

Über das *cis*-Glycol und das Epoxid des Benzvalens

Manfred Christl*, Hartmut Leininger¹⁾ und Petra Kemmer

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

Eingegangen am 13. Oktober 1983

Benzvalen (**1**) läßt sich mit Standardmethoden in das *cis*-Glycol **2** umwandeln, das seinerseits leicht derivatisierbar ist und glatt das Ditosylat **3**, das cyclische Carbonat **4** und die cyclischen Essigsäureorthoester **5** und **6** bildet. Unter Belichten nimmt **2** Thiophenol an der Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindung zum Thioether **8** auf. Die Solvolyse von **3** in wäßrigem Aceton erbringt *endo,endo*-Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3,5-diol (**11**). – Das Epoxid **18** von Benzvalen (**1**) kann entweder aus den Orthoestern **6** über die Stufe des *trans*-Chlorhydrinacetats **17** oder, und dies ist für präparative Zwecke die Methode der Wahl, direkt aus **1** mit *N*-Benzoylpercarbamidsäure hergestellt werden. Seine Thermolyse führt zunächst zu 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**19**), das teilweise in Oxepin (**20**)/Benzoloxid (**21**) übergeht. Beim Zerfall von 3,4-dideuteriertem **18** landen die Marken in den Positionen 5 und 6 von **19**. Wenn **18** in hoher Konzentration thermolysiert wird, findet in erheblichem Maß die Diels-Alder-Addition von **19** an **21** zu einem pentacyclischen Produkt **22** statt. Essigsäure und unter Lichteinwirkung auch Thiophenol bringen aus **18** 1:1-Addukte vom Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Typ (**29** bzw. **28**) hervor. Schon beim leichten Erwärmen lagert sich das Diolmonoacetat **29** in das Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivat **30** um, das bei 130°C seinerseits zum Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Abkömmling **31** isomerisiert. Mit LiAlH₄ können aus **18** je nach Lösungsmittel und Temperatur entweder fast reines Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (**32**) oder ein 1:1-Gemisch aus **32** und *endo*-Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (**33**) erhalten werden. Aufgrund der NMR-Daten der zugehörigen Methylether **34** und **35** erweist sich eine Konstitutionszuordnung in der Literatur als revisionsbedürftig.

On the *cis*-Glycol and the Epoxide of Benzvalene

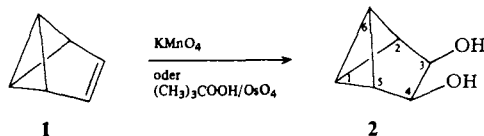
By means of standard methods, benzvalene (**1**) can be transformed into the *cis*-glycol **2**, from which derivatives such as the ditosylate **3**, the cyclic carbonate **4**, and the cyclic orthoacetates **5** and **6** are readily prepared. Irradiation causes thiophenol to add across the central bond of the bicyclo-[1.1.0]butane moiety of **2** with formation of the thioether **8**. The solvolysis of **3** in aqueous acetone leads to *endo,endo*-tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexane-3,5-diol (**11**). – The epoxide **18** of benzvalene (**1**) may be synthesized starting either from the ortho esters **6** via the *trans*-chlorohydrin acetate **17** or directly from **1** with *N*-benzoylpercarbamidic acid, the latter reaction being the better one. Initially, the thermolysis of **18** produces 2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene (**19**) which in part isomerizes to oxepin (**20**)/benzene oxide (**21**). In the thermal decomposition of 3,4-dideuterated **18**, the labels end up in positions 5 and 6 of **19**. If **18** is thermolyzed in high concentration **19**, and **21** undergo Diels-Alder addition to a considerable extent to form the pentacyclic product **22**. Epoxide **18** adds acetic acid and, under irradiation, thiophenol resulting in 1:1 adducts of the tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexane type (**29** and **28**, respectively). On slight warming, the diol monoacetate **29** rearranges to the corresponding bicyclo[2.1.1]hex-2-ene derivative **30**, which is converted into its bicyclo[3.1.0]hex-2-ene isomer **31** at 130°C. Depending on the solvent and the temperature, LiAlH₄ reduces **18** either to almost pure tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (**32**) or to

a 1 : 1 mixture of **32** and *endo*-tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (**33**). On the basis of the NMR data of the corresponding methyl ethers **34** and **35**, a structure assignment in the literature has to be revised.

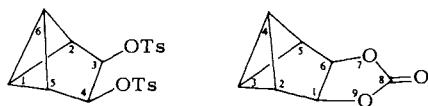
Den Reaktionen olefinischer Doppelbindungen mit Oxidationsmitteln kommt große synthetische Bedeutung zu. Um die präparativen Möglichkeiten zu erkunden, haben wir die klassischen Oxidationen am Benzvalen (**1**) untersucht. Insbesondere stand die Frage im Mittelpunkt, welche Reaktionsbedingungen das Bicyclo[1.1.0]butan-System überstehen würde. Als Olefin mit einem niedrigen Ionisationspotential²⁾ tritt **1** bereitwillig mit Elektrophilen aller Art in Wechselwirkung³⁾ und sollte daher auch gut oxidierbar sein. Kürzlich haben wir über die Addition von Ozon⁴⁾ und Singuletsauerstoff an **1**⁵⁾ berichtet. Die vorliegende Arbeit ist der *cis*-Hydroxylierung und der Epoxidation gewidmet⁶⁾.

A. Synthese und Reaktionen des *cis*-Glycols **2**

Bereits mit Kaliumpermanganat unter Standardbedingungen erhielten wir aus **1** das *cis*-Glycol **2**, wobei die maximale Ausbeute von 42% bei -15°C im 10-mmol-Maßstab erzielt wurde. Erhöhung der Ansatzgröße führte zur Ausbeuteminderung. Dagegen konnte die Umsetzung von **1** nach der Methode von Sharpless et al.⁷⁾ mit *tert*-Butylhydroperoxid und katalytischen Mengen Osmiumtetroxid bei einer Ausbeute von 54% an **2** auch auf größere Ansätze übertragen werden. Ein weiterer Weg zu **2** besteht in der Behandlung des 1,2-Dioxetan-Derivats, das sich aus **1** und Singuletsauerstoff bildet, mit Triphenylars in Gegenwart von Feuchtigkeit⁵⁾.



Mit Tosylchlorid in Pyridin konnten wir **2** mit 69% Ausbeute in das Ditosylat **3** überführen. Dagegen war das Monotosylat von **2** auch bei Verwendung von unterschüssigem Reagenz nicht nachweisbar. Aus Phosgen und **2** bildete sich in Pyridin glatt (72% Ausbeute) der cyclische Kohlensäureester **4**. Die Darstellung der Orthoester **5** und **6**, jeweils ein Stereoisomerengemisch, gelang mit 1,1,1-Triethoxy- bzw. 1,1,1-Trimethoxyethan in Gegenwart einer katalytischen Menge Benzoesäure. Konstitution und Stereochemie aller Produkte werden durch die NMR-Spektren belegt (Abschnitt F).

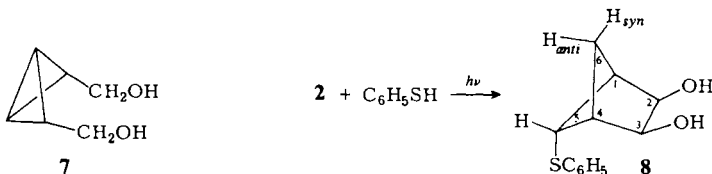


3 (Ts = O₂S-C₆H₄-4-CH₃) **4**

	R ¹	R ²
5a	OC ₂ H ₅	CH ₃
5b	CH ₃	OC ₂ H ₅
6a	OCH ₃	CH ₃
6b	CH ₃	OCH ₃

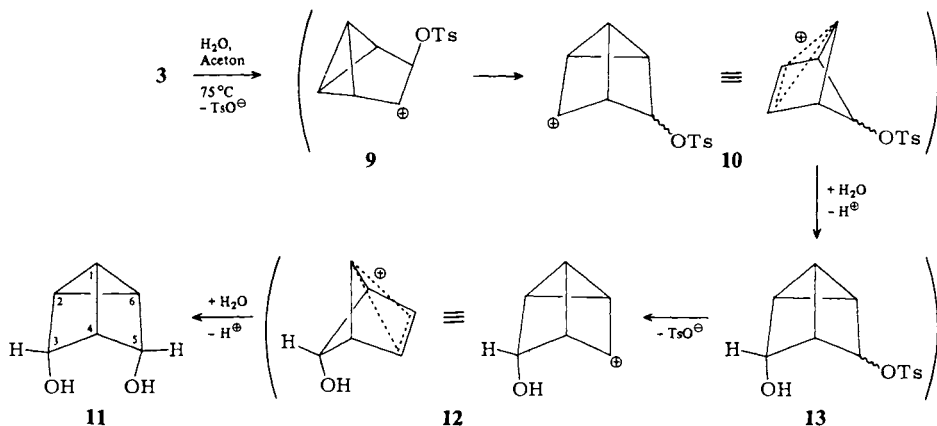
Besonders die Bildung von **5** und **6** deutet auf eine überraschende Resistenz ihres Bicyclo[1.1.0]butan-Systems gegenüber Säuren hin. Im Gegensatz zu **2** kann Bicyclo[1.1.0]butan-*endo*,*endo*-2,4-dimethanol (**7**) nur unter Schwierigkeiten acyliert werden⁴⁾, wohl weil **7** und seine Derivate die Acidität der Reaktionsgemische bei Anwendung der Pyridinmethode nicht vertragen. Die variierende Säureempfindlichkeit verschiedener Bicyclo[1.1.0]butan-Abkömmlinge hat ihre Ursache im

Interplanarwinkel der beiden Dreiringe. Anhand der Photoelektronenspektren war gezeigt worden, daß parallel zur Vergrößerung dieses Winkels die Energie des in der Zentralbindung lokalisierten HOMOs anwächst^{8,9)}, womit eine Erhöhung der Reaktivität des σ -Systems gegenüber Elektrophilen einhergehen sollte. Für die als elektrophil geltenden Thiylradikale wurde dieser Zusammenhang experimentell bestätigt⁹⁾.



Weil in **2** und **7** besagter Interplanarwinkel unterschiedlich groß ist – in **2** kleiner als normal wegen der Zweikohlenstoffbrücke und in **7** größer wegen der wechselseitigen Abstoßung der Hydroxymethylgruppen –, nehmen diese Substanzen Thiophenol unterschiedlich rasch auf, wobei aus Analogiegründen der Mechanismus über das Phenylthiylradikal angenommen werden darf^{10,11)}. Bei **7** läuft die Reaktion bei Raumtemperatur exotherm in zwei Minuten vollständig ab⁹⁾. Dagegen ist **2** gegenüber Thiophenol bei 20°C inert und erst die Belichtung erbringt rasch das 1:1-Addukt **8** mit 67% Ausbeute. In Übereinstimmung mit Befunden von Szeimies et al.¹⁰⁾ addiert sich das Radikal von der räumlich zugänglicheren Seite, also *trans*-orientiert zu den Hydroxylgruppen an die Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindung unter Inversion an C-1.

Diese Stereochemie beweist das ¹H-NMR-Spektrum von **8**, in dem 5-H ein scharfes Triplet bei $\delta = 3.46$ mit $J_{1,5} = 2.7$ Hz verursacht. Hätte C-5 die andere Konfiguration, müßte eine große Kopplung zu 6- H_{syn} bestehen^{12,13,14a)}. Besetzten andererseits die Hydroxylgruppen die *endo*-Positionen, sollte eine meßbare Fernkopplung $J_{2,5}$ wegen der W-förmigen Bindungsanordnung^{14a)} zwischen diesen Kernen beobachtbar sein. Tatsächlich läßt sich eine solche Wechselwirkung zwischen 2,3-H und 6- H_{anti} für die in **8** angegebene Konfiguration erwarten und aus der Breite des Signals des letzteren auch ablesen.



Das Ditosylat **3** haben wir in 60proz. wäßrigem Aceton in Gegenwart eines tertiärenamins zur Abpufferung der entstehenden Säure solvolysiert und mit 38% Ausbeute

das *endo,endo*-Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3,5-diol (**11**) isoliert. Sein ¹H-NMR-Spektrum, das Konstitution und Stereochemie beweist, ist in Abschnitt F diskutiert. Für die Abdissoziation der ersten Tosylatgruppe sind zwei Möglichkeiten denkbar: erstens der S_N1-Prozeß zu **9** und zweitens der S_N1-Prozeß unter Nachbargruppenbeteiligung, d. h. mit [1,2]-Wanderung der antiperiplanar angeordneten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-CH-Gruppe, was sofort zu **10** mit einheitlicher *endo*-Stereochemie führen müßte. Von **9** ausgehend sollte die Wagner-Meerwein-Umlagerung dagegen das Kation **10** als Stereoisomerengemisch liefern, da beide Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-CH-Gruppen mit ähnlicher Triebkraft wandern können. Der nucleophile Angriff eines Wassermoleküls muß aufgrund der Konstitution des Endprodukts den Monoalkohol **13** hervorbringen, der als Tosylat eines Cyclopropylcarbinol-Derivats leicht dissoziieren sollte. So gebildetes **12**, das im Formelschema wie das verwandte Kation **10** in klassischer und nichtklassischer Schreibweise¹⁵ dargestellt ist, nimmt Wasser zum Endprodukt **11** auf.

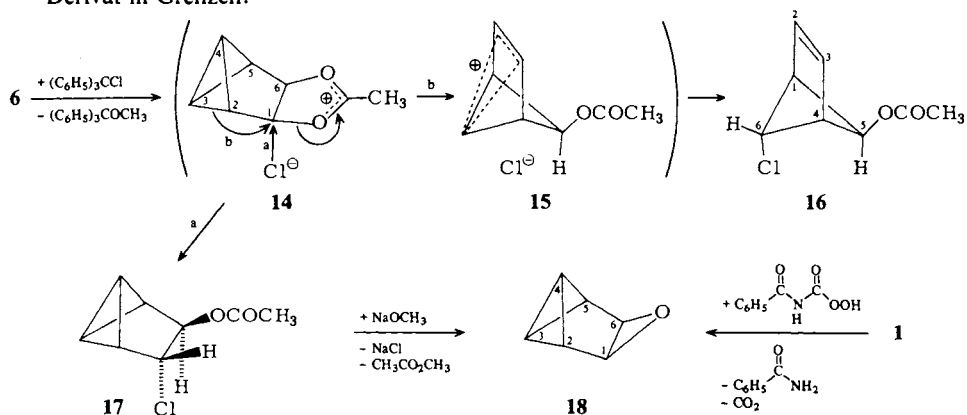
Wasser als Nucleophil scheint selektiv die Zweikohlenstoffbrücke von 6-Bicyclo[2.1.1]hex-2-enyl-Kation-Derivaten von der Rückseite her anzugreifen. Dagegen bevorzugen Halogenidionen das kationische Zentrum der Einkohlenstoffbrücke, woraus Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivate hervorgehen^{16,17}. Aufgrund der Thermolabilität des Monoacetats **29** (Abschnitt D) von **11** liegt die Vermutung nahe, daß unter kinetischer Steuerung Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Derivate entstehen. Ist deren Bildung aber reversibel, was wir bei guten Abgangsgruppen (Br[⊖], Cl[⊖], CH₃CO₂[⊖]) schon bei niedriger Temperatur für möglich halten, resultieren Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivate (thermodynamischer Reaktionsabschluß).

B. Synthesen des Epoxids **18**

Zunächst scheiterten alle Versuche, die Doppelbindung von **1** auf konventionelle Weise mit Peressigsäure oder *m*-Chlorperbenzoesäure zu epoxidieren, auch als Natriumcarbonat oder Natriumdihydrogenphosphat/Dinatriumhydrogenphosphat zugesetzt wurden, um die frei werdenden Carbonsäuren abzupuffern. Wir wandten deshalb eine Syntheseroute an, die Halogenhydrinester als Vorstufen benutzt¹⁸ und mit der empfindliche Oxirane wie Arenoxide¹⁹ und Epoxynucleoside²⁰ bereitet wurden. Die Ausgangsmaterialien erhält man unter anderem aus *cis*-Glycolen über Orthoester vom Typ **5**, **6**, wobei Chlortrimethylsilan^{19a,21} und Chlortriphenylmethan²² als Reagenzien zum Einsatz kommen. Die Behandlung von **6** mit Chlortrimethylsilan führte nicht zum Erfolg, jedoch erbrachte die Einwirkung von Chlortriphenylmethan mit 56% Ausbeute das *trans*-Chlorhydrinacetat **17**, verunreinigt mit einem kleinen Anteil seines umgelagerten Isomeren **16**.

Chlortriphenylmethan generiert aus **6** wohl zunächst das Dialkoxycarbeniumsalz **14**, das durch eine S_N2-Reaktion des Chloridions in **17** übergeht (Weg a). Daneben tritt in geringem Ausmaß die Wagner-Meerwein-Umlagerung zu **15** ein (Weg b), wobei die einheitliche Stereochemie des Endprodukts **16** nahelegt, daß die [1,2]-Wanderung des zum Heterocyclus *trans*-ständigen C-3 gleichzeitig mit der Öffnung der CO-Bindung abläuft. Der Rückseitenangriff des Chloridions am kationischen Zentrum der Einkohlenstoffbrücke in **15** ergibt zwanglos **16** (vgl. Diskussion zur Bildung von **11**). Wie beim Episulfoniumion, das bei der Addition von *N*-(Chlorthio)succinimid an **1** durchlaufen wird¹⁷, hält sich auch im Falle von **14** die Umlagerung in die Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-

Reihe im Vergleich zur beabsichtigten S_N2 -Reaktion zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivat in Grenzen.



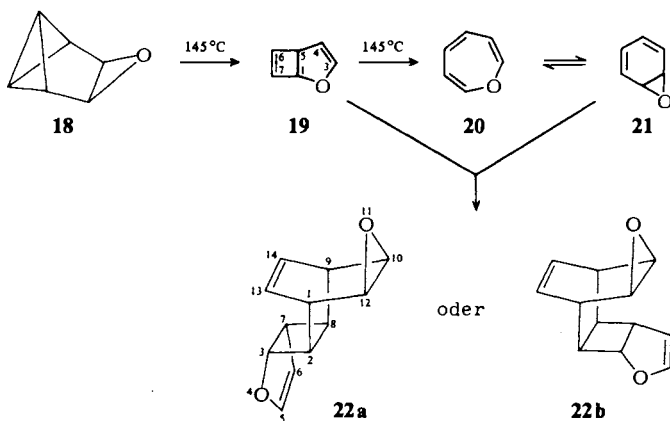
Aus der Umsetzung von 17 mit Natriummethoxid in Triglyme erhielten wir Benzvalenoxid (18) mit ca. 50% Ausbeute. Durch Umesterung entsteht dabei zuerst aus 17 das Alkoholat des *trans*-Chlorhydrins, in dem dann die intramolekulare S_N2 -Reaktion zu 18 abläuft. Die so bewiesene Existenzfähigkeit von 18 veranlaßte uns, nach einem Reagenz zu suchen, das 1 direkt in 18 umwandelt, ohne Folgereaktionen des letzteren auszulösen. *N*-Benzoylpercarbamidsäure erschien uns maßgeschneidert. Höft und Ganschow²³⁾ hatten sie erstmals hergestellt, zur Synthese von Epoxiden und Oxaziridinen aus Olefinen bzw. Schiffischen Basen eingesetzt und zur Präparation von säureempfindlichen Verbindungen dieses Typs empfohlen, da als Coprodukte nur Benzamid und Kohlendioxid anfallen. Später wurde die Epoxidierungspotenz dieser Persäure wiederentdeckt²⁴⁾ und auch zur Herstellung der labilen 2-Azidooxirane genutzt²⁵⁾. Tatsächlich erhielten wir aus 1 und *N*-Benzoylpercarbamidsäure eine 54proz. Ausbeute an 18. Bei der Reaktion erwies sich Wasserausschluß als notwendig, da sich 18 schon mit Wasser rasch in nicht näher untersuchter Weise verändert. Mit den üblichen Percarbonsäuren können inerte Bedingungen, wie sie für 18 und andere empfindliche Epoxide²⁵⁾ essentiell sind, auch durch Zusätze nicht geschaffen werden.

Konstitution und Stereochemie von 16–18 werden durch die NMR-Daten gestützt. Jene von 17 und 18 sind im Abschnitt F diskutiert. Im ¹H-NMR-Spektrum von 16 beweist die im Gegensatz zu $J_{1,5} = 2.2$ Hz nicht aufgelöste Kopplung $J_{1,6}$ die unterschiedliche Stereochemie an C-6 und C-5¹²⁾. Daß die Acetoxygruppe *endo*- und der Chlorsubstituent *anti*-ständig angeordnet sind, folgt aus dem Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von *endo,anti*-5,6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en^{16b,26)}. Während die drei restlichen Signale recht ähnliche Werte aufweisen, erscheint das Triplett, das jeweils 5-H zuzuordnen ist, im Spektrum von 16 um 0.32 ppm bei tieferem Feld, wie es beim Ersatz eines Chlor- durch einen Acetoxy-substituenten erwartet werden muß^{27a)}.

C. Die Thermolyse des Epoxids 18

Eine 15proz. [D₆]Benzollösung von 18 mit Zusätzen an Cyclohexan und Tetramethylethyldiamin und den Verunreinigungen Chloroform und Tetrahydrofuran wurde

im abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 145 °C thermolysiert. Nach 11 h war **18** vollständig verschwunden und ein 7:3-Gemisch aus 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**19**) und Oxepin/Benzoloxid (**20/21**) mit wenigen Prozent Ausbeute entstanden. Das restliche Material verfügt im NMR-Spektrum über keine Olefinbanden und erwies sich als zumindest aus zwei **18**-Einheiten hervorgegangen. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen eines Vakuum-destillierbaren Anteils deuten auf das Strukturelement des Dialkohols **11**. Angesichts der Reaktionsprodukte **28** und **29** von Thiophenol und Essigsäure mit **18** könnten diese Verbindungen durch eine von Spuren einer Protonen-aktiven Substanz (H₂O?) ausgelöste Oligomerisierung gebildet worden sein. Ein OH-Signal im ¹H-NMR-Spektrum stützt diese Vermutung.



Die Verbindungen **20/21**^{28,29} sowie ihr Photoprodukt **19**²⁹⁻³¹ wurden anhand ihrer bekannten ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Wir halten die für **19** publizierte Zuordnung³²⁾ für korrekt, jedoch brachten Entkopplungsexperimente zwei weitere Fernkopplungen an den Tag. Besonders erwähnt sei $J_{4,7} = 0.4$ Hz, für deren Größe die Zickzack-Anordnung^{14a)} der Bindungen über C-1 verantwortlich sein dürfte. Tab. 1 enthält alle Daten. Von Lit.³²⁾ abweichende chemische Verschiebungen beruhen auf dem unterschiedlichen Lösungsmittel. Im ¹³C-NMR-Spektrum charakterisiert der Wert $\delta = 105.0$ die β -Position (C-4) einer Enolethereinheit.

Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**19**) in C₆D₆

	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	
 19	1-H	5.13	0.8	a)	3.8	2.7	a)
	3-H		6.24	3.0	0.8	a)	a)
	4-H			4.96	2.8	a)	0.4
	5-H				3.44	a)	1.8
	6-H					6.34	2.7
	7-H						5.79

a) < 0.4 Hz.

Bei höherer Konzentration (ca. 70% **18** in C_6D_6) verlief die Thermolyse sauberer. Zu 43% bildete sich **19** und mit 22% Ausbeute fiel eine Festsubstanz an, die aufgrund von je zwölf Signalen in 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unsymmetrisch aus zwei C_6H_6O -Einheiten aufgebaut sein muß. Alle Daten sprechen dafür, daß ein Stereoisomeres der Konstitution **22** vorliegt. Die *trans*-Anellierung am Cyclobutanring folgt aus dem großen Unterschied der Kopplungskonstanten $J_{2,8}$ und $J_{3,7}$ einerseits und $J_{2,3}$ und $J_{7,8}$ andererseits, wobei sich die Zuordnung auf Entkopplungsexperimente im 360-MHz- 1H -NMR-Spektrum stützt. Bezüglich der Angliederung des Epoxidrings bieten die Spektren keine Anhaltspunkte, jedoch erscheint aufgrund der Bildungsreaktion die in **22a** und **22b** angegebene Stereochemie am wahrscheinlichsten. Offensichtlich handelt es sich um ein Diels-Alder-Addukt der Cyclobutendoppelbindung von **19** an das Diensystem von **21**. Da die höhere Konzentration der Komponenten den bimolekularen Prozeß fördert, ist das Nichtauffinden dieser Verbindung bei der Thermolyse der verdünnteren **18**-Lösung verständlich. Die H-Atome an C-13 und C-14 in **22a** bedrängen den Cyclobutanring weniger als 10-H und 12-H in **22b**, was bereits für die Übergangszustände der Bildung dieser Diastereoisomeren gelten dürfte. Wir geben daher **22a** den Vorzug vor **22b**.

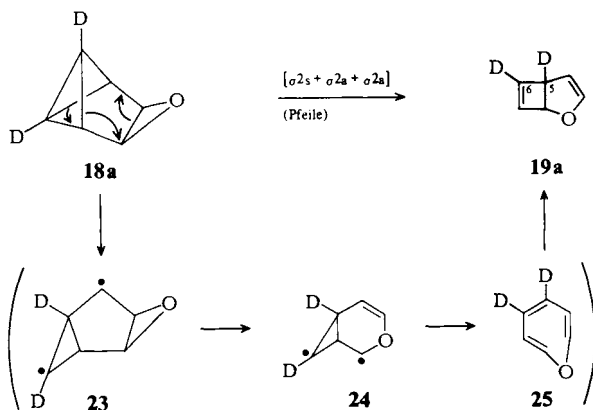
Es ist bekannt, daß sich im Rahmen von [4 + 2]-Cycloadditionen **19** mit der Cyclobutendoppelbindung an 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon und α -Pyrone³¹), ferner **21** mit dem Dien-system an Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäure-dimethylester^{28,29}) sowie Azodicarbonsäure-bis(2,2,2-trichlorethylester)³³) anlagern. Daher überrascht die Bildung von **22** nicht, wenn auch die elektronischen Verhältnisse für die Additionen **19** an **21** nicht optimal erscheinen.

Die Untersuchung des Thermolyseverlaufs mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie läßt vermuten, daß **20/21** aus **19** entsteht. Jedoch ist aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der direkte Übergang **18** \rightarrow **20**, der als [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Prozeß erlaubt wäre³⁴), nicht ausgeschlossen. Wie ein unabhängiger Versuch bei 150°C in entgastem C_6D_6 zeigte, lagert sich **19** in **20/21** um, ohne daß dabei die Weiterisomerisierung zu Phenol eintritt. Früher²⁹) hatte man nur Phenol aus der Thermolyse von **19** bei 150–160°C erhalten. Vermutlich waren damals Protonen-aktive Substanzen nicht rigoros genug ferngehalten worden. Das 1,3-Dimethylderivat von **19** ist durch Belichten von 2,7-Dimethyloxepin erhältlich und soll schon unter den Bedingungen der Aufarbeitung die teilweise Rückisomerisierung erleiden³⁵).

Im Vergleich zur Thermolyse in Lösung verschob sich das Produktverhältnis drastisch, als **18** im Vakuum durch ein auf 250°C erhitztes Quarzrohr geleitet wurde. Weit überwiegendes Hauptprodukt war jetzt **20/21**, und nur ca. 3% betrug der Anteil von **19**. Es scheint ein verbreitetes Phänomen zu sein, daß bei Gasphasenthermolysen Zwischenstufen, die in Lösung oft in hoher Konzentration auftreten, nicht oder kaum nachweisbar sind. Wahrscheinlich kann in der Gasphase die Überschußenergie – jene von **19** dürfte mindestens 60 kcal/mol betragen, wenn man abgeschätzte Aktivierungs- und Reaktionsenthalpien addiert – nicht rasch genug abgegeben werden. Ausgehend von einem hoch Schwingungs-angeregten Zustand überwindet das System dann die nächste Aktivierungsbarriere leicht.

Beim Erhitzen des Dideuteroderivats **18a** bildete sich hauptsächlich **19a**, das die Marken an C-5 und C-6 trägt. Damit verläuft die Thermolyse von **18** wie die vom

Stammkohlenwasserstoff Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan³⁶. Eine Entscheidung zugunsten einer mechanistischen Alternative – die wichtigsten sind der Einstufenprozeß vom [$\sigma_2s + \sigma_2a + \sigma_2a$]-Typ³⁴) und die Mehrstufenreaktion über die Diradikale **23** und **24** sowie das *trans,cis,cis*-Oxepin **25** – kann bisher nicht getroffen werden. Die thermische Stabilität von **18** ist der seines Schwefelanalogen 7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan¹⁷) vergleichbar. Allerdings sind bei dessen Zerfall keine C₆H₆S-Isomeren beobachtbar sondern nur Benzol. 1-Phenylazepin entsteht bei 150°C aus 7-Phenyl-7-azatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan^{1,37}).

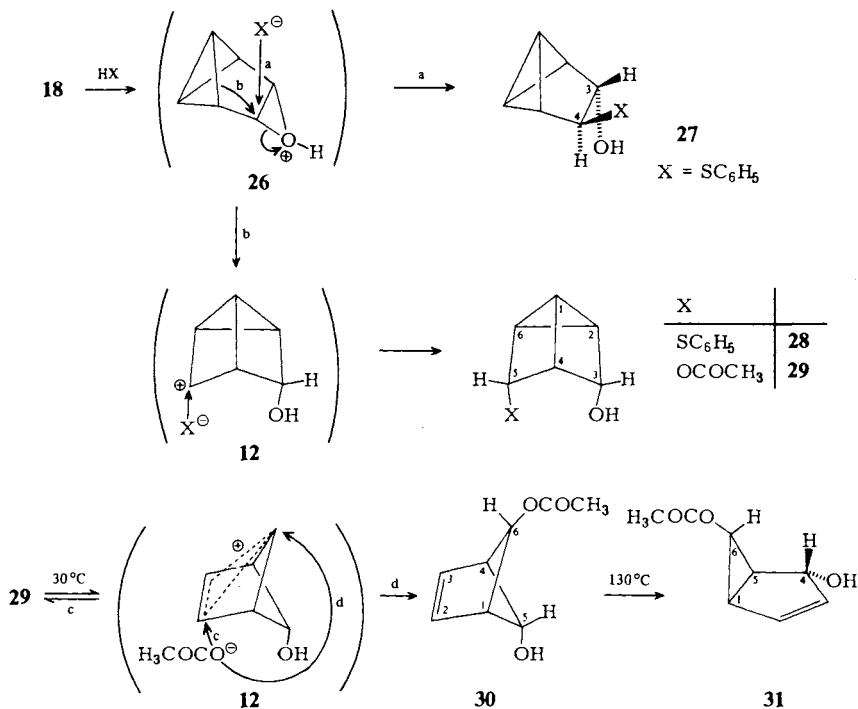


D. Die Addition von Thiophenol und Essigsäure an **18**

Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan nimmt Thiophenol je nach den Bedingungen in einer polaren Addition an einer peripheren oder in einer Radikalreaktion an der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung auf¹¹). Bei 7-Thiatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan dagegen läuft ein Radikalprozeß ab, der am Schwefelatom einsetzt¹⁷). Einen dritten Reaktionstyp beobachteten wir jetzt bei **18**. Zwar erwies sich **18** bei Raumtemperatur gegenüber Thiophenol als inert, aber durch Belichten konnte eine Umsetzung ausgelöst werden, die mit 76% Ausbeute **27** und **28** im Verhältnis 5:95 erbrachte. Obwohl weder die Trennung noch die Reinigung des Gemisches gelang, belegt das charakteristische ¹H-NMR-Spektrum Konstitution und Stereochemie von **28** (Abschnitt F). Dagegen sprechen für **27** nur zwei verbreiterte Singulets bei $\delta = 3.32$ und 3.78, die allerdings für ein *trans*-3,4-disubstituiertes Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivat typisch sind, wie das Beispiel **17** unterstreicht.

Offenbar initiiert die Belichtung hier keinen Radikalprozeß, sondern die Anlagerung eines Protons an das Sauerstoffatom von **18**. Vermutlich ist Thiophenol im angeregten Zustand eine stärkere Säure, als im Grundzustand. Für Phenol und einige andere Moleküle hat man diesen Sachverhalt bewiesen³⁸). Wie schon **14** sieht sich das Kation **26** einer Konkurrenzsituation gegenüber. Zum einen kann Thiophenolat den Dreiring im Sinne einer S_N2-Reaktion zu **27** öffnen, was der gewöhnlichen säurekatalysierten HX-Anlagerung an Epoxide entspricht. Zum zweiten führt die leichter eintretende Wagner-

Meerwein-Umlagerung zum nichtklassischen Carbeniumion **12**, das Thiophenolat zu **28** aufnimmt. Wegen der einheitlichen Stereochemie von **28** wandert (Weg b) nur das zum Sauerstoffatom *trans*-ständige Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-Kohlenstoffatom, was wie bei der Bildung von **16** darauf hinweist, daß ein freies Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl-Kation (vgl. **9**) nicht auftritt, da dort zwei Wanderungsmöglichkeiten mit unterschiedlichen stereochemischen Konsequenzen bestehen.



Aus Essigsäure und **18** ging mit 73% Ausbeute das umgelagerte Addukt **29** hervor. Im Vergleich zum Thiophenolfall bewirkt die höhere Acidität der Essigsäure den glatten thermischen Reaktionsablauf bei Raumtemperatur und die geringere Nucleophilie des Acetations das ausschließliche Beschreiten des Umlagerungswegs b.

Das Acetat **29** erwies sich als thermolabil und ging schon bei $30^\circ C$ mit beachtlicher Geschwindigkeit in das Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Derivat **30** über, das seinerseits bei $130^\circ C$ zum Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Abkömmling **31** isomerisierte. Ausgehend von **18** isolierten wir **31** mit 61% Gesamtausbeute.

Die 1H -NMR-Spektren beweisen die *endo,endo*-Stereochemie von **28** und **29** (Abschnitt F) sowie die *endo,anti*- bzw. *exo,exo*-Anordnung der Substituenten in **30** und **31**. Wie bei **16** lassen sich die Positionen der Substituenten in **30** durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von *endo,anti*-5,6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en^{16b,26)} ableiten. Das Triplett von 5-H ($\delta = 5.28$) und das Singulett von 6-H ($\delta = 4.61$) liegen zwischen den entsprechenden Signalen der Referenzverbindung, da relativ zur Wirkung eines Chlorsubstituenten das Proton an einem sekundären Zen-

trum durch eine OH-Gruppe abgeschirmt und durch eine Acetoxygruppe entschirmt wird^{27a}). Darüber hinaus zeigt das 5-H-Triplett eine Verbreiterung, welche auf die Kopplung zum austauschenden OH-Proton hinweist. Die Stellungen von OH- und Acetoxygruppe in **31** verraten sich durch die chemischen Verschiebungen der zugehörigen H-Atome. So kommt der Allylposition (4-H) $\delta = 4.34$ und der Cyclopropylposition (6-H) $\delta = 3.00$ zu. Daß die OH-Funktion die 4-Stellung besetzt, folgt aus der Kopplung (6.4 Hz) des O-H mit 4-H, die in trockenem $[D_6]$ Dimethylsulfoxid beobachtbar ist. Schließlich erkennt man die *exo*-Anordnung beider Gruppen an den kleinen Werten (< 2 Hz) der Kopplungen $J_{1,6}$, $J_{5,6}$ und $J_{4,5}$, womit aufgrund der Karplus-Conroy-Regel^{14b}) die *trans*-vicinale Beziehung dieser Protonen feststeht.

Verbindungen des Typs **28** und **29** wurden aus den Umsetzungen von Benzvalen (**1**) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion³⁹), Chlorsulfonylisocyanat^{40,41}) und Tetracyanethylen⁴¹) sowie bei der Behandlung von *endo,anti*-5,6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en, dem Chloraddukt von **1**, mit Kaliumcyanid, Kaliumacetat oder auch Silberacetat^{16b,26}) erhalten. Das zu **11** und **29** gehörende Diacetat ließ sich unter HCl-Einwirkung in das von **30** abgeleitete Isomere umlagern, und beide Derivate erbrachten beim Erhitzen das Isomere mit dem Gerüst von **31**^{16b}).

Der einfachste Weg von **29** nach **30** führt wohl über die Abdissoziation des Acetats zum Kation **12** und Rekombination der Ionen unter thermodynamischer Lenkung zum stabileren Isomeren **30** (vgl. die Diskussion zu der Bildung von **11**). Bei der Umlagerung **30** \rightarrow **31** dürfte eine konzertierte [1,3]-C-Verschiebung der acetoxy-substituierten Brücke ablaufen. Die von der Theorie geforderte Inversion am wandernden Zentrum³⁴) ist in **31** eingetreten. Daß nur C-6 bei der Umordnung mitwirkt und C-5 unbeteiligt bleibt, dürfte auf den sterischen Einfluß der Substituenten zurückgehen. Sie würden einander im *endo,endo*-konfigurierten Produkt bedrängen, was vermutlich schon den Übergangszustand energetisch anhebt.

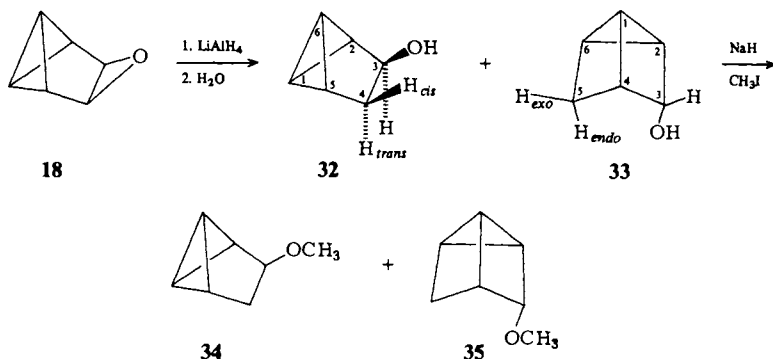
Die Umlagerung des unsubstituierten Bicyclo[2.1.1]hex-2-ens in Bicyclo[3.1.0]hex-2-en ist bekannt^{42a}) und wurde auch kinetisch untersucht^{42b}). Gleiches gilt für einige 5-substituierte^{15b,42c,42d}) und 5,6-disubstituierte^{16b}) Derivate, welche auch die Stereochemie der [1,3]-C-Wanderung offenbaren.

E. Die Reduktion von **18** mit komplexen Hydriden

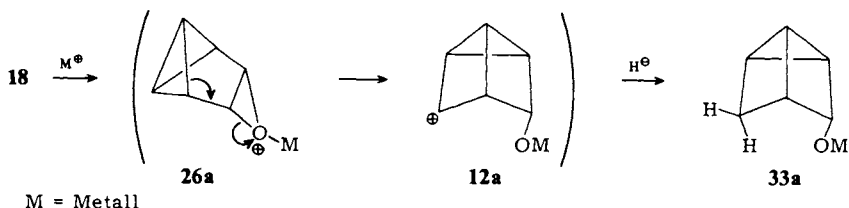
Die reduktive Öffnung des Epoxidrings von **18** versprach einen Weg zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (**32**), dem formalen Addukt von Wasser an die Doppelbindung des Benzvalens (**1**). Von Interesse ist diese Umsetzung deshalb, weil das bisher unbekannte **32** nicht direkt aus **1** bereitet werden kann. Sowohl bei der Oxymercurierung⁴³) als auch bei der Hydroborierung⁴⁴) attackieren die Reagenzien zuerst das Bicyclo[1.1.0]butan-System von **1**. Als Reduktionsmittel für bicyclische Epoxide, die häufig langsam, unvollständig und oft unter Umlagerung reagieren, haben sich Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumtriethylborhydrid und Lithium in Ethylendiamin besonders bewährt⁴⁵).

Während das letztere Reduktionsmittel **18** nicht in erhoffter Weise umwandelte, kamen wir mit den ersteren zum Wunschmolekül **32**, das allerdings im Gemisch mit dem umgelagerten Isomeren **33** anfiel. Ein ähnliches Ergebnis hatte die Behandlung von **18** mit Natriumdiethylaluminiumhydrid. Es stellte sich heraus, daß $LiAlH_4$ gute Ausbeuten erbringt (bis 70%) und daß durch Lösungsmittel- und Temperaturvariation das **32**:**33**-Verhältnis beeinflußt werden kann. In Tetrahydrofuran erhielten wir bei $-50^\circ C$ weitgehend reines **32** (**32**:**33** $> 10:1$), während bei $66^\circ C$ der Anteil von **33** 20% betrug.

Weniger selektiv verliefen die Reduktionen in Ether: bei -50 und 35°C ermittelten wir **32**: **33**-Verhältnisse von 3:1 bzw. 1:1.



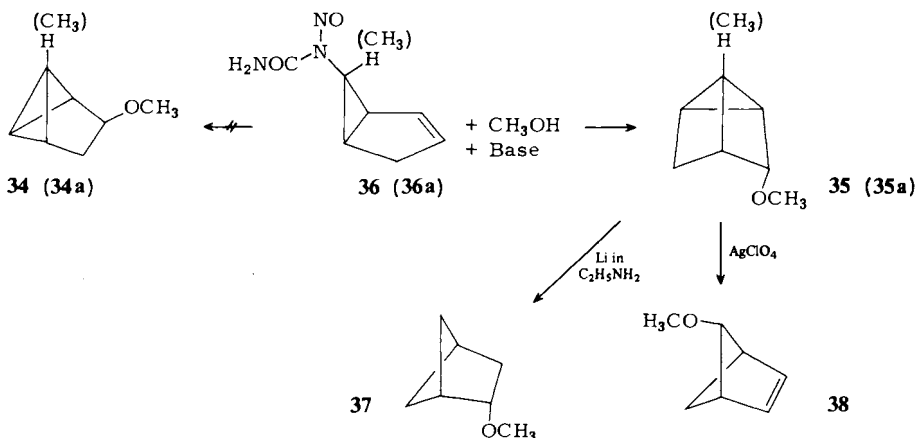
Die Umlagerung zu **33** dürfte durch ein Elektrophil ausgelöst werden, das sich an das Sauerstoffatom von **18** zu **26a** anlagert. Als Kandidaten dafür kommen die Metallionen Li^+ und Na^+ oder auch Aluminium- bzw. Borverbindungen in Frage. In Analogie zum protonierten Epoxid **26** laufen dann zwei Konkurrenzreaktionen ab: direkte Öffnung des Dreirings durch Hydrid, was letztlich **32** liefert, und Wagner-Meerwein-Umlagerung zu **12a**, das ein Hydridion zu **33a** übernimmt. Dieser letzte Schritt hat in der Darstellung des unsubstituierten Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexans (**39**) aus *endo,anti*-5,6-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en ein Vorbild^{16a)}. Dort wurde gezeigt, daß auf intermediäre Kationen, die **12a** vergleichbar sind, das Hydridion jeweils von der *endo*-Seite her übertragen wird⁴⁶⁾.



Zur vollständigen Charakterisierung der Alkohole **32** und **33** haben wir ihr Gemisch mit Natriumhydrid und Methyljodid in das Methylethergemisch **34** + **35** umgewandelt und dieses gaschromatographisch getrennt. Die NMR-Spektren lassen keinen Zweifel an der Identität von **32** – **35** (Abschnitt F).

In der Literatur ist die Formel **34** nicht neu. Aufgrund der ^1H -NMR-Daten schrieb man diese Konstitution einem der Zersetzungsprodukte des *N*-Nitrosoharnstoffs **36** in Methanol in Gegenwart einer schwachen Base zu⁴⁷⁾. Indessen besagen diese Parameter im Vergleich zu unseren Spektren, daß die Autoren nicht **34** sondern **35** in Händen hatten. In gleicher Weise entsteht aus dem Methylderivat **36a** nicht **34a** sondern **35a**, wie die ^1H -NMR-Daten eindeutig belegen⁴⁸⁾, wenn auch unabhängig synthetisiertes **35a** nicht vorliegt. Eine chemische Beweisführung, nämlich die Reduktion mit Lithium in Ethylamin zum unabhängig hergestellten **37** führte nicht auf die richti-

ge Fährte. Es ist bekannt, daß sowohl Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan (**39**)⁴⁹⁾ als auch ein Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivat⁵⁰⁾ zu Bicyclo[2.1.1]hexan bzw. einem Abkömmling davon hydriert werden.

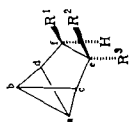


Als Zwischenstufe der Transformation **36** → **35** kommt das unsubstituierte 6-Bicyclo[2.1.1]hex-2-enyl-Kation in Betracht, das unter kinetischer Kontrolle das Nucleophil an der Zweikohlenstoffbrücke aufnimmt. Genau in dieses Bild paßt die durch Silberperchlorat ausgelöste Umlagerung des angeblichen **34** (d. h. **35**) in *anti*-5-Methoxybicyclo[2.1.1]hex-2-en (**38**)^{42d)}, wobei das Silberion die Dissoziation von **35** in Methoxid und das 6-Bicyclo[2.1.1]hex-2-enyl-Kation katalysiert und dann die irreversible Rekombination zum thermodynamisch stabileren Produkt eintritt (vgl. die Diskussion zur Bildung von **11** und **28** – **30**). Für das angebliche **34** wurde das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexyl-Kation als Vorstufe postuliert⁴⁷⁾. Jedoch existieren Hinweise auf Teilchen dieses Typs nur bei den Additionen von Chlorsulfonylisocyanat^{40, 41)} und Tetracyanethylen⁴¹⁾ an Benzvalen, wo ihr Auftreten innerhalb von Zwitterionen wahrscheinlich ist. Auch diese Befunde deuten auf eine Umlagerung der 3-Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexyl-Kation- in die 6-Bicyclo[2.1.1]hex-2-enyl-Kationeinheit mit extrem niedriger Aktivierungsbarriere hin.

F. Die NMR-Spektren der Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}] - und Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Derivate

1. Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate

Die ¹³C-NMR-Daten dieser Verbindungen (Tab. 2) seien ausgehend von den Parametern des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs⁵¹⁾ diskutiert. Damit sind die Absorptionen der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfatom C-a und C-b durch ihre chemischen Verschiebungen $\delta = 0.1 - 7.2$ und die großen ¹³C-H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (210 – 223.5 Hz) charakterisiert. Ebenfalls in einem engen Bereich, nämlich $\delta = 31.7 - 40.5$, mit den typischen direkten Kopplungskonstanten von 159.9 – 174.3 Hz erscheinen die Signale der seitlichen C-c und C-d am Bicyclo[1.1.0]butan-System. Die Parameter der Brückenatome C-e und C-f werden wie üblich stark



Tab. 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (Zahlen in Klammern in Hz, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett) von Tricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexan-Derivaten in CDCl_3

Nr.	R ¹	R ²	R ³	C-a	C-b	C-c	C-d	C-e	C-f
a)	H	H	H	2,4 (d 212)			34,0 (d 163)		26,1 (d 132)
32	OH	H	H	5,8 (d 213,1)	2,5 (d 213,5)	31,7 (d 159,9)	40,5 (d 165,8)	37,7 (t 131,6)	73,4 (d 150,7)
34	OCH ₃ ^{b)}	H	H	4,7 (d 210)	2,7 (d 210)	31,7 (d 165)	37,3 (d 165)	34,2 (t 132)	83,1 (d 148)
2	OH	OH	H	0,1 (d 217,7)	2,4 (d 215,5)		37,9 (d 168,4)		70,7 (d 153,7)
4		O=C-O ^{c)}	H	3,4 (d 223,5)	1,1 (d 223,5)		37,7 (d 174,3)		80,9 (d 165,5)
5 ^{d)}		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}^e) \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	6,5 (d 220)	2,7 (d 220)		37,0 (d 169)		83,0 (d 159,6)
6 ^{f)}		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}^g) \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	H	6,9 (d 220)	4,2 (d 220)		37,7 (d 169)		81,6 (d 158,8)
17	OCOCH ₃ ^{h)}	H	Cl	7,0 (d 217)	4,2 (d 219)		37,0 (d 169,9)		81,6 (d 158,1)
				6,0 ⁱ⁾ (d 220,6)	7,2 ^{j)} (d 220,6)	39,7 (d 173,6)	35,6 (d 172,8)	65,0 (d 160,3)	85,2 (d 161,0)

a) Unsubstituiertes Tricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexan in C_6D_6 ⁵¹⁾, -^{b)} CH₃ δ = 56,5 (q 140), -^{c)} C=O δ = 155,4 (s), -^{d)} Stereoisomerenverhältnis nahe bei 1:1, weshalb innerhalb einer Spalte die Werte der beiden Zeilen austauschbar sind, -^{e)} CH₂-CH₃ δ = 15,3 (q 127, Doppelsignal); C-CH₃ δ = 23,9, 24,1 (jeweils q 128); CH₂ δ = 57,1, 57,3 (jeweils t 145); C_{quart} δ = 125,9, 126,3 (jeweils s), -^{f)} Obere Zeile Überschußisomeres, untere Zeile Unterschlußisomeres, -^{g)} Überschußisomeres: C-CH₃ δ = 23,6 (q 128,0), O-CH₃ δ = 48,9 (q 142,7), C_{quart} δ = 126,2 (s); Unterschlußisomeres: C-CH₃ δ = 23,8 (q 128), O-CH₃ δ = 49,1 (q 143,3), C_{quart} δ = 126,6 (s), -^{h)} CH₃ δ = 20,9 (q 129,4), C=O δ = 170,4 (s), -ⁱ⁾ Diese Werte sind austauschbar.

durch die Substituenten beeinflusst. Zur spezifischen Zuordnung dienen bei C-e (zur Unterscheidung von C-c und C-d) in **32** und **34** die Triplettmultiplizität und in **17** bei C-e und C-f sowie auch bei C-c und C-d die in substituierten Cyclohexanen wirksamen Substituenteneffekte^{27b)}. Daß in **2** und **4–6** *cis*-disubstituierte Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate vorliegen, folgt aus zwei Signalen für C-a und C-b, was die C₂-Symmetrie beweist und so das *trans*-Glycol mit C₂-Symmetrie anstelle von **2** ausschließt.

Reichhaltige Informationen bergen die Feinstrukturen der Protonen-gekoppelten Spektren, womit die *trans*-Stereochemie von **17** beweisbar ist. Die von C-a und C-b herrührenden Signale der *cis*-disubstituierten Verbindungen **2** und **4–6** weisen einen charakteristischen Feinstrukturunterschied auf, der auch bei Diels-Alder-Addukten des Benzvalens zur Zuordnung herangezogen wurde⁵²⁾. Als Beispiel sei dies am Spektrum von **2** erläutert. Das Signal bei $\delta = 0.1$ zeigt neben der 217.7-Hz-Kopplung noch zwei Aufspaltungen von 1.8 Hz und eine von 3.7 Hz. Letztere muß aus Symmetriegründen die geminale Kopplung zum H-Atom des zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfs sein. Für die 1.8-Hz-Kopplungen könnten dagegen H-c,d oder H-e,f als Partner fungieren. Jeder Ast des 215.5-Hz-Dubletts des Signals bei $\delta = 2.4$ erscheint dagegen als verbreitertes 8-Hz-Triplett von 3.7-Hz-Dubletts. Letzteres entstammt der zu vorhin analogen geminalen Kopplung, während wir das Triplett der vicinalen Wechselwirkung mit H-e,f zuschreiben. Es ist nämlich kein Grund erkennbar, warum C-a und C-b nicht in ähnlicher Weise mit H-c,d koppeln sollten, jedoch sind stark unterschiedliche Kopplungskonstanten von C-a und C-b zu H-e,f zu erwarten, da die Karplus-Conroy-Regel auch für $^3J_{C,H}$ gültig ist⁵³⁾. Dementsprechend ordnen wir die 8-Hz-Wechselwirkungen den nahezu antiperiplanar angeordneten C-b und H-e,f zu, womit die Absorption bei $\delta = 2.4$ dem zu den OH-Gruppen *syn*-ständigen C-b angehört. Die synperiplanare Kopplung von C-a beläuft sich auf höchstens 1.8 Hz. Das Phänomen, daß $^2J_{C,H}$ ($J_{a,H-b}$, $J_{b,H-a}$, $J_{a,H-c}$, $J_{b,H-c}$), kleiner ausfällt als $^3J_{C,H}$ ($J_{b,H-e}$), wird häufig vorgefunden⁵³⁾. Im Spektrum von **4** sind $^2J_{a,H-c}$ und $^2J_{b,H-c}$ nicht aufgelöst, so daß als Feinstrukturen der C-a- und C-b-Signale ein Dublett bzw. ein Doppeltriplett erscheint (Abb. 1).

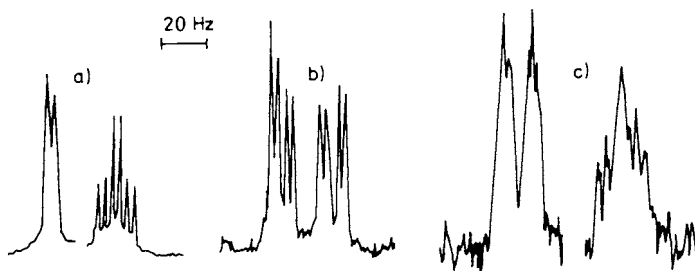


Abb. 1. Protonengekoppelte Signale der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-Kohlenstoffatome (C-a und C-b in Tab. 2) von a) **4**, b) **17**, c) **32**. Es ist jeweils nur ein Ast des Doppelmultipletts, das aus der direkten C-H-Kopplung resultiert, gezeigt

Obige Argumentation hat zur Konsequenz, daß die Feinstrukturen der Signale von C-a und C-b des *trans*-Derivats **17** praktisch gleich sein müssen, weil jetzt beide C-Atome über ein antiperiplanar-ständiges H-Atom verfügen. Dies trifft zu. Zu $^1J_{C,H} = 220.6$ Hz kommen noch eine 10.3- und eine 3.7-Hz-Aufspaltung ($\delta = 6.0$) bzw. eine von 8.8 und eine von 3.7 Hz ($\delta = 7.2$). Wie bei **4** sind weitere Kopplungen nicht aufgelöst (Abb. 1).

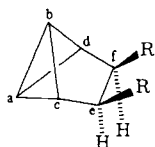
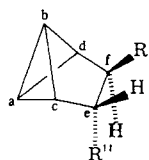
Auch die spezifische Zuordnung der Signale von C-a und C-b in **32** und **34** kann auf dieser Basis getroffen werden. C-a hat nur an C-e ein antiperiplanar-ständiges H-Atom, zu dem eine 12.5-Hz-

Kopplung besteht. Dagegen sieht sich C-b zwei derartigen H-Atomen (je einem an C-e und C-f) gegenüber und verursacht daher ein weiter aufgespaltenes (≈ 3 Hz) 8.2-Hz-Triplett (Abb. 1).

Aufgrund dieses Kriteriums weicht die Zuordnung der Signale zu C-a und C-b in **2** von denen in den anderen *cis*-disubstituierten Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivaten (**4–6**) ab. Dort gehört das Hochfeldsignal immer zu C-b. Offenbar üben die OH-Gruppen in **2** einen besonderen Effekt aus, der das C-a-Signal nach hohem Feld verschiebt.

Bemerkenswert ist ferner die Feinstruktur der C-c- und C-d-Signale. Sie besteht in allen Fällen aus einem Doppelmultiplett mit einer großen Kopplung, die recht konstant 12.5 Hz beträgt und wahrscheinlich auf $^3J_{c,H-d}$ bzw. $^3J_{d,H-c}$ zurückgeht.

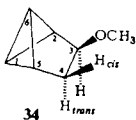
Das ungewöhnliche ^{13}C -NMR-Spektrum von **18**, in dem der Oxiranring einen Unterschied von 27.6 ppm zwischen den chemischen Verschiebungen von C-a und C-b verursacht, wurde schon publiziert⁵⁴⁾.

*cis*: **2–6, 18***trans*: **17, 27**

Auch die ^1H -NMR-Spektren können darüber Auskunft geben, ob ein *cis*-disubstituiertes Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivat vorliegt wie bei **2–6** und **18** oder ein *trans*-disubstituiertes, wie bei **17** und **27**. Charakteristisch für letztere ist die kleine Kopplung zwischen H-e und H-f, die aus dem ungünstigen Interplanarwinkel von ca. 120° aufgrund der Karplus-Conroy-Beziehung^{14b)} resultiert. Sie beträgt in **34** 1.1 Hz, in **17** höchstens 1 Hz und ist im Spektrum von **27** und weiteren Beispielen^{17,40)} nicht aufgelöst. Wegen der Symmetrie kann $J_{e,f}$ in den *cis*-disubstituierten Verbindungen nicht ohne weiteres beobachtet werden, jedoch sollte sie wegen des 0° betragenden Interplanarwinkels von beachtlicher Größe sein, was auch **34** mit 7.0 Hz stellvertretend bezeugt. Eine genügend gute Auflösung vorausgesetzt, ist die stereochemische Information in den Signalen von H-a und H-b enthalten. Von diesen Protonen in **3** rührt ein Doppeltriplett bei $\delta = 2.08$ mit $J_{a,b} = 7.8$ Hz und 2.2-Hz-Kopplungen zu H-c,d und ein Doppelquintett bei $\delta = 2.53$ mit 1.5-Hz-Kopplungen zu H-c,d und H-e,f. Fernkopplungen werden am besten durch W-förmige Bindungs-

Tab. 3. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von Methyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-ether (**34**) in CDCl_3

	1-H	2-H	3-H	4- H_{cis}	4- H_{trans}	5-H	6-H
1-H	1.88	1.7	a)	1.7	0.7	1.7	9.3
2-H		2.28	1.6	a)	a)	4.7	1.5
3-H			3.72	1.1	7.0	a)	1.5
4- H_{cis}				1.14	11.6	1.3	0.7
4- H_{trans}					1.62	0.8	1.5
5-H						2.02	1.5
6-H							2.10



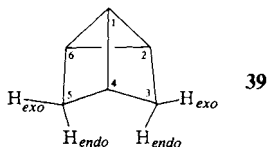
CH_3 : $\delta = 3.27$. a) < 0.4 Hz.

anordnungen übertragen^{14a)}, und die Bindungen zwischen H-e, f und H-b kommen diesem Ideal weit näher als jene zwischen H-e, f und H-a. Wir weisen daher das die Fernkopplung enthaltende Tieffeldsignal H-b zu.

Im 400-MHz-Spektrum von **34** treten keine Bandenüberlappungen auf, so daß alle Kopplungskonstanten, gesichert durch einige Entkopplungsexperimente, nach erster Ordnung ermittelt werden konnten. Tab. 3 offenbart, daß 1-H und 6-H jeweils mit *beiden* 4-H koppeln, wobei wir aufgrund oben diskutierter Regel die größeren Kopplungen $J_{1,4-cis}$ und $J_{4-trans,6}$ zuschreiben. Im 7,8,9,10-Tetrachlortetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]deca-7,9-dien hatten wir den ersten derartigen Fall gefunden⁵²⁾. Trotz der *all-cis*-Anordnung der Bindungen belaufen sich $J_{1,4-trans}$ und $J_{4-cis,6}$ auf 0.7 Hz, was die Verwandtschaft des gespannten σ -Systems mit einer C=C-Doppelbindung unterstreicht. Somit vergleichen sich besagte Fernkopplungen mit Allylwechselwirkungen^{14a)}.

2. Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Derivate

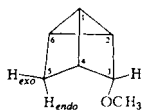
Die ¹³C-NMR-Spektren einer Reihe derartiger Verbindungen wurden gesondert publiziert⁵⁵⁾, weil *endo*-ständige Substituenten in 3- und 5-Position außerordentlich große γ -*anti*-Effekte ausüben. So absorbiert C-1 von **11** im Vergleich zum Stammkohlenwasserstoff **39** um 27 ppm bei höherem Feld.



In den ¹H-NMR-Spektren sind die Signale von 1-H und 4-H besonders charakteristisch. Obwohl zwei Wege zu **39** bekannt sind^{16a, 49)}, wurde sein Spektrum noch nicht analysiert. Jeweils angenähert ein Quintett von Dubletts verursachen dort besagte Protonen, wobei die wechselseitige Kopplung $J_{1,4}$ mit 0.8 Hz überraschend klein ausfällt. Bei 1-H ($\delta = 2.94$ in CDCl₃) stammt die Quintettmultiplizität von ähnlich großen Kopplungen mit 2,6-H (3.8 Hz) und 3,5-H_{endo} (3.0 Hz, W-Anordnung^{14a)} beider Bindungspfade), bei 4-H ($\delta = 2.32$) von vergleichbar großen Kopplungen mit 3,5-H_{exo} (4.3 Hz) und 2,6-H (5.0 Hz, W-Anordnung^{14a)} beider Bindungspfade). Wegen des ungünstigen Interplanarwinkels von ca. 90° sind $J_{3-endo,4} = J_{4,5-endo}$ nicht aufgelöst.

Tab. 4. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz, Nichtdiagonalelemente) von Methyl-(*endo*-tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-ether (**35**) in CDCl₃

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H _{exo}	5-H _{endo}	6-H
1-H	2.55	3.5	a)	1.0	a)	3.3	3.5
2-H		2.17	2.5	4.5	a)	a)	4.0
3-H			3.96	4.2	a)	a)	a)
4-H				2.58	4.5	a)	4.5
5-H _{exo}					2.44	7.3	2.5
5-H _{endo}						1.80	a)
6-H							1.86



CH₃: $\delta = 3.21$. a) < 0.4 Hz.

Aufgrund der *endo*-Substituenten in 3- und 5-Position von **11**, **28** und **29** erscheint dort das 1-H-Signal jeweils nur noch als Triplett von Dubletts, während sich an der quint d-Feinstruktur der 4-H-Absorption im Vergleich zu **39** nichts ändert. Das 400-MHz-Spektrum von **35** (Tab. 4) erlaubte die Entnahme der Absolutwerte aller Kopplungskonstanten nach erster Ordnung. Wie die obige Diskussion fordert, verursacht 1-H angenähert ein Quartett (≈ 3.4 Hz) von Dubletts (1.0 Hz) und 4-H ein Quintett (≈ 4.4 Hz) von Dubletts.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit, sowie der *Peroxid-Chemie GmbH*, Höllriegelskreuth, für eine Spende von 85proz. Wasserstoffperoxid. Herrn Dr. *D. Wendisch*, Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der 90.56 MHz- ^{13}C - und 360 MHz- ^1H -NMR-Spektren von **22** und die sehr sorgfältigen Entkopplungsexperimente in den letzteren.

Experimenteller Teil

^1H -NMR: Varian EM 390, Bruker WH 360 und WM 400. – ^{13}C -NMR: Bruker WH 90, WH 360 und WM 400. – MS: Varian MAT CH 7. – IR: Beckman AccuLab 4. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Mikroheiztisch der Firma Reichert, Wien.

cis-Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-diol (**2**)

a) *Oxidation von Benzvalen (1) mit Kaliumpermanganat*: Zur Mischung aus 23.2 ml etherischem $1^{56,57}$ (1.00 g, 12.8 mmol) und 50 ml Ethanol tropfte man innerhalb von 10 min bei -15 bis -20°C eine Lösung von 1.00 g (25 mmol) NaOH und 1.80 g (11.4 mmol) KMnO_4 in 50 ml Wasser, wobei die Farbe nach Braun umschlug. Man filtrierte, entfärbte das Filtrat mit wäßriger NaHSO_3 -Lösung und engte es bei 20 Torr auf ca. 60 ml ein. Nun sättigte man mit NaCl, extrahierte fünfmal mit je 20 ml Chloroform, trocknete die vereinigten Extrakte mit Na_2SO_4 und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei $70-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr 602 mg (42%) **2** als farblose ölige Flüssigkeit, die bei Kühlung zu Kristallen mit Schmp. von ca. -5°C erstarrte. Steigerung der Ansatzgröße auf 40 mmol senkte die Ausbeute auf 23% ab. – IR (Film): 3320 cm^{-1} (breit, OH). – MS (70 eV): $m/e = 112$ (10%, M^+), 83 (53), 68 (33), 66 (100), 65 (43), 55 (60), 53 (33), 52 (30), 43 (43), 40 (30), 39 (79). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.90$ (m; 1-H oder 6-H), 2.1–2.4 (m; 2,5-H und 6-H oder 1-H), 3.87 (br.s; 3,4-H), 4.12 (br.s; OH). – ^{13}C -NMR: Tab. 1.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.20 Gef. C 64.17 H 7.32

b) *Oxidation von 1 mit tert-Butylhydroperoxid/Osmiumtetroxid*: Bei 0°C gab man zur Lösung von 20 ml *tert*-Butylalkohol in 25 ml etherischem $1^{56,57}$ (740 mg, 9.5 mmol) 0.75 mmol 20proz. wäßriges $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, 2.0 g 70proz. wäßriges *tert*-Butylhydroperoxid und schließlich 1.0 ml einer 0.5 proz. Lösung von OsO_4 (0.02 mmol) in *tert*-Butylalkohol. Die braune Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt und dann 36 h bei 5°C aufbewahrt. Nach Zugabe von 10 ml 5proz. wäßriger NaHSO_3 -Lösung engte man bei Raumtemp. i. Vak. ein, extrahierte den braunen Rückstand mit Ether, trocknete die Etherlösung mit Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Der Rückstand lieferte durch Destillation bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr 580 mg (54%) farbloses **2**. Hier führte die Vergrößerung des Ansatzes auf 100 mmol nicht zur Ausbeuteminderung.

Bis-p-toluolsulfonsäureester 3: Unter Stickstoff gab man zur gerührten Lösung von 1.00 g (8.92 mmol) **2** in 20 ml absol. Pyridin bei 0°C portionsweise 3.82 g (20.0 mmol) *p*-Toluolsulfonchlorid. Man rührte 5 h bei 0°C , goß dann in 50 ml Eiswasser und filtrierte die ausgefallenen farblosen Kristalle ab: 2.59 g (69%) **3**, Schmp. nach Umlösen aus Methanol $103-104^\circ\text{C}$. – MS (70 eV): $m/e = 249$ (8%, M^+ – $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$), 155 (30), 91 (100), 65 (27), 39 (14). – ^1H -NMR

(CDCl₃): δ = 2.08 (dt, $J_{1,6}$ = 7.8 Hz, $J_{1,2}$ = 2.2 Hz; 1-H), 2.30 (br.s; 2,5-H), 2.44 (s, CH₃), 2.53 (dqint, $J_{2,6}$ = $J_{3,6}$ = 1.5 Hz; 6-H), 4.64 (br.s, 3,4-H), 7.31 und 7.81 (AA'BB'-Spektrum, C₆H₄).

C₂₀H₂₀O₆S₂ (420.5) Ber. C 57.13 H 4.79 S 15.25 Gef. C 56.83 H 4.81 S 15.21

7,9-Dioxatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonan-8-on (4): Unter Stickstoff tropfte man zur gerührten Lösung von 600 mg (5.35 mmol) **2** in 25 ml absol. Pyridin bei 0°C 1 ml Phosgen, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildete. Man rührte 30 min bei 0°C, hydrolysierte mit 10 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 30 ml Ether. Nach Trocknen der Etherlösung mit Na₂SO₄ und Einengen bei 20 Torr hinterblieben 650 mg (88%) **4** in farblosen Kristallen. Umlösen aus Methanol erbrachte 530 mg (72%) mit Schmp. 76–77°C. – IR (KBr): 1765 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): m/e = 138 (8%, M⁺), 66 (100), 65 (48), 40 (45), 39 (56). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (dt, $J_{3,4}$ = 8.3 Hz, $J_{2,3}$ = 1.9 Hz; 3-H), 2.51 (d von m; 4-H), 2.65 (br.s; 2,5-H), 4.85 (br.s; 1,6-H). – ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₇H₆O₃ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.56 H 4.12

8-Ethoxy-8-methyl-7,9-dioxatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonane 5a und 5b: Aus der Lösung von 1.42 g (12.7 mmol) **2**, 5 ml (27.3 mmol) 1,1,1-Triethoxyethan und 161 mg (1.32 mmol) Benzoesäure in 120 ml absol. Benzol destillierte man bei Normaldruck innerhalb von 6 h 40 ml Lösungsmittel ab. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gab man 1.00 g Na₂CO₃ zu, filtrierte und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand (1.89 g, 82%) destillierten bei 30–35°C (Bad)/0.01 Torr 1.13 g (49%) **5a** und **5b** als gelbliche Flüssigkeit, aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ein 52:48-Gemisch. – MS (70 eV): m/e = 167 (2%, M⁺ – CH₃), 137 (35, M⁺ – OC₂H₅), 105 (19), 95 (28), 77 (36), 68 (20), 66 (96), 65 (40), 61 (49), 45 (26), 43 (100), 40 (28), 39 (46). – ¹H-NMR (CDCl₃): Überschußisomeres: δ = 1.15 (t, J = 7.2 Hz; CH₂ – CH₃), 1.60 (s, C_{quart} – CH₃), 1.8–2.5 (m; 2,5-H, 3-H, 4-H), 3.45 (q; CH₂), 4.56 (s; 1,6-H). Unterschußisomeres: δ = 1.20 (t, J = 7.2 Hz; CH₂ – CH₃), 1.43 (s; C_{quart} – CH₃), 1.8–2.5 (m; 2,5-H, 3-H, 4-H), 3.78 (q; CH₂), 4.43 (s; 1,6-H). – ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 65.81 H 8.13

8-Methoxy-8-methyl-7,9-dioxatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]nonane 6a und 6b: Gemäß der Vorschrift für **5a** und **5b** gewann man aus 500 mg (4.46 mmol) **2** 650 mg (87%) **6a** und **6b** als farbloses flüssiges 72:28-Gemisch mit Sdp. 25–35°C (Bad)/0.01 Torr. – MS (70 eV): m/e = 168 (0.4%, M⁺), 153 (3, M⁺ – CH₃), 137 (44, M⁺ – OCH₃), 136 (45), 105 (16), 78 (12), 77 (32), 66 (100), 65 (43), 43 (83), 40 (24), 39 (33). – ¹H-NMR (CDCl₃): Überschußisomeres: δ = 1.56 (s; CCH₃), 1.9–2.5 (m; 2,5-H, 3-H, 4-H), 3.14 (s; OCH₃), 4.57 (br.s; 1,6-H). Unterschußisomeres: δ = 1.37 (s; CCH₃), 1.9–2.5 (m; 2,5-H, 3-H, 4-H), 3.38 (s; OCH₃), 4.45 (br.s; 1,6-H). – ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.32 H 7.33

endo-5-(Phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexan-cis-2,3-diol (8): 300 mg (2.68 mmol) **2** und 295 mg (2.68 mmol) Thiophenol wurden in 10 ml Benzol 30 min lang mit 350-nm-Licht bestrahlt (Grätzel-Reaktor 400), wobei sich **8** in farblosen glänzenden Blättchen abschied. Filtration und Trocknen erbrachte 400 mg (67%), Schmp. 134–136°C. Die Analysenprobe wurde durch Auflösen in Methylenchlorid, Abfiltrieren vom Ungelösten und Ausfällen mit Pentan bereitet. – IR (KBr): 3230, 3425 (beide breit, OH), 1590 cm⁻¹ (C=C). – MS (70 eV): m/e = 222 (13%, M⁺), 165 (100), 147 (20), 110 (51), 87 (17), 78 (11), 77 (13), 67 (29), 66 (12), 65 (13), 51 (11), 41 (15), 39 (17). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.47 (dm, $J_{6syn,6anti}$ = 7.8 Hz; 6-H_{anti}), 1.80 (d; 6-H_{syn}), 2.65 (m; 1,4-H), 3.46 (t, $J_{1,5}$ = 2.7 Hz; 5-H), 4.07 (br.s; OH), 4.39 (br.s; 3,4-H), 7.1–7.4 (m; C₆H₅).

C₁₂H₁₄SO₂ (222.3) Ber. C 64.83 H 6.35 S 14.43 Gef. C 64.60 H 6.33 S 14.45

Eine 100-mg-Probe von **2** in 0.5 ml CDCl_3 blieb auf Zusatz einer äquivalenten Menge Thiophenol bei Raumtemp. unverändert. Auch die Einwirkung von Sonnenlicht löste keine Reaktion aus, und erst 350-nm-Licht führte in 30 min zur quantitativen Umsetzung.

endo,endo-Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3,5-diol (**11**): Die Lösung von 500 mg (1.19 mmol) **3** in 10 ml 60proz. wäßrigem Aceton und 500 mg (4.34 mmol) *N,N*-Diisopropylethylamin (oder der äquiv. Menge Triethylamin) wurde 90 min auf 75°C erhitzt und dann i. Vak. eingengt. Ein ¹H-NMR-Spektrum des braunen, teilkristallinen Rückstands zeigte die vollständige Umsetzung von **3** an. Aus diesem Rückstand destillierten bei 50–60°C (Bad)/0.01 Torr 51 mg (38%) **11** als gelbliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen kristallisierte und sich schon bei leichtem Erwärmen dunkel färbte. Die Labilität verhinderte eine korrekte Elementaranalyse. – IR (Film): 3310 cm^{-1} (breit, OH). – MS (70 eV): *m/e* = 112 (1%, M^+), 95 (37), 94 (29), 78 (38), 77 (52), 66 (100), 65 (59), 44 (37), 42 (44), 41 (47), 40 (35), 39 (87). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.11 (td, $J_{1,2}$ = 3.7 Hz, $J_{1,4}$ = 1.0 Hz; 1-H), 2.33 (m; 2,6-H), 2.81 (quint d, $J_{2,4}$ = $J_{3,4}$ = 4.2 Hz; 4-H), 4.41 (m; 3,5-H), 4.33 (br.; OH). – ¹³C-NMR: Lit.⁵⁵.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 65.66 H 7.14

trans-3-Acetoxy-4-chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**17**) und *endo*-5-Acetoxy-anti-6-chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**16**): 910 mg (3.26 mmol) Chlortriphenylmethan wurden im Ölpumpenvak. vom Thionylchlorid befreit, das zur Stabilisierung zugesetzt worden war. Unter Stickstoff gab man 548 mg (3.26 mmol) **6a/6b** in 2 ml Dichlormethan zu, kochte 90 min unter Rückfluß und entfernte das Solvens i. Vak. Aus dem Rückstand destillierten bei 45–50°C (Bad)/0.01 Torr 320 mg (56%) einer farblosen Flüssigkeit, die neben **17** und **16** im Verhältnis 95:5 (¹H-NMR) geringfügige Verunreinigungen enthielt (Banden bei δ = 7.3–8.2), deren Abtrennung nicht gelang.

16: ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.1 (CH_3 , verdeckt durch CH_3 -Signal von **17**), 3.12 (pseudo q mit Linienabstand 2.2 Hz; 1,4-H), 4.21 (s; 6-H), 5.97 (t, $J_{1,5}$ = 2.2 Hz; 5-H), 6.59 (pseudo t; 2,3-H).

17: IR (Film): 1738 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 174, 172 (0.1%, 0.3%, M^+), 112 (29), 95 (54), 94 (22), 77 (46), 66 (36), 43 (100), 39 (20). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.06 (s; CH_3), 2.38 und 2.46 (jeweils br. s., jeweils 2H), 3.48 (4-H) und 4.86 (3-H) (jeweils pseudo q mit Linienabstand ca. 1 Hz). – ¹³C-NMR: Tab. 1.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_2$ (172.6) Ber. C 55.67 H 5.26

Gef. C 54.70 H 5.32 } Substanzen aus ver-
C 56.57 H 5.55 } schiedenen Ansätzen

7-Oxatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (Benzvalenoxid) (**18**)

a) Aus dem *trans*-Chlorhydrinacetat **17**: Unter Stickstoff tropfte man bei 0°C 660 mg (3.82 mmol) **17** in 20 ml absol. Triglyme. Triglyme zu 6.50 g (120 mmol) frisch hergestelltem NaOCH_3 in 120 ml absol. Triglyme. Man rührte 15 h bei 0°C, filtrierte unter Stickstoff den Niederschlag ab und kondensierte aus dem Filtrat unter leichtem Erwärmen (<40°C) die flüchtigen Komponenten bei 0.01 Torr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage. Aus dem Kondensat verflüchtigte sich bei Raumtemp. und 15 Torr Essigsäure-methylester (¹H-NMR) und bei 30°C und 0.01 Torr eine bei –78°C aufgefangene Fraktion, die neben 180 mg **18** (50%) kleine Mengen an Mono- und Diglyme (Verunreinigungen des Triglyme) enthielt. Der Nachweis von **18** beruht auf dem Vergleich (¹H-NMR) mit dem Produkt aus b).

b) Aus Benzvalen (**1**) durch Epoxidierung: Bei 0°C tropfte man unter Stickstoff und unter Rühren zu 15 ml etherischem $\text{1}^{56,57}$ (450 mg, 5.76 mmol), in dem ca. 1 g K_2CO_3 suspendiert war, innerhalb von 15 min 1.88 g (10.4 mmol) *N*-Benzoylpercarbamidsäure²³) als 0.3–0.5 M Lösung in absol. Tetrahydrofuran (THF). Unter weiterem Rühren ließ man auf Raumtemp. kommen. Es entwickelte sich ein Gas, ein Niederschlag schied sich ab, und die Lösung verfärbte sich braun. Nach 15 h filtrierte man, engte das Filtrat bei 0°C und 15 Torr ein und kondensierte aus dem

Rückstand unter Erwärmen auf 50 °C im 10⁻³-Torr-Vak. die flüchtigen Komponenten in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage. Die so erhaltene Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus **18** und THF. Letzteres wurde weitgehend bei 0 °C im 15-Torr-Vak. abgetrennt, und aus dem Rückstand destillierten bei 40–70 °C (Bad)/14 Torr 320 mg einer farblosen viskosen Flüssigkeit, die aufgrund der NMR-Analyse ca. 290 mg (54%) **18** und als Hauptverunreinigung THF enthielt. Wegen der hohen Flüchtigkeit von **18** ging die weitere Anreicherung mit großen Substanzverlusten einher. Korrekte Elementaranalysenwerte wurden nicht erhalten, da die Abtrennung einer Verunreinigung, die aufgrund ihrer NMR-Banden vermutlich aus THF und Persäure entstanden war, mißlang. Die Ansatzgröße wurde ohne Ausbeuteverluste auf 64 mmol **1** gesteigert. – IR (Film): 3110 (w), 3050 (m), 3000 (w), 1400 (w), 1350 (m), 1288 (m), 1143 (m), 1100 (s), 977 (m), 884 (s), 852 (s), 762 (s), 740 (s), 660 (s) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 94 (17%, M⁺), 78 (20), 77 (37), 68 (37), 66 (96), 65 (76), 51 (26), 50 (19), 40 (51), 39 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.19 (dt, *J*_{3,4} = 8.1 Hz, *J*_{2,4} = 2.6 Hz; 4-H), 2.33 (m; 2,5-H), 2.98 (dt, *J*_{2,3} = 1.1 Hz; 3-H), 3.41 (br.s; 1,6-H). – ¹³C-NMR: Lit.⁵⁴).

[3,4-*D*₂]-7-Oxatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (**18a**) wurde auf zwei Wegen hergestellt. Auf Weg 1 epoxidierten wir [1,6-*D*₂]Benzvalen^{16a}) wie unter Vorschrift b). Weg 2 geht von **18** aus, das mit Kalium-*tert*-butoxid in [D₆]Dimethylsulfoxid dem H/D-Austausch unterworfen wurde. Allerdings gelang es dabei nicht, das Solvens vollständig abzutrennen, was beim Versuch der Thermolyse dazu führte, daß sich **18a** nicht in **19a** umwandelte, sondern sich rasch in unbekannter Weise zersetzte. – Das ¹H-NMR-Spektrum von **18a** zeigt in CDCl₃ je ein br.s bei δ = 2.33 und 3.41.

Thermolysen von **18**

a) Bei niedriger Konzentration: Ca. 100 mg **18** mit Zusätzen an Cyclohexan als Locksubstanz für die ¹H-NMR-Spektroskopie und Tetramethylethyldiamin zur Abpufferung evtl. vorhandener Säurespuren und Resten von THF und Chloroform, letzteres als Folge unserer früheren Aufarbeitungsprozedur bei der Bereitung von **18**, wurden zusammen mit 0.5 ml C₆D₆ bei 10⁻⁴ Torr in ein NMR-Rohr kondensiert. Nach dem Abschmelzen unter Vakuum wurde in einem Trockenschrank erhitzt, wobei erst bei 145 °C eine Reaktion eintrat. Man verfolgte den Verlauf der Thermolyse mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren. Nach 11 h war **18** nicht mehr nachweisbar. Neue Signale starker Intensität waren feldaufwärts von δ = 4.6 beobachtbar. Daneben waren mit wenigen Prozent Ausbeute **19** und **20/21** im Verhältnis 7:3 entstanden (Ausbeuteabschätzung durch Vergleich mit dem C₆D₅H-Signal). Bei 0.01 Torr und Raumtemp. wurden die flüchtigen Anteile in eine auf -78 °C gekühlte Falle kondensiert. Das NMR-Spektrum des Kondensats bewies das Vorliegen von **19** und **20/21**.

19: ¹H-NMR: Tab. 1. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 51.7 (C-5), 82.6 (C-1) 105.0 (C-4), 135.5, 148.8, 149.0.

20/21: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.08 (m, H_α), 5.48 (m, H_β), 5.95 (m, H_γ); die Bandenform stimmt mit der Abbildung in Lit.²⁹) überein; Differenzen in den chemischen Verschiebungen gehen auf das unterschiedliche Lösungsmittel zurück.

Aus dem Rückstand der Umkondensation destillierten bei 110–120 °C (Bad)/0.01 Torr 10 mg eines gelben Öls. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1–2.6 (m; rel. Intensität 9H), 2.8–3.1 (m; 2H), 3.87 (d, *J* = 8.1 Hz; 1H; da dieses Signal beim Schütteln mit D₂O verschwindet, handelt es sich um eine OH-Bande), 4.1–4.5 (m; 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): 5 Banden bei δ = 10.5–12.5, 12 Banden bei 24.4–28.5, 7 Banden bei 48.0–49.2, 13 Banden bei 69.0–77.6.

b) Bei hoher Konzentration: 811 mg (8.64 mmol) **18**, nur mit Resten von THF und CHCl₃ verunreinigt, wurden mit 0.35 ml C₆D₆ in ein NMR-Rohr kondensiert. Nach dem Abschmelzen thermolysierte man 11 h bei 145 °C und identifizierte nun 349 mg (43%) **19** durch NMR-Analyse. Die flüchtigen Anteile wurden im 0.01-Torr-Vak. entfernt. Beim Behandeln des Rückstandes mit Ben-

zol schieden sich 176 mg (22%) 4,11-Dioxapentacyclo[7.3.2.0^{2,8}.0^{3,7}.0^{10,12}]tetradeca-5,13-dien (**22**) in gelblichen Kristallen ab, die bei 40°C (Bad)/10⁻³ Torr sublimierten; Schmp. der jetzt farblosen Kristalle 124–125°C. Das restliche Material stimmte mit dem Rückstand von Versuch a) überein. – **22**: IR (KBr): 3092 (w), 3041 (w), 3025 (w), 3010 (m), 2942 (m), 2930 (m), 2915 (m), 1605 (C=C, m), 1396 (w), 1378 (w), 1309 (m), 1278 (w), 1258 (w), 1247 (w), 1236 (m), 1215 (w), 1188 (m), 1131 (s), 1123 (m), 1098 (w), 1058 (m), 1041 (s), 1030 (m), 1008 (m), 982 (m), 957 (m), 948 (m), 933 (m), 903 (s), 891 (m), 850 (w), 838 (m), 827 (w), 810 (w), 738 (s), 722 (m), 707 (m) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 188 (2%, M⁺), 120 (11), 92 (13), 91 (100), 65 (11), 39 (12). – ¹H-NMR (CDCl₃, 360 MHz): δ = 2.32 (dt, *J*_{2,8} = 8.5 Hz, *J*_{7,8} = *J*_{8,9} ≈ 3.5 Hz; 8-H), 2.59 (m, *J*_{1,2} ≈ 4 Hz, *J*_{2,3} = 2.8 Hz, *J*_{2,7} = 1.5 Hz; 2-H), 2.89 (m, *J*_{3,7} = 7.5 Hz, *J*_{5,7} = 1.4 Hz, *J*_{6,7} = 3.0 Hz; 7-H), 3.1–3.2 (m; 10-H, 12-H), 3.18 (m; 9-H), 3.26 (m; 1-H), 4.41 (dd; 3-H), 5.07 (t, *J*_{5,6} = 3.0 Hz; 6-H), 6.0–6.1 (m; 13-H, 14-H), 6.44 (dd; 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.7, 36.6 (jeweils d, 141.0 bzw. 139.5 Hz; C-1, C-9); 45.0, 45.1, 45.6 (jeweils d, 144, 144 bzw. 139.5 Hz; C-2, C-7, C-8); 46.6, 47.6 (jeweils d, 186.0 bzw. 186.5 Hz; C-10, C-12); 82.0 (d, 159.9 Hz; C-3); 103.7 (d, 175.8 Hz; C-6); 127.9, 128.1 (jeweils d, 164.2 Hz; C-13, C-14); 147.4 (d, 194.7 Hz; C-5).

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.58 H 6.43 Gef. C 75.93 H 6.83

c) *In der Gasphase*: Ca. 160 mg **18** in 0.5 ml C₆D₆ wurden unter Rühren und schwachem Erwärmen bei 14 Torr durch ein 20 cm langes, mit Quarzscherben gefülltes und 250°C heißes Quarzrohr in eine auf –78°C gekühlte Vorlage destilliert. Die quantitative NMR-Analyse zeigte, daß 53% **18** unverändert geblieben und 7% in **20/21** übergegangen waren. Bezogen auf eingesetztes **18** betrug die Ausbeute an **19** ca. 0.2% (d. h. **20/21**: **19** 35:1).

Thermolyse von 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (19): Ca. 50 mg **19** in 0.5 ml C₆D₆, verunreinigt mit CHCl₃-Spuren, wurden in einem NMR-Rohr durch mehrere Einfrieren (fl. N₂)-Abpumpen (10⁻³ Torr)-Auftauen-Zyklen entgast und unter Vak. eingeschmolzen. Bei 150°C dauerte es 9.5 h bis **19** vollständig abgebaut war. Die neuen Banden im NMR-Spektrum stammten eindeutig von **20/21**. Signale von Phenol traten nicht auf.

Thermolyse von 18a: Die dideuterierte Verbindung **18a** wurde in ähnlicher Verdünnung in C₆D₆ wie **18**, Versuch a), thermolysiert; CHCl₃ und Cyclohexan waren hier nicht anwesend. Im NMR-Spektrum des umgelagerten Produkts sind die Intensitäten der Banden bei δ = 3.44 und 6.34 stark reduziert und die Multiplizitäten der anderen Absorptionen dementsprechend verändert, d. h. die Deuteriumatome sind hauptsächlich in den Positionen 5 und 6 gelandet, wie in **19a** dargestellt. Allerdings sind die Restintensitäten stärker als aufgrund des Deuterierungsgrads von **18a** erwartet, so daß möglicherweise neben **19a** noch ein anderes Isotopomeres aus **18a** gebildet wird.

endo,endo-5-(Phenylthio)tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (28): Nachdem zwischen 610 mg (6.50 mmol) **18**, verunreinigt mit Resten von CHCl₃ und THF, und 720 mg (6.50 mmol) Thiophenol in 5 ml absol. Benzol bei 20°C innerhalb von 2 d keine Reaktion eingetreten war, bestrahlte man das Gemisch bei Raumtemp. 42 h mit 350-nm-Licht (Gräntzel-Reaktor 400). Nach dem Einengen, zuletzt im 0.01-Torr-Vak., hinterblieben 1.02 g (76%) einer braunen, viskosen Flüssigkeit, die aufgrund des NMR-Spektrums hauptsächlich aus **28** bestand und wahrscheinlich auch *trans-4-(Phenylthio)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (27)* enthielt (Verhältnis **27**: **28** = 5:95). Daneben vorhandene Verunreinigungen konnten auch durch Destillation bei 55–65°C (Bad)/10⁻³ Torr nicht abgetrennt werden, obwohl sich dabei die Farbe nach Gelb aufhellte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1–2.4 (m; 2-H, 6-H), 2.50 (td, *J*_{1,2} = *J*_{1,6} = 3.9 Hz, *J*_{1,4} = 1.2 Hz; 1-H), 2.70 (quint d, *J*_{2,4} = *J*_{3,4} = *J*_{4,5} = *J*_{4,6} = 4.0 Hz; 4-H), 4.38 (dd, *J*_{5,6} = 2.2 Hz; 5-H); ≈ 4.3 (m; 3-H), 4.60 (d, *J*_{3,OH} = 10.8 Hz; OH, dieses Signal verschwindet beim Schütteln mit D₂O), 7.0–7.6 (m; C₆H₅). – **27**: δ = 3.32 und 3.78 (jeweils br.s; 3-H, 4-H).

endo,endo-5-Acetoxytricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (29) und *anti-6-Acetoxy-endo-bicyclo[2.1.1]hex-2-en-5-ol (30)*: Zu 540 mg (5.75 mmol) **18** in 2 ml absol. Benzol gab man bei Raumtemp. tropfenweise 276 mg Essigsäure (4.60 mmol) in 3 ml absol. Benzol. 10 min nach vollendeter Zugabe zeigte ein ¹H-NMR-Spektrum neben wenig **18** nur das Vorliegen von **29** an. Das Abdampfen des Benzols bei 0°C/14 Torr hinterließ 517 mg (73%) einer braunen, viskosen Flüssigkeit, die aufgrund der NMR-Analyse aus **29** und **30** im Verhältnis 92:8 bestand. Die Destillation eines kleinen Anteils bei 30–40°C (Bad)/10⁻³ Torr lieferte ein farbloses 1:1-Gemisch aus **29** und **30**. – ¹H-NMR (CDCl₃): **29**: δ = 2.01 (s; CH₃), 2.27–2.55 (m; 1-H, 2-H, 6-H), 3.01 (quint d, J_{2,4} = J_{3,4} = J_{4,5} = J_{4,6} = 4.3 Hz, J_{1,4} = 1.3 Hz; 4-H), 3.83 (breit; OH), 4.32 (4.3-Hz-d von 1.5-Hz-pseudo t; 3-H), 5.26 (4.3-Hz-d von 1.5-Hz-pseudo t; 5-H). **30**: δ = 2.06 (s; CH₃), 3.00 (pseudo q, Linienabstand 2.3 Hz; 1,4-H), 4.61 (s; 6-H), 5.28 (t, J_{1,5} = 2.4 Hz; 5-H), 6.58 (pseudo t, Linienabstand 2.1 Hz; 2,3-H).

Bei verschiedenen Ansätzen beobachteten wir neben **30** ein weiteres Umlagerungsprodukt in wechselnden, zum Teil nicht unerheblichen Mengen. Seine ¹H-NMR-Banden, u. a. je ein 2.3-Hz-t bei δ = 5.08 und 6.53 sprechen für die Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-Konstitution. Möglicherweise konkurrieren Alkoholfunktionen mit dem Acetation um **12**, so daß Ether mit zwei C₆-Einheiten entstehen.

exo-6-Acetoxy-exo-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-ol (31): Zu 300 mg (3.19 mmol) **18** in 0.5 ml THF tropfte man bei 0°C 191 mg (3.19 mmol) Essigsäure, verdampfte das THF bei 15 Torr, löste den Rückstand in 5 ml Benzol und schmolz die farblose Lösung unter Vakuum in eine Ampulle und einen kleinen Anteil zur NMR-Kontrolle in ein NMR-Rohr ein. Nach 1 h bei 130°C waren die Banden von **30** vollständig verschwunden. Die vereinigten Lösungen wurden im Vak. eingengt, und aus dem Rückstand destillierten bei 40–80°C (Bad)/10⁻³ Torr 300 mg (61%) **31** als farblose Flüssigkeit. Für die Elementaranalyse wurde erneut destilliert und die Fraktion mit Sdp. 50–55°C (Bad)/10⁻³ Torr untersucht. – IR (Film): 3390 (breit, OH), 1752 cm⁻¹ (C=O). – MS (70 eV): m/e = 112 (18%), 94 (7), 83 (9), 66 (56), 55 (7), 43 (100), 39 (10). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.83 und 2.10 (jeweils dm, J_{1,5} = 6.5 Hz; 1-H, 5-H), 1.97 (s; CH₃), 3.00 (m; 6-H), 4.34 (m; 4-H), 4.95 (d, J_{4,OH} = 6.4 Hz; OH), 5.58 und 5.94 (jeweils dm, J_{2,3} = 5.4 Hz; 2-H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.7 (CH₃), 29.4 und 30.5 (C-1 und C-5), 60.4 (C-6), 75.6 (C-4), 133.0 und 134.1 (C-2 und C-3), 170.9 (C=O).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.30 H 6.54 Gef. C 61.41 H 6.85

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (32) und *endo-Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-3-ol (33)*: Die Lösung von 1.72 g (18.3 mmol) **18** und 1 ml THF in 40 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff innerhalb von 20 min zur siedenden Suspension von 1.2 g (31.8 mmol) LiAlH₄ in 30 ml Ether getropft. Man kochte 3 h unter Rückfluß, kühlte dann auf 0°C, hydrolysierte vorsichtig, filtrierte den Niederschlag der Hydroxide ab, trocknete das Filtrat mit K₂CO₃/Na₂SO₄ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 60–80°C (Bad)/14 Torr 1.23 g (70%) einer farblosen öligen Flüssigkeit, deren ¹H-NMR-Spektrum sie als 1:1-Gemisch aus **32** und **33** charakterisierte. Korrekte Elementaranalysenwerte wurden nicht erhalten, obwohl die NMR-Spektren kaum Verunreinigungen anzeigten.

Bei ähnlichen Ausbeuten änderte sich das Isomerenverhältnis, als die Reduktion bei tieferer Temperatur oder in THF durchgeführt wurde:

Lösungsmittel	Temperatur	32:33
Ether	Zutropfen bei –50°C, dann 3 h –50 bis 0°C, 5 h 0°C	3:1
THF	Zutropfen bei –50°C, dann 3 h –50 bis 0°C, 5 h 0°C	>10:1
THF	66°C	4:1

Bei der Reduktion mit Lithiumtriethylborhydrid in THF entsprechend der Vorschrift in Lit.⁴⁵⁾ wurde das Reagens bei -20°C innerhalb von 30 min zu **18** getropft. Nach 1 h Rückflußkochen erhielt man mit 41% Ausbeute **32** und **33** im Verhältnis 1:1.

Zu Natriumdiethylaluminiumhydrid (28proz. Lösung in Toluol) wurde **18** (10proz. Lösung in Ether) bei 0°C getropft und dann 5 h bei 0°C gerührt. Aufarbeitung wie bei den LiAlH_4 -Versuchen: 42% **32** und **33** im Verhältnis 1.5:1.

32: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (br.d, $J_{4\text{-cis},4\text{-trans}} = 12.0$ Hz; 4- H_{cis}), 1.24 (breit; OH), 1.77 (dddt, $J_{3,4\text{-trans}} = 7.1$ Hz, $J_{4\text{-trans},6} = 1.5$ Hz, $J_{1,4\text{-trans}} \approx J_{4\text{-trans},5} \approx 0.8$ Hz; 4- H_{trans}), 1.92 (dq, $J_{1,6} = 9.3$ Hz; $J_{1,2} = J_{1,4\text{-cis}} = J_{1,5} = 1.8$ Hz; 1-H), 2.03 (m; 5-H); 2.05 (br.d; 6-H); 2.25 (dq, $J_{2,5} = 4.8$ Hz; $J_{2,3} = J_{2,6} = 1.7$ Hz; 2-H), 4.15 (br.d; 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1.

33: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.80$ (m; 6-H), 1.86 (m; 5- H_{endo}), 1.97 (br.d, $J_{3,\text{OH}} \approx 6.5$ Hz; OH), 2.17 (m; 2-H), 2.51–2.58 (m; 1-H, 4-H, 5- H_{exo}), 4.37 (m; 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.⁵⁵⁾.

Methyl-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-ether (34) und Methyl-(endo-tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hex-3-yl)-ether (35): Zur gerührten Lösung von 1.43 g (14.9 mmol) 1:1-Gemisch aus **32** und **33** sowie 3.79 (26.7 mmol) Methyljodid in 19 ml absol. THF fügte man bei Raumtemp. innerhalb von 30 min portionsweise 640 mg (26.7 mmol) Natriumhydrid. Unter leichtem Erwärmen färbte sich das Gemisch bräunlich. Nach dem NaH gab man noch einmal 3.79 g Methyljodid zu, rührte 2 h bei 20°C und kondensierte dann Lösungsmittel und Produkte i. Vak., zuletzt bei 0.01 Torr, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage um. Das THF des Kondensats wurde weitgehend über eine Vigreuxkolonne bei Normaldruck und dann bei $20^{\circ}\text{C}/14$ Torr abdestilliert. Aus dem Rückstand kondensierten bei $20^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr 1.35 g einer farblosen Flüssigkeit, die aufgrund der NMR-Analyse 575 mg (69%) **34**, 430 mg (52%) **35** und daneben THF enthielt. Dieses Gemisch wurde durch präparative Gaschromatographie getrennt. Säule: 6 m, 5% NaOH und 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P, 80°C ; **35** hat die kürzere und **34** die längere Retentionszeit.

34: IR (Film): 3115 (w), 3050 (m), 2978 (m), 2938 (s), 2877 (s), 2820 (m), 1460 (w), 1403 (m), 1351 (m), 1346 (m), 1282 (w), 1248 (w), 1224 (w), 1208 (m), 1148 (m), 1127 (m), 1100 (s), 1090 (s), 1051 (m), 1029 (m), 959 (m), 880 (w), 845 (w), 753 (s) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 110$ (44%, M^+), 109 (68), 95 (91), 94 (15), 80 (42), 79 (100, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 78 (91), 77 (91), 67 (88), 66 (16), 65 (28), 53 (16), 52 (59), 51 (46), 50 (27), 45 (47), 41 (87), 39 (81). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 2.

35: IR (Film): 3095 (w), 3062 (s), 3000 (s), 2980 (s), 2930 (s), 2880 (s), 2820 (s), 1460 (m), 1362 (s), 1327 (m), 1305 (m), 1250 (m), 1230 (m), 1210 (m), 1202 (s), 1192 (s), 1144 (m), 1130 (s), 1105 (s), 1052 (s), 1035 (m), 1020 (m), 1000 (m), 978 (m), 940 (m), 890 (w), 867 (w), 826 (w), 810 (m), 784 (m), 770 (m), 724 (w), 716 (w) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 110$ (50%, M^+), 109 (57), 95 (41), 94 (12), 80 (22), 79 (93, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 78 (41), 67 (82), 66 (19), 65 (31), 53 (14), 52 (17), 51 (30), 50 (16), 45 (65), 41 (100), 40 (14), 39 (85). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – $^{13}\text{C-NMR}$: Lit.⁵⁵⁾.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 **34**: Gef. C 76.11 H 9.25

35: Gef. C 76.05 H 9.20

¹⁾ Aus der Dissertation *H. Leininger*, Univ. Würzburg 1981.

²⁾ *R. Gleiter*, Top. Curr. Chem. **86**, 197 (1979).

³⁾ *M. Christl*, Angew. Chem. **93**, 515 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 529 (1981).

⁴⁾ *H. Leininger, F. Lanzendörfer und M. Christl*, Chem. Ber. **116**, 669 (1983).

⁵⁾ *H. Leininger, M. Christl und D. Wendisch*, Chem. Ber. **116**, 681 (1983).

⁶⁾ Ein Teil dieser Ergebnisse war Gegenstand einer Kurzmitteilung: *H. Leininger und M. Christl*, Angew. Chem. **92**, 466 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 458 (1980), und wurde auch im Rahmen einer Übersicht³⁾ zitiert.

⁷⁾ *K. B. Sharpless und K. Akashi*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1986 (1976); *K. Akashi, R. E. Palermo und K. B. Sharpless*, J. Org. Chem. **43**, 2063 (1978).

⁸⁾ *P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller*, Tetrahedron **32**, 2769 (1976).

- 9) A. Schloßer, F. Philipp, W. Mickler, G. Szeimies und H.-D. Martin, Chem. Ber. **113**, 1053 (1980).
- 10) G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. **111**, 1922 (1978).
- 11) R. Herbert und M. Christl, Chem. Ber. **112**, 2012 (1979).
- 12) K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1594 (1962).
- 13) G. Szeimies und P. Dietz, Chem. Ber. **113**, 398 (1980).
- 14) H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983. – ^{14a)} S. 112ff. – ^{14b)} S. 105ff.
- 15) In supersaurem Medium sind derartige Kationen stabil und haben die nichtklassische Struktur: ^{15a)} S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukov, S. Takada und Nakatsuka, Chem. Commun. **1969**, 243. – ^{15b)} S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov und E. N. Cain, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4322 (1969). – ^{15c)} H. Hogeveen und P. W. Kwant, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7315 (1973).
- 16) ^{16a)} R. J. Roth und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4770 (1972). – ^{16b)} R. J. Roth und T. J. Katz, J. Org. Chem. **45**, 961 (1980).
- 17) H. Leininger, P. Kemmer, K. Beck und M. Christl, Chem. Ber. **115**, 3213 (1982).
- 18) M. S. Newman und C. H. Chen, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2149 (1972); J. Org. Chem. **38**, 1173 (1973).
- 19) ^{19a)} H. Yagi und D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. **95**, 243 (1973). – ^{19b)} P. Dansette und D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1224 (1974).
- 20) M. J. Robins, R. Mengel und R. A. Jones, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4074 (1973).
- 21) M. S. Newman und D. R. Olson, J. Org. Chem. **38**, 4203 (1973).
- 22) M. S. Newman und C. H. Chen, J. Am. Chem. Soc. **95**, 278 (1973).
- 23) E. Höft und S. Ganschow, J. Prakt. Chem. **314**, 145 (1972).
- 24) J. Rebek jr., S. F. Wolf und A. B. Mossman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 711; J. Rebek, R. McCready, S. Wolf und A. Mossman, J. Org. Chem. **44**, 1485 (1979).
- 25) E. P. Kyba und D. C. Alexander, Tetrahedron Lett. **1976**, 4563.
- 26) R. J. Roth, Synt. Commun. **9**, 751 (1979).
- 27) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976. – ^{27a)} S. H5. – ^{27b)} S. C70.
- 28) E. Vogel, W. A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Lett. **1965**, 609.
- 29) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- 30) J. M. Holovka und P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6390 (1967).
- 31) A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, S. J. Girgenti und M. Schaefer-Ridder, J. Org. Chem. **43**, 315 (1978).
- 32) M. J. Goldstein, M. W. Johnson und R. T. Taylor, Tetrahedron Lett. **23**, 3331 (1982).
- 33) W. H. Rastetter, J. Am. Chem. Soc. **97**, 210 (1975).
- 34) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 35) L. A. Paquette und J. H. Barrett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1718 (1966).
- 36) M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2299 (1975).
- 37) M. Christl und H. Leininger, Tetrahedron Lett. **1979**, 1553.
- 38) J. F. Ireland und P. A. H. Wyatt, Adv. Phys. Org. Chem. **12**, 131 (1976).
- 39) T. J. Katz und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).
- 40) T. J. Katz und K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1948 (1974).
- 41) M. Christl, E. Brunn und F. Lanzendörfer, J. Am. Chem. Soc. **106**, 373 (1984).
- 42) ^{42a)} F. T. Bond und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. **1968**, 2789. – ^{42b)} H. M. Frey und R. G. Hopkins, J. Chem. Soc. B **1970**, 1410. – ^{42c)} W. R. Roth und A. Friedrich, Tetrahedron Lett. **1969**, 2607. – ^{42d)} F. Scheidt und W. Kirmse, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 716.
- 43) E. Müller, Chem. Ber. **108**, 1394 (1975).
- 44) H. Leininger, unveröffentlichte Versuche.
- 45) S. Krishnamurthy, R. M. Schubert und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8486 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 46) R. D. Suenram, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4869 (1975).
- 47) W. Kirmse und F. Scheidt, Angew. Chem. **83**, 251 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 263 (1971).
- 48) H. Jendralla, Chem. Ber. **113**, 3585 (1980).
- 49) D. M. Lemal und K. S. Shim, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1550 (1964).
- 50) W. R. Moore, S. S. Hall und C. Largman, Tetrahedron Lett. **1969**, 4353.

- ⁵¹⁾ *M. Christl* und *G. Brüntrup*, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).
- ⁵²⁾ *M. Christl*, *H.-J. Lüddecke*, *A. Nagyrevi-Neppel* und *G. Freitag*, Chem. Ber. **110**, 3745 (1977). – Die Triplettaufspaltung von ca. 8 Hz, die bei Diels-Alder-Addukten von **1** im Signal des Bicyclo-[1.1.0]butan-Brückenkopf-C-Atoms auftritt, der *cis* zum anellierten Ring steht, ist nicht zwei geminalen, sondern zwei vicinalen CH-Kopplungen zuzuordnen (vgl. Diskussion im Abschnitt F. 1.).
- ⁵³⁾ *J. L. Marshall*, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings, Verlag Chemie International, Deerfield Beach 1983.
- ⁵⁴⁾ *M. Christl*, *H. Leininger* und *E. Brunn*, J. Org. Chem. **47**, 661 (1982).
- ⁵⁵⁾ *M. Christl*, *H. Leininger* und *B. Mattauch*, Spectrosc. Int. J. **2**, 184 (1983).
- ⁵⁶⁾ *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).
- ⁵⁷⁾ Zur Darstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfreies Methylithium von CHEMETALL, Frankfurt am Main.

[335/83]