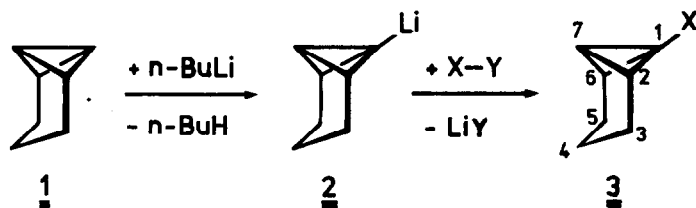


DARSTELLUNG VON 1-SUBSTITUIERTEN TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTANEN

G. Szeimies*, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch
 Institut für Organische Chemie der Universität München
 Karlstr. 23, D-8000 München

(Received in Germany 14 April 1977; received in UK for publication on 9 May 1977)

Die nicht unbeträchtliche Acidität der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfprotonen ist früh erkannt ¹⁾ und zur Einführung von Deuterium ¹⁾, der Methyl- ¹⁾, Methoxymethyl- ²⁾, 2-Methoxyethyl- ²⁾ und der Methoxycarbonylgruppe ³⁾ in diese Position genutzt worden. Wir berichten hier über die Ergebnisse einiger Reaktionen, bei denen der Wasserstoff in 1-Stellung eines Bicyclo[1.1.0]butans, und zwar des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (1) ⁴⁾, durch eine Reihe weiterer Substituenten ausgetauscht werden konnte. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenwasserstoff 1 mit n-Butyllithium in Ether zum Anion 2 deprotoniert, 2 anschließend mit elektrophilen Reagenzien X-Y umgesetzt, wobei 1-X-substituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 3 entstanden.



Unsere Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie sollten sich auf jedes Bicyclo[1.1.0]butan-System übertragen lassen, aus dem ein Brücken-

kopf-Anion darstellbar ist.

Tab. 1: Zusammenstellung der 1-X-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 3

<u>3</u>	X	- Y	%Ausb.	Kp./Druck (°C/Torr)	Zugabe ^{a)}	Lit.
<u>a</u>	CH ₃ S	- SCH ₃	52	27-28/0.02	n	5
<u>b</u>	C ₆ H ₅ S	- SC ₆ H ₅	59	70-71/0.02	n	5
<u>c</u>	CH ₃ Se	- SeCH ₃	64	92-95/12	n	5
<u>d</u>	4-Cl-C ₆ H ₄ Se	- SeC ₆ H ₄ -4-Cl	11	100-105/0.02	n	5
<u>e</u>	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₂	- F	57	56-60 ^{b)}	i	6
<u>f</u>	NC	- OC ₆ H ₅	30 ^{c)}	80-90/12	i	7
<u>g</u>	Cl	- SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃	54	25-27/12	i	8
<u>h</u>	Br	- SO ₂ C ₆ H ₄ -4-CH ₃	47	58-60/12	i	-
<u>i</u>	I	- I	38	86-90/12	i ^{d)}	9

a) n bedeutet: XY wurde zu 3 getropft; i bedeutet: 3 wurde zu XY getropft.

b) Schmp. c) 3f war mit einer unbekanntem Substanz verunreinigt.

d) Rasche Zugabe von 3 zum vorgelegten I₂ erforderlich, da 3i mit I₂ reagiert.

Die Struktursicherung der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivate 3 gründet sich auf die ¹H-NMR-Spektren, auf die Massenspektren und auf die Elementaranalyse. Die ¹H-NMR-Spektren von 3a - 3i zeigen außer den zu erwartenden Signalen des Substituenten X (bei 3a - 3e) eine starke Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Stammverbindung 1 ^{1,4}). In allen Fällen erscheinen das C⁷-Proton als Triplet (J=2.5-4.0 Hz), das jeweilige Signal der C², C⁶-Protonen als wenig aufgelöstes Multiplett, die 6 Methylenprotonen der Dreikohlenstoffbrücke C³C⁴C⁵ als verbreitertes Singlett. Die Werte der chemischen Verschiebungen dieser Signalgruppen sind in Tab. 2 zusammengefaßt, in der auch die intensivsten Bruchstücke der Massenspektren von 3a - 3i

angegeben sind.

Tab.2: Chemische Verschiebungen (ppm, τ -Skala) der Gerüstprotonen von 3 (60 MHz, CDCl_3) und m/e-Fragmente von 3 bei der Massenspektrometrie (70 eV)

<u>3</u>	C ⁷ -H	C ² H, C ⁶ H	(CH ₂) ₃	m/e (%)
<u>a</u>	8.23	7.48	8.62	140(75), 125(69), 93(36), 92(33), 91(100)
<u>b</u>	8.06	7.35	8.46	202(100), 110(41), 93(46), 92(26), 91(83)
<u>c</u>	8.20	7.46	8.63	188(55), 93(70), 92(48), 91(100)
<u>d</u>	8.03	7.32	8.53	284(48), 93(100), 92(26), 91(69)
<u>e</u>	7.39	6.73	8.62	248(58), 139(36), 93(52), 92(37), 91(100)
<u>f</u>	7.38	7.01	8.58	---
<u>g</u>	8.08	7.14	8.65	128(22), 93(75), 92(12), 91(64), 77(100)
<u>h</u>	8.09	7.22	8.68	174+172(30), 93(100), 92(21), 91(76)
<u>i</u>	8.23	7.33	8.63	220(32), 93(76), 92(10), 91(69), 77(100)

Über die Ergebnisse der Reaktionen von 3 mit Elektrophilen, Nucleophilen und Radikalen werden wir demnächst berichten.

Arbeitsvorschrift für 3g: Zu einer Lösung von 0.40 mol n-Butyllithium in 100 cm³ Ether gab man 25.0 g (0.266 mol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan^{4,10}) und rührte die zunächst klare Lösung 24 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre. Die dabei entstandene Suspension von 1-Lithio-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan wurde (unter N₂ als Schutzgas) in einen Tropftrichter transferiert und innerhalb von 20 min zu einer gerührten Lösung von 76.2 g (0.400 mol) 4-Tolylsulfonylchlorid in 250 cm³ Ether zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei Raumtemperatur tropfte man langsam 150 cm³ Wasser zu der Reaktionsmischung, trennte die Etherphase ab und entfernte nach Trocknen mit Magnesiumsulfat das Lösungsmittel durch Abdestillieren bei

Normaldruck. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit zog man die flüchtigen Anteile bei 0.01 Torr bis zu einer Badtemperatur von 80°C in eine mit Trockeneis gekühlte Falle. Die Fraktionierung dieses Anteils über eine Vigreux-Kolonne (15 cm) erbrachte 18.4 g (54%) 1-Chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (3g) als farblose Flüssigkeit vom Kp. 25-27°C/Torr (Analyse: Ber. C 65.38 H 7.05; Gef. C 65.25 H 7.34).

1-Chlor-7-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan wurde analog aus 1-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan in einer Ausbeute von 44% gewonnen ¹¹⁾.

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

Literatur

- (1) G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
- (2) L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 203 (1974).
- (3) L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 224 (1974).
- (4) W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, J.Am.Chem.Soc. 83, 2019 (1961).
- (5) A.Schönberg, A.Stephenson, H.Kaltschmitt, E.Petersen und H.Schulten, Chem.Ber. 66, 237 (1933).
- (6) H.Fukuda, F.J.Frank und W.E.Truce, J.Org.Chem. 28, 1420 (1963).
- (7) E.Grigat, R.Pütter und E.Mühlbauer, Chem.Ber. 98, 3777 (1965); D.Martin und S.Rackow, ibid. 98, 3662 (1965).
- (8) G.Köbrich, Chem.Ber. 92, 2981 (1959); G.Köbrich und H.Büttner, Tetrahedron 25, 883 (1969).
- (9) Siehe hierzu: U.Schöllkopf, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd.XIII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970, S. 222, und dort zitierte Lit.
- (10) P.G.Gassman und G.D.Richmond, J.Am.Chem.Soc. 92, 2090 (1970).
- (11) Kp. 62-65°C/12Torr. ¹H-NMR (rein): $\tau = 7.66$ (breites s, C²-H, C⁶-H), 8.67 (s, CH₃), 8.77 (breites s, (CH₂)₃). - MS(70 eV): m/e(%) = 142 (33), 127(30), 107(58), 91(100), 79(62), 77(37).