

# Halbkäfigverbindungen aus Diels-Alder-Addukten des Benzvalens mit Cyclopentadien-Derivaten durch Radikalreaktionen mit Thiophenol und Bromtrichlormethan

Silke Freund<sup>1)</sup>, Helmut Henneberger<sup>2)</sup> und Manfred Christl\*

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

Eingegangen am 20. April 1988

In Diels-Alder-Reaktionen wurden aus Benzvalen (1) und Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal sowie Tetrachlorfuran die Addukte 2 bzw. 8 und 9 erhalten. Behandlung von 2 mit Natrium und *tert*-Butylalkohol ergab das chlorfreie Acetal 3, dessen Doppelbindung sich mit Diimin unter Bildung von 4 absättigen ließ. Aus dem bekannten Stammkohlenwasserstoff 5 ging analog 6 hervor, und durch Reaktion seines Anions mit Chlorameisensäure-methylester entstand der Ester 7. — Die Verbindungen 2, 3, 5, 7–9 und das bekannte 12 wurden mit Thiophenol so behandelt, daß Radikalkettenreaktionen abliefen. Bei 8 trat Addition an die Zentralbindung des Bicyclobutan-Systems ein. Dagegen unterlag bei 2, 9, 12 und zum Teil bei 3, deren Doppelbindung jeweils der Bicyclobutan-Einheit benachbart ist, das Primär radikal der 5-Hexen-1-yl-Cyclopentylmethyl-Umlagerung, aus der letztlich 15, 11, 13 bzw. 16 resultierten. Zum Teil bei 3 und vollständig bei 5 erfolgte die Addition an die Doppelbindung zu 17 bzw. 18, d.h. ohne Beteiligung der benachbarten Bicyclobutan-Einheit. Durch Aktivierung des Bicyclobutan-Systems mit einer Esterfunktion konnte dessen Passivität aufgehoben werden. So entstanden aus 7 das nichtumgelagerte Produkt 19 und das umgelagerte 20. Ihr Verhältnis hing von der Konzentration an Thiophenol ab. — Analog zur Reaktion 12 + Thiophenol → 13 brachte Bromtrichlormethan aus 12 das umgelagerte Addukt 21 hervor. — Als Nebenprodukt wurde bei der Umsetzung von 12 mit Thiophenol das Chlorwasserstoff-Addukt 14 des ersteren gefunden. Modellreaktionen für die Bildung von 14 sind die Umsetzungen von 12 mit Essigsäure und von 3 sowie 5 mit 4-Nitrobenzoesäure zu den Addukten 22, 23 bzw. 24.

## Half-Cage Compounds by Radical Reactions with Thiophenol and Bromotrichloromethane from Diels-Alder Adducts of Benzvalene with Cyclopentadiene Derivatives

The adducts 2, 8, and 9 were obtained by Diels-Alder reactions of benzvalene (1) with tetrachlorocyclopentadienone dimethyl acetal and tetrachlorofuran, respectively. On treatment of 2 with sodium and *tert*-butyl alcohol, the chlorine atoms were substituted by hydrogen atoms to give acetal 3, the double bond of which could be hydrogenated by diimine with formation of 4. Analogously, the known parent hydrocarbon 5 afforded 6. The anion of 5 reacted with methyl chloroformate to give the ester 7. — Compounds 2, 3, 5, 7–9, and the known 12 were treated with thiophenol under conditions causing radical chain reactions. Whereas 8 added the reagent across the central bond of the bicyclobutane system, the additions to 2, 9, 12 and in part to 3, the double bond of which is adjacent to the bicyclobutane moiety in each case, were accompanied by a 5-hexen-1-yl-cyclopentylmethyl rearrangement of the primary radical resulting in formation of 15, 11, 13, and 16, respectively. In part with 3 and completely with 5, the addition took place at the double bond to give 17 and 18, respectively, i.e. without involvement of the adjacent bicyclobutane moiety. Activation of the bicyclobutane system with an ester functionality led to its participation. Thus, compound 7 gave the nonrearranged product 19 and the rearranged one 20 with their ratio being dependent on the concentration of thiophenol. — In analogy to the reaction 12 + thiophenol → 13, the rearranged adduct 21 was formed from 12 and bromotrichloromethane. — The hydrogen chloride adduct 14 was found as a byproduct on treatment of 12 with thiophenol. Model reactions for the formation of 14 are the additions of acetic acid to 12 and 4-nitrobenzoic acid to 3 and 5 leading to the adducts 22, 23, and 24, respectively.

Seit einigen Jahren gewinnen die früher als wenig selektiv geltenden Radikalreaktionen in der Synthese organischer Verbindungen mehr und mehr an Bedeutung<sup>3)</sup>. Als besonders nützlich erweist sich dabei die Cyclisierung des 5-Hexen-1-ylradikals (A) zum Cyclopentylmethylradikal (B)<sup>4)</sup>, durch die die Darstellung cyclopentanoider Moleküle wesentlich erleichtert wurde<sup>3)</sup>.

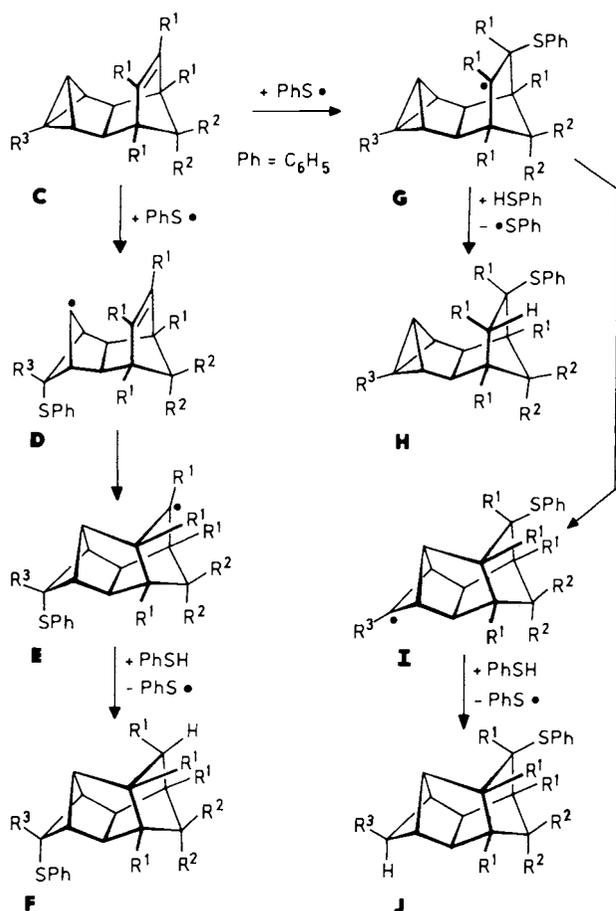


Diels-Alder-Reaktionen des Benzvalens mit cyclischen Dienen liefern Produkte, deren Doppelbindung zum Bicyclobutan-System *cis*-orientiert ist<sup>7)</sup>. Mit substituierten Cyclopentadienen entsteht der Verbindungstyp C.

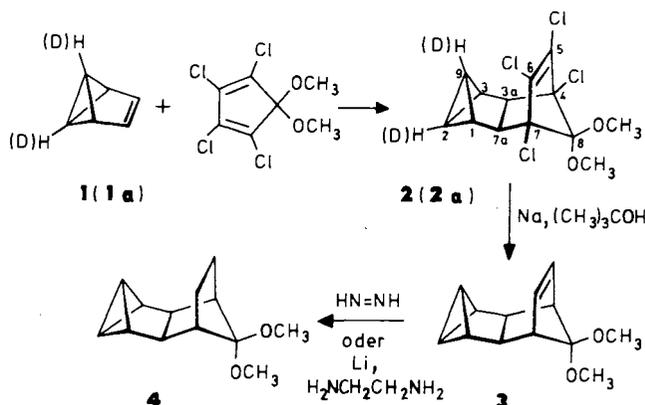
Wenn nun ein Thiylradikal die Zentralbindung der Bicyclobutan-Einheit von C von der sterisch günstigeren Seite her angreift, was dem üblichen Verlauf entspricht<sup>5,6)</sup>, sollte das Cyclobutylradikal D entstehen, das sich als Derivat von A entpuppt, in dem Radikalzentrum und Doppelbindung in räumlicher Nähe zueinander festgehalten sind. Die Cyclisierung zum Abkömmling E von B ist daher zu erwarten. Zwei Reaktionen, deren Produkte F aus je einem Radikal E durch H-Abstraktion hervorgehen, haben wir kurz erwähnt<sup>7b)</sup>. Andererseits wurden auch zwei Beispiele dokumentiert, bei denen Pentacyclen C mit R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H das Thiylradikal an der Doppelbindung zum Radikal G aufnehmen<sup>7b)</sup>. Die Strukturen der Produkte H zeigen, daß von G aus der transannulare Ringschluß

Bicyclo[1.1.0]butane addieren Thiole im Rahmen von Radikalkettenreaktionen unter Bildung von Cyclobutylthioethern<sup>5)</sup>, was zur Synthese zahlreicher Cyclobutan-Derivate genutzt worden ist<sup>6)</sup>.

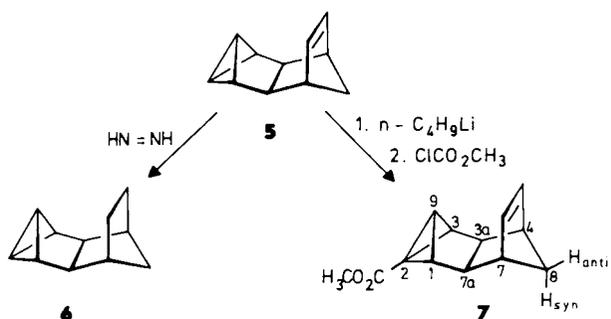
durch Addition des Radikalzentrums an das Bicyclobutan-System zu **I** in besagten Fällen nicht stattfindet.



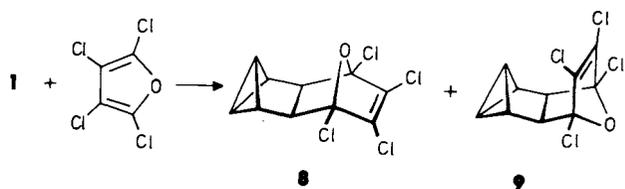
ferte kein einheitliches Produkt. Die Anwendung dieser Bedingungen auf **3** wandelte dieses in das gesättigte Acetal **4** um (27%), eine Reaktion, die auch mit Diimin erzielt wurde (54%). Zu Vergleichszwecken haben wir den Stammkohlenwasserstoff **6** aus dem Olefin **5**<sup>7a)</sup> dargestellt (29%). Das di-deuterierte Diels-Alder-Addukt **2a** ging glatt aus [1,6-D<sub>2</sub>]-Benzvalen (**1a**) und Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal hervor.



In Anlehnung an das Verfahren zur Bereitung von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester<sup>10)</sup> führten wir **5** durch Metallierung mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylen-diamin und anschließende Zugabe von Chlorameisensäure-methylester in den Ester **7** über (24%).



Eine neue Diels-Alder-Reaktion des Benzvalens (**1**) gelang mit Tetrachlorfuran, das als bewährte Dien-Komponente in [4 + 2]-Cycloadditionen bekannt ist<sup>11,12)</sup>. Es lieferte ein 1.0:3.6-Gemisch der isomeren Addukte **8** und **9** (81%), die durch fraktionierende Kristallisation getrennt wurden. **9** und **10** bildeten sich unter kinetischer Kontrolle, d.h. die Reaktionen sind nicht reversibel, so daß die Aldersche *endo*-Regel<sup>13)</sup> weniger streng erfüllt ist als bei der Anlagerung von Hexachlorcyclopentadien an **1**<sup>7a)</sup>.



Wir berichten jetzt über Einzelheiten dieser Reaktionen und neue Beispiele, über die Ursache, warum die genannten **G** nicht in **I** übergehen und wie eine solche Umwandlung doch bewirkt werden kann. Das resultierende Produkt **J** hat das gleiche Ringgerüst wie **F** (Decahydro-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen oder Pentacyclo[6.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,10</sup>]undecan). Über dieses Ringsystem ist bisher wenig bekannt. Es wurde lediglich eine Kraftfeldrechnung des Stammkohlenwasserstoffs zwecks Ermittlung der Spannungsenergie durchgeführt<sup>8)</sup>. Die Reaktionsfolge Benzvalen (**1**)→**C**→**F** bietet einen einfachen Weg zu diesem Ringsystem, und aus den Verbindungen **13** und **15** sollte auch der Stammkohlenwasserstoff durch Routineoperationen zugänglich sein. Weiterhin teilen wir mit, daß auch Bromtrichlormethan analog zu Thiophenol an eine Verbindung des Typs **C** addiert wurde.

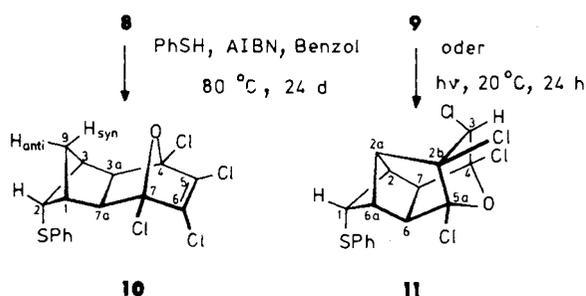
### A. Darstellung der Edukte

Die Reaktion von Hexachlorcyclopentadien mit Benzvalen (**1**) zum Addukt **12** und dessen Reduktion zum Kohlenwasserstoff **5** haben wir bereits beschrieben<sup>7a)</sup>. In einer Zusammenfassung<sup>7b)</sup> wurden die Diels-Alder-Reaktion von Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal mit Benzvalen (**1**) zu **2** (61% Ausbeute) und dessen Reduktion mit Natrium und *tert*-Butylalkohol zu **3** (79%) erwähnt. Die Umsetzung von **2** mit Lithium in Ethylen-diamin, von der wir neben dem Ersatz der Chlor- durch Wasserstoffatome die reduktive Öffnung der zentralen Bicyclobutan-Bindung<sup>9)</sup> erwarteten, lie-

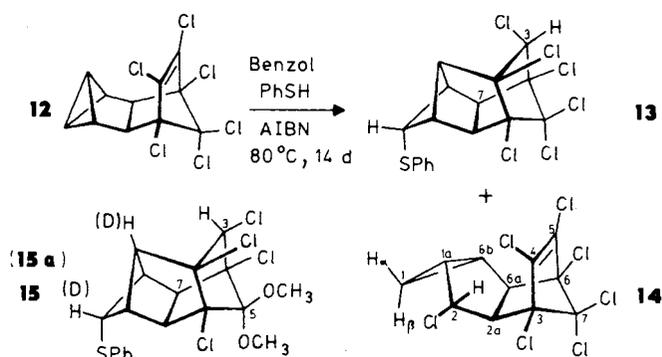
Während die Natur obiger Verbindungen als Tricyclo-[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-Derivate eindeutig aus den NMR-Spektren folgt (Tab. 1 und 2), schließen wir auf die relative Orientierung von Bicyclobutan-System und Doppelbindung aufgrund der Umsetzungen mit Thiophenol, die bei **2**, **3**, **7** und **9**, nicht aber bei **8** transannulare Reaktionen auslösten (siehe Abschnitt B). Die Position der Esterfunktion in **7** leiten wir aus dem Protonen-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ab, in dem die Feinstruktur des Signals des unsubstituierten Bicyclobutan-Brückenkopfs aus einem Triplett mit 8 Hz besteht. Aufgrund eines früher entwickelten Kriteriums<sup>(6c,7a)</sup> sollte es sich dabei um <sup>3</sup>J<sub>C-9,3a-H</sub> handeln (antiperiplanare Bindungsanordnung). Eine Feinstruktur des Signals des substituierten Bicyclobutan-Brückenkopfs von **7** ist dagegen nicht aufgelöst.

## B. Umsetzungen mit Thiophenol

Die Reaktionen der Tetrachlorofuran-Addukte **8** und **9** mit Thiophenol in Benzol bei 80°C mit Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter, bei **9** auch bei 20°C unter Belichten, nahmen einen sehr unterschiedlichen Verlauf. Während bei **8** lediglich die Anlagerung an die zentrale Bicyclobutan-Bindung zu **10** (38% Ausbeute) eintrat, wurden bei **9** sowohl das Bicyclobutan-System als auch die Dichlorvinyleinheit verändert, und dem Produkt schreiben wir die Struktur **11** (24, 21%, analog Typ F) zu. Damit findet nach der Addition des Thiylradikals an **9** zu einem Cyclobutylradikal analog zu Typ **D** der **D** → **E** entsprechende Umlagerungsschritt statt, bevor von Thiophenol ein H-Atom übernommen wird.



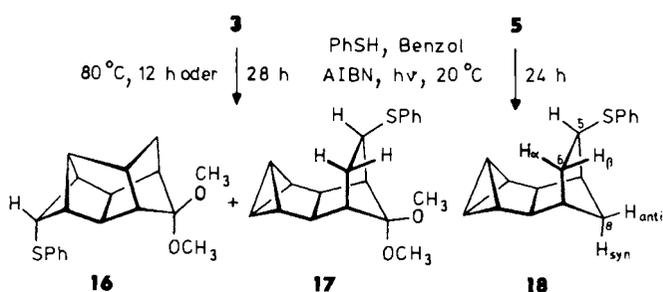
Für die Struktur **10** sprechen die <sup>13</sup>C-NMR-Signale olefinischer C-Atome ( $\delta = 138.1$ ) und die durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegte C<sub>s</sub>-Symmetrie. Die Stellung des Phenylthiosubstituenten an C-2 und nicht an C-9, woraus sich der Angriff des Radikals von der sterisch günstigeren Seite ableitet, folgt aus <sup>4</sup>J<sub>3a,9anti</sub> = 1.3 Hz (W-Anordnung der Bindungen zwischen diesen Kernen) und aus dem Fehlen von <sup>4</sup>J<sub>2,3a</sub>. Die NMR-Spektren von **11** (Tab. 3 und 4) beweisen dessen Asymmetrie und die Abwesenheit olefinischer C-Atome. Die Kopplungskonstanten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stehen mit den Interplanarwinkeln am Ringgerüst von **11** im Einklang. So unterscheiden sich J<sub>2,7</sub> = 1.3 und J<sub>6,6a</sub> = 1.7 Hz wegen ungleicher Winkel, die am Modell zu ca. 70 bzw. 55° bestimmt wurden, meßbar (vgl. Tab. 3). Aus <sup>4</sup>J<sub>3,7</sub> = 1.0 Hz (W-Anordnung der Bindungen zwischen diesen Kernen) schließen wir auf die Konfiguration an C-3.



Auch die Umsetzung der Addukte **12**<sup>(7a)</sup> und **2** von Hexachlorcyclopentadien bzw. Tetrachlorcyclopentadienon-dimethylacetal an Benzvalen mit Thiophenol unter Bedingungen, bei denen Thiylradikale generiert werden, führte zu umgelagerten Produkten, die strukturell **11** ähnlich sind, nämlich **13** und **15** (23 bzw. 66%, Typ F). Neben **13** fanden wir die Heptachlorverbindung **14**, die wohl durch Addition von Chlorwasserstoff an **12** entstanden war. Vermutlich verursachte die lange Reaktionszeit den Zerfall eines Teils von **12** unter Bildung von Chlorwasserstoff. Zum Vergleich wurden **3**, **5** und **12** mit Säuren behandelt und zu **14** analoge Produkte erhalten (vgl. Abschnitt D).

Mit der Absicht, die noch nicht umgelagerte Radikalzwischenstufe des Typs **D** abzufangen, wurde eine Lösung von **2** in reinem Thiophenol belichtet. Daß sich wieder nur reines **15** ergab, zeigt die hohe Geschwindigkeit des Cyclisierungsschritts **D** → **E** an. Das dideuterierte Substrat **2a** lieferte das spezifisch dideuterierte Produkt **15a**, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren im Vergleich zu dem von **15** die Zuordnung der Signale erleichterte.

Die Konfiguration an C-3 von **13** wird wie bei **11** durch die Kopplungskonstante <sup>4</sup>J<sub>3,7</sub> = 1.0 Hz angezeigt. Als Indiz für die invertierte Konfiguration werten wir das Fehlen dieser Wechselwirkung bei **15**. Wahrscheinlich schirmt die benachbarte Methoxygruppe an C-5 des Radikals vom Typ **E** die  $\beta$ -Seite von C-3 sterisch so weit ab, daß das Wasserstoffatom im Gegensatz zur Situation bei der Bildung von **11** und **13** nur von der  $\alpha$ -Seite her übernommen werden kann.

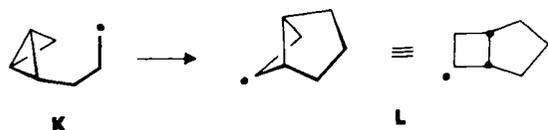


Anders als **2** brachte das chlorfreie Acetal **3** mit Thiophenol sowohl beim Erhitzen als auch beim Belichten ein Gemisch (35%) hervor, das aus den Addukten **16** und **17** im Verhältnis nahe 1:1 bestand. Die zu **17** analoge Verbindung **18** war das einzige Produkt (58%) der Belichtung einer ben-

zologischen Lösung von Thiophenol und dem formalen Cyclopentadien-Addukt **5** an Benzvalen. Die denkbare Anlagerung eines weiteren Thiophenol-Moleküls jeweils an das Bicyclobutan-System von **17** und **18** haben wir nicht beobachtet, sollte aber unter energischeren Bedingungen erzielbar sein (vgl. die Bildung des 2:1-Addukts von Thiophenol an Benzvalen<sup>14</sup>).

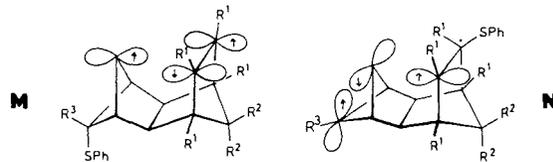
Während **16** und **18** vollständig charakterisiert sind, stützt sich die Struktur von **17** nur auf die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der beiden Methoxygruppen und von 5-H. Die Absorption des letzteren weist wie bei **18** aufgrund der Kopplungskonstanten auf seine *endo*-Position am Norbornan-System.

Somit läuft bei **5** nur die Anlagerung von Thiophenol an die Vinyleneinheit ab, beginnend mit der Addition eines Phenylthiylradikals von der *exo*-Seite her wie bei Norbornen-Derivaten üblich. Bereits im Falle von **3** konkurriert dieser Prozeß erfolgreich mit der Reaktion am Bicyclobutan-System. Was ist nun die Ursache dafür, daß die Substrate **2**, **8**, **9** und **12** vom Phenylthiylradikal ausschließlich an der Bicyclobutan-Einheit angegriffen werden, während bei **5** die Doppelbindung reaktiver ist und **3** eine Mittelstellung einnimmt? Wie die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Bicyclobutan-Derivate<sup>5c</sup>, auch der von Benzvalen<sup>14</sup> und Homobenzvalen<sup>6d,14</sup> mit Thiophenol zeigen, unterliegen diese Radikalkettenreaktionen der Orbitalkontrolle. Das scheint auch bei obigen Substraten zuzutreffen, d. h. das elektrophile Phenylthiylradikal attackiert jeweils am Ort des HOMOs. Wie die ersten Ionisationspotentiale der Modellsubstanzen für **5**, Norbornen (8.97 eV<sup>15</sup>) und Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>hexan (9.2 eV<sup>16</sup>), demonstrieren, dürfte in **5** das HOMO in der Vinyleneinheit lokalisiert sein. Durch den induktiven Effekt der Methoxygruppen in **3** ist wohl der Energieunterschied zwischen dem  $\pi$ -Orbital der Vinyleneinheit und dem obersten besetzten Orbital des Bicyclobutansystems ( $a_1$ , in der Zentralbindung lokalisiert) verkleinert. Weiterhin deaktiviert die nachbarständige Methoxygruppe die Doppelbindung aus sterischen Gründen. Die Summe der Wirkungen führt zu einer ähnlichen Reaktivität von Vinyl- und Bicyclobutan-Einheit. Durch den induktiven Effekt senken die Chloratome in **2**, **8**, **9** und **12** die Energie des  $\pi$ -Orbitals soweit ab, daß das HOMO eindeutig zum Bicyclobutan-Teil gehört. Wie die langen Reaktionszeiten dieser Verbindungen im Vergleich mit **3** andeuten, stabilisieren die Chloratome auch das relativ weit entfernte HOMO noch merkbar.



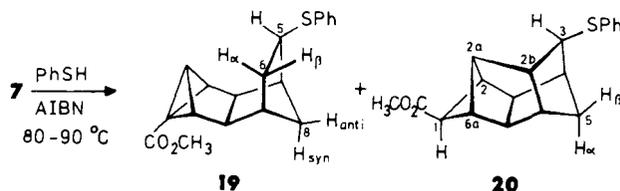
Es stellt sich die weitere Frage, warum bei der Addition des Phenylthiylradikals an die Vinyleneinheit die Cyclisierung des Typs **G**  $\rightarrow$  **I** unterbleibt. Es resultieren ja die Verbindungen **17** und **18**, die zum Typ **H** gehören. Folgeprodukte **J** von Zwischenstufen des Typs **I** haben wir nicht gefunden. Im Gegensatz zur Cyclisierung **A**  $\rightarrow$  **B** der Art **D**  $\rightarrow$  **E** beim Einsatz von **2**, **3**, **9** und **12** läuft die 3-(*endo*-2-

Bicyclobutyl)-1-propyl – Bicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Radikalumlagerung (**K**  $\rightarrow$  **L**) der Art **G**  $\rightarrow$  **I** im Fall von **3** und **5** nicht ab. Und dies, obwohl die Reaktionsenthalpie für den letzteren Prozeß um ca. 20 kcal/mol günstiger ist als für den ersteren<sup>17</sup>. Somit ist nach der Ursache für die relativ hohe Aktivierungsenergie der exothermen Umlagerung **G**  $\rightarrow$  **I** zu fragen.



Zwei Möglichkeiten liegen auf der Hand. Zum einen könnte der Abstand zwischen den Orbitalen, die miteinander in Wechselwirkung treten müssen, in **G** (siehe Formel **N**) größer sein als in **D** (siehe Formel **M**). Im letzteren weist das Orbital mit dem Einzelelektron recht genau in Richtung des  $\pi$ -Elektronen-Systems der Vinyleneinheit. Dagegen steht in **N** das Orbital mit dem Einzelelektron weniger günstig bezüglich des besetzten Orbitals der zentralen Bicyclobutan-Bindung. Das liegt an dieser Bindung, weil sie die Bicyclobutan-Brückenkopf-C-Atome auf Distanz zum Norbornan-Gerüst hält. Zum anderen könnte der Grund auch elektronischer Natur sein. Da sowohl in **D** (**M**) als auch in **G** (**N**) ein C-Radikal vorliegt, das nucleophilen Charakter hat, dürfte die Wechselwirkung mit dem LUMO der Vinyl- bzw. Bicyclobutan-Einheit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Trifft diese Hypothese zu, dann müßte das  $\sigma^*$ -Orbital der zentralen Bicyclobutan-Bindung energiereicher sein als das  $\pi^*$ -Orbital der CC-Doppelbindung.

Letztere Vorstellung haben wir experimentell geprüft und gefunden, daß sie die Wirklichkeit korrekt beschreibt, allerdings ohne den Einfluß der unterschiedlichen geometrischen Verhältnisse in **D** (**M**) und **G** (**N**) auszuschließen. So isolierten wir nach Erhitzen des Esters **7** in reinem Thiophenol in Gegenwart von AIBN mit 56% Ausbeute ein 1.0:0.4-Gemisch aus dem nicht umlagerten und dem umlagerten Addukt **19** bzw. **20**. Als **7** und Thiophenol unter großer Verdünnung umgesetzt wurden, erhielten wir mit geringer Ausbeute nur noch **20**, wobei der maximale Anteil von **19** im Rohprodukt durch das Verhältnis **19:20**  $\leq$  1:18 ange-



mmol <b>7</b>	mmol PhSH	ml Benzol	<b>19:20</b>
0.74	48.9	—	1.0: 0.4
0.74	7.4	6	1.0: 0.6
0.74	0.82	1.8	1.0: 1.7
0.74	0.82	500	$\leq$ 1.0: 18

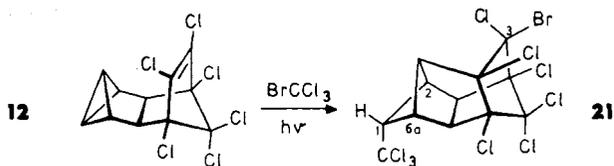
geben werden kann. Die Zusammenstellung unter den Formeln zeigt, daß zwei Versuche mit weniger extremen Konzentrationen weniger extreme **19:20**-Verhältnisse lieferten.

Diese Ergebnisse charakterisieren die Konkurrenzsituation, der das Radikal des Typs **G** ausgesetzt ist. Thiophenol in hoher Konzentration fängt es weitgehend zum nicht umgelagerten Produkt **19** des Typs **H** ab. Im Falle hoch verdünnten Thiophenols hat es Zeit zur vollständigen Cyclisierung zum Radikal des Typs **I**, so daß nur noch dessen Abfangprodukt **20** (Typ **J**) gefunden wird. Der Vergleich der Umsetzungen von **5** und **7** mit Thiophenol beweist die Erhöhung der Reaktivität des Bicyclobutan-Systems (Absenkung des LUMO) durch eine Estergruppe beim intramolekularen Angriff eines Cyclopentylradikals.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** ist die Multiplizität der Signale von 2-H und 6a-H niedriger als bei den übrigen Verbindungen der Tab. 3. Wahrscheinlich geht die fehlende Kopplung auf die veränderte Konfiguration an C-1 zurück. Es ist schwer zu beurteilen, von welcher Seite das Radikal des Typs **I** ein H-Atom von Thiophenol bevorzugt übernimmt. Bei verwandten Radikalen, die aus Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten<sup>5a)</sup> und Homobenzvalen<sup>6d)</sup> erzeugt wurden, verläuft dieser Prozeß wenig spezifisch. Somit ist die Konfiguration der Formel **20** durchaus wahrscheinlich. In Analogie zu anderen Derivaten des Bicyclo[2.1.1]hexans<sup>18)</sup> sollten in **20** die Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  und  $J_{1,6a}$  nicht aufgelöst sein. Daß das 1-H-Signal dennoch die Triplett-Multiplizität aufweist, könnte durch 2a-H und 2b-H verursacht sein, weil die Bindungswege zu diesen Protonen teilweise bzw. vollständig einem Zick-Zack-Weg folgen.

### C. Umsetzung von **12** mit Bromtrichlormethan

Die homolytische Addition von Bromtrichlormethan an die Doppelbindung von Olefinen ist zur Knüpfung von CC-Bindungen nutzbar<sup>3)</sup>. Wegen der elektronegativen Substituenten ist das Trichlormethylradikal elektrophil<sup>3)</sup>, weshalb wir es als Reaktionspartner für das Bicyclobutan-System in Betracht zogen. Die Belichtung von Bromtrichlormethan in Gegenwart von AIBN und Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan hatte unter anderem zur *trans*-Addition an die zentrale Bicyclobutan-Bindung geführt<sup>19)</sup>.



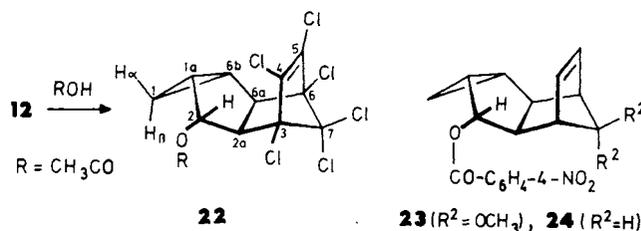
Tatsächlich ergab die Belichtung von Bromtrichlormethan und **12** in Hexan ein 1:1-Addukt (53%), dem wir Struktur **21** zuschreiben. Während die Konfiguration von C-1 aus der Größe der Kopplungskonstanten  $J_{1,2} = J_{1,6a} = 3.0$  Hz folgt, ist die von C-3 nicht gesichert aber wahrscheinlich. Es steht nicht einmal fest, ob nicht die Substituenten  $\text{CCl}_3$  und Br vertauscht sind. Gewöhnlich ist jedoch in Radikalreaktionen von Bromtrichlormethan das Trichlormethylradikal kettenträgend<sup>3)</sup>, weshalb wir seine Addition an das Bicyclobutan-System (Ort des HOMO) als wahrscheinlich erachten.

Das zum Typ **D** analoge Radikal mäßte dann umlagern und das zum Typ **E** analoge von Bromtrichlormethan ein Bromatom übernehmen.

### D. Umsetzung von **3**, **5** und **12** mit Säuren

Anlaß für diese Untersuchungen war die Bildung von **14**, dem Chlorwasserstoff-Addukt von **12**, das neben dem Thiophenol-Addukt **13** beim zweiwöchigen Rückflußkochen von **12** und Thiophenol in Benzol entstand (Abschnitt B). Vermutlich war dabei ein Teil von **12** unter Freisetzung von Chlorwasserstoff zerfallen. Die Struktur von **14** ist charakteristisch für die Anlagerung einer Säure an ein *endo,endo*-überbrücktes Bicyclobutan<sup>20)</sup>. Insbesondere verläuft die Reaktion von Chlorwasserstoff oder Essigsäure mit Benzvalensulfid vollständig analog<sup>21)</sup>. Dabei tritt ein Proton von der sterisch günstigeren Seite an das Bicyclobutan-System unter Retention und Öffnung einer der beiden peripheren Bindungen. Das entstehende Kation vom Cyclopropylcarbinyltyp nimmt dann das Nucleophil auf, das das Proton übertragen hat. Da dies wahrscheinlich vom Kontakt-Ionenpaar aus geschieht, resultiert am Cyclopropylcarbinyl-C-Atom Retention der Konfiguration.

Um zu prüfen, ob dieser Ablauf, wie durch die Bildung von **14** angedeutet, für Verbindungen des Typs **C** allgemein gilt, haben wir **12** mit Essigsäure behandelt und dabei das Acetat **22** (50%) erhalten. Allerdings gelang die Abtrennung einer Beimengung nicht. Kristalline und daher leichter zu reinigende Präparate erwarteten wir beim Einsatz von 4-Nitrobenzoesäure. Dies bestätigte sich auch, da aus **3** und **5** die festen Addukte **23** (73%) bzw. **24** (76%) in reiner Form hervorgingen.



Die Konfiguration der Ringsysteme von **14** und **22–24**, d.h. die *trans*-Anordnung von Dreiring und Norbornen-Einheit am Fünfring, wird ebenso wie die an C-2 durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 5) belegt. So spricht die Größe von  $J_{1a,2} = 5.4–5.6$  Hz,  $J_{1a,6b} = 4.8–6.0$  Hz sowie  $J_{2a,6a} = 7.3–7.7$  Hz für die *cis*-vicinale Stellung der betreffenden Protonen am Fünfring und die von  $J_{2,2a} = 2.4–3.0$  Hz sowie  $J_{6a,6b} < 1$  Hz für die *trans*-vicinale Positionen der zugehörigen Protonen.  $J_{2a,3} = J_{6,6a} = 4.0–4.5$  Hz in **23** und **24** sind für die zweifach *endo*-substituierte Norbornen-Einheit typisch. Aufgrund der dem Modell entnehmbaren Interplanarwinkel stimmen all diese Werte gut mit der Erwartung überein.

Die Bildung der Verbindungen **14** und **22–24** einerseits und die des Typs **F**, **H** und **J** andererseits charakterisiert die Abläufe über ionische bzw. radikalische Zwischenstufen

bei der HX-Addition an Bicyclobutane mit benachbarter, jedoch nicht konjugierter CC-Doppelbindung (Typ C).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung, insbesondere für ein Chemiefonds-Stipendium für S. F. Herr Dr. D. Wendisch, Bayer AG, Leverkusen, übernahm dankenswerterweise die Messung des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **21** und die Entkopplungsexperimente. Unser Dank gilt ferner der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG*, Wesseling, für Spenden von Dimethylether.

## Experimenteller Teil

Geräte: Lit.<sup>7c)</sup>

### 4,7-Methano-1,2,3-metheno-1H-inden-Derivate

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\alpha,7\alpha,7a\beta$ )-4,5,6,7-Tetrachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-8,8-dimethoxy-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**2**): Bei 20°C löste man 2.33 g (8.83 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien<sup>22)</sup> in einer Lösung von Benzvalen<sup>23)</sup> (8.90 mmol) in Ether. Nach 3 d war Benzvalen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Man engte i. Vak. ein und destillierte aus dem Rückstand überschüssiges Dien bei 60–70°C (Bad)/0.01 Torr ab. Es blieben 1.85 g (61%) **2** als gelber Kristallbrei zurück, aus dem durch Sublimation bei 80–90°C/0.01 Torr farblose Kristalle, nach Umlösen aus Ethanol Schmp. 96–98°C, erhalten wurden. — IR (KBr): 1605  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 344, 342, 340 (0.6, 1.2, 0.9,  $\text{M}^+$ ), 309, 307, 305 (30, 94, 100,  $\text{M}^+$  — Cl). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 2.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$  (342.1) Ber. C 45.65 H 3.54 Cl 41.46  
Gef. C 45.51 H 3.74 Cl 41.58

[2,9- $\text{D}_2$ ]-Derivat **2a**: Darstellung analog zu **2** durch Einsatz von [1,6- $\text{D}_2$ ]-Benzvalen<sup>24)</sup>. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** fehlt im Vergleich zu dem von **2** das m bei  $\delta = 1.88$ –2.28.

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\beta,7\beta,7a\beta$ )-2,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-8,8-dimethoxy-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**3**): Unter Stickstoff und Rühren tropfte man zu 7.85 g (341 mmol) kleingeschnittenem Natrium in 60 ml unter Rückfluß siedendem absol. Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h 3.50 g (10.2 mmol) **2** und 11.4 g (154 mmol) *tert*-Butylalkohol in 20 ml absol. Tetrahydrofuran. Dabei färbte sich die Lösung violett. Nach 15stdg. Siedem brachte man überschüssiges Natrium mit 15 ml Methanol in Lösung, gab anschließend so viel Wasser zu, daß sich der Niederschlag gerade löste, sättigte mit NaCl, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mehrmals mit Tetrahydrofuran, trocknete die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem gelben Rückstand destillierten bei 60–70°C (Bad)/0.7 Torr 1.65 g (79%) farbloses flüssiges **3**. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 204 (15,  $\text{M}^+$ ), 157 (22), 129 (100), 128 (41), 115 (32), 111 (30), 95 (20), 91 (25), 78 (21), 77 (21), 52 (22), 51 (20). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 2.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90  
Gef. C 75.96 H 8.10

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\beta,7\beta,7a\beta$ )-2,3,3a,4,5,6,7,7a-Octahydro-8,8-dimethoxy-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**4**) aus **3**. — a) Mit Lithium in Ethylendiamin: Unter Stickstoff und Rühren löste man 110 mg (15.9 mmol) kleingeschnittenes Lithium in 3.60 g (60 mmol) Ethylendiamin (blaue Lösung) und tropfte langsam 800 mg (3.92 mmol) **3** in 1 ml Ethylendiamin zu. Nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten erwärmte sich das Gemisch und schäumte. Am Ende der Zutropfzeit (40 min) war das Gemisch grün und veränderte sich durch 5min. Rückflußkochen nach farblos. Man setzte vorsichtig so viel Wasser zu, daß sich der Niederschlag auflöste,

extrahierte mehrmals mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 40–50°C (Bad)/0.8 Torr 220 mg (27%) **4** als gelbe, jedoch laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum verunreinigte Flüssigkeit.

b) Mit Diimin: 350 mg (1.71 mmol) **3** wurden mit 7.40 g (34.3 mmol) *p*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid in 70 ml 1.5 M Ethanolamin in Methanol<sup>25)</sup> 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gab man 100 ml Wasser zu und arbeitete wie bei a) auf: 190 mg (54%) **4** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 206 (26,  $\text{M}^+$ ), 191 (37), 131 (35), 117 (51), 115 (43), 101 (100), 97 (30), 91 (68), 83 (36), 77 (39), 55 (65), 39 (41). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80  
Gef. C 75.17 H 8.99

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\beta,7\beta,7a\beta$ )-2,3,3a,4,5,6,7,7a-Octahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**6**): 1.10 g (7.42 mmol) **5**<sup>7a)</sup>, 19.8 g (396 mmol) Hydrazinhydrat und 19.9 g (326 mmol) Ethanolamin in 80 ml Ethylenglycolmonomethylether wurden bei 20°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 h mit 94.2 g (286 mmol)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in 200 ml Wasser versetzt<sup>25)</sup>. Man extrahierte die gelbe Mischung fünfmal mit Ether und die vereinigten Etherphasen dreimal mit Wasser, trocknete die Etherphase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 80–85°C (Bad)/15 Torr 310 mg (29%) **6** als farblose Flüssigkeit. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 146 (21,  $\text{M}^+$ ), 117 (58), 105 (73), 91 (48), 80 (55), 79 (56), 78 (100), 68 (71), 67 (97), 39 (45). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 2.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$  (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65  
Gef. C 90.59 H 9.79

( $1\alpha,2\beta,3\alpha,3a\beta,4\beta,7\beta,7a\beta$ )-1,3,3a,4,7,7a-Hexahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-2H-inden-2-carbonsäure-methylester (**7**): Unter Stickstoff gab man 1.50 ml (9.90 mmol) absol. Tetramethylethylendiamin zu 9.9 mmol eisgekühltem *n*-Butyllithium (6.6 ml 1.5 M in Hexan). Nach Entfernen des Kühlbads tropfte man unter kräftigem Rühren 1.43 g (9.92 mmol) frisch von  $\text{LiAlH}_4$  abdestilliertes **5**<sup>7a)</sup> in 2 ml absol. *n*-Hexan innerhalb von 10 min zu, wobei sich die Mischung gelbbraun färbte. Man rührte 24 h und tropfte dann die entstandene Suspension nach Aufschlammung mit 5 ml absol. *n*-Hexan langsam in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 10.0 g (106 mmol) frisch destilliertem Chlorameisensäure-methylester in 10 ml absol. *n*-Hexan. Nach 15min. Rühren ließ man auf 20°C kommen, verdünnte mit 10 ml *n*-Hexan, filtrierte einen schmierigen Niederschlag ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierte bei 60–80°C (Bad)/15 Torr überschüssiger Chlorameisensäureester ab, und bei 94–100°C (Bad)/0.1 Torr gingen 490 mg (24%) **7** als farbloses Öl über. — IR (Film): 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 202 (5,  $\text{M}^+$ ), 143 (22), 136 (19), 128 (23), 115 (18), 105 (47), 79 (73), 77 (54), 66 (100), 51 (20), 39 (20). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 2.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98  
Gef. C 77.23 H 6.90

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\beta,7\beta,7a\beta$ )-(**8**) und ( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3a\beta,4\alpha,7\alpha,7a\beta$ )-4,5,6,7-Tetrachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-epoxy-1,2,3-metheno-1H-inden (**9**): Tetrachlorfuran wurde aus Perchlorbutadien über Hexachlor-2,5-dihydrofuran<sup>26)</sup> dargestellt. Bei der Eliminierung von Chlor aus letzterem mit Zink verwendeten wir in Abänderung der Vorschrift<sup>27)</sup> Natrium- $\beta$ -naphthalinsulfonat als Katalysator mit der Konsequenz, daß ein 7:3-Gemisch aus Produkt und Edukt anfiel. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Hexachlor-2,5-dihydrofuran:  $\delta = 110.6, 133.4$ ; Tetrachlorfuran:  $\delta = 113.8, 132.4$ .

2.06 g (10.0 mmol) Tetrachlorfuran (als Gemisch mit Hexachlordihydrofuran), eine Spatelspitze  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1.95 g (25.0 mmol) Benzvalen<sup>23)</sup> in 65 ml Ether wurden 3 d bei 20°C gerührt (NMR-

Kontrolle). Nach Filtration engte man i. Vak. ein. Aus dem gelben öligen Rückstand destillierten bei 70–90°C (Bad)/0.001 Torr 2.30 g (81%) eines gelblichen 1.0:3.6-Gemisch aus **8** und **9**, das zu einem Kristallbrei erstarrte. Durch fraktionierende Kristallisation aus Ether erhielt man 530 mg (19%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 140–141°C und 1.54 g (54%) **9** als schmierige farblose Kristalle mit Schmp. 43–48°C. — IR (KBr) von **8**: 3120, 3055, 2960 (C–H), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C). — MS (70 eV) von **8**: *m/z* (%) = 286, 284, 282 (0.7, 1.5, 1.1, M<sup>+</sup>), 208 (32), 206 (65), 204 (51), 185 (38), 183 (55), 149 (32), 78 (100). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 1. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 2.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O (284.0) Ber. C 42.29 H 2.13

**8**: Gef. C 42.34 H 1.90

**9**: Gef. C 42.63 H 2.19

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] von 4,7-Methano-1,2,3-methenoiden-Derivaten in CDCl<sub>3</sub>. Die generell angegebenen Multiplizitäten sind nur bei Abwesenheit von Effekten höherer Ordnung zu beobachten, was bei 400 MHz meist, bei 90 MHz (2–4) meist nicht zutrifft. Die Kopplungskonstanten variieren nur wenig: *J*<sub>2,9</sub> = 8.1–9.2, *J*<sub>1,2</sub> = 1.5–1.8, *J*<sub>1,9</sub> = 1.5–2.0, *J*<sub>3a,9</sub> = 1.1–1.5 (Ausnahme **6**: 1.9)

Nr.	2-H dt	9-H ddt <sup>a)</sup>	1,3-H br.t	3a,7a-H br.s	4,7-H m(br.s)	5,6-H m
<b>2</b> <sup>b)</sup>	1.88–2.28	—	2.03	2.78	—	—
<b>3</b> <sup>c)</sup>	1.55 <sup>d)</sup>	1.88 <sup>d)</sup>	1.83	2.43	2.73 <sup>e)</sup>	5.86 <sup>o)</sup>
<b>4</b> <sup>b)</sup>	1.33–2.15	—	1.98 <sup>d)</sup>	2.01 <sup>d)</sup>	2.24	1.33–2.15
<b>6</b> <sup>h)</sup>	1.39	1.53	1.83	2.02 <sup>d)</sup>	2.10 <sup>d)</sup>	1.21, 1.79
<b>7</b> <sup>i)</sup>	—	2.59 <sup>j)</sup>	2.61 <sup>k)</sup>	2.48	2.63 <sup>l)</sup>	5.83 <sup>l)</sup>
<b>8</b>	2.26	2.53	2.17	2.72	—	—
<b>9</b>	2.35	2.23	2.05	3.17	—	—

<sup>a)</sup> Bei ähnlicher Größe von *J*<sub>1,9</sub> und *J*<sub>3a,9</sub> dquint. — <sup>b)</sup> 3.53 und 3.57 (jeweils s; 2CH<sub>3</sub>). — <sup>c)</sup> 3.03 und 3.13 (jeweils s; 2CH<sub>3</sub>). — <sup>d)</sup> Zuordnung austauschbar. — <sup>e)</sup> Pseudo-quant mit Linienabstand von etwa 2.1 Hz, durch Entkopplung des Signals von 5,6-H charakterisiert. — <sup>f)</sup> Pseudo-t mit Linienabstand 2.1 Hz. — <sup>g)</sup> 3.23 (s; 2CH<sub>3</sub>). — <sup>h)</sup> 1.79 und 1.99 (jeweils m, überlagert; 8-H<sub>2</sub>). — <sup>i)</sup> 1.33 (dt, *J*<sub>8,g</sub> = 8.0, *J*<sub>4,8syn</sub> = 1.5, *J*<sub>5,8syn</sub> = 0.7; 8-H<sub>syn</sub>), 1.48 (dt, *J*<sub>4,8anti</sub> = 1.8; 8-H<sub>anti</sub>), 3.56 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>j)</sup> tt. — <sup>k)</sup> Br.d. — <sup>l)</sup> Pseudo-sept (4,7-H) und br. pseudo-t (5,6-H) mit Linienabstand 1.8 Hz.

### Reaktionen mit Thiophenol

(1α,2β,3α,3aβ,4β,7β,7aβ)-4,5,6,7-Tetrachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-2-phenylthio-4,7-epoxy-1,3-methano-1H-inden (**10**): 500 mg (1.76 mmol) **8**, eine Spatelspitze Azoisobutyronitril (AIBN) und 210 mg (1.91 mmol) Thiophenol wurden in 10 ml Benzol 24 d unter Rückfluß erhitzt. Danach extrahierte man das Gemisch mit 2 N NaOH, dann mit Wasser, trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Aus dem gelben Rückstand destillierten bei 120–140°C (Bad)/0.001 Torr 261 mg (38%) **10** als farbloses Öl, das beim Anreiben mit Petrolether Kristalle mit Schmp. 116–118°C lieferte. — IR (KBr): 1605 (C=C), 1585 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 398, 396, 394, 392 (0.1, 0.9, 1.8, 1.4, M<sup>+</sup>), 249 (32), 247 (33), 188 (33), 110 (38), 79 (100), 77 (31). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.44 (dt, *J*<sub>9,9</sub> = 8.5, *J*<sub>1,9anti</sub> = 2.5 Hz, *J*<sub>3a,9anti</sub> = 1.3 Hz; 9-H<sub>anti</sub>), 2.67 (d; 9-H<sub>syn</sub>), 2.84 (m; 1,3-H), 2.96 (br. s; 3a,7a-H), 3.66 (t, *J*<sub>1,2</sub> = 2.5 Hz; 2-H), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7.21 (p-H), 7.26–7.30 (o-, m-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.5, (t; C-9), 44.9 (d; C-1,3), 54.3 (d; C-3a,7a), 60.1 (d; C-2), 101.1 (s; C-4,7), 138.1 (s; C-5,6), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 126.7 (p-C), 129.1 und 129.9 (o-, m-C), 135.4 (ipso-C).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>OS (394.2) Ber. C 48.76 H 3.07

**10**: Gef. C 48.77 H 2.96

**11**: Gef. C 49.07 H 3.03

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) von 4,7-Methano-1,2,3-methenoiden-Derivaten in CDCl<sub>3</sub> und bei **6** und **7** auch <sup>13</sup>C,H-Kopplungskonstanten (Hz, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> in der zweiten Zeile). Wo das Protonen-gekoppelte Spektrum nicht zur Verfügung stand, half ein off-resonance-entkoppeltes bei der Zuordnung

Nr.	C-2	C-9	C-1,3	C-3a,7a	C-4,7	C-5,6	C-8
<b>2</b> <sup>a)</sup>	3.1 <sup>b)</sup>	3.8 <sup>b)</sup>	31.9	54.0	76.5	127.6	115.5
<b>3</b> <sup>d)</sup>	8.0 <sup>b)</sup>	1.5 <sup>b)</sup>	33.7	46.8 <sup>c)</sup>	44.1 <sup>c)</sup>	130.8	123.4
<b>6</b>	5.8	3.9	33.9	48.5 <sup>e)</sup>	38.9 <sup>e)</sup>	23.7	45.4
	215 <sup>o)</sup>	214 <sup>h)</sup>	163 <sup>h)</sup>	135	139 <sup>h)</sup>	130	131 <sup>h)</sup>
<b>7</b> <sup>k)</sup>	17.6	24.3	41.8	46.6	43.7	134.2	52.8
	—	215 <sup>l)</sup>	169 <sup>m)</sup>	140	146	170	133
<b>8</b>	3.8 <sup>b)</sup>	6.8 <sup>b)</sup>	32.4	59.2	101.2	137.8	—
<b>9</b>	3.2 <sup>b)</sup>	10.4 <sup>b)</sup>	32.7	60.8	100.4	133.1	—
<b>12</b>	4.8 <sup>b)</sup>	5.1 <sup>b)</sup>	33.1	54.4	80.1	129.3	104.6

<sup>a)</sup> 51.4 und 52.3 (2CH<sub>3</sub>). — <sup>b,c)</sup> Zuordnung austauschbar. — <sup>d)</sup> 94.4 und 51.4 (2CH<sub>3</sub>). — <sup>e)</sup> Die Zuordnung dieser Signale stützt sich auf <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> aufgrund des Vergleichs mit den entsprechenden Werten von Norbornen: H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984. Auf der Basis der Norbornen-Verteile müßte auch die Zuordnung der Banden von C-3a,7a und C-4,7 in **5**<sup>7a)</sup> vertauscht werden. — <sup>f)</sup> Feinstruktur d, *J*<sub>C-2,9-H</sub> = 4. — <sup>g)</sup> Feinstruktur td, *J*<sub>C-9,3a-H</sub> = 8, *J*<sub>C-9,2-H</sub> = 4. — <sup>h)</sup> Feinstruktur d, *J*<sub>C-1,3-H</sub> = 13. — <sup>i)</sup> Feinstruktur d, 8 Hz. — <sup>j)</sup> Feinstruktur t, 8 Hz. — <sup>k)</sup> 51.4 mit <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 146 (CH<sub>3</sub>), 173.3 (C=O). — <sup>l)</sup> Feinstruktur t, *J*<sub>C-9,3a-H</sub> = 8. — <sup>m)</sup> Feinstruktur d, *J*<sub>C-1,3-H</sub> = 14.

(1α,2α,2aβ,2bβ,3α,4β,5aβ,6α,6aβ)-2b,3,4,5a-Tetrachloroctahydro-1-phenylthio-2,4,6-metheno-1H-cyclobuta[4,5]cyclopenta[b]furan (**11**) aus **9**. — a) Durch Erhitzen mit Thiophenol und AIBN: Analog zur Vorschrift für **10** wurde **11** (24%) als farbloses Öl erhalten, das beim Anreiben mit Petrolether Kristalle mit Schmp. 96–99°C lieferte.

b) Durch Belichtung mit Thiophenol: Die mit Stickstoff gesättigte Lösung von 2.90 g (10.2 mmol) **9** und 2.24 g (20.4 mmol) Thiophenol in 150 ml Benzol wurde 24 h mit einer Hg-Mitteldrucklampe bei Raumtemp. belichtet. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **10**; Ausb. an **11** 21%. — IR (KBr): 1582 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 398, 396, 394, 392 (4, 16, 31, 22, M<sup>+</sup>), 221 (42), 219 (39), 185 (74), 183 (100), 149 (76), 147 (67), 115 (52), 109 (80), 77 (39), 65 (40), 39 (47). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4.

(1α,2α,2aβ,2bβ,3α,4β,5aβ,6α,6aβ)-2b,3,4,5,5a-Hexachlordecahydro-1-phenylthio-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen (**13**) und (1α,2β,2aβ,3α,6α,6aβ,6bα)-2,3,4,5,6,7,7-Heptachlor-1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-octahydro-3,6-methanocyclopropa[a]inden (**14**): 1.60 g (4.56 mmol) **12**<sup>a)</sup>, eine Spatelspitze AIBN und 580 mg (5.27 mmol) Thiophenol wurden in 6 ml Benzol 14 d unter Rückfluß erhitzt, wobei man nach 7 d weitere 300 mg (2.73 mmol) Thiophenol zugab. Danach extrahierte man das Gemisch mit 2 N NaOH, dann mit Wasser, trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der schwarzbraune ölige Rückstand enthielt **13** und **14** im Verhältnis 1:1. Die Hauptmenge des mitentstandenen Diphenylsulfids trennte man durch Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Essigester, 12:1) ab. Destillation des übriggebliebenen Gemisches lieferte bei 120–130°C (Bad)/0.001 Torr 600 mg einer Fraktion, die **14** und Diphenylsulfid im Verhältnis 2:1 und daneben in geringer Menge unbekannte Verunreinigungen enthielt; bei 150–170°C (Bad)/0.001 Torr gingen 480 mg (23%) weitgehend reines **13** als farblose Flüssigkeit über, die zu Kristallen mit Schmp. 88–90°C erstarrte.

**13**: IR (KBr): 1578 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 466, 464, 462, 460, 458 (1, 3, 8, 10, 5, M<sup>+</sup>), 218 (25), 123 (43), 113 (25), 110 (36), 109 (46), 79 (100), 77 (38), 57 (25). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>S (461.1) Ber. C 44.28 H 2.62

Gef. C 44.55 H 2.52

**14:** IR (Film): 1608  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 392, 390, 388, 386, 384, (0.4, 1.3, 2.9, 2.9, 1.3,  $\text{M}^+$ ), 114 (20), 113 (16), 101 (17), 79 (100), 77 (38). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 5. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 6.

( $1\alpha,2\alpha,2\alpha\beta,2\beta\beta,3\beta,4\beta,5\alpha\beta,6\alpha,6\alpha\beta$ )-2 $\beta,3,4,5\alpha$ -Teirachlordecahydro-5,5-dimethoxy-1-phenylthio-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen (**15**): 1.70 g (4.97 mmol) **2** und 560 mg (5.09 mmol) Thiophenol wurden in 7 ml Benzol 3 d unter Rückfluß erhitzt. Danach extrahierte man das Gemisch mit 2 N NaOH, dann mit Wasser, trocknete mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Umlösen des festen Rückstandes aus Chloroform/*n*-Hexan führte zu 1.48 g (66%) **15** als farblose Kristalle mit Schmp. 138–140°C. Anstelle des Rückflußkochens erbrachte auch viertägiges Bestrahlen mit 350-nm-Licht (Grätzel-Reaktor 400) bei Raumtemp. nach Zusatz einer Spatelspitze AIBN das gleiche Ergebnis. Ebenso wandelte sich **2** beim Belichten in reinem Thiophenol ausschließlich in **15** um. — IR (KBr): 1585  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 456, 454, 452, 450 (4, 15, 28, 21,  $\text{M}^+$ ), 345 (49), 343 (100), 341 (76), 271 (36), 269 (57), 109 (96), 59 (46). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 3. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 4.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$  (452.2) Ber. C 50.46 H 4.01  
Gef. C 50.33 H 4.18

[1,2 $\alpha$ -D $_2$ ]-Derivat **15a**: Darstellung aus **2a** anhand der Vorschrift für **15**. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fehlen im Vergleich zum Spektrum von **15** die Signale bei  $\delta = 2.67$  (2 $\alpha$ -H) und 3.65 (1-H), und die Multiplizitäten der Banden bei 3.02, 3.18 und 3.53 sind der Erwartung entsprechend reduziert.

( $1\alpha,2\alpha,2\alpha\beta,2\beta\beta,4\alpha,5\alpha\beta,6\alpha,6\alpha\beta$ )-Decahydro-5,5-dimethoxy-1-phenylthio-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen (**16**) und ( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3\alpha\beta,4\beta,5\beta,7\beta,7\alpha\beta$ )-2,3,3 $\alpha,4,5,6,7,7\alpha$ -Octahydro-8,8-dimethoxy-5-phenylthio-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**17**): 410 mg (2.01 mmol) **3**, 230 mg (2.09 mmol) Thiophenol und eine Spatelspitze AIBN wurden bei Raumtemp. in 5 ml Benzol 28 h mit 350-nm-Licht bestrahlt. Nach Einengen des Gemisches i. Vak. destillierten bei 100 bis 120°C (Bad)/0.001 Torr 220 mg (35%) einer gelblichen Flüssigkeit aus dem Rückstand, die sich aufgrund des NMR-Spektrums als 1:1-Gemisch aus **16** und **17** erwies. Bei der erneuten, unvollständigen Destillation war **17** im Destillat angereichert, während aus dem Rückstand nach Aufnehmen in Ether und Kühlen auf –75°C 105 mg (17%) **16** kristallisierten, Schmp. 60–62°C. Rückflußkochen von **3** und Thiophenol in Benzol erbrachte nach 12 h das gleiche Resultat.

**16:** IR (KBr): 1583  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 314 (13,  $\text{M}^+$ ), 206 (17), 205 (100), 173 (20), 128 (12), 115 (13), 109 (28), 101 (14), 97 (12), 91 (19), 77 (16), 65 (15). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 3.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$  (314.5) Ber. C 72.57 H 7.05  
Gef. C 72.57 H 7.04

**17:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.24, 3.29$  (jeweils s; 2 $\text{CH}_3$ ), 4.03 (dd,  $J_{5,6\alpha} = 9.0, J_{5,6\beta} = 5.1$  Hz; 5-H), 7.0–7.4 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), die Lage der weiteren Banden wurde wegen Überlagerung durch Signale von **16** nicht ermittelt.

( $1\alpha,2\alpha,3\alpha,3\alpha\beta,4\beta,5\beta,7\beta,7\alpha\beta$ )-2,3,3 $\alpha,4,5,6,7,7\alpha$ -Octahydro-5-phenylthio-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**18**): 1.00 g (6.95 mmol) **5**<sup>7a</sup>, 830 mg (7.55 mmol) Thiophenol und eine Spatelspitze AIBN wurden in 7 ml Benzol bei Raumtemp. 24 h mit 350-nm-Licht bestrahlt. Danach extrahierte man das Gemisch mit 2 N NaOH, dann mit Wasser, trocknete mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 100–105°C (Bad)/0.001 Torr 1.03 g (58%) **18** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1588  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 254 (31,  $\text{M}^+$ ), 174 (99), 145 (32), 117 (30), 110 (35), 91 (39), 79 (100), 77 (33), 67 (94), 65 (33). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (dt,  $J_{6,6} = 13.0, J_{5,6\beta} = J_{6\beta,7} = 4.2$  Hz; 6- $\text{H}_\beta$ ), 1.48 (br. d,  $J_{8,8} = 10.2$  Hz; 8- $\text{H}_{anti}$ ), 1.7–2.3 (m mit

ausgeprägten Maxima bei 1.85, 1.98 und 2.13; 1-H, 2-H, 3-H, 3 $\alpha$ -H, 4-H, 7-H, 7 $\alpha$ -H, 8- $\text{H}_{syn}$ , 9-H), 2.43 (ddd,  $J_{5,6\alpha} = 8.1, J_{6\alpha,8syn} = 2.3$  Hz; 6- $\text{H}_\alpha$ ), 3.92 (ddd,  $J_{5,8syn} = 1.7$  Hz; 5-H), 7.0–7.5 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}$  (254.4) Ber. C 80.26 H 7.13  
Gef. C 80.22 H 7.17

( $1\alpha,2\beta,3\alpha,3\alpha\beta,4\beta,5\beta,7\beta,7\alpha\beta$ )-1,3,3 $\alpha,4,5,6,7,7\alpha$ -Octahydro-5-phenylthio-4,7-methano-1,2,3-metheno-2H-inden-2-carbonsäure-methylester (**19**) und ( $1\beta,2\alpha,2\alpha\beta,2\beta\beta,3\beta,4\alpha,5\alpha\beta,6\alpha,6\alpha\beta$ )-Decahydro-3-phenylthio-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen-1-carbonsäure-methylester (**20**). — a) Reaktion von **7** mit Thiophenol in hoher Konzentration: 150 mg (0.74 mmol) **7** und 20 mg AIBN (0.12 mmol) wurden bei 90°C 40 h in 5 ml (48.9 mmol) Thiophenol gerührt, wobei nach 20 h weitere 20 mg AIBN zugesetzt wurden. Nach Abkühlen und Zugabe von 50 ml Ether extrahierte man das Gemisch dreimal mit je 35 ml 2 N NaOH, dann mit 25 ml Wasser, trocknete mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 50–90°C (Bad)/0.001 Torr ein Vorlauf und bei 150–160°C (Bad)/0.001 Torr 130 mg (56%) eines farblosen Öls, dessen NMR-Spektren ein 1.0:0.4-Gemisch aus **19** und **20** anzeigten. Durch Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan/Essigester, 5:1, Chromatotron) wurden 60 mg (26%) **19** und 25 mg (11%) noch etwas verunreinigtes **20** erhalten, jeweils als Öl. Zwei Versuche, bei denen das Thiophenol ein wenig mit Benzol verdünnt war, erbrachten kleinere Verhältnisse **19**:**20** (siehe Abschnitt B).

b) Reaktion von **7** mit Thiophenol in niedriger Konzentration: 150 mg (0.74 mmol), 20 mg (0.12 mmol) AIBN und 90 mg (0.82 mmol) Thiophenol wurden in 500 ml Benzol 65 h unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 32 h weitere 20 mg AIBN zugesetzt wurden. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a). Durch Chromatographie wurden 25 mg (11%) noch etwas verunreinigtes **20** erhalten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigt keine Signale von **19** und erlaubt die Aussage: **19**:**20**  $\leq$  1:18.

**19:** IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1718 (C=O), 1585  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (dtd,  $J_{6,6} = 13.2, J_{5,6\beta} = J_{6\beta,7} = 4.5, J_{6\beta,7\alpha} \approx 1$  Hz; 6- $\text{H}_\beta$ ), 1.49 ( $\approx$  quint,  $J_{8,8} = 10.0, J_{6\alpha,8syn} = 2.5, J_{4,8syn} = J_{5,8syn} = J_{7,8syn} = 1.7$  Hz; 8- $\text{H}_{syn}$ ), 1.87 (dt,  $J_{4,8anti} = J_{7,8anti} = 1.5$  Hz; 8- $\text{H}_{anti}$ ), 2.19 (m; 4-H, 7-H), 2.25 (ddd,  $J_{5,6\alpha} = 8.2$  Hz; 6- $\text{H}_\alpha$ ), 2.30 (ddq,  $J_{3\alpha,7\alpha} = 9.5, J_{7,7\alpha} = 4.5, J_{1,7\alpha} \approx J_{7\alpha,9} \approx 1$  Hz; 7 $\alpha$ -H), 2.37 (ddt,  $J_{3\alpha,4} = 4.7, J_{3,3\alpha} \approx J_{3\alpha,9} \approx 1$  Hz; 3 $\alpha$ -H), 2.68 und 2.73 (jeweils dm,  $J_{1,3} \approx 5$  Hz; 1-H, 3-H), 2.80 (tt,  $J_{1,9} = J_{3,9} = 2.0$  Hz; 9-H), 3.67 (s;  $\text{CH}_3$ ), 3.69 (ddd; 5-H),  $\text{C}_6\text{H}_5$ : 7.15 (*p*-H), 7.26 (*o*-H, *m*-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.1$  (s; C-2), 20.6 (d, 211 Hz; C-9), 32.9 (t, 132 Hz), 41.8 (t) (C-6, C-8), 38.5, 39.8, 40.4, 42.5, 44.4, 46.5, 47.3 (jeweils d; C-1, C-3, C-3 $\alpha$ , C-4, C-5, C-7, C-7 $\alpha$ ); 51.6 (q;  $\text{CH}_3$ ); 172.0 (s; C=O);  $\text{C}_6\text{H}_5$ : 125.4 (*p*-C); 128.4, 128.7 (*o*-C, *m*-C), 137.8 (*ipso*-C).

**20:** IR (Film): 1730 (C=O), 1583  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 3. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 4.

Gemisch aus **19** und **20** (1.0:1.7): MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 312 (13,  $\text{M}^+$ ), 186 (89), 185 (59), 143 (40), 128 (31), 105 (68), 79 (74), 77 (81), 66 (100), 65 (39), 51 (45).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$  (312.4) Ber. C 73.04 H 6.45  
Gef. C 73.24 H 6.44

#### Addition von Bromtrichlormethan an **12**

( $1\alpha,2\alpha,2\alpha\beta,2\beta\beta,3\beta,4\beta,5\alpha\beta,6\alpha,6\alpha\beta$ )-3-Brom-2 $\beta,3,4,5,5\alpha$ -hexachlordecahydro-1-trichlormethyl-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen (**21**): 1.00 g (2.84 mmol) **12** wurden in 40 ml trockenem Hexan und 60 ml (610 mmol) Bromtrichlormethan bei Raumtemp. 3 h mit einer Quecksilberdampfampe (Hanau TQ 150) durch Pyrexglas bestrahlt. Anschließend wurde i. Vak. vollständig eingeeengt, der Rückstand mit Dichlormethan/Hexan zur Kristallisation gebracht und

mit diesem Lösungsmittelgemisch umgelöst: 830 mg (53%) **21** als farblose Kristalle mit Schmp. 165–167°C. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 554, 552, 550, 548, 546, 544, (0.5, 0.5, 0.8, 0.8, 0.4, 0.1, M<sup>+</sup>), 299 (82), 297 (100), 295 (55), 256 (40), 254 (43), 229 (53), 220 (46),

119 (60), 117 (58), 113 (88), 77 (48). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 3. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 4.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>BrCl<sub>9</sub> (549.2) Ber. C 26.24 H 1.10  
Gef. C 26.40 H 1.17

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] von Decahydro-2,4,6-methenocyclobuta-[a]pentalen-Derivaten in CDCl<sub>3</sub>. Die generell angegebenen Multiplizitäten sind nur bei Abwesenheit in Effekten höherer Ordnung zu beobachten. Die Absorptionen der Phenylthioester liegen bei 7.18–7.23 (p-H) und 7.22–7.33 (m-H, o-H; in einigen Fällen ist das o-H-Signal als solches bei tieferem Feld erkennbar). Die Kopplungskonstanten variieren nur wenig:  $J_{1,2} = J_{1,6a} = J_{2,2a} = 2.7–3.0$  (Ausnahme **20** bezüglich  $J_{1,2}$  und  $J_{1,6a}$ , siehe Abschnitt B),  $J_{2,6} = J_{2,7} = 1.5–2.2$  (Ausnahme **21**: 2.9),  $J_{2,6a} = 5.5–6.0$  (Ausnahme **21**: 5.0),  $J_{6,7} = 6.5–7.2$ ,  $J_{2,7} = 1.0–1.3$  (Ausnahme **21**: 1.9),  $J_{6,6a} = 1.7–2.2$

Nr.	1-H t	2a-H ≈ quint	6a-H dtd	2-H br.dtd	6-H dm	7-H dm	3-H
<b>11</b>	3.89	2.72	3.05	3.48	3.39	3.37	4.12 <sup>a)</sup>
<b>13</b>	3.72	2.77	3.17	3.66	3.36 <sup>b)</sup>	3.13 <sup>b)</sup>	5.01 <sup>a)</sup>
<b>15<sup>c)</sup></b>	3.65	2.67	3.18	3.53	3.02	3.02	4.66 <sup>d)</sup>
<b>16<sup>e)</sup></b>	3.58	e)	e)	e)	e)	e)	e)
<b>20<sup>h)</sup></b>	3.15 <sup>g)</sup>	2.60 <sup>h)</sup>	2.68 <sup>i)</sup>	2.72 <sup>j)</sup>	2.44	2.38	3.26 <sup>j)</sup>
<b>21</b>	4.33	3.14	3.33 <sup>k)</sup>	3.81 <sup>k)</sup>	3.62 <sup>k)</sup>	3.36 <sup>k)</sup>	—

<sup>a)</sup> d,  $J_{3,7} = 1.0$ . — <sup>b)</sup> Die Zuordnung wurde durch Entkopplung von 3-H gesichert. — <sup>c)</sup> 3.60 (s), 3.63 (s) (2CH<sub>3</sub>). — <sup>d)</sup> s. — <sup>e)</sup> 1.00 (dd,  $J_{3,3} = 10.8$ ,  $J_{2b,3a} = 1.7$ ; 3-H<sub>α</sub>), 1.58 (ddd,  $J_{2b,3β} = 5.8$ ,  $J_{3β,4} = 1.9$ ; 3-H<sub>β</sub>), 1.9–2.3 (m; 2H), 2.3–2.8 (m; 6 H), 3.23 (s) und 3.28 (s) (2CH<sub>3</sub>). — <sup>f)</sup> 1.66 (br.d,  $J_{5,5} = 10.5$ ; 5-H<sub>β</sub>), 2.06 (tt,  $J_{2b,5a} = J_{5a,6} = 5.9$ ,  $J_{5a,5a} = J_{5β,5a} = 1.5$ ; 5a-H), 2.17 (br.dd,  $J_{3,5α} = 2.5$ ; 5-H<sub>α</sub>), 2.33 (m; 2b-H), 2.53 (br.s; 4-H), 3.68 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>g)</sup>  $J = 1.5$  Hz, Kopplungspartner sind möglicherweise 2a-H und 2b-H. — <sup>h)</sup> dm,  $J_{2a,2b} ≈ 5.5$ . — <sup>i)</sup> ddd. — <sup>j)</sup> Breit. — <sup>k)</sup> Durch Entkopplern sind die Nachbarschaftsbeziehungen gesichert, jedoch ist die Vertauschung der Paare 2-H, 7-H und 6-H, 6a-H möglich.

Tab. 4. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) von Decahydro-2,4,6-methenocyclobuta[a]pentalen-Derivaten in CDCl<sub>3</sub> und bei **21** auch <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten (Hz, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> in der zweiten Zeile). Bei der Zuordnung halfen off-resonance-entkoppelte Spektren. Die Absorptionen der Phenylthioester liegen bei 125.9–127.1 (p-C), 128.7–129.3 (m-C), 129.5–130.4 (o-C) und 134.4–136.7 (ipso-C)

Nr.	C-1, C-2, C-2a, C-6, C-6a, C-7 <sup>a)</sup>					
<b>11</b>	44.0,	48.2,	53.2,	53.5,	53.6,	59.5
<b>13</b>	45.3,	48.8,	49.1,	49.5,	56.0,	57.1
<b>15<sup>c)</sup></b>	46.0,	47.8,	47.9,	49.3,	50.8,	55.6
<b>20<sup>d)</sup></b>	43.5,	43.6,	44.1,	46.0,	48.0,	50.2
<b>21<sup>e)</sup></b>	44.8,	45.4,	51.1,	59.8,	63.7,	64.2
	166	160	164	156	160	160

Nr.	C-5a	C-2b	C-3	C-4	C-5
<b>11</b>	109.2	74.1	70.8	96.4	—
<b>13</b>	88.4	74.0 <sup>b)</sup>	69.7	75.3 <sup>b)</sup>	97.1
<b>15<sup>c)</sup></b>	84.0	76.6 <sup>b)</sup>	69.2	69.9 <sup>b)</sup>	104.4
<b>20<sup>d)</sup></b>	51.3 <sup>b)</sup>	53.4 <sup>b)</sup>	51.7 <sup>b)</sup>	39.8	36.6
<b>21<sup>e)</sup></b>	90.1 <sup>b)</sup>	82.9 <sup>b)</sup>	82.6 <sup>b)</sup>	91.5 <sup>b)</sup>	94.9

<sup>a)</sup> Die spezifische Zuordnung der Signale zu diesen C-Atomen ist nicht möglich. — <sup>b)</sup> Zuordnung austauschbar. — <sup>c)</sup> 51.3, 51.8, (2CH<sub>3</sub>), Zuordnung mit der eines Teils der anderen Banden austauschbar. — <sup>d)</sup> 51.4 (CH<sub>3</sub>), Zuordnung mit der eines Teils der anderen Banden austauschbar: 173.8 (C=O). — <sup>e)</sup> 102.2 (CCl<sub>3</sub>).

### Additionen von Säuren an 3, 5 und 12

Essigsäure-[ (1α,2β,2aβ,3α,6α,6aβ,6bα)-3,4,5,6,7,7-hexachlor-1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-octahydro-3,6-methanocyclopropa[a]inden-2-ylester] (**22**): 1.10 g (3.13 mmol) **12** und 200 mg (3.33 mmol) Eisessig wurden in 5 ml Chloroform 7 d unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnte dann die Lösung mit Ether, neutralisierte durch Extraktion mit 2 N NaOH, trocknete die Etherphase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 120–125°C (Bad)/0.001 Torr 930 mg eines 3.5:1.0-Gemisches aus **22** (ca. 50%) und einer unbekanntenen Komponente als farblose Flüssigkeit. Die Trennung gelang nicht. — IR (Film): 1745 (C=O), 1608 cm<sup>-1</sup> (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 6.

4-Nitrobenzoesäure-[ (1α,2β,2aβ,3β,6β,6aβ,6bα)-1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-octahydro-7,7-dimethoxy-3,6-methanocyclopropa[a]inden-2-ylester] (**23**): Die Suspension von 650 mg (3.89 mmol) 4-Nitrobenzoesäure in der Lösung von 800 mg (3.92 mmol) **3** in 15 ml Chloroform wurde 10 d bei 20°C gerührt. Dann engte man i. Vak. ein und nahm den öligen Rückstand in heißem Ethanol auf. Nach dem Abkühlen schied sich 1.05 g (73%) **23** als farblose Kristalle mit Schmp. 139–141°C ab. — IR (KBr): 1710 (C=O), 1607 (C=C), 1527 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 371 (39), 204 (47), 189 (46), 151 (83), 150 (100), 129 (77), 104 (67), 91 (48), 75 (41), 59 (55). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 6.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (371.4) Ber. C 64.68 H 5.70 N 3.77  
Gef. C 64.18 H 5.75 N 3.36

4-Nitrobenzoesäure-[ (1α,2β,2aβ,3β,6β,6aβ,6bα)-1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-octahydro-3,6-methanocyclopropa[a]inden-2-ylester] (**24**): Die Suspension von 1.67 g (10.0 mmol) 4-Nitrobenzoesäure in der Lösung von 1.30 g (9.01 mmol) **5** in 20 ml Chloroform wurde 14 d bei 20°C gerührt. Durch Aufarbeitung wie bei **24** fielen 2.12 g (76%) **24** als farblose Kristalle mit Schmp. 90–92°C (aus Methanol) an. — IR (KBr): 1708 (C=O), 1604 (C=C), 1525 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 311 (1, M<sup>+</sup>), 150 (23), 79 (32), 78 (96), 66 (100). — <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 5. — <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 6.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (311.3) Ber. C 69.44 H 5.50 N 4.50  
Gef. C 69.06 H 5.85 N 4.46

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ-Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] von 1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-Octahydro-3,6-methanocyclopropa[a]indenen in CDCl<sub>3</sub>. Die allgemein angegebenen Multiplizitäten sind bei Gleichheit von Kopplungskonstanten vereinfacht.  $J_{1α,1β} = 4.5–5.5$ ,  $J_{1α,1a} = J_{1α,6b} = 8.1–8.4$ ,  $J_{1α,2} ≈ J_{1α,2a} ≈ 0.8$ ;  $J_{1β,1a} = J_{1β,6b} = 4.0–4.6$ ,  $J_{1a,2} = 5.4–5.6$ ,  $J_{1a,6b} = 4.8–6.0$ ,  $J_{2,2a} = 2.4–3.0$ ,  $J_{2a,6a} = 7.3–7.7$

Nr.	1α-H tdt	1β-H dt	1a-H dtd	2-H ddd	2a-H ddd	6a-H d	6b-H ddd
<b>14</b>	0.88	0.57	1.93	4.58	3.23	3.43	1.61
<b>22<sup>a)</sup></b>	0.68	0.43	1.92	5.22	2.98	3.32	1.47
<b>23<sup>b,c)</sup></b>	0.56	0.46	1.63	5.13	2.52 <sup>d)</sup>	2.88 <sup>e)</sup>	1.11
<b>24<sup>c,f)</sup></b>	0.51	0.39	1.61	5.04	2.40 <sup>g)</sup>	2.72 <sup>h)</sup>	1.12

<sup>a)</sup> 1.98 (s; CH<sub>3</sub>). — <sup>b)</sup> 2.93 (ddt,  $J_{2a,3} = 4.5$ ,  $J_{3,4} = 3.1$ ,  $J_{3,5} = J_{3,6} = 1.3$ ; 3-H), 3.10 (m, überlagert; 6-H); 3.06 und 3.09 (jeweils s, 2CH<sub>3</sub>), 6.23 und 6.25 (jeweils ddd,  $J_{4,5} = 6.0$ ; 4-H, 5-H). — <sup>c)</sup> 8.12 und 8.21 (AA'BB'-Spektrum; 4 arom. H). — <sup>d)</sup> dddd. — <sup>e)</sup> dd,  $J_{6,6a} = 4.3$ . — <sup>f)</sup> 1.22 und 1.42 (jeweils br.d,  $J_{1,7} = 8.1$ ; 7-H<sub>2</sub>), 2.85 und 3.12 (jeweils br.s; 3-H, 6-H), 6.17 und 6.22 (jeweils dd,  $J_{4,5} = 5.2$ ,  $J_{3,4} = J_{5,6} = 2.8$ ; 4-H, 5-H). — <sup>g)</sup> dddd,  $J_{2a,3} = 4.0$ . — <sup>h)</sup> dd,  $J_{6,6a} = 4.0$ .

Tab. 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) von 1,1a,2,2a,3,6,6a,6b-Octahydro-3,6-methanocyclopropa[a]indenen in  $\text{CDCl}_3$ 

Nr.	C-1	C-1a, C-6b	C-2	C-2a, C-6a	C-3, C-6	C-4, C-5	C-7
14	11.3	22.5, 28.8	58.1 <sup>a)</sup>	60.3, 64.0 <sup>a)</sup>	80.7, 81.0	129.6, 131.8	103.4
22 <sup>b)</sup>	7.9	25.9, 20.3 <sup>a)</sup>	75.3	57.5, 59.5	80.4, 81.1	129.3, 131.5	103.5
23 <sup>c,d)</sup>	8.0	22.2, 25.6	82.1	49.6, 50.1 <sup>a)</sup>	48.1, 49.6 <sup>a)</sup>	131.5, 133.9	121.2
24 <sup>d)</sup>	8.2	23.6, 25.3	82.7	51.7, 52.8 <sup>a)</sup>	45.7, 47.3	134.5, 136.1	53.3 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Zuordnung austauschbar. — <sup>b)</sup> 20.9<sup>a)</sup> ( $\text{CH}_3$ ), 169.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ). — <sup>c)</sup> 51.1, 51.9<sup>a)</sup> ( $2\text{CH}_3$ ). — <sup>d)</sup> 164.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 4- $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ : 123.4 (C-3), 130.5 (C-2), 136.3 (C-1), 150.5 (C-4).

## CAS-Registry-Nummern

1: 659-85-8 / 1a: 87986-01-4 / 2: 115408-13-4 / 2a: 115408-31-6 / 3: 115408-14-5 / 4: 115408-15-6 / 5: 65282-11-3 / 6: 115461-01-3 / 7: 115408-17-8 / 8: 115509-04-1 / 9: 115408-18-9 / 10: 115408-19-0 / 11: 115408-20-3 / 12: 65364-45-6 / 13: 115419-78-8 / 14: 115408-21-4 / 15: 115408-22-5 / 15a: 115408-32-7 / 16: 115408-23-6 / 17: 115408-24-7 / 18: 115408-25-8 / 19: 115408-26-9 / 20: 115408-27-0 / 21: 115419-79-9 / 22: 115408-28-1 / 23: 115408-29-2 / 24: 115408-30-5 / 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien: 2207-27-4 / p-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid: 2937-05-5 / Chlorameisensäure-methylester: 79-22-1 / Tetrachlorfuran: 2763-65-7

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit S. Brengel und der Dissertation S. Freund, Univ. Würzburg, 1980 und 1983.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertation H. Henneberger, Univ. Würzburg, 1987.

<sup>3)</sup> B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis. Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford 1986.

<sup>4)</sup> A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.), Bd. 1, S. 161, Academic Press, New York 1980.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1922. — <sup>5b)</sup> P. Dietz, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **113** (1980) 398. — <sup>5c)</sup> A. Schloßer, F. Philipp, W. Mickler, G. Szeimies, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1053.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. Herbert, M. Christl, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2012. — <sup>6b)</sup> H. Leininger, F. Lanzendörfer, M. Christl, *Chem. Ber.* **116** (1983) 669. — <sup>6c)</sup> M. Christl, H. Leininger, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2963. — <sup>6d)</sup> C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3027.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3745. — <sup>7b)</sup> M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529. — <sup>7c)</sup> M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **118** (1985) 979.

<sup>8)</sup> G. J. Kent, S. A. Godleski, E. Osawa, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3852.

<sup>9)</sup> W. R. Moore, S. S. Hall, C. Largman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4353.

<sup>10)</sup> L. A. Paquette, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 224.

<sup>11)</sup> H. Krzikalla, H. Linge, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1751.

<sup>12)</sup> H. Feichtinger, H.-W. Linden, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3573; T. Jaworski, *Rocz. Chem.* **43** (1969) 53 [C. A. **70** (1969) 115033a].

<sup>13)</sup> J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16.

<sup>14)</sup> M. Christl, R. Lang, R. Herbert, G. Freitag, *Angew. Chem.* **92** (1980) 465; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 457.

<sup>15)</sup> P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta* **52** (1969) 1745.

<sup>16)</sup> R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* **86** (1979) 197.

<sup>17)</sup> Abgeschätzt aus Gruppeninkrementen und Spannungsenergien nach S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd Ed., Wiley, New York 1976; K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 312; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.

<sup>18)</sup> K. B. Wiberg, B. R. Lowry, B. J. Nist, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1594.

<sup>19)</sup> R. Stangl, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1984.

<sup>20)</sup> S. Hoz in *The chemistry of the cyclopropyl group* (Z. Rappoport, Ed.), Part 2, S. 1121, Wiley, Chichester 1987.

<sup>21)</sup> H. Leininger, P. Kemmer, K. Beck, M. Christl, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3213.

<sup>22)</sup> P. G. Gassman, J. L. Marshall, *Org. Synth., Coll. Vol. V* (1973) 424.

<sup>23)</sup> T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3782; T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **53** (1973) 157. Zur Darstellung von Benzvalen verwendeten wir bromidfreies Methyllithium von CHEMETALL.

<sup>24)</sup> R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4770.

<sup>25)</sup> Zur Methode vgl. S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **77** (1965) 368; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 271. W. Thier, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1964.

<sup>26)</sup> G. Maaß, *Angew. Chem.* **77** (1965) 811; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 787.

<sup>27)</sup> BASF AG (H. Krzikalla, H. Linge, Erf.) D.B.P. 932612 (05.09.1955), 947310 (16.08.1956) [Chem. Abstr. **52** (1958) 17287f, **53** (1959) 406f]. [R. Stroh in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 718, Thieme, Stuttgart 1960].

[98/88]