

## Selektive Metallierung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien

### I. Monostannylierte Derivate \*

N. Hertkorn und F.H. Köhler \*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. April 1988)

#### Abstract

In contrast to earlier reports, bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene (**1**) can be deprotonated directly. The overall yield and the selectivity depend strongly on the reagent used. *n*-BuLi/TMEDA metallates less than 5% of **1**, whereas *t*-BuLi/TMEDA or *n*-BuLi/*t*-BuOK metallates 80 or 85% of **1**. This was established from quenching of the carbanions with Me<sub>3</sub>SnCl. The various stannylated isomers that have been obtained show that *n*-BuLi/*t*-BuOK attacks **1** exclusively at the allylic position 4 giving the *exo/endo*-isomers **4a/b**. *t*-BuLi/TMEDA prefers the vinylic positions 6 and 7 and leads to the isomers **2a/b** (or **3a/b** having *n*-Bu<sub>3</sub>Sn groups). No reaction occurs at the vinylic positions 2 and 3; this is shown by independent synthesis of the 3-stannylated derivative (**7**). **2a/b**, **3a/b**, **4a/b** and **7** were identified from the NMR parameters  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$ ,  $^nJ(^1\text{H}-^1\text{H})$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ ,  $^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ , and the isotope shifts  $^n\Delta^{119}\text{Sn}(^{13}\text{C}(i))$ . For **1** the <sup>13</sup>C NMR signals were assigned unequivocally by analysis of the <sup>13</sup>C satellite spectrum which also gave  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$  and  $^1\Delta^{13}\text{C}(i)(^{13}\text{C}(j))$ . The different reactivity shown by **1** is suggested to originate in the C–H acidity and in the influence of Li<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> on the transition state of the metallation. The isomer ratios could be traced back to the polarity of, and to torsional energies in **1**.

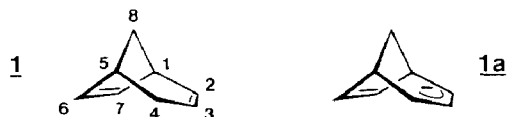
#### Zusammenfassung

Im Gegensatz zu früheren Berichten kann Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**1**) direkt deprotoniert werden. Die Gesamtausbeute und die Selektivität hängen stark vom Reagenz ab. *n*-BuLi/TMEDA metalliert weniger als 5% von **1**, *t*-BuLi/TMEDA bzw. *n*-BuLi/*t*-BuOK typischerweise 80 bzw. 85%. Das wird durch Abfangen der Carbanionen mit Me<sub>3</sub>SnCl nachgewiesen. Die verschiedenen stannylierten Isomeren, die erhalten werden, zeigen, daß *n*-BuLi/*t*-BuOK **1** ausschließlich in der

\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

allylischen Position 4 angreift und die *exo/endo*-Isomeren **4a/b** ergibt. *t*-BuLi/TMEDA bevorzugt die vinyllischen Positionen 6 und 7 und führt zu den Isomeren **2a/b** (alternativ **3a/b** mit *n*-Bu<sub>3</sub>Sn-Gruppen). Keine Reaktion tritt an den vinyllischen Positionen 2 und 3 ein; das wird durch unabhängige Synthese des 3-Stannylderivats (**7**) gezeigt. **2a/b**, **3a/b**, **4a/b** und **7** werden durch die NMR-Parameter  $\delta(^1\text{H})$ ,  $\delta(^{13}\text{C})$ ,  $\delta(^{119}\text{Sn})$ ,  $^nJ(^1\text{H}-^1\text{H})$ ,  $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ ,  $^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  und die Isotopenverschiebungen  $^n\Delta^{119}\text{Sn}(^{13}\text{C}(i))$  charakterisiert. Für **1** werden die <sup>13</sup>C-NMR-Signale eindeutig durch Analyse des <sup>13</sup>C-Satellitenspektrums zugeordnet, was zugleich  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$  und  $^1\Delta^{13}\text{C}(i)(^{13}\text{C}(j))$  ergibt. Es wird vorgeschlagen, daß die unterschiedliche Reaktivität von **1** aus dem Zusammenspiel der C–H-Acidität und des Einflusses von Li<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> auf den Übergangszustand der Metallierung folgt. Die Isomerenverhältnisse werden auf die Polarität von **1** und auf Torsionsenergien zurückgeführt.

Eine Möglichkeit, Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**1**) unter Beibehaltung des Kohlenstoffgerüsts zu funktionalisieren, besteht in der direkten Metallierung und anschließenden Reaktion mit einem Elektrophil. Wenn man bedenkt, daß allgemein die Acidität von allylischen Wasserstoffatomen größer ist als die von olefinischen, dann wird man für **1** Deprotonierung an C(4) erwarten. Aus der Gleichgewichtssacidität dieses C–H-Fragments ( $pK_s = 31.4$  [1]) geht hervor, daß die Reaktionsbedingungen nicht extrem sein sollten. Dennoch sind Versuche, **1** mit Kalium/Natrium-Legierung [2a], Isopropyllithium, Cumylkalium oder Triphenylmethylkalium [2b] zu deprotonieren, fehlgeschlagen. In vorläufigen Versuchen [3] haben wir gefunden, daß **1** mit Lithiumorganylen tatsächlich deprotoniert werden kann. Die Reaktion verläuft zwar weitgehend regioselektiv, jedoch nicht in Position 4, sondern in den vinyllischen Positionen 6 und 7. Im Hinblick auf eine Verkürzung der bisherigen [2] Synthese des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylanions (**1a**) ist die Metallierung in Position 4 jedoch wünschenswert. Wie vorläufig mitgeteilt, gelingt sie mittels intermediär gebildetem *n*-Butylkalium [4]. Hier berichten wir über Trialkylstannylderivate von **1**, die als Folgeprodukte der direkten Metallierung den Reaktionsablauf belegen und die teilweise als Speicherform des hochreaktiven Anions **1a** dienen. Das Hauptaugenmerk gilt der Reaktivität von **1**, während die NMR-spektroskopischen Belange zusammen mit distannylierten Derivaten und tricyclischen Folgeprodukten in einer gesonderten Mitteilung [5] genauer erörtert werden.

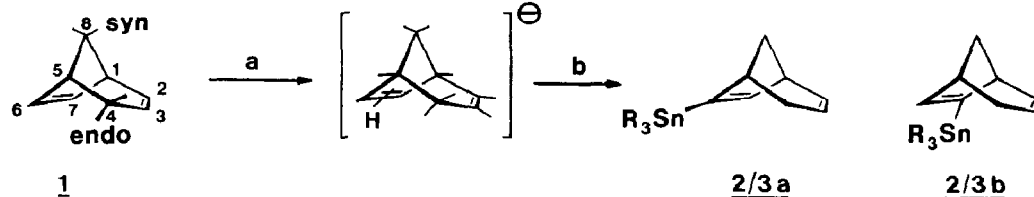


## Ergebnisse

### Synthesen

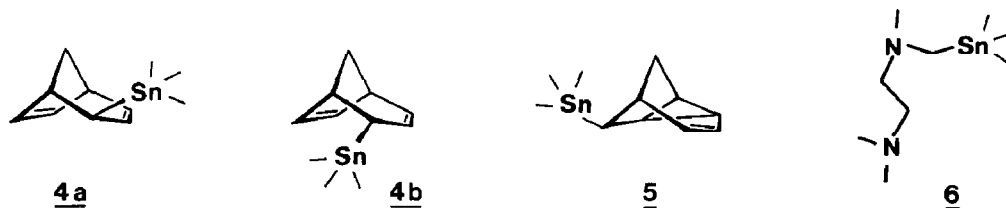
Die Metallierung von **1** gelingt mit Lithiumorganylen nur, wenn diese sehr reaktiv sind. Beispielsweise tritt mit *n*-Butyllithium, auch in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), keine oder nur geringfügige (<

5%) Reaktion ein. Dagegen greift *t*-Butyllithium **1** unter Zusatz von TMEDA sehr wirksam an; es entstehen Carbanionen, die im Sinne von Schema 1 mit Trimethyl- oder Tri-*n*-butylzinnchlorid reagieren. Die isomeren vinylic stannierten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene **2a/b** bzw. **3a/b** werden destillativ als Gemisch erhalten.



Schema 1. a: *t*-BuLi/TMEDA, THF,  $-78^\circ\text{C}$ ; b: 1)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 2)  $\text{H}_2\text{O}$ . R =  $\text{CH}_3$  (**2**), R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (**3**).

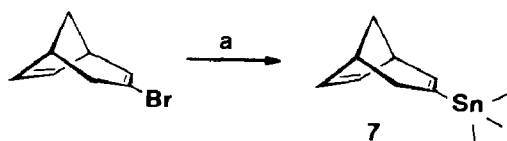
Die typische Ausbeute beträgt für R = Me bzw. R = *n*-Bu 80 bzw. 35% (bezogen auf **1**), optimierte Versuche ergeben  $> 90\%$  **2a/b**. Die *n*-Butylstannylverbindungen haben höhere Siedepunkte, so daß selbst bei Destillation im Hochvakuum teilweise Zersetzung eintritt. Es ist daher nur für **2a/b** sinnvoll, von den Ausbeuten auf die Effizienz der Deprotonierung von **1** zu schließen und weitere Untersuchungen durchzuführen.



Außer **2a/b** finden sich im Destillat als Nebenprodukte die Isomeren **4a/b** sowie wechselnde Mengen von **5** [5], **6** [6], Hexamethyldistannan und eine nicht identifizierte Verbindung, deren NMR-Daten ( $\delta(^{119}\text{Sn}) -41.0$  und  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) 465.7$  und  $338.8$  Hz) auf ein cyclisches Vinylstannan hinweisen.

Die Regioselectivität der Deprotonierung von **1** hängt innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der Reaktionsdauer, wohl aber vom Lösungsmittel und der Temperatur ab: sinkt diese bzw. die Donorstärke des Solvens, so entsteht mehr **2a/b**, wobei **2b** stärker begünstigt ist. Die Details sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eine vinyliche Metallierung von **1** ist auch in den Positionen 2 und 3 denkbar. Um das zu klären, haben wir das Isomer **7** nach Schema 2 in 55% Ausbeute (nicht optimiert) hergestellt. Mit den NMR-Daten von **7** läßt sich nachweisen, daß direkte Metallierung von **1** (vgl. Schema 1) in Position 3 im Rahmen der Meßgrenze (ca. 0.1%) nicht erfolgt. Dasselbe gilt für Position 2; denn aus **7** sowie **2a/b** lassen sich  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalverschiebungen für 2-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien ableiten, die mit denen des erwähnten Nebenproduktes ( $\delta(^{119}\text{Sn}) -41.0$ ) nicht übereinstimmen.



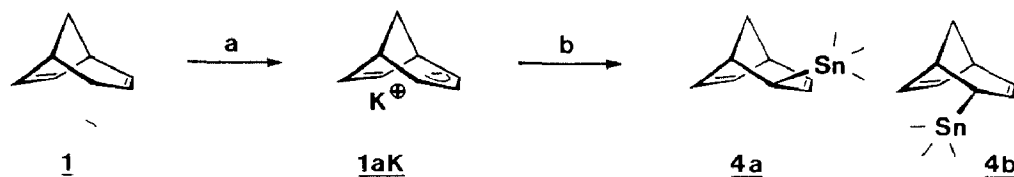
Schema 2. a: 1)  $\text{Me}_3\text{SnLi}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 2)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 1

Regioselektivität der Lithiierung von **1** mit t-BuLi/TMEDA

Rkt.-zeit (h)	Rkt.-temp. (°C)	Solvens	Anteil <sup>a</sup> Stannylderivat (%)				
			<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	Sonstige <sup>b</sup>
1	-78	Pentan	34.1	47.5	9.0	0.5	8.9
24	-78	Pentan	35.0	48.0	9.0	0.5	7.5
48	-78	Pentan	35.0	48.3	9.2	0.5	7.0
24	-78	THF	33.0	46.6	6.8	2.3	11.3
24	-100	Pentan	36.3	52.1	8.6	0.1	2.9

<sup>a</sup> Aus den Integralen der <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektren. <sup>b</sup> Darunter 2.7–4.8% eines unbekanntes Vinylstannans mit  $\delta(^{119}\text{Sn}) = -41.0$ .



Schema 3. a: n-BuLi/t-BuOK, Pentan, -60 °C; b: 1) THF, 2) Me<sub>3</sub>SnCl, -78 °C, 3) H<sub>2</sub>O.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien läßt sich auch mit n-BuLi/ t-BuOK direkt metallieren; wie Schema 3 zeigt, ist in diesem Fall ein allylisches H-Atom betroffen. Routinemäßig werden 85% Ausbeute erhalten; vermutlich verläuft die Reaktion jedoch quantitativ, denn in optimierten Ansätzen haben wir > 95% der reinen Isomeren **4a/b** erhalten. Das Verhältnis, in dem **4a/b** entstehen, läßt sich durch die Reaktionsbedingungen steuern; Details zeigt Tabelle 2. Durch fraktionierte Destillation kann **4a** isoliert werden.

#### <sup>119</sup>Sn-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten

Angesichts der Vielzahl der Produkte (vgl. Schemata 1–3) und ihrer niedrigen Symmetrie ist die <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie eine besonders effiziente Analyse-methode. Insbesondere erlauben die charakteristischen  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Bereiche eine schnelle Vorauswahl der Regioisomeren; Details werden in Ref. 5 besprochen. Die relativen Isomerenanteile (vgl. Tabelle 1 und 2) können durch Signalintegration bequem bestimmt werden. Dabei lassen sich Nebenprodukte mit 0.1% Anteil noch erfassen. Dementsprechend reicht das Signal/Rausch-Verhält aus, um für die Hauptprodukte alle  $^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) > 4$  Hz zu bestimmen. Tabelle 3 faßt die <sup>119</sup>Sn-

Tabelle 2

Stannylierung von **1aK**: Verhältnis von **4a/4b** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Solvens in Schritt a Schema 3	Temp. <sup>a</sup> (°C)	Zugabezeit von Me <sub>3</sub> SnCl <sup>a</sup> (min)	<b>4a/4b</b> <sup>b</sup> (%)
Pentan	-35	1	52/48
THF	-60	2	86/14
Pentan	-100	120	75/25

<sup>a</sup> Sonstige Bedingungen wie in Schritt b, Schema 3. <sup>b</sup> Aus den Integralen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten zusammen. Die Kopplungen  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  können auch den Satelliten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entnommen werden. In diesem Fall fassen wir unaufgelöste Zinnsatelliten als  $^{119/117}\text{Sn}$ -Mittelwert auf. Aus diesem Grund und wegen unterschiedlicher Lösungsmittel treten in Tabelle 3 Abweichungen auf, die die digitale Ungenauigkeit überschreiten. Soweit meßbar, sind die Werte  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  aus dem  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum vorzuziehen; ihre Zuordnung folgt für  $n > 1$  aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

Die Unterscheidung der Isomeren **a** und **b** von **2**, **3** und **4** ist erst mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren möglich. Für das Basismolekül **1** ist die Signalzuordnung bisher nicht gesichert:  $\delta(\text{C}(1/5))$  bzw.  $\delta(\text{C}(2/3/6/7))$  sind sehr ähnlich, und Christl et al. [8c] haben sie konsequenterweise als austauschbar angegeben. Andererseits sind die Verschiebungen  $\delta(\text{C}(2/3/6/7))$  von Stothers et al. [8a] durch selektive Entkopplung zugeordnet worden. Wir haben jetzt die C-C-Verknüpfung in **1** durch Analyse der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten gesichert. Die zugehörigen Kopplungen  ${}^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$  bzw.  $^{13}\text{C}$ -Isotopenverschiebungen  $\Delta^{13}\text{C}(i)$ , hervorgerufen durch benachbarte Atome  $^{13}\text{C}(j)$ , finden sich in Tabelle 3 bzw. 4. Zwar sind in Refs. [4,8] andere Konzentrationen und zum Teil Solvenzien verwendet ( $\text{CD}_3\text{OD}$  in Ref. [4]), dennoch dürften C(1/5) in Refs. [4,8a] zu vertauschen sein.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für **2a/b**, **3a/b**, **4a/b** und **7** hat folgende Basis: (a) Der Vergleich mit **1**. Die typischen von  $\text{R}_3\text{Sn}$ -Gruppen hervorgerufenen Verschiebungsincrementen [7] werden gefunden. (b) Der Betrag von  ${}^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  und das zugehörige Multipllett. (c) Selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplung in Einzelfällen. Eine einfache  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation [9] mit 23 Einzelexperimenten hat für **4a** C(1/5) sowie C(7) mit der unerwartet großen Kopplung  ${}^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}(7))$  32.6 Hz ergeben. (d)  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ ; besonders einfach ist die Identifizierung der Isomeren **4a/b** mit der Kopplung  ${}^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}(8))$ . Auch die Unterscheidung von C(2/3/6) in **4a**, deren Signale in einem Bereich von nur 0.3 ppm liegen, wenn man in  $\text{CDCl}_3$  arbeitet, gelingt glatt. Die gefundene Abfolge  $\delta(\text{C}(2/3/6))$  127.36, 127.39, 127.38 stimmt mit der Abfolge  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 44.9, 38.7, 65.6$  Hz überein, die – aufbauend auf den Daten ähnlicher Strukturteile [10] – zu erwarten war. In Dioxan- $d_8$  ist die Signaltrennung etwas besser (vgl. Tabelle 3).

Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind hilfreich (Daten siehe Experimenteller Teil). Die Analyse geht von den rein erhältlichen Verbindungen **4a** und **7** und dem Vergleich mit **1** [2a, 8c, 11] aus. Alle Resonanzen von **4a** und **7** sind gegenüber **1** geringfügig und uneinheitlich verschoben. Sämtliche gleichartige Kopplungen stimmen innerhalb  $\pm 0.3$  Hz überein. Verglichen mit **1** fehlt für **4a** auf Grund der Stannylierung das Signal von H(*exo*-4), und die Signale von H(1/5) sind besser getrennt. Für **7** hingegen fallen die Signale für H(1/5) bzw. H(2/7) zufällig zusammen (270 MHz), während das von H(3) erwartungsgemäß fehlt. Auf dieser Basis lassen sich die Signale der restlichen Isomeren auch in Gemischen zuordnen und viele Kopplungen  ${}^nJ(^1\text{H}-^1\text{H})$  entnehmen. Besonders charakteristisch, und zur schnellen Identifizierung geeignet, sind die Vier- bzw. Acht-Linien-Multipletts von H(6/7) für **2a/b** und **3a/b** bzw. **4a/b** und **7**.

## Diskussion

### *Einfluß der C-H-Acidität auf die Isomerenanteile*

Nach einer groben Einteilung hat Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien drei verschiedene Typen von H-Atomen: allylische (H(1/5), H(4)), vinylische (H(2/3), H(6/7)) und

Tabelle 3  
 $\delta(^{13}\text{C})^a$ ,  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})^a$ ,  $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})^{a,b}$ ,  $J(^{119}\text{Sn}(^{13}\text{C}(i)))^{a,c}$  und  $\delta(^{119}\text{Sn})$  von monostannylierten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen sowie  $\delta(^{13}\text{C})$  und  $J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$  von 1

Kern und Position <sup>d</sup> X(i)	1 <sup>c</sup>	2a <sup>f</sup>	2b <sup>f</sup>	3a <sup>g</sup>	3b <sup>g</sup>	7 <sup>h,i</sup>	4a <sup>f,k</sup>	4b <sup>f</sup>
C(1)	39.12 38.1,C(2) 36.9,C(7) 31.7,C(8)	40.78 137 59.4 59.2 0	44.54 137 48.8 48.8 -3	40.83 53.2	45.05 40.4	40.72 140.9 57.7 59.6 6	39.05 153.1 14.2 14.4 2	39.11 12.6 13.2 3 127.14
C(2)	134.18 38.1,C(1) 69.2,C(3)	134.49 160.3 8.9 9.0 -2	134.66 160.3 3.3 n n	134.38 7.9	134.44 5.9	143.54 159.8 16.6 16.6 13 -2	127.67 45.8 <sup>m</sup> 45.9 -2 127.74	48.4 49.6 2 127.28
C(3)	124.13 69.2,C(2) 38.7,C(4)	124.10 157.6 3.3 n n	124.25 157.5 3.3 n n	123.83 5.9	124.20 6.9	138.05 - 491.6 <sup>m</sup> 494.1 -13	127.74 38.4 39.6 3	39.6 39.8 0
C(4)	28.98 39.7,C(3) 32.0,C(5)	29.38 123.3 <sup>p</sup> 3.3 n n	29.50 125 <sup>p</sup> 10.0 9.2 1	28.64 o	29.28 o	33.76 126.5 <sup>p</sup> 34.5 34.7 3	29.82 130.4 331.5 <sup>m</sup> 331.3 -22	32.33 335.7 <sup>m</sup> 335.7 -21 41.36
C(5)	38.75 32.0,C(4) 38.5,C(6) 31.3,C(8)	44.03 137 49.4 49.6 -2	40.52 135 57.7 58.0 -1	44.49 41.3	40.46 51.2	39.33 133.0 41.0 42.0 0	42.38 136.5 14.2 14.4 2	41.36 14.7 13.2 3

C(6)	130.33	143.39	140.73	142.66	141.50	130.59	127.53	128.33
	38.5,C(5)	-	163.3			164.2		
	67.8,C(7)	456.6 <sup>m</sup>	32.2	453	26.6	°	61.0 <sup>m</sup>	31.0
C(7)		456.7	33.1			"	65.9	32.5
		-15	3			"	0	2
	139.93	149.97	153.29	150.46	152.34	139.90	136.71	136.24
	36.9,C(1)	165.9	-		°	168.7	165.4	
	67.8,C(6)	34.4	448.4 <sup>m</sup>		26.6	9.9	32.6	13.9
C(8)		35.0	448.1			9.8	33.5	13.2
		3	-17			-3	-2	3
	41.06	41.10	40.98	41.00	40.95	40.79	38.78	40.86
	31.7,C(1)	131.2 <sup>p</sup>	131.2 <sup>p</sup>			132.6 <sup>p</sup>	132.6 <sup>p</sup>	
	31.3,C(5)	26.6	27.2		23.6	24.6	9.2	6.8
C(α) <sup>a</sup>		26.8	27.1			9.8	7.1	35.4
		1	-1			-3	-3	2
		-9.78	-10.00	10.00	10.00	9.85	-10.52	-9.42
		128.4	128.2			128.3	128.4	
		349.2 <sup>m</sup>	350.4 <sup>m</sup>	339.6 <sup>m</sup>	340.6 <sup>m</sup>	336.2 <sup>m</sup>	309.9 <sup>m</sup>	309.9 <sup>m</sup>
Sn		348.5	349.8			339.5	310.1	310.1
		-12	-12			-13	-16	-16
		-46.3 <sup>r</sup>	-47.7 <sup>r</sup>	-54.6	-55.6	-40.1	3.1	-10.1

<sup>a</sup> Für jedes C-Atom Daten in dieser Reihenfolge untereinander; kursiv: Werte in Hz. <sup>b</sup> Oberer Wert: Abstand der nicht aufgelösten (außer <sup>m</sup>) <sup>119/117</sup>Sn-Satelliten des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums; unterer Wert: Abstand der <sup>13</sup>C-Satelliten des <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrums. <sup>c</sup> <sup>13</sup>C-Isotopeneffekte über *n* Bindungen auf δ(<sup>119</sup>Sn) verursacht durch C(*i*) in ppb; digitale Genauigkeit 0.9 ppb/Datenpunkt. <sup>d</sup> Vgl. Schema 1. <sup>e</sup> In Benzol-*d*<sub>6</sub>; kursiv: <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C(*j*)) in Hz. <sup>f</sup> In Benzol-*d*<sub>6</sub>; <sup>g</sup> In Benzol-*d*<sub>6</sub>. <sup>h</sup> In CDCl<sub>3</sub>. <sup>i</sup> <sup>119</sup>Sn-NMR; in Dioxan-*d*<sub>8</sub>. <sup>k</sup> <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H); in CDCl<sub>3</sub>. <sup>l</sup> Signalüberlappung. <sup>m</sup> Abstand der <sup>119</sup>Sn-Satelliten des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums. <sup>n</sup> Im Signalfuß verborgen. <sup>o</sup> Nicht beobachtet. <sup>p</sup> Mittelwert für *syn/anti*- bzw. *exo/endo*-H-Atome, vgl. Ref. [12]. <sup>q</sup> C(β, γ, δ): δ/<sup>n</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn-<sup>13</sup>C) in Hz für **3a**: 28.67/20.7, 26.71/55.1 und 53.2, 13.90/<4; für **3b**: 26.95/20.7, 27.69/55.1 und 53.2, 13.90/<4. <sup>r</sup> In der vorläufigen Mitteilung [3] sind diese δ(<sup>119</sup>Sn) versehentlich vertauscht.

Tabelle 4

Isotopeneffekte über eine Bindung  ${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)({}^{13}\text{C}(j))$  auf  $\delta({}^{13}\text{C}(i))$  in ppb<sup>a</sup> für **1**<sup>b</sup>

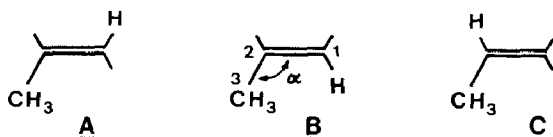
$i, j$	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)-$ ( ${}^{13}\text{C}(j)$ )	$i, j$	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)-$ ( ${}^{13}\text{C}(j)$ )	$i, j$	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)-$ ( ${}^{13}\text{C}(j)$ )
1,2	10	2,3	31	5,6	11
2,1	7	3,2	29	6,5	8
1,7	11	3,4	5	5,8	9
7,1	10	4,3	9	8,5	10
1,8	7	4,5	7	6,7	28
8,1	11	5,4	9	7,6	29

<sup>a</sup> Genauigkeit 1.9 ppb/Datenpunkt. <sup>b</sup> Numerierung vgl. Schema 1.

Methylen-H-Atome (H(8)). In dieser Reihenfolge sollte die Acidität drastisch abnehmen [13]. Die bevorzugte Abspaltung von H(6/7) gemäß Schema 1 steht dazu im Widerspruch und erfordert eine Deutung, die für ähnliche Fälle [14] nützlich ist.

Daß **1** nicht in Position 8 deprotoniert wird, ist zu erwarten, auch wenn infolge sterischer Spannung die Acidität dort etwas größer als in normalen Alkanen ist. In Position 1/5 hat **1** zwar allylische H-Atome; deren Acidität ist jedoch stark verringert, weil im entstehenden pyramidalen Anion eine stabilisierende Konjugation mit den benachbarten Doppelbindungen kaum zum Tragen kommt. Dementsprechend sind z. B. die benzyllischen H-Atome des Triptycens nur noch ähnlich acid wie die von Benzol oder normalen Olefinen [15].

Die Deprotonierung von **1** in Position 6/7 legt nahe, daß sich an den beiden Doppelbindungen nur H(2/3) normal verhalten. H(6/7) sind insofern anomal, als die Winkel C(1)–C(7)–C(6) und C(5)–C(6)–C(7) stark von den üblichen 120° abweichen (im abgeleiteten Anion **1aLi** z. B. 109.4 und 109.5° [16]). Wie die Acidität vinyllischer H-Atome vom CCC-Bindungswinkel  $\alpha$  abhängt, ist von Boerth und Streitwieser [17] an Propen untersucht worden. Wenn  $\alpha$  kleiner wird, dann sinkt die Acidität für H(*trans*-1) in **A**, umgekehrt steigt sie für H(*cis*-1) in **B** und H(2) in



**C**. Für H(6/7) von **1** trifft **A** und **C** zu, insgesamt dominiert jedoch die Zunahme der Acidität. Streitwieser's Daten gelten nur für die Gasphase; auch berücksichtigen sie nicht die Pyramidalisierung an C(6/7), die aufgrund der erhöhten Reaktivität der Doppelbindung von Norbornen [18] zu fordern [19] und die in Derivaten durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden ist [20]. Am Trend dürfte sich jedoch nichts ändern: Die stark verringerten CCC-Bindungswinkel an C(6/7) erhöhen in **1** die Acidität von H(6/7); die Winkel an C(2/3) sind größer, und H(2/3) sollten weniger acid sein. In Übereinstimmung damit finden wir, daß H(6/7), nicht aber H(2/3) von *t*-BuLi/TMEDA angegriffen werden.

Auch die Acidität von H(4) ist nicht normal; denn *n*-BuLi/TMEDA metalliert **1** in Position 4 praktisch nicht, während Propen unter diesen Bedingungen glatt Allyllithium liefert [21]. Ein Grund dafür ist, daß das Propenfragment in **1** alkyliert ist [22]; z. B. bildet Limonen mit *n*-BuLi/TMEDA nur ein exocyclisches Allylsys-

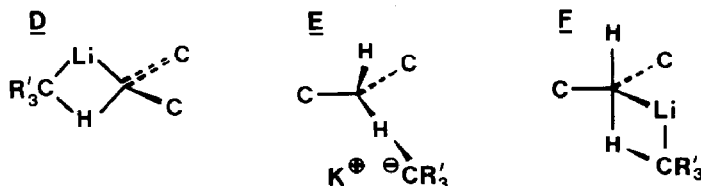


tem aus [23]. Zum anderen ist die in **1** fixierte Geometrie des Propenfragments wichtig: Experimente mit Cycloalkenen [24] und Rechnungen an Propen [17] zeigen, daß der  $pK_s$ -Wert allylischer C–H-Fragmente steigt, wenn der zugehörige CCC-Bindungswinkel sinkt (andere geometrische Einflüsse auf den  $pK_s$ -Wert von Propen [17] sind für **1** weniger wichtig, weil **1** und **1a** ähnlich gebaut sind). Der Winkel C(2)–C(3)–C(4) in **1**, der wie in **1aLi** [16] bei  $123^\circ$  liegen sollte, ist ca.  $9^\circ$  kleiner als der optimale Winkel [17b], was zu verminderter Acidität von H(4) führen sollte.

Zieht man Fazit und läßt man dabei den Einfluß der umstrittenen [1,2,4,8,16,25] Homoaromatizität außer acht, dann sollten in **1** die  $pK_s$ -Werte für H(4,6,7) ähnlich sein. Erst durch geeignete Substitution von **1** wird H(4) wieder deutlich acider als H(6/7) [8c].

#### *Einfluß der Alkali-Ionen auf die Isomerenanteile*

Die Betrachtung der C–H-Acidität reicht jedoch für das Verständnis unserer Befunde nicht aus; denn t-BuLi/TMEDA greift hauptsächlich H(6/7), n-BuLi/t-BuOK zunächst nur H(4) von **1** an. Der Übergangszustand der Metallierung spielt also eine wichtige Rolle. Zwar ist im Fall von n-BuLi/t-BuOK über die aktive Spezies (die wir Kaliumalkyl (KR) nennen wollen) nichts Genaues bekannt [26], es liegt aber nahe, die Gegenionen für die Befunde verantwortlich zu machen. Aufbauend auf den Überlegungen von Hartmann und Schlosser [27] erweitern wir unsere Arbeitshypothese [3] und nehmen an, daß Lithiumalkyl über einen Zustand vom Typ **D** bzw. **F** reagiert, Kaliumalkyl über **E**. In **D** und **E/F** entsprechen die betroffenen C-Atome den Atomen C(6) und C(4) von **1**.



Will LiR ein H(4) angreifen, so muß der Übergangszustand **F** aufgebaut werden, was durch C(6/7) bzw. C(8) eher behindert wird, als wenn LiR H(6/7) durch Bildung von **D** angreift. Bei der Reaktion von KR mit einem H(4) gemäß **E** ist die Hinderung dagegen geringer. Den Befund, daß KR H(4) bevorzugt angreift, deuten wir so, daß H(4) noch ausreichend acider als H(6/7) ist. Grundsätzlich kann die Bildung von **2**, **3** und **4** kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert sein; im ersten Fall ist mit Ummetallierungen zu rechnen. Auf der Stufe der Carbanionen haben wir bei gegebenem Kation innerhalb von zwei Tagen keine Ummetallierung (durch Abfangen mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ) beobachtet.

#### *Andere Einflüsse auf die Isomerenanteile*

Nach der Metallierung von **1** mit t-BuLi/TMEDA und Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  wird die Stannylgruppe häufiger an C(7) als an C(6) gefunden. Der Grund dürfte die polarisierende Wirkung des Propenfragments C(2/3/3) auf C(6/7) sein [27,25b]; als Folge davon ist C(6) negativer als C(7).

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylkalium reagiert mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bevorzugt zum *exo*-Isomeren **4a**. Als Ursache kommt die Solvatation von **1a** nicht in Betracht. Zwar

legen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen [28] nahe, daß bei  $25^\circ\text{C}$  in THF ein Kontaktionenpaar dominiert, was den einseitigen Angriff von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  begünstigen würde. Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses **4a/b** stimmt jedoch nicht mit der Bildung von solvensgetrennten Ionen überein; auch müßte analog Ref. [29] bei  $25^\circ\text{C}$  **4b** dominieren. Entscheidend dürfte vielmehr – ähnlich wie bei der Deuterierung [29] – die Torsionsenergie sein, die nötig ist, um H(4) in **1a** in *exo*- oder *endo*-Stellung zu bringen.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit lithium- oder kalium-organischen Verbindungen erfolgten unter gereinigtem Argon in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln. Nach Abfangen mit  $\text{R}_3\text{SnCl}$  wurde auf diese Vorkehrungen verzichtet. Die hydrolytische Aufarbeitung schloß folgende Standardoperationen ein: Versetzen mit ca. 300 ml Wasser unter Rühren bei  $0^\circ\text{C}$ , Extraktion mit zwei- bis dreimal 100 ml Pentan, Phasentrennung, Trocknung der organischen Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Abziehen der Solvenzien. Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Laboratorium im Hause durchgeführt.

### Metallierung von *Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 1* mit *t*-BuLi / TMEDA

48.3 mmol *t*-BuLi in 150 ml Pentan wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 7.06 ml (47.1 mmol) TMEDA versetzt, wobei ein weißer bis helloranger Niederschlag ausfiel. Dieser Suspension wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  4.96 g (46.7 mmol) **1** [30] gelöst in 50 ml Pentan in einem Guß zugesetzt. Nach Entfernen der Kühlung löste sich der Niederschlag innerhalb einer Stunde unter Farbvertiefung nach orange auf. Nach 24 h wurde die klare Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 9.31 g (46.7 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 20 ml Pentan versetzt, was zur sofortigen Entfärbung führte. Nach hydrolytischer Aufarbeitung (unter Zusatz von HCl zur Entfernung des TMEDA-Derivats **6**) wurde destilliert. Bei  $45^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar gingen 9.80 g (78% relativ zu **1**) einer farblosen, etwas lichtempfindlichen Flüssigkeit über, die 6-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**2a**), 7-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**2b**), *exo*-4-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**4a**) und *endo*-4-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**4b**) in Anteilen von 35.0, 48.0, 9.0 und 0.5% enthielt. Der Rest waren Nebenprodukte mit derselben oder sehr ähnlicher elementarer Zusammensetzung. Variation der Bedingungen siehe Tabelle 1.

Gef.: C, 49.45; H, 6.83.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$  (Isomeregemisch) ber.: C, 49.12; H, 6.75%.

**2a**:  $^1\text{H}$ -NMR (Dioxan- $d_8$ ):  $\delta$  0.15 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , 9H,  $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$  55.4/53.2 Hz),  $\delta$  1.75 (m, H(*endo*-4) und H(*syn*-8), 2H),  $\delta$  1.87 (m, H(*anti*-8), 1H),  $\delta$  2.31 (m, H(*exo*-4), 1H),  $\delta$  2.65 (m, H(5), 1H),  $\delta$  2.75 (m, H(1), 1H),  $\delta$  5.17 (d, H(3), 1H,  $^3J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(2))$  9.5 Hz),  $\delta$  6.01 (t, H(2), 1H),  $\delta$  6.44 (d, H(7), 1H,  $^3J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(1))$  2.7 Hz,  $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$  39.5 Hz).

**2b**:  $^1\text{H}$ -NMR (Dioxan- $d_8$ ):  $\delta$  0.15 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ , 9H,  $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$  55.4/53.2 Hz),  $\delta$  1.75 (m, H(*endo*-4) und H(*syn*-8), 2H),  $\delta$  1.87 (m, H(*anti*-8), 1H),  $\delta$  2.31 (m, H(*exo*-4), 1H),  $\delta$  2.65 (m, H(5), 1H),  $\delta$  2.75 (m, H(1), 1H),  $\delta$  5.17 (d, H(3), 1H,  $^3J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(2))$  9.5 Hz),  $\delta$  5.91 (d, H(6), 1H,  $^3J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(5))$  2.7 Hz,  $^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$  38.0 Hz),  $\delta$  6.01 (t, H(2), 1H).

Obige Experimente wurden analog mit *n*-Bu $_3\text{SnCl}$  anstelle von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  durchgeführt. Aus 3.23 g (30.4 mmol) **1** wurden mit 30.2 mmol *t*-BuLi, 4.53 ml (30.3

mmol) TMEDA und 13.1 ml (48.2 mmol) n-Bu<sub>3</sub>SnCl unter Destillation bei 150 °C und  $6 \times 10^{-3}$  mbar 4.14 g (34.5% relativ zu **1**) eines Isomerengemisches erhalten. Hauptprodukte waren 6-Tri-n-butylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**3a**) und 7-Tri-n-butylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**3b**) mit Anteilen von 40 und 50%.

**3a**: <sup>1</sup>H-NMR (Dioxan-d<sub>8</sub>): δ 0.9 (m, H(δ), 3H), δ 1.2–1.6 (m, H(α,β,γ), 6H), δ 1.7–2.0 (m, H(syn/anti-8) und H(endo-4), 3H), δ 2.3 (m, H(exo-4), 1H), δ 2.7 (m, H(1/5), 2H), δ 5.17 (dd, H(3), 1H), δ 6.01 (m, H(2), 1H), δ 6.43 (d, H(7), 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(7)–<sup>1</sup>H(1)) 2.7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn–<sup>1</sup>H) 34.7 Hz).

**3b**: <sup>1</sup>H-NMR (Dioxan-d<sub>8</sub>): δ 5.92 (d, H(6), 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(6)–<sup>1</sup>H(5)) 2.7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn–<sup>1</sup>H) 34.7 Hz), restliche δ wie bei **3a** außer dem fehlenden δ(H(7)).

### 3-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**7**)

Eine Lösung von 5.83 g (31.5 mmol) 3-Bromobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien [**30**] in 120 ml THF wurde auf –78 °C gekühlt und tropfenweise unter Rühren mit 45 mmol Me<sub>3</sub>SnLi [**31**] in 100 ml THF versetzt. Danach wurde unter Rühren aufgetaut, hydrolytisch aufgearbeitet und destilliert. Bei 38 °C und  $8 \times 10^{-3}$  mbar wurden 6.65 g (55%) von **7** in Form einer farblosen Flüssigkeit gewonnen.

Gef.: C, 49.20; H, 6.81. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>Sn ber.: C, 49.12; H, 6.75%.

IR (Film): 3060m, 2980m, 2940s, 2870m, 2810m, 1590m, 1450w, 1420w, 1350m, 1330m, 930m, 830m, 770s, 720s, 520s, 515m, 450m cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.04 (s, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H, <sup>2</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn–<sup>1</sup>H) 53.6/51.0 Hz), δ 1.82 (dt, H(syn-8), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(anti-8)) 9.3 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(1)) ≈ <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(5)) = 0.8 Hz), δ 1.92 (dddd, H(endo-4), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(endo-4)–<sup>1</sup>H(exo-4)) 17.9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(endo-4)–<sup>1</sup>H(5)) 1.1 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(endo-4)–<sup>1</sup>H(anti-8)) ≈ <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(endo-4)–<sup>1</sup>H(2)) = 1.0 Hz), δ 2.03 (m, H(anti-8), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(syn-8)) 9.3 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(5)) ≈ <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(1)) = 4.5 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(exo-4)) ≈ <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(endo-4)) = 1.0 Hz), δ 2.38 (dddd, H(exo-4), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(exo-4)–<sup>1</sup>H(endo-4)) 17.8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(exo-4)–<sup>1</sup>H(5)) 4.9 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(exo-4)–<sup>1</sup>H(2)) 2.5 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(exo-4)–<sup>1</sup>H(anti-8)) 1.0 Hz), δ 2.51 (m, H(1), und H(5), 2H), δ 5.69 (ddd, H(6), 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(6)–<sup>1</sup>H(7)) 5.7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(6)–<sup>1</sup>H(5)) 2.8 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(6)–<sup>1</sup>H(1)) 0.6 Hz), δ 6.22 (m, H(2) und H(7), 2H).

### exo-4-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**4a**) und endo-4-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**4b**)

Eine Lösung von 4.03 g (29.3 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ylkalium [**4**] in 50 ml THF wurde auf –60 °C gekühlt und mit einer Lösung von 6.46 g (32.4 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl in 20 ml THF versetzt. Nach Auftauen unter Rühren, hydrolytischer Aufarbeitung und Kurzwegdestillation [**32**] bei 32 °C und 10<sup>-2</sup> mbar wurden 6.69 g (85%) **4a** und **4b** im Verhältnis 43/7 erhalten. Bei der fraktionierten Destillation von 4.1 g **4a/b** wurden in der letzten Fraktion 0.4 g <sup>119</sup>Sn-NMR-spektroskopisch reines **4a** erhalten. Bezüglich anderer Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 2.

Gef.: C, 49.75; H, 6.71. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>Sn (Isomerengemisch) ber.: C, 49.12; H, 6.75%.

**4a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.08 (s, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H, <sup>2</sup>J(<sup>119/117</sup>Sn–<sup>1</sup>H) 51.6/49.3 Hz), δ 1.60 (m, H(syn-8), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(anti-8)) 9.5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(1)) ≈ <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(syn-8)–<sup>1</sup>H(5)) 0.8 Hz), δ 1.78 (m, H(endo-4), 1H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(endo-4)–<sup>1</sup>H(5)) 1.1 Hz), δ 1.89 (m, H(anti-8), 1H, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(syn-8)) 9.7 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(5)) ≈ <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(1)) 4.7 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-8)–<sup>1</sup>H(2)) 1.0 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H(anti-

8)-<sup>1</sup>H(*endo*-4)) 0.8 Hz),  $\delta$  2.49 (m, H(1), 1H),  $\delta$  2.66 (m, H(5), 1H),  $\delta$  5.24 (dddd, H(3), 1H,  $^3J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(2))$  9.3 Hz,  $^3J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(\textit{endo}-4))$  3.6 Hz,  $^4J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(1)) \approx ^4J(^1\text{H}(3)-^1\text{H}(5))$  0.8 Hz),  $\delta$  5.49 (ddd, H(6), 1H,  $^3J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(7))$  5.6 Hz,  $^3J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(5))$  2.8 Hz,  $^4J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(1))$  0.9 Hz),  $\delta$  5.77 (dddd, H(2), 1H,  $^3J(^1\text{H}(2)-\text{H}(3))$  9.4 Hz,  $^3J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(1))$  6.2 Hz,  $^4J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(\textit{endo}-4))$  2.0 Hz,  $^4J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(\textit{anti}-8))$  1.2 Hz),  $\delta$  6.08 (ddd, H(7), 1H,  $^3J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(6))$  5.7 Hz,  $^3J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(1))$  2.6 Hz,  $^4J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(5))$  0.9 Hz).

**4b:** <sup>1</sup>H-NMR (Dioxan-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  0.08 (s, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H,  $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$  51.7/49.4 Hz),  $\delta$  1.60 (m, H(*syn*-8), 1H),  $\delta$  2.02 (m, H(*anti*-8), 1H),  $\delta$  2.38 (m, H(*exo*-4), 1H,  $^3J(^1\text{H}(\textit{exo}-4)-^1\text{H}(5))$  5.1 Hz,  $^3J(^1\text{H}(\textit{exo}-4)-^1\text{H}(3)) \approx ^4J(^1\text{H}(\textit{exo}-4)-^1\text{H}(2))$  2.5 Hz,  $\delta$  2.65 (m, H(1), 1H),  $\delta$  2.75 (m, H(5), 1H),  $\delta$  5.36 (m, H(3), 1H),  $\delta$  5.58 (dd, H(6), 1H,  $^3J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(7))$  5.6 Hz,  $^3J(^1\text{H}(6)-^1\text{H}(5))$  2.9 Hz),  $\delta$  5.79 (dddd, H(2), 1H,  $^3J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(3))$  9.8 Hz,  $^3J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(1))$  6.2 Hz,  $^4J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(\textit{exo}-4))$  2.4 Hz,  $^4J(^1\text{H}(2)-^1\text{H}(\textit{anti}-8))$  1.1 Hz),  $\delta$  6.00 (dd, H(7), 1H,  $^3J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(6))$  5.6 Hz,  $^3J(^1\text{H}(7)-^1\text{H}(1))$  2.9 Hz).

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker CXP 200 und JEOL JNM-GX 270 aufgenommen. Me<sub>4</sub>Sn bzw. Solvenssignale dienten als interner Standard mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta(^{13}\text{C})$  128.00  $\delta(^1\text{H})$  7.15; Dioxan-*d*<sub>8</sub>:  $\delta(^{13}\text{C})$  66.50,  $\delta(^1\text{H})$  3.53; CDCl<sub>3</sub>:  $\delta(^{13}\text{C})$  77.00. Falls im Text nicht anders vermerkt, betrug die digitale Genauigkeit für alle Spektren mindestens 0.2 Hz/Datenpunkt. Das IR-Spektrum wurde mit dem Gerät Perkin-Elmer 577 aufgenommen.

## Dank

Unser Dank gilt Frau Dipl.-Chem. J. Blümel für die Ermittlung der  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ -Werte, der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium (N. H.) und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 W.N. Washburn, J. Org. Chem., 48 (1983) 4287.
- 2 (a) S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai und J.M. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3656; (b) J.M. Brown und J.L. Occolowitz, J. Chem. Soc. B, (1968) 411.
- 3 F.H. Köhler und N. Hertkorn, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 407.
- 4 F.H. Köhler und N. Hertkorn, Chem. Ber., 116 (1983) 3274.
- 5 N. Hertkorn und F.H. Köhler, Z. Naturforsch. B, zur Publikation eingereicht.
- 6 F.H. Köhler, N. Hertkorn und J. Blümel, Chem. Ber., 120 (1987) 2081.
- 7 (a) P.J. Smith und A.P. Tupciauskas, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 8 (1978) 292; (b) B. Wrackmeyer, *ibid.*, 16 (1986) 73.
- 8 (a) J.B. Stothers, J.R. Swenson und C.T. Tan, Can. J. Chem., 53 (1975) 581; (b) M. Christl, H. Leininger und D. Brückner, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 4843; (c) M. Christl und D. Brückner, Chem. Ber., 119 (1986) 2025.
- 9 B. Birdsall, N.J.M. Birdsall und J. Feeney, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 316.
- 10 (a) G. Wickham, D. Young und W. Kitching, J. Org. Chem., 47 (1982) 4884; (b) D. Doddrell, M.L. Bullpitt, C.J. Moore, C.W. Fong, W. Kitching, W. Adcock und B.D. Gupta, Tetrahedron Lett., (1973) 665; (c) D. Young und W. Kitching, J. Org. Chem., 50 (1985) 4098.
- 11 T.J. Katz und S.A. Cereface, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 1049.
- 13 S.H. Pinc, J.B. Hendrickson, D.J. Cram und G.S. Hammond, Organische Chemie, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1987, S. 226 ff.

- 14 J. Blümel und F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 303.
- 15 A. Streitwieser und G.R. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5081.
- 16 N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller und G. Reber, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 462; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 468.
- 17 (a) D.W. Boerth und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 750. (b) P. v. R. Schleyer, *ibid.*, 107 (1985) 4793.
- 18 R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 171.
- 19 J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 2435.
- 20 A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J.-L. Birbaum, P.A. Carrupt, L. Schwager und P. Vogel, *Helv. Chim. Acta*, 67 (1984) 1136.
- 21 S. Akiyama und J. Hooz, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4115.
- 22 D.W. Boerth und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6443.
- 23 R.J. Crawford, W.E. Erman und C.D. Broaddus, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4298.
- 24 A. Streitwieser und D.W. Boerth, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 755.
- 25 (a) J.B. Grutzner und W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1372; (b) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *ibid.*, 103 (1981) 1375; (c) J.M. Brown, R.J. Elliott und W.G. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1982) 485; (d) R.E. Lee und R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5078; (e) R. Lindh, B.O. Roos, G. Jonsäll und P. Ahlberg, *ibid.*, 108 (1986) 6554; (f) P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, A.J. Kos, H. Mayr und J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1583.
- 26 D. Wilhelm, T. Clark und P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C1.
- 27 J. Hartmann und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 453.
- 28 N. Hertkorn, *Dissertation Technische Universität München*, 1987.
- 29 J.M. Brown und E.N. Cain, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3821.
- 30 W.R. Moore, W.R. Moser und J.E. LaPrade, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2200.
- 31 W. Kläui und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 331.
- 32 F.H. Köhler und W. Pröbldorf, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1026.