

Brückenkopf-gekoppelte Bicyclo[1.1.1]pentane: Synthese und Struktur

Uwe Bunz, Kurt Polborn, Hans-Ulrich Wagner und Günter Szeimies*

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

Eingegangen am 25. März 1988

Die durch Azoisobuttersäuredinitril ausgelöste Radikalkettenaddition von einigen organischen Disulfiden **2** an [1.1.1]Propellan (**1**) erbrachte neben den „Monoaddukten“ **3** und neben polymerem Material auch die Kopplungsdimeren, -trimeren und -tetrameren Bisthioether **4**, **5** und **6** in Ausbeuten, die vom 2:1-Verhältnis abhingen. Während die Reduktion von **4a** mit Lithium in Ethylamin zum Dithiol **4e** führte, ließ sich der Kohlenwasserstoff **4g** durch Reduktion von **4c** gewinnen. Die Röntgenstrukturanalysen von **4a** und dem entsprechenden Bissulfon **4f** zeigten als auffallendes Merkmal die vorhergesagte kurze Bindung zwischen C-1 und C-1'. Eine MNDO-Studie an unterschiedlich Brückenkopf-substituierten 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentanen **4g**–**4k** machte deutlich, daß die Struktur des Kohlenstoffgerüsts von **4** durch die Substituenten nur unbedeutend beeinflusst wird.

Während in den vergangenen 30 Jahren die Chemie der Bicyclo[1.1.0]butane kraftvoll entwickelt worden ist¹⁾, haben Bicyclo[1.1.1]pentan und seine Derivate eher ein Schattendasein gefristet. Die wenig effizienten²⁾ oder auf spezifische Substituentenmuster beschränkten Synthesen³⁾ des Bicyclus sind hierfür in erster Linie verantwortlich. Eine gewisse Belebung erfuhr das Gebiet 1982 durch die Entdeckung Applequists und Mitarb.⁴⁾, daß einige 3-substituierte Bicyclo[1.1.0]butan-1-carbonsäureester oder -carbonitrile mit Dichlorcarben in Ausbeuten zwischen 16% und 46% zu den entsprechenden 3-substituierten 2,2-Dichlorbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäureestern oder -carbonitrilen reagierten. Durch reduktive Abspaltung der Chlor-Atome und Veränderung der 1,3-Substituenten wurde eine Reihe von Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten zugänglich, so auch 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan, das Wiberg und Walker als Ausgangsprodukt für ihre [1.1.1]Propellan-Synthese nutzten⁵⁾. Wiberg und Mitarb.⁶⁾ und auch wir⁷⁾ haben kürzlich zeigen können, daß sich eine Reihe von Reagenzien an die Zentralbindung des [1.1.1]Propellans (**1**) unter Bildung von Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten addieren läßt. Zu einem interessanten Syntheseweg für Bicyclo[1.1.1]pentane sind diese Reaktionen allerdings erst durch eine einfache Darstellung des [1.1.1]Propellans (**1**) geworden, wie wir sie vor einiger Zeit entwickelt haben⁸⁾ und die nicht über das Bicyclo[1.1.1]pentan-System abläuft.

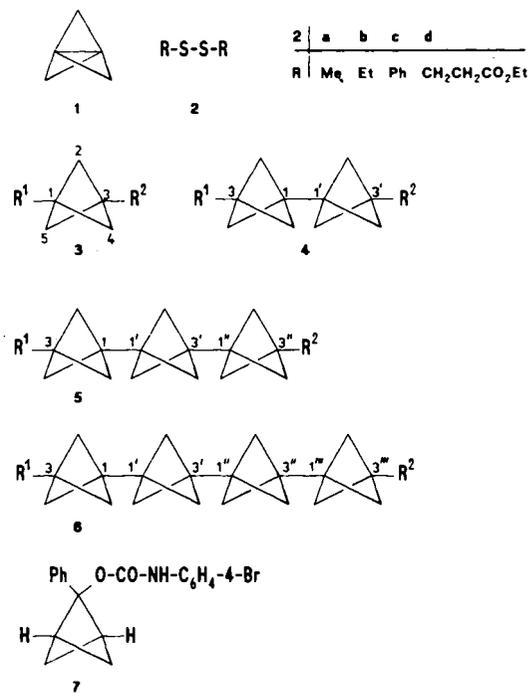
In dieser Arbeit berichten wir über wenig bekannte Brückenkopf-gekoppelte Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate, die über **1** gewonnen wurden.

Organische Disulfide lassen sich unter Belichtung an die zentrale C–C-Bindung von Bicyclo[1.1.0]butanen über eine Radikalkette addieren⁹⁾. Bei der hohen Neigung der [1.1.1]Propellane zur Addition von zahlreichen Reagenzien über Radikalketten^{6,7)}, lag es nahe zu versuchen, Disulfide an **1** thermisch anzulagern. Etherische Lösungen von **1** wurden unter Stickstoff mit einigen Disulfiden **2** unter Zusatz von 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril im abgeschmolzenen

Bridgehead-Coupled Bicyclo[1.1.1]pentanes: Synthesis and Structure

The radical chain addition of some organic disulfides **2** to [1.1.1]propellane (**1**), initiated by azobis(isobutyronitrile), led in addition to the "mono-adducts" **3** and polymeric material to the coupled dimeric, trimeric, and tetrameric bisthioethers **4**, **5**, and **6** in yields that depended on the 2:1 ratio. Whereas the reduction of **4a** by lithium in ethylamine led to the dithiol **4e**, the hydrocarbon **4g** was formed by the same reduction of **4c**. The X-ray structure analyses of **4a** and of the corresponding bissulfone **4f** showed as remarkable feature the predicted short bond between C-1 and C-1'. An MNDO investigation of differently bridgehead-substituted 1,1'-bibicyclo[1.1.1]pentanes **4g**–**4k** revealed that the structure of the carbon framework of **4** is only slightly influenced by the substituents.

Rohr auf etwa 80°C erhitzt. Die Resultate dieser Reaktionen hingen außer vom eingesetzten Disulfid auch vom Molverhältnis Disulfid/[1.1.1]Propellan ab. Die Ausbeuten an **3** und **4** und für die Addition von **2a** auch an **5** und **6** sind



3,4,5,6	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
R ¹	SMe	SEt	SPh	S(CH ₂) ₂ CO ₂ Et	SH	SO ₂ Me	H	NH ₂	CN	CN	CN
R ²	SMe	SEt	SPh	S(CH ₂) ₂ CO ₂ Et	SH	SO ₂ Me	H	H	H	CN	NH ₂

Tab. 1. Ausbeuten der Thioether 2–6 aus der thermischen Reaktion von 1 mit Disulfid 2

Disulfid 2	Verhältnis 1:2	% Ausb.			
		3	4	5	6
a	1:1	38	6.5	—	—
a	2:1	40	12	0.4	0.1
a	3:1	49	21	7	4
b	0.71:1	18	4	—	—
c	3:1	63	27	—	—
d	1:1	5	—	—	—

der Tab. 1 zu entnehmen. Die angegebenen Werte beruhen teils auf isolierten Ausbeuten, teils wurden sie durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohmaterials ermittelt. Neben den 1:1-Addukten 3, die immer als Hauptkomponente anfielen, bildeten sich vor allem bei Disulfid-Unterschub die Kopplungsdimeren 4 in Ausbeuten bis nahe 30%. Die Kopplungstrimeren 5 und -tetrameren 6 ließen sich beim Einsatz von Dimethyldisulfid eindeutig im Rohprodukt erkennen, ihre Ausbeuten lagen aber stets unter 10%. Bei allen Ansätzen entstand reichlich polymeres Material¹⁰⁾. Die Trennung der Komponenten gelang in den meisten Fällen durch Destillation und fraktionierende Kristallisation.

Die Reduktion der Thioether 3a und 4a mit Lithium in Ethylamin lieferte unter Spaltung der Methyl-Schwefel-Bindungen die Dithiole 3f und 4f in Ausbeuten von 26% und 42%. Bei der gleichen Reduktion entstand aus dem Phenylthioether 4c das kristalline 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentan 4g, das in 21proz. Ausbeute isoliert wurde. Auch die Oxidation von 4a mit 85proz. Wasserstoffperoxid in Aceton verlief ohne Schwierigkeiten und erbrachte zu 76% das Bisulfon 4f.

Die Konstitution der neuen Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate 3–6 folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten, wobei der ¹H- und der ¹³C-NMR-Spektroskopie ein besonders hoher diagnostischer Wert zukommt.

Röntgenstruktur von 4a und 4f*)

Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst war mehrfach Gegenstand struktureller Untersuchungen. Die Röntgenstrukturanalyse des Urethans 7 erbrachte, daß der C-1–C-3-Abstand für nichtgebundene C-Atome mit 1.89 Å ungewöhnlich kurz war³⁾. Konsistente Strukturdaten wurden weiterhin durch Mikrowellenspektroskopie des 1-Chlorbicyclo[1.1.1]pentans¹¹⁾ und durch Elektronenbeugung in der Gasphase für Bicyclo[1.1.1]pentan erhalten^{12,13)}. Der Bisthioether 4a und das entsprechende Bissulfon 4f lieferten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen. Die für die Strukturbestimmungen wichtigen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53086, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von 4a und 4f

	4a	4f
Molekülformel	C ₁₂ H ₁₈ S ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂
Molgew.	226.39	290.39
Raumgruppe	P2 ₁ /n	PT
a (Å)	5.8276(17)	5.718(2)
b (Å)	9.3294(14)	7.177(3)
c (Å)	12.0138(19)	9.170(2)
α (°)	90.00(2)	72.22(2)
β (°)	101.56(3)	77.05(2)
γ (°)	90.00(2)	83.03(3)
Z	2	1
ρ ber. [Mgm ⁻³]	1.175	1.38
V (Å ³)	639.9 (5)	348.7
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.30 x 0.12	0.38 x 0.30 x 0.13
Anzahl der Reflexe gesammelt	2049	2212
unabhängig	1749	2067
beobachtet [F > 3σ (F)]	1120	1037
2 θ _{max} (°)	60	74
μ [cm ⁻¹]	3.2	3.7
R	0.036	0.037
R _w	0.035	0.045
Anzahl verfeinerter Parameter	100	118
Max. Restelektronendichte [10 ⁻⁴ epm ⁻³]	1.9 (4)	3.9(7)
Min. Restelektronendichte [10 ⁻⁴ epm ⁻³]	-1.5(4)	-3.5(7)

Die Messungen erfolgten mit dem Nonius-Enraf-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän-K_α-Strahlung. Die Strukturen wurden nach der Patterson-Schweratom-Methode gelöst und nach der Differenz-Fourier-Synthese verfeinert¹⁴⁾.

In Tab. 3 sind die Atompositionen, in Tab. 4 die Bindungsabstände, in Tab. 5 die Bindungswinkel von 4a und 4f wiedergegeben. Die Abb. zeigt die computererzeugte Ansicht von 4f.

Tab. 3. Atompositionen von 4a und 4f^{a)}

	4a			4f		
	X	Y	Z	X	Y	Z
S	0.0368(1)	0.3401(8)	0.1610(8)	-0.38837(6)	0.32833(5)	0.31674(4)
C ¹	0.0071(4)	0.4740(2)	0.4427(2)	-0.0651(2)	0.0550(2)	0.0539(1)
C ²	-0.0726(4)	0.5542(3)	0.4427(2)	0.0453(3)	0.1808(2)	0.1301(2)
C ³	0.0269(4)	0.4084(2)	0.2986(2)	-0.2303(2)	0.1951(2)	0.1891(1)
C ⁴	-0.1086(4)	0.3375(3)	0.3821(2)	-0.2310(3)	-0.0278(2)	0.2149(2)
C ⁵	0.2323(4)	0.4313(3)	0.4002(2)	-0.2593(3)	0.2278(2)	0.0185(2)
C ⁶	0.2493(5)	0.4602(5)	0.1234(2)	-0.2414(3)	0.2528(2)	0.4753(2)
O ¹				-0.3578(2)	0.5335(2)	0.2417(2)
O ²				-0.6296(2)	0.2652(2)	0.3712(1)

a) 4a und 4f besitzen jeweils zwischen C-1 und C-1' ein Inversionszentrum.

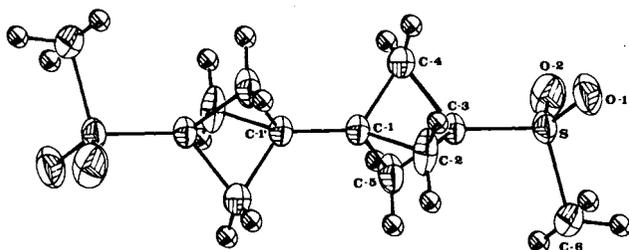
Auf einige Daten von 4a und 4f sei besonders hingewiesen: 4a und 4f besitzen zwischen C¹ und C^{1'} ein Symmetriezentrum; dies bedingt eine gestaffelte Konformation an C¹–C^{1'}. Die C¹–C^{1'}-Bindung ist mit 1.480(3) Å für 4a und mit 1.469(6) Å für 4f erstaunlich kurz. Ermer und Lex haben

Tab. 4. C—C-, C—S- und O—S-Abstände [Å] in **4a** und **4f**

	4a	4f		4a	4f
C ¹ -C ²	1.552(4)	1.556(6)	C ³ -C ⁵	1.544(3)	1.553(6)
C ¹ -C ³	1.861(4)	1.856(5)	C ³ -S	1.784(2)	1.762(4)
C ¹ -C ⁴	1.553(3)	1.551(6)	C ⁴ -S	1.795(3)	1.753(5)
C ¹ -C ⁵	1.553(3)	1.568(6)	S-O ¹	--	1.436(4)
C ² -C ³	1.548(3)	1.548(6)	S-O ²	--	1.436(4)
C ² -C ⁴	1.545(3)	1.543(6)	C ¹ -C ^{1'}	1.480(3)	1.469(6)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **4a** und **4f**

	4a	4f		4a	4f
C ¹ -C ^{1'} -C ²	127.2(2)	127.0(1)	C ⁴ -C ³ -S	124.4(2)	126.82(9)
C ¹ -C ^{1'} -C ⁴	127.3(2)	127.2(2)	C ⁵ -C ³ -S	128.2(2)	125.80(9)
C ¹ -C ^{1'} -C ⁵	126.9(2)	126.7(1)	C ¹ -C ⁴ -C ³	73.9(2)	73.74(9)
C ² -C ¹ -C ⁴	87.5(2)	88.0(1)	C ¹ -C ⁵ -C ³	73.9(1)	73.1(1)
C ² -C ¹ -C ⁵	87.4(2)	87.2(2)	C ³ -S-C ⁴	99.4(1)	103.79(8)
C ⁴ -C ¹ -C ⁵	87.3(2)	87.7(1)	C ³ -S-O ¹	--	108.94(6)
C ¹ -C ^{1'} -C ²	73.9(2)	73.4(2)	C ⁴ -S-O ¹	--	108.86(9)
C ² -C ¹ -C ⁴	87.8(2)	88.5(2)	O ¹ -S-O ²	--	117.62(7)
C ² -C ¹ -C ⁵	85.0(2)	88.0(2)	C ^{1'} -C ¹ -C ³	179.7(2)	179.7(2)
C ⁴ -C ¹ -C ⁵	87.9(2)	88.4(1)	C ¹ -C ³ -S	177.7(2)	179.6(2)
C ² -C ¹ -S	127.6(2)	126.7(1)			

Abb. ORTEP-Darstellung von **4f** (Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome 50%)

in einer jüngst publizierten Studie vorhergesagt und begründet, daß 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentan (**4g**) eine verkürzte C¹-C^{1'}-Bindung aufweisen sollte¹⁵). Als Ursache hierfür wurden Bindungswinkelaufweitungen und Hybridisierungseffekte angegeben¹⁵). Unsere Resultate bestätigen diese Überlegungen nachhaltig. Abstände zwischen tertiären C-Atomen sind häufig länger als im Ethan. Im 1,1'-Bisdiamantan wurde die C¹-C^{1'}-Bindung zu 1.58 Å bestimmt¹⁶).

Die Raumdiagonalen C¹-C³ sind mit 1.861(4) Å für **4a** und 1.856(5) Å für **4f** recht ähnlich und etwas kürzer als im Urethan **7**, in dem sie 1.89 Å betrug³). Die Bindungswinkel des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts an den Brückenkopfspositionen C¹ und C³ liegen in beiden Modellen in Übereinstimmung mit früheren Messungen^{3,11-13}) bei etwa 87°, an den Brücken C², C⁴ und C⁵ bei gut 73°. Im Einklang mit den älteren Befunden sind mit rund 127° auch die Winkel zwischen den Schwefel-Atomen, dem Brückenkopf C³ und den Methylene-Brücken C², C⁴ und C⁵. Für die H-C-H-Winkel an den Methylene-Gruppen erhielten wir Werte zwischen 110° und 114°. In **4a** und **4f** liegen die Wasserstoff-

Atome der Methylene-Gruppen in der durch C², C⁴ und C⁵ definierten Ebene.

MNDO-Rechnungen an gekoppelten 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentanen

Die Röntgenstrukturen von **4a** und **4f** unterscheiden sich in den Daten des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts und in den C¹-C^{1'}-Abständen nur geringfügig. Um herauszufinden, ob die Unterschiede eher zufällig sind, oder ob sie von der Akzeptorstärke des 3- bzw. 3'-ständigen Substituenten abhängen, haben wir die Strukturen der gekoppelten Bicyclo[1.1.1]pentane **4g-k** mit dem MNDO-Verfahren¹⁷) berechnet¹⁸).

Da die Differenz der Bildungsenergien von **4g** in der ekliptischen (*D*_{3h}) und in der gestaffelten (*D*_{3d}) Konformation 0.61 kcal/mol betrug, wurde die Strukturoptimierung von **4g-k** jeweils nur an den gestaffelten Konformationen dieser Modelle durchgeführt. Einige signifikante Strukturparameter sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6 zeigt, daß der C¹-C^{1'}-Bindungsabstand durch das MNDO-Verfahren mit Werten zwischen 1.4704 und 1.4716 Å zuverlässig wiedergegeben wird. Die Seitenbindungen des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts wurden durch die MNDO-Methode um 0.02 bis 0.03 Å zu lang erhalten. Hierdurch werden auch die Raumdiagonalen der Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheiten (Abstände C¹-C³ bzw. C^{1'}-C^{3'}) um 0.05 bis 0.06 Å länger als die in **4a** und **4f** röntgenographisch ermittelten. Die Bindungswinkel C^{1'}-C¹-C² und C¹-C^{1'}-C^{2'} liegen mit 127° im erwarteten Bereich.

Tab. 6. Ausgewählte Daten der MNDO-Strukturoptimierungen von **4g-k**

	4g	4h	4i	4j	4k
R ¹	H	NH ₂	CN	CN	CN
R ²	H	H	H	CN	NH ₂
Abstand [Å]					
C ¹ -C ^{1'}	1.4704	1.4713	1.4709	1.4716	1.4708
C ¹ -C ²	1.5832	1.5815	1.5809	1.5809	1.580
C ¹ -C ^{2'}	1.5832	1.5833	1.5833	1.5809	1.5827
C ² -C ³	1.5690	1.5814	1.5792	1.5792	1.5787
C ² -C ^{3'}	1.5690	1.5689	1.5691	1.5792	1.5807
C ¹ -C ³	1.9080	1.9125	1.9172	1.9164	1.9171
C ^{1'} -C ^{3'}	1.9080	1.9084	1.9083	1.9164	1.9144
Winkel [°]					
C ¹ -C ^{1'} -C ²	127.59	127.20	127.38	127.37	127.40
C ¹ -C ^{1'} -C ^{2'}	127.59	127.60	127.59	127.37	127.29

Der Einfluß der Substituenten R¹ und R² auf die Strukturparameter des Bibicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts ist recht bescheiden. Weder das Donor-substituierte Modell **4h**, noch **4i** und **j** mit dem Cyan-Rest als Elektronenakzeptor, noch **4k** mit Donor-Akzeptor-Substitution weisen gegenüber **4g** eine signifikante Veränderung des C¹-C^{1'}-Bindungsabstandes auf. Ähnliches gilt für die Bindungen C¹-C² und C^{1'}-C^{2'}. Am deutlichsten wird durch den Substituenten R¹ der Bindungsabstand C²-C³ verändert: Die Amino-Gruppe in **4h** verlängert im Vergleich mit **4g** diese Bindung um 0.0124 Å, der Cyan-Rest in **4i** um 0.0102 Å. Die Bindungs-

aufweitungen bewegen sich also innerhalb eines kleinen Intervalls. Ein Einfluß der Substituenten auf die in Tab. 6 angegebenen Winkel ist praktisch nicht vorhanden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn *Dr. M. Kämper*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, danken wir für die Benutzung eines Autoklaven.

Experimenteller Teil

I. *Ausgangsmaterialien*: Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan ([1.1.1]Propellan, **1**) wurde nach Literaturangaben⁸⁾ bei -30°C aus 1,1-Dibrom-2,2-bis(chlormethyl)cyclopropan mit 2.0 Moläquiv. Methylithium (aus Brommethan und Lithium in Ether) in 70proz. Ausb. als 3proz. Lösung in Ether erhalten und in dieser Form verwendet. Typische Ansätze lieferten 7 bis 9 g **1** in 200 bis 250 ml Ether. Die Gehaltsbestimmung an **1** erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie. Die Lösungen enthielten etwas Brommethan, dessen Anwesenheit sich für die weiteren Umsetzungen als nicht sonderlich störend erwies. Dimethyldisulfid (**2a**), Diethyldisulfid (**2b**) und Diphenyldisulfid (**2c**) waren Handelsprodukte. 3,3'-Dithiobis(propansäure-diethylester (**2d**)) wurde nach Lit.¹⁹⁾ bereitet.

II. Thermische Reaktion des [1.1.1]Propellans mit Disulfiden.

1) *Allgemeine Arbeitsweise*: In einem 300 ml fassenden Bombenrohr wurden etwa 100 mg (0.61 mmol) 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril (AIBN), wechselnde Mengen (35–130 mmol) Disulfid **2** und 106 bis 136 mmol **1** in 200 bis 250 ml Ether unter N₂ im Schutzautoklaven 4 h bei 80°C gehalten. Nach dem Öffnen des Bombenrohrs wurde die Reaktionslösung von polymeren Material filtriert, zur Entfernung von eventuell entstandenen Sulfoniumbromiden dreimal mit je 5 ml 2 N Natronlauge gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das nach Entfernen des Solvens erhaltene Produktgemisch wurde durch Destillation und Kristallisation getrennt und gereinigt.

2) **1** und Dimethyldisulfid (**2a**): 3.60 g (54.5 mmol) **1** wurden mit 5.00 g (53.1 mmol) **2a** und 250 mg (1.52 mmol) AIBN nach der allgemeinen Arbeitsweise zur Reaktion gebracht. Die Destillation des Rohprodukts lieferte bei $50-80^{\circ}\text{C}$ (Bad)/12 Torr 1.70 g (34%) unverbrauchtes **2a** als Vorlauf. Diese Fraktion enthielt nach ¹H-NMR-Analyse Spuren einer zweiten Komponente, vermutlich 1-(Methylthio)-bicyclo[1.1.1]pentan, das aber nicht abgetrennt wurde. Bei $32-34^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr gingen 3.20 g (38%, bezogen auf **2a**) 1,3-Bis(methylthio)bicyclo[1.1.1]pentan (**3a**) als farblose Flüssigkeit über. Bei 65°C (Bad)/0.01 Torr destillierten 400 mg (6.5%, bezogen auf **1**) 3,3'-Bis(methylthio)-1,1'-bibicyclo[1.1.1]pentan (**4a**) als farbloses Öl, das in der Vorlage zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Die weitere Reinigung aus Pentan lieferte farblose Kristalle vom Schmp. $80-82^{\circ}\text{C}$.

3a: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.00$ (s, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.03 (s, 6H, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.40$ (q, SCH₃), 40.95 (s, C-1, C-3), 54.76 (m, C-2, C-4, C-5). – MS (70 eV): m/z (%) = 160 (4) [M⁺], 145 (12), 130 (4), 113 (100), 97 (22), 73 (19), 65 (17), 58 (16), 45 (21).

C₇H₁₂S₂ (160.3) Ber. C 52.45 H 7.55 Gef. C 52.06 H 7.58
Ber. 160.03805 Gef. 160.040 (MS)

4a: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.74$ (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.03 (s, 6H, SCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.33$ (q, SCH₃), 39.62 und 40.16 (s, C-1, C-1' und C-3, C-3', oder umgekehrt), 51.64 (m, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'). – MS (70 eV): m/z (%) = 225 (0.3), 211 (12), 179 (22), 91 (100).

C₁₂H₁₈S₂ (226.4) Ber. C 63.66 H 8.01 S 28.32
Gef. C 64.01 H 7.86 S 28.35

In einem zweiten Versuch wurden 8.60 g (130 mmol) **1** mit 6.14 g (65.2 mmol) **2a** gemäß der allgemeinen Arbeitsweise umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohprodukts lieferte 4.20 g (40%, bezogen auf **2a**) **3a** und 1.80 g (12%, bezogen auf **1**) **4a**. Der Rückstand wurde in Acetonitril gelöst. Beim Abkühlen fielen 50 mg (0.4%, bezogen auf **1**) 3,3'-Bis(methylthio)-1,1':3',1''-terbicyclo[1.1.1]pentan (**5a**) als farblose Kristalle vom Schmp. $117-131^{\circ}\text{C}$ aus. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere 10 mg (0.1%) einer kristallinen Verbindung, deren Daten auf 3,3''-Bis(methylthio)-1,1':3',1''-3''-quaterbicyclo[1.1.1]pentan (**6a**) deuten.

In einem dritten Experiment reagierten, wie oben beschrieben, 7.80 g (118 mmol) **1** mit 3.70 g (39.3 mmol) **2a**. Die Destillation des öligen Rohmaterials erbrachte 3.10 g (49%) **3a** und 1.90 g (21%) **4a** (jeweils bezogen auf **2a**). Bei der Sublimation des Rückstands während 12 h bei 80°C (Bad)/0.001 Torr ließen sich 420 mg (4%) **5a** als farblose Kristallmasse gewinnen, die nach Reinigung aus Methanol bei $132.5-135^{\circ}\text{C}$ schmolz. Die nicht übergegangenen Anteile wurden in CDCl₃ aufgenommen und nach Zuwiegen von Methylchlorid als Integrationsstandard mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Danach enthielt der Rückstand 0.38 g (3%) **5a** und 0.46 g (4%) **6a**. Die Gesamtausbeute an **5a** betrug demnach 7%.

5a: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.44$ (s, 6H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.70 (12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.03 (s, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.45$ (q, CH₃), 37.74, 40.07 und 40.25 (3 s, C-1, C-1'', C-1', C-3', C-3, C-3'' in unbekannter Folge), 48.25 (m, C-2', C-4', C-5'), 51.88 (m, C-2, C-4, C-5, C-2'', C-4'', C-5''). – MS (70 eV): m/z (%) = 292 (0.3) [M⁺], 277 (3), 197 (19), 151 (52), 91 (100).

C₁₇H₂₄S₂ (292.5) Ber. C 69.82 H 8.27 S 21.92
Gef. C 70.13 H 8.12 S 22.20

6a: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.41$ (s, 12H, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.70 (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.03 (s, 6H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.48$ (q, CH₃), 37.78, 38.50, 40.30 und 40.70 (4 s, C-1, C-1''; C-1', C-3''; C-3, C-3''; C-3', C-1'' in unbekannter Folge), 48.25 (m, C-2', C-4', C-5', C-2'', C-4'', C-5''), 51.80 (m, C-2, C-4, C-5, C-2'', C-4'', C-5''). – MS (70 eV): m/z (%) = 277 (2), 229 (5), 157 (38), 91 (100).

C₂₂H₂₉S₂ (M⁺ – H) Ber. 357.1710 Gef. 357.2311 (MS)

3) **1** und Diethyldisulfid (**2b**): 1.00 g (15.1 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsweise mit 5.00 g (40.9 mmol) **2b** in Gegenwart von 50 mg (0.30 mmol) AIBN umgesetzt und aufgearbeitet. Fraktionierende Destillation des Rohprodukts erbrachte 520 mg (18%) **3b** vom Sdp. $40-55^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr und 80 mg (4%) **4b** vom Sdp. $60-100^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr, das nur durch sein ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert werden konnte.

3b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH₃), 2.06 (s, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.52 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H, SCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 15.54$ (q, CH₃), 25.47 (t, SCH₂), 40.89 (s, C-1, C-3), 57.06 (m, C-2, C-4, C-5). – MS (70 eV): m/z (%) = 188 (3) [M⁺], 159 (20), 127 (100), 97 (30).

C₉H₁₆S₂ (188.4) Ber. C 57.39 H 8.56 Gef. C 56.68 H 8.24

4b: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH₃), 1.78 (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.52 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H, SCH₂).

4) **1** und Diphenyldisulfid (**2c**): Nach der allgemeinen Arbeitsweise reagierten 7.57 g (115 mmol) **1** mit 8.35 g (38.2 mmol) **2c**. Die ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehalts an 1,3-Bis(phenylthio)bicyclo[1.1.1]pentan (**3c**) und 3,3'-Bis(phenylthio)-1,1'-bibicyclo[1.1.1]pentan (**4c**) im Rohmaterial, das in CDCl₃ gelöst

Brückenkopf-gekoppelte Bicyclo[1.1.1]pentane

und zu dem Methylenchlorid als Integrationsstandard zugewogen worden war, lieferte Werte von 6.80 g (63%) und 3.60 g (27%). Als Meßbande diente für **3c** das Signal bei $\delta = 1.99$, für **4c** dasjenige bei $\delta = 1.71$. Beim Aufbewahren der Lösung bei -5°C schieden sich nach 36 h 900 mg (7%) **4c** als farblose Kristalle aus, die nach weiterer Reinigung aus Methanol bei $140-141^\circ\text{C}$ schmolzen. Zur Gewinnung von reinem **3c** wurde die Mutterlauge konzentriert und zur Entfernung unverbrauchter Disulfids **2c** mit Methylolithium versetzt. Wässrige Aufarbeitung und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des organischen Anteils bis 35°C (Bad)/0.001 Torr lieferte nach Lösen des Rückstands in Methanol **3c** als farblose Kristalle vom Schmp. $54-55^\circ\text{C}$.

3c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.99$ (s, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 7.26 (m, 10H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.50$ (s, C-1, C-3), 57.34 (m, C-2, C-4, C-5), 127.79, 128.79 und 133.73 (3 d, Aromaten-C), 133.18 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 284 (0.4) [M^+], 175 (100), 142 (13), 141 (10).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}$ (284.4) Ber. C 71.79 H 5.67 Gef. C 72.84 H 6.09

4c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.71$ (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 7.26 (10 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 40.10$ und 41.38 (2 s, C-1, C-1'; C-3, C-3' in unbekannter Folge), 52.91 (m, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 127.43, 128.64, 133.57 (3 d, Aromaten-C), 133.88 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 350 (2) [M^+], 317 (1), 241 (23), 215 (8), 131 (100), 77 (6).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (350.5) Ber. C 75.38 H 6.32 S 18.29
Gef. C 75.28 H 6.26 S 18.30

5) **1** und 3,3'-Dithiobis(propansäure-diethylester) (**2d**): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsweise wurden 2.64 g (39.9 mmol) **1** und 15.0 g (56.3 mmol) **2d** in 80 ml Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Unverbrauchtes **2d** wurde bei 100°C (Bad)/0.001 Torr abgezogen. Die Destillation des Rückstands (2.40 g) lieferte zwischen $160-200^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 660 mg (5.0%) 3,3'-(Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diylidithio)bis(propansäure-ethylester) (**3d**) als farblose Flüssigkeit, die noch etwas **2d** enthielt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands enthielt Signale, die auf 3,3'-(1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentan-3,3'-diylidithio)bis(propansäure-ethylester) (**4d**) weisen.

3d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, CH₃), 2.09 (s, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.66 (m, 8H, SCH₂CH₂), 4.11 (q, $J = 7$ Hz, 4H, OCH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.95$ (q, CH₃), 26.78 und 35.35 (2 t, SCH₂CH₂CO₂Et), 40.83 (s, C-1, C-3), 56.94 (m, C-2, C-4, C-5), 60.70 (t, OCH₂), 171.62 (s, CO). — MS (70 eV): m/z (%) = 332 (1) [M^+], 231 (23), 199 (100), 153 (29).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (332.5) Ber. C 54.19 H 7.28 Gef. C 53.22 H 7.28

III. Reduktion der Thioether mit Lithium in Ethylamin.

1) **3e**: Auf 2.00 g (12.5 mmol) **2a** und 2.00 g (288 mmol) feingeschnittenes Lithium kondensierte man 20 ml wasserfreies Ethylamin und rührte die Mischung bei aufgesetztem Trockeneiskühler 20 h bei Raumtemp. Nach Abdampfen des Ethylamins löste man den Rückstand in wenig Methanol, verdünnte mit Wasser und extrahierte die organischen Anteile mit Ether. Nach Ansäuern der wässrigen Phase, Ausschütteln der Emulsion mit Ether und Entfernen des Lösungsmittels blieben 430 mg (26%) Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dithiol (**3e**) als farblose, wachsartige Masse vom intensivem Geruch mit folgenden spektroskopischen Daten zurück: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (s, 2H, SH), 2.14 (s, 6H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.71$ (s, C-1, C-3), 62.15 (m, C-2, C-4, C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 132 (0.2) [M^+], 131 (1), 86 (47), 84 (100).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2$ ($\text{M}^+ - \text{H}$) Ber. 130.99893 Gef. 131.002 (MS)

2) **4e**: 2.70 g (11.9 mmol) **4a** reduzierte man mit Lithium wie für **2a** beschrieben und arbeitete den Ansatz analog auf. Aus der basischen wässrigen Phase isolierte man 1.00 g (42%) (1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentan)-3,3'-dithiol (**4e**) als farblose Kristallmasse intensiven Geruchs vom Schmp. $98-105^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.79$ (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.95 (s, 2H, SH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 34.65$ und 39.83 (2 s, C-1, C-1'; C-3, C-3', oder umgekehrt), 55.55 (m, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'). — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (0.4) [M^+], 197 (1), 165 (10), 125 (60), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ ($\text{M}^+ - \text{SH}$) Ber. 165.0738 Gef. 165.072 (MS)

3) **4g**: 2.55 g eines Gemisches aus **3c** und **4c** [Anteil an **4c** gemäß $^1\text{H-NMR}$ 1.73 g (4.94 mmol)] wurden mit 2.00 g (288 mmol) Lithium in Ethylamin, wie oben beschrieben, reduziert. Nach Abdampfen des Amins ließen sich aus dem Rückstand bei 30°C (Bad)/0.01 Torr 140 mg (21%) 1,1'-Bibicyclo[1.1.1]pentan (**4g**) als farblose Kristalle vom Schmp. 33°C (im abgeschmolzenen Röhrchen) herausdestillieren. — IR (Film): 2967 cm^{-1} , 2906, 2870, 1430, 1049, 960, 546. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.86$ (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.34 (s, 2H, 3-H, 3'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.38$ (d, C-3, C-3'), 45.46 (s, C-1, C-1'), 48.22 (m, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'). — MS (70 eV): m/z (%) = 134 (0.4) [M^+], 133 (3), 105 (25), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.23 H 10.36

IV. Oxidation von **4a** mit Wasserstoffperoxid: 300 mg (1.33 mmol) **4a** wurden mit 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid und 40 ml Aceton 24 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schied die Reaktionslösung eine farblose Kristallmasse ab, die abgenutscht, getrocknet und anschließend in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde. Der in diesem Solvens unlösliche Anteil (295 mg, 76%) erwies sich als 3,3'-Bis(methylsulfonyl)-1,1'-bibicyclo[1.1.1]pentan (**4f**), das nach Kristallisation aus Acetonitril bei 342°C schmolz. — IR (KBr): 3012 cm^{-1} , 2920, 1302, 1125. — $^1\text{H-NMR}$ (Nitrobenzol): $\delta = 2.27$ (s, 12H, 2-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.96 (s, 6H, CH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Acetonitril): $\delta = 37.83$ (s, C-1, C-1'), 38.28 (q, CH₃), 50.61 (m, C-2, C-4, C-5, C-2', C-4', C-5'), 51.26 (s, C-3, C-3'). — MS (70 eV): m/z (%) = 211 (0.1) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3$], 149 (2), 131 (39), 44 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ (290.4) Ber. C 49.63 H 6.25 Gef. C 50.87 H 6.29

CAS-Registry-Nummern

1: 35634-10-7 / **2a**: 624-92-0 / **2b**: 110-81-6 / **2c**: 882-33-7 / **2d**: 1609-40-1 / **3a**: 115092-63-2 / **3b**: 115092-67-6 / **3c**: 105542-96-9 / **3d**: 115092-70-1 / **3e**: 115092-72-3 / **4a**: 115092-64-3 / **4b**: 115092-68-7 / **4c**: 115092-69-8 / **4d**: 115092-71-2 / **4e**: 115092-73-4 / **4f**: 115092-75-6 / **4g**: 115092-74-5 / **4h**: 115092-76-7 / **4i**: 115092-77-8 / **4j**: 115092-78-9 / **4k**: 115092-79-0 / **5a**: 115092-65-4 / **6a**: 115092-66-5

¹⁾ Übersichtsartikel: S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, (Z. Rappoport, Hrsg., Teil 2, S. 1121–1221, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1987).

²⁾ K. B. Wiberg, D. S. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4437.

³⁾ A. Padwa, E. Shefter, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3717.

⁴⁾ D. E. Applequist, T. L. Renken, J. W. Wheeler, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4985.

⁵⁾ K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5239.

⁶⁾ K. B. Wiberg, S. T. Waddell, K. Laidig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 1553.

⁷⁾ J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 3099.

⁸⁾ K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6410.

⁹⁾ P. Dietz, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1938.

- ¹⁰⁾ Zur Polymerisation eines [1.1.1]Propellans siehe: A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **100** (1988) 283; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 296.
- ¹¹⁾ K. W. Cox, M. D. Harmony, *J. Mol. Spectrosc.* **36** (1970) 34.
- ¹²⁾ J. F. Chiang, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1614.
- ¹³⁾ A. Almennigen, B. Andersen, B. A. Nyhus, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 1217.
- ¹⁴⁾ B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hasekamp, H. van Konigsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), S. 64–71, Delft University Press, Delft 1978.
- ¹⁵⁾ O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem.* **99** (1987) 455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 447.
- ¹⁶⁾ R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 74.
- ¹⁷⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- ¹⁸⁾ Bei den Strukturberechnungen von **4h** und **k** wurde für die Amino-Gruppe planare Konfiguration angenommen.
- ¹⁹⁾ Z. El-Hewehi, E. Taeger, *J. Prakt. Chem.* **279** (1959) 191.

[80/88]