo- (**2g**) und 7-exo-Monochlortetracycloheptan (**2f**) einen zweiten Syntheseweg erhalten, jeweils die beiden Mono- und Monobromderivate **2k** und **l** bzw. **2h** und **i** darstellbar sind und schließlich der unsubstituierte Grundkörper **2m** in präparativ brauchbaren Mengen bereitet werden kann. **2m** lagert unter Silber(I)-Ionen-Katalyse exotherm in Cycloheptatrien um; aus dem Dideuterioderivat **2n** entsteht analog isomerenfreies 3,4-Dideuteriocycloheptatrien (**7a**). Die <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren enthüllen die vorzügliche Eignung des Tetracycloheptangerüsts zur Vermittlung von Fernkopplungen. Direkte Wechselwirkungen durch den Raum werden im Falle von *J*<sub>4,7endo</sub> in Betracht gezogen.

### The Synthesis of the Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane System by Addition of Halogen-Substituted Carbenes to Benzvalene

Dibromo-, dichloro-, difluoro-, chlorfluoro-, and chlorocarbene react with benzvalene (**1**) to give the corresponding 7-substituted tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanes **2a–g**, thus providing the first and simultaneously productive access to this highly strained ring system. With the exception of fluorine the halogen atoms are easily replaced by hydrogen, which results in a second mode of preparation of 7-endo- (**2g**) and 7-exo-monochlorotetracycloheptane (**2f**) and which also yields both of the monofluoro (**2k,l**) and monobromo derivatives (**2h,i**). Furthermore by this reaction the unsubstituted hydrocarbon **2m** can be obtained in synthetically useful quantities. Under the catalysis of silver tetrafluoroborate **2m** rearranges exothermally to cycloheptatriene. Likewise the dideuterio derivative **2n** is transformed to 3,4-dideuteriocycloheptatriene (**7a**) free of isomers. The <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR spectra reveal the outstanding ability of the tetracycloheptane skeleton to bring about long range coupling. Direct interactions through space are considered in the case of *J*<sub>4,7endo</sub>.

Wie Norbornen zeigt auch Benzvalen (**1**) in Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf eine hohe dienophile Aktivität<sup>1)</sup>. Das erste Ionisationspotential fällt mit 8.55 eV<sup>2)</sup> erheblich niedriger aus als jenes in Norbornen oder Cyclohexen<sup>3)</sup>, schreibt

<sup>1)</sup> M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977).

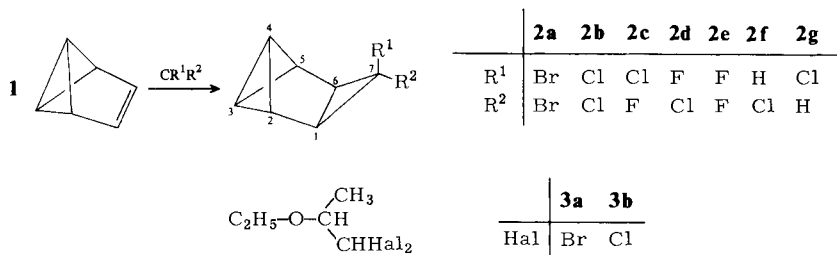
<sup>2)</sup> P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel und G. D. Willett, J. Am. Chem. Soc. 99, 943 (1977).

<sup>3)</sup> P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta 52, 1745 (1969).

also dem Bicyclo[1.1.0]butan-System, verglichen mit anderen formal gesättigten Kohlenwasserstoffresten, die stärkere Elektronendonatorwirkung zu. Olefine mit solchen Eigenschaften sind im allgemeinen ausgezeichnete Reaktionspartner für Halogencarbene<sup>4a)</sup>. Die vorliegende Arbeit beweist die Eignung des Benzvalens zu diesen Umsetzungen, die einen ergiebigen Zugang zum bisher unbekanntem Ringsystem des Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptans eröffnen<sup>5)</sup>.

### A. Additionen von Dihalogencarbenen und Monochlorcarben an Benzvalen

Überschüssiges Dibromcarben, nach *Doering* und *Hoffmann*<sup>4b, 6)</sup> aus Bromoform mit Kalium-*tert*-butylat freigesetzt, liefert mit etherischem **1**<sup>7)</sup> mit 59% Ausbeute das 7,7-Dibromtetracycloheptan **2a**. Seine Konstitution folgt unmittelbar aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, das gemeinsam mit jenen der weiteren Produkte im Abschnitt D besprochen wird.



Als Verunreinigung bildet sich das Insertionsprodukt **3a** von Dibromcarben in Diethylether, das bei Abwesenheit von **1** in reiner Form, allerdings nur in mäßiger Ausbeute, erhältlich ist. Einige Einschleibsreaktionen von Dibromcarben in aktivierte C–H-Bindungen anderer Substrate wurden kürzlich mitgeteilt<sup>8)</sup>. Die Abtrennung von **3a** gestaltet sich wegen der Thermolabilität von **2a**<sup>9)</sup> nicht ganz einfach.

Aus Trichloressigsäure-methylester nach *Parham* und *Schweizer*<sup>4b, 10)</sup> mit Natrium-methylat erzeugtes, überschüssiges Dichlorcarben setzt in Ether vorgelegtes **1** quantitativ um, wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt. Die Ausbeute an isoliertem **2b** beträgt 80%. Wiederum greift das Carben am Lösungsmittel an, woraus der schon beschriebene Ether **3b**<sup>8, 11)</sup> resultiert. Seine destillative Abtrennung bereitet wegen der guten thermischen Stabilität von **2b**<sup>9)</sup> keine Probleme. Chlorfluorcarben, in einer phasentransferkatalysierten Reaktion nach *Chau* und *Schlosser*<sup>12)</sup> aus Dichlorfluormethan und

<sup>4a)</sup> *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, 2. Aufl., Academic Press, New York und London 1971. – <sup>4b)</sup> Kapitel 8. – <sup>4b)</sup> Kapitel 4.

<sup>5)</sup> Ein Teil der Ergebnisse ist Gegenstand von Kurzmitteilungen: *M. Christl*, *Angew. Chem.* **85**, 666 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 660 (1973); *M. Christl* und *G. Brüntrup*, *Angew. Chem.* **86**, 197 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 208 (1974).

<sup>6)</sup> *W. von E. Doering* und *A. K. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6162 (1954).

<sup>7)</sup> *T. J. Katz*, *E. J. Wang* und *N. Acton*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3782 (1971); *T. J. Katz*, *R. J. Roth*, *N. Acton* und *E. J. Carnahan*, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973).

<sup>8)</sup> *S.-H. Goh*, *K.-C. Chan*, *T.-S. Kam* und *H. L. Chong*, *Aust. J. Chem.* **28**, 381 (1975).

<sup>9)</sup> *M. Christl*, *G. Freitag* und *G. Brüntrup*, *Chem. Ber.* **111** 2320 (1978), nachstehend.

<sup>10)</sup> *W. E. Parham* und *E. E. Schweizer*, *J. Org. Chem.* **24**, 1733 (1959).

<sup>11)</sup> *J. C. Anderson*, *D. G. Lindsay* und *C. B. Reese*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4874.

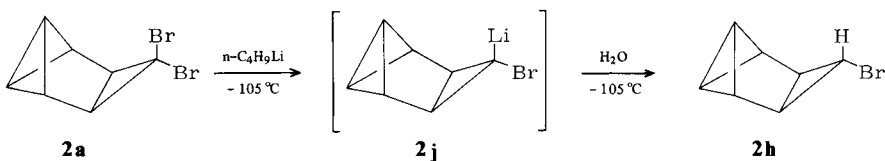
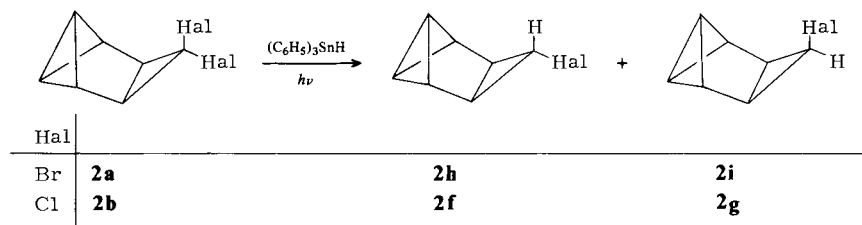
<sup>12)</sup> *L. V. Chau* und *M. Schlosser*, *Synthesis* **1973**, 112.

Natronlauge generiert, erbringt mit **1** in 52proz. Ausbeute ein Isomerengemisch, in dem laut NMR-Spektrum **2c** und **2d** im Verhältnis 2:3 vorliegen. Aufgrund der selektiven thermischen Zersetzung von **2c** gelingt die Reinisolierung von **2d**<sup>9)</sup>.

Das kürzlich von *Burton* und *Naae*<sup>13)</sup> beschriebene Verfahren, ausgehend von Dibromdifluormethan, Triphenylphosphin und Kaliumfluorid Difluorcarben bei Raumtemperatur auf Olefine zu übertragen, ist erfolgreich auf **1** anwendbar, woraus das Difluortetracycloheptan **2e** mit 22% Ausbeute erhalten wird. Zur Anlagerung von Monochlorcarben an **1** wurde die Methode von *Martel* und *Hiriati*<sup>14)</sup> ausgewählt. Da nach den Angaben der Autoren brauchbare Ausbeuten nur dann zu erwarten sind, wenn das Natriumbis(trimethylsilyl)amid mit Dichlormethan und dem Olefin in einem etherfreien Solvens zur Reaktion gebracht wird, setzten wir eine Lösung von **1** in Hexan<sup>15)</sup> ein, die nur noch wenig Ether enthielt. Dabei fiel mit 51% Ausbeute ein 2:1-Gemisch aus **2f** und **2g** an.

## B. Reduktive Enthalogenerung von 7,7-Dihalogenentetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanen

Für die beiden 7-Monochlorderivate **2f** und **2g** war noch ein zweiter Syntheseweg vorgezeichnet, nämlich die partielle Enthalogenerung der Dichlorverbindung **2b**. Reaktionen dieses Typs werden unter anderem<sup>16)</sup> mit Triphenylzinnhydrid<sup>17)</sup> erzielt. Seine Umsetzung mit **2b** bei 15°C unter Belichten lieferte mit 57% Ausbeute ein 3:1-Gemisch aus **2f** und **2g**. Analog gingen aus der Dibromverbindung **2a** zu 43% **2h** und **2i** im Verhältnis 4:1 hervor.



Von *Seyferth* und Mitarbb.<sup>18)</sup> wurde kürzlich ein Verfahren zum selektiven Ersatz eines *endo*-ständigen Bromatoms in 7,7-Dibromnorcaran durch Wasserstoff publiziert. Die Anwendung dieser Methode auf **2a** – Behandlung mit einem Moläquivalent *n*-Butyl-

<sup>13)</sup> D. J. *Burton* und D. G. *Naae*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8467 (1973).

<sup>14)</sup> B. *Martel* und J. M. *Hiriati*, Synthesis **1972**, 201.

<sup>15)</sup> M. *Christl* und G. *Brüntrup*, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).

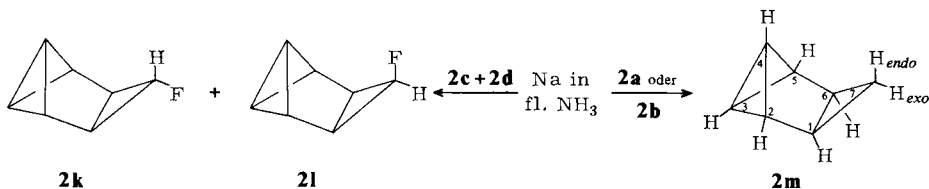
<sup>16)</sup> Übersicht zur Enthalogenerung von 1,1-Dihalogenocyclopropanen: D. *Wendisch* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 203, Thieme, Stuttgart 1971.

<sup>17)</sup> Übersicht zur Reduktion mit Organozinnhydriden: H. G. *Kuivila*, Synthesis **1970**, 499.

<sup>18)</sup> D. *Seyferth*, R. L. *Lamberth, Jr.* und M. *Massol*, J. Organomet. Chem. **88**, 225 (1975).

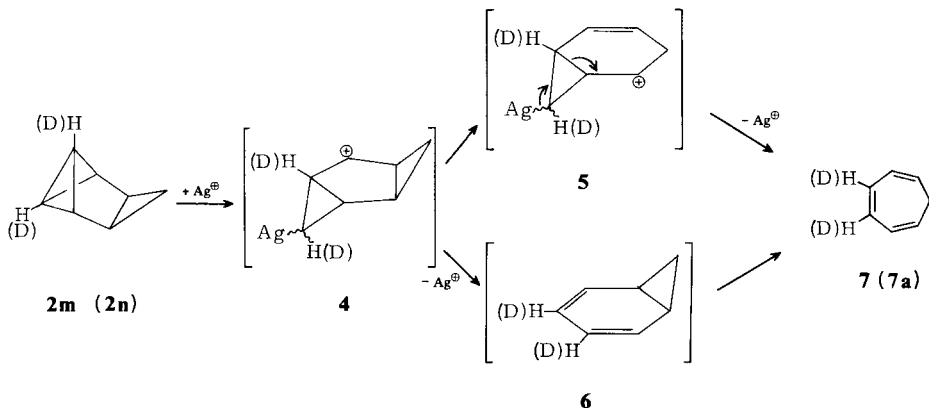
lithium bei  $-105^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran und nachfolgende Wasserzugabe – erbrachte tatsächlich das reine *exo*-Isomere **2h** mit 30% Ausbeute. Vermutlich verläuft die Reaktion über das *exo*-Brom-*endo*-lithioderivat **2j**.

Zur Darstellung von Monofluorocyclopropanen eignet sich die Entchlorierung geminaler Chlorfluorocyclopropane mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>16,19</sup>. Die Übertragung dieses Verfahrens auf das **2c/2d**-Gemisch brachte mit 62% Ausbeute **2k** und **2l** im Verhältnis 2:3 hervor. Reines **2d**<sup>9</sup>) lieferte zu 68% isomerenfreies **2l**. Natrium in flüssigem Ammoniak ist auch das Mittel der Wahl zur Umwandlung von 1,1-Dibrom- oder 1,1-Dichlorcyclopropanen in die halogenfreien Kohlenwasserstoffe<sup>16</sup>). Das unsubstituierte Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2m**) kann so ausgehend von **2a** oder **2b** mit 69% Ausbeute bereitet werden. Damit ist dies neue Isomere des Cycloheptatriens in drei Reaktionschritten aus Cyclopentadien in 10-g-Mengen darstellbar.



### C. Einige Eigenschaften der Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane

Trotz der hohen Spannungsenergie von etwa 100 kcal/mol, die sich aus der Addition der Ringspannungen von Bicyclo[1.1.0]butan<sup>20</sup>) und Bicyclo[3.1.0]hexan<sup>20</sup>) ergeben, erweist sich die Stammverbindung **2m** als thermisch sehr stabil. Erst bei  $200^{\circ}\text{C}$  zerfällt sie mit einer Halbwertszeit von ca. zwei Stunden über die Stufe des Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diens letztlich in Cycloheptatrien (**7**)<sup>21</sup>). Silber(I)-Ionen lösen schon bei Raumtempe-



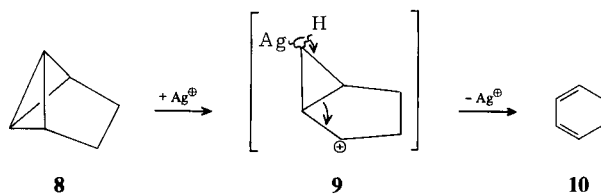
<sup>19</sup>) M. Schlosser und G. Heinze, *Angew. Chem.* **79**, 617 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 629 (1967).

<sup>20</sup>) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., S. 274, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976.

<sup>21</sup>) M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2299 (1975).

ratur die explosionsartige Isomerisierung zu **7** aus. Wie in anderen Bicyclo[1.1.0]butanen<sup>22)</sup> werden auch in **2m** die aciden Wasserstoffe der Brückenkopfspositionen 3 und 4 mit Hilfe von Butyllithium abgelöst und bei Zusatz von schwerem Wasser durch Deuterium ersetzt. Das resultierende **2n** lagert silber(I)-ionen-katalysiert in isomerenfreies 3,4-Dideuteriocycloheptatrien (**7a**) um.

Die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion erklärt der anhand der Umlagerung anderer Bicyclo[1.1.0]butane vorgeschlagene Mechanismus<sup>23)</sup>. Aus der Addition des Silber-Ions geht die kationische Zwischenstufe **4** hervor, deren Stabilisierung durch den Cyclopropanring die Aktivierungsenergie stark absenkt. Weil in **9** eine vergleichbare Energieerniedrigung fehlt, verläuft die silber(I)-ionen-induzierte Isomerisierung von Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**8**), dessen Gerüst ja **2m** enthält, zu 1,3-Cyclohexadien (**10**) langsamer<sup>15)</sup>. **7** kann aus **4** entweder durch Ag<sup>⊕</sup>-Abspaltung über die Stufe des Norcaradiens (**6**) oder unter Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung über das zusätzliche Kation **5** gebildet werden.



In der 7-Position halogensubstituierte Tetracycloheptane zeigen sehr unterschiedliche thermische Stabilitäten. Besetzen die guten Abgangsgruppen Brom oder Chlor die *endo*-Stellung wie in **2a** – **c**, **g** und **i**, so erfolgt beim Erwärmen die Umlagerung in die Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-Reihe<sup>9)</sup>. **2d** – **f**, **h**, **k** und **l** dagegen sind thermisch recht resistent. Beim längeren Erhitzen auf Temperaturen über 150 °C zersetzen sie sich allmählich, vermutlich durch Einwirkung der in Spuren entstehenden Halogenwasserstoffe auf die säurelabilen Bicyclobutansysteme.

#### D. <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

Die Konstitution der Tetracyclen **2** folgt unmittelbar aus ihren NMR-Spektren, welche durch die C<sub>s</sub>-Symmetrie geprägt sind. Größte diagnostische Bedeutung kommt den separat besprochenen <sup>13</sup>C-NMR-Parametern<sup>24)</sup> zu. Tab. 1 faßt alle aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelten Werte zusammen. **2a** und **2b** ergeben mit ihren AA'MM'XY-Systemen die einfachsten Spektren. 1-, 6-H und 2-, 5-H unterscheiden sich in den Feinstrukturen ihrer nicht weiter untersuchten Signale charakteristisch, da das der letzteren durch die vicinalen Kopplungen zu 3-H und 4-H zusätzlich stärker aufgespalten ist. Im Falle von **2a** wurden diese Parameter anhand der Banden von 3-H und 4-H neben J<sub>3,4</sub> = 8.0 Hz zu 1.1 und 2.4 Hz bestimmt. Diese beiden Kopplungskonstanten bilden die Grundlage für die Zuordnung. Wegen des 1,6-anellierten Cyclopropanrings verlieren 3-H und 4-H ihre Gleichheit. Vermutlich weicht die *syn*-ständige CH-Gruppe der 4-Position dem

<sup>22)</sup> G. L. Closs und R. B. Larabee, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 287.

<sup>23)</sup> L. A. Paquette und G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 203 (1974).

<sup>24)</sup> M. Christl und W. Buchner, *Org. Magn. Reson.*, im Druck.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz) von Tetracyclo[4,1,0,0<sup>2,4</sup>,0<sup>3,5</sup>]heptanen mit Tetramethylsilan als internem Standard. Abkürzungen: m = Multiplett, d = Dublett, s = Singulett, dt = Doppeltriplett, dtq = Doppeltriplettquartett, ddt = Doppelquintett



Nr.	R <sub>endo</sub>	R <sub>exo</sub>	1-, 6-H	2-, 5-H	3-H	4-H	7-H	J <sub>3,4</sub>	weitere Kopplungen
2a <sup>a)</sup>	Br	Br	m 2.02	m 2.28	m 2.78	m 2.46	—	8.0	
2a <sup>b)</sup>	Br	Br	m 1.86	m 2.02	dt 2.52	dt 2.27	—	8.0	J <sub>1,4</sub> = 0.4, J <sub>2,3</sub> = 1.1, J <sub>2,4</sub> = 2.4
2b <sup>b)</sup>	Cl	Cl	m 1.87	m 2.03	dt 2.59	dt 2.17	—	8.2	J <sub>1,4</sub> = 0.5, J <sub>2,3</sub> = 1.0, J <sub>2,4</sub> = 2.4
2c <sup>c)</sup>	Cl	F	m 1.91	m 2.13	m 2.65	m 2.18	—	≈ 9	J <sub>1,F</sub> = 16.0
2d <sup>c)</sup>	F	Cl	m 1.93	m 2.13	m 2.74	m 2.18	—	≈ 9	
2e <sup>c)</sup>	F	F	m 1.92	m 2.11	m 2.64	m 2.13	—	8.1	J <sub>1,endo-F</sub> = 12.3
2f <sup>c)</sup>	H	Cl	m 1.48	m 2.25	dt 2.37	dtq 1.65	dt 2.70	9.1	J <sub>1,4</sub> = 0.5, J <sub>1,7</sub> = 1.4, J <sub>2,3</sub> = 1.0, J <sub>2,4</sub> = 2.5, J <sub>4,7</sub> = 0.5
2g <sup>c)</sup>	Cl	H	m 1.62	m 2.11	m 2.75	m 2.20	dt 3.46	8.4	J <sub>1,7</sub> = 6.2, J <sub>2,3</sub> = 1.0, J <sub>3,7</sub> = 1.3
2h <sup>c)</sup>	H	Br	m 1.51	m 2.26	dt 2.43	dtq 1.66	dt 2.58	9.1	J <sub>1,4</sub> = 0.6, J <sub>1,7</sub> = 1.6, J <sub>2,3</sub> = 1.1, J <sub>2,4</sub> = 2.5, J <sub>4,7</sub> = 0.6
2i <sup>c)</sup>	Br	H	m 1.55	m 2.15	m 2.75	m 2.25	dt 3.35	≈ 9	J <sub>1,7</sub> = 6.2, J <sub>3,7</sub> = 1.6
2k <sup>c)</sup>	H	F	m 1.48	m 2.17	m 2.30	m 1.50	d 3.93	0 <sup>d)</sup>	J <sub>1,F</sub> = 14.9, J <sub>7,F</sub> = 63.5
2l <sup>c)</sup>	F	H	m 1.29	m 1.86	dqj 2.59	ddt 2.06	ddt 4.52	8.6	J <sub>1,7</sub> = 5.5, J <sub>2,4</sub> = 2.5, J <sub>4,F</sub> = 5.0, J <sub>7,F</sub> = 63.5, J <sub>2,3</sub> ≈ J <sub>3,7</sub> ≈ J <sub>3,F</sub> ≈ 1.1
2m <sup>c)</sup>	H	H	m 1.06	m 2.05	m 2.22	dtq 1.35	endo: 9.4 m 0.69	9.4	J <sub>1,4</sub> = 0.6, J <sub>1,7endo</sub> = 3.3, J <sub>1,7exo</sub> = 6.4, J <sub>2,3</sub> = 1.0, J <sub>2,4</sub> = 2.7, J <sub>3,7endo</sub> = 0.3, J <sub>3,7exo</sub> = 2.4, J <sub>4,7endo</sub> = 0.6, J <sub>4,7exo</sub> = 4.4
							exo: m 0.41		

a) Lösungsmittel CCl<sub>4</sub>.

b) Konzentrierte Lösung in Benzol.

c) Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

d) Wegen Signalüberlappung nicht ermittelt.

e) Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

sterischen Druck aus und dreht sich um die Achse C-2-C-5 von C-7 weg. Damit sollten sich die zunächst gleichen Interplanarwinkel zwischen 2-, 5-H und 3-H bzw. 4-H ändern, ersterer nach größeren, letzterer nach kleineren Werten. Bei einem Ausgangswinkel von ca. 20° bedeutet dies gemäß der *Karplus-Conroy-Regel*<sup>25a)</sup>, daß 4-H eine größere Kopplung zu 2-, 5-H aufweisen sollte als 3-H. Damit identifiziertes, bei höherem Feld absorbierendes 4-H zeigt in einer weiteren Triplettaufspaltung eine 0.4 Hz-Fernkopplung zu 1-, 6-H, was durch die Anordnung der Bindungen zwischen diesen Kernen verständlich wird. Diese kommt einem vorteilhaften Zickzackweg<sup>25b)</sup> weit näher, als jene der Bindungen zwischen 3-H und 1-, 6-H. Ganz ähnliche Werte zeigt **2b**, während Signalüberlappungen in den Spektren von **2c–e** eine einfache Feinstrukturinterpretation verhindern. Immerhin können einige <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Kopplungen entnommen werden.

Die Einführung von Protonen in der 7-Position belebt das Kopplungsgeschehen ungemain. In den Spektren der 7-*endo*-Halogenderivate **2g,i** und **l** ist das Signal von 7-H an seiner Tieffeldabsorption leicht identifizierbar. Es zeigt die von 1-, 6-H herrührende Triplettaufspaltung von etwa 6 Hz, charakteristisch für die *cis*-vicinale Beziehung, und eine Dublettfeinstruktur von etwas über 1 Hz. Beim rein erhaltenen **2l** wurde als Kopplungspartner 3-H ermittelt. Von den 7-*exo*-Halogenderivaten liefern **2f** und **2h** die meisten Informationen. 7-H erscheint wieder als Doppeltriplett, allerdings mit der charakteristisch kleinen *trans*-vicinalen Kopplungskonstanten von 1.4 bzw. 1.6 Hz zu 1-, 6-H und der 0.5- bzw. 0.6-Hz-Long-range-Kopplung zu 4-H, das jetzt wegen der gleich großen Wechselwirkung zu 1-, 6-H ein 24-Liniensignal, ein Doppeltripelquartett aufweist. Von **2g, i** und **k** waren wegen Überlagerungen mit dem Signal des jeweiligen Isomeren keine weiteren <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten zu erhalten.

Obwohl das Spinsystem der Stammverbindung **2m** (Abb. 1) zum Typ ABMM'NN'XY gehört, konnten mit Hilfe einer Näherungsrechnung die Absolutwerte aller Kopplungskonstanten von 3-H, 4-H, 7-H<sub>*exo*</sub> und 7-H<sub>*endo*</sub> ermittelt werden, weil die verschiedenen Protonensorten relativ unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Als Cyclopropanprotonen absorbieren die beiden 7-H im typischen Bereich bei  $\delta = 0.41$  und  $0.69$ . Zusammen mit 1-, 6-H bilden sie ein ABC<sub>2</sub>-Untersystem, in dem für A und B je acht Linien resultieren. Durch eine bzw. zwei Long-range-Kopplungen wird jede dieser Linien zum Dublett bzw. Doppeldublett aufgespalten, so daß sich 16 bzw. 32 Linien pro Proton errechnen, die, wie Abb. 1 zeigt, teilweise überlagern.  $J_{3,7\text{exo}} = 2.4$  Hz,  $J_{3,7\text{endo}} = 0.3$  Hz und  $J_{4,7\text{endo}} = 0.6$  Hz verdienen als über einen Doppelpfad von fünf  $\sigma$ -Bindungen vermittelte Fernkopplungen besondere Beachtung. Ihre Identität folgt aus dem Vergleich mit den Spektren der 7-Halogenderivate und der 3,4-Dideuterioverbindung **2n** sowie durch Entkoppeln von 3-H.

Weitreichende Wechselwirkungen in reinen  $\sigma$ -Systemen treten immer dann in Erscheinung, wenn die Bindungsanordnung zwischen den beteiligten Kernen einem Zickzackweg entspricht<sup>25b)</sup>. Bei  $J_{3,7\text{exo}}$  das den größten Wert aufweist, ist diese Forderung mit Ausnahme der Bindung C-3–3-H erfüllt. Dagegen findet man bei  $J_{3,7\text{endo}}$  schon zwei Regelverstöße, während die Bindungen zwischen 4-H und 7-H<sub>*endo*</sub> gar die *all-syn*-Konfiguration einnehmen. Wegen des geringen Abstandes von nur etwa 3 Å zwischen

<sup>25)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973. — <sup>25a)</sup> S. 112. — <sup>25b)</sup> S. 122. — <sup>25c)</sup> S. 127. — <sup>25d)</sup> S. 354.

beiden Kernen sollte auch eine direkte Wechselwirkung durch den Raum<sup>25c)</sup> in Betracht gezogen werden.

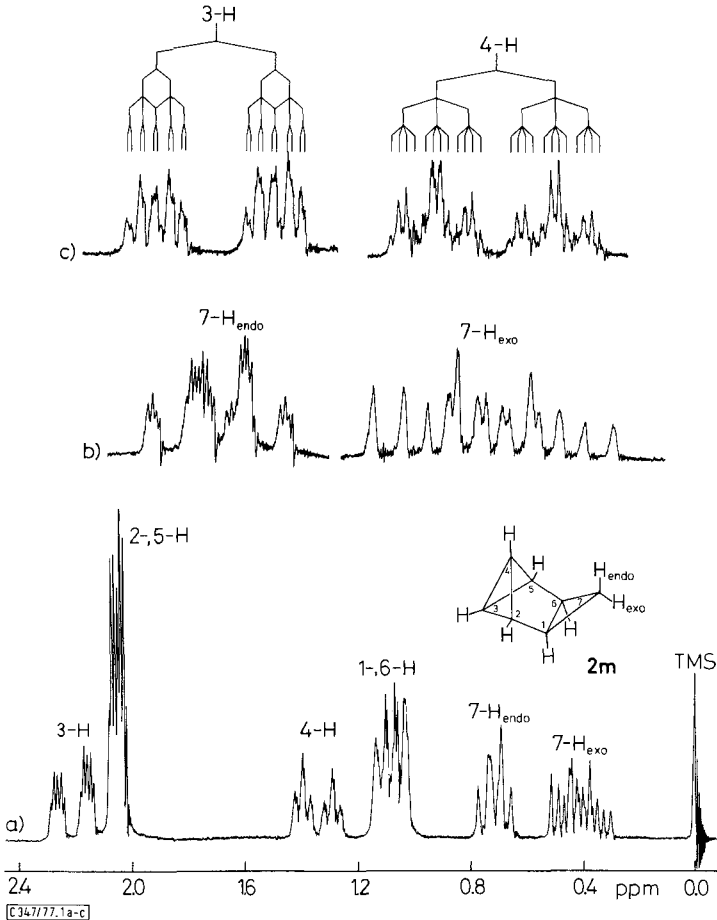


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2m**) bei 90 MHz in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: a) Übersichtsspektrum, b) und c) auf das vierfache gedehnte Ausschnitt aus a

Die Zuordnung der Signale in **2m** zu 7-H<sub>exo</sub> und 7-H<sub>endo</sub> beruht auf der Annahme, daß, wie in Cyclopropanen üblich<sup>25a)</sup>, die Kopplung zu 1-, 6-H im *cis*- größer als im *trans*-Falle ist. Mit 0.87 ppm fällt die Differenz der chemischen Verschiebungen der Bicyclobutanbrückenkopffprotonen 3-H und 4-H unerwartet groß aus. Dies dürfte auf einen elektronischen Effekt des 1-, 6-anellierten Cyclopropanrings zurückgehen, der im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum noch deutlicher zum Ausdruck kommt<sup>24, 26)</sup>. 7-*exo*-Halogene verkleinern diese Differenz nur geringfügig auf 0.70–0.80 ppm, 7-*endo*-Halogene dagegen bis auf ca. 0.5 ppm oder sogar wesentlich darunter wie in den Dihalogenverbindungen **2a** und **2b**. Verantwortlich ist dafür hauptsächlich die starke Wanderung des 4-H-Signals

<sup>26)</sup> M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).



nach tiefem Feld, die vielleicht durch die direkte Einwirkung des *endo*-Halogens durch den Raum zustande kommt.

Tab. 2 faßt die aus den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren erhaltenen Daten zusammen, wobei die <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstanten mit den Werten aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren im Einklang stehen. Der verhältnismäßig große Unterschied in den chemischen Verschiebungen von *endo*- und *exo*-ständigem Fluor – letzteres absorbiert stets um 30–55 ppm bei tieferem Feld – stimmt mit Literaturbefunden an 7-Fluornorcaranen<sup>27)</sup> und 7-Fluortricyclo-[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-enen<sup>28)</sup> überein. 7-*exo*-F weist wegen des günstigen Torsionswinkels große Kopplungskonstanten (15,6, 12,2 und 14,8 Hz) zu 1-, 6-H auf. Die durch fünf  $\sigma$ -Bindungen vermittelte Fernkopplung zu 3-H ist bei **2k** mit 5,2 Hz mehr als doppelt so groß wie die entsprechende H–H-Kopplung in **2m**. Wahrscheinlich wegen der elektro-negativen Substituenten Chlor und Fluor sinkt  $J_{3,F}$  in **2c** und **2e** stark ab.

Tab. 2. <sup>19</sup>F-Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte, bezogen auf CFCl<sub>3</sub>) und Kopplungskonstanten (absolute Werte in Hz) von 7-Fluortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptanen mit Hexafluorbenzol ( $\delta = -163$ ) als internem Standard. Abkürzungen: siehe Tab. 1 und dds = Doppeldoppelsextett

Nr.	7-Subst.		<i>endo</i> -F	<i>exo</i> -F	$J_{1,F}$	$J_{2,F}$	$J_{3,F}$	$J_{4,F}$	$J_{7,F}$
	<i>endo</i>	<i>exo</i>							
<b>2c</b> <sup>a)</sup>	Cl	F	–	t –105.6	15.6	b)	b)	b)	–
<b>2d</b> <sup>a)</sup>	F	Cl	dqi –159.2	–	1.0	1.0	b)	4.8	–
<b>2e</b> <sup>c)</sup>	F	F	d –151.0	ddt –107.3	12.2	b)	1.8	b)	148.2 <sup>d)</sup>
<b>2k</b> <sup>c)</sup>	H	F	–	ddt –201.7	14.8	b)	5.2	b)	63.0 <sup>e)</sup>
<b>2l</b> <sup>c)</sup>	F	H	dds –233.3	–	1.2	1.2	1.2	4.8	63.5 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>b)</sup> Nicht aufgelöst.

<sup>c)</sup> Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>.

<sup>d)</sup> <sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstante.

<sup>e)</sup> <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Kopplungskonstante.

7-*endo*-F ist durch kleine Kopplungen von ca. 1 Hz zu 1-, 6-H charakterisiert, bei **2e** konnte diese Größe nicht mehr aufgelöst werden. Interessanterweise tritt bei **2d** und **2l** auch  $J_{2,F}$  mit meßbaren Werten auf. In der Wechselwirkung zu 4-H liegt wieder eine Fernkopplung über fünf *all-syn*-konfigurierte  $\sigma$ -Bindungen vor, die mit 4,8 Hz bei **2d** und **2l** erheblich größer ausfällt als die entsprechende H–H-Kopplung in **2m**. Auch hier könnte die direkte Wechselwirkung durch den Raum verantwortlich sein, die bei Fernkopplungen des Fluors häufig diskutiert wird<sup>25d)</sup>. Wie die Feinstruktur eines Doppeldoppelsextetts anzeigt, koppeln in **2l** alle Protonen mit dem Fluorkern. Als fünf Spins gleicher Wechselwirkung kommen in Übereinstimmung mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur 1-, 6-H, 2-, 5-H und 3-H in Frage.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung.

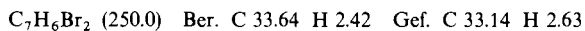
<sup>27)</sup> T. Ando, H. Yamanaka, S. Terabe, A. Horike und W. Funasaka, Tetrahedron Lett. **1967**, 1123; R. A. Moss und D. J. Smudin, J. Org. Chem. **41**, 611 (1976).

<sup>28)</sup> C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham und U. Burger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2585 (1976).

## Experimenteller Teil

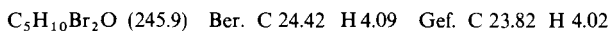
Bei den spektroskopischen Messungen kamen folgende Geräte zum Einsatz:  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A 60, T 60, EM 360, EM 390, Bruker HFX 90. –  $^{19}\text{F-NMR}$ : Varian XL 100. – MS: Varian MAT CH 7.

**7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (2a)**: Unter Feuchtigkeitsausschluß suspendierte man 56,0 g (500 mmol) Kalium-*tert*-butylat in einer Lösung von 19,7 g (252 mmol) Benzvalen (1)<sup>7)</sup> in 400 ml Ether und tropfte unter Rühren bei  $-15$  bis  $-20^\circ\text{C}$  Innentemperatur 98,5 g (350 mmol) Bromoform zu. Danach rührte man 3 h bei 0 bis  $5^\circ\text{C}$ , setzte vorsichtig Wasser und dann Pentan zu, mischte und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und im  $20^\circ\text{C}$ -Bad im Rotationsverdampfer eingengt. Neben dem gewünschten Produkt enthielt der Rückstand noch überschüssiges Bromoform, **3a** und Verbindungen, die aufgrund ihrer NMR-Absorptionen *tert*-Butylgruppen besaßen. Der größte Teil dieser Verunreinigungen wurde durch 4stündiges Rühren in einem  $25-30^\circ\text{C}$ -Bad bei  $10^{-2}$  Torr entfernt. Dann destillierte man bei  $30-40^\circ\text{C}$  (Bad)/ $10^{-5}$  Torr in eine auf  $-190^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage: 51,0 g gelbliches Rohprodukt, das noch Reste der obigen Verunreinigungen enthielt. NMR-spektroskopisch wurde mit Zimtsäure-methylester die Menge an Reinprodukt zu 37,5 g (59%) bestimmt. Unter diesen Bedingungen trat praktisch keine Umlagerung ein. Durch mehrfaches vorsichtiges Destillieren konnte das Produkt gereinigt werden und fiel als farblose Flüssigkeit an, Schmp. ca.  $-5^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.  $^{13}\text{C-NMR}$ : Lit.<sup>24)</sup>.



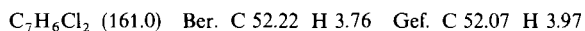
Die Bildung von [*1*-(Dibrommethyl)ethyl]ethylether (**3a**) ist vermeidbar, wenn man Benzvalen in Hexanlösung<sup>15)</sup> einsetzt. Andererseits wurde reines **3a** unter Bedingungen wie oben aus Ether, Kalium-*tert*-butylat und Bromoform mit ca. 10% Ausb. dargestellt: Sdp.  $70-75^\circ\text{C}/13$  Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.67$  (d,  $J = 3.6$  Hz,  $\text{CHBr}_2$ ), 3.62 (dq,  $J = 7.0$ ,  $J = 3.6$  Hz,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 3.55 (q,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}-\text{CH}_3$ ), 1.20 (t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 175, 173, 171$  (1.2%, 2.0%, 1.1%,  $\text{CHBr}_2^+$ ), 73 (100%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHCH}_3^+$ ).



**7,7-Dichlortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (2b)**: 22,7 g (420 mmol) Natriummethylat wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Lösung von 11,45 g (147 mmol) **1** in 300 ml Ether suspendiert. Bei  $-10^\circ\text{C}$  tropfte man unter Rühren innerhalb von 2 h 37,3 g (210 mmol) Trichloressigsäure-methylester ein, rührte dann noch 4 h bei 0 bis  $5^\circ\text{C}$ , setzte vorsichtig 100 ml Wasser zu, schüttelte um, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase mit Ether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen wurde das Solvens i. Vak. verdampft. Der Rückstand enthielt neben **2b** auch etwas **3b**<sup>8,11)</sup>, das bei langsamer Vakuumdestillation im Vorlauf anfiel. Als Hauptfraktion gingen 18,9 g (80%) **2b** als farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $76-79^\circ\text{C}/13$  Torr über.

$^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Lit.<sup>24)</sup>. – MS (20 eV):  $m/e = 162, 160$  (3%, 2%,  $\text{M}^+$ ), 161 (19%), 159 (18%), 127 (33%,  $\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl}^+$ ), 125 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_6^{35}\text{Cl}^+$ ).



**7-Chlor-7-fluortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptane 2c und 2d**: 60 ml 50proz. Natronlauge, 15 ml Dichlorfluormethan, 100 ml etherische **1**-Lösung (51,0 mmol) und ca. 1 g Methyltriocylammoniumchlorid wurden 17 h im  $-2^\circ\text{C}$ -Bad intensiv gerührt. Zur Entmischung des entstandenen Schaums nahm man mit Wasser und Ether auf und saugte durch eine Glasfritte von geringen Mengen einer Festsubstanz ab. Nach Phasentrennung, Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether, Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Calciumchlorid und Einengen bei  $10^\circ\text{C}/13$  Torr wurde

das Produkt im  $10^{-2}$  Torr-Vak. in die auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage kondensiert. Redestillation lieferte 3.87 g (52%) des 2:3-Gemisches ( $^{19}\text{F}$ -NMR-analytisch bestimmt) aus **2c** und **2d** als farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $52^{\circ}\text{C}/14$  Torr.

$^1\text{H}$ -NMR: Tab. 1. —  $^{19}\text{F}$ -NMR: Tab. 2. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Lit. <sup>24)</sup>. MS (70 eV):  $m/e = 146, 144$  (9%, 28%,  $\text{M}^+$ ), 109 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClF}$  (144.6) Ber. C 58.15 H 4.18 Gef. C 58.13 H 4.15

7,7-Difluortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2e**): 10.5 g (50.0 mmol) Dibromdifluormethan wurden zur Lösung von 13.1 g (50.0 mmol) Triphenylphosphin in 90 ml absol. Triglyme gegeben. Nach 30 min Rühren setzte man 50.0 ml etherisches **1** (40.5 mmol) und 11.6 g (200 mmol) trockenes Kaliumfluorid zu und rührte unter Feuchtigkeitsausschluß 21 h bei Raumtemp. Bei einer Badtemp. von  $0^{\circ}\text{C}$  destillierte man dann bei 14 Torr alles Flüchtige ab. Aus dem Rückstand wurde durch Destillation bei  $10^{-2}$  Torr bis zu einer Badtemp. von ca.  $40^{\circ}\text{C}$  (so, daß das Triglyme noch nicht übergang) das Produkt in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben übergetrieben. Die Redestillation über eine 8-cm-Vigreuxkolonne erbrachte bei Normaldruck zunächst etwas Ether und dann bei  $35-45^{\circ}\text{C}/80-70$  Torr 1.18 g (22%) **2e**.

$^1\text{H}$ -NMR: Tab. 1. —  $^{19}\text{F}$ -NMR: Tab. 2. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Lit. <sup>24)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 128$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 127 (32%), 91 (17%), 78 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_2$  (128.1) Ber. C 65.62 H 4.71 Gef. C 65.35 H 4.92

#### 7-exo- (**2f**) und 7-endo-Chlortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2g**)

a) *Anlagerung von Monochlorcarben an 1*: Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden 18 g (98 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid, aufgeschlämmt in 20 ml trockenem Petrolether, bei  $0-5^{\circ}\text{C}$  Innentemp. unter Rühren innerhalb von 40 min mit 40 ml einer Hexanlösung versetzt, die neben 2.8 g (36 mmol) **1** bereits 2.1 g (25 mmol) Dichlormethan und noch etwa 20 mmol Ether enthielt (diese Lösung war bei der Benzvalendarstellung angefallen<sup>15)</sup>). Anschließend tropfte man bei gleicher Temp. in 30 min 5 ml (78 mmol) Dichlormethan ein und rührte 90 min bei Raumtemp. Nach vorsichtiger Hydrolyse zog man mit Ether aus, trocknete diese Extrakte mit Natriumsulfat und engte im Wasserstrahlvak. ohne zu erwärmen ein. Aus dem Rückstand destillierten bei  $49-51^{\circ}\text{C}/12$  Torr 2.9 g einer gelblichen Flüssigkeit, die zu ca. 80% aus **2f** und **2g** (51% Ausbeute) im ungefähren Verhältnis 2:1 bestand, wie NMR-analytisch bestimmt wurde. Die Verunreinigungen besitzen aufgrund ihrer NMR-Signale bei  $\delta = 0-0.2$  Trimethylsilylgruppen und können durch mehrtägiges Rühren mit Lithiumaluminiumhydrid und Abdestillieren weitgehend entfernt werden.

b) *Partielle Reduktion von 2b*: Die Lösung von 4.00 g (24.8 mmol) **2b** und 10.0 g (28.5 mmol) Triphenylzinnhydrid in 250 ml Pentan wurde unter Stickstoff 27 h bei  $15^{\circ}\text{C}$  belichtet (350 nm, Grätzel-Reaktor 400), wobei sich Triphenylzinnchlorid als feinkörniger Niederschlag abschied. Nach Abfiltrieren wurde im 12-Torr-Vak. ohne zu erwärmen eingengt und das Produkt bei  $10^{-2}$  Torr in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage kondensiert. Destillation bei  $54-58^{\circ}\text{C}/13$  Torr erbrachte 1.80 g (57%) **2f** und **2g** im Verhältnis 3:1 als farblose Flüssigkeit. Bei  $70-75^{\circ}\text{C}/13$  Torr gingen noch 0.60 g nicht umgesetztes **2b** über.

$^1\text{H}$ -NMR: Tab. 1. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Lit. <sup>24)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 128, 126$  (0.3%, 1%,  $\text{M}^+$ ), 127 (3%), 125 (9%), 91 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 65 (59%).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  (126.6) Ber. C 66.42 H 5.58 Gef. C 66.17 H 5.70

#### 7-exo- (**2h**) und 7-endo-Bromtetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2i**)

a) Die Lösung von 5.00 g (20.0 mmol) **2a** und 9.00 g (25.6 mmol) Triphenylzinnhydrid in 250 ml Pentan wurde unter Stickstoff 6 h bei  $15^{\circ}\text{C}$  mit 350-nm-UV-Licht bestrahlt. Nach Abfiltrieren vom grobkristallinen Triphenylzinnbromid engte man im 12-Torr-Vak. ein, kondensierte das

Produkt bei  $10^{-2}$  Torr in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage und destillierte dann: 1.48 g (43%) **2h** und **2i** im NMR-analytisch bestimmten Verhältnis von 4:1 als farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $60-67^{\circ}\text{C}/13$  Torr. **2i** lagert bei der Destillation teilweise, bei Raumtemp. innerhalb von 24 h vollständig in 7-Bromnorbordien um<sup>9)</sup>.

b) 5.00 g (20.0 mmol) **2a**, gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran und gekühlt durch ein auf  $-105^{\circ}\text{C}$  gehaltenes Bad, wurden unter Rühren und Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in 30 min mit 12 ml 1.9 N Butyllithium (22.8 mmol) in Hexan versetzt. Man rührte weitere 30 min und tropfte dann immer noch unter Kühlung durch das  $-105^{\circ}\text{C}$ -Bad 5 ml Wasser zu. Man ließ unter Rühren auf Raumtemp. kommen, nahm nach 15 h mit Ether und Wasser auf, trennte die Phasen, zog die wäßrige Phase mit wenig Ether aus, trocknete die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumcarbonat und engte im Wasserstrahlvak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei  $68^{\circ}\text{C}/12$  Torr 1.03 g (30%) farbloses, flüssiges **2h**.

<sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. — <sup>13</sup>C-NMR: Lit.<sup>24)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 172, 170$  (5%, 5%,  $\text{M}^+$ ), 171 (30%), 169 (3%), 91 (100%), 65 (50%).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$  (171.0) Ber. C 49.15 H 4.13 Gef. C 48.66 H 4.45

*Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (2m)*: 11.65 g (506 mmol) Natrium, gelöst in 170 ml flüssigem Ammoniak, wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Rühren bei  $-70^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 30 min tropfenweise mit 18.33 g (114 mmol) **2b** in 70 ml absol. Ether versetzt. Man rührte dann 2 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$ , neutralisierte bei dieser Temp. mit 27.1 g (502 mmol) Ammoniumchlorid und ließ das farblose Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen. Das dabei verdampfende Ammoniak wurde durch eine auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlte Falle geleitet, um mitgeschlepptes Produkt zu kondensieren. Man nahm Rückstand und Falleninhalte in Wasser/Pentan auf, trennte die Phasen und extrahierte die Wasserphase mit Pentan. Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat, Abdestillieren von Pentan und Ether über eine 60-cm-Vigreuxkolonne und Destillation des Rückstandes über eine 8-cm-Vigreuxkolonne erbrachte 7.29 g (69%) farbloses, flüssiges **2m** mit Sdp.  $104^{\circ}\text{C}$ . Mit gleichem Resultat wurde auch **2a** in **2m** übergeführt.

IR (ohne Lösungsmittel, Anordnung nach fallender Intensität): 738, 1110, 3040, 804, 695, 2990, 1294, 1040, 1068, 1377, 1046, 1029, 2955, 1431, 2920, 1133, 887, 1207, 985, 2865, 869  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. — <sup>13</sup>C-NMR: Lit.<sup>24, 26)</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 92$  (19%,  $\text{M}^+$ ), 91 (100%,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 65 (13%), 51 (4%), 40 (10%).

$\text{C}_7\text{H}_8$  (92.1) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.36 H 8.92

[3,4- $D_2$ ]Tetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2n**): Zur Lösung von 1.26 g (13.7 mmol) **2m** in 20 ml absol. Ether gab man 15 ml 2 N Butyllithium in Hexan und rührte 15 h bei Raumtemp. Nach vorsichtigem Eintropfen von 2 ml  $\text{D}_2\text{O}$  rührte man 1 h, trocknete mit  $\text{CaCl}_2$  und dann mit einigen Stückchen Natrium. Man dekantierte und unterwarf die Lösung der gesamten Prozedur noch einmal. Aus der resultierenden Lösung destillierte man Ether und Hexan über eine Ring-spalkkolonne bis zu einem Sdp. von  $75^{\circ}\text{C}$  ab. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes kondensierte man im Wasserstrahlvak. in eine auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage und erhielt 1.30 g eines im wesentlichen aus **2n** und Cyclohexan im Verhältnis 4:3 bestehenden Gemischs. Ausb. an **2n** 57%. Im Vergleich zu **2m** fehlen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale bei  $\delta = 1.35$  und 2.22 (geschätzter Deuterierungsgrad 90%), und wie für den AB-Teil eines  $\text{ABC}_2$ -Systems erforderlich, ergeben  $7\text{-H}_{\text{exo}}$  und  $7\text{-H}_{\text{endo}}$  jetzt je ein 8-Liniensignal.

7-*exo*- (**2k**) und 7-*endo*-Fluortetracyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan (**2l**): 2.44 g (16.9 mmol) des 2:3-Gemisches aus **2c** und **2d** wurden mit 2.0 g (87 mmol) Natrium in 100 ml flüssigem Ammoniak, wie bei der Darstellung von **2m** beschrieben, reduziert. Anstelle von Pentan wurde zur Extraktion Ether verwendet. Bei der Destillation fielen zwischen  $60$  und  $63^{\circ}\text{C}/100$  Torr 1.32 g einer farblosen Flüssigkeit an, die 1.15 g (62%) **2k** und **2l** im Verhältnis 2:3 enthielt. Eine weitere Destillation

im 100-Torr-Vak. über eine 8-cm-Vigreuxkolonne erbrachte ein reineres Produkt. — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. — <sup>19</sup>F-NMR: Tab. 2. — <sup>13</sup>C-NMR: Lit.<sup>24)</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>F (110.1) Ber. C 76.35 H 6.41 Gef. C 75.52 H 6.84

Reines **2l** mit Sdp. 65°C/100Torr wurde in analoger Reaktion aus reinem **2d**<sup>9)</sup> mit 68% Ausb. erhalten. — MS (70 eV): *m/e* = 110 (14%, M<sup>+</sup>), 109 (100%, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sup>+</sup>), 91 (17%, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>F (110.1) Ber. C 76.35 H 6.41 Gef. C 76.98 H 6.63

*Silber(I)-Ionen-katalysierte Isomerisierung von 2m und 2n:* In einem NMR-Röhrchen wurden 100 mg **2m** in 0.4 ml [D<sub>6</sub>]Aceton auf –20°C gekühlt und mit wenigen mg Silbertetrafluoroborat versetzt. Die Kühlung ist notwendig, da bei Raumtemp. die Reaktionswärme die Lösung aus dem Röhrchen schleudert. Nach dem Umschütteln zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum reines Cycloheptatrien (**7**), dessen chemische Verschiebungen bei δ = 2.22 (t, 7-H<sub>2</sub>), 5.43 (br. dt, 1-, 6-H), 6.19 (m, 2-, 5-H) und 6.63 (m, 3-, 4-H) mit Literaturdaten übereinstimmen<sup>29)</sup>.

Analog zu obigem Versuch resultierte aus **2n** isomerenfreies 3,4-Dideuteriocycloheptatrien (**7a**). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum fehlt die Bande bei δ = 6.63, jene bei 6.19 ist zu einem verbreiterten (D-Kopplung) Dublett mit *J*<sub>1,2</sub> = 9.2 Hz vereinfacht. 1-, 6-H erscheinen als scharfes Doppeltuplett mit *J*<sub>1,2</sub> = 9.2 und *J*<sub>1,7</sub> = 6.5 Hz.

<sup>29)</sup> H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 389 (1967).