

DER STERISCHE ABLAUF DER SÄUREKATALYSIERTEN SOLVOLYSE  
VON BICYCLOBUTANEN

G. Szeimies und A. Schloßer

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 29 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Die Addition von Brönsted-Säuren HX an das Bicyclo(1.1.0)butan-System liefert über Carbonium-Ionen als Zwischenstufen Cyclobutyl-, Cyclopropylcarbinyl- oder Allylcarbinylverbindungen oder Gemische dieser Komponenten (1-10). Der an einigen Beispielen studierte sterische Ablauf des zu Cyclopropylcarbinylprodukten führenden Prozesses zeigt eine bemerkenswerte Spezifität: das eintretende Proton (oder Deuteron) nimmt am Cyclopropylring stets cis-Stellung zum exo-cyclischen Carbinylkohlenstoff ein (2,10) (siehe Abb.1).

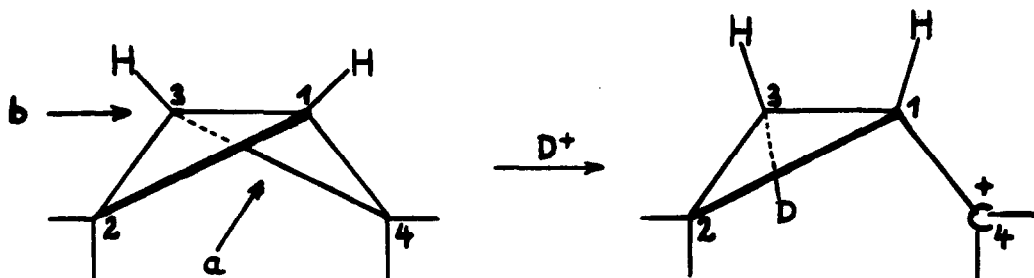


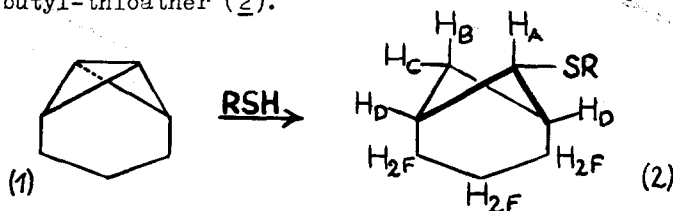
Abb.1: Stereochemie der  $D^+$ -Addition an Bicyclobutan

Die bisher bekannten experimentellen Ergebnisse (2,10) lassen für den stereochemischen Ablauf dieser Reaktion zwei Möglichkeiten offen:  
a) Der Angriff des Protons erfolgt auf eine der vier Seitenbindungen des Bicyclobutans und führt direkt zum Cyclopropylcarbinylprodukt

(Pfeil a, Abb.1).

- b) Das Proton greift die Zentralbindung  $C_1-C_3$  von der Rückseite aus an (Pfeil b, Abb.1). Es entsteht ein gewinkeltes Cyclobutylkation, das zum Cyclopropylcarbinylkation umlagert. Zwei Voraussetzungen müssen für diesen Reaktionsverlauf erfüllt sein: das Cyclobutylkation muß in seiner gewinkelten Form ein ausgeprägtes Energie-Minimum besitzen; die Cyclobutyl-Cyclopropylcarbinyl-Umlagerung muß stereospezifisch sein. Experimentelle Beobachtungen <sup>(11)</sup> wie semi-empirische SCF-Rechnungen <sup>(10)</sup> bestätigen die erste Voraussetzung. Die zweite wird gewährleistet durch die Tatsache; daß kürzlich die umgekehrte Reaktion, die Umlagerung des Cyclopropylcarbinyl- in das Cyclobutylkation als stereospezifisch ablaufend erkannt wurde <sup>(12)</sup>.

In der Umsetzung von Bicyclo(1.1.0)butanen mit Mercaptanen haben wir eine Reaktion entdeckt, die zwischen den Wegen a) und b) zu unterscheiden gestattet. Bicyclobutan und Thiophenol geben bei 0° C unter Lichtausschluß in quantitativer Ausbeute als einziges Produkt Cyclobutyl-phenyl-thioäther. Tricyclo(4.1.0.0<sup>2,7</sup>)heptan (1) liefert unter ähnlichen Bedingungen mit Phenyl- oder tert.-Butylmercaptan ebenfalls quantitativ endo-6-Bicyclo(3.1.1)heptyl-phenyl-thioäther bzw. endo-6-Bicyclo(3.1.1)heptyl-tert.-butyl-thioäther (2).



Das NMR-Spektrum von 2 (60 MHz, CCl<sub>4</sub>) (H<sub>A</sub>(1), 6.60 τ, t, J=5.5 Hz; H<sub>D</sub>(2), 7.62 τ, m; H<sub>B</sub>+H<sub>C</sub>+H<sub>F</sub>(8), 8.21 τ, m; tert.-Butyl-Protonen (9), 8.72 τ, s) enthält keine Signale von Cyclopropan- und Olefinprotonen und schließt somit Norcaran- und Cycloheptenstrukturen aus. Die endo-Stellung des Mercaptylrestes am Norpinansystem ergibt sich aus der Aufspaltung des Protons

$H_A$  als Triplett. In der endo-Position würde  $H_A$  außer mit den Brückenkopfprotonen  $H_D$  auch mit  $H_C$  koppeln<sup>(13)</sup>. Die Entschwefelung von 2 mit Raney-Nickel in siedendem Methanol<sup>(14)</sup> oder mit Lithium in Methylamin<sup>(15)</sup> liefert in ca. 50-proz. Ausbeute Norpinan, dessen NMR-Spektrum identisch war mit dem von authentischem Material<sup>(16)</sup>.

Früheren Beobachtungen entsprechend sollen sich Thiole an 1-Cyano-bicyclobutane über einen Radikalkettenmechanismus addieren<sup>(5,17)</sup>. Die von uns angewendeten Reaktionsbedingungen schließen einen solchen Prozeß aus. Die Zentralbindung des Bicyclobutansystems kann aber auch durch nucleophile Teilchen aufgespalten werden<sup>(5)</sup>. Die Ergebnisse einer kinetischen Untersuchung der Addition von tert.-Butylmercaptan an 1 lassen dieser Möglichkeit keinen Raum. Der Zusatz von tertiären Aminen verlangsamt die Geschwindigkeit der Thioladdition um mehr als eine Größenordnung. Zusatz einer katalytischen Menge Schwefelsäure beschleunigt die Additionsreaktion hingegen merklich. Diese Resultate lassen wohl kaum etwas anderes als den elektrophilen Primärangriff des Protons zu. Dieses nähert sich der Zentralbindung des Bicyclobutans also von der Rückseite (Weg b), wobei ein gewinkeltes Cyclobutylkation entsteht, das vom starken Nucleophil Thiol oder Thiolation sofort abgefangen wird, während es sich bei der Methanolyse oder Acetolyse zum (stabileren) Cyclopropylcarbonylkation umlagern kann<sup>(10)</sup>.

Ein Rückseitenangriff auf die Zentralbindung des Bicyclobutansystems durch Elektrophile wurde ebenfalls bei der Reaktion von Dehydrobenzol mit Tricyclo(4.1.0.0<sup>2,7</sup>)heptan beobachtet<sup>(18)</sup>. Dieser Reaktionsweg steht in Einklang mit Überlegungen aus AB-INITIO-SCF-Rechnungen<sup>(19)</sup>, die der Rückseite der Zentralbindung eine hohe Elektronendichte zuschreiben.

Literatur:

1. W.G.Dauben und F.G.Willey, Tetrahedron Letters 1962, 893.
2. W.G.Dauben und W.T.Wipke, Pure and Applied Chem. 9, 539 (1964).
3. K.B.Wiberg, G.M.Lampman, D.S.Connor, P.Skertler und J.Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965).
4. W.v.E.Doering und J.F.Coburn Jr., Tetrahedron Letters 1965, 991.
5. E.P.Blanchard Jr. und A.Cairncross, J.Amer. Chem.Soc. 88, 487(1966).
6. G.Just und V.Di Tullio, Can.J.Chem. 42, 2153 (1964).
7. G.Bauslaugh, G.Just und E.Lee-Ruff, Can.J.Chem. 44, 2837 (1966).
8. W.G.Dauben und C.D.Poulter, Tetrahedron Letters 1967, 3021.
9. W.G.Dauben, J.H.Smith und J.Saltiel, J.Org.Chem. 34, 261 (1969).
10. K.B.Wiberg und G.Szeimies, J.Amer.Chem.Soc. 92, 571 (1970).
11. G.A.Olah, D.P.Kelly, C.L.Jeuell und R.D.Porter, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2544 (1970).
12. Z.Majerski und P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 93, 665 (1971).
13. K.B.Wiberg und H.A.Hess Jr., J.Org.Chem. 31, 2250 (1966).
14. siehe z.B. G.R.Pettit und E.E.van Tamelen, "Desulfurization with Raney Nickel" in Organic Reactions Vol.12, 356 ff.
15. W.E.Truce, D.P.Tate und D.N.Burdge, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2872 (1960).
16. Das von uns erhaltene NMR-Spektrum war identisch mit dem für Norpian in der Lit. angegebenen. Siehe hierzu H.Musso, K.Naumann und K.Grychtol, Chem.Ber. 100, 3614 (1967).
17. H.K.Hall Jr., E.P.Blanchard Jr., S.C.Cherkofsky, J.B.Sieja und W.A.Sheppard, J.Amer.Chem.Soc. 93, 110 (1971).
18. P.G.Gassman und G.D.Richmond, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2090 (1970).
19. J.M.Shulman und G.J.Fisanick, J.Amer.Chem.Soc. 92, 6653 (1970).