

Synthese von [*n*.1.1]Propellanen (*n* = 2, 3, 4)^[1]

Josef Fuchs und Günter Szeimies*

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

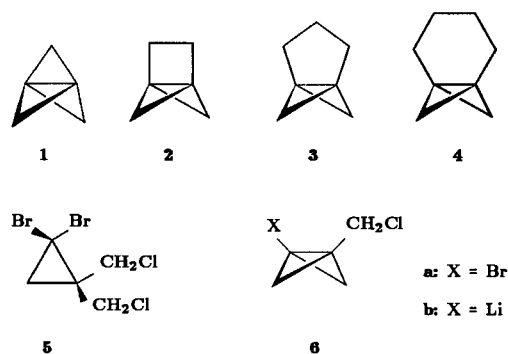
Eingegangen am 9. April 1992

Key Words: Small-ring propellanes / Bicyclo[1.1.0]butane bridging

A facile access to the parent [*n*.1.1]propellanes **2**, **3** and **4** is presented. Lithiation of methallyl alcohol with the BuLi/TMEDA complex and reaction of the organometallic intermediate **8** with paraformaldehyde, ethylene oxide, or oxetane affords the diols **9** which are converted via the dichlorides **10**

into the tetrahalides **11**. The cyclization of **11** to the corresponding propellanes is effected with 2 equiv. of MeLi or BuLi via the bromobicyclo[1.1.0]butanes **12**. As expected, **2** cannot be isolated; its formation is deduced from the structure of the consecutive products.

Während [1.1.1]Propellan (**1**) leicht zugänglich geworden ist^[2,3,4], sind die bisher beschriebenen Synthesewege zum [2.1.1]-, [3.1.1]- und zum [4.1.1]Propellan (**2**^[5], **3**^[6] und **4**^[7]) recht mühsam. Es lag deshalb nahe zu fragen, ob sich das zu **1** führende Verfahren, bei dem das Tetrahalogenid **5** in einer Eintopfreaktion über das Brombicyclobutan **6a** und über **6b** in **1** übergeführt wird, auch auf die Synthese von **2**, **3** und **4** ausweiten läßt.



In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung von **2**, **3** und **4**, die nach Schema 1 ausgehend von Methallylalkohol **7** über die Diole **9**, die Dichloride **10**, die Tetrahalogenide **11** und die Brombicyclo[1.1.0]butane **12** verläuft.

A) Diol **9** und Dichloride **10**

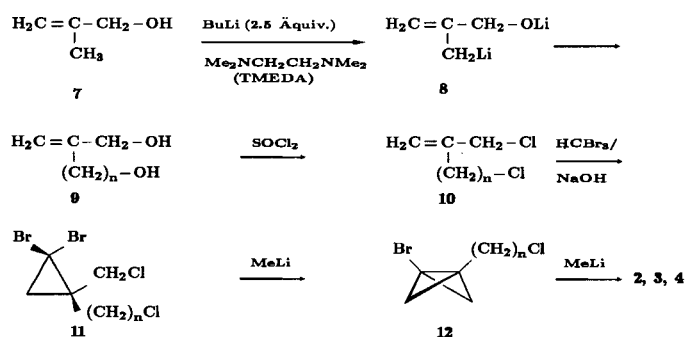
Zur Synthese der Diol **9a–c** mußte Methallylalkohol **7** zu **8** metalliert werden. Die Überführung **7** → **8** wurde bereits früher erfolgreich von Carlson mit dem Gemisch aus je 2.0 Äquivalenten *n*-Butyllithium (BuLi) und Kalium-*tert*-butylalkoholat (KO-*t*-Bu) in Hexan bei 0°C vollzogen^[9]. Trost verwendete für die gleiche Reaktion den Komplex aus BuLi und Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in Ether/Tetrahydrofuran^[10]. Orientierende Vorversuche zeigten, daß das Verfahren von Trost bessere Ergebnisse lieferte. Die Umsetzung von **8** mit Paraformaldehyd, Ethylenoxid oder Oxetan erbrachte die Diol **9a, b** oder **c** in isolierten Ausbeuten von 15, 21 bzw. 33%. Die zum Teil bekannten Verbindungen (**9a**^[11], **9c**^[12]), die durch Lithiumalanat-Reduktion der entsprechenden α -Methylendicarboxester in nur mäßigen Ausbeuten erhalten worden waren, waren schwierig zu reinigen; sie wurden deshalb nur spektroskopisch charakterisiert. Die Überführung der Diol **9a–c** in die Dichloride **10a–c** gelang ohne Schwierigkeiten mit Thionylchlorid in Ether in Gegenwart von Triethylamin in Ausbeuten von 71, 62 und 61%.

B) Tetrahalogenide **11** und Bicyclobutane **12**

Zur Synthese der Tetrahalogenide wurden die Olefine **10** mit Bromoform in Dichlormethan/50proz. Natronlauge unter Phasentransferkatalyse mit Triethylbenzylammoniumchlorid zur Reaktion gebracht. Die isolierten Ausbeuten an **11a–c** betragen 46, 73 bzw. 74%. Bei der Umsetzung der Dibromcyclopropane mit einem Äquivalent Methylolithium (MeLi) in Ether bei –78°C entstanden die 1-Brom-3-chloralkylbicyclo[1.1.0]butane **12** in Ausbeuten von 49, 76 und 82%. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **12b** lag bei 94%, war also nahezu quantitativ. Auf zwei Punkte sei hier besonders hingewiesen:

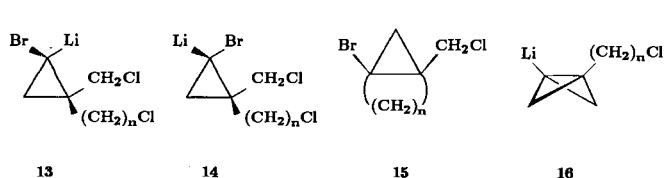
a) Der Lithium-Brom-Austausch an **11** kann zu den Carbenoiden **13** und/oder **14** führen. Ein bedeutender Vorzug für die Bildung einer der beiden Stereoisomeren ist wenig wahrscheinlich. Wenn man davon ausgeht, daß die Cyclisierung zu **12** nur von **13** aus erfolgt, dann sollte unter den

Schema 1



(**9**, **10**, **11**, **12**: a, b, c: *n* = 2, 3, 4)

Reaktionsbedingungen der Bicyclo[1.1.0]butan-Bildung eine Isomerisierung **14** → **13** leicht ablaufen. Zurückliegende Untersuchungen von Seyferth^[13] und neuere Arbeiten von Warner^[14] am 7-Brom-7-lithionorcaran stützen diese These.

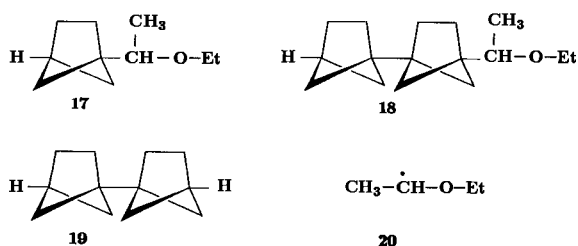


b) Die Cyclisierung des Carbenoid-Paares **13/14** verläuft ausschließlich unter 1,3-Eliminierung von Lithiumchlorid zum Bicyclo[1.1.0]butan **12**. Die konkurrierende Reaktion zum 1-Brom-chlormethylbicyclo[*n*.1.0]alkan **15** wurde nicht beobachtet. Entropieeffekte sind wohl für dieses Ergebnis verantwortlich.

C) [*n*.1.1]Propellane

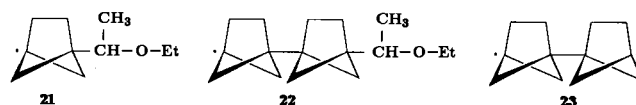
Die Reaktion der Tetrahalogenide **11** mit zwei Äquivalenten MeLi sollte über die Bicyclo[1.1.0]butane **12** nach Lithium-Brom-Austausch zu den brückenkopflithiierten Bicyclo[1.1.0]butanen **16** führen, die unter Lithiumchlorid-Eliminierung die [*n*.1.1]Propellane **2**, **3** oder **4** ergeben könnten. Die bisherigen Kenntnisse über das [2.1.1]Propellan **2** machten es unwahrscheinlich, daß **2** isolierbar wäre^[5,8,15]. Vielmehr war bei der Umsetzung von **11a** mit zwei Äquivalenten MeLi mit Folgeprodukten zu rechnen, aus deren Konstitution bestenfalls auf die Bildung von **2** als kurzlebiger Zwischenstufe geschlossen werden könnte. Die Propellane **3** und **4** hingegen sollten faßbar sein und sich durch ihre Spektren eindeutig charakterisieren lassen.

In der Tat lieferte die Einwirkung von zwei Äquivalenten MeLi auf **11a** ein komplexes Reaktionsgemisch, das neben viel polymerem Material die Ether **17** und **18** und den Kohlenwasserstoff **19** enthält. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten betragen 11, 22 bzw. 25%. Die geringe Materialmenge ließ eine Reinigung zwar nicht zu, die Verbindungen wurden aber spektroskopisch eindeutig charakterisiert.



Der Ether **17** ist offensichtlich das Produkt der Addition des 1-Ethoxyethyl-Radikals **20** an das [2.1.1]Propellan **2**, das das Adduktradikal **21** liefert. Dieses stabilisiert sich durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der α-Position des Diethylethers zu **17** unter Generierung von **20**, das die Radikalkette fortträgt. **21** vermag aber auch mit einem weiteren Molekül **2** unter Bildung von **22** zu reagieren, das

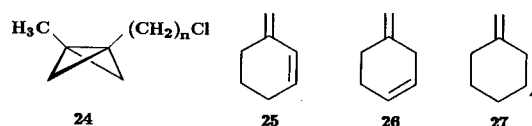
sein Radikalzentrum ebenfalls durch H-Abstraktion aus dem Solvens zu **18** absättigt, wobei wieder **20** entsteht. **22** kann vermutlich durch Reaktion mit **2** auch zu Polymeren führen.



Interessant ist der Weg der Bildung von **19**, der sich aus unseren Experimenten nicht eindeutig erschließt. Möglich erscheint ein Prozeß, den Jug^[16] für eine denkbare Autopolymerisation des [1.1.1]Propellans vorgeschlagen hat. In unserem Fall müßten danach zwei [2.1.1]Propellan-Moleküle **2** zum Diradikal **23** dimerisieren, das dann durch doppelte H-Abstraktion aus dem Solvens **19** liefern sollte.

Die Mischung von **11b** mit MeLi bei -78°C und die 22stdg. Reaktion bei Raumtemperatur erbrachte nach destillativer Aufarbeitung zu 37% das bekannte [3.1.1]Propellan **3**^[6], das in C_6D_6 unter Luftabschluß durch NMR-Spektroskopie identifiziert wurde. Als schwerer flüchtige Komponente entstand zu 26% das 1-(3-Chlorpropyl)-3-methylbicyclo[1.1.0]butan **24b**, dessen Bildung mit großer Wahrscheinlichkeit durch Methylierung von **16b** mit Brommethan zu deuten ist, das aus MeLi beim Lithium-Brom-Austausch mit **11b** bzw. **12b** generiert wird.

Diese Methylierungsreaktion war dafür verantwortlich, daß die Umsetzung von MeLi mit **11c** hauptsächlich zum Bicyclo[1.1.0]butan **24c** (Ausbeute 34%) führte, ohne daß Anzeichen für die Bildung des [4.1.1]Propellans **4** erhalten worden wären. Mit BuLi als Base unterblieb die Alkylierung von **16c**, das zu etwa 15% zu **4** cyclisierte.



Die Propellane **3** und **4** standen uns in so geringer Menge zur Verfügung, daß nur wenige Experimente mit diesen Verbindungen durchgeführt werden konnten. So lieferte die Gasphasenblitzthermolyse von **3** bei 380°C und 6×10^{-6} Torr ein 2:1-Gemisch der bekannten Diene **25**^[17] und **26**^[18], die durch ihre ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert wurden. Vermutlich läuft auch die thermische Isomerisierung der Stammverbindung **3** wie die einiger [3.1.1]-Propellan-Derivate^[19] über eine Retrocarbenspaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Teilstruktur unter Öffnung der zentralen CC-Bindung und einer Seitenbindung über das Allylcarben **27** ab, das sich unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zu **25** bzw. **26** stabilisiert.

Nach Zugabe von Thiophenol zu einer etherischen Lösung von **3**, das aus dem Tetrahalogenid **11b** mit MeLi



bereitet worden war, erhielt man den Thioether **28**, der vermutlich über eine Radikalkettenaddition des Phenylthiylradikals an **3** entstanden war. Die analoge Umsetzung von Thiophenol mit einer etherischen Lösung von **4** erbrachte den homologen Thioether **29**.

D) Schlußbetrachtung

Die von uns entwickelte Darstellung von **1** und die hier vorgestellte Synthese der Propellane **2–4** gestatten es, die Stammverbindungen **1–4** nach einem gemeinsamen Prinzip aus leicht zugänglichen Vorstufen zu erhalten. Wenn auch die Ausbeuten der zu **3** und **4** führenden Reaktionen eher als bescheiden einzustufen sind, stellt unser Weg zu **3** und **4** einen erheblichen Fortschritt gegenüber den bisher bekannten Verfahren dar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: IR-IFS 45 (Bruker). — ¹H-NMR: WP 80 CW (Bruker), GSX-270 (JEOL). — ¹³C-NMR: XL 100 (Varian), WP 80 FT (Bruker), GSX-270 (JEOL). — MS: MS 902 (AEI), MAT 90 (Finnigan).

I) *Ausgangsmaterialien*: *n*-Butyllithium (BuLi) wurde als 1.60 M Lösung in Hexan käuflich erworben. Durch Entfernen des Solvens im Vakuum und Aufnehmen des öligen Rückstands in Ether erhielt man eine Lösung von BuLi in Ether. Methyllithium (MeLi) wurde aus Brommethan und Lithium in Ether bereitet und der Gehalt nach Standardverfahren bestimmt. Methallylalkohol und Ethylenoxid wurden durch den Handel bezogen. Oxetan synthetisierte man nach Lit.^[20]

II) *Metallierung von Methallylalkohol und Synthese der Diole 9*. — 1) *2-Methylen-1,4-butandiol (9a)*: Unter Rühren und Eisbadkühlung tropfte man zur Lösung aus 649 mmol BuLi in 600 ml Ether zuerst 90.0 ml (596 mmol) Tetramethylethyldiamin (TMEDA), anschließend 18.0 g (250 mmol) Methallylalkohol und danach 200 ml Tetrahydrofuran (THF). Man rührte die Mischung 26 h bei Raumtemp., wobei sich aus der rotbraunen Lösung das Lithium-(2-lithiomethyl)-2-propenolat (**8**)^[10] als gummiartiger Feststoff abschied. Hierzu gab man portionsweise 9.00 g (300 mmol bezogen auf Monomer) Paraformaldehyd und rührte weitere 6 h, wobei sich das harzartige Material wieder auflöste. Unter Eisbadkühlung hydrolysierte man den Ansatz mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung und neutralisierte die Mischung mit 2 N Salzsäure. Man trocknete die organische Phase mit MgSO₄ und entfernte anschließend das Solvens und unverbrauchten Methallylalkohol i.Vak. Die ¹H-NMR-Analyse des öligen Rückstands zeigte, daß das Diol **9a** zu 23% entstanden war. Die Destillation des Rohmaterials lieferte bei 79–83°C/0.001 Torr 3.91 g (15%) **9a** als farblose, viskose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3312 cm⁻¹, 2931, 2875, 2058, 1812, 1702, 1656, 1449, 1231, 1166, 904, 865, 657. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, 3-H₂), 3.68 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, 4-H₂), 3.73 (s, 2H, OH), 4.02 (br. s, 2H, 1-H₂), 4.90, 5.02 (2 br. s, je 1H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.59 (t, C-3), 61.27 (t, C-4), 65.57 (t, C-1), 112.46 (t, C=CH₂), 145.95 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 101 (3) [M⁺], 85 (13), 84 (56), 83 (36), 73 (15), 72 (37), 71 (100), 69 (16), 57 (63), 56 (58), 55 (76), 54 (95), 53 (31), 45 (13), 44 (11), 41 (64), 39 (78).

2) *2-Methylen-1,5-pentandiol (9b)*: Mit 641 mmol BuLi in 600 ml Ether und 90.0 ml (596 mmol) TMEDA überführte man 18.0 g (250

mmol) Methallylalkohol wie unter II,1) beschrieben in **8**, versetzte die Mischung unter Eisbadkühlung tropfenweise mit 11.0 g (250 mmol) Ethylenoxid und rührte den Ansatz 6 h bei Raumtemp. Die unter II,1) angegebene Aufarbeitung lieferte ein Rohmaterial, das nach ¹H-NMR-Analyse 29% **9b** enthält. Die Destillation des öligen Rückstands erbrachte 6.09 g (21%) **9b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 88–93°C/0.001 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3333 cm⁻¹, 2941, 2875, 1656, 1449, 1231, 1162, 1058, 1031, 901. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45–1.88 (m, 2H, 4-H₂), 1.88–2.25 (t, jede Linie durch Fernkopplungen verbreitert, *J* = 7.0 Hz, 2H, 3-H₂), 3.53 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, 5-H₂), 3.95 (br. s, 2H, 1-H₂), 4.40 (br. s, 2H, OH), 4.80, 4.96 (2 br. s, je 1H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.02 (t, C-4), 30.56 (t, C-3), 61.91 (t, C-5), 65.39 (t, C-1), 105.65 (t, C=CH₂), 148.35 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 116 (3), [M⁺], 98 (34), 83 (41), 69 (55), 57 (62), 55 (55), 43 (61), 41 (100).

C₇H₁₀O (M⁺ – H₂O) Ber. 98.0732 Gef. 98.074 (MS)

3) *2-Methylen-1,6-hexandiol (9c)*: Den unter II,2) beschriebenen Ansatz wiederholte man in allen Details und tropfte zum gummiartigen **8** 14.5 g (250 mmol) Oxetan und arbeitete analog auf. Das Rohöl enthält nach ¹H-NMR-Analyse 39% **9c**. Die Destillation lieferte 10.8 g (33%) **9c** als gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 94–97°C/0.001 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3333 cm⁻¹, 2935, 2865, 1794, 1653, 1458, 1230, 1153, 1031, 897, 824, 741, 657. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27–1.81 (m, 4H, 4-, 5-H₂), 2.06 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H, 3-H₂), 3.23 (br. s, 2H, OH), 3.57 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H, 6-H₂), 4.00 (br. s, 2H, 1-H₂), 4.80, 4.97 (2 br. s, je 1H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.87 (t, C-4), 32.14 (t, C-5), 32.59 (t, C-3), 61.91 (t, C-6), 64.97 (t, C-1), 109.07 (t, C=CH₂), 148.60 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 113 (2), 112 (22), 97 (100), 84 (21), 83 (29), 81 (79), 79 (84), 72 (11), 71 (63), 70 (21), 68 (37), 67 (35), 57 (76), 56 (40), 55 (49), 53 (22), 43 (28), 42 (22), 41 (78), 39 (36).

C₇H₁₂O (M⁺ – H₂O) Ber. 112.089 Gef. 112.081 (MS)

III) *Darstellung der Dichloride 10*. — 1) *4-Chlor-2-(chlormethyl)-1-buten (10a)*: Zur Lösung von 3.91 g (38.3 mmol) Diol **9a** und 16.0 ml (115 mmol) Triethylamin in 200 ml Ether tropfte man langsam unter Rühren 8.45 ml (116 mmol) Thionylchlorid. Man rührte die Mischung 20 h bei Raumtemp., hydrolysierte vorsichtig mit 200 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahierte die Etherphase zweimal mit je 100 ml Wasser. Nach Trocknen des organischen Anteils mit MgSO₄ entfernte man das Lösungsmittel i.Vak. Es verblieben 3.78 g (71%) **10a**, dessen Hauptteil ohne Reinigung weiterverwendet wurde. Die Hochreinigung der Analysenprobe erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (PSC) über Silicagel mit Pentan als Laufmittel. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹, 2998, 2961, 1647, 1442, 1334, 1300, 1258, 926, 915, 769, 748, 677. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, 3-H₂), 3.66 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, 4-H₂), 4.06 (s, 2H, CH₂Cl), 5.06, 5.24 (2 br. s, je 1H, 1-H₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.04 (t, C-3), 42.19 (t, C-4), 47.80 (t, CH₂Cl), 117.13 (t, C-1), 142.39 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 142 (3), 140 (18), 138 (29) [M⁺], 103 (28), 102 (20), 91 (29), 89 (100), 67 (74), 53 (53), 41 (22), 40 (11), 39 (27).

C₅H₈Cl₂ (139.0) Ber. C 43.20 H 5.80 Gef. C 43.64 H 5.84
C₅H₈³⁵Cl₂ Ber. 138.001 Gef. 137.994 (MS)

2) *5-Chlor-2-(chlormethyl)-1-penten (10b)*: 6.02 g (51.8 mmol) **9b**, 21.6 ml (155 mmol) Triethylamin und 11.3 ml (155 mmol) Thionylchlorid brachte man in 200 ml Ether wie unter III,1) zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die ¹H-NMR-Analyse des öligen Rückstands wies auf die Bildung von **10b** in 86proz. Ausbeute. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 4.90 g (62%) **10b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72–74°C/14 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹, 2997, 2960, 2871, 1855, 1646, 1444, 1310, 1260, 1043,

973, 912, 872, 749, 725, 651. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75–2.16 (m, 2H, 4-H₂), 2.16–2.50 (m, 2H, 3-H₂), 3.53 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, 5-H₂), 4.02 (br. s, 2H, CH₂Cl), 4.99, 5.16 (2 m, je 1H, Vinyl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.29, 30.41 (2 t, C-3, -4, in unbekannter Folge), 44.25 (t, C-5), 48.10 (t, CH₂Cl), 115.16 (t, C-1), 143.72 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 156 (1), 154 (6), 152 (9) [M⁺], 92 (25), 90 (100), 81 (37), 79 (12), 67 (17), 56 (10), 55 (24), 54 (11), 53 (28), 41 (27), 39 (28).

C₆H₁₀Cl₂ (153.1) Ber. C 47.09 H 6.59 Gef. C 47.39 H 6.55
C₆H₁₀³⁵Cl₂ Ber. 152.016 Gef. 152.014 (MS)

3) 6-Chlor-2-(chlormethyl)-1-hexen (**10c**): 10.8 g (83.0 mmol) **9c**, 34.5 ml (248 mmol) Triethylamin und 18.1 ml (248 mmol) Thionylchlorid brachte man in 200 ml Ether wie unter III,1) zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die ¹H-NMR-Analyse des öligen Rückstands wies auf die Bildung von **10c** in 66proz. Ausbeute. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 8.44 g (61%) **10b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90–92°C/14 Torr. Die Analysenprobe wurde durch PSC mit Pentan weiter gereinigt. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹, 2990, 2944, 2868, 1826, 1646, 1304, 1258, 1032, 999, 912, 840, 750, 668, 651. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38–2.03 (m, 4H, 4-, 5-H₂), 2.03–2.37 (m, 2H, 3-H₂), 3.52 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, 6-H₂), 4.00 (br. s, 2H, CH₂Cl), 4.93, 5.10 (2 m, je 1H, 6-H₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.62 (t, C-4), 32.14, 32.26 (2 t, C-3, -5 in unbekannter Folge), 44.63 (t, C-6), 48.13 (t, CH₂Cl), 114.58 (t, C-1), 144.63 (s, C-2). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 170 (0.4), 168 (2.5), 166 (2.5) [M⁺], 117 (21), 95 (47), 92 (31), 90 (100), 89 (16), 81 (47), 79 (19), 75 (12), 69 (11), 67 (31), 55 (76), 54 (18), 53 (44), 41 (56), 39 (42).

C₇H₁₂Cl₂ (167.1) Ber. C 50.32 H 7.24 Gef. C 50.88 H 7.27
C₇H₁₂³⁵Cl₂ Ber. 166.032 Gef. 166.027 (MS)

IV) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)-2-chloralkylcyclopropane **11**. — 1) 1,1-Dibrom-2-(2-chlorethyl)-2-(chlormethyl)cyclopropan (**11a**): Zur Lösung von 2.30 g (17.7 mmol) **10a**, 16.8 g (66.5 mmol) Bromoform, 200 mg (0.878 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBAC) und 1 ml Ethanol in 100 ml Dichlormethan tropfte man langsam unter kräftigem Rühren und Eisbadkühlung 40 ml 50proz. wässriger NaOH. Man rührte die Mischung 22 h bei Raumtemp., verdünnte mit 200 ml Wasser, extrahierte die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan und wusch die vereinigten organischen Anteile dreimal mit je 100 ml Wasser. Die destillative Aufarbeitung lieferte 2.88 g (52%) **11a** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 55–56°C/0.001 Torr. Die Analysenprobe reinigte man weiter durch PSC in Pentan. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹, 1460, 1448, 1435, 1364, 1319, 1299, 1268, 1248, 1165, 1053, 1031, 988, 951, 910, 747, 729, 692, 650. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (m, 2H, 3-H₂), 2.00–2.70 (m, 2H, CH₂-CH₂Cl), 3.25–4.00 (m, 4H, CH₂Cl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.89, 33.62 (2 s, C-2, C-1 in unbekannter Folge), 34.20, 35.80 (2 t, C-3, CH₂CH₂Cl in unbekannter Folge), 41.16 (t, CH₂CH₂Cl), 49.19 (t, CH₂Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 274 (7) [M⁺ - Cl], 265 (13), 263 (70), 261 (100), 259 (44), 247 (17), 213 (19), 201 (20), 199 (45), 197 (22), 186 (17), 113 (20), 77 (34), 75 (28), 65 (21), 53 (20), 51 (35), 39 (28).

C₆H₈Br₂Cl₂ (310.8) Ber. C 23.18 H 2.59 Gef. C 23.47 H 2.63
C₆H₈⁷⁹Br₂³⁷Cl (M⁺ - Cl) Ber. 273.858 Gef. 273.859 (MS)

2) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)-2-(3-chlorpropyl)cyclopropan (**11b**): Zur Lösung von 4.90 g (32.0 mmol) **10b**, 32.5 g (129 mmol) Bromoform, 200 mg (0.878 mmol) TEBAC und 1 ml Ethanol in 150 ml Dichlormethan tropfte man wie bei IV,1) 80 ml 50proz. wässrige NaOH und arbeitete analog auf. Die Destillation des Rohmaterials erbrachte 7.63 g (73%) **11b** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 78–79°C/0.001 Torr. Die Analysenprobe wurde durch PSC mit Pentan weiter gereinigt. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2997 cm⁻¹, 2960,

2867, 1457, 1445, 1312, 1293, 1269, 1161, 1052, 1027, 908, 777, 728, 688, 674, 654. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51–1.77 (m, 2H, 3-H₂), 1.77–2.20 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂Cl), 3.42–3.69 (m, 2H, CH₂-CH₂Cl), 3.75 (s, CH₂Cl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.93, 31.02, 33.71 (3 t, C-3, C-CH₂-CH₂-C in unbekannter Folge), 32.98, 34.80 (2 s, C-1, -2 in unbekannter Folge), 44.22 (t, CH₂CH₂Cl), 49.28 (CH₂Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 279 (13), 277 (68), 275 (100), 273 (43), 247 (14), 231 (13), 199 (34), 138 (26), 102 (40), 91 (32), 77 (18), 67 (47), 65 (35), 53 (21), 51 (26), 41 (26), 39 (40).

C₇H₁₀Br₂Cl₂ (324.8) Ber. C 25.88 H 3.10 Gef. C 26.39 H 3.13

3) 1,1-Dibrom-2-(4-chlorbutyl)-2-(chlormethyl)cyclopropan (**11c**): Zur Lösung von 8.50 g (50.9 mmol) **10c**, 51.5 g (204 mmol) Bromoform, 200 mg (0.878 mmol) TEBAC und 1 ml Ethanol in 150 ml Dichlormethan tropfte man wie bei IV,1) 160 ml 50proz. wässrige NaOH und arbeitete analog auf. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 12.8 g (74%) **11c** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 88–89°C/0.001 Torr. Die Analysenprobe wurde durch PSC mit Pentan weiter gereinigt. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2997 cm⁻¹, 2957, 2865, 1457, 1442, 1312, 1281, 1268, 1162, 1048, 1027, 986, 766, 727, 690, 675, 651. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37–2.07 (m, 8H, 3-H₂, -[CH₂]₃-CH₂Cl), 3.39–3.69 (m, 2H, CH₂CH₂Cl), 3.37 (s, 2H, CH₂Cl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.17 (t, CH₂CH₂C₂H₄Cl), 32.11, 32.62, 33.71 (3 t, C-3, CH₂CH₂CH₂CH₂Cl in unbekannter Folge), 33.38, 35.36 (2 s, C-1, -2 in unbekannter Folge), 44.46 (t, CH₂-CH₂Cl), 49.28 (t, CH₂Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 291 (18), 289 (26), 287 (11), 199 (29), 154 (32), 152 (53), 118 (34), 117 (55), 116 (100), 105 (29), 91 (43), 90 (23), 81 (72), 79 (25), 77 (27), 75 (20), 67 (35), 55 (38), 53 (31), 51 (29), 41 (46).

C₈H₁₂Br₂Cl₂ (338.9) Ber. C 28.35 H 3.57 Gef. C 28.75 H 3.59

V) 1-Brom-2-(chloralkyl)bicyclo[1.1.0]butane **12**. — 1) 1-Brom-3-(2-chlorethyl)bicyclo[1.1.0]butan (**12a**): Zur Lösung von 700 mg (2.25 mmol) **11a** in 10 ml Ether wurden unter Kühlung im Aceton/Trockeneis-Bad unter Rühren 2.25 mmol MeLi in Ether getropft und die Mischung für 2 h bei -78°C gerührt. Nach Hydrolyse mit Wasser isolierte man aus der organischen Phase ein Rohöl, das nach ¹H-NMR-Analyse zu 57% **12a** enthielt. Die Destillation dieses Materials lieferte 217 mg (49%) **12a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 20–25°C (Bad)/0.001 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2936, 1579, 1449, 1424, 1399, 1303, 1258, 1244, 1207, 1186, 1095, 967, 943, 906, 760, 685, 667. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 2H, *endo*-2-, -4-H), 1.84 (s, 2H, *exo*-2-, -4-H), 2.27 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂Cl), 3.69 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂Cl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.99, 19.81 (2 s, C-1, -3 in unbekannter Folge), 31.32 (t, CH₂CH₂Cl), 40.47 (t, C-2, -4), 43.16 (t, CH₂Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 198 (2.4), 196 (8.8) [M⁺], 194 (6.6), 117 (11), 115 (36), 80 (15), 79 (100), 77 (52), 66 (14), 65 (29), 53 (23), 51 (22), 50 (10), 39 (26).

C₆H₈BrCl (195.4) Ber. C 36.86 H 4.12 Gef. C 37.48 H 4.19
C₆H₈⁷⁹Br³⁵Cl Ber. 193.950 Gef. 193.949 (MS)

2) 1-Brom-2-(3-chlorpropyl)bicyclo[1.1.0]butan (**12b**): Führte man die bei V,1) beschriebene Reaktion mit 1.00 g (3.08 mmol) **11b** und 3.10 mmol MeLi in 10 ml Ether durch, isolierte man ein rohes Öl, das nach ¹H-NMR-Analyse 92% **12b** enthielt und dessen Destillation 493 mg (76%) **12b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 30°C (Bad)/0.001 Torr erbrachte. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹, 2935, 1653, 1622, 1457, 1443, 1292, 1248, 1208, 1183, 1167, 1095, 1031, 866, 825, 720, 651. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (s, 2H, *endo*-2-, -4-H), 1.78 (s, 2H, *exo*-2-, -4-H), 1.89–2.17 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂Cl), 3.45–3.77 (m, 2H, CH₂Cl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.78, 20.51 (2 s, C-3, -1 in unbekannter Folge), 24.51 (t, CH₂C₂H₄Cl), 30.95 (t, CH₂CH₂Cl), 40.19 (t, C-2, -4), 44.43 (t, CH₂Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 213 (3.9), 211 (16) [M⁺], 210 (12), 209 (12), 208 (8.6),

161 (16), 159 (17), 148 (16), 146 (17), 131 (25), 129 (82), 102 (26), 101 (33), 93 (100), 91 (50), 79 (40), 77 (88), 67 (78), 66 (29), 65 (29), 65 (73), 53 (43), 51 (27), 41 (45), 39 (63).

$C_7H_{10}BrCl$ (209.4) Ber. C 40.13 H 4.81 Gef. C 40.78 H 4.84

$C_7H_{10}^{79}Br^{35}Cl$ Ber. 207.965 Gef. 207.967 (MS)

3) *1-Brom-3-(4-chlorbutyl)bicyclo[1.1.0]butan* (**12c**): Führt man die bei V,1) beschriebene Reaktion mit 1.00 g (2.95 mmol) **11c** und 2.90 mmol MeLi in 10 ml Ether durch, isolierte man ein Öl, das nach 1H -NMR-Analyse 94% **12c** enthielt, das nach Destillation 541 mg (83%) **12c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65–70°C (Bad)/0.001 Torr lieferte. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2936\text{ cm}^{-1}$, 2867, 1457, 1400, 1311, 1280, 1183, 1094, 940, 921, 730, 651. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.18$ (s, 2H, *endo-2-*, -4-H), 1.75 (s, *exo-2-*, -4-H), 1.42–2.12 (m, 6H, $[CH_2]_3CH_2Cl$), 3.41–3.70 (m, 2H, CH_2Cl). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 15.45$, 20.81 (2 s, C-3, -1 in unbekannter Folge), 25.26, 26.32, 32.38 (3 t, $[CH_2]_3CH_2Cl$ in unbekannter Folge), 40.07 (t, C-2, -4), 44.68 (t, CH_2Cl). – MS (70 eV): m/z (%) = 225 (9) [M^+], 224 (5), 223 (7), 222 (3), 145 (30), 143 (100), 107 (39), 91 (23), 81 (21), 79 (44), 67 (46), 65 (21), 53 (26), 41 (37), 39 (30).

$C_8H_{12}BrCl$ (223.5) Ber. 42.98 H 5.41 Gef. 43.41 H 5.41

$C_8H_{12}^{79}Br^{35}Cl$ Ber. 221.981 Gef. 221.981 (MS)

VI) [*n.1.1*]Propellane. – 1) *Versuch zur Darstellung von [2.1.1]Propellan* (**2**): Zur Lösung von 800 mg (2.57 mmol) **11a** in 15 ml Ether tropfte man bei –35°C (Bad) unter Rühren 5.14 mmol MeLi in Ether, entfernte das Kühlbad und ließ den Ansatz unter Rühren während 4 h auf Raumtemp. erwärmen. Die Hydrolyse mit 10 ml Wasser führte zu einer heftigen Reaktion, die auf noch unverbrauchtes MeLi deutete. Die übliche Aufarbeitung der Etherphase lieferte 400 mg eines Rohöls, aus dem bei 25°C (Bad)/0.001 Torr 175 mg farbloser Flüssigkeit herausdestilliert wurden. Die Destillation des Rückstands bei 80–100°C (Bad)/0.001 Torr erbrachte 67 mg (22%) eines farblosen Öls, das nach 1H -NMR-Analyse als Hauptprodukt das 1,1'-Bibicyclo[2.1.1]hexan-Derivat **18** enthielt. Bei der erneuten Destillation des leichtflüchtigen Anteils gingen bei 60°C (Bad)/14 Torr 42 mg (11%) des Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivats **17** über. Im Rückstand konnte man durch NMR-Spektroskopie 52 mg (25%) 1,1'-Bibicyclo[2.1.1]hexan (**19**) nachweisen.

17: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.08$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $CHCH_3$), 1.17 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.40–1.51 (m, 4H, 3- H_2 , *endo-5-*, -6-H), 1.60–1.66 (m, 4H, 2- H_2 , *exo-5-*, -6-H), 2.39 (m, 1H, 4-H), 3.41–3.57 (m, 3H, OCH , OCH_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 15.65$, 16.15 (2 q, Me), 26.81, 27.89 (2 t, C-2, -3), 36.03 (d, C-4), 39.50, 39.73 (C-5, -6), 55.87 (s, C-1), 64.73 (t, OCH_2), 76.46 (d, OCH). – MS (70 eV): m/z (%) = 154 (9) [M^+], 139 (55), 133 (30), 111 (37), 99 (48), 93 (89), 91 (60), 86 (47), 84 (75), 81 (49), 80 (35), 79 (100), 77 (51), 73 (66), 71 (59), 67 (61), 65 (40), 55 (35), 53 (37), 45 (93), 43 (80), 41 (56).

$C_{10}H_{18}O$ Ber. 154.136 Gef. 154.134 (MS)

19: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.92$ –0.96 und 1.31–1.36 (2 m, je 4H, 2-, 2'- und 3-, 3'- H_2 in unbekannter Folge), 1.39–1.45 (m, 4H, *endo-5-*, -6-, -5', -6'-H), 1.60–1.66 (m, 4H, *exo-5-*, -6-, -5', -6'-H), 2.36 (m, 2H, 4-, 4'-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.34$, 28.36 (2 t, C-3, -3', -2, -2' in unbekannter Folge), 36.07 (d, C-4, -4'), 39.76 (t, C-5, -6, -5', -6'), 53.78 (s, C-1, -1'). – MS (70 eV): m/z (%) = 162 (1) [M^+], 147 (16), 134 (30), 133 (61), 119 (35), 106 (31), 105 (48), 93 (59), 91 (100), 81 (31), 80 (31), 79 (88), 77 (43), 67 (34), 41 (39).

$C_{12}H_{18}$ Ber. 162.141 Gef. 162.137 (MS)

18: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.07$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3H, $CHCH_3$), 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.30–1.65 (m, 16H, 2-, 3-, 5-, 6-, 2', 3', 5', 6'- H_2), 2.35 (m, 1H, 4'-H), 3.41–3.53 (m, 3H, OCH , OCH_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 15.67$, 16.19 (2 q, Me), 27.29, 28.34, 28.57, 28.74 (4 t, C-2, -3, -2', -3' in unbekannter Folge), 36.03

(d, C-4'), 39.70 (t, C-5', -6'), 40.41, 40.74 (2 t, C-5, -6), 52.16, 53.35, 53.64 (3 s, C-1, -4, -1' in unbekannter Folge), 64.74 (t, OCH_2), 76.54 (d, OCH).

2) [*3.1.1*]Propellan (**3**). – a) *Synthese*: Zu 300 mg (0.923 mmol) **11b** in 5 ml Ether im –78°C-Bad tropfte man 1.84 mmol MeLi in Ether und rührte die Lösung 22 h bei Raumtemp. Man destillierte anschließend alle flüchtigen Anteile bei Raumtemp. (Bad)/0.001 Torr in eine auf –78°C gekühlte Falle und entfernte aus dem Destillat den größten Teil des Ethers bei Raumtemp. und einem Vak. von 350–60 Torr. 1H -NMR-Analyse des Rückstands zeigte die Bildung von 32 mg (37%) **3** und von 35 mg (26%) 1-(3-Chlorpropyl)-3-methylbicyclo[1.1.0]butan [**24** (n = 3)] an. Die erneute Destillation des Materials bei 30°C (Bad)/30 Torr lieferte ein Produkt, das neben etwas Ether nur das Propellan **3** enthielt, während das Bicyclo[1.1.0]butan **24** als Rückstand verblieb. Zwei Wiederholungen der Reaktion erbrachten **3** in Ausbeuten von 11 bzw. 25%.

24 (n = 3): 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.55$ (s, 2H, *endo-6-*, -7-H), 0.95 (s, 2H, *exo-6-*, -7-H), 1.25 (s, 3H, CH_3), 1.39–1.82 (m, 4H, $CH_2CH_2-CH_2Cl$), 3.17–3.38 (m, 2H, CH_2Cl). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.54$, 10.30 (s, C-1, C-3 in unbekannter Folge), 11.18 (q, Me), 23.75 (t, CH_2-CH_2), 32.44 (t, CH_2CH_2Cl), 34.38 (t, C-2, -4), 44.68 (t, CH_2Cl). – MS (70 eV): m/z (%) = 144 (14) [M^+], 95 (27), 93 (15), 91 (11), 84 (100), 82 (47), 81 (29), 79 (24), 77 (21), 67 (83), 53 (23), 41 (33), 39 (28).

$C_8H_{13}^{35}Cl$ Ber. 144.071 Gef. 144.074 (MS)

3: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.50$ (t, $J = 6.7$ Hz, 2-, 4- H_2), 1.60 (br. s, 2H, *endo-6-*, -7-H), 2.22 (qui, $J = 6.7$ Hz, 2H, 3- H_2), 2.24 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H, *exo-6-*, -7-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.72$ (s, C-1, -5), 30.81 (t, C-2, -4), 42.32 (t, C-3), 52.96 (t, C-6, -7); siehe auch Lit.^[6]

b) *Thermische Isomerisierung von 3*: 26 mg (0.28 mmol) **3** destillierte man bei Raumtemp. (Bad)/ 6×10^{-6} Torr durch eine 75 cm lange Quarzglasspirale, die sich in einem auf 380°C geheiztem Röhrenofen befand und die mit einem Auffanggefäß verbunden war, das auf –78°C gekühlt wurde. Die farblose Flüssigkeit wurde i. Vak. unkodensiert, wobei man 15 mg (58%) eines 2:1-Gemisches aus 3-Methylencyclohexen (**25**) und 4-Methylencyclohexen (**26**) isolierte. Die Konstitutionssicherung der beiden Isomeren beruht auf den NMR-Spektren^[17,18].

25: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.52$ (m, 2H, 5- H_2), 1.86 (m, 2H, 4- H_2), 2.23 (m, 2H, 6- H_2), 4.77 (br. s, 2H, $H_2C=C$), 5.69 (m, 1H, 1-H), 6.19 (dt, $J = 9.9$ Hz und 2.1 Hz, 2-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.13$ (t, C-5), 25.53 (t, C-6), 31.11 (t, C-4), 110.78 (t, = CH_2), 126.46 (d, C-1), 127.03 (d, C-2), 143.43 (s, C-3). – GC/MS: Säule CP Wax 57 CB (25 m, Innendurchmesser 0.33 mm), Injektortemp. 200°C, Säulentemp. 150°C, Trägergas N_2 . – MS (70 eV): m/z (%) = 95 (34), 94 (62) [M^+], 93 (43), 91 (43), 80 (31), 79 (100), 78 (32), 77 (56), 65 (39), 64 (37), 53 (35), 52 (31), 51 (35).

26: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.03$ (m, 2H, 6- H_2), 2.18 (m, 2H, 5- H_2), 2.66 (m, 2H, 3- H_2), 4.82 (br. s, 2H, = CH_2), 5.59 (m, 2H, 1-, 2-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.79$ (t, C-5), 31.94 (t, C-6), 33.82 (t, C-3), 107.95 (t, = CH_2), 130.03, 130.19 (2 d, C-1, -2 in unbekannter Folge), 145.76 (s, C-4). – GC/MS (GC wie bei **25**) (70 eV): m/z (%) = 95 (19), 94 (77) [M^+], 93 (48), 91 (61), 80 (31), 79 (100), 78 (49), 77 (80), 66 (61), 65 (47), 54 (40), 53 (53), 52 (33), 51 (49).

c) **3** und Thiophenol: Aus 400 mg (1.23 mmol) **11b** erzeugte man wie unter VI,2,a) beschrieben eine Probe des Propellans **3**, der man 135 mg (1.23 mmol) Thiophenol zuspritzte. Man rührte die Mischung 1 h bei Raumtemp., verdünnte mit 100 ml Ether und extrahierte das unverbrauchte Thiophenol mit 10 ml 2 N NaOH. Nach Entfernen des Solvens reinigte man das ölige Rohprodukt durch PSC mit Pentan und isolierte 27 mg (11% bezogen auf **11b**) Bicyclo[3.1.1]hept-1-yl-phenylthioether (**28**) als blaßgelbe Flüssigkeit.

– IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2942 cm^{-1} , 2842, 1653, 1635, 1474, 1438, 1239, 1086, 1001, 748, 693. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (Zuordnung unsicher) δ = 1.67–1.74 (m, 4H), 1.79–1.87 (m, 2H), 1.96 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.04 (m, 2H), 2.34 (sept, J = 3.2 Hz, 1H), 7.27–7.43 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.67, 27.85 (2 t, C-4, -3), 31.06 (d, C-5), 35.41 (t, C-2), 39.53 (t, C-6, -7), 51.93 (s, C-1), 127.74 (2 C), 128.58 (2 C), 129.72 (1 C) (3 d, Aromaten-C), 132.96 (s, Aromaten-C). – MS (70 eV): m/z (%) = 204 (54) [M^+], 177 (13), 176 (74), 150 (40), 149 (16), 147 (11), 135 (35), 123 (14), 110 (50), 109 (26), 95 (100), 94 (26), 91 (18), 79 (25), 77 (24), 67 (39), 65 (21), 55 (21), 41 (28), 39 (23).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}^{32}\text{S}$ Ber. 204.097 Gef. 204.094 (MS)

3) [4.1.1]Propellan 4. – a) Reaktion von 11c mit Methylolithium: Man versetzte die Lösung von 1.00 g (2.95 mmol) 11c in 10 ml Ether bei -78°C mit 6.5 mmol MeLi in Ether und rührte die Mischung 20 h bei Raumtemp. Alle flüchtigen Anteile wurden i. Vak. in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert und der Ether aus dem Destillat bei 20°C (Bad) bis zu einem Druck von 30 Torr entfernt. Es blieben 158 mg (34%) farbloses Öl zurück, dessen NMR-Spektrum auf 1-(4-Chlorbutyl)-3-methylbicyclo[1.1.0]butan (24, n = 4) wies. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.58 (s, 2H, *endo*-2-, -4-H), 0.99 (s, 2H, *exo*-2-, -4-H), 1.30 (s, 3H, Me), 1.09–1.70 (m, 6H, $[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.05–3.34 (m, 2H, CH_2Cl). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.66, 11.09 (2 s, C-3, C-1 in unbekannter Folge), 11.27 (q, Me), 25.71, 26.59, 32.62 (3 t, $[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Cl}$ in unbekannter Folge), 34.32 (t, C-2, -4), 44.80 (t, CH_2Cl). – MS (70 eV): m/z (%) = 160 (3.5), 158 (11) [M^+], 109 (11), 95 (30), 84 (36), 82 (49), 81 (48), 79 (31), 68 (27), 67 (100), 55 (23), 53 (25), 41 (40), 39 (27).

$\text{C}_9\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}$ Ber. 158.086 Gef. 158.089 (MS)

b) Reaktion von 11c mit Butyllithium: Zur Lösung von 1.00 g (2.95 mmol) 11c in 10 ml Ether im -78°C -Bad tropfte man unter Rühren 5.90 mmol BuLi in Ether und rührte die Mischung 22 h bei Raumtemp. Bis zu einer Badtemp. von $40^\circ\text{C}/14$ Torr zog man alle flüchtigen Bestandteile in eine auf -78°C gekühlte Falle und entfernte den Ether und das Butylbromid aus dem Kondensat i. Vak. bis 40 Torr und einer Badtemp. von 25°C . Die NMR-Analyse des Rückstands (49 mg, 15%) wies auf [4.1.1]Propellan 4¹⁷. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.02 (m, 4H, 3-, 4-H₂), 1.13 (s, 2H, *endo*-7-, -8-H), 1.52 (s, 2H, *exo*-7-, -8-H), 2.01 (m, 4H, 2-, 5-H₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.11 (s, C-1, -6), 19.89 (t, C-3, -4), 23.18 (t, C-2, -5), 39.93 (t, C-7, -8).

c) 4 und Thiophenol: 1.00 g (2.95 mmol) 11c und 5.90 mmol BuLi brachte man gemäß VI,3,b) zur Reaktion und zog alle flüchtigen Anteile bei 40°C (Bad)/14 Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle. Zu diesem Kondensat gab man bei Raumtemp. 325 mg (2.95 mmol) Thiophenol und rührte die Lösung noch 1 h. Man verdünnte die Reaktionsmischung mit 100 ml Ether und extrahierte unverbrauchtes Thiophenol mit 100 ml 2 N NaOH. Nach Entfernen des Solvens reinigte man den öligen Rückstand über PSC in Pentan und erhielt 95 mg (15%) 1-Bicyclo[4.1.1]octylphenylthioether (29) als blaß-

gelbe Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2924 cm^{-1} , 2846, 1583, 1475, 1456, 1439, 1200, 1073, 1068, 1025, 866, 747, 692. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (Zuordnung unsicher): δ = 1.52–1.56 (m, 2H), 1.63–1.71 (m, 4H), 1.73–1.80 (m, 2H), 1.92–2.00 (m, 2H), 2.40–2.49 (m, 3H), 7.24–7.41 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.53, 25.93, 30.29 (3 t, C-4, -3, -5 in unbekannter Folge), 29.68 (d, C-6), 37.62 (t, C-7, -8), 37.92 (t, C-2), 51.43 (s, C-1), 127.42 (1 C), 128.55 (2 C), 134.21 (2 C) (3 d, Aromaten-C), 134.54 (s, Aromaten-C). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (13), 219 (15), 218 (100) [M^+], 205 (34), 190 (73), 141 (13), 135 (21), 110 (14), 109 (50), 108 (15), 67 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}^{32}\text{S}$ Ber. 218.113 Gef. 218.114 (MS)

- [1] J. Fuchs, Dissertation, Universität München, 1990.
 [2] K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6410–6411.
 [3] J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 397–398.
 [4] F. Alber, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 757–758.
 [5] K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3638–3641.
 [6] P. G. Gassman, G. S. Proehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6862–6863.
 [7] D. P. G. Hamon, V. C. Trenerry, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4962–4965.
 [8] J. Morf, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 5363–5366.
 [9] R. M. Carlson, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 111–114.
 [10] B. M. Trost, D. M. T. Chan, T. N. Nanninga, *Org. Synth., Coll. Vol. VII*, **1990**, 266–271.
 [11] C. S. Marvel, T. H. Shepherd, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 599–605.
 [12] L. N. Owen, A. G. Peto, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1146–1151.
 [13] D. Seyferth, R. L. Lambert Jr., M. Assol, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 255–286.
 [14] P. M. Warner, S.-C. Chang, M. J. Koszewski, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 5371–5374. – Siehe auch: A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1253–1258.
 [15] Y. Igarashi, Y. Kabe, T. Hagiwara, W. Ando, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 89–102.
 [16] K. Jug, A. Poredda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 761–764.
 [17] E. J. Parsons, P. W. Jennings, *Organometallics* **1988**, *7*, 1435–1437.
 [18] P. G. Gassman, S. M. Bosner, K. Mlinarić-Majerski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2652–2662.
 [19] K.-D. Baumgart, H. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2883–2916.
 [20] C. R. Noller, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, **1955**, 835–836.

[166/92]

CAS-Registry-Nummern

2: 36120-91-9 / 3: 65513-21-5 / 4: 51273-56-4 / 9a (n = 2): 55881-94-2 / 9b (n = 3): 142133-63-9 / 9c (n = 4): 142133-64-0 / 10a (n = 2): 104096-21-1 / 10b (n = 3): 142133-65-1 / 10c (n = 4): 142133-66-2 / 11a (n = 2): 142133-67-3 / 11b (n = 3): 142133-68-4 / 11c (n = 4): 142133-69-5 / 12a (n = 2): 142133-70-8 / 12b (n = 3): 142133-71-9 / 12c (n = 4): 142133-72-0 / 17: 142133-73-1 / 18: 142133-74-2 / 19: 142133-75-3 / 24 (n = 3): 142133-76-4 / 24 (n = 4): 142133-78-6 / 25: 1888-90-0 / 26: 13407-18-6 / 28: 142133-77-5 / 29: 142133-79-7 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CMeCH}_2\text{OH}$: 513-42-8 / (H_2CO): 30525-89-4 / Ethylenoxid: 75-21-8 / Oxetan: 503-30-0