

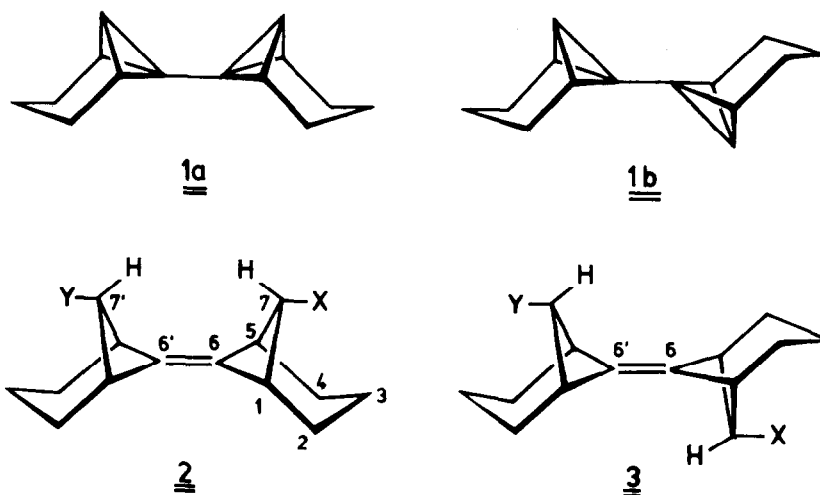
EIN EINFACHER ZUGANG ZUM 6,6'-BINORPINYLIDEN-SYSTEM

Joachim Harnisch und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München
Karlstr. 23, D-8000 München

(Received in Germany 8 November 1977; received in UK for publication 21 November 1977)

Das 6,6'-Binorpinyliden-Kohlenstoffgerüst ist unseres Wissens noch nicht synthetisiert worden. Wir beschreiben im folgenden einen einfachen Weg zu diesem System, der vom kürzlich zugänglich gewordenen 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl) (1) ausgeht ¹⁾.



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	O ₂ CCH ₃	OCH ₃	SC ₆ H ₅	I	H
Y	H	D	H	I	H

Die Reaktionen von 1 mit Eisessig, Methan-[D]ol (katalysiert durch eine Spur p-Toluolsulfonsäure), Thiophenol und Iod führten zu Gemischen der Binorpinylidene 2a/3a (Ausb. 78%, farblose Kristallmasse, Schmp. 70 - 77 °C, Isomerenverhältnis 7:3), 2b/3b (Ausb. 65%, farblose Kristallmasse, Schmp. 63 - 74 °C, Isomerenverhältnis 5:1), 2c/3c (Ausb. 84%, farbloses Öl, Sdp. 140 - 150 °C (Bad)/10⁻³ Torr, Isomerenverhältnis ca. 1:1) und 2d/3d (Ausb. 50%, farblose Kristalle, Schmp. 108 °C, Zers.). Das Kohlenwasserstoffgemisch 2e/3e entstand aus 1 durch Reduktion mit Lithium in Ethylendiamin ²⁾ (Ausb. 64%, Isomerenverhältnis ca. 1:1).

Die Strukturzuordnung der Binorpinylidene basiert neben den analytischen Daten auf den Massenspektren, den ¹H-NMR- und besonders den ¹³C-NMR-Spektren ³⁾.

Für die Konfigurationszuweisung der Zentren C-7 bzw. C-7', an denen die Heterosubstituenten fixiert sind, stützen wir uns auf ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 6-ständig substituierten Norpinanen, die ergeben hatten, daß Signale von exo-6-Protonen als Triplets, diejenigen der endo-6-Wasserstoffatome als Dubletts erscheinen ⁴⁾. Das 7-H-Signal war in den Spektren der Adduktgemische 2/3 a-c jeweils zum Triplett aufgespalten, ebenso das der 7- bzw. 7'-Protonen von 2/3 d; demnach befinden sich die Heterosubstituenten an C-7 bzw. C-7' in endo-Stellung.

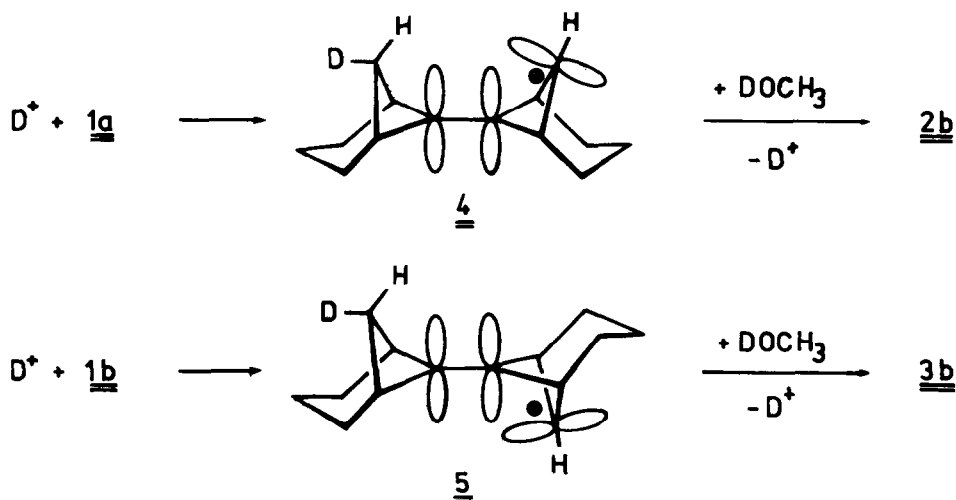
Auf folgende Punkte sei besonders hingewiesen:

1. Während in den ¹H-NMR-Spektren der Binorpinylidene 2a/3a, 2c/3c und 2e/3e für das jeweilige endo-7'-H (und auch das endo-7-H bei 2e/3e) ein Hochfelddublett bei etwa $\delta = 1.35$ ($J = 8$ Hz) auftritt, fehlt dieses Signal in den Methan-[D]ol-Addukten 2b/3b völlig. Die endo-7'-Position muß hier also durch Deuterium besetzt sein. Die Acetate 2a/3a und Methyl-ether 2b/3b entstehen über einen ionischen Mechanismus, bei dem ein Proton bzw. ein Deuteron das gespannte CC-Bindungssystem in 1 attackiert. Dieser Prozeß läuft hochgradig stereoselektiv unter Inversion der Konfi-

guration am Angriffszentrum und unter Lösung der Zentralbindung in der ersten Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit ab ⁵⁾. Die Fixierung des Nukleophils an die Kationen 4 und 5 (s. Schema 1) erfolgt ebenfalls stereoselektiv von der Sechsringseite aus. Man darf hierfür vielleicht eine Homoallyl-Wechselwirkung des ionischen Kohlenstoffs C-7 mit der Doppelbindung verantwortlich machen, die die Annäherung des Nukleophils von der Vierringseite aus behindert.

Die Bildung der syn-anti-Isomeren 2a/3a und 2b/3b wird vermutlich durch Protonierung unterschiedlicher Konformerer von 1 (von cisoidem 1a und transoidem 1b) gesteuert. Die durch das Elektrophil ausgelöste synchrone Öffnung beider Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindungen zu den Ionen 4 und 5 stellt eine attraktive mechanistische Möglichkeit dar.

Schema 1:



2. Die Addition der Thiole an Bicyclo[1.1.0]butane vollzieht sich meist über einen Radikalkettenprozeß ^{6,7)}. Hierbei spaltet das Thiylradikal die Zentralbindung des Bicyclus unter Inversion der Konfiguration am attackierten C-Atom ⁷⁾. Ebendieses Ergebnis beobachtet man an den Thioethern 2c und 3c.

Arbeitsvorschrift für $\underline{2e}/\underline{3e}$: 1.00 g (0.144 mol) Lithium wurden in 200-mg-Portionen aufgeteilt. Die ersten 200 mg des Metalls gab man zu 75 ml eisgekühltem, wasserfreiem Ethylendiamin und tropfte anschließend soviel einer Lösung aus 2.00 g (10.7 mmol) 1 in 10 ml Ether zu, bis die blaue Farbe der Ethylendiaminlösung verschwunden war. Mit dem restlichen Lithium verfuhr man analog. Nach Vereinigung des gesamten Ausgangsmaterials hielt man die Ethylendiaminlösung 1 h bei Raumtemp., fügte unter Eiskühlung 100 ml Wasser zu und extrahierte dreimal mit je 35 ml Pentan. Waschen der Pentan-Phase mit 2N HCl, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels lieferten 1.30 g (64%) Gemisch aus 2e und 3e als farblose Kristallmasse vom Schmp. 75-90 °C. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): (Signale erscheinen in Paaren annähernd gleicher Intensität) $\delta = 17.54, 17.68$ (t; C-3,3'), 31.72, 32.60 (t; C-2,4,2',4'), 33.36, 33.57 (t; C-7,7'), 41.19, 41.40 (d; C-1,5,1',5'), 128.89, 130.20 (s; C-6,6').

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) G.Szeimies, J.Harnisch und K.-H.Stadler, vorstehend.
- 2) W.R.Moore, S.S.Hall und C.Largman, Tetrahedron Lett. 1969, 4353.
- 3) Die Auftrennung der Isomergemische und die Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale zur syn-Form 2 bzw. anti-Form 3 sind noch nicht vollzogen.
- 4) K.B.Wiberg und B.A.Hess jr., J.Org.Chem. 31, 2250 (1966).
- 5) Weitere Beispiele für stereoselektiv ablaufende HX-Additionen an Bicyclo[1.1.0]butane: K.B.Wiberg und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 92, 571 (1970), und dort zitierte Lit.
- 6) L.Skattebøl, Tetrahedron Lett. 1970, 2361.
- 7) G.Szeimies, A.Schloßer, F.Philipp, P.Dietz und W.Mickler, Chem.Ber., im Druck.