

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 10 · SEITE 3213 – 3452

Dieses Heft wurde am 4. Oktober 1982 ausgegeben.

7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (Benzvalensulfid) – Synthese und Reaktionen

Hartmut Leininger¹⁾, Petra Kemmer, Karin Beck und Manfred Christl*

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

Eingegangen am 8. Februar 1982

Die Umsetzung von Benzvalen (**1**) mit *N*-(Chlorthio)succinimid erbringt ein Gemisch der 1:1-Addukte **5** und **6**, bei dessen Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid **5** in 7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4**) übergeht. Als einzige der untersuchten Elektrophile greifen Säuren das Bicyclo[1.1.0]butan-System von **4** an und bringen so *exo*-5-funktionalisierte 3-Thia-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane (**9**) hervor. Persäuren übertragen auf das S-Atom von **4** ein Sauerstoffatom unter Bildung des Episulfoxids **7**. Brom und Chlor wandeln **4** wohl über die Sulfenylhalogenid-Zwischenstufen **10** in die Bis(*trans*-3-halogentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-4-yl)disulfide **11** und **12** um. Unter den Bedingungen einer Radikalreaktion entstehen aus **4** und Thiophenol Gemische der Disulfide **15** und **16** und der Sulfide **19** und **20**. Wahrscheinlich löst die Addition eines Phenylthylradikals an das S-Atom von **4** das komplexe Geschehen aus.

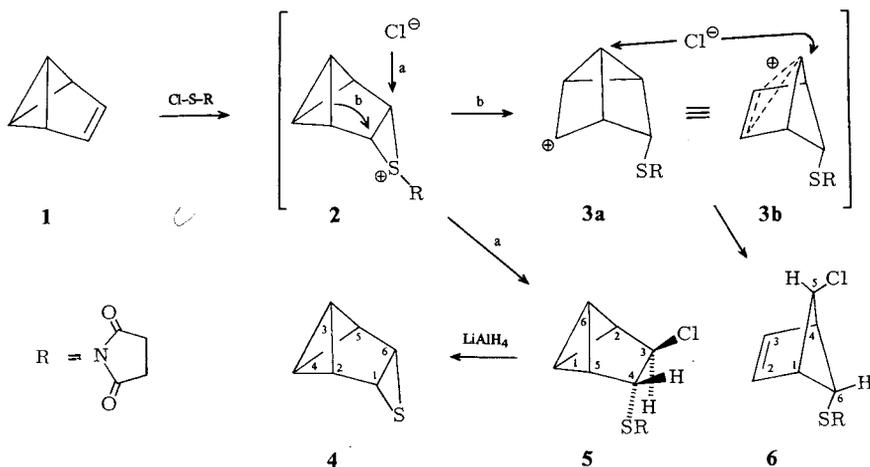
7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane (Benzvalene Sulfide) – Synthesis and Reactions

The reaction of benzvalene (**1**) with *N*-(chlorothio)succinimide gives a mixture of the 1:1-adducts **5** and **6**, the treatment of which with lithium aluminium hydride transforms **5** into 7-thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane (**4**). Among the electrophiles studied only acids attack the bicyclo[1.1.0]butane portion of **4** and produce 3-thia-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptanes (**9**) functionalized in *exo*-5-position. Peracids transfer an oxygen atom to the sulfur atom of **4** to give the episulfoxide **7**. Bromine and chlorine transform **4**, probably via the sulfenyl halide intermediates **10**, into the bis(*trans*-3-halotricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-4-yl) disulfides **11** and **12**. Mixtures of the disulfides **15** and **16** and the sulfides **19** and **20** are obtained from **4** and thiophenol under the conditions of a radical reaction. Most likely the attack of a phenylthyl radical at the sulfur atom of **4** initiates the complex reaction sequence.

Im Gegensatz zu Benzoloxid und Oxepin²⁾ sind 7-Thiabicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Benzolsulfid) und Thiopin nicht bekannt. Versuche zu ihrer Darstellung sowie auch zum Aufbau von 7-Thiabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien endeten mit Schwefelextrusion und der Bildung von Benzol^{3,4)}. Wahrscheinlich eliminiert Benzolsulfid, das in einem mobilen Gleichgewicht mit Thiopin stehen dürfte, rasch Schwefel. Diese Annahme wird durch zwei bei Raumtemperatur stabile Thiopin-Derivate^{4,5)} gestützt, deren raumerfüllende Gruppen in 2- und 7-Position die Valenzisomerisierung in die zugehörigen Benzolsulfid-Derivate erschweren. In Gegenwart von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion führt der schon bei Raumtemperatur erfolgende Zerfall von *syn*-Benzolbissulfid zum Diels-Alder-Addukt des ersteren an Benzolsulfid⁶⁾. Wir berichten hier über Synthese und Reaktionen von Benzvalensulfid (**4**), dem ersten stabilen Isomeren mit der Summenformel (CH)₆S.

A. Darstellung von Benzvalensulfid (**4**)

*Bombala und Ley*⁷⁾ veröffentlichten kürzlich ein neues Verfahren zur Umwandlung von Olefinen in Episulfide, wobei zunächst *N*-(Chlorthio)succinimid addiert und das entstehende *trans*-Produkt mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt wird. Wir räumten dieser Reaktionsfolge gute Chancen hinsichtlich der Synthese von **4** ein, da schon *Katz und Nicolaou*⁸⁾ aus Benzvalen (**1**) und Phenylsulfenylchlorid das nicht umgelagerte *trans*-Addukt in quantitativer Ausbeute erhalten hatten.



Die Umsetzung von **1** in Ether mit *N*-(Chlorthio)succinimid in Methylenechlorid erbrachte ein 3:1-Gemisch der 1:1-Addukte **5** und **6** mit 93% Ausbeute. In Analogie zu den Additionen anderer Sulfonylchloride an Olefine dürfte das Episulfoniumchlorid **2** als Zwischenstufe auftreten. Die Natur derartiger Teilchen – σ -Sulfuran, Kontaktionenpaar, solvensgetrenntes Ionenpaar, freie Ionen – hängt vom Substituenten am S-Atom und vom Lösungsmittel ab⁹⁾. Hier spricht die Bildung der umgelagerten Verbindung **6** zumindest für die Existenz von Kontaktionenpaaren. In **2** führt der Rückseitenangriff des Chlorid-Ions auf ein C-Atom des Episulfoniumrings zum *trans*-Addukt **5**. Andererseits erbringt die 1,2-Wanderung des zur Schwefelfunktion *trans*-ständigen Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfkohlenstoffs – daß es nicht der *cis*-orientierte sein kann, folgt aus der Stereochemie von **6** – das Ionenpaar **3**. **3a** zeigt die klassische

Schreibweise des kationischen Teils, der wohl besser durch das nichtklassische Kation vom 6-Bicyclo[2.1.1]hex-2-enyl-Typ¹⁰⁾ in **3b** repräsentiert wird. Das Bishomocyclopropenylkation-System erleidet den Angriff von Halogenid-Ionen im allgemeinen^{1,11)} an der Eimerbrücke, so daß Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivate wie **6** entstehen. In Übereinstimmung mit diesen mechanistischen Vorstellungen⁹⁾ erhöhte sich der Anteil von **6** am Produktgemisch auf 50%, als *N*-(Chlorthio)succinimid im polareren Acetonitril statt in Methylenchlorid eingesetzt wurde. Durch Chromatographie an Kieselgel konnte **5** in reiner Form gewonnen werden, während sich **6** zersetzte.

Die Reaktion des **5/6**-Gemisches mit Lithiumaluminiumhydrid ergab mit 59% Ausbeute (bezogen auf den **5**-Anteil) Benzvalensulfid (**4**). Dabei dürfte nach reduktiver Spaltung der SN-Bindung die Thiolatfunktion in einer intramolekularen S_N2-Reaktion das Chlorid-Ion in Analogie zur Epoxidbildung aus Halogenhydrinen und Basen verdrängen. Das Schicksal von **6** wurde nicht aufgeklärt.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **4**¹²⁾ beeindruckt die 29.4-ppm-Differenz der chemischen Verschiebungen der nur hinsichtlich der Orientierung des Thiiranrings unterschiedlichen C-3 und C-4. Mit δ 2.11 und 2.96 absorbieren auch die zugehörigen H-Atome recht unterschiedlich. Ihre Zuordnung beruht auf einer 0.9-Hz-Fernkopplung mit 1,6-H, die wegen der einem Zickzackpfad nahekommenden Bindungsanordnung zwischen den betreffenden Kernen auf 4-H zurückgehen müßte. Signale bei δ 5.6 und 8.4, die C-1 und C-6 zukommen, sind charakteristisch für das Ringgerüst von **5**, während die nicht aufgelöste Kopplung zwischen 3-H und 4-H mit einem Interplanarwinkel von nahe 120° im Einklang ist und so die *trans*-Anordnung der Substituenten stützt. Das nur im Gemisch mit **5** analysierte **6** wurde durch sein für Konstitution und Stereochemie typisches ¹H-NMR-Spektrum identifiziert, das z. B. jenem des Bromaddukts an Benzvalen¹¹⁾ vollständig analog ist. Daß nur 6-H nicht aber 5-H mit den Brückenkopfwasserstoffen 1,4-H koppelt, folgt wieder zwanglos aus der Größe der Interplanarwinkel¹³⁾.

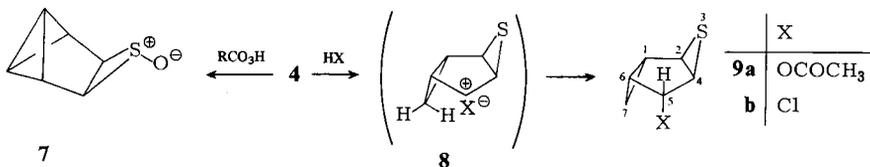
Die thermische Stabilität von **4** ist ähnlich der von Benzvalenoxid^{1,14)}. Im Gegensatz zu dort ergab sich aber beim Erhitzen auf 150 °C kein Hinweis auf ein umgelagertes Isomeres. Aufgrund der Ergebnisse bei Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan¹⁵⁾ und Benzvalenoxid war die Bildung von 2-Thiabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien zu erwarten. Wir fanden jedoch nur Benzol, was auf eine rasche Umwandlung in Thiopin und Schwefelabspaltung aus Benzolsulfid hindeutet.

B. Reaktionen von **4** mit Persäuren, Säuren und Halogenen

Persäuren oxidieren Episulfide zu Episulfoxiden^{16,17)}. Im Falle zweier stereochemischer Möglichkeiten wird immer jene realisiert, bei der sich das Sauerstoffatom von der räumlich am wenigsten gehinderten Seite anlagert. Mit den Regeln, die sich aus den ¹H-NMR-Spektren ableiten¹⁶⁾, ist daher am besten vereinbar, wenn dem Produkt der Reaktionen von **4** mit *N*-Benzoylpercarbamidsäure¹⁸⁾ oder *m*-Chlorperbenzoesäure, das in 60 bzw. 75% Ausbeute anfällt, die *exo*-Konfiguration **7** zukommt. Die Weiteroxidation zum entsprechenden Episulfon gelang nicht.

In den NMR-Spektren gelten die gleichen Zuordnungskriterien wie bei **4**, jedoch beobachtet man im Vergleich zu dort mit Ausnahme der 1,6-H- und C-1,6-Signale Hoch-

feldverschiebungen, die bekannte Effekte^{16,17)} zum Teil weit übertreffen. Insbesondere ist der δ -Effekt des Sauerstoffatoms auf das C-3-Signal mit -23 ppm ohne Beispiel¹²⁾.



Bei 7-Oxa- und 7-Azatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen bewirken Säuren durch Übertragung eines Protons auf das Heteroatom die Öffnung des heterocyclischen Dreiringes, häufig unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts zum Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-System^{1,14)}. **4** weicht von diesem Verhalten ab, obwohl Thiiran selbst eine größere Protonenaffinität aufweist als Oxiran¹⁹⁾ und Säureaddition an Thiirane unter Öffnung der CS-Bindung durchaus bekannt sind²⁰⁾.

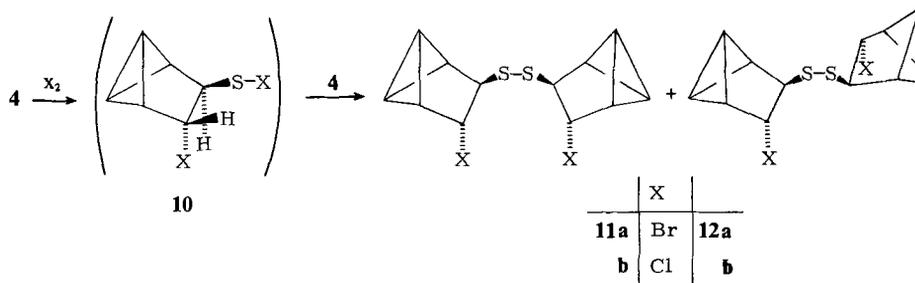
Die aus der Umsetzung mit Essigsäure und Chlorwasserstoff mit 98 bzw. 49% Ausbeute erhaltenen 3-Thia-*trans*-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-Derivate **9a** bzw. **9b** lassen den Schluß zu, daß das Schwefelatom nicht mit der Basizität des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems konkurrieren kann. Wie beim Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan²¹⁾ addiert sich ein Proton an ein Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfkohlenstoffatom, hier muß es das zum Thiiranring *anti*-ständige (C-3) sein, unter Lösung einer seitlichen Bindung. Wenn der Reaktionsablauf dem bei anderen Bicyclo[1.1.0]butanen²²⁾ oder Benzvalen analog ist, müßte der unter dem Fünfring in **8** liegende Cyclopropan-Methylenwasserstoff der Säure entstammen. Das Gegenion, das ja das Proton übertrug, sollte sich auf der gleichen Seite des Fünfrings befinden und hat im verwendeten unpolaren Medium Chloroform nicht die Möglichkeit, auf die andere Seite überzuwechseln. Aus den Ionenpaaren **8** ist die Bildung der Addukte **9** gut verständlich. Entsprechend ihrer geringeren Acidität reagiert Essigsäure mit **4** erheblich langsamer als Chlorwasserstoff.

Basis für diese mechanistische Interpretation ist die Stereochemie der Addukte **9**, die eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren abgelesen werden kann. Weil die Protonen am Thiiranring nur ein AB-Spektrum mit verbreiterten Linien liefern, sind die Vicinalkopplungen $J_{1,2}$ und $J_{4,5}$ sehr klein, was aufgrund der Karplus-Conroy-Beziehung die *trans*-Anordnung der betreffenden Protonen am Fünfring beweist.

Halogene reagieren sowohl mit Bicyclo[1.1.0]butan und einer Reihe seiner Derivate unter Addition an die Zentralbindung²³⁾ als auch mit Thiiranen^{20,24)}. Im letzteren Falle bildet sich durch elektrophilen Angriff auf das Schwefelatom zunächst ein S-Halogenepisulfonium-Ion, und das Halogenid-Gegenion öffnet dann den Dreiring zum halogensubstituierten Alkylsulfenylhalogenid. Als Elektrophil attackiert dieses ein zweites Thiiranmolekül, und analog zum eben geschilderten Ablauf entstehen symmetrische Bis(halogenalkyl)disulfide, wenn ein Halogenüberschuß vermieden wird. Wie verhält sich **4**, das beide Funktionen besitzt, gegenüber Halogenen?

Die Umsetzung mit überschüssigem Brom ergab in hoher Ausbeute laut ¹³C-NMR-Spektrum ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Disulfide **11a** und **12a**, so daß hier der Thiiranring dem Bicyclo[1.1.0]butan-System den Rang ablauft. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt durch charakteristische Banden im Olefinbereich geringe Mengen an Nebenprodukten mit Bicyclo[3.1.0]hex-2-en- und Bicyclo[2.1.1]hex-

2-en-Gerüst an. Letztere dürften aus einer Umlagerung auf der Stufe eines Episulfonium-Ions analog dem Übergang **2** → **6** resultieren. Das als Zwischenstufe zu erwartende Sulfenylbromid **10** (X = Br) konnte nicht beobachtet werden. Mit Chlor liefert **4** analog das Diastereomerenpaar **11b** und **12b**. Wendet man die Halogene im Überschuß an, treten nicht identifizierte weitere Produkte auf.



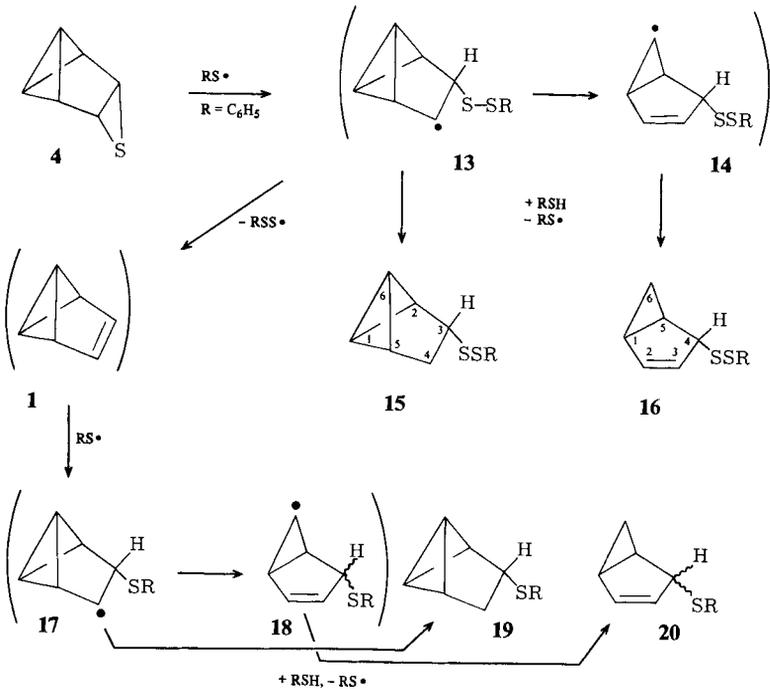
Zum Beweis von Konstitution und Konfiguration von **11** und **12** lassen sich die gleichen NMR-spektroskopischen Argumente wie bei **5** heranziehen. Die spezifische Zuordnung der Daten zur *d,l*- oder *meso*-Verbindung gelingt jedoch nicht.

C. Umsetzung von **4** mit Thiophenol

Gegenüber 7-Oxa- und 7-Azatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen verhält sich Thiophenol als Säure^{1,14}. Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan nimmt Thiophenol unter Säurekatalyse an einer peripheren Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung auf, unter den Bedingungen einer Radikalreaktion jedoch an der zentralen²¹. In **4** ist für Thiophenol eine weitere Angriffsmöglichkeit realisiert.

Die Belichtung einer benzolischen Lösung von **4** und Thiophenol – ohne Belichtung trat bei Raumtemperatur keine Reaktion ein – ergab ein 4:2:6:7:1-Gemisch aus **15**, **16**, **19**, *exo*-**20**, und *endo*-**20**. Möglicherweise war auch das *endo*-Isomere von **16** entstanden, jedoch wegen des geringen Anteils nicht auffindbar. Die relativ bescheidene Ausbeute von 32% könnte ihre Ursache in der Photolabilität von Disulfiden²⁵ haben, so daß unter Umständen Folgereaktionen einen Teil von **15** und **16** abbauen. Das Fünf-Komponenten-Gemisch wurde bei der Destillation in zwei Fraktionen geteilt. Wie die Elementaranalyse belegt, enthielt die niedriger siedende hauptsächlich die Sulfide **19** und **20**, die höher siedende überwiegend die Disulfide **15** und **16**.

Die Identifizierung der Produkte war deshalb einfach, weil **19** und **20** bekannt^{14,26} und im Vergleich dazu die NMR-Daten von **15** und **16** auffallend ähnlich sind. In den Disulfiden weichen lediglich die Signale der Protonen an den Schwefel-tragenden C-Atomen etwas nach hohem Feld ab. Die Charakterisierung von **15**, **19** und *exo*-**20** stützt sich auch auf den Vergleich ihrer ¹³C-NMR-Absorptionen mit den authentischen von **19** und *exo*-**20**²⁶. Jene von **15** und **19** sind einander in Tab. 1 gegenübergestellt. Der größte und diagnostisch wertvolle Unterschied besteht zwischen den Signalen der beiden substituierten C-Atome (C-3) mit 5.3 ppm. Die chemischen Verschiebungen der α -C-Atome in Diethylsulfid und Diethyldisulfid differieren um 7.4 ppm, wobei die Tieffeldabsorption ebenfalls zum Disulfid gehört²⁷.



Tab. 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte) von Phenyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-disulfid (15) und Phenyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-sulfid (19) in CDCl_3

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2', C-3'	C-4'
15	3.2	39.8	51.6	34.4	33.2	6.6	138.2	127.1, 128.8	129.2
19 ²⁶⁾	3.4	39.3	46.3	35.5	32.9	5.8	137.5	129.3, 128.6	125.4

Unser Vorschlag zum Mechanismus beruft sich auf zwei Untersuchungen, welche die Einwirkung von Methyl-²⁸⁾ bzw. Arylradikalen²⁹⁾ auf Thiiran beschreiben. Letzteres reagiert am S-Atom und bildet ein β -Methylthio- bzw. β -Arylthio-Ethylradikal, das, falls es nicht abgefangen wird, unter Abspaltung eines Thiylradikals Ethylen liefert. Dementsprechend nehmen wir an, daß sich ein Phenylthiylradikal an das S-Atom von 4 addiert und die Öffnung einer CS-Bindung hervorruft. So entstehendes 13 hat die Wahl zwischen drei Konkurrenzreaktionen: erstens kann es von Thiophenol ein H-Atom abstrahieren und 15 ergeben; zweitens kann die Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung zu 14 eintreten, das durch Wasserstoffübernahme von Thiophenol in 16 übergeht; und drittens kann ein Phenylthiothiylradikal unter Bildung von Benzvalen (1) eliminiert werden. Hier mündet der Ablauf in bekannte Pfade ein, denn 1 nimmt Thiophenol in einer Radikalkettenreaktion über die Zwischenstufen 17 und 18 zu den 1:1-Addukten 19 und 20 auf²⁶⁾.

Den denkbaren direkten Weg von 4 zu 1 durch photochemische Schwefelextrusion schlossen wir aus, da 4 bei der Belichtung in Abwesenheit von Thiophenol erheblich langsamer abgebaut wird als bei dessen Gegenwart und Benzvalen sowie Benzol als Fol-

geprodukt nicht nachweisbar waren. Obiges Reaktionsschema ist insofern einer Prüfung zugänglich, als von den Geschwindigkeiten der drei Konkurrenzreaktionen, die **13** offenstehen, nur jene des Übergangs in **15** von der Thiophenolkonzentration abhängt. Dementsprechend fiel beim Belichten von **4** in reinem Thiophenol ein 9:3:1-Gemisch aus **15**, **19** und *exo*-**20** an. Offensichtlich kommen wegen der beschleunigten Abfangreaktion die Umwandlungen in **14** und **1** nicht mehr bzw. nur noch untergeordnet zum Zuge. Weiterhin wurden **4** und Thiophenol, durch 2,2'-Azoisobutyronitril initiiert, in siedendem Benzol umgesetzt. In 95proz. Ausbeute resultierte ein 3:2:1-Gemisch aus *exo*-**20**, **16** und **19** mit geringen Anteilen von **15** und *endo*-**20**. Folglich muß die erhöhte Temperatur die Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung der Radikale **13** und **17** stärker fördern als die Wasserstoffübernahme von Thiophenol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman AccuLab 4. MS-Spektren: Varian MAT CH 7. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390. ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH 90.

trans-3-Chlor-4-(succinimidothio)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**5**) und *anti*-5-Chlor-*endo*-6-(succinimidothio)bicyclo[2.1.1]hex-2-en (**6**): 4.00 g (51.3 mmol, 62 ml etherische Lösung) Benzvalen (**1**)³⁰ wurden unter Stickstoff und Rühren bei -78 °C innerhalb von 30 min tropfenweise mit 5.60 g (33.7 mmol) *N*-(Chlorthio)succinimid⁷⁾ in 50 ml Methylenchlorid versetzt. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte 20 h und verdampfte die Lösungsmittel i. Vak. Es hinterblieben 7.64 g (93%) eines zähen, hellgelben Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum anhand der Banden zwischen δ 2.95 und 6.48 das Vorliegen eines 3:1-Gemischs aus **5** und **6** anzeigte. Ein zweiter Versuch, bei dem nach der Vereinigung der Komponenten die Temp. 38 h auf -78 °C gehalten wurde, erbrachte das gleiche Ergebnis. Als man 0.83 g *N*-(Chlorthio)succinimid in 20 ml Acetonitril im Eisbad vorlegte, 0.50 g Benzvalen in 18 ml Ether in 20 min zutropfte und sonst wie oben verfuhr, entstanden bei ähnlicher Ausbeute **5** und **6** im Verhältnis 1:1.

1.00 g des 3:1-Gemischs aus **5** und **6** wurden an einer Kieselgelsäule (2 × 40 cm, Korngröße 0.063 – 0.20 mm) mit Chloroform/Ether (3:2) chromatographiert. Nach einer Fraktion mit Zersetzungsprodukten fielen 160 mg farbloses, kristallisiertes **5** an, nach Umlösen aus Methanol Schmp. 115 – 116 °C.

5: IR (KBr): 1714 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): *m/e* 245, 243 (0.4%, 1.2%, M⁺), 208 (11, M⁺ – Cl), 144 (23), 113 (48), 109 (27), 78 (18), 77 (100). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.85 – 2.20 (1-H, 2-H, 5-H, 6-H, m); 2.12 (CH₂, s); 3.32, 4.43 (3-H, 4-H, jeweils br. s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 5.6, 8.4 (C-1, C-6); 28.6 (CH₂); 34.6, 40.7 (C-2, C-5); 61.5, 67.1 (C-3, C-4), 177.2 (CO).

C₁₀H₁₀ClNO₂S (243.7) Ber. C 49.28 H 4.14 Cl 14.55 N 5.75 S 13.16
Gef. C 49.54 H 4.28 Cl 14.55 N 5.49 S 13.03

6: ¹H-NMR (C₆D₆): δ 2.12 (CH₂, s), 2.95 (1,4-H, pseudo-q mit Linienabstand 2.3 Hz), 3.98 (5-H, s), 4.84 (6-H, t, *J*_{1,6} = 2.4 Hz), 6.48 (2,3-H, pseudo-t mit Linienabstand 2.0 Hz).

7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**4**): 7.64 g (31.3 mmol) 3:1-Gemisch aus **5** und **6** in 52 ml absol. THF wurden bei -78 °C unter Stickstoff und Rühren in 20 min zu 2.00 g (52.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 125 ml absol. THF getropft. Nach 20 min Rühren bei -78 °C brachte man das Gemisch auf Raumtemp., hydrolysierte vorsichtig, extrahierte sechsmal mit je

50 ml Ether, trocknete die vereinigten Extrakte mit $MgSO_4$ und engte im Wasserstrahlvak. ein. Der flüchtige Anteil des Rückstandes wurde bei Raumtemp. in ein auf $-78^\circ C$ gekühltes Kõlchen kondensiert. Seine Destillation bei $60-80^\circ C$ (Bad)/20 Torr lieferte 1.54 g (59%, bezogen auf reines **5**) als farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeit. – IR (Film): 3060 (m), 2960 (w), 2930 (w), 2870 (w), 1385 (m), 1265 (m), 1235 (w), 1158 (m), 1105 (m), 1045 (m), 985 (w), 940 (w), 865 (m), 857 (m), 745 (s), 673 (s) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 110 (58%, M^+), 109 (31), 84 (45), 78 (22), 77 (41), 66 (100), 65 (20), 58 (24), 51 (31), 45 (31), 43 (55). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.11$ (4-H, dt, $J_{3,4} = 11.4$ Hz, $J_{2,4} = 2.4$ Hz, $J_{1,4} = 0.9$ Hz), 2.54 (2,5-H, 2.4 Hz-d von 4 Linien mit Abstand 0.8 Hz), 2.96 (3-H, dt, $J_{2,3} = 1.1$ Hz), 3.12 (1,6-H, 4 Linien mit Abstand 0.8 Hz). – ^{13}C -NMR: Lit.¹².

C_6H_6S (110.2) Ber. C 65.41 H 5.49 S 29.10 Gef. C 65.29 H 5.59 S 28.71

Thermolyse von 4: Bei 10^{-4} Torr kondensierte man 100 mg **4**, 0.3 ml absol. $[D_6]$ Benzol und einen Tropfen Cyclohexan als Standard in ein dickwandiges NMR-Rohr und schmolz ab. Beim Erhitzen dieser Probe setzte erst bei $150^\circ C$ eine Verfärbung nach Dunkelbraun und Benzolbildung ein. Nach 90 min bei $150^\circ C$ betrug das **4**/Benzol-Verhältnis 2.8 : 1, nach 180 min 0.4 : 1. Den entstandenen Niederschlag halten wir für Schwefel.

7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-7-oxid (7): Zur gerührten und unter Stickstoff befindlichen Lösung von 250 mg (1.16 mmol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 3 ml Methylenchlorid tropfte man innerhalb von 30 min 160 mg (1.45 mmol) **4** in 10 ml Methylenchlorid, wobei während und noch 30 min nach vollendeter Zugabe eine Temp. von $-20^\circ C$ aufrecht erhalten wurde. Durch die entstandene farblose Suspension leitete man bei $0^\circ C$ 2 h trockenes Ammoniak, vertrieb restliches Ammoniak mit Stickstoff, filtrierte und engte das Filtrat bei 0.01 Torr ein. Umlösen des Rückstandes aus Ether erbrachte 110 mg (75%) **7** in farblosen Blättchen mit Schmp. $90-91^\circ C$. – IR (KBr): 3130 (w), 3090 (m), 3038 (m), 1263 (s), 1243 (w), 1154 (w), 1102 (s), 1065 (s), 1020 (s), 950 (s), 859 (m), 798 (w), 776 (m), 753 (s), 740 (s), 647 (w), 617 (m), cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e 126 (1%, M^+), 125 (4), 97 (46), 78 (100), 77 (29), 52 (48), 51 (33), 50 (26), 39 (29). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.80$ (4-H, dt, $J_{3,4} = 8.9$ Hz, $J_{2,4} = 2.3$ Hz, $J_{1,4} = 0.6$ Hz), 2.40 (3-H, dt, $J_{2,3} = 1.1$ Hz), 2.46 (2,5-H, 6 Linien mit Abstand 1.2 Hz), 3.12 (1,6-H, 6 Linien mit Abstand 0.6 Hz). – ^{13}C -NMR: Lit.¹².

C_6H_6SO (126.2) Ber. C 57.12 H 4.79 S 25.41 Gef. C 56.59 H 4.99 S 25.27

Beim Einsatz von *N*-Benzoylpercarbamidsäure¹⁸⁾ wurde dessen Tetrahydrofuranlösung bei $-30^\circ C$ zur Tetrahydrofuranlösung von **4** getropft und dann bei Raumtemp. unter 20 Torr eingengt. Ausb. an **7** ca. 60%, jedoch gestaltete sich die Abtrennung von Benzamid durch Umlösen aus Ether sehr verlustreich.

exo-5-Acetoxy-3-thia-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (9a): Die Lösung von 500 mg (4.53 mmol) **4** und 300 mg (5.00 mmol) Eisessig in 5 ml absol. Chloroform wurde 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach 2 d war noch **4** vorhanden. Verdampfung des Solvens bei 20 Torr und Destillation des Rückstandes bei $40-50^\circ C$ (Bad)/0.01 Torr ergab 760 mg (98%) **9a** als farbloses, viskoses Öl. – IR (Film): 1735 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/e 170 (1%, M^+), 110 (33), 95 (44), 84 (29), 79 (12), 66 (19), 51 (12), 43 (100), 39 (19). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.65-0.95$ (7- H_2 , m); 1.60 (6-H, näherungsweise quint, Linienabstand 5.8 Hz, von t, $J_{2,6} = J_{4,6} = 0.8$ Hz), 2.03 (1-H, näherungsweise q, Linienabstand 5.8 Hz, von d, $J_{1,2}$ oder $J_{1,4} = 1.2$ Hz); 2.07 (CH_3 , s); 2.88, 3.40 (2-H, 4-H, jeweils br. d, $J_{2,4} = 4.2$ Hz); 5.39 (5-H, d, $J_{5,6} = 5.4$ Hz).

$C_8H_{10}O_2S$ (170.2) Ber. C 56.45 H 5.92 S 18.84 Gef. C 56.61 H 5.99 S 19.08

exo-5-Chlor-3-thia-trans-tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (9b): Durch eine Lösung von 305 mg (2.77 mmol) **4** in 0.4 ml $CDCl_3$ leitete man bei Raumtemp. 6 min lang einen schwachen Strom trockenen

Chlorwasserstoffs und überprüfte die Vollständigkeit der Umsetzung durch NMR-Spektroskopie. Nach Verdampfen des Solvens bei 20 Torr destillierten aus dem Rückstand bei 70–80 °C (Bad)/14 Torr 200 mg (49%) farbloses **9b**. – MS (70 eV): *m/e* 148, 146 (7%, 17%, M⁺), 113 (25), 111 (41, M⁺ – Cl), 79 (52), 78 (96), 77 (100), 52 (28), 51 (36), 50 (23), 39 (30). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85–1.15 (7-H₂, m); 1.65 (6-H, näherungsweise quint, Linienabstand ca. 5.8 Hz, von t, *J*_{2,6} = *J*_{4,6} = 0.8 Hz); 2.16 (1-H, näherungsweise q, Linienabstand ca. 6.0 Hz, von d, *J*_{1,2} oder *J*_{1,4} = 1.1 Hz); 3.09, 3.50 (2-H, 4-H, jeweils br. d, *J*_{2,4} = 4.1 Hz); 4.91 (5-H, d, *J*_{5,6} = 5.5 Hz).
C₆H₇ClS (146.6) Ber. C 49.15 H 4.81 Gef. C 49.40 H 4.99

meso-(**11a**) und *d,l*-Bis(*trans*-3-bromtricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-4-yl)disulfid (**12a**): Die auf –25 °C gekühlte Lösung von 200 mg (1.81 mmol) **4** in 5 ml absol. Tetrachlormethan wurde unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit 133 mg (0.83 mmol) Brom in 0.8 ml Tetrachlormethan versetzt, wobei sofort Entfärbung eintrat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 284 mg (90%) eines zähen Öls, das neben **11a** und **12a** im Verhältnis 1:1 (¹³C-NMR-Spektrum) nur Spuren von Verunreinigungen (siehe allgemeiner Teil) enthält. Beim Behandeln mit Petrolether kristallisierte das farblose Diastereomergemisch in reiner Form, Schmp. 53–55 °C. – MS (70 eV): *m/e* 382, 380, 378 (1%, 2%, 1%, M⁺), 159 (49), 157 (55), 78 (95), 77 (100), 52 (12), 51 (19). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2–2.7 (m, 8H), 3.42 (br. s, 2H), 4.04 (br. s, 1H), 4.08 (br. s, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.4, 8.7 und 10.0, 10.1 (C-1, C-6, jeweils d, 220 bzw. 221.3 Hz); 36.7, 36.8 und 41.45, 41.52 (C-2, C-5, jeweils d, 174 bzw. 176 Hz); 57.7, 58.1 und 61.7, 62.4 (C-3, C-4, jeweils d, 165 bzw. 156 Hz).

C₁₂H₁₂Br₂S₂ (380.2) Ber. C 37.91 H 3.18 Br 42.04 S 16.87
Gef. C 38.31 H 3.28 Br 42.01 S 16.60

meso-(**11b**) und *d,l*-Bis(*trans*-3-chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-4-yl)disulfid (**12b**): Durch 50 mg **4** in 1 ml CDCl₃ leitete man bei 0 °C solange trockenes Chlor, bis das ¹H-NMR-Spektrum den vollständigen Umsatz von **4** anzeigte. Nach Einengen bei 20 Torr lieferte die Destillation bei 90–100 °C (Bad)/10^{–4} Torr einige Tropfen eines gelben Öls, das wir aufgrund der Ähnlichkeit seines ¹H-NMR-Spektrums mit jenem von **11a** und **12a** als Gemisch aus **11b** und **12b** sowie Überchlorierungsprodukten ansehen. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2–2.7 (m, 8H), 3.29 (br. s, 2H), 4.11 (br. s, 2H).

Umsetzungen von **4** mit Thiophenol

a) Die Lösung von 616 mg (5.59 mmol) **4** und 616 mg (5.59 mmol) Thiophenol in 10 ml absol. Benzol wurde, da sie sich bei Raumtemp. innerhalb von 2 d nicht verändert hatte, 36 h in einem Gränzel-Reaktor 400 mit 350-nm-Licht bestrahlt, wobei sie sich braun verfärbte. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. destillierten aus dem Rückstand bei 35–80 °C (Bad)/10^{–4} Torr 360 mg (32%) einer gelblichen Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum für ein 4:2:6:7:1-Gemisch aus Phenyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-disulfid (**15**), *exo*-(Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-yl)-phenyl-disulfid (**16**), Phenyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-sulfid (**19**) und *exo*-(**exo-20**) sowie *endo*-(Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-yl)-phenyl-sulfid (**endo-20**) spricht. Bei der zweiten Destillation wurden zwei Fraktionen abgenommen.

1. Fraktion: 270 mg mit Sdp. 35–45 °C (Bad)/10^{–4} Torr, hauptsächlich aus **19** und **20** bestehend. – **19**: ¹H-NMR: Lit.²⁶⁾. – ¹³C-NMR: Lit.²⁶⁾ und Tab. 1. – *exo-20*: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (6-H_{endo}, q), 0.93 (6-H_{exo}, dt), 1.80–2.05 (1-H, 5-H, m), 4.11 (4-H, m), 5.44 (3-H, br. d), 6.10 (2-H, br. d), 7.10–7.60 (C₆H₅, m); Kopplungskonstanten wie in benzolischer Lösung²⁶⁾. – ¹³C-NMR: Lit.²⁶⁾. – *endo-20*: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.48 (6-H_{endo}, q, *J*_{1,6} = *J*_{5,6} = *J*_{6,6} = 3.9 Hz), 4.68 (4-H, br. d, *J*_{4,5} = 6.6 Hz), die weiteren Signale sind von denen der anderen Komponenten überlagert.

Die C,H-Analyse zeigt durch den zu kleinen Kohlenstoffwert, daß die Abtrennung der Disulfide **15** und **16** nicht vollständig gelang.

2. Fraktion: 50 mg mit Siedepunkt $45 - 55^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr, die **15** und **16** angereichert enthalten. – **15**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (4-H_{cis} , dd, $J_{3,4\text{cis}} = 3.3$ Hz, $J_{4,4} = 12.0$ Hz), 1.80 ($4\text{-H}_{\text{trans}}$, dd, $J_{3,4\text{trans}} = 8.4$ Hz), $1.90 - 2.20$ (m, 3 H), 2.33 (m, 1 H), 3.16 (3-H, dd), $7.20 - 7.70$ (C_6H_5 , m). – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1. – **16**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.86$ (4-H, m), 5.29 (3-H, br. d, $J_{2,3} = 5$ Hz), 6.15 (2-H, br. d), die anderen Signale fallen mit denen von *exo*-**20** zusammen.

Die Elementaranalyse zeigt anhand des zu großen C- und des zu kleinen S-Werts, daß noch beträchtliche Mengen der Sulfide **19** und **20** beigemischt sind.

Bei der Belichtung seiner $[\text{D}_6]$ Benzollösung in Abwesenheit von Thiophenol war **4** nach 48 h erst zur Hälfte verschwunden. Unter Braunfärbung der Lösung hatte sich ein heller Feststoff, vermutlich polymeres Material, abgeschieden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren weder Benzvalen- noch Benzolsignale erkennbar.

b) 450 mg (4.07 mmol) **4** wurden in 5 ml Thiophenol 45 h wie oben belichtet. Man nahm das Reaktionsgemisch in 20 ml Ether auf, extrahierte zweimal mit je 10 ml 2 N NaOH und einmal mit Wasser, trocknete die Etherphase mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand (853 mg), der größere Mengen nicht identifizierter Komponenten enthielt, wurden durch mehrfache Destillation bei $50 - 60^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr **15**, **19** und *exo*-**20** als 9:3:1-Gemisch ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) erhalten.

c) 350 mg (3.17 mmol) **4** wurden mit 350 mg (3.17 mmol) Thiophenol und einer Spatelspitze 2,2'-Azoisobutyronitril 15 h in 3 ml rückfließendem Benzol gekocht. Nach Einengen i. Vak. destillierten bei $30 - 90^\circ\text{C}$ (Bad)/ 10^{-4} Torr 602 mg (95%) eines 3:2:1-Gemischs ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) aus *exo*-**20**, **16** und **19** mit Spuren von **15** und *endo*-**20**.

- ¹ Aus der Dissertation H. Leininger, Univ. Würzburg 1981.
- ² E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- ³ T. J. Barton, M. D. Martz und R. G. Zika, J. Org. Chem. **37**, 552 (1972).
- ⁴ Übersicht: I. Murata und K. Nakasuji, Top. in Curr. Chem. **97**, 33 (1981).
- ⁵ J. M. Hoffman jr. und R. H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5263 (1970); K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto und I. Murata, ebenda **101**, 5059 (1979).
- ⁶ E. Vogel, E. Schmidbauer und H.-J. Altenbach, Angew. Chem. **86**, 818 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 736 (1974).
- ⁷ M. U. Bombala und S. V. Ley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 3013.
- ⁸ T. J. Katz und K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1948 (1974).
- ⁹ Übersicht: W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov und M. Z. Krimer, Acc. Chem. Res. **12**, 282 (1979).
- ¹⁰ Unsubstituiertes Kation: S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukov, S. Takada und N. Nakatsuka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 243; S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov und E. N. Cain, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4322 (1969). Hexamethylderivate: H. Hogeveen und P. W. Kwant, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7315 (1973).
- ¹¹ R. J. Roth und T. J. Katz, J. Org. Chem. **45**, 961 (1980).
- ¹² M. Christl, H. Leininger und E. Brunn, J. Org. Chem. **47**, 661 (1982).
- ¹³ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1594 (1962).
- ¹⁴ M. Christl, Angew. Chem. **93**, 515 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 529 (1981).
- ¹⁵ M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2299 (1975).
- ¹⁶ K. Kondo und A. Negishi, Tetrahedron **27**, 4821 (1971).
- ¹⁷ P. Reynolds, S. Zonnebelt, S. Bakker und R. M. Kellogg, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3146 (1974).
- ¹⁸ Diese Persäure kam zum Einsatz, weil sie bei ihrer Reduktion keine Säure hinterläßt, sondern Benzimid: J. Rebeck, R. McCready, S. Wolf und A. Mossman, J. Org. Chem. **44**, 1485 (1979). Dies hatte sich bei der Darstellung von Benzvalenoxid^{1,14} bewährt.
- ¹⁹ D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, P. A. Kollman und G. L. Kenyon, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5151 (1980).
- ²⁰ N. V. Schwartz, J. Org. Chem. **33**, 2895 (1968), und dort zitierte Literatur.

- 21) *R. Herbert* und *M. Christl*, *Chem. Ber.* **112**, 2012 (1979).
- 22) *K. B. Wiberg* und *G. Szeimies*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970).
- 23) *K. B. Wiberg*, *G. M. Lampman*, *R. P. Ciula*, *D. S. Connor*, *P. Schertler* und *J. Lavanish*, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965); *S. Masamune*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 945; *W. von E. Doering* und *J. F. Coburn jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 991; *W. R. Moore*, *K. G. Taylor*, *P. Müller*, *S. S. Hall* und *Z. L. F. Gabel*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2365; *S. Mazur*, *A. H. Schroder* und *M. C. Weiss*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 262.
- 24) *P. H. McCabe* und *A. Stewart*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 100.
- 25) *J. L. Kice* in *Free Radicals (J. K. Kochi)*, Bd. II, S. 711 ff., Wiley, New York, London, Sidney, Toronto 1973.
- 26) *M. Christl*, *R. Lang*, *R. Herbert* und *G. Freitag*, *Angew. Chem.* **92**, 465 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 457 (1980).
- 27) *Sadtler Standard C-13 NMR Spectra*, Nr. 2989 und 5756, Philadelphia 1976.
- 28) *E. Jakubowski*, *M. G. Ahmed*, *E. M. Lown*, *H. S. Sandhu*, *R. K. Gosavi* und *O. P. Strausz*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4094 (1972).
- 29) *B. V. Kopylova*, *Sh. A. Karapet'yan* und *R. Kh. Freidlina*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 1910 [*Chem. Abstr.* **81**, 135 601 q (1974)]; *B. V. Kopylova*, *L. V. Yashkina*, *Sh. A. Karapet'yan* und *R. Kh. Freidlina*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1183 [*Chem. Abstr.* **83**, 78773n (1975)].
- 30) *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).

[33/82]