

**Hydro- und Carboborierungs-/Oxidationsreaktionen von  
Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten  
sowie  
Synthese und Solvolysereaktionen von  
*exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Edith Herberth  
aus  
Agnetheln

Würzburg 2002

Eingereicht am:.....  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:.....  
2. Gutachter:.....  
der Dissertation

1. Prüfer:.....  
2. Prüfer:.....  
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

*„Das – ist nun mein Weg, – wo ist der eure?“  
so antwortete ich denen, welche mich „nach dem Wege“ fragten.  
Den Weg nämlich – den gibt es nicht!“*

Friedrich Nietzsche

Meiner Familie

## Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG.....	1
SUMMARY.....	9

### Teil I

#### Hydro- und Carboborierungs-/Oxidationsreaktionen von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>19</b>
<b>2. KENNTNISSTAND.....</b>	<b>22</b>
2.1 SYNTHESEN VON BICYCLO [1.1.0]BUTAN-DERIVATEN .....	22
2.2 ELEKTROPHILE ADDITIONEN AN BICYCLO[1.1.0]BUTAN-DERIVATE.....	26
2.2.1 Säure-katalysierte Reaktionen.....	26
2.2.2 Reaktionen mit Halogen-Elektrophilen.....	31
2.3 ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE UMLAGERUNGEN VON BICYCLO[1.1.0]BUTAN- DERIVATEN .....	34
2.4 HYDROBORIERUNG/OXIDATION VON BICYCLOBUTAN-DERIVATEN .....	36
<b>3. PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>40</b>
<b>4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>43</b>
4.1 SYNTHESE DER EDUKTE.....	43
4.1.1 Synthese von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan ( <b>8</b> ).....	43
4.1.2 Synthese von Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <b>3</b> ) und seinen 1-substituierten Derivaten <b>4</b> , <b>15</b> , <b>26</b> und <b>62</b> .....	44
4.1.3 Synthese von 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <b>83</b> ) und seinen 1- substituierten Derivaten <b>84</b> und <b>85</b> .....	47
4.1.4 Synthese von 1-Bromtricyclo[5.1.0.0 <sup>2,8</sup> ]octan ( <b>25</b> ) und Versuch zur Synthese von 1-Phenyltricyclo[5.1.0.0 <sup>2,8</sup> ]octan ( <b>86</b> ).....	49

4.2 HYDRO- UND CARBOBORIERUNG/OXIDATION VON TRICYCLO[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]-HEPTAN- DERIVATEN SOWIE VERSUCHE ZUR HYDROBORIERUNG/OXIDATION VON BICYCLO[1.1.0]- BUTAN-DERIVATEN .....	51
4.2.1 Reaktionen mit in situ erzeugter Boran-THF-Komplex-Lösung.....	51
4.2.2 Reaktionen mit THF-Lösungen verschiedener Boranreagenzien.....	64
<b>5. EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>70</b>
5.1 CHARAKTERISIERUNG VON SUBSTANZEN .....	70
5.2 ALLGEMEINE PRAKTISCHE HINWEISE.....	72
5.3 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.....	73
5.3.1 Synthese der Edukte .....	73
5.3.2 Umsetzungen mit Boranreagenzien.....	90
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>104</b>

## Teil II

### Synthese und Solvolyse-Reaktionen von *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>111</b>
<b>2. KENNTNISSTAND .....</b>	<b>113</b>
2.1 SOLVOLYSEN VON BICYCLO[1.1.0]BUTAN-DERIVATEN .....	113
2.2 SYNTHESE <i>EXO,EXO</i> -SUBSTITUIERTER BICYCLO[1.1.0]BUTAN-DERIVATE.....	118
<b>3. PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>119</b>
<b>4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>121</b>
4.1 SYNTHESE DES <i>EXO,EXO</i> -BICYCLO[1.1.0]BUTAN-2,4- DIMETHANOLDIMETHAN- SULFONATS ( <i>EXO,EXO-142</i> ) .....	121
4.2 SOLVOLYSEN DES <i>EXO,EXO</i> -BICYCLO[1.1.0]BUTAN-2,4- DIMETHANOLDIMETHAN- SULFONATS ( <i>EXO,EXO-142</i> ) .....	130
<b>5. EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>138</b>
5.1 CHARAKTERISIERUNG VON SUBSTANZEN .....	138
5.2 ALLGEMEINE PRAKTISCHE HINWEISE.....	138

5.3 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.....	138
<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>155</b>

## Allgemeine Erläuterungen

Hochgestellte arabische Ziffern in eckigen Klammern weisen auf das Literaturverzeichnis hin.

Auf Versuchsbeschreibungen im experimentellen Teil wird am linken Rand durch ein fettgedrucktes **V**, gefolgt von der Versuchsnummer, hingewiesen.

Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf Verbindungen, deren Strukturformeln gezeichnet sind. Eine Ausklapptafel mit den wichtigsten Strukturformeln findet sich am Ende der Arbeit.

Ein Teil der Arbeit wurde bereits veröffentlicht, eine Publikationsliste findet sich im Anschluss an das Literaturverzeichnis.

## Verwendete Abkürzungen und Trivialnamen

### Allgemein

AVV	Allgemeine Versuchsvorschrift
Ac	Acetyl
Bu	Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Et	Ethyl
Hal	Halogen
Me	Methyl
Ms	Methansulfonyl (Mesyl)
Ph	Phenyl
PNB	4-Nitrobenzoyl
Ts	4-Toluolsulfonyl (Tosyl)
i. Vak.	im Vakuum
Lit.	Literatur
proz.	prozentig
Schmp.	Schmelzpunkt

Sdp.	Siedepunkt
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrum
CI	Chemische Ionisation
DCI	Direkte Chemische Ionisation
EI	Elektronenstoß-Ionisation
M <sup>+</sup>	Molekülion

### Reagenzien und Lösungsmittel

AIBN	Azobisisobutyronitril
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
1-Bromoctavalan	1-Bromtricyclo[5.1.0.0 <sup>2,8</sup> ]octan
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Octavalen	Tricyclo[5.1.0.0 <sup>2,8</sup> ]octa-3,5-dien
PE	Petrolether
1-Phenyloctavalan	1-Phenyltricyclo[5.1.0.0 <sup>2,8</sup> ]octan
Py	Pyridin
TEBA	Triethylbenzylammoniumchlorid
THF	Tetrahydrofuran





## **Zusammenfassung der Ergebnisse**

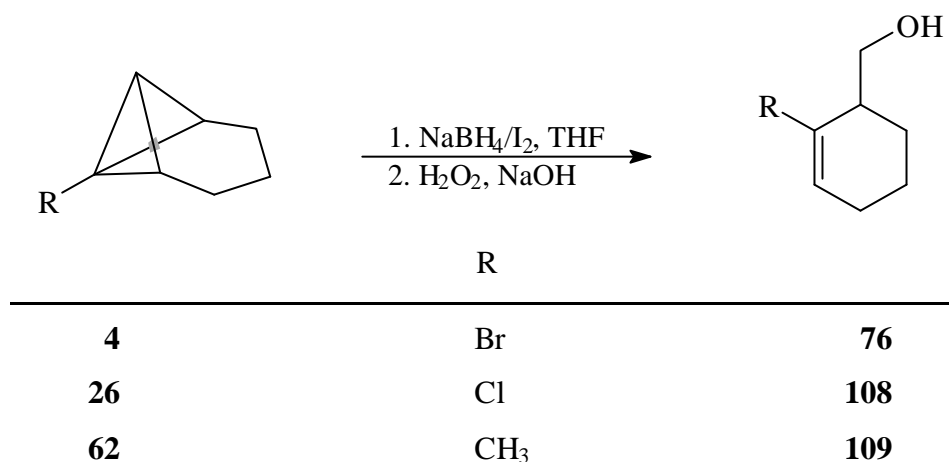
### **Summary of Results**



## Zusammenfassung

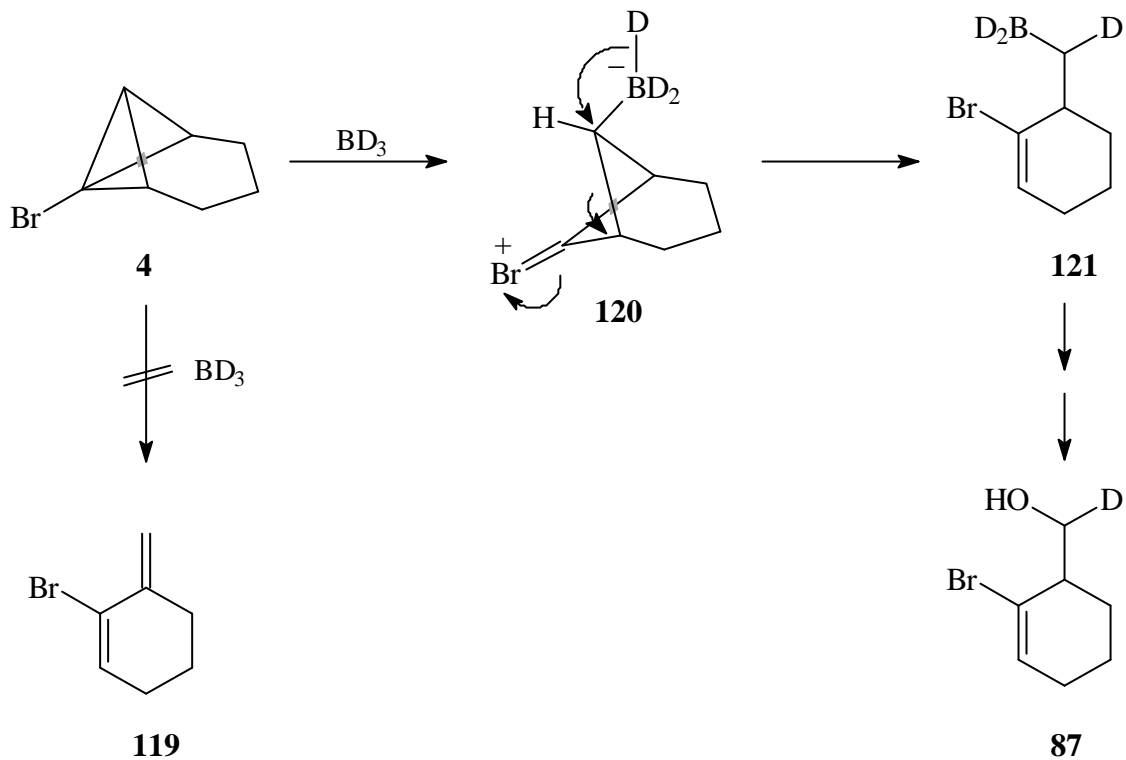
### Teil I

1. Die bekannte Umwandlung des Bromtricycloheptans **4** in den Homoallylalkohol **76** durch Hydroborierung/Oxidation wurde anders als früher mit einer *in situ* aus Natriumborhydrid und elementarem Iod erzeugten Boran-THF-Lösung bewirkt. Darüber hinaus konnten unter den gleichen Bedingungen das Chlortricycloheptan **26** und das Methyltricycloheptan **62** in den Homoallylalkohol **108** bzw. **109** überführt werden. Allerdings blieben die Ausbeuten in allen drei Fällen mit 13–22% in bescheidenem Rahmen.

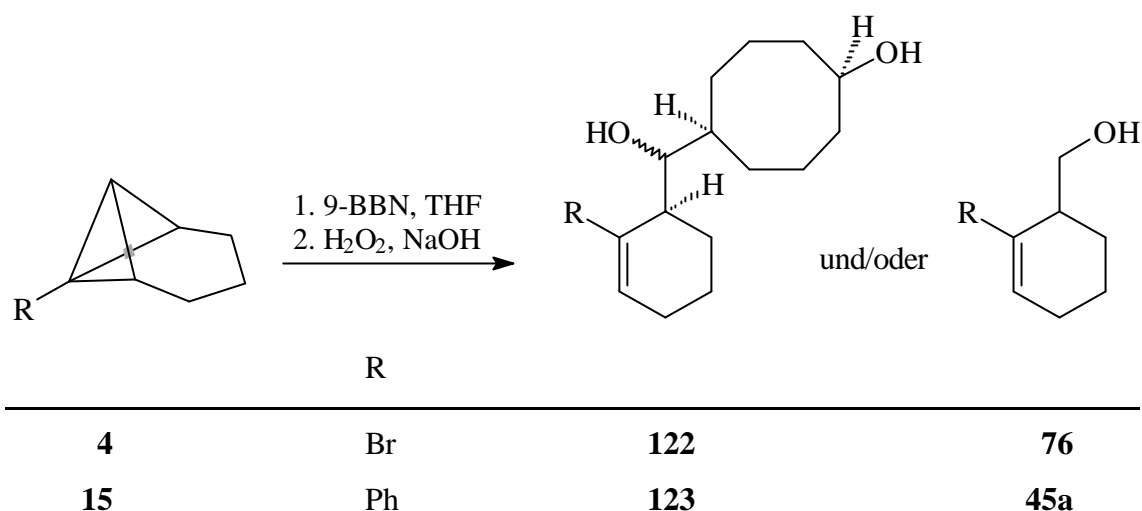


2. Über **4**, **26**, **62** und das Phenyltricycloheptan **15** hinaus, dessen Hydroborierung/Oxidation zum Homoallylalkohol **45a** schon früher gelungen war, wurde eine Reihe von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit Boran behandelt und das Gemisch dann oxidiert. Allerdings ergab sich in keinem Fall ein zu den Homoallylalkoholen **45a**, **76**, **108** und **109** analoges Produkt. Über die Ursachen dieser Misserfolge kann gegenwärtig nur spekuliert werden. Immerhin fand sich bei 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**) ein Hinweis auf eine Oligomerenbildung des Substrats. Als Grund für die Anlagerung von Boran an **4**, **15**, **26** und **62** wird die Fähigkeit der Substituenten am Tricycloheptan-System, eine positive Ladung zu stabilisieren, gesehen (vgl. **3**).

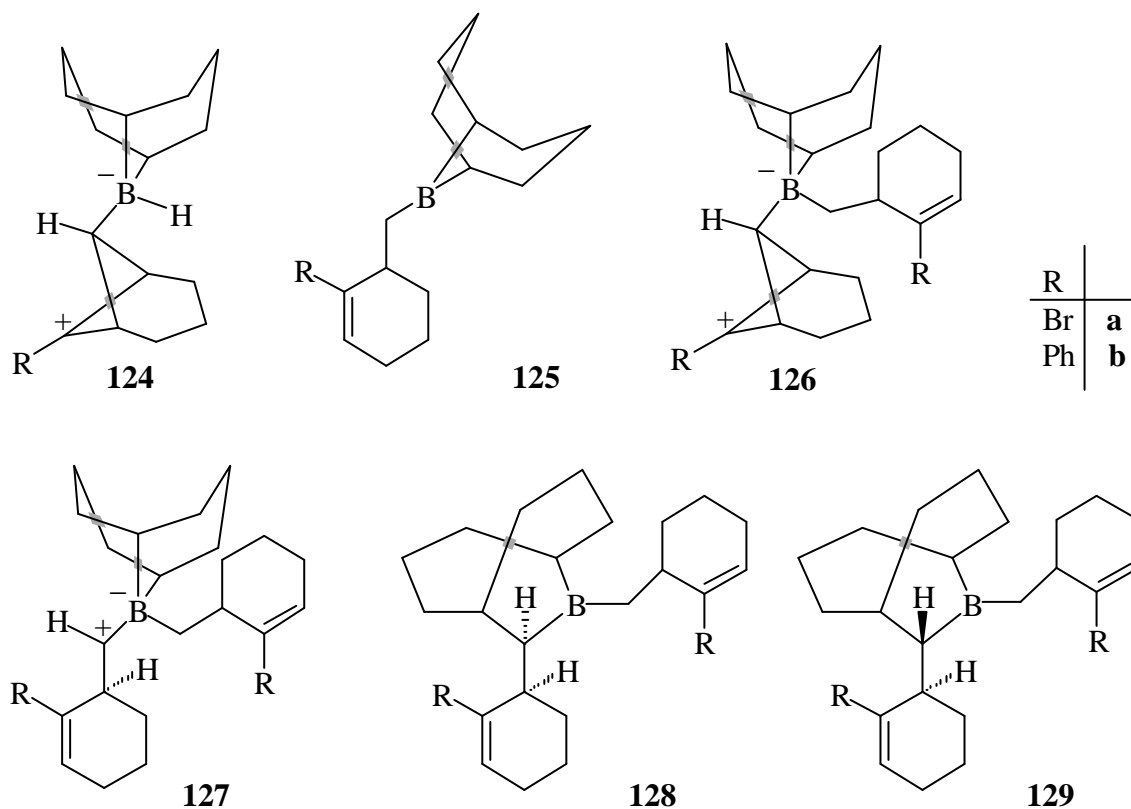
3. Durch die Umsetzung von Trideuterboran mit **4** wurden bestimmte Reaktionsmechanismen ausgeschlossen, etwa der via das Umlagerungsprodukt **119** von **4** und Hydroborierung von **119**, und der mit dem Zwitterion **120** gestützt, das durch 1,2-Deuteridverschiebung in das Cyclohexenylmethylboran **121** umlagern sollte, das als die Vorstufe des nach der Oxidation isolierten Produkts **87** angesprochen wird.



4. Die Reaktionen von **4** und **15** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), gefolgt von der Oxidation des Gemisches, lieferten je nach der Geschwindigkeit der Zugabe von 9-BBN entweder die Dialkohole **122** bzw. **123**, jeweils als Diastereomeregemische, oder/und die Homoallylalkohole **76** bzw. **45a**.

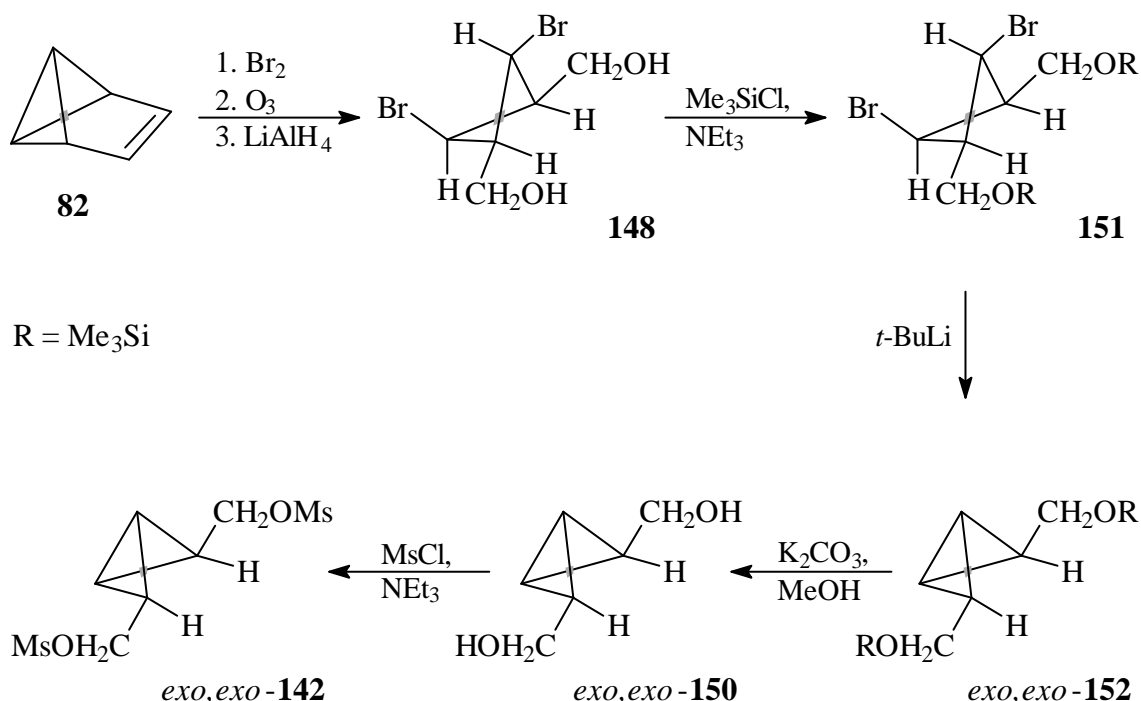


Als Vorstufen der Verbindungen **122** und **123** werden Zwitterionen des Typs **124**, Trialkylborane **125**, Zwitterionen **127** und Trialkylborane **128** und **129** gesehen. Die Zwitterionen **124** sollten durch Addition von 9-BBN an die Substrate **4** und **15** entstehen und durch Hydridwanderung in **125** übergehen, deren Anlagerung von **4/15** die Zwitterionen **126** und dann **127** hervorbringen sollte. Die 1,2-Wanderung eines Achtring-Kohlenstoffatoms müsste zu **128** und **129** führen, die durch Oxidation in **122/123** umgewandelt werden dürften.



## Teil II

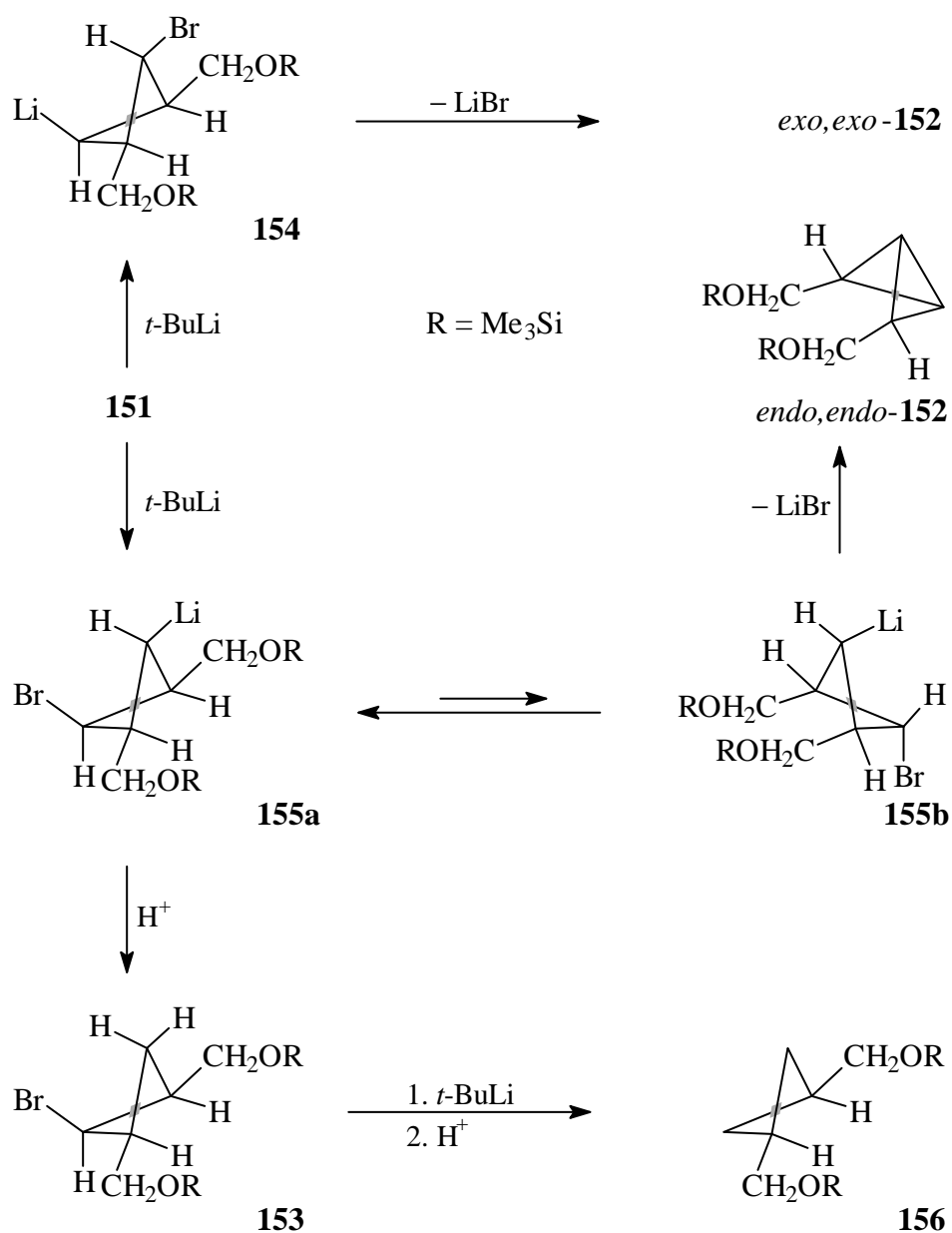
1. Das Dimesylat *exo,exo*-**142** wurde in einer mehrstufigen Synthese über den bekannten Dibromdialkohol **148** ausgehend von Benzvalen (**82**) synthetisiert. Die Alkoholfunktionen von **148** wurden mit Trimethylsilylchlorid geschützt unter Bildung des Bis(silylethers) **151**. Aus **151** wurde durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium das Bicyclobutan *exo,exo*-**152** dargestellt. Nach Abspaltung der Schutzgruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol wurde der Dialkohol *exo,exo*-**150** erhalten, welcher mit Methansulfonsäurechlorid zum Zielmolekül *exo,exo*-**142** reagierte.



Die Reaktion mit *tert*-Butyllithium verlief nicht so glatt wie oben gezeigt, sondern lieferte neben *exo,exo*-**152** als Hauptprodukt noch kleine Mengen an *endo,endo*-**152**, **153** und **156** die bei mehreren Umsetzungen in unterschiedlichen Verhältnissen entstanden. Die Bildung der Nebenprodukte kann anhand des mechanistischen Ablaufs dieser Reaktion erklärt werden.

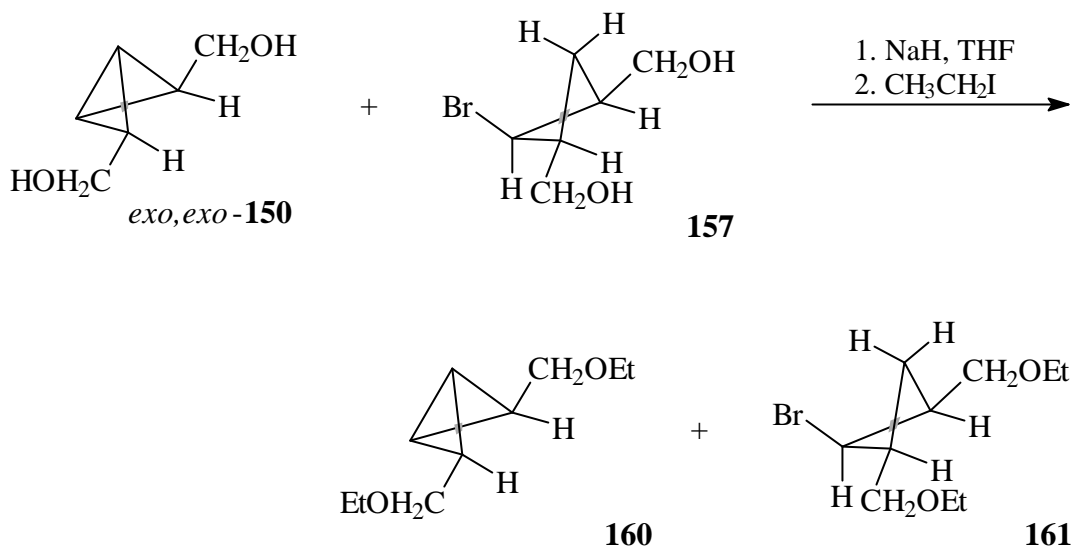
Der Lithium-Brom-Austausch kann sowohl an C-2 als auch an C-4 erfolgen unter Bildung der isomeren Lithiumverbindungen **154** und **155a**. Aus **154** entsteht das Bicyclobutan *exo,exo*-**152** durch Rückseitenangriff des carbanionischen Zentrums in einer S<sub>N</sub>2-artigen Reaktion am Brom-tragenden Kohlenstoffatom unter Eliminierung von

Lithiumbromid. Die Bildung von *exo,exo*-**152** aus **155a** ist nicht möglich aufgrund der ungünstigen Konfiguration des elektrophilen Zentrums. Durch Konformationsänderung des Vierrings entsteht das Konformer **155b**, aus welchem das Diastereomer *endo,endo*-**152** hervorgeht. Durch Abstraktion eines Protons wird aus **155a** das Bromcyclobutan **153** gebildet. **153** reagiert mit *tert*-Butyllithium durch Metall-Halogen-Austausch zu dem entsprechenden lithiierten Cyclobutan-Derivat, welches nach Abstraktion eines Protons **156** liefert.



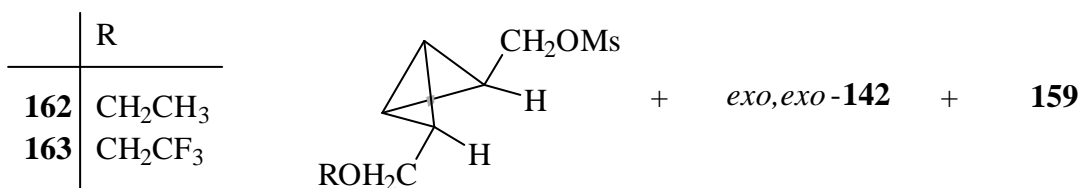
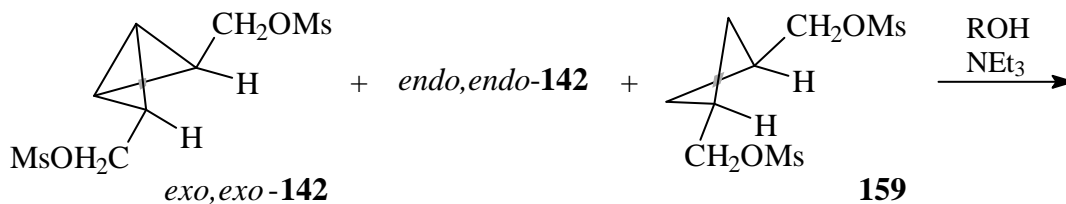


2. Die Reaktion einer 2:1-Mischung aus *exo,exo*-**150** und **157** mit Natriumhydrid und Iodethan lieferte die Bis(ethylether) **160** und **161** in 38% bzw. 19% Ausbeute.



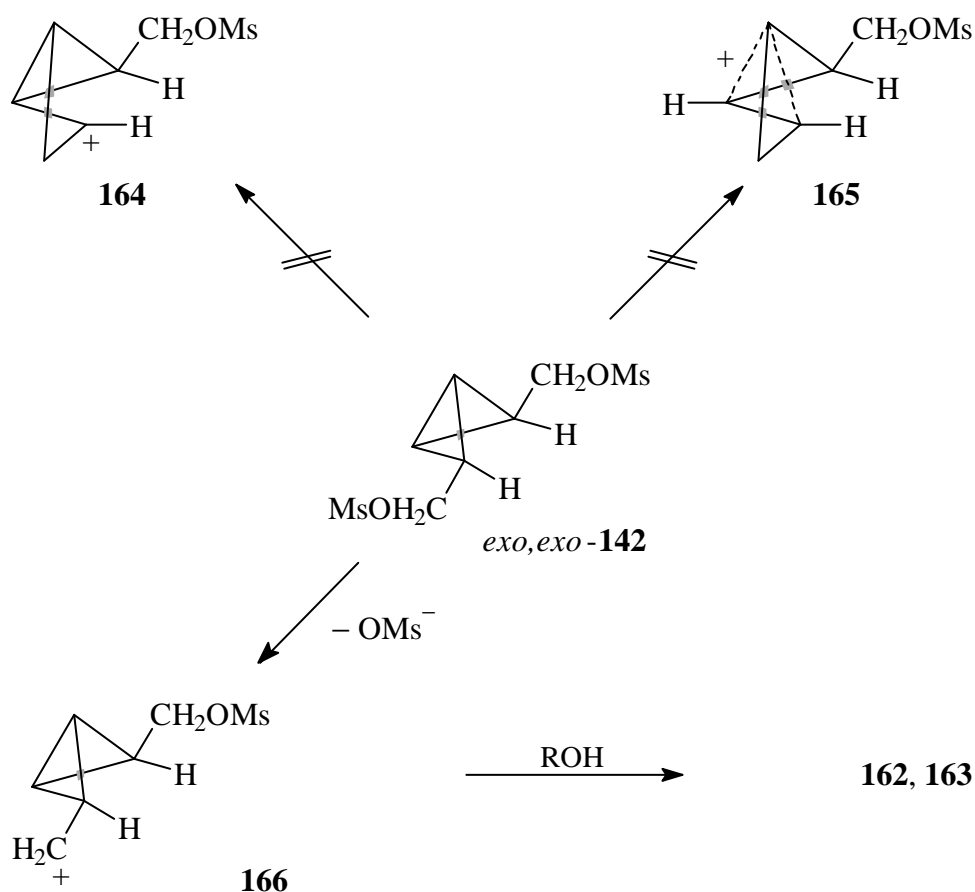
3. In den Solvolyse-Reaktionen wurde ein 36:1:16-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159** eingesetzt.

Bei der Reaktion des Gemischs in 60% wässrigem Aceton in Gegenwart von Triethylamin bei 40 °C über fünf Tage zeigten die NMR-Spektren die Abnahme von *exo,exo*-**142** um 75% (bezogen auf **159** als internen Standard), es konnte aber kein Produkt identifiziert werden.



Die Ethanolyse bei 40 °C in Gegenwart von Triethylamin lieferte nach drei Tagen ein 3.5:2.8:1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und **162**. Die Verbindung **162** wurde mit 70% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes *exo,exo*-**142**) gebildet. Die NMR-Spektren zeigten einen Umsatz von *exo,exo*-**142** von 30% (bezogen auf **159** als internen Standard). Wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen sieben Tage durchgeführt, verringerte sich der Anteil an *exo,exo*-**142** um 50% und man erhielt eine 1:1:1-Mischung aus *exo,exo*-**142**, **159** und **162**. Die Ausbeute von **162** lag bei 50% (bezogen auf umgesetztes *exo,exo*-**142**).

Bei der Solvolyse in 2,2,2-Trifluorethanol über drei Tage bei 40 °C in Gegenwart von Triethylamin erhielt man ein 3.2:2.0:1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und **163**. Anhand der NMR-Spektren wurde ein Umsatz von *exo,exo*-**142** von 20% beobachtet (bezogen auf **159** als internen Standard).



Die Solvolyse-Reaktionen des Dimesylats *exo,exo*-**142** verlaufen, anders als die seines Diastereomers *endo,endo*-**142**, unter ausschließlicher Bildung von Produkten mit

nicht umgelagertem Gerüst und liefern damit erstmals einen deutlichen Hinweis für die Existenz eines Bicyclo[1.1.0]but-2-*exo*-ylcarbinyl-Kations (**166**) als Intermediat.

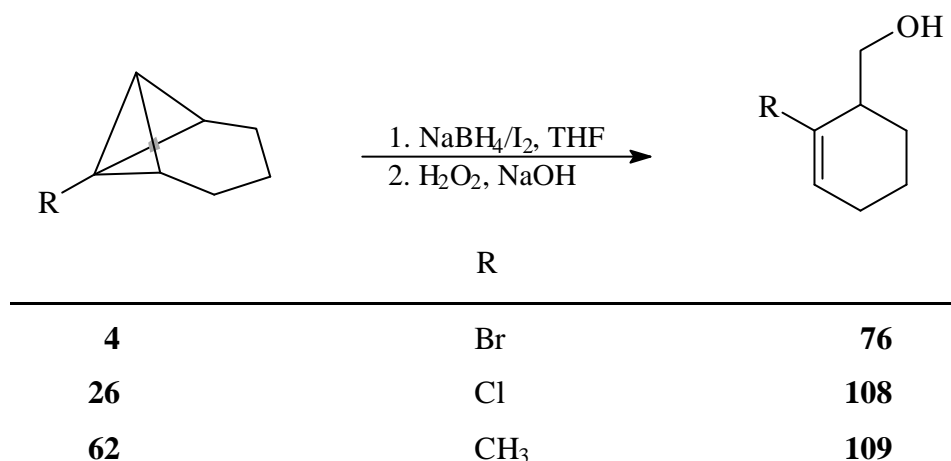
Den Woodward-Hoffmann-Regeln zufolge ist die Wagner-Meerwein-Umlagerung der Bicyclobutan-Einheit ein suprafacial-suprafacialer Prozess. Deshalb würde die Dissoziation von *exo,exo*-**142** unter Nachbargruppenbeteiligung zu einem hochgespannten Kation **164** bzw. **165** führen. Zur Vermeidung der Bildung eines solchen energiereichen Intermediats verlaufen die Reaktionen von *exo,exo*-**142** ohne Umlagerung wahrscheinlich über das klassische Kation **166**, welches als Cyclopropylcarbinyl-Kation besonders stabilisiert sein sollte.

Es ist zu erwarten, dass **162** und **163** ihrerseits solvolysieren unter Bildung des Bis(ethylethers) **160** bzw. dessen Hexafluor-Derivates, aber diese Verbindungen sind unter den Solvolysebedingungen nicht stabil. Dies konnte in einem Kontrollexperiment bestätigt werden. Dabei wurde ein 2:1-Gemisch aus **160** und **161** gelöst in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin mit einem Triethylamin-Triethylammoniummethansulfonat-Puffer bei Raumtemperatur versetzt. Nach einer Stunde konnte **160** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht mehr beobachtet werden.

## Summary

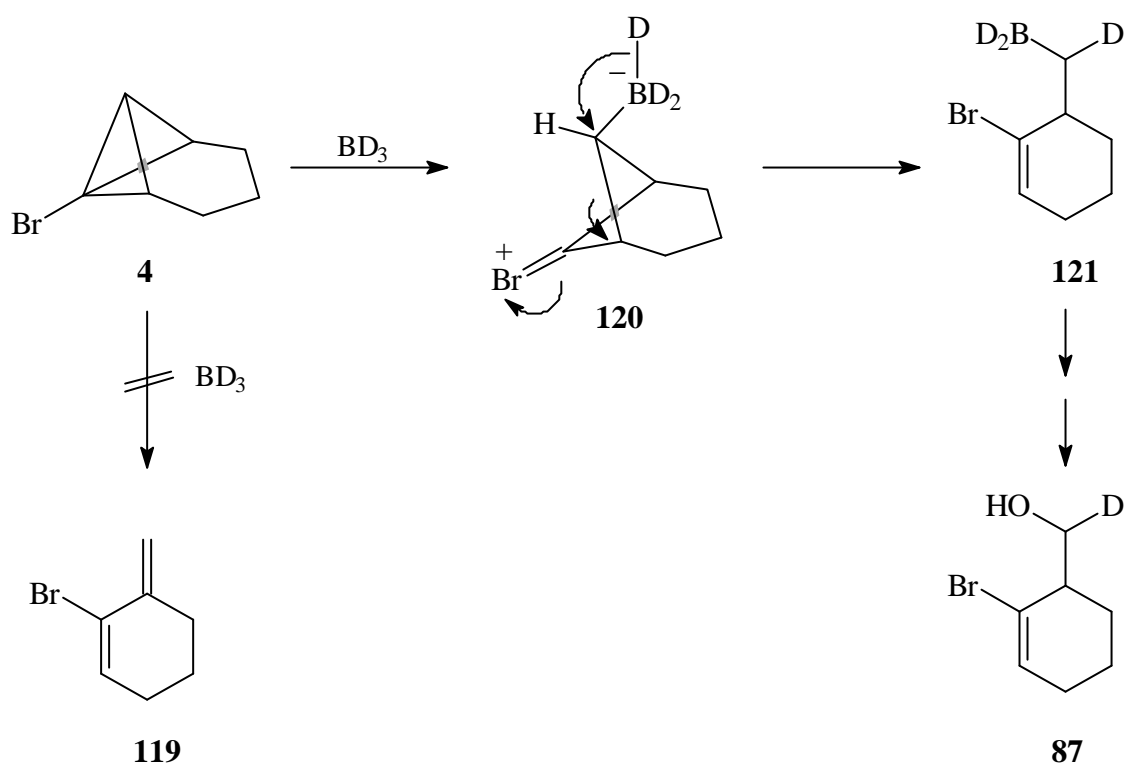
### Part I

1. The known transformation of bromotricycloheptane **4** into the homoallyl alcohol **76** by hydroboration/oxidation was performed different to the earlier procedure by using in the first step a THF solution of borane generated *in situ* from sodiumborohydride and elemental iodine. Furthermore chlorotricycloheptane **26** and methyltricycloheptane **62** could be transformed into the homoallyl alcohol **108** and **109**, respectively, by using the same reaction conditions. However, in all three cases the yields were rather poor with 13–22%.

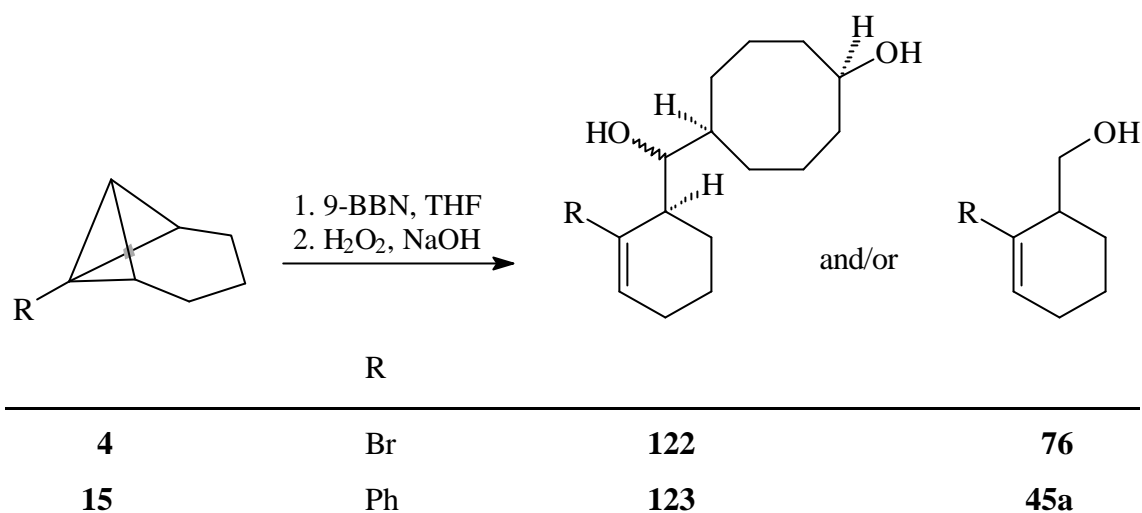


2. Beside **4**, **26**, **62** and phenyltricycloheptane **15**, which hydroboration/oxidation to homoallyl alcohol **45a** succeeded earlier, a variety of bicyclo[1.1.0]butane derivatives was treated with borane and then the mixture was oxidized. But no reaction resulted in a product analogous to the homoallyl alcohols **45a**, **76**, **108** and **109**. About the reason for the failure of these reactions at this time only can be speculated. However, in the case of 3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane (**83**) evidence was given for formation of oligomers from the substrate. The ability to stabilize a positive charge of the substituents at the tricycloheptane system is to be considered as a reason for the addition of borane to **4**, **15**, **26** and **62** (s. 3.).

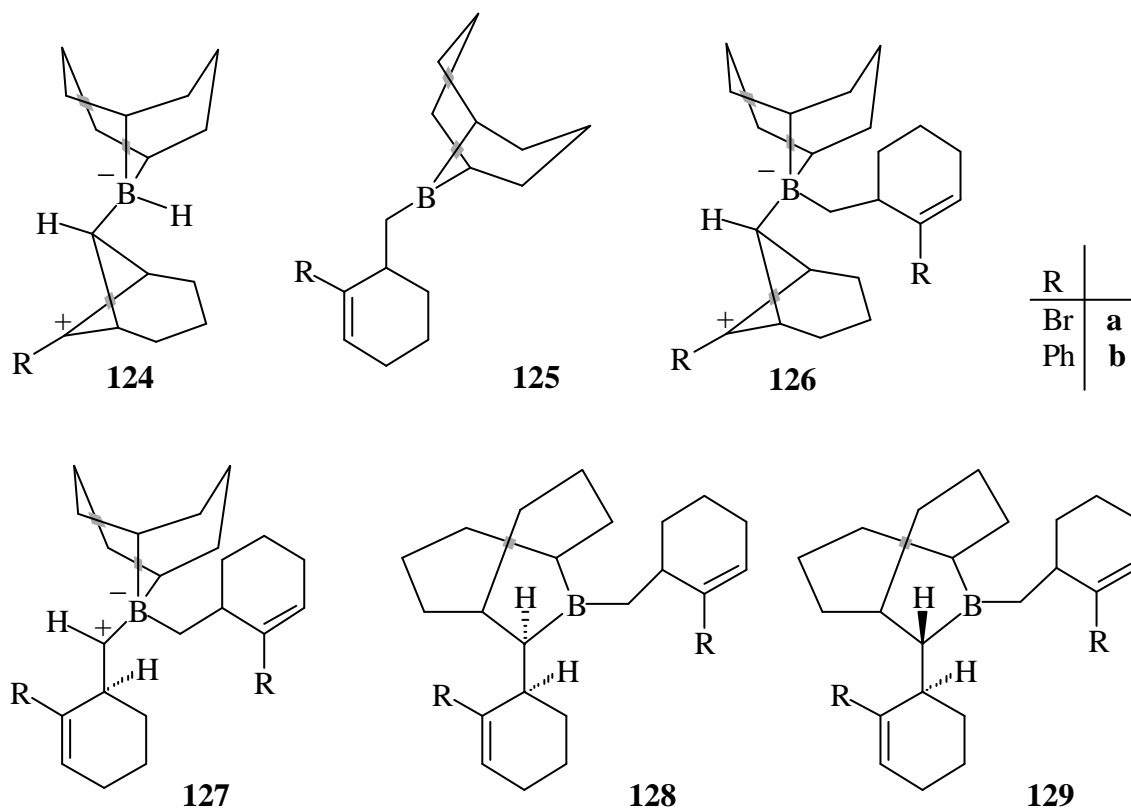
3. Based on the transformation of **4** with trideuteroborane certain reaction mechanisms, for example that via the rearrangement product **119** of **4** and hydroboration of **119**, were excluded and that with the zwitterion **120** was supported. **120** should rearrange through a 1,2-shift of deuteride into cyclohexenylmethylborane **121** which is seen as a precursor in the oxidation reaction to the isolated product **87**.



4. The reactions of **4** and **15** with 9-borabicyclo[3.3.1]nonane ( $\theta$ -BBN) followed by oxidation of the mixture generated depending on the addition rate of  $\theta$ -BBN to the substrate the dialcohols **122** and **123**, respectively, in both cases as a diastereomeric mixture and/or the homoallyl alcohol **76** and **45a**, respectively.

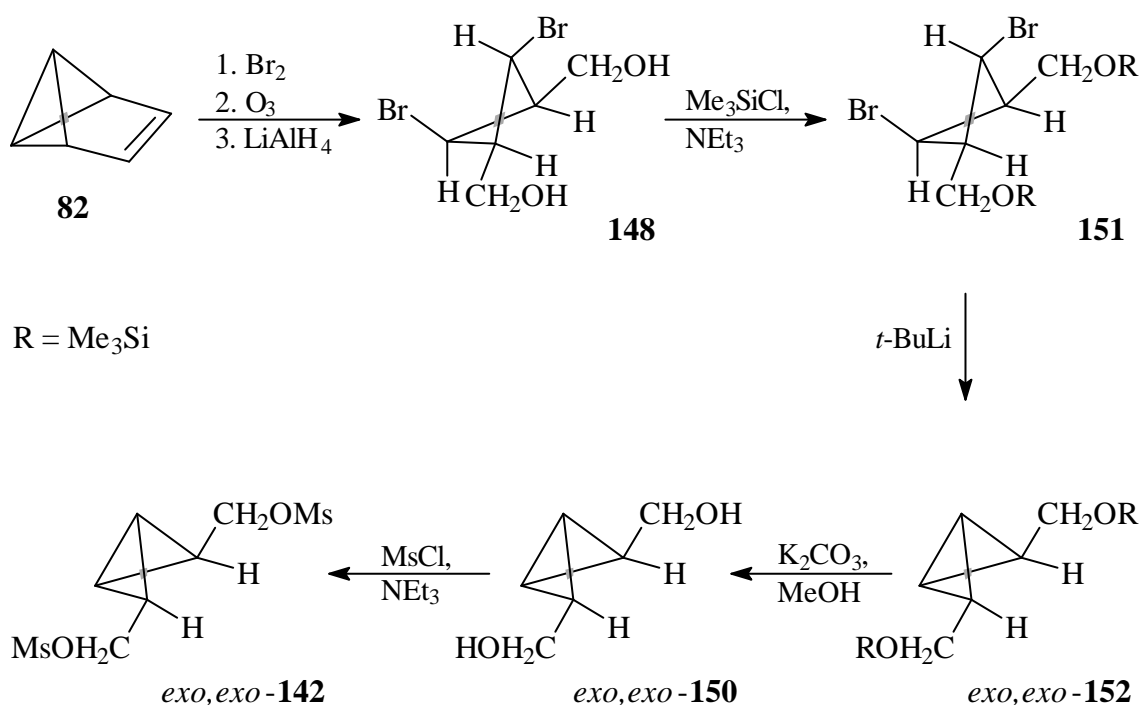


Zwitterions **124**, trialkylboranes **125**, zwitterions **127** and trialkylboranes **128** and **129** are considered as precursors for the compounds **122** and **123**. The zwitterions **124** should be formed by addition of 9-BBN to the substrates **4** and **15** and should be transformed by hydride shift into **125** which should give rise to zwitterions **126** and then **127** after addition of **4/15**. 1,2-Shift of a carbon atom of the eight-membered ring should lead to **128** and **129** which should be transformed into **122/123** by oxidation.



## Part II

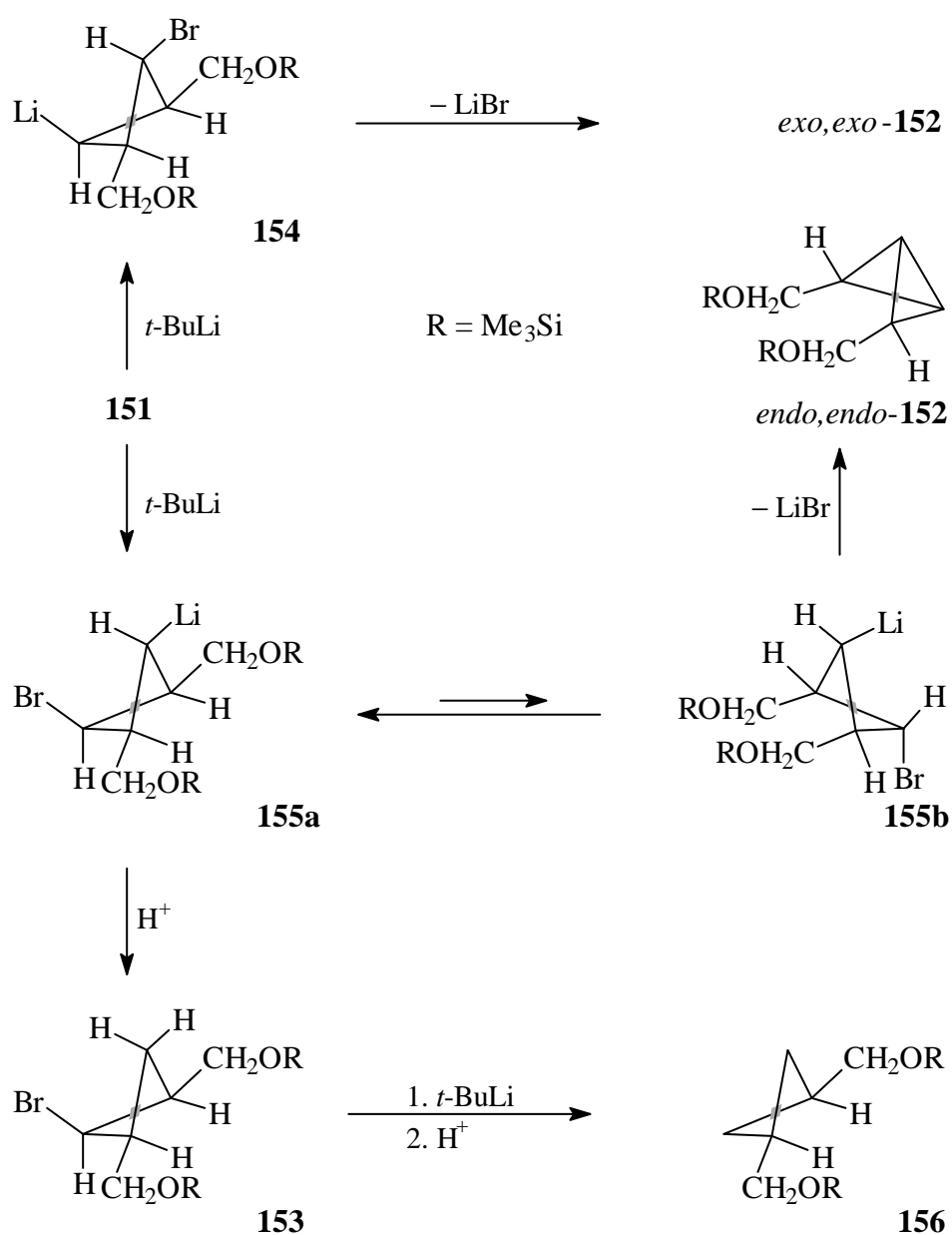
1. Dimesylate *exo,exo*-**142** was obtained in a more step reaction via the known dibromodialcohol **148** starting from benzvalene (**82**). The alcohol groups of **148** were protected with trimethylsilyl chloride by formation of the bis(silyl ether) **151**. Bicyclobutane *exo,exo*-**152** was obtained from **151** by reaction with *tert*-butyllithium. After removing the protecting groups with potassium carbonate in methanol the dialcohol *exo,exo*-**150** was formed. This alcohol reacted with methanesulfonyl chloride to the target molecule *exo,exo*-**142**.



The reaction with *tert*-butyllithium did not proceed as smoothly as depicted above and produced beside the main product *exo,exo*-**152** also small amounts of *endo,endo*-**152**, **153** and **156** which were formed with different ratios in different experiments. The formation of the byproducts can be explained by the mechanism of this reaction.

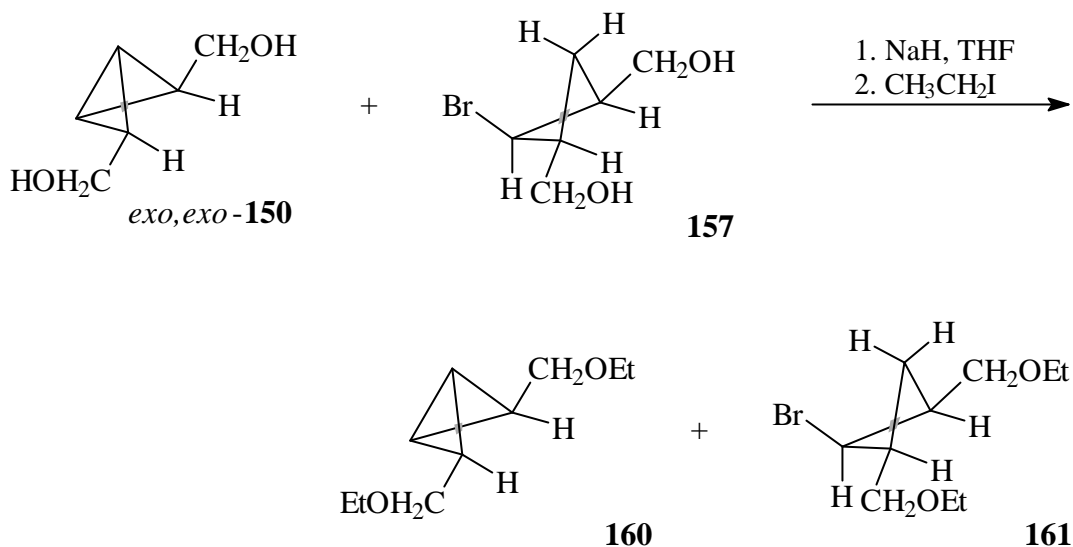
The lithium-bromine exchange can take place at C-2 as well as at C-4 forming two isomeric lithium compounds **154** and **155a**. From **154** the bicyclobutane *exo,exo*-**152** is formed by rear-side attack of the carbionic centre at the bromine-bearing carbon atom in an S<sub>N</sub>2 type reaction under elimination of lithium bromide. Formation of *exo,exo*-**152** from

**155a** is not possible due to the unsuitable configuration of the electrophilic centre. Conformational conversion of the four-membered ring furnishes the conformer **155b** from which the diastereomer *endo,endo*-**152** is produced. After abstraction of a proton by **155a** the bromocyclobutane **153** is formed. **153** reacts with *tert*-butyllithium via metal-halogen exchange to the corresponding lithiated cyclobutane derivative from which **156** is formed after abstraction of a proton.



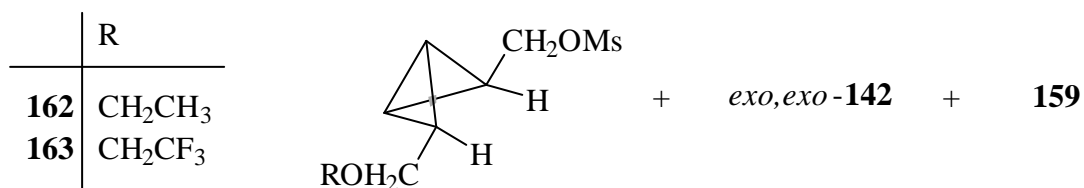
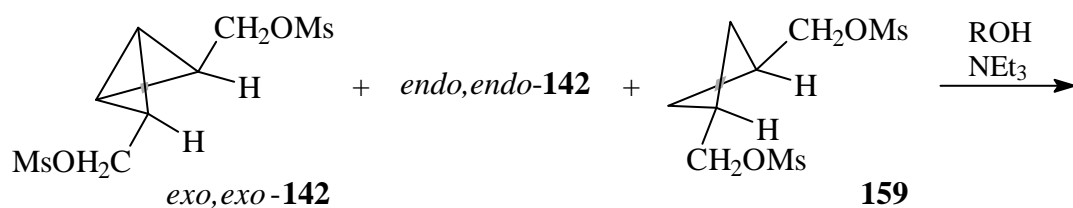


2. The reaction of a 2:1 mixture of *exo,exo*-**150** and **157** with sodium hydride and iodoethane generated the bis(silyl ethers) **160** and **161** in 38% and 19% yield, respectively.



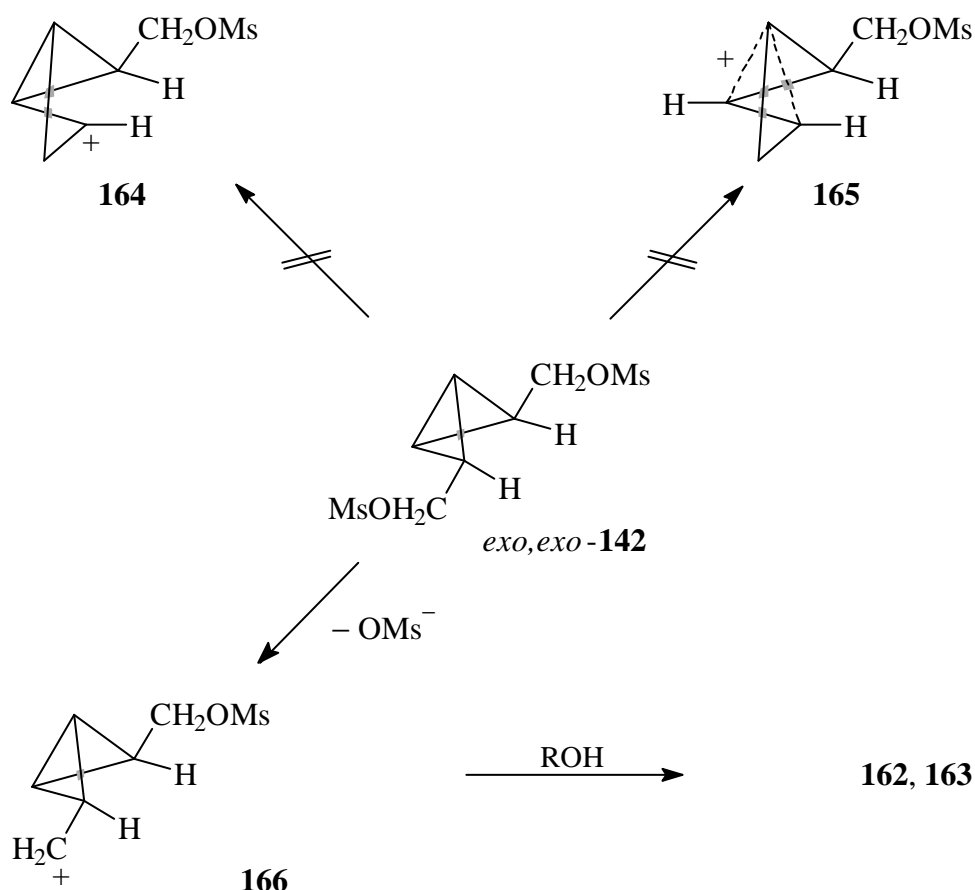
3. For the solvolyses reactions a 36:1:16 mixture of *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** and **159** was used.

After reacting the mixture in 60% acetone/water in the presence of triethylamine at 40 °C during five days the NMR spectra showed a decrease of *exo,exo*-**142** by 75% (determined by using **159** as internal standard) while no product could be identified.



The ethanolysis at 40 °C during three days in the presence of triethylamine produced a 3.5:2.8:1.0 mixture of *exo,exo*-**142**, **159** and **162**. The compound **162** was formed with 70% yield (based on *exo,exo*-**142** consumed). The NMR spectra showed that the proportion of *exo,exo*-**142** had decreased by 30% (determined by using **159** as internal standard). After seven days using the same reaction conditions the proportion of *exo,exo*-**142** decreased by 50% (determined by using **159** as internal standard) and a 1:1:1 mixture of *exo,exo*-**142**, **159** and **162** was obtained. **162** was formed with 50% yield (based on *exo,exo*-**142** consumed).

Solvolysis in 2,2,2-trifluoroethanol at 40 °C during three days in the presence of triethylamine produced a 3.2:2.0:1.0 mixture of *exo,exo*-**142**, **159** und **163**. In the NMR spectra a decrease of *exo,exo*-**142** by 20% was observed (determined by using **159** as internal standard).



The solvolyses reactions of the dimesylate *exo,exo*-**142** proceed, in contrast to those of its diastereomer *endo,endo*-**142**, solely with formation of unrearranged products and

therefore they offer for the first time strong evidence for the intermediacy of a bicyclo[1.1.0]-but-2-*exo*-ylcarbinyl cation (**166**).

According to the Woodward-Hoffmann rules the Wagner-Meerwein rearrangement of the bicyclobutane moiety is a suprafacial-suprafacial process. Therefore the dissociation of *exo,exo*-**142** with neighbouring-group participation would lead to a highly strained cation **164** or **165**. To avoid such a highenergy intermediate the reactions of *exo,exo*-**142** occur without rearrangement probably via the cation **166**, which should be stabilized as a cyclopropylcarbinyl cation.

It should be expected that the compounds **162** and **163** solvolyses on their part to give the bis(ethyl ether) **160** and its hexafluoro-derivative, respectively, but these compounds are not stable under the solvolyses conditions. This was proved by a control experiment, where a 2:1 mixture of **160** and **161** dissolved in ethanol was treated with a triethylamine/-triethylammonium mesylate buffer at roomtemperature in the presence of triethylamine. After one hour no **160** could be observed any longer by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

## **Teil I**

**Hydro- und Carboborierungs-/Oxidationsreaktionen von**

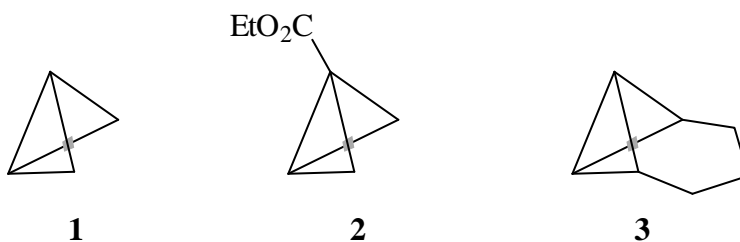
**Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten**



## 1. Einleitung

Gespannte organische Moleküle haben schon immer das Interesse theoretisch, mechanistisch und synthetisch orientierter Chemiker geweckt, zu dem nicht zuletzt der ästhetische Reiz dieser Verbindungen beigetragen hat. Fragestellungen bezüglich der Bindungssituation, Reaktivität und synthetischen Zugänglichkeit solcher Systeme waren bereits über Jahrzehnte Ziel der Forschung und werden es vermutlich auch bleiben.

Ein typisches Beispiel hochgespannter Ringsysteme stellen Bicyclo[1.1.0]butan (**1**) und seine Derivate dar, deren Chemie mit der Synthese von Bicyclo[1.1.0]butan-1-carbonsäureethylester (**2**) durch *Wiberg* und *Ciula*<sup>[1]</sup> 1959 eingeleitet wurde. Bereits 1961 wurde Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) als erstes *endo,endo*-überbrücktes Bicyclobutan von *Moore*, *Ward* und *Merritt*<sup>[2]</sup> dargestellt. Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts nahm die Bedeutung solcher Ringsysteme in der Organischen Chemie schlagartig zu und seither wurden nicht nur Synthesestrategien<sup>[3,4]</sup> entwickelt, sondern auch Studien zur Reaktivität und Stabilität dieser gespannten Kohlenwasserstoffe durchgeführt.<sup>[4]</sup> *Hoz* fasste die zahlreichen Publikationen, die sich mit den charakteristischen Reaktionsweisen und den Strukturmerkmalen des Bicyclo[1.1.0]butans (**1**) und seiner Derivate beschäftigen 1987 in einem Übersichtsartikel<sup>[4]</sup> zusammen.

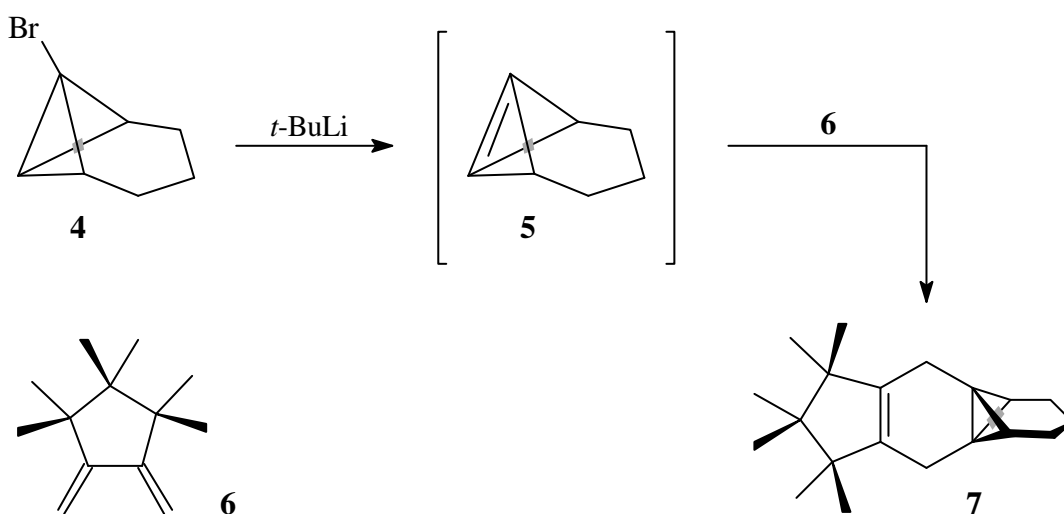


Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen sind noch immer Gegenstand der Forschung, da diese Systeme viele unterschiedliche Reaktionen eingehen, wie z.B. elektrophile Additionen,<sup>[4,5]</sup> Reaktionen mit Doppelbindungen,<sup>[4]</sup> radikalische Reaktionen,<sup>[4]</sup> Reaktionen mit Carbenen,<sup>[4,6]</sup> thermische, Übergangsmetall- und Säure-katalysierte Umlagerungen und Isomerisierungen,<sup>[4]</sup> Polymerisationen,<sup>[4]</sup> photochemische Reaktionen.<sup>[4]</sup> Bei entsprechender Aktivierung durch elektronenziehende Gruppen an den Brückenkopfaten können analog der Michael-Reaktion Nucleophile<sup>[4,7]</sup> addiert werden.

Eine weitere Reaktion, die seit 1995 im Arbeitskreis *Christl* untersucht wird,<sup>[8,9]</sup> ist die Hydroborierung,<sup>[10]</sup> die in der chemischen Synthese aufgrund ihrer zahlreichen möglichen Folgereaktionen von großer Bedeutung ist.<sup>[11-13]</sup>

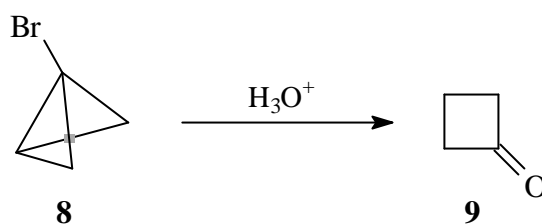
Die im vorherigen Abschnitt genannten Reaktionsmöglichkeiten verdeutlichen, dass Bicyclobutane eine den Olefinen ähnliche Reaktivität besitzen. Ein wesentlicher Unterschied dieser beiden Verbindungsklassen besteht aber in der Struktur; während Olefine das für sie typische  $\sigma_h$ -Symmetrieelement besitzen, fehlt dieses im Bicyclobutansystem. Die ähnliche Reaktivität lässt sich dadurch erklären, dass die zentrale Bindung im Bicyclobutan fast durch reine p-Orbitale gebildet wird.<sup>[14]</sup> Untersuchungen der Produkte zeigen, dass der Ort der Reaktivität meist die zentrale C–C-Bindung (C-1–C-3) ist. Das beruht darauf, dass die Grenzorbitale der Bicyclobutane praktisch vollständig in dieser Bindung lokalisiert sind und der Beitrag der Kohlenstoffatome C-2 und C-4 vernachlässigbar ist.<sup>[4]</sup> Interessanterweise ist der Grund für den Ort der Reaktivität nicht der Abbau der Spannungsenergie, die für Bicyclo[1.1.0]butan 63.9 kcal/mol<sup>[15]</sup> beträgt, da diese bei der Öffnung der zentralen Bindung im gleichen Maße abgebaut wird wie beim Öffnen einer seitlichen Bindung, was anhand von quantenchemischen Berechnungen<sup>[16]</sup> gezeigt werden konnte.

Die besondere Bedeutung der Bicyclobutan-Derivate liegt darin, dass sie als gespannte Ringsysteme eine relativ große Reaktionsbreite aufweisen und teilweise auch gut zugänglich sind, was sie zu wichtigen Synthesebausteinen macht.



**Schema 1**

Aus 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butanen lassen sich durch Umsetzung mit Organolithium-Verbindungen die hochgespannten Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene erzeugen, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht isoliert werden können, sondern durch geeignete Reagenzien abgefangen werden müssen.<sup>[17]</sup> 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) reagiert mit *tert*-Butyllithium zu Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-en (**5**), aus welchem in einer Diels-Alder-Reaktion mit dem Dien **6** das Addukt **7** entsteht (Schema 1).<sup>[18]</sup>



Die leichte Zugänglichkeit einiger Bicyclobutane kann sogar für die Synthese von Cyclobutanen genutzt werden, die sich auf anderem Wege nur schwer oder gar nicht darstellen lassen.<sup>[19]</sup>

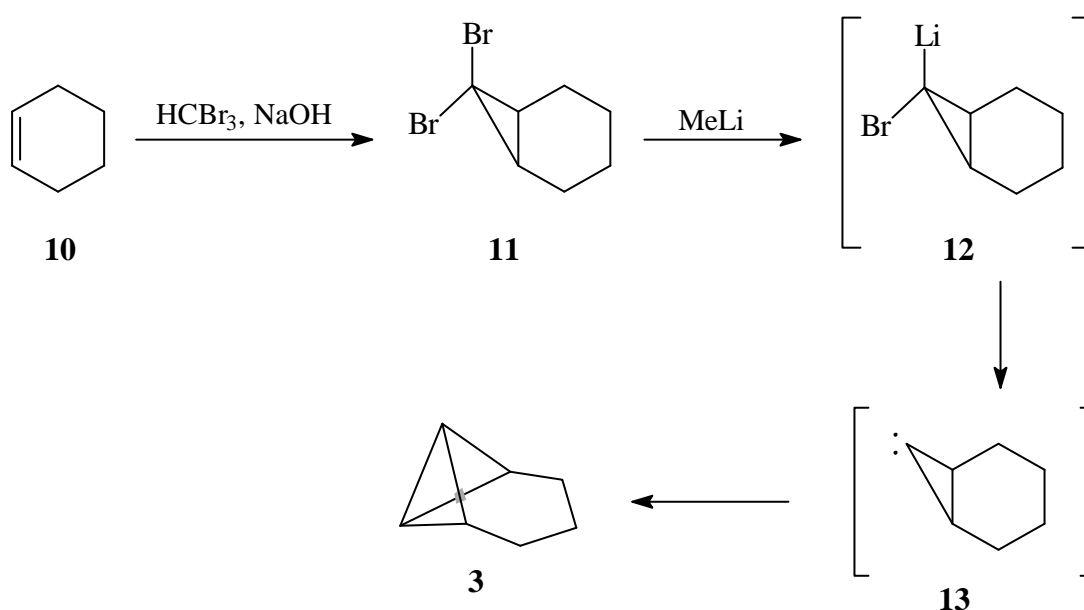


## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Synthesen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten

Für den Aufbau des Bicyclobutansystems gibt es, wie bereits erwähnt, zahlreiche Verfahren, die von *Hoz*<sup>[4]</sup> zusammengestellt wurden. In diesem Kapitel soll nur auf wenige Methoden eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Synthese von Bicyclobutan-Derivaten verwendet wurden.

Ein besonders effizienter Syntheseweg, auf dem Bicyclobutan-Derivate in präparativem Maßstab dargestellt werden können und der in zwei Reaktionsschritten zum Produkt führt, wird am Beispiel des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptans (**3**) gezeigt (Schema 2).



**Schema 2**

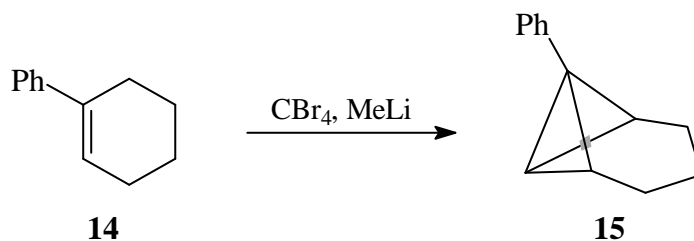
Im ersten Schritt wird Cyclohexen (**10**) mit Dibromcarben umgesetzt, das *in situ* aus Bromoform und Kalium-*tert*-butoxid<sup>[20,21]</sup> oder in einem Zwei-Phasen-System aus Bromoform und Natriumhydroxid nach dem Verfahren von *Dehmlow*<sup>[22]</sup> in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators erzeugt wird. Dabei entsteht 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]-heptan (**11**), aus welchem *Moore, Ward* und *Merritt*<sup>[2]</sup>, wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, **3** erstmals darstellten, und zwar durch Reaktion mit Methyllithium. Einige Jahre später

veröffentlichten *Gassman* und *Richmond*<sup>[23]</sup> eine ausführliche Vorschrift für diese Umsetzung.

Die Dibromverbindung **11** reagiert mit Methyllithium unter Metall-Halogen austausch zum Carbenoid **12**, aus dem durch Lithiumbromid-Abspaltung das Carben **13** entstehen kann. In einer intramolekularen Insertionsreaktion des Carben- oder Carbenoid-Kohlenstoffatoms in eine *syn*-orientierte  $\alpha$ -CH-Bindung wird das Produkt **3** gebildet. Ob der Tricyclus **3** aus dem Intermediat **12** oder **13** resultiert, ist noch nicht geklärt.<sup>[24]</sup> Das Carbenoid **12** bzw. das Carben **13** unterliegt überraschenderweise nicht der Ring-erweiterung zum Siebenring-Allen, obwohl aus den nächsten Homologen bereitwillig 1,2-Cyclohexadien<sup>[25]</sup> bzw. 1,2-Cyclooctadien<sup>[26]</sup> hervorgehen.

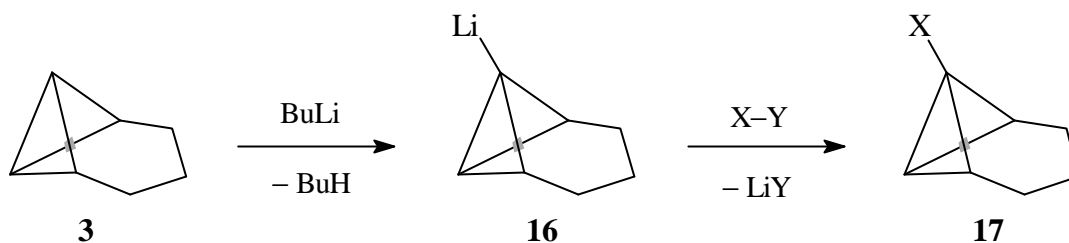
Diese Methode kann für die Darstellung zahlreicher Bicyclobutan-Derivate verwendet werden, sie wird allerdings durch die Doering-Moore-Skattebøl-Reaktion begrenzt,<sup>[24,27]</sup> bei der die Carbenoide nicht in eine CH-Bindung inserieren, sondern zum entsprechenden Allen umlagern.

Die Synthese über eine Dibromcarbenaddition und anschließende Umsetzung mit einer lithiumorganischen Verbindung kann auch als Eintopf-Reaktion<sup>[28–30]</sup> durchgeführt werden. Dieses Verfahren wurde von *Christl et al.*<sup>[29]</sup> z.B. zur Synthese von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**) angewandt, das aus 1-Phenylcyclohexen (**14**), Tetrabromkohlenstoff und Methyllithium erhalten wird.



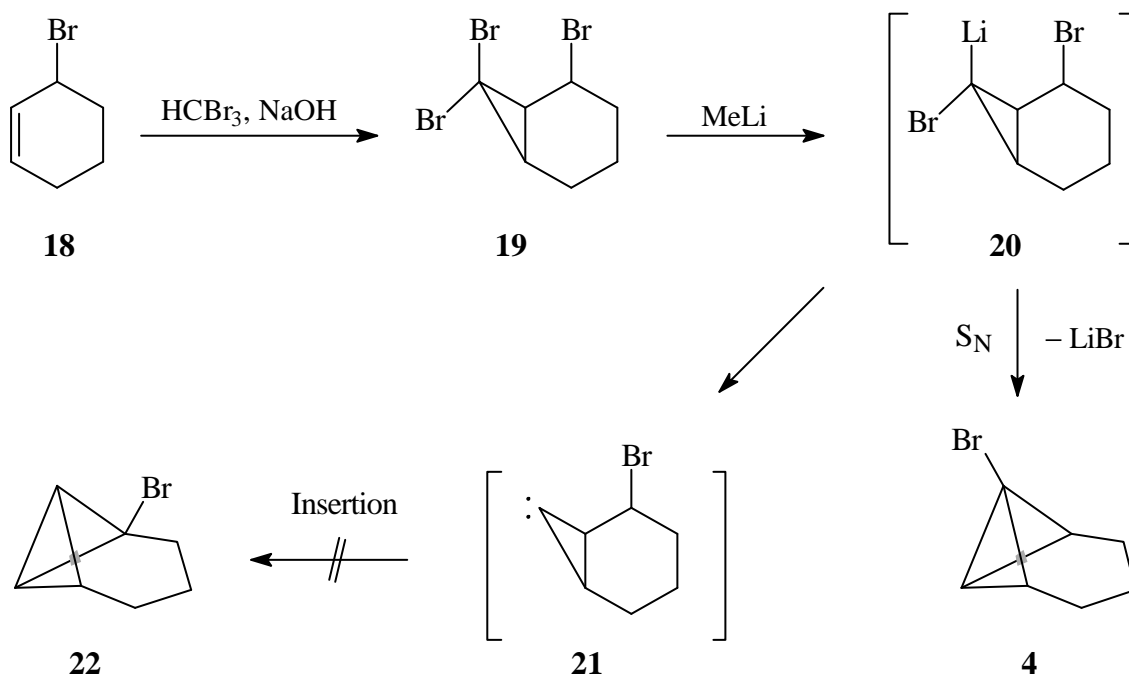
Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) wird aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit nicht nur in vielen Reaktionen eingesetzt, sondern auch als Ausgangsverbindung für die Darstellung zahlreicher Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivate verwendet. Für die Synthese 1-substituierter Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane wird die relativ große CH-Acidität der zentralen Brückenkopf-Protonen genutzt,<sup>[31,32]</sup> die bei Bicyclobutan-Derivaten zwischen der des Acetylens und der des Ethylens liegt.<sup>[4]</sup> Anhand dieser Methode konnte eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert werden durch Einführung von Deuterium,<sup>[31]</sup> eines Brom-,<sup>[32]</sup>

Chlor-<sup>[32]</sup> oder Iodatoms<sup>[32]</sup> sowie u.a. der Methyl-,<sup>[31]</sup> Carboxyl-,<sup>[31]</sup> Methoxymethyl-,<sup>[33]</sup> 2-Methoxyethyl-,<sup>[33]</sup> Methoxycarbonyl-,<sup>[34]</sup> Nitril-,<sup>[32]</sup> Methylthio-<sup>[32]</sup> und Methylseleno-Gruppe.<sup>[32]</sup>



**Schema 3**

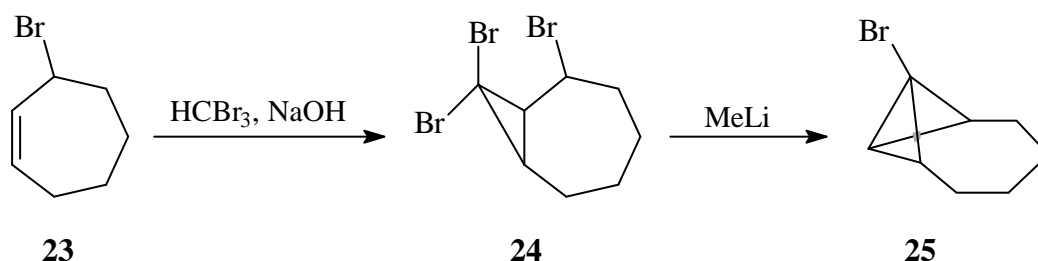
Bei diesen Reaktionen wird **3** mit Butyllithium in Diethylether an einem zentralen Brückenkopf-Kohlenstoffatom deprotoniert, wobei die Lithiumverbindung **16** entsteht, die mit einem elektrophilen Reagens X-Y zu dem entsprechenden 1-substituierten Produkt **17** reagiert (Schema 3).



**Schema 4**

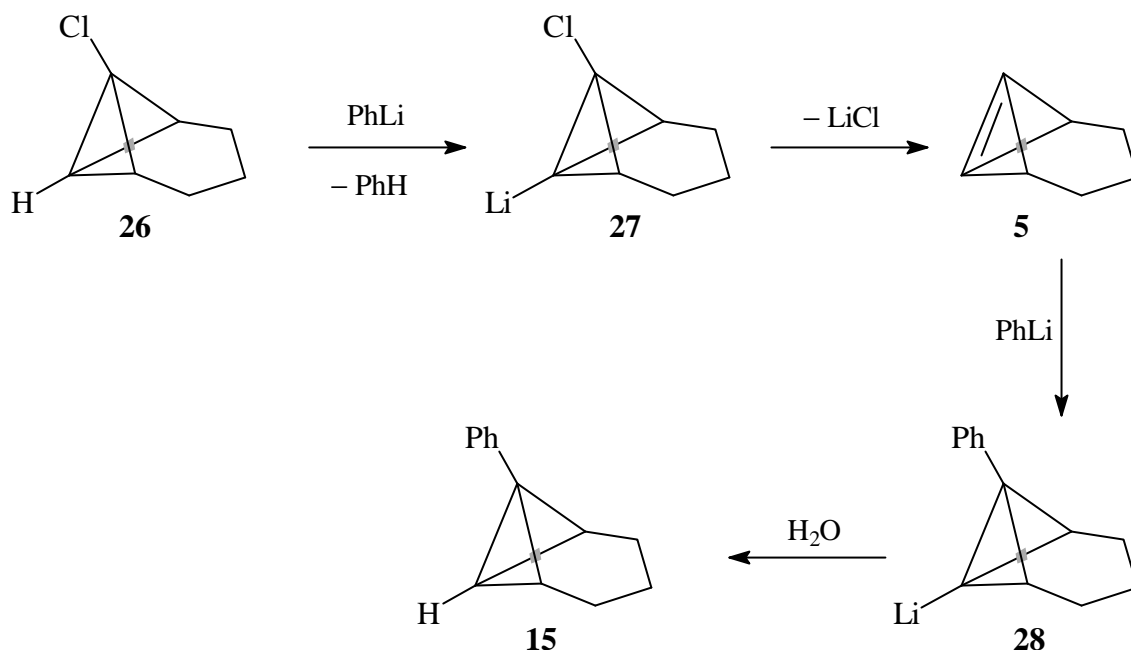
Für die Darstellung von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) gibt es eine effektivere alternative Syntheseroute ausgehend von 3-Bromcyclohexen (**18**).<sup>[35]</sup> Im ersten Schritt wird, wie bei der Synthese von **3**, Dibromcarben an **18** addiert, wobei die Tribromverbindung **19** entsteht, welche mit Methylithium zum Carbenoid **20** reagiert. Bei einer Umwandlung von **20** in das Carben **21** müsste durch Insertion in die C–Br-Bindung 2-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**22**) entstehen. Die Produktbildung läuft jedoch nach einem anderen Mechanismus ab, und zwar wird in einer S<sub>N</sub>2-artigen intramolekularen Reaktion das Bromatom in 2-Position durch das Carbenoid-Kohlenstoffatom substituiert (Schema 4).

Analog zur Synthese von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) kann 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**25**) ausgehend von 3-Bromcyclohepten (**23**) ebenfalls in zwei Stufen dargestellt werden durch Dibromcarben-Addition im ersten und Umsetzung mit Methylithium im zweiten Schritt (Schema 5).<sup>[35]</sup>



**Schema 5**

Aus 1-Halogentricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen können durch Umsetzung mit Organolithium-Verbindungen weitere 1-substituierte Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane synthetisiert werden.<sup>[17]</sup> Bei der Reaktion von 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**26**) mit Phenyllithium wird im ersten Schritt das zentrale Brückenkopf-Kohlenstoffatom deprotoniert, wobei die Lithiumverbindung **27** entsteht. Durch Abspaltung von Lithiumchlorid wird Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-en (**5**) als Zwischenstufe gebildet, welches mit einem weiteren Molekül Phenyllithium zum Produkt **15** reagiert (Schema 6).<sup>[36]</sup>



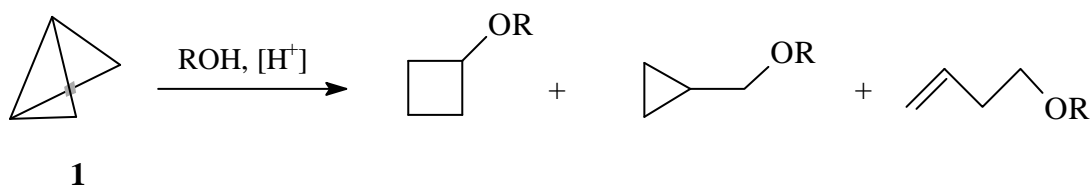
Schema 6

## 2.2 Elektrophile Additionen an Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate

### 2.2.1 Säure-katalysierte Reaktionen

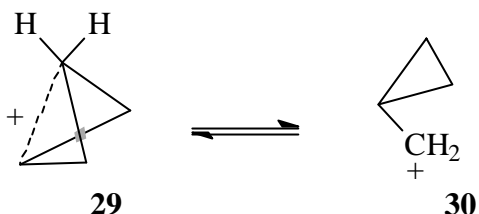
Die Ringspannung sowie das energetisch hochliegende HOMO (Bicyclo[1.1.0]butan:<sup>[37]</sup> 9.39 eV) führen in Bicyclobutan-Derivaten zu einer sehr hohen Reaktivität gegenüber Elektrophilen.

Bicyclo[1.1.0]butan (**1**) reagiert mit Wasser<sup>[38]</sup> und Methanol<sup>[39]</sup> unter Säure-Katalyse sowie mit Essigsäure,<sup>[38]</sup> wobei hauptsächlich Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutyl-Derivate sowie in geringen Mengen auch Homoallyl-Verbindungen entstehen (Schema 7).

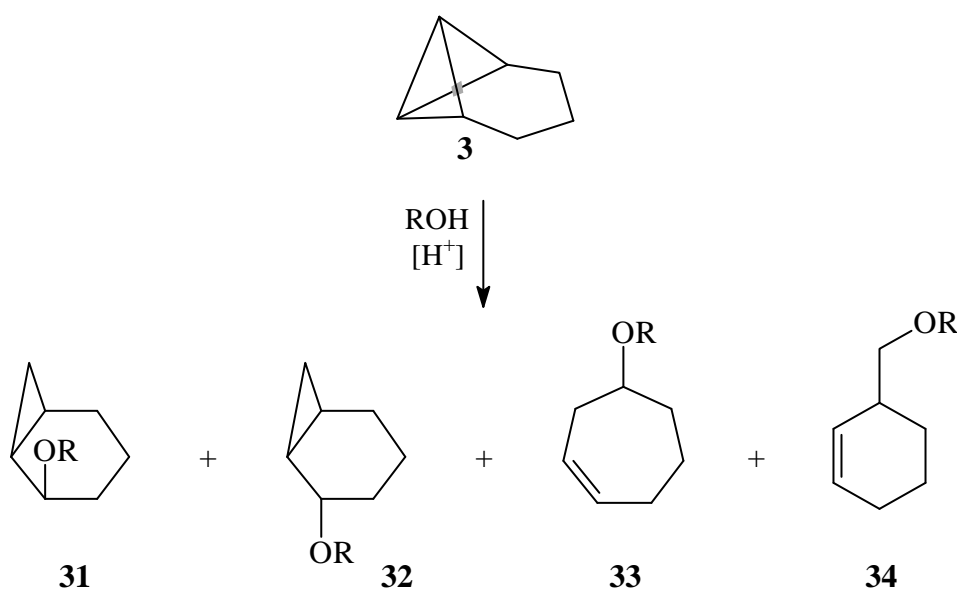


Schema 7

Als Intermediate treten das dreifach entartete nichtklassische Bicyclobutoniumion (**29**) und das dreifach entartete klassische Cyclopropylcarbinyl-Kation (**30**) auf, die schnell miteinander äquilibrieren.<sup>[40-42]</sup> Anhand von quantenchemischen Rechnungen<sup>[42]</sup> wird den beiden Kationen **29** und **30** praktisch die gleiche Energie zugeschrieben.

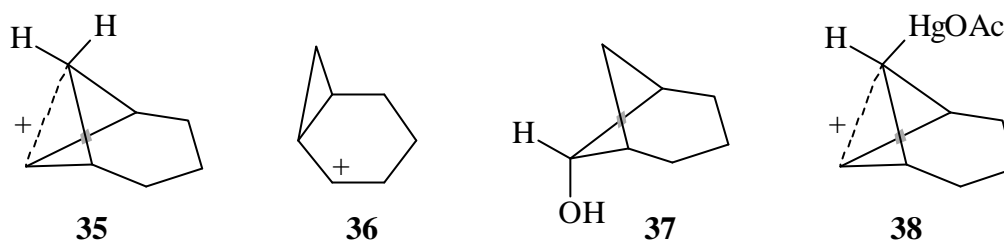


Aus dem nichtklassischen Kation **29** werden die Produkte gebildet, die einen Cyclobutanring enthalten, während aus **30** die Cyclopropan-Derivate entstehen. Wird allerdings ein Methylen-H-Atom in **29/30** durch eine Methylgruppe ersetzt, dann geht laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der nichtklassische Charakter des intermediären Kations verloren,<sup>[43]</sup> d. h. das **29** entsprechende Kation spielt praktisch keine Rolle mehr. Umsetzungen von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) mit Essigsäure<sup>[38,44]</sup> und acidifiziertem Methanol<sup>[38]</sup> liefern dementsprechend nur Produkte mit Cyclopropylcarbinyl- (**31**, **32**) und Homoallylstruktur (**33**, **34**) (Schema 8).



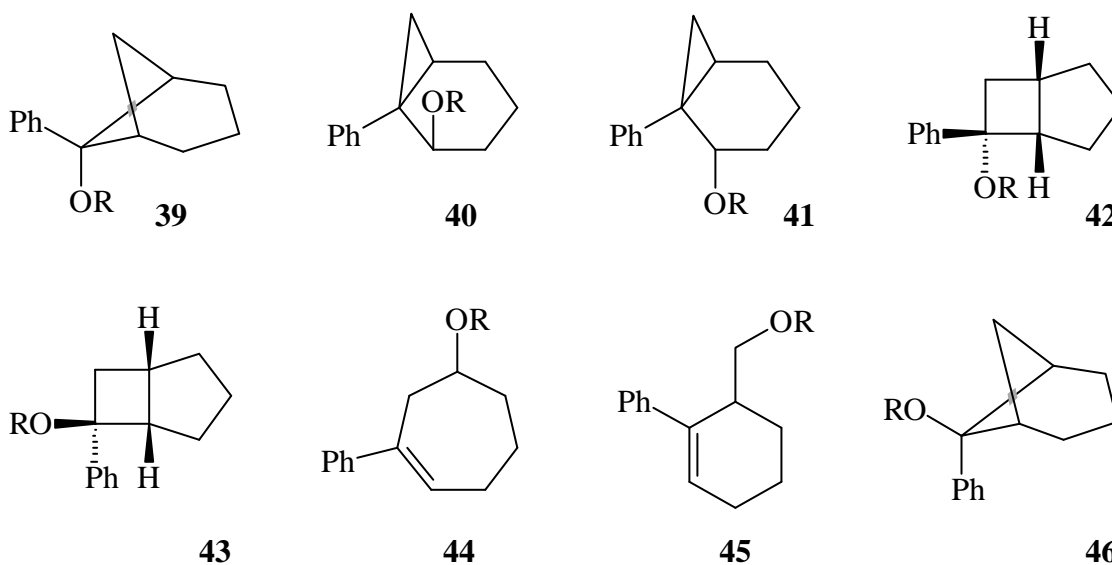
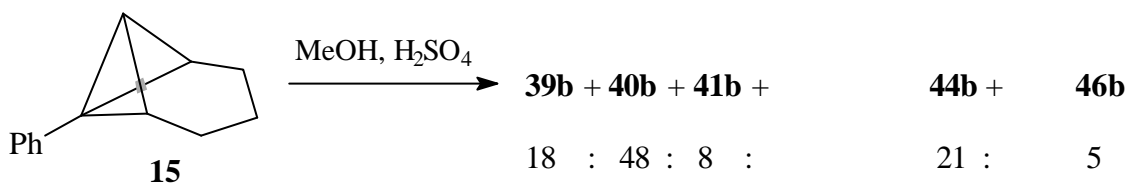
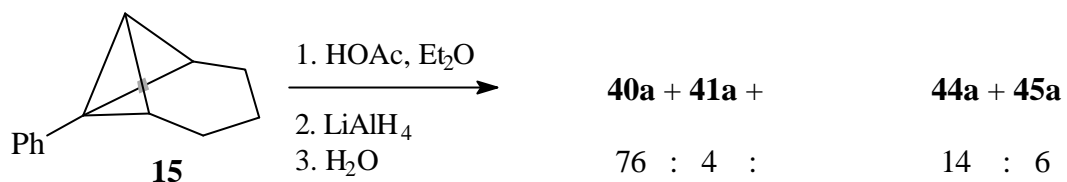
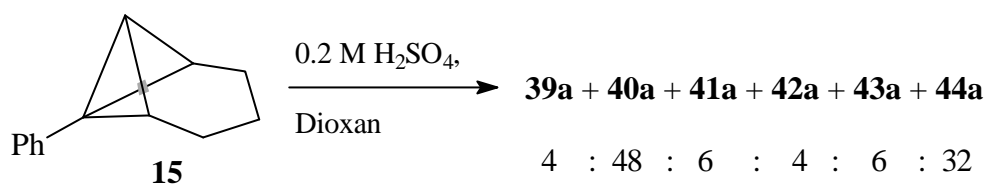
Schema 8

Bei der Protonierung von **3** werden die Produkte über das 2-Norcaryl-Kation **36** gebildet. Ob dieses allerdings direkt aus **3** oder durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung aus dem nichtklassischen Kation **35** entsteht, ist nicht geklärt.<sup>[5,30]</sup>



Ähnlich den Protonierungsreaktionen laufen die Oxymercurierungen ab und deshalb können sie auch Aufschluss über den Mechanismus der Umsetzungen von Bicyclobutan-Derivaten mit Säuren geben. Bei der Oxymercurierung von **3** in Tetrachlormethan erhält man ebenfalls nur Norcaryl- und Cyclohexenylmethyl-Derivate, aber in nucleophilen Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol werden auch Norpinan-Derivate beobachtet. Müller<sup>[44]</sup> setzte **3** in THF/Wasser bzw. in Methanol um und erhielt nach Demercurierung *endo*-6-Norpinanol (**37**) mit 30% Ausbeute bzw. den entsprechenden Methylether von **37** in 50% Ausbeute.<sup>[44]</sup> Als Vorstufe von **37** postulierte Müller<sup>[44]</sup> das Kation **38**, das eine zu **29** und **35** analoge Struktur hat<sup>[30]</sup> und dessen Lebensdauer größer als diejenige von **35** sein muss, so dass die Addition des Nucleophils unter Bildung von Norpinan-Derivaten erfolgreich mit der Umlagerung in das entsprechende Norcaryl-Kation konkurrieren kann.

Christl *et al.*<sup>[30]</sup> untersuchten die Reaktionen von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**) mit Wasser und Methanol unter Säure-Katalyse sowie die Anlagerung von Essigsäure an **15**. Mit wässriger Schwefelsäure erhielten sie ein Gemisch der Alkohole **39a–44a** (Schema 9). Die Reaktion von **15** mit Essigsäure und die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die Alkohole **40a**, **41a**, **44a** und **45a** und bei der Behandlung von **15** mit Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure entstanden die Methylether **39b–41b**, **44b** und **46b**. Der Anteil der Norpinan-Derivate liegt bei der Reaktion mit Methanol mit 23% wesentlich höher als bei der Hydratisierung von **15**, bei der er nur 4% beträgt. Die Bildung der Norpinane **39a**, **39b** und **46b** beweist die Existenz eines Kations mit nicht umgelagertem Gerüst und das Auftreten der diastereomeren Ether **39b** und **46b** spricht für eine klassische Struktur **47** dieses Kations (Schema 10).<sup>[5,30]</sup> Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen,<sup>[43]</sup> die dem unsubstituierten 1-Phenylcyclobutyl-Kation eine klassische Struktur zuschreiben.



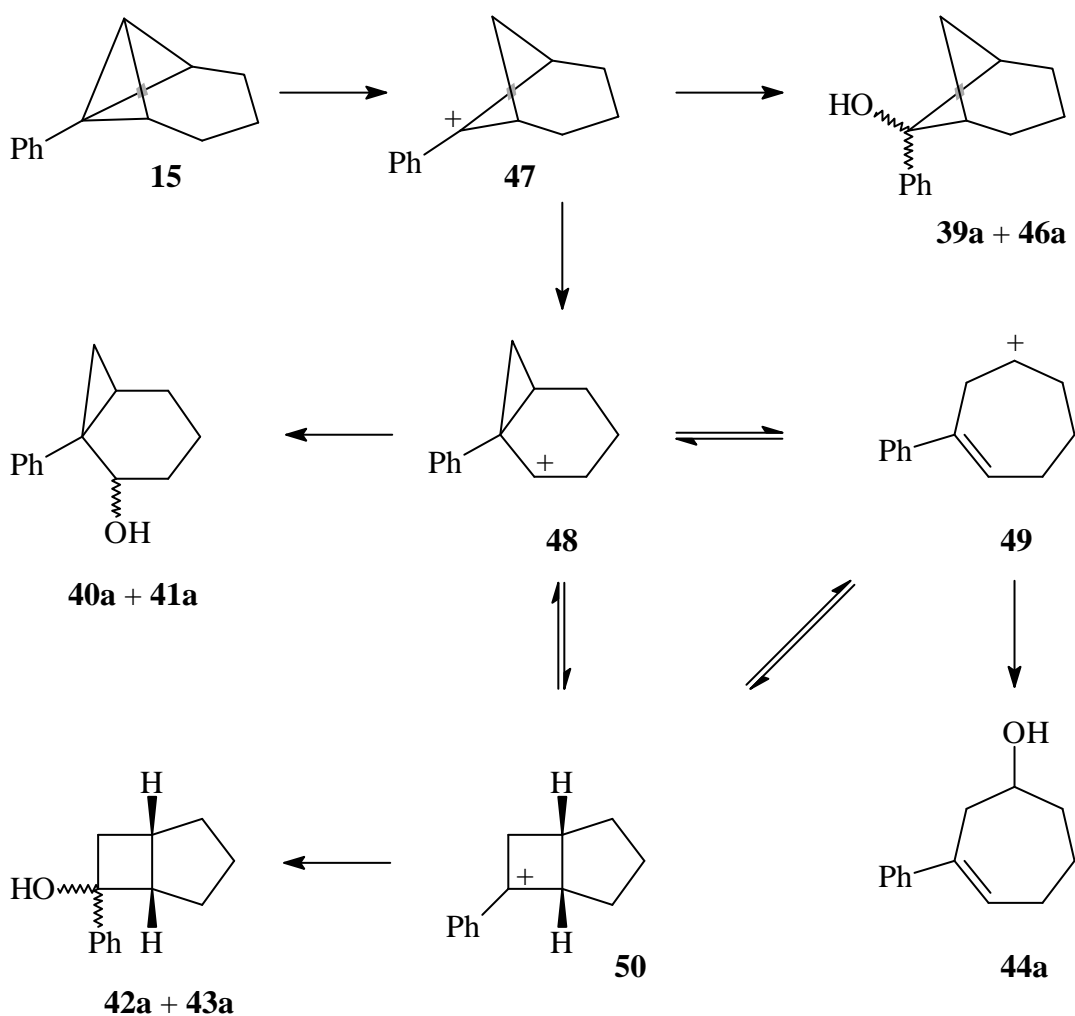
	<b>a</b>	<b>b</b>
<b>R</b>	H	CH <sub>3</sub>

Schema 9



Durch Wagner-Meerwein-Umlagerung geht **47** leicht in das Norcaryl-Kation **48** über, aus dem die Alkohole **40a**, **41a** direkt und **42a-44a** nach weiterer Umlagerung indirekt entstehen. Die Zwischenstufen **47** bzw. **48** sind als Benzyl- bzw. Cyclopropylcarbinyl-Kation elektronisch sehr gut stabilisiert; als Triebkraft für die Umlagerung wirkt wohl der Unterschied der Spannungsenergien von Norpinan ( $35.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[45]</sup>) und Norcaran ( $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[15]</sup>).<sup>[30]</sup>

Bei der Reaktion von **15** mit Essigsäure, die ein schwächeres Nucleophil als Wasser ist, wird das entstandene Kation **47** nicht abgefangen; dieses lagert vollständig in **48** um, deshalb wird das Norpinan **39a** nach der Reduktion nicht beobachtet. Das Homoallylacetat, das nach Reduktion den Alkohol **45a** liefert, dürfte durch Angriff von Essigsäure auf die Cyclopropan-CH<sub>2</sub>-Gruppe gebildet werden.

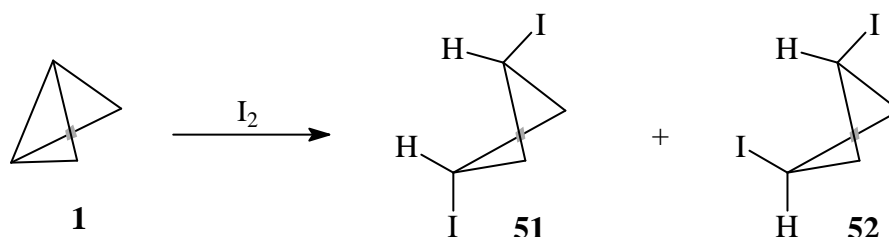


Schema 10

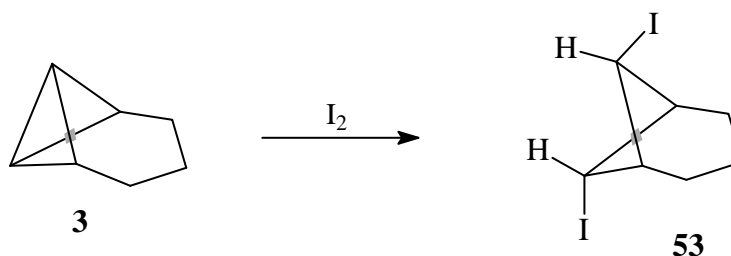
Im Fall von Methanol hingegen, das sich als stärkeres Nucleophil schneller an **47** addiert, ist der Anteil an Umlagerungsprodukten geringer.<sup>[5,30]</sup>

### 2.2.2 Reaktionen mit Halogen-Elektrophilen

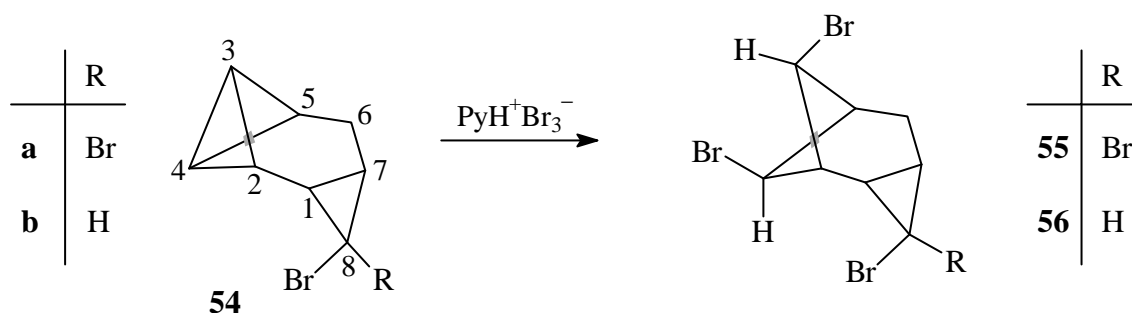
Eine Vielzahl von Bicyclobutanen nimmt elementares Brom und Iod unter Bildung von 1,3-Dihalogenocyclobutanen auf.<sup>[4,5]</sup> Bei der Umsetzung von Bicyclo[1.1.0]butan (**1**) mit Iod entstehen *cis*- (**51**) und *trans*-1,3-Diodocyclobutan (**52**) im Verhältnis 5:1; die Reaktion mit Brom verläuft ähnlich.<sup>[46]</sup>



Der sterische Verlauf der Reaktionen<sup>[47]</sup> mit Halogen-Elektrophilen wird anhand der Addition von Iod an Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) unter Bildung des Norpinans **53**<sup>[47e]</sup> deutlich. Bei der Umsetzung von **3** entsteht ausschließlich die *cis*-Verbindung.<sup>[47e]</sup>



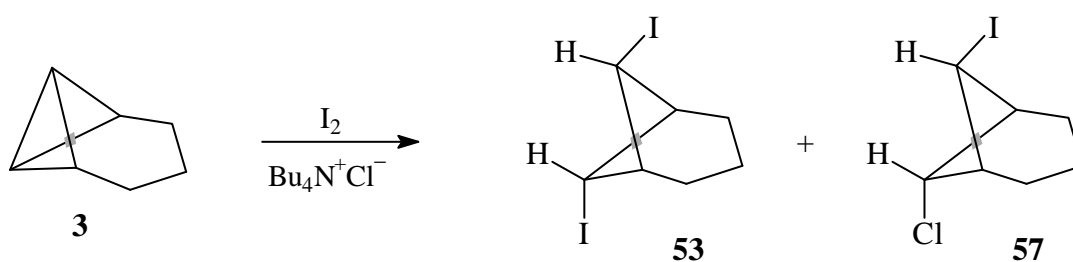
Andere Bicyclobutan-Derivate liefern bei diesen Reaktionen entweder überwiegend oder ausschließlich die *cis*-Produkte,<sup>[5]</sup> eine Ausnahme allerdings bilden die Tetracyclooctane **54a** und **54b**, die an C-8 ein *endo*-ständiges Bromatom aufweisen. Aus diesen Verbindungen entstehen bei der Umsetzung mit Pyridiniumbromid-perbromid nur die *trans*-Addukte **55** und **56** (Schema 11).<sup>[48]</sup>



Schema 11

Aufgrund des stereochemischen Befunds schlugen *Christl et al.*<sup>[48]</sup> einen Radikalketten-Mechanismus für die letzteren Reaktionen vor. *Hoz*<sup>[4]</sup> widersprach dem und bevorzugte zunächst kationische Zwischenstufen, später hielt er allerdings einen Elektronen-Transfer-Mechanismus mit einem Radikalkation als Zwischenstufe für wahrscheinlich.<sup>[49]</sup>

Inzwischen können sowohl der Radikalketten- als auch der Elektronen-Transfer-Mechanismus ausgeschlossen werden.<sup>[5,50]</sup> *Szeimies* und *Morf*<sup>[5,51]</sup> setzten nämlich **3** in Tetrachlormethan mit Iod in Gegenwart von zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumchlorid um und erhielten **53** und das Chloriodnorpinan **57** im Verhältnis 2:3, was ein Kation als Zwischenstufe belegt (Schema 12). Durch ein Kontrollexperiment wurde ausgeschlossen, dass **53** unter den Reaktionsbedingungen der Substitution durch ein Halogenid unterliegt.

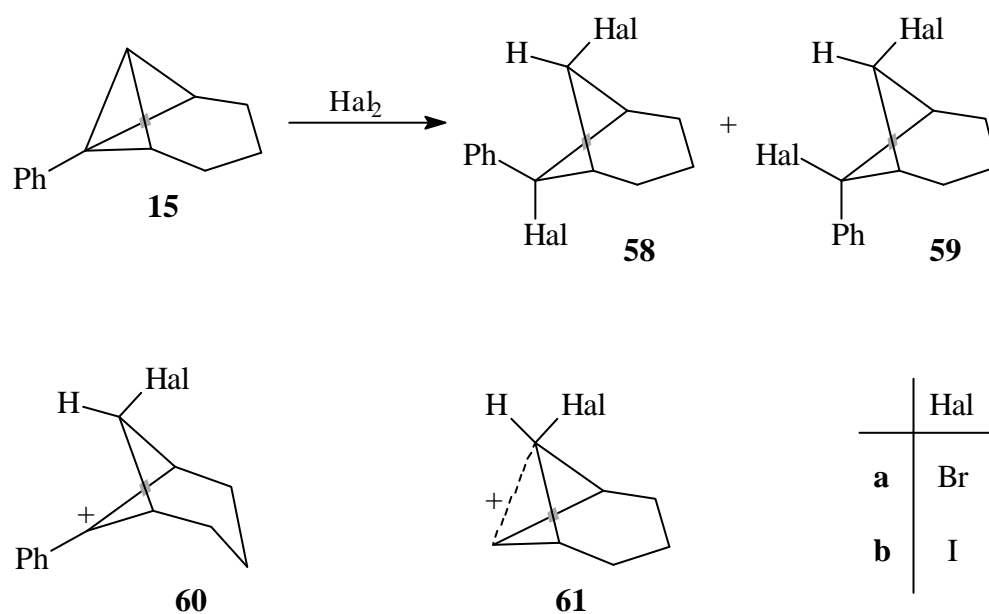


Schema 12

Der Elektronen-Transfer-Mechanismus kann aufgrund von thermodynamischen Überlegungen ausgeschlossen werden, die zeigen, dass dieser Prozess endergonisch und damit sehr langsam wäre.<sup>[5,50]</sup> Andererseits sollte aber erwähnt werden, dass *Vasin et al.*<sup>[52]</sup> **3** mit Iod in Gegenwart von 2,4,6-Tribromnitrosobenzol umsetzten und dabei ein Nitroxid

mit einer 7-Iod-6-norpinyl-Gruppe als Produkt beschreiben. Dieses Experiment legt nahe, dass auch Iodatome auftreten, die sich an die zentrale Bindung von **3** addieren unter Bildung des 7-Iod-6-norpinyl-Radikals, welches dann mit der Nitrosoverbindung das Nitroxid liefert. Dieser Reaktionsverlauf muss als Konkurrenzreaktion zur Bildung von **53** nach dem ionischen Mechanismus<sup>[51]</sup> gesehen werden.

Die Addition von Halogenen an *endo,endo*-überbrückte Bicyclo[1.1.0]butane hat einen einheitlichen sterischen Verlauf, im Allgemeinen erfolgt eine *cis*-Addition, d. h. beide Halogenatome werden von der *endo*-Seite addiert, einzige Ausnahme hierzu bilden, wie bereits erwähnt, die Tetracyclooctane **54a** und **54b** mit einem *endo*-ständigen Bromatom an C-8, aus welchen ausschließlich *trans*-Addukte entstehen.<sup>[5]</sup> Anders verhält sich jedoch 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**). Die Umsetzung von **15** mit Brom in Tetrachlormethan und dem Dioxan-Brom-Komplex liefert die diastereomeren Dibromnorpinane **58a** und **59a** als 1:4- bzw. 1:2-Gemisch. Iod addiert sich ebenfalls glatt an **15**, wobei die diastereomeren Diiodverbindungen **58b** und **59b** im Verhältnis 3:1 entstehen (Schema 13).<sup>[50]</sup>



Schema 13

Das Auftreten sowohl der *exo*- als auch der *endo*-6-Phenylnorpinane **58** bzw. **59** bei der Reaktion von **15** mit Brom- und Iod-Elektrophilen spricht für klassische Norpinyl-Kationen **60** als Zwischenstufen, an die sich Nucleophile von beiden Seiten addieren

können.<sup>[5,50]</sup> Für die Addition von Halogenen an Bicyclo[1.1.0]butane werden im Allgemeinen **61** entsprechende nichtklassische Kationen als Zwischenstufen angenommen, die von Nucleophilen ausschließlich von der *endo*-Seite angegriffen werden.<sup>[5]</sup>

Die Addition von Halogenen kann in einigen Fällen präparativ genutzt werden, da 1,3-Dihalogenbicyclobutane in Bicyclobutane umgewandelt werden können<sup>[4]</sup> und somit kann diese Reaktionsfolge als Schutzgruppen-Strategie angewandt werden. Erstmals wurden nach diesem Verfahren von *Christl et al.*<sup>[48,53]</sup> Octavalen,<sup>[48a]</sup> einige seiner Bromderivate<sup>[48b]</sup> und seine Di- und Tetrahydroderivate<sup>[53]</sup> synthetisiert. *Alber* und *Szeimies*<sup>[54]</sup> gewannen reines [1.1.1]Propellan, indem sie das Rohprodukt mit Iod umsetzten, die erhaltene gut handhabbare und haltbare Diiodverbindung reinigten und das [1.1.1]-Propellan regenerierten.

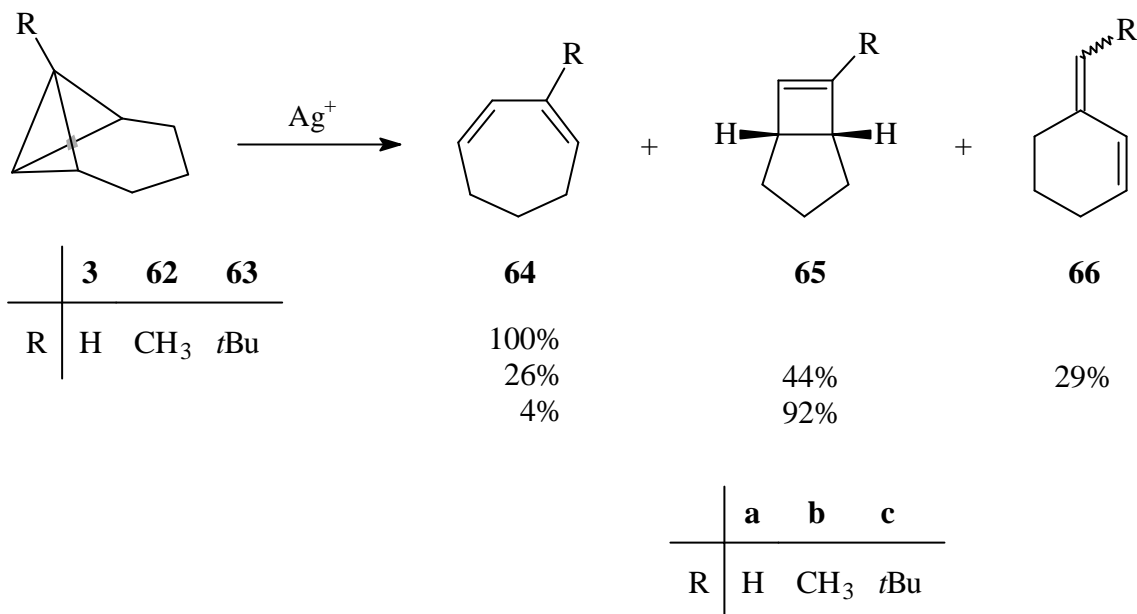
## 2.3 Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten

Ende der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde erkannt, dass Übergangsmetalle die Umlagerung von Kohlenwasserstoffen bewirken, die gespannte  $\sigma$ -Bindungen enthalten. In den folgenden Jahren wurden auch Isomerisierungen von Bicyclobutan-Derivaten<sup>[4]</sup> intensiv untersucht, dabei konnte festgestellt werden, dass diese Umlagerungen sich von den thermischen durch ihren sterischen Verlauf unterscheiden; die letzteren folgen im Allgemeinen den Woodward-Hoffmann-Regeln. Allerdings sind solche Reaktionen von Bicyclobutanen sehr komplex, da die Reaktionsweise von unterschiedlichen Faktoren abhängt, nämlich von

- den Substituenten des Substrats,
- dem Übergangsmetall,
- den Komplex-Liganden sowie
- dem Lösungsmittel.

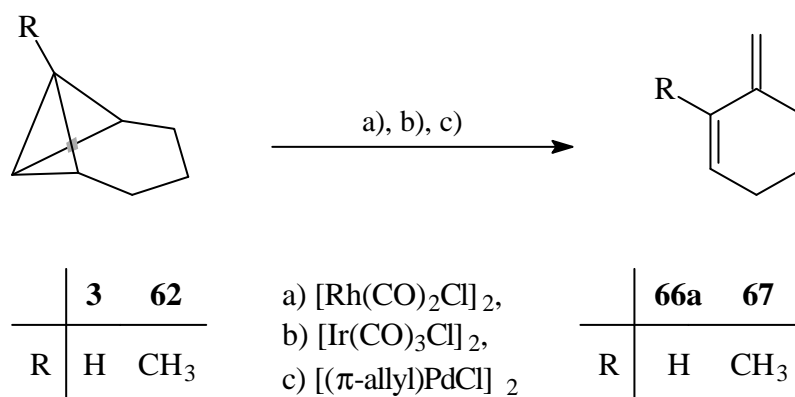
In diesem Kapitel soll nur auf die ersten beiden Faktoren kurz eingegangen werden, eine ausführliche Beschreibung der Zusammenhänge, die noch nicht alle geklärt sind, findet sich in den Übersichtsartikeln von *Bishop*<sup>[55]</sup> und *Hoz.*<sup>[4]</sup>

Die Umsetzung von Tricycloheptan-Derivaten mit Silberionen<sup>[33]</sup> zeigt den Einfluss der Substituenten auf den Reaktionsverlauf. So wird die Produktverteilung vom sterischen Anspruch des Restes dramatisch beeinflusst (Schema 14).



**Schema 14**

In zahlreichen Untersuchungen<sup>[4]</sup> wurde beobachtet, dass der Einsatz verschiedener Übergangsmetalle ebenfalls zu strukturell unterschiedlichen Produkten führt. Die Verbindung **3** reagiert mit einigen Rhodium-, Iridium- oder Palladium-Komplexen, in wenig nucleophilen Lösungsmitteln fast quantitativ zu 3-Methylencyclohexen (**66a**) und **62** zu dem entsprechenden Methyl-substituierten Methylencyclohexen **67** (Schema 15).<sup>[56]</sup> NMR-spektroskopische Untersuchungen<sup>[57]</sup> sowie Abfangexperimente<sup>[58]</sup> sprechen eindeutig für Metallcarben-Komplexe als Zwischenstufen bei diesen Reaktionen.

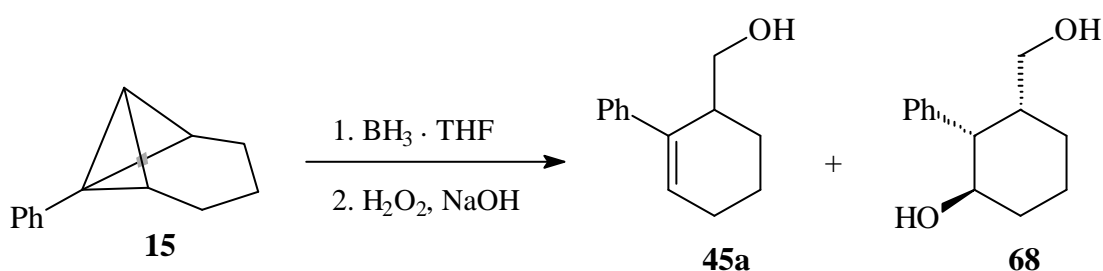


**Schema 15**

## 2.4 Hydroborierung/Oxidation von Bicyclobutan-Derivaten

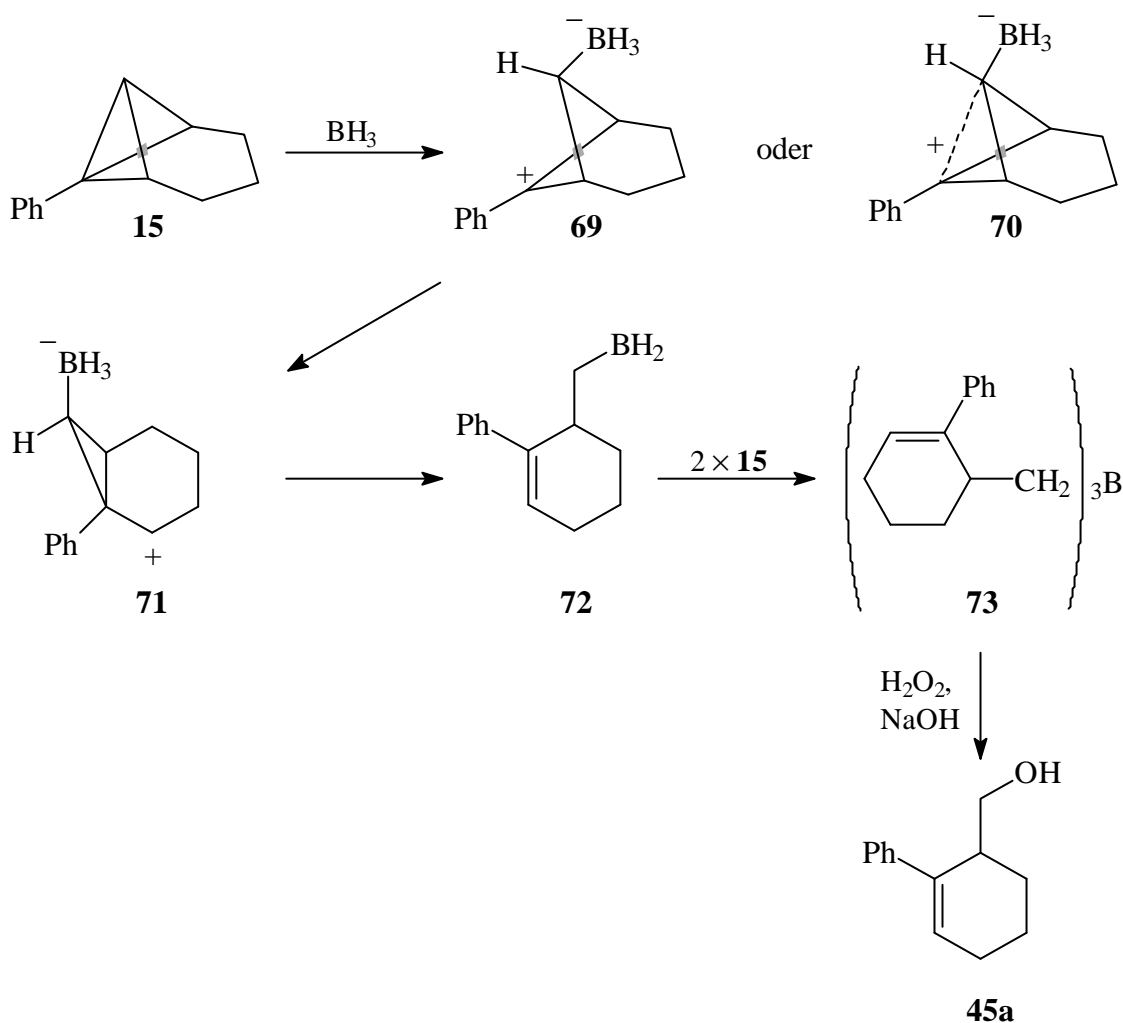
Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, weisen Bicyclobutane eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf. Die 1956 von *H. C. Brown*<sup>[10]</sup> entdeckte und in der präparativen Chemie häufig verwendete Hydroborierungsreaktion stellt eine elektrophile Addition von Organoborhydriden an Doppelbindungen dar. Aufgrund ihrer elektronischen Struktur und aufgrund ihrer Ähnlichkeit in der Reaktivität mit Olefinen (vgl. Kapitel 1) sollten Bicyclobutan-Derivate ebenfalls mit Organoborverbindungen reagieren. Bisher wurden aber in der Lit.<sup>[8,9]</sup> nur zwei erfolgreiche Beispiele von Hydroborierungsreaktionen beschrieben. Der Hydroborierung folgte in beiden Fällen eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid im Basischen und somit wurden als Produkte die entsprechenden Alkohole isoliert.

*Kunz*<sup>[8]</sup> setzte 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**) mit einer Boran-THF-Komplex-Lösung um und erhielt bei der Reaktion mit 1.1 Äquivalenten Boran-Komplex nach anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumhydroxid den bereits früher<sup>[59]</sup> auf anderem Wege synthetisierten Alkohol **45a**, den Dialkohol **68**, sowie nicht umgesetztes Edukt im Verhältnis 10:1:5. Beim Einsatz von 2.2 Äquivalenten Boran-THF-Komplex wurde kein Edukt mehr beobachtet, sondern nur ein 1.3:1-Gemisch von **45a** und **68**.



Bei der Hydroborierung/Oxidation von **15** werden keine Norpinan- oder Norcaran-Derivate beobachtet, sondern die Reaktion verläuft selektiv unter Bildung des Homoallylalkohols **45a**, aus dessen Vorstufe **73** durch erneute Hydroborierung und anschließende Oxidation der Dialkohol **68** entsteht. *Kunz*<sup>[8]</sup> geht dennoch von der Existenz eines Zwitterions mit unumgelagertem Gerüst aus, dessen Natur als klassisch (**69**) oder nichtklassisch (**70**) sie offen lässt (Schema 16).

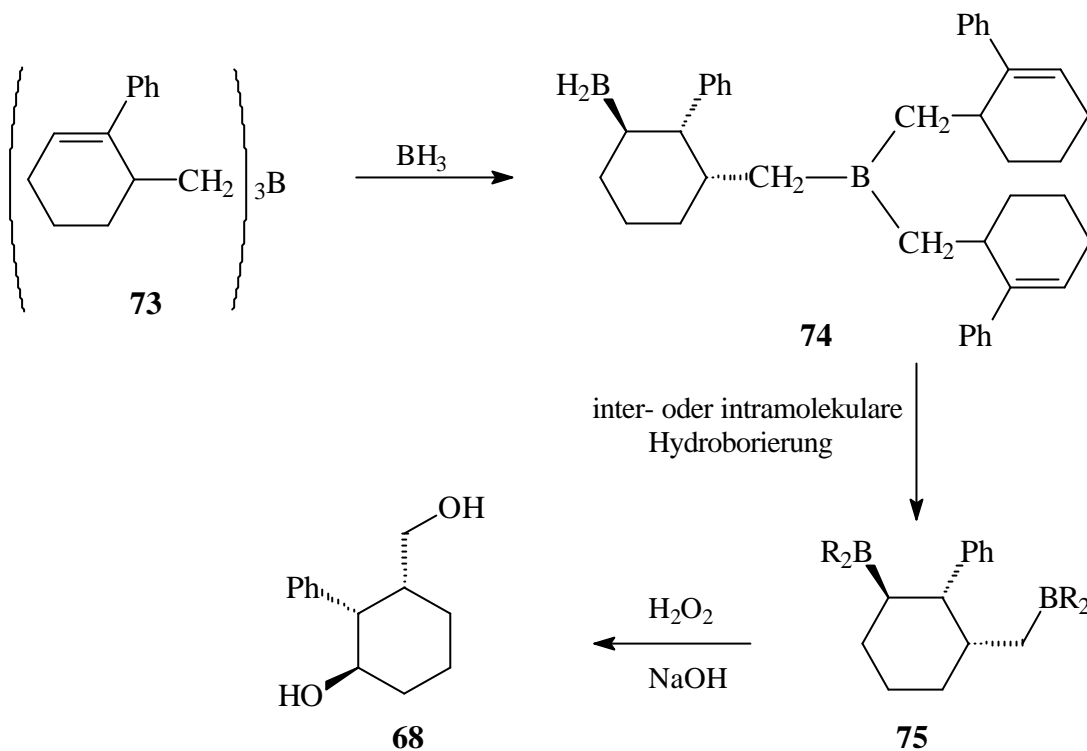
Durch Wagner-Meerwein-Umlagerung dürfte **69** leicht in das Norcaryl-Kation **71** übergehen, aus welchem durch eine 1,2-Hydridverschiebung unter Öffnung des Dreirings und Ausbildung einer Doppelbindung das Organoboran **72** entstehen sollte. Von der Borverbindung **72** erwartet man die Aufnahme von zwei weiteren Molekülen **15** zum Triorganoboran **73**, das durch Oxidation den Homoallylalkohol **45a** liefern sollte (Schema 16).



**Schema 16**

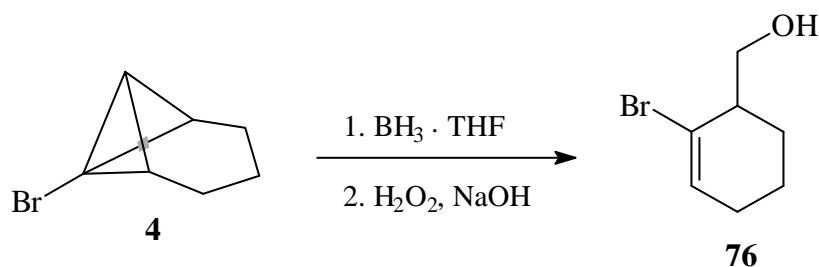
Die Doppelbindung des Triorganoborans **73** kann von noch vorhandenem Hydroborierungsreagenz angegriffen werden, wobei das Bisboran **74** resultieren sollte, das durch inter- oder intramolekulare Hydroborierung **75** hervorbringen dürfte. Aus dem Bisboran **75** sollte schließlich nach Oxidation der Dialkohol **68** gebildet werden (Schema 17).



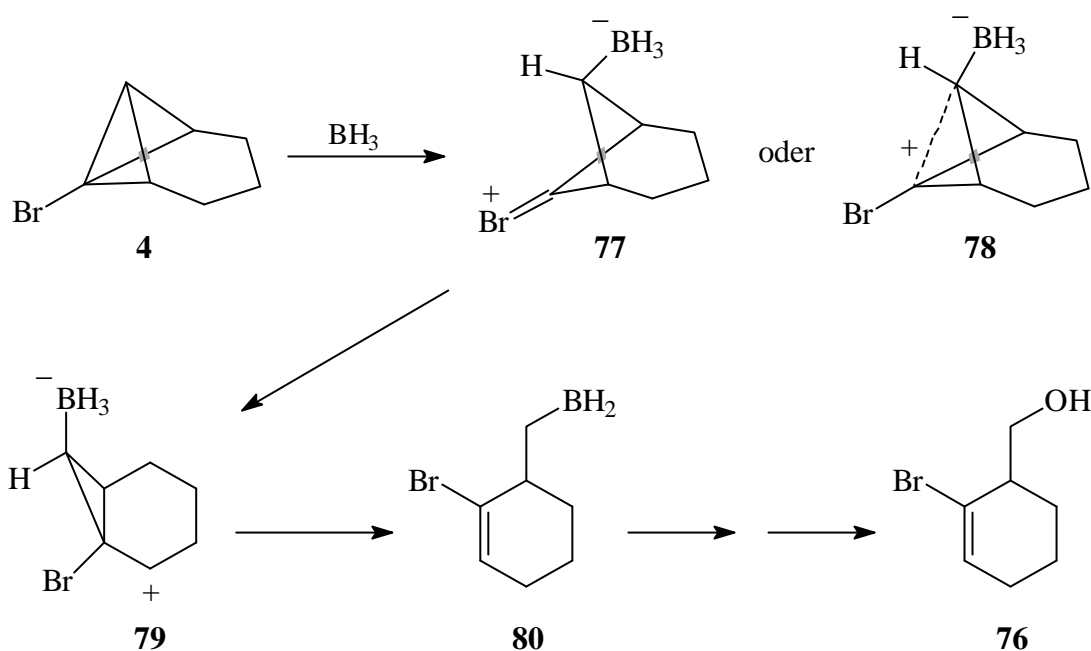


Schema 17

In einer weiteren Hydroborierungsreaktion wurde von Renner<sup>[9]</sup> 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) ebenfalls mit einer Boran-THF-Komplex-Lösung umgesetzt und nach oxidativer Aufarbeitung als einziges Produkt der Bromalkohol **76** erhalten.



Bei der Hydroborierung/Oxidation von **4** beobachtete Renner<sup>[9]</sup> wie bei **15** die Öffnung der beiden annelierten Dreiringe unter Bildung des Homoallylalkohols **76**. Der von ihm für diese Umwandlung beschriebene Mechanismus folgt dem von Kunz<sup>[8]</sup> vorgeschlagenen und geht ebenfalls von einem Zwitterion mit unumgelagertem Gerüst aus (Schema 18), dem er die klassische (**77**) oder nichtklassische (**78**) Natur zuschreibt.



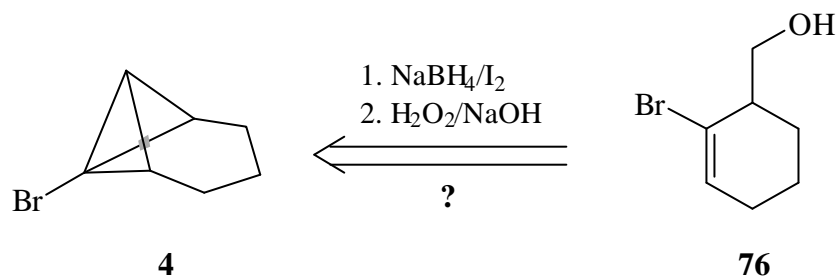
Schema 18

Das Kation **77** sollte durch Wagner-Meerwein-Umlagerung in das Norcaryl-Kation **79** übergehen und letzteres durch eine 1,2-Hydridverschiebung unter Öffnung des Dreirings und Ausbildung einer Doppelbindung in das Organoboran **80**. Die Verbindung **80** dürfte dann analog zu **72** weiter reagieren und nach Oxidation den Homoallylalkohol **76** liefern (Schema 18).

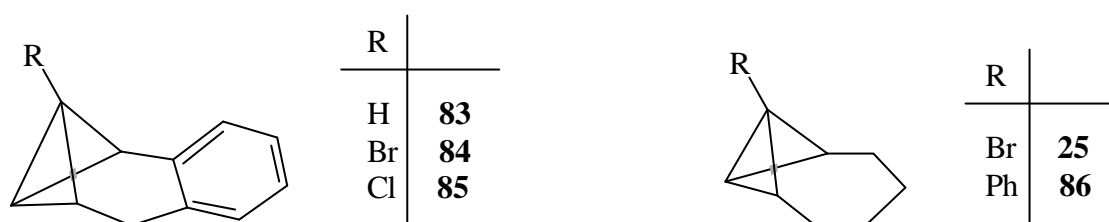
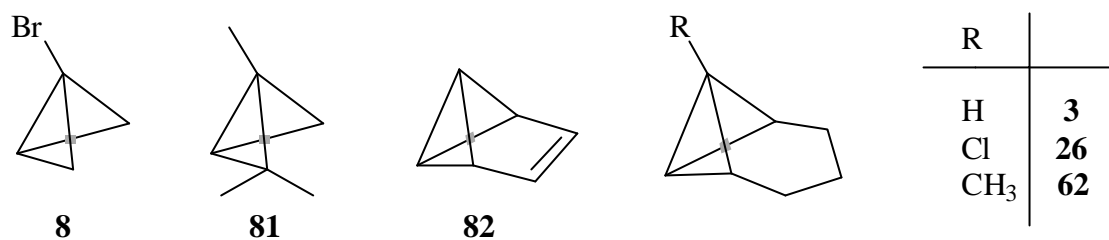
### 3. Problemstellung

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, gibt es in der Lit.<sup>[8,9]</sup> nur zwei Beispiele erfolgreicher Hydroborierungs-/Oxidationsreaktionen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten, und zwar von den tricyclischen Verbindungen **4** und **15**, die mit einer käuflichen Boran-THF-Lösung umgesetzt wurden. *Kunz*<sup>[8]</sup> setzte außerdem die Kohlenwasserstoffe **3**, **81** und **82** (Schema 19) als Substrate ein, kam aber in keinem dieser Fälle zu einem eindeutigen Resultat.

In der Lit.<sup>[60]</sup> ist seit einigen Jahren bekannt, dass Boran-THF-Lösungen sehr einfach *in situ* aus Natriumborhydrid und elementarem Iod in THF hergestellt werden können. Das erste Ziel dieser Arbeit war es, 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit einer solchen *in situ* hergestellten Boran-THF-Komplex-Lösung umzusetzen und zu überprüfen, ob diese Art der Reaktion als Produkt ebenfalls den Homoallylalkohol **76** liefern würde.

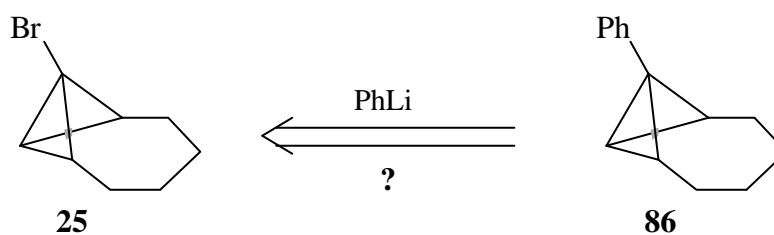


Bei einem positiven Ergebnis dieses Experiments sollte die Hydroborierung/Oxidation von **3**<sup>[2,23]</sup> wiederholt und die Produkte sollten charakterisiert werden. Die Umsetzung von Benzvalen<sup>[61]</sup> (**82**) sollte ebenfalls erneut durchgeführt werden. Außerdem sollten weitere Bicyclobutane synthetisiert und mit einer *in situ* hergestellten Boran-THF-Komplex-Lösung umgesetzt werden. Als Substrate sollten die literaturbekannten Verbindungen 1-Brombicyclo[1.1.0]butan<sup>[19,35]</sup> (**8**), die Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane **26**<sup>[32]</sup> und **62**,<sup>[31]</sup> die 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane **83**,<sup>[62]</sup> **84**<sup>[63]</sup> und **85**,<sup>[63]</sup> sowie 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan<sup>[35]</sup> (**25**) eingesetzt werden (Schema 19).



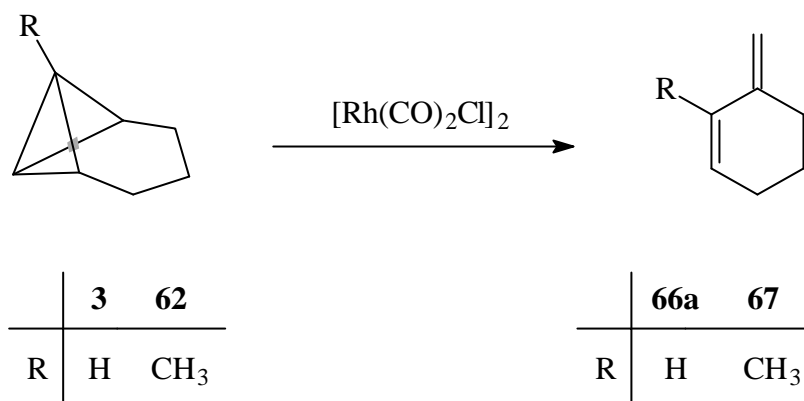
### Schema 19

Das bisher nicht bekannte 1-Phenyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**86**) sollte in Anlehnung an Lit.<sup>[36]</sup> aus **25** durch Reaktion mit Phenyllithium synthetisiert und mit einer *in situ* hergestellten Boran-THF-Komplex-Lösung umgesetzt werden.

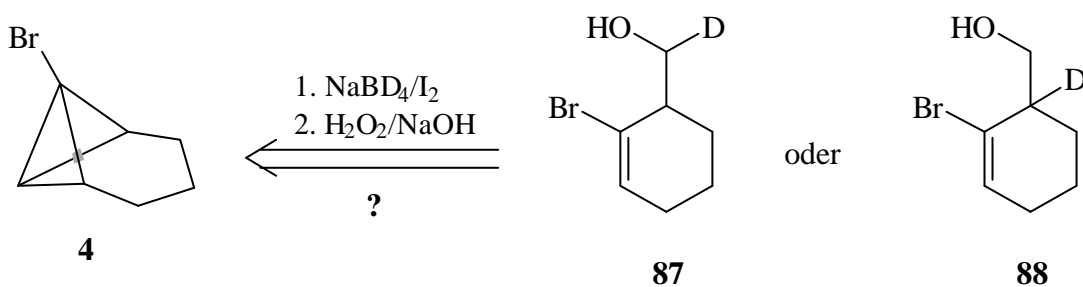


Die Hydroborierung/Oxidation dieser unterschiedlichen Verbindungen und die Charakterisierung der Produkte sollten den von *Kunz*<sup>[8]</sup> und *Renner*<sup>[9]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus erhärten und Hinweise für auftretende Zwischenstufen liefern. Der Mechanismus sollte durch Umsetzung einiger in Schema 19 genannten Verbindungen mit unterschiedlichen Boranreagenzien überprüft werden.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, lagern Bicyclobutane in Gegenwart von Übergangsmetallen sehr leicht um, aus **3** und seinem 1-Methyl-Derivat **62** entstehen durch Reaktion mit einem Rh(I)-Komplex die Cyclohexenderivate **66a** bzw. **67**.<sup>[4,56]</sup>



Aus den bisher beschriebenen Experimenten kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Boran-THF-Komplex als Lewisäure wirkt, damit eine Umlagerung von **4** und **15** zu den entsprechenden Cyclohexenderivaten auslöst und dann mit den umgelagerten Verbindungen zu den bei der Hydroborierung/Oxidation beobachteten Produkten reagiert. Zur Klärung dieses Sachverhalts sollte **4** mit Trideuteroboran umgesetzt werden.



Falls das Boranreagens als Katalysator für die Umlagerung von **4** wirkt, dann müsste ausschließlich **88** gebildet werden. Andererseits wäre die Beobachtung von **87** als einzigem Produkt ein Beleg dafür, dass eine Umlagerung zu dem **67** entsprechenden Cyclohexenderivat nicht stattfinden würde. Das Produkt dürfte folglich über einen wie in der Lit.<sup>[8,9]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus gebildet werden.

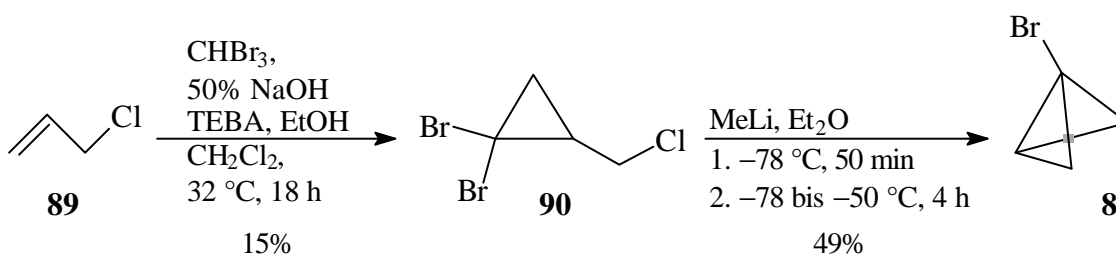
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese der Edukte

#### 4.1.1 Synthese von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan (**8**)

Die Synthese des bereits bekannten 1-Brombicyclo[1.1.0]butans<sup>[19,35]</sup> (**8**) erfolgte ausgehend von Allylchlorid (**89**) in zwei Stufen.

**V1** Im ersten Schritt wurde 1,1-Dibrom-2-(chloromethyl)cyclopropan (**90**) nach Lit.<sup>[64]</sup> durch Reaktion von **89** mit Bromoform und 50proz. Natriumhydroxid-Lösung in Dichlormethan unter Verwendung von TEBA als Phasentransfer-Katalysator in Gegenwart von Ethanol mit 15% Ausbeute dargestellt. Dabei addiert sich Dibromcarben, das *in situ* aus Bromoform und 50proz. Natriumhydroxid-Lösung erzeugt wird, an die Doppelbindung des Allylchlorids (**89**).

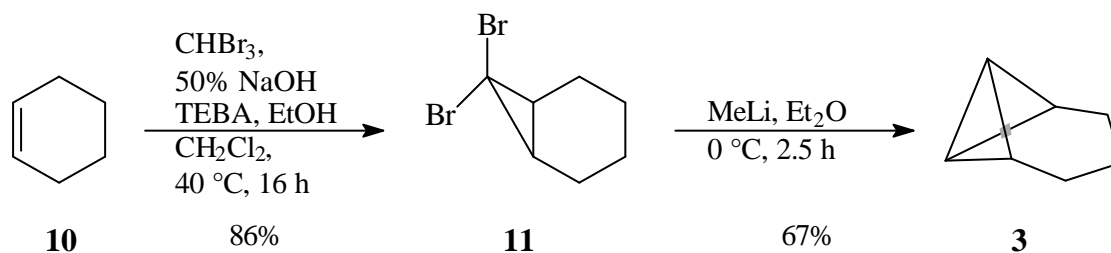


**V2** Die Umsetzung von **90** mit Methyllithium in Diethylether im zweiten Schritt wurde gemäß Lit.<sup>[19,35]</sup> durchgeführt und man erhielt das Produkt **8** gelöst in Diethylether mit 49% Ausbeute. Der Anteil an **8** wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt. Ein erster Versuch, den Ether destillativ zu entfernen, scheiterte wahrscheinlich aufgrund der thermischen Instabilität des Produkts, deshalb wurde im zweiten Anlauf eine Isolierung des Produkts nicht versucht und die Diethylether-Lösung von **8** für die Hydroborierung verwendet.

Der mechanistische Ablauf der Bildung von **8** folgt dem in Kapitel 2.1 für **4** beschriebenen (vgl. Schema 4), dabei reagiert Methyllithium mit **90** durch Metall-Halogen-Austausch zu dem **20** entsprechenden Carbenoid, anschließend wird in einer intramolekularen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktion das Chloratom substituiert und dabei der zweite Dreiring geschlossen.

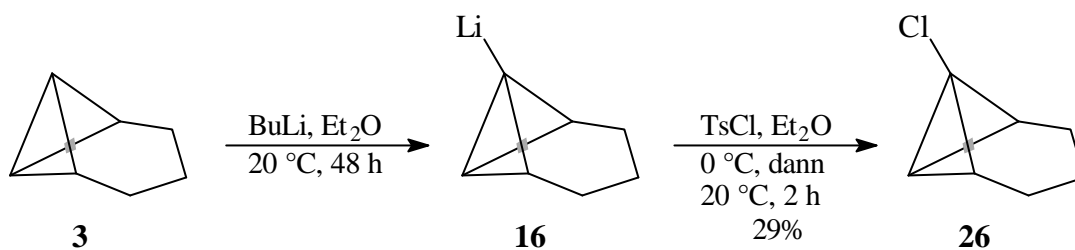
### 4.1.2 Synthese von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) und seinen 1-substituierten Derivaten **4**, **15**, **26** und **62**

Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) wurde nach der Vorschrift von *Gassman* und *Richmond*<sup>[23]</sup> aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (**11**) synthetisiert. Die Darstellung von **11** wurde jedoch nicht nach Lit.<sup>[8,9]</sup> durch Reaktion von Bromoform mit Kalium-*tert*-butoxid in Petrolether, sondern nach dem von *Dehmlow*<sup>[22]</sup> entwickelten Verfahren durchgeführt. Bei der letzteren Methode wird das Dibromcarben aus Bromoform und 50proz. Natriumhydroxid-Lösung unter Phasentransfer-Katalyse erzeugt (vgl. Kapitel 2.1). Im Allgemeinen sind die Ausbeuten bei dieser Art der Reaktionsführung deutlich höher. *Seebach et al.*<sup>[64]</sup> wandten dieses Verfahren bereits für die Synthese von 7-<sup>13</sup>C-markiertem **11** an, allerdings in Abwesenheit von Ethanol.

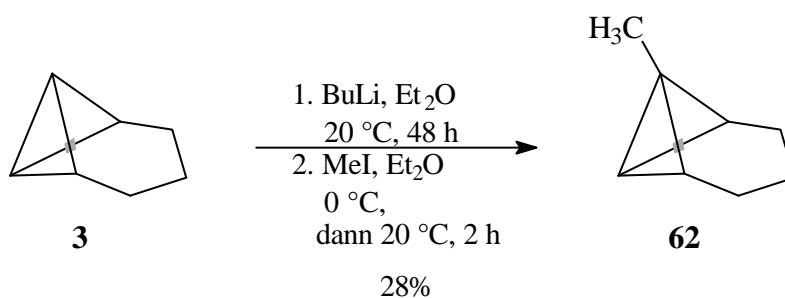


- V3** Cyclohexen (**10**) wurde in Anlehnung an Lit.<sup>[22,64]</sup> mit Bromoform und Natriumhydroxid-Lösung in Dichlormethan in Gegenwart von TEBA und Ethanol zum Dibromnorcaran **11** umgesetzt. Dabei konnte die Reaktionszeit gegenüber der Lit.<sup>[64]</sup> (96 h bei 45 °C) drastisch verkürzt (16 h, 40 °C) und die Ausbeute auf 86% verbessert werden (Lit.<sup>[64]</sup> 69%).
- V4** Die Umsetzung von **11** mit Methyllithium gemäß Lit.<sup>[8,23]</sup> lieferte das Produkt **3** in 67% Ausbeute. Die letzten Lösungsmittelreste konnten allerdings nicht entfernt werden. So zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch ca. 5% Diethylether an. Der mechanistische Verlauf der Reaktion wurde bereits in Kapitel 2.1 (Schema 2) beschrieben.

Die Darstellung der 1-substituierten Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane **26** und **62** erfolgte ausgehend von **3**, das mit Butyllithium deprotoniert wurde unter Bildung von 1-Lithio-tricycloheptan **16**, das mit dem entsprechenden Elektrophil zum Produkt reagierte.



- V5** 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**26**) wurde nach Lit.<sup>[32]</sup> durch Deprotonierung von **3** mit Butyllithium in Diethylether und anschließender Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Ether gelöst erhalten. Die Ausbeute wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dieser Lösung bestimmt (29%).

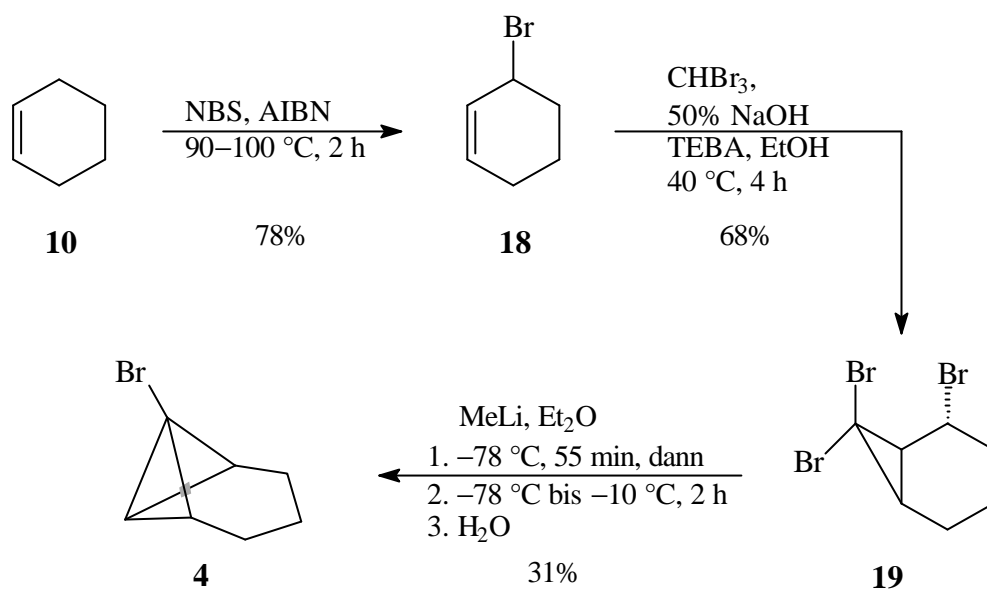


- V6** Zur Darstellung von 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**) wurde **3** gemäß Lit.<sup>[31]</sup> ebenfalls mit Butyllithium in Diethylether deprotoniert; dann wurde die entstandene Lithiumverbindung **16** mit Methyljodid umgesetzt. Man erhielt **62**, gelöst in Diethylether, weshalb die Ausbeute (28%) NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.

1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) wurde anders als **26** und **62** nicht aus **3**, sondern direkt aus Cyclohexen (**10**) in drei Stufen synthetisiert (Schema 20).

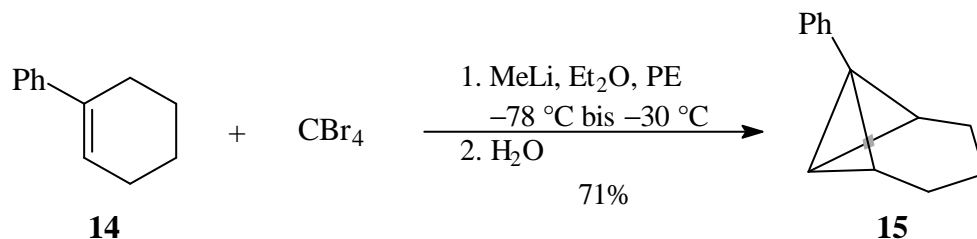
- V7** Durch radikalische Bromierung von **10** mit NBS in Allylstellung unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter wurde im ersten Schritt nach Lit.<sup>[65]</sup> 3-Bromcyclohexen (**18**) mit 78% Ausbeute erhalten.
- V8** Bei der Darstellung von *exo*-2,7,7-Tribrombicyclo[4.1.0]heptan (**19**) wurde das Dibromcarben wie in Lit.<sup>[35]</sup> aus Bromoform und Natriumhydroxid-Lösung unter Phasentransfer-Katalyse erzeugt, aber anders als in Lit.<sup>[35]</sup> wurde die Reaktion nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 40 °C durchgeführt. Dabei konnte die Reaktionszeit von 24 auf 4 h verkürzt und die Ausbeute auf 68% (Lit.<sup>[35]</sup> 52%) verbessert werden.





Schema 20

- V9** Die Verbindung **4** wurde entsprechend der Literaturvorschrift<sup>[35]</sup> aus dem Tribromnorcaran **19** durch Umsetzung mit Methyllithium in Diethylether erhalten (Ausbeute: 31%). Der mechanistische Verlauf der Reaktion wurde bereits in Kapitel 2.1 (Schema 4) beschrieben.

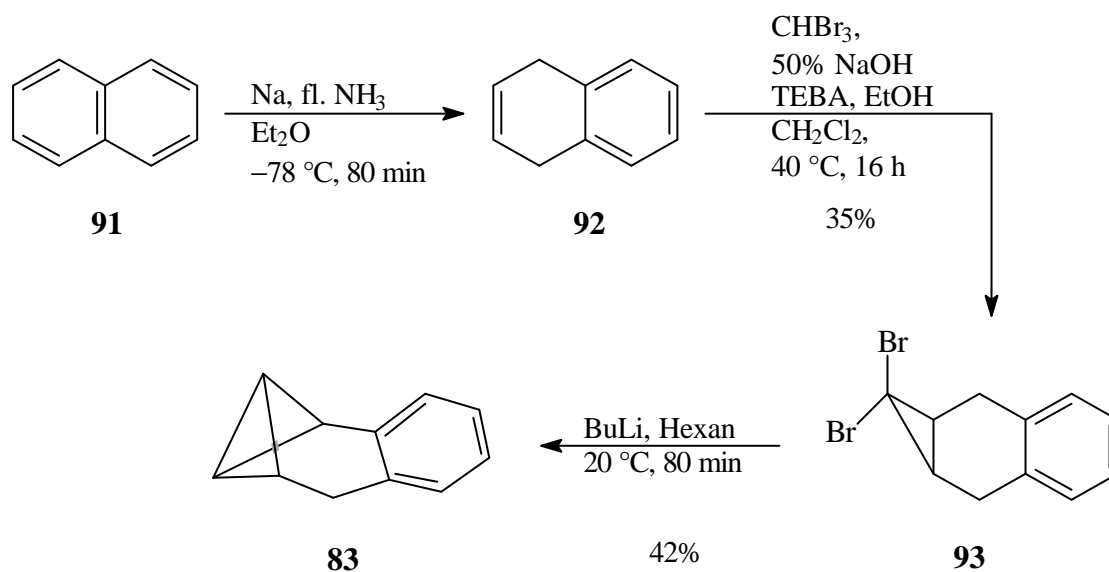


- V10** 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**) wurde nach Lit.<sup>[29]</sup> in einer Eintopfsynthese aus **14**<sup>[66]</sup> und Tetrabrommethan durch Reaktion mit Methyllithium in Diethylether und Petrolether dargestellt. Bei dieser Reaktion wird mit Methyllithium aus Tetrabrommethan bei -78 °C Dibromcarben erzeugt, das sich an die Doppelbindung von **14** addiert unter Bildung des entsprechenden Dibromcyclopropan, welches bei -30 °C durch erneute Zugabe von Methyllithium zum Produkt **15** reagiert.

### 4.1.3 Synthese von 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**) und seinen 1-substituierten Derivaten **84** und **85**

3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>[62]</sup> (**83**) ist in einer dreistufigen Synthese ausgehend von Naphthalin (**91**) zugänglich (Schema 21).

**V11** Die Reduktion von **91** mit Natrium in flüssigem Ammoniak erfolgte in Anlehnung an Lit.<sup>[67]</sup> wobei man ein 16:1-Gemisch von 1,4-Dihydronaphthalin (**92**) (81%) und **91** (5%) erhielt. Dieser Versuch wurde mehrere Male durchgeführt, aber die Reduktion verlief nie vollständig, jedoch variierte das Verhältnis von **91** und **92** von 1:10 bis 1:16. Das Produkt **92** lässt sich destillativ vom Edukt **91** nicht abtrennen, da die Siedepunkte der beiden Verbindungen sehr ähnlich sind (**91**:<sup>[68]</sup> 218 °C, **92**:<sup>[68]</sup> 211 °C). Chromatographisch kann **92** ebenfalls nicht abgetrennt werden, weshalb für die weitere Umsetzung das Gemisch verwendet und **91** erst nach dem nächsten Schritt entfernt wurde.

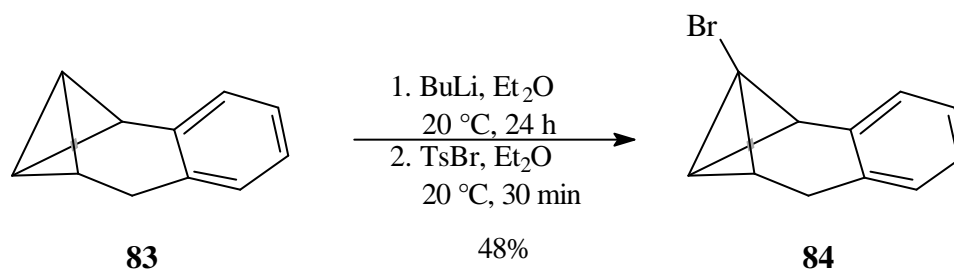


Schema 21

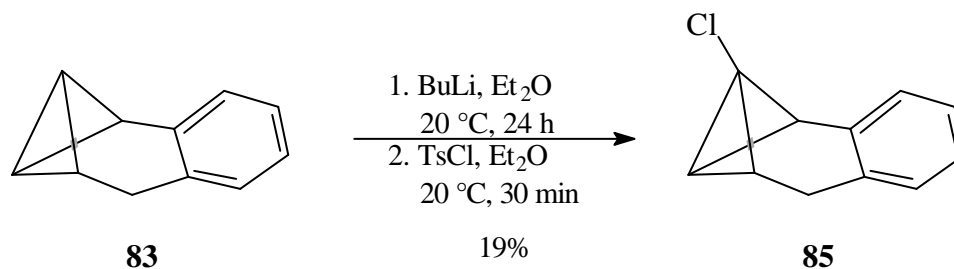
**V12** Die Darstellung von 1,1-Dibrom-1a,2,7,7a-tetrahydro-1H-cyclopropa[b]naphthalin (**93**) erfolgte nicht nach Lit.<sup>[69]</sup> durch Reaktion von Bromoform mit Kalium-*tert*-butoxid, sondern in Anlehnung an Lit.<sup>[22]</sup> durch Umsetzung von **92** mit Bromoform und Natriumhydroxid-Lösung in Gegenwart von TEBA und Ethanol in Dichlormethan. Das Produkt wurde mit 35% Ausbeute neben **91** und geringen Mengen weiterer Verunreinigungen erhalten.

**V13** Die Reaktion von **93** mit Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur gemäß Lit.<sup>[62]</sup> lieferte **83** mit 42% Ausbeute neben geringen Mengen von Verunreinigungen. Dabei wird wie bei der Darstellung von **3** (vgl. Kapitel 2.1, Schema 2) zunächst das **12** entsprechende Carbenoid gebildet, aus welchem durch Insertion in eine  $\alpha$ -CH-Bindung das Produkt **83** entsteht.

**V14** Zur Darstellung von 1-Brom-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**84**) wurde **83** entsprechend der Literaturvorschrift<sup>[63]</sup> mit Butyllithium in Diethylether deprotoniert und anschließend die entstandene Lithiumverbindung mit *p*-Toluolsulfonsäurebromid<sup>[70]</sup> umgesetzt. Man erhielt **84** nicht destillativ,<sup>[63]</sup> sondern durch Filtration über basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) in 48% Ausbeute. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte neben denen des Produkts Signale geringer Mengen von Diethylether sowie nicht identifizierten Verunreinigungen.



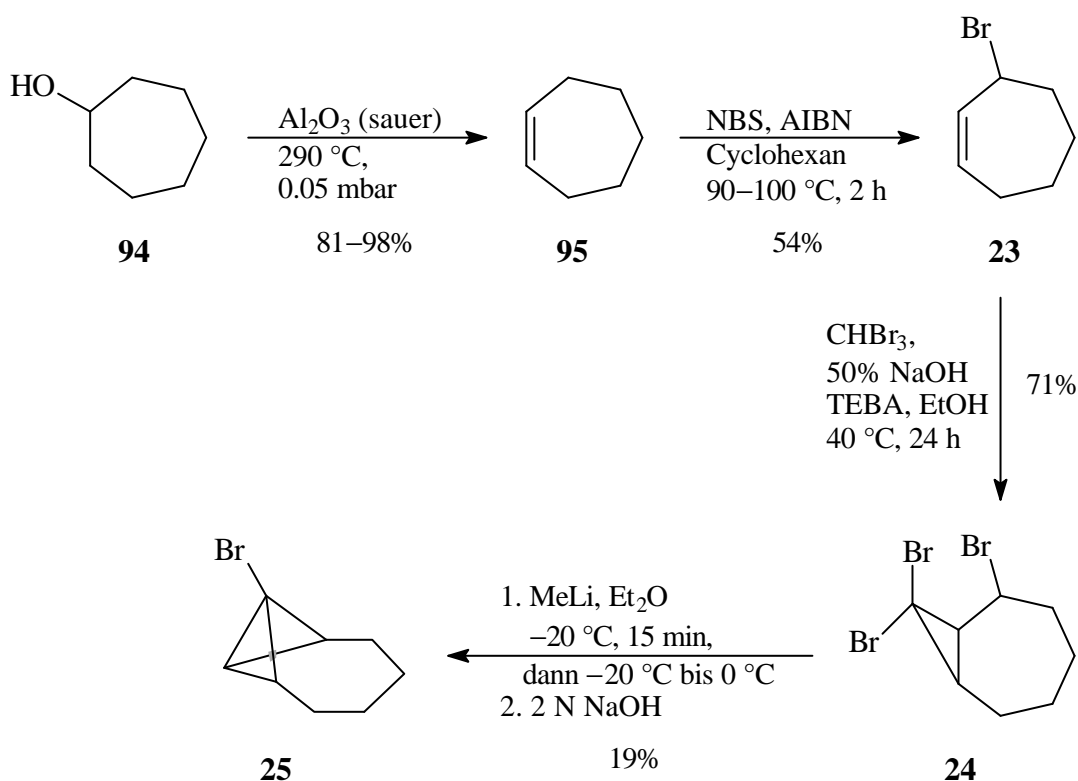
**V15** 1-Chlor-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**85**) wurde ebenfalls ausgehend von **83** gemäß Lit.<sup>[63]</sup> durch Deprotonierung mit Butyllithium in Diethylether und anschließender Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid synthetisiert. Durch Destillation im Kugelrohr wurde leicht verunreinigtes **85** mit 19% Ausbeute erhalten.



#### 4.1.4 Synthese von 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**25**) und Versuch zur Synthese von 1-Phenyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**86**)

Das bereits bekannte 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan<sup>[35]</sup> (**25**) wurde in einer mehrstufigen Synthese ausgehend von Cycloheptanol (**94**) dargestellt (Schema 22).

**V16** Dabei wurde **94** im ersten Schritt bei 290 °C an saurem Aluminiumoxid zu **95** dehydriert. Im Unterschied zu Lit.<sup>[71]</sup> erfolgte die Reaktion unter Anlegen eines starken Vakuums (0.05 mbar). Man erhielt in einer Kühlfalle ein Gemisch aus **95** und Wasser, aus dem **95** leicht abgetrennt werden konnte. Das Produkt enthielt nahezu keine Verunreinigungen und musste daher nicht weiter gereinigt werden. Der Versuch wurde mehrere Male durchgeführt, dabei lag die Ausbeute bei 81–98%.

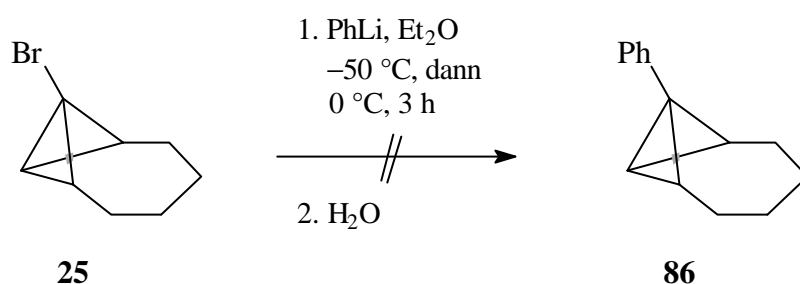


Schema 22

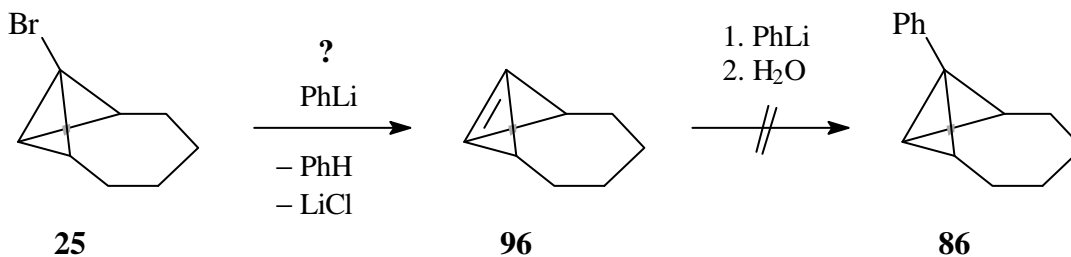
**V17** Die Bromierung von **95** in Allylstellung unter Bildung von **23** erfolgte analog **V7** und in Anlehnung an Lit.<sup>[72]</sup> Dabei wurde anders als in Lit.<sup>[72]</sup> nicht Tetrachlorkohlenstoff, sondern Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet und AIBN als Radikalstarter wie in Lit.<sup>[73,74]</sup>

**V18** Die Tribromverbindung **24** wurde gemäß Lit.<sup>[35]</sup> durch Addition von Dibromcarben an **23** in einer Phasentransfer-katalysierten Reaktion mit 71% Ausbeute synthetisiert.

**V19** Durch Behandlung von **24** mit Methyllithium in Diethylether erhielt man 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (1-Bromoctavalan, **25**) mit 19% Ausbeute nach Reinigung durch Destillation im Kugelrohr. Aus **24** entsteht zunächst durch Metall-Halogen-Austausch das **20** entsprechende Carbenoid als Zwischenstufe (vgl. Kapitel 2.1, Schema 4), welches in einer intramolekularen nucleophilen Substitution des Bromatoms in 2-Position zum Produkt **25** reagiert.



**V20** In der Hoffnung, dass sich das noch unbekannte 1-Phenyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (1-Phenyloctavalan, **86**) bilden würde, setzte man **25** mit Phenyllithium in Diethylether in Anlehnung an Lit.<sup>[36]</sup> um. Nach wässriger Aufarbeitung konnte aber kein 1-Phenyloctavalan (**86**) beobachtet werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte weder Signale des gewünschten Produkts **86**, noch die des Edukts **25**. Entweder zersetzte sich das recht thermolabile **25**, bevor die Reaktion mit Phenyllithium eintrat oder das als Intermediat erwartete Tricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]oct-1(8)-en (**96**) reagierte anders ab als seine Vorbilder.<sup>[36]</sup>

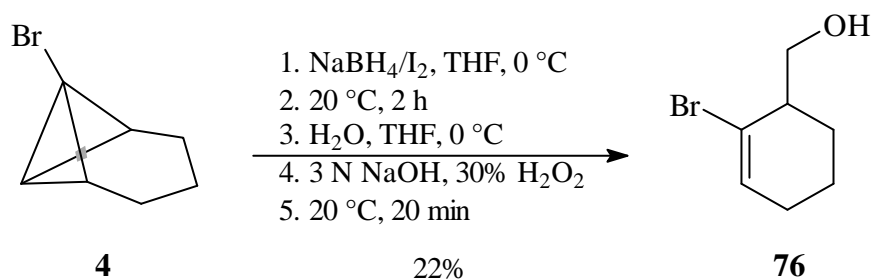


## 4.2 Hydro- und Carboborierung/Oxidation von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptan-Derivaten sowie Versuche zur Hydroborierung/Oxidation von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten

### 4.2.1 Reaktionen mit *in situ* erzeugter Boran-THF-Komplex-Lösung

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, setzte Renner<sup>[9]</sup> **4** mit einer käuflichen Boran-THF-Lösung um und erhielt nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid- und Natriumhydroxid-Lösung als einziges Produkt den Homoallylalkohol **76**.

**V21** Die Hydroborierung/Oxidation von **4** wurde wiederholt, wobei die benötigte Boran-Komplex-Lösung nach Lit.<sup>[60]</sup> *in situ* aus Natriumborhydrid und elementarem Iod in THF hergestellt wurde. Die Reaktionsführung erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift<sup>[75]</sup> für die Hydroborierung von Alkenen. Dabei wurde **4** gelöst in THF bei 0 °C zu der Boran-Lösung gegeben und nach zweistündiger Reaktion bei Raumtemperatur mit Natriumhydroxid- und 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach blitzchromatographischer Reinigung konnte der erwartete Homoallylalkohol **76** als analysenreine Verbindung mit 22% Ausbeute (Lit.<sup>[9]</sup> 39%) isoliert werden.

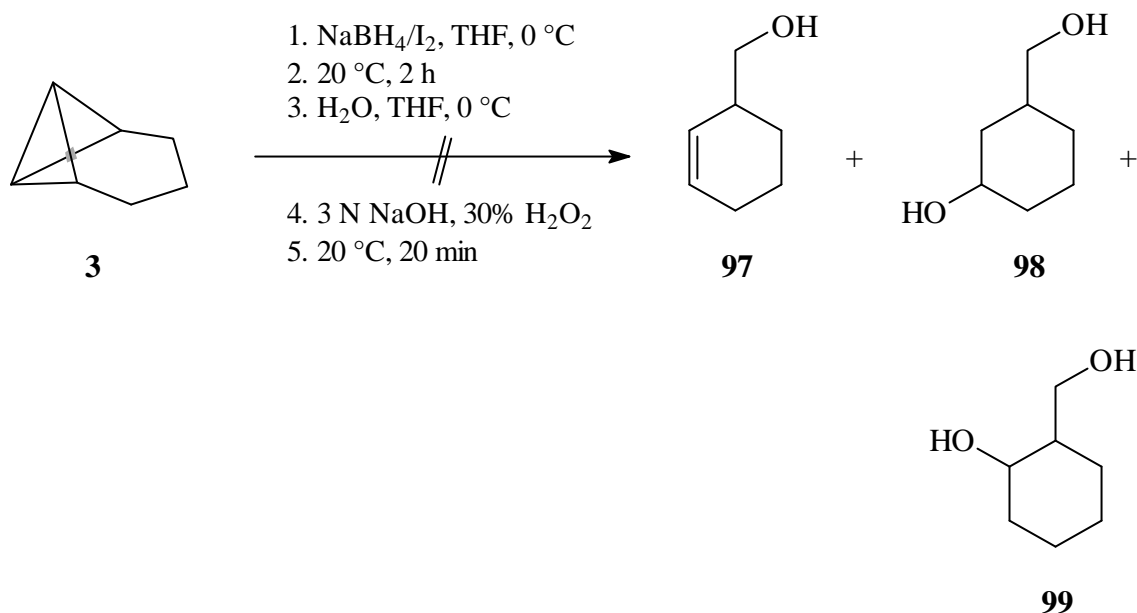


Das Ergebnis dieser Umsetzung zeigt, dass die Hydroborierung mit *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex zur Bildung des gleichen Produktes **76** führt. Deshalb erfolgten die Reaktionen aller weiteren Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate analog zu dieser Vorschrift.

Kunz<sup>[8]</sup> setzte, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, die Verbindung **3** mit einer käuflichen Boran-THF-Lösung um, führte aber die vollständige Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nicht mehr durch. Diese Reaktion wurde in der Hoffnung wiederholt, die entstehenden Produkte charakterisieren zu können.

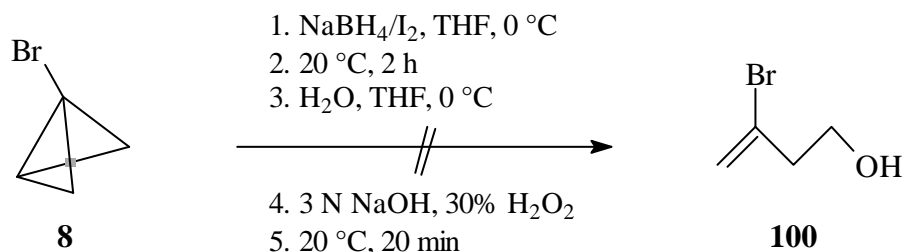
**V22,23** Der Tricyclus **3** wurde sowohl mit 1.1 als auch 2.2 Äquivalenten Boran zwei Stunden bei Raumtemperatur wie **4** in **V21** behandelt. Entsprechend der Reaktion von **15** wurde die Bildung des Homoallylalkohols **97** erwartet, sowie die von einem oder beiden

regioisomeren Dialkoholen **98** und **99** (Schema 23). Die letzteren Verbindungen wären formale Produkte der Hydroborierung/Oxidation von **97**. Die NMR-Spektren zeigten jedoch keine Signale, die von diesen Produkten stammten. Es wurden nur komplexe Gemische beobachtet, die kein **3** mehr enthielten und auch sonst keine einheitliche Verbindung, die aufgrund ihrer Menge hervorgeragt hätte.



### Schema 23

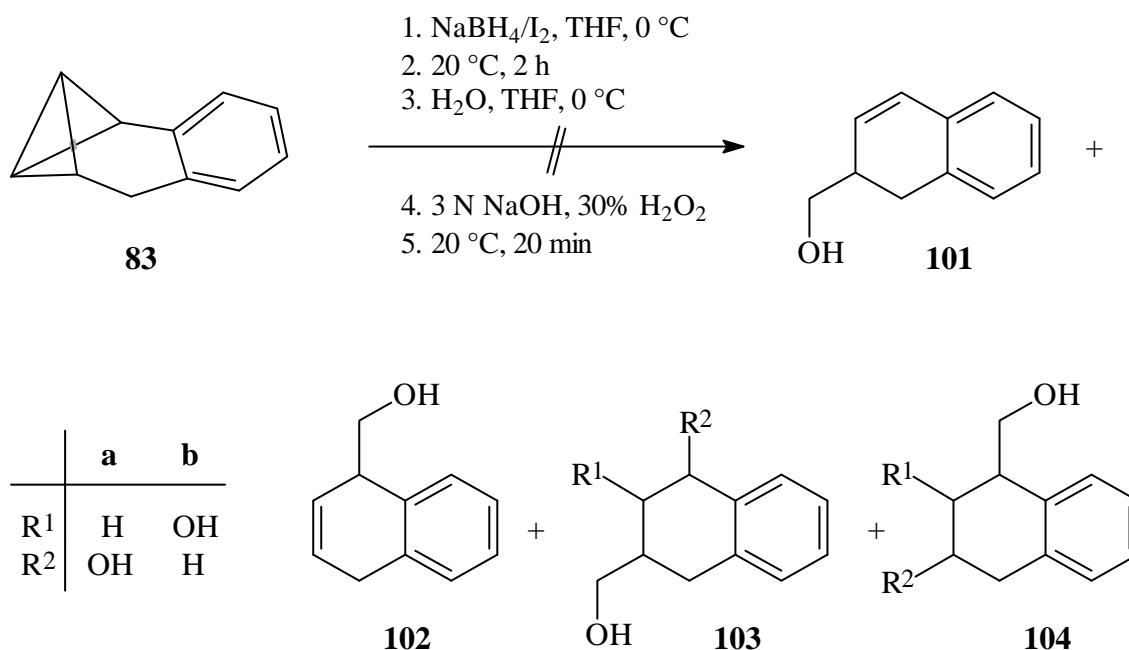
Nach dem Misserfolg bei der Umsetzung von **3** erschien uns die Reaktion von 1-Brombicyclo[1.1.0]butan (**8**) vielversprechend, da hier wie im Falle von **4** nur ein einziges Produkt zu erwarten war, was die Auswertung der NMR-Spektren erheblich erleichtert hätte.



**V24** **8** wurde analog **V21** mit einer Boran-THF-Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt und nach oxidativer Aufarbeitung das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht; allerdings wurden keine Signale beobachtet, die auf den Bromalkohol **100** zurückzuführen waren. Die Ursache des Scheiterns dieses Experiments liegt hier wahrscheinlich in der Instabilität

des Substrats begründet, das thermisch sehr empfindlich ist und sich wohl schon vor der Anlagerung des Borans verändert hatte.

**V25,26** Nachdem die Reaktionen von **3** und **8** ergebnislos geblieben waren, wurde 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**) mit 1.1 und 2.2 Äquivalenten Boranreagenz entsprechend **V21** umgesetzt. Man erhielt ein Öl als Rohprodukt, welches in THF löslich war und auf Zusatz von Petrolether einen cremefarbenen Feststoff abschied.



**Schema 24**

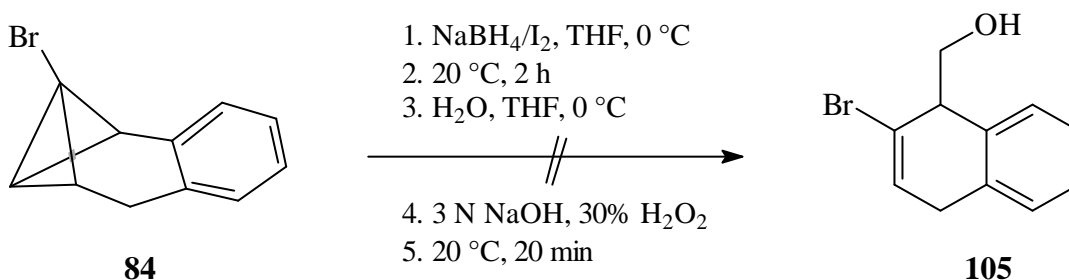
Entsprechend der Reaktion von **4** und **15** waren als Produkte die Homoallylalkohole **101** und **102**, sowie die Dialkohole **103** und **104**, also die formalen Produkte der Hydroborierung/Oxidation von **101** und **102**, zu erwarten. Die NMR-Spektren des isolierten Feststoffs zeigten jedoch keine Signale, die für einen Alkohol sprechen, vielmehr ließen sie auf oligo- oder polymere Verbindungen schließen. Ein im Arbeitskreis von *Prof. Dr. R. Tacke* aufgenommenes <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum\* konnte keinen Aufschluss über die Struktur der Produkte geben. Von *Dr. A. Kraft* an der Heriot-Watt University in Edinburgh wurde eine Gelpermeationschromatographie\* durchgeführt; diese lieferte den Hinweis, dass es sich bei dem Feststoff wahrscheinlich um Oligomere handelt.

\*Wir danken *Dr. R. Bertermann* für die Aufnahme des <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrums und *Dr. A. Kraft* für die Durchführung der Gelpermeationschromatographie.

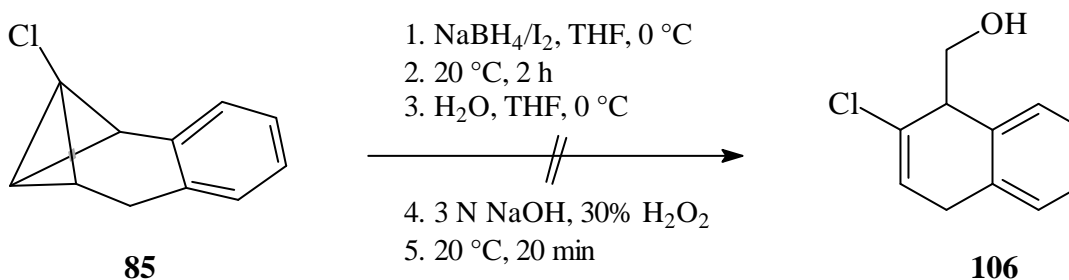


Dann wurde 1-Brom-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**84**) als Substrat eingesetzt, das eine zu **4** verwandte Struktur aufweist und sich nur durch den in 3,4-Position annelierten Benzolring unterscheidet.

**V27,28** Das Tricycloheptan **84** wurde mit 1.1 Äquivalenten Boran-THF-Komplex analog **V21** umgesetzt, da aufgrund des Bromsubstituenten eine Weiterreaktion der erwarteten Vorstufe des Cyclohexens **105** nicht zu befürchten war. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte nur Eduktsignale, deshalb wurde die Hydroborierung/Oxidation von **84** mit 2.2 Äquivalenten Boran wiederholt. Bei dieser Umsetzung wurde ebenfalls kein Produkt beobachtet, ca. die Hälfte des eingesetzten Edukts wurde zurückgewonnen. Dieses Material wurde erneut mit Boranreagenz umgesetzt, und zwar mit 5.5 Äquivalenten. Dabei wurde das Edukt fast vollständig verbraucht, aber dennoch konnte kein definiertes Produkt beobachtet werden.

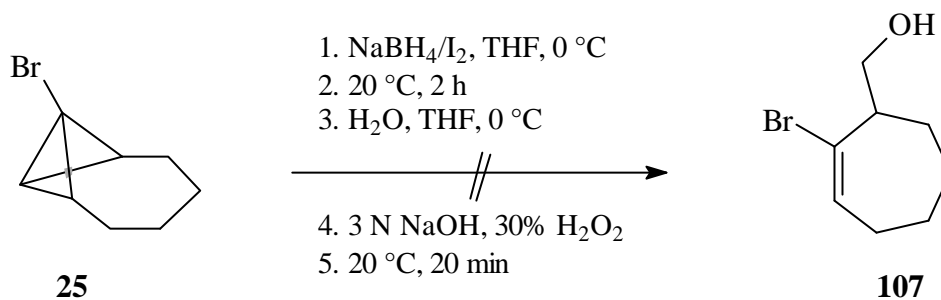


**V29** Die Reaktion von 1-Chlor-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**85**) mit 2.2 Äquivalenten Boran wurde ebenfalls analog **V21** durchgeführt. Nach der oxidativen Aufarbeitung zeigte ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aber keine Signale, die einem definierten Produkt zugeordnet werden konnten, obwohl das Edukt verbraucht worden war.



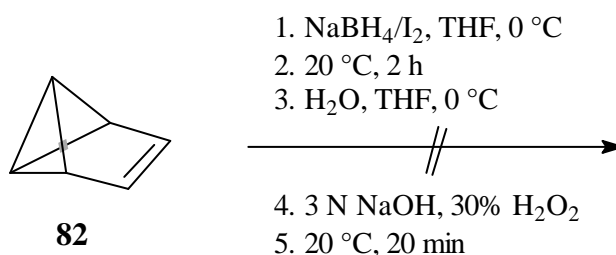
Das Scheitern der Experimente mit den 1-Halogen-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptanen **84** und **85** war unerwartet, da diese beiden Verbindungen eine zu **4** sehr ähnliche Struktur aufweisen. Über den Grund des Misserfolgs kann bisher nur dahin gehend spekuliert werden, dass der Benzolring den Ablauf der Hydroborierung stört oder verhindert.

**V30** Die Hydroborierung/Oxidation von 1-Bromooctavalan (**25**) wurde mit 2.2 Äquivalenten Boran-THF-Komplex bei Raumtemperatur in Anlehnung an **V21** durchgeführt. Auch bei dieser Umsetzung konnte kein Produkt beobachtet werden. Es wurde vermutet, dass sich die Verbindung **25** aufgrund ihrer thermischen Labilität bei Raumtemperatur zersetzt hatte, bevor die Hydroborierung eintreten konnte.

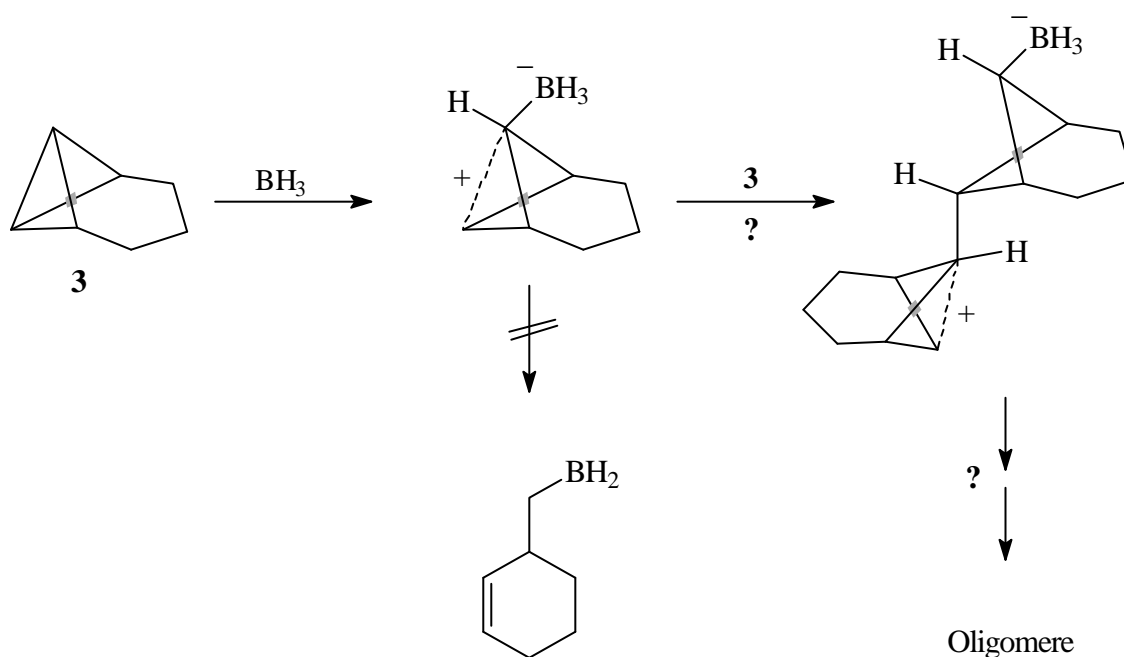


**V31** Deshalb wurde **25** der *in situ* erzeugten Boran-THF-Lösung 5.5 Stunden bei 0 °C ausgesetzt. Aber auch in diesem Falle konnte kein Produkt identifiziert werden. Vielmehr wiesen die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums auf ein komplexes Gemisch.

**V32** In einem weiteren Experiment wurde Benzvalen (**82**) mit 2.2 Äquivalenten Boran bei Raumtemperatur analog **V21** umgesetzt. Nach oxidativer Aufarbeitung wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Benzol beobachtet, aber kein Produkt. Das lässt darauf schließen, dass der Boran-Komplex die Umlagerung von **82** beschleunigt (Halbwertszeit<sup>[76]</sup> von **82** bei 30 °C: 48 h), aber keine Hydroborierungsreaktion eingeht.



Alle bisher beschriebenen Experimente, die aufgrund der erfolgreichen Fälle **4**<sup>[9]</sup> und **15**<sup>[8]</sup> geplant worden waren, verliefen erfolglos. Während bei **82** die Isomerisierung zu Benzol durch Boran als Ausweichreaktion eintritt, ist es bei **8** und **25** wohl deren Thermolabilität, die eine Hydroborierung verhindert. Bei **84** und **85** scheint die Benzogruppe der Reaktion in bisher nicht verstandener Weise entgegenzustehen. Immerhin gibt es bei **83** einen Hinweis auf eine Oligomerisierung durch Boran, die auch bei **3** für möglich gehalten wird. Im Rahmen des mechanistischen Bildes der erfolgreichen Fälle (vgl. Kapitel 2.4) würde das bedeuten, dass Boran sich zwar an **3** in erwarteter Weise anlagert, dass aber das resultierende Zwitterion wegen der nichtklassischen Natur seines kationischen Teils, nicht wie im Falle von **4**<sup>[9]</sup> und **15**<sup>[8]</sup> umlagert, sondern als besonders reaktives Elektrophil ein **3**-Molekül angreift und so die Oligomerisation auslöst (Schema 25).



**Schema 25**

Die bei der Oxymercurierung von **3** anzunehmende Zwischenstufe **38** (vgl. Kapitel 2.2.1), die der ersten zwitterionischen Zwischenstufe des Schemas 25 nahe verwandt ist, kann durch Nucleophile zu Norpinan-Derivaten abgefangen werden.<sup>[5,44]</sup> Deshalb wurden die Reaktionen von **3** und **83** wiederholt in Gegenwart von Lithiumchlorid, das aufgrund seiner guten Löslichkeit in THF als Nucleophil geeignet erschien.

**V33** Die Verbindung **83** wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur mit 1.1 Äquivalenten Boran und 1.2 Äquivalenten Lithiumchlorid in Anlehnung an **V21** behandelt. Es trat aber keine Reaktion ein, denn **83** blieb unverändert.

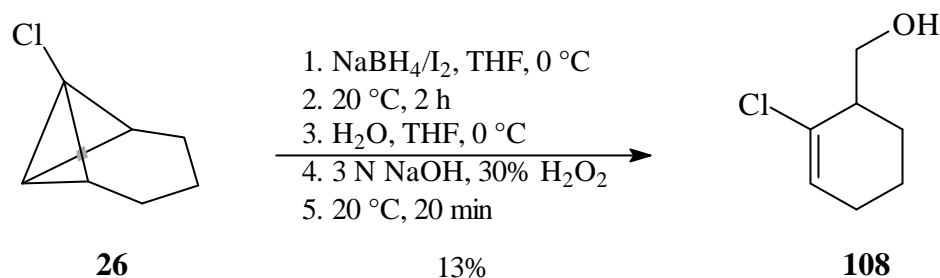
**V34,35** Die Behandlung von **3** mit 1.1 bzw. 2.2 Äquivalenten Boran-THF-Komplex in Gegenwart von 1.2 bzw. 2.4 Äquivalenten Lithiumchlorid über zwei Stunden bei Raumtemperatur analog zu **V21** mit anschließender Oxidation führte zwar zum Verbrauch von **3**, jedoch zeigten die NMR-Spektren der Produkte beider Experimente keine Signale, die einer definierten Verbindung zugeordnet werden konnten.

Sollte Schema 25 zutreffen, ist Chlorid als Nucleophil zu schwach, um das erste Zwitterion abzufangen und so die Oligomerisierung zu verhindern.

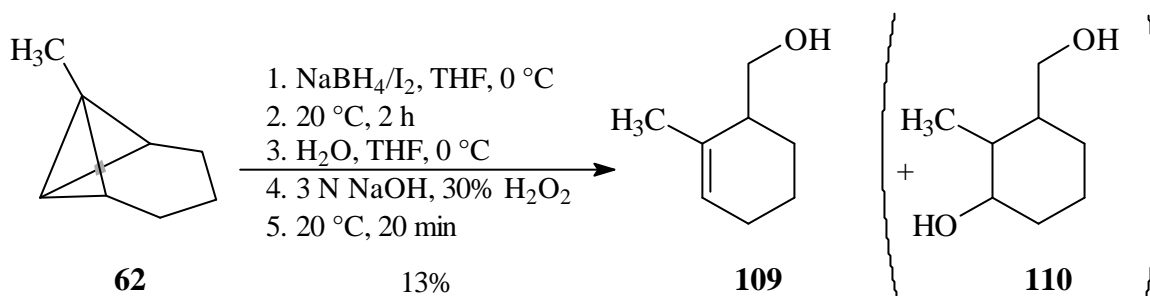
Den Strukturen der Substrate der beiden erfolgreichen Hydroborierungsreaktionen ist gemeinsam, dass Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-System in der 1-Position Substituenten trägt, die in den Zwischenstufen nach der Anlagerung von Boran eine positive Ladung sehr gut stabilisieren können, und zwar im Sinne eines Benzylkations oder eines Bromoniumions.<sup>[77]</sup> Ob diesen Zwischenstufen die klassischen Strukturen **69** bzw. **77** oder die nichtklassischen **70** bzw. **78** zukommen (vgl. zur Stabilität von klassischen Cyclobutylkationen und ihren nichtklassischen verwandten, den Bicyclobutoniumionen, Lit.<sup>[51]</sup>), ist offen und auch ohne Belang.

Zur Überprüfung der Hypothese, dass Kationen-stabilisierende Substituenten an einem Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf-C-Atom wenigstens im Falle des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Gerüsts die erfolgreiche Hydroborierung gewährleisten, wurden zwei weitere Substrate eingesetzt, die diese Voraussetzung, wenigstens bedingt, erfüllen.

**V36** 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**26**) wurde mit einer Boran-THF-Komplex-Lösung bei Raumtemperatur analog **V21** umgesetzt und das Produkt anschließend mit Wasserstoffperoxid- und Natriumhydroxid-Lösung oxidiert. Nach blitzchromatographischer Reinigung erhielt man den Homoallylalkohol **108** als analysenreine Verbindung mit 13% Ausbeute. Entsprechend der Reaktion von **4** wurde **108** als einziges Produkt beobachtet. Die Struktur von **108** wurde anhand der NMR-spektroskopischen Daten durch Vergleich mit denen von Verbindung **76** ermittelt.



**V37** Die Hydroborierung/Oxidation von 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**) mit 1.1 Äquivalenten Boran-Reagenz wurde entsprechend **V21** durchgeführt, und nach blitzchromatographischer Reinigung erhielt man (2-Methylcyclohex-2-en-1-yl)methanol (**109**) in 13% Ausbeute als einziges Produkt. Der entsprechend der Umwandlung von **15** in **68** zu erwartende Dialkohol **110** wurde nicht beobachtet.

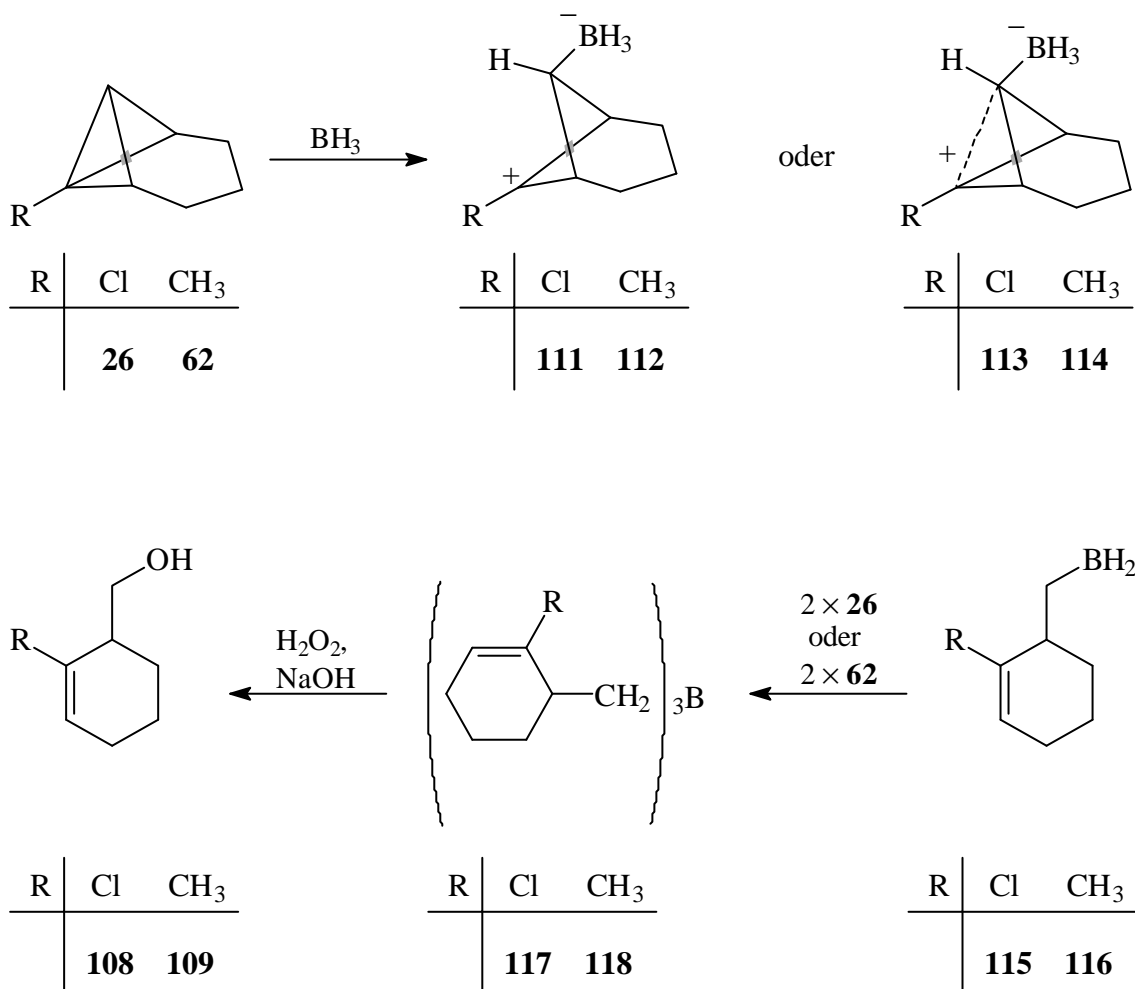


**V38** In einem weiteren Experiment wurde **62** analog **V37** mit 2.2 Äquivalenten Boran-THF-Komplex umgesetzt und nach blitzchromatographischer Reinigung wurde ebenfalls ausschließlich der Homoallylalkohol **109** (5%) erhalten. Die Bildung des Dialkohols **110** wurde also auch bei einem großen Überschuss an Hydroborierungsreagenz nicht beobachtet.

Die Struktur des Alkohols **109**, der auf anderem Wege bereits synthetisiert wurde,<sup>[78]</sup> konnte anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten gesichert werden.

Der mechanistische Vorschlag für die Hydroborierung von **26** und **62** ist in Schema 26 gezeigt und folgt dem für die Reaktionen von **4**<sup>[9]</sup> und **15**.<sup>[8]</sup> Ob dabei einleitend Zwitterionen mit klassischem 6-Norpinylkation-Teil (**111**, **112**) oder nichtklassischem (**113**, **114**) auftreten, ist offen. Jedoch spricht die von *Olah* und *Comisarow*<sup>[77]</sup> direkte Beobachtbarkeit von Haloniumionen im Falle von R = Cl eher für die klassische Struktur

**111** als für die nichtklassische. Dagegen dürfte es sich im Falle von  $R = \text{CH}_3$  gerade umgekehrt verhalten,<sup>[5]</sup> also **114** sollte stabiler sein als **112**. Aus diesen Kationen sollten durch 1,2-Hydridverschiebung vom Bor- zum Kohlenstoffatom und Öffnung des Vierrings die ungesättigten Monoorganylborane **115** und **116** resultieren, die durch Anlagerung von zwei Äquivalenten **26** bzw. **62** in die Triorganylborane **117** und **118** übergehen dürften, aus denen durch Oxidation die Produkte **108** bzw. **109** gebildet werden.



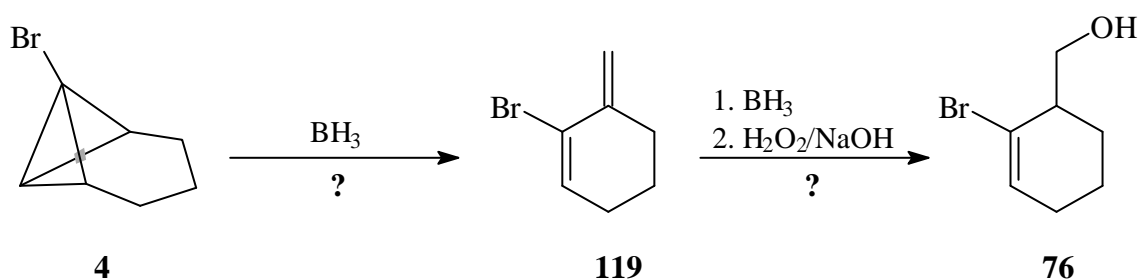
### Schema 26

Die Bildung von **108** und **109** spricht dafür, dass die Stabilität des aus der Reaktion des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivats mit Boran resultierenden Zwitterions die entscheidende Rolle spielt. Seine Lebensdauer muss groß genug sein, damit die offenbar geschwindigkeitsbestimmende Hydridverschiebung in der Konkurrenz mit dem nucleophilen Angriff eines Substratmoleküls an diesem Zwitterion, woraus letztendlich

wohl Oligomere hervorgehen, erfolgreich sein kann. Schließt man von den Ausbeuten an den Alkoholen **76** (22%), **45a** (58%), **108** (13%) und **109** (13%) auf die Qualität der Substituenten der Substrate **4**, **15**, **26** und **62**, in den Zwitterionen **69/70**, **77/78**, **111/113** bzw. **112/114** die positive Ladung zu stabilisieren, so ergibt sich die Reihe  $\text{Ph} > \text{Br} > \text{Cl} = \text{CH}_3$ . Der Effekt der Phenylgruppe bedarf keines Kommentars. Der Unterschied zwischen Brom und Chlor könnte in der Elektronegativität begründet sein, auch wenn das Chloratom die bessere Fähigkeit zum +M-Effekt auf seiner Seite hat. Die nur zur Hyperkonjugation befähigte Methylgruppe gleicht Defizite im +M-Effekt relativ zu Chlor durch geringere Elektronegativität aus.

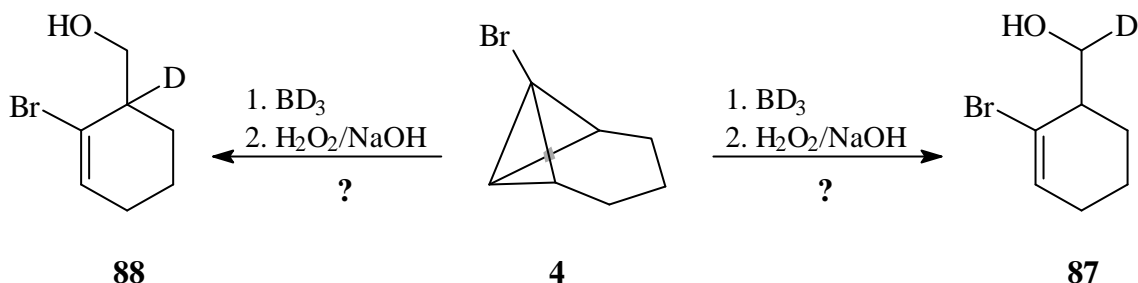
Bisher wurde angenommen, dass der eingesetzte Boran-THF-Komplex nach dem oben geschilderten Mechanismus mit Bicyclobutanen zu einem Zwitterion reagiert, aber es war nicht ausgeschlossen, dass Boran zunächst als Lewisäure fungiert, welche die Umlagerung des Substrats bewirkt. Dann wären es die Umlagerungsprodukte, die der Hydroborierung unterliegen und schließlich die Cyclohexenylmethanole hervorbringen.

Wie bereits in Kapitel 2 und 3 geschildert, können Übergangsmetall-Komplexe zur Umlagerung von Tricycloheptanen in die entsprechenden Cyclohexen-Derivate mit einer *exo*-Methylengruppe führen. Boran könnte als Lewisäure ähnlich reagieren und **4** in 2-Brom-3-methylcyclohexen (**119**) umwandeln. Die Hydroborierung der *exo*-ständigen Doppelbindung und die anschließende Oxidation würden ebenfalls zu dem beobachteten Homoallylalkohol **76** als Produkt führen.

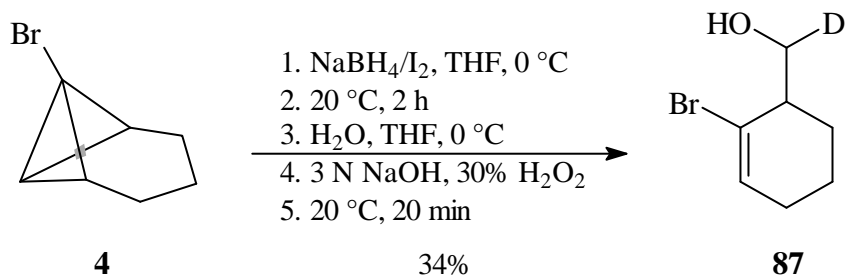


Zur Bestätigung oder zum Ausschluss dieser Reaktionsmöglichkeit sollte **4**, wie in der Problemstellung bereits erwähnt, mit Trideuteroboran umgesetzt werden. Da die Hydroborierung von Doppelbindungen zu den „anti-Markownikoff“-Produkten<sup>[11,12]</sup> führt, müsste bei der Reaktion von **4** bei einem Verlauf über **119** als Produkt der an C-1 deuterierte Homoallylalkohol **88** entstehen. Sollte dieser nicht beobachtet werden, so kann

**119** als Vorstufe für die Produktbildung ausgeschlossen werden. Ein Reaktionsweg über eine 1,2-Hydridverschiebung, wie in Lit.<sup>[8,9]</sup> vorgeschlagen (vgl. auch Schema 26), würde zu der in 7-Position deuterierten Verbindung **87** als Produkt führen.



**V39** 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) wurde vier Stunden bei Raumtemperatur mit einer in Anlehnung an Lit.<sup>[60]</sup> aus Natriumbordeuterid und Iod hergestellten Trideuteroboran-THF-Lösung analog **V21** behandelt. Anschließend wurde mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert. Nach blitzchromatographischer Reinigung wurde **87** mit 34% Ausbeute als einziges Produkt isoliert.

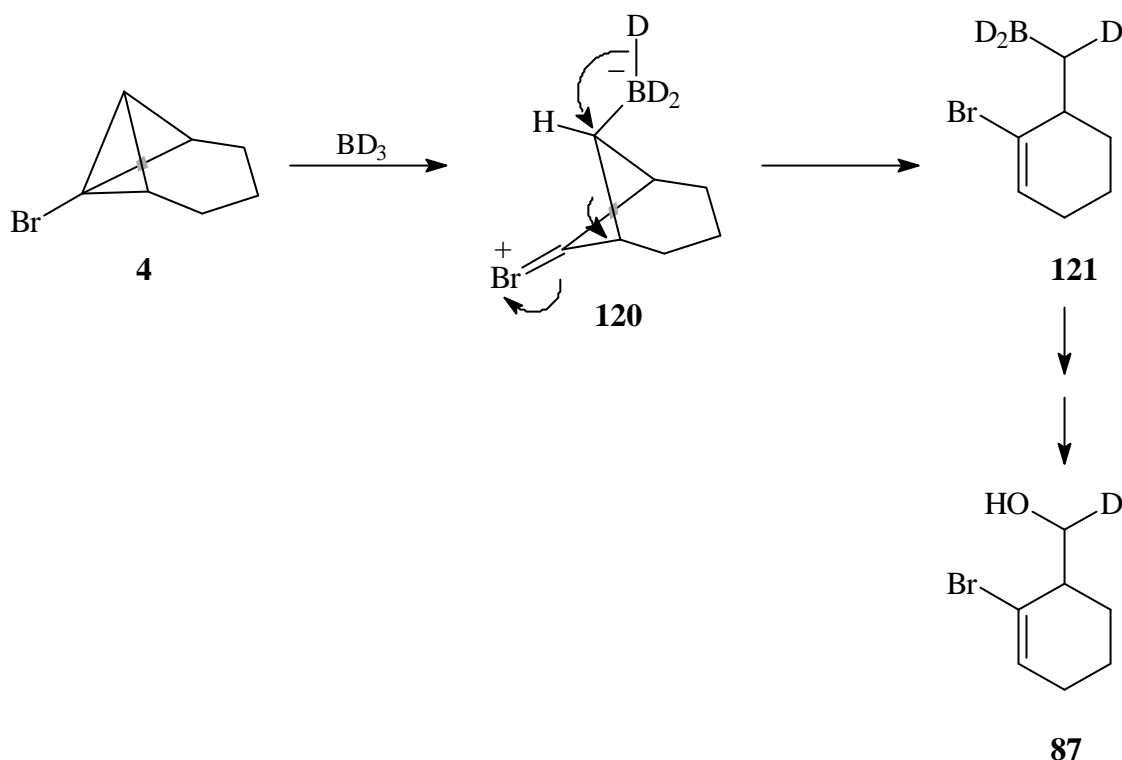


Die Struktur des Produkts wurde anhand der NMR-Daten ermittelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 3.79$  ein Dublett ( $J = 6.3$  Hz) von Triplets ( $J_{\text{H,D}} = 1.6$  Hz) mit einer Intensität von nahezu 1:1:1 und mit einem Integral von eins. Die Verschiebung spricht für eine benachbarte Hydroxy-Gruppe und das Aufspaltungsmuster mit dieser Intensitätsverteilung für die Nachbarschaft von Deuterium. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird bei  $\delta = 64.4$  ein Triplett mit  $J_{\text{C,D}} = 22$  Hz beobachtet, d. h. dieses Kohlenstoffatom trägt eine Hydroxygruppe *und* ein Deuteriumatom. Das Vorhandensein von Deuterium im Molekül wurde außerdem durch Aufnahme eines  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrums bestätigt, in welchem bei  $\delta = 3.80$  ein Dublett beobachtet wird. Die nicht erwähnten Signale des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sind mit Ausnahme desjenigen von 1-H gleich denen des Homoallylalkohols **76**. Das Signal von 1-H ist im Vergleich zu dem von **76** zu einem Quartett von Quartetts



vereinfacht, weil es eine Kopplung weniger enthält. Die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch eine Hydroxygruppe und Deuterium spricht eindeutig für die Struktur **87** des Produkts.

Die Bildung von **87** als einzigem Produkt bei dieser Reaktion zeigt, dass das Umlagerungsprodukt **119** als Zwischenstufe nicht auftritt. Das Deuteriumatom als Teil der primären Alkoholfunktion des Homoallylalkohols **87** lässt sich anhand des in Schema 27 gezeigten Mechanismus erklären.



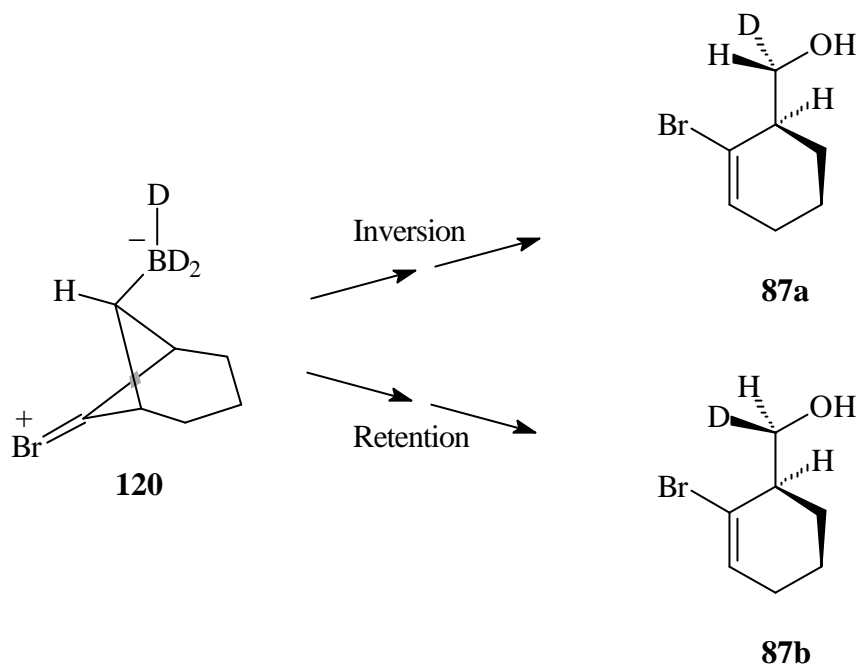
**Schema 27**

Im ersten Schritt wird Trideuteroboran, wohl wie im Falle anderer Elektrophile auch,<sup>[5]</sup> von der *endo*-Seite an die zentrale Bicyclobutan-Bindung addiert unter Bildung des Zwitterions **120**. Durch 1,2-Verschiebung von Deuterium und Ausbildung der Cyclohexen-Doppelbindung entsteht das an C-7 deuterierte Organoboran **121**, welches letztendlich in **87** umgewandelt wird.

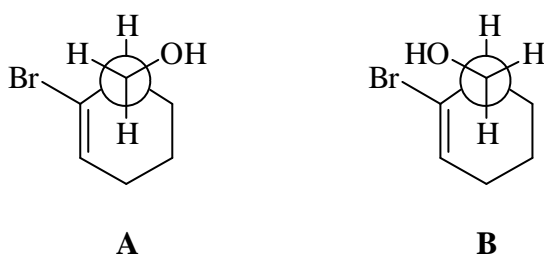
Die Beobachtung von **87** als einzigem Produkt belegt nicht nur, dass **119** bei der Hydroborierung nicht entsteht, sondern liefert auch einen Hinweis auf eine 1,2-Hydridverschiebung bzw. eine 1,2-Verschiebung von Deuterium. Somit stammt bei der formalen Addition von einem Wasserstoffatom und einer OH-Gruppe an das

unsubstituierte Bicyclobutan-Brückenkopf-Kohlenstoffatom auf dem Weg von **4** nach **76** das Wasserstoffatom aus Boran.

Die H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe von **76** sind diastereotop. Wenn man wüsste, welches der beiden NMR-Signale von welchem Proton stammt, könnte man anhand von **87** entscheiden, ob die Hydridverschiebung unter Inversion oder unter Retention verläuft. Das Produkt der Inversion wäre **87a** und das der Retention **87b**.



Die Kopplungskonstanten der Protonen an der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe mit 1-H sind in **76** und auch den anderen Homoallylalkoholen **45a**, **108** und **109** recht verschieden. Die Werte messen 6.4–7.9 Hz einerseits und 3.1–3.8 Hz andererseits. Somit liegt eine Vorzugskonformation vor, in der eines der fraglichen H-Atome wohl antiperiplanar zu 1-H steht und das andere synclinal. Allerdings müssen zwei derartige Konformationen, und zwar **A** und **B**, in Betracht gezogen werden, in denen die diastereotopen Protonen ihre Plätze gerade vertauscht haben und zwischen denen wohl nur aufgrund der Berechnung ihrer Energiewerte unterschieden werden kann.

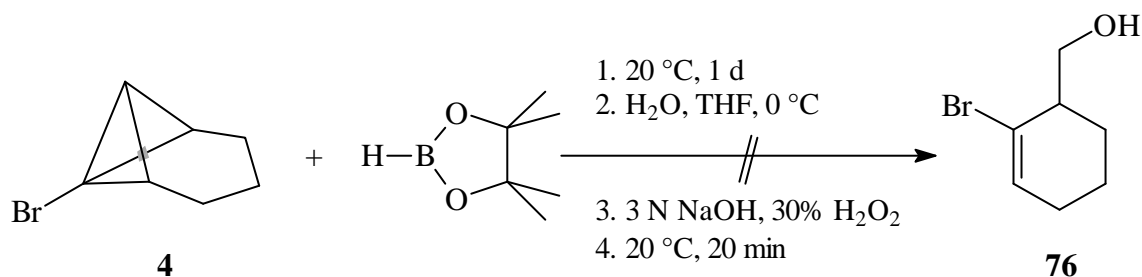


#### 4.2.2 Reaktionen mit THF-Lösungen verschiedener Boranreagenzien

In der Literatur sind verschiedene Reagenzien zur selektiven Hydroborierung beschrieben. Zwei davon wurden hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Tricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen geprüft.

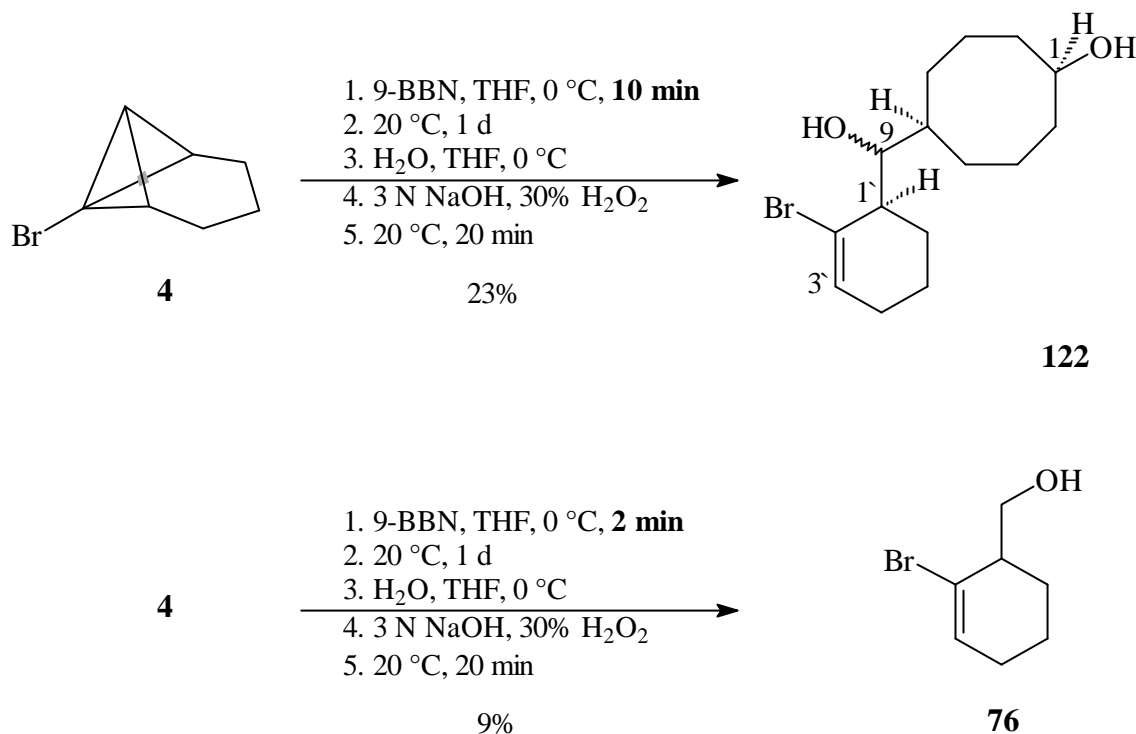
Pinakolboran ist ein relativ stabiles Hydroborierungsreagenz und wurde in der Hoffnung eingesetzt, dass bereits die entstehenden Boran-Addukte spektroskopiert werden könnten und nicht erst die nach Oxidation erhaltenen Alkohole. Zunächst sollte aber das entstehende Reaktionsgemisch ebenfalls oxidativ aufgearbeitet und überprüft werden, ob dieses Reagenz dieselben Produkte wie der Boran-THF-Komplex liefert.

**V40** Dazu wurde **4** mit 1.2 Äquivalenten Pinakolboran in THF einen Tag bei Raumtemperatur behandelt. Nach Oxidation mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung wurde kein Produkt beobachtet, sondern ca. 50% des Edukts reisoliert. Ein Versuch, eventuell entstehende Boran-Addukte zu spektroskopieren, wurde aufgrund dieses Ergebnisses nicht mehr unternommen.



9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) wird häufig für Hydroborierungen eingesetzt.

**V41** Daher wurde eine THF-Lösung von **4** mit 9-BBN, ebenfalls als THF-Lösung, innerhalb von zehn Minuten versetzt und das Gemisch nach einem Tag bei Raumtemperatur oxidativ aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung über Kieselgel erhielt man ein 1:2.3-Gemisch zweier Diastereomere des Dialkohols **122** in 23% Ausbeute. Das Verhältnis wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmt durch Vergleich der Signale von 3'-H bei  $\delta = 6.24$  und  $6.32$ , da sich die Diastereomere chromatographisch nicht trennen ließen. Bei einem zweiten in gleicher Weise geführten Versuch erhielt man neben den Diastereomeren **122** (25%) auch den Alkohol **76** (2%). Wurde aber **4** mit dem gesamten 9-BBN in zwei Minuten versetzt, konnte nur **76** (9%) isoliert werden.

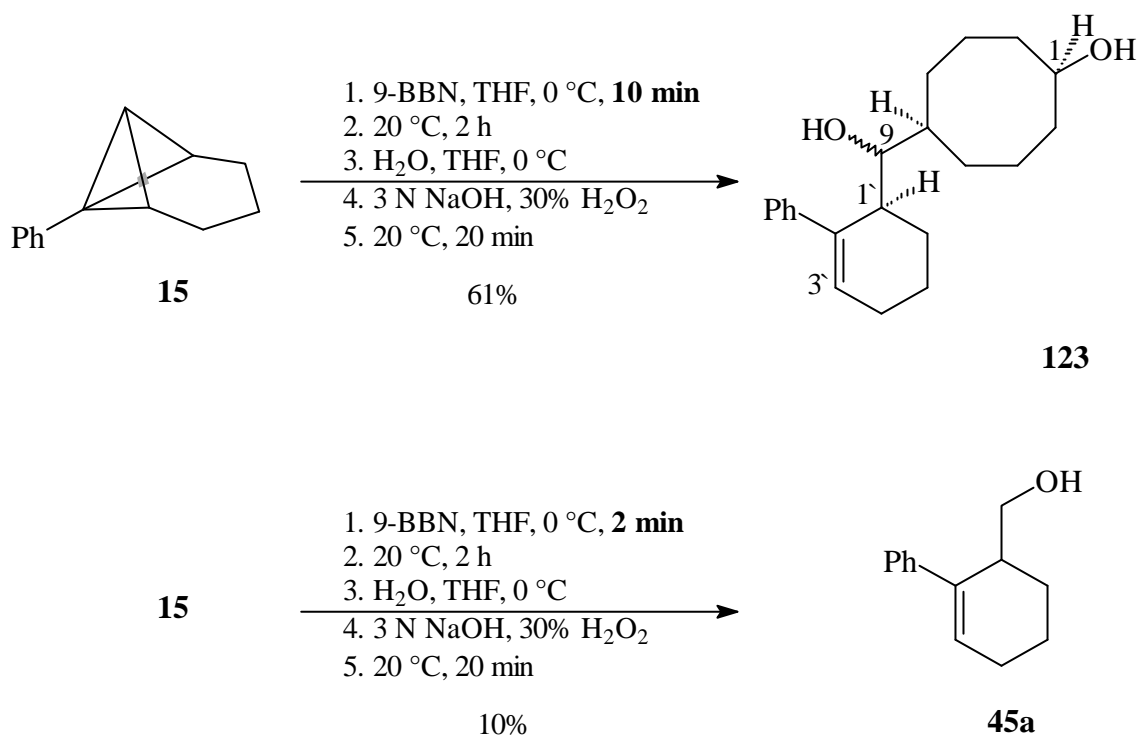


Die Struktur der Dialkohole **122** wurde anhand der spektroskopischen Daten ermittelt. Die chemischen Verschiebungen von  $\delta = 6.24$  bzw.  $6.32$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie von  $\delta = 126.4$  und  $134.2$  bzw.  $\delta = 117.3$  und  $132.7$  im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen das Vorhandensein einer Doppelbindung im Produkt. Die Beobachtung einer Kopplung im H,H-COSY-Spektrum von 9-H mit 1'-H und 9-H mit einem Signal des Cyclooctylrestes zeigt, dass sowohl der Sechs- als auch der Achtring an C-9 gebunden sind. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Cyclohexenylgruppe erfolgte durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten von **76**. Im Cyclooctylrest konnten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale durch Vergleich mit den Literaturdaten<sup>[79]</sup> von *cis*-1,5-Cyclooctandiol weitgehend zugeordnet werden.

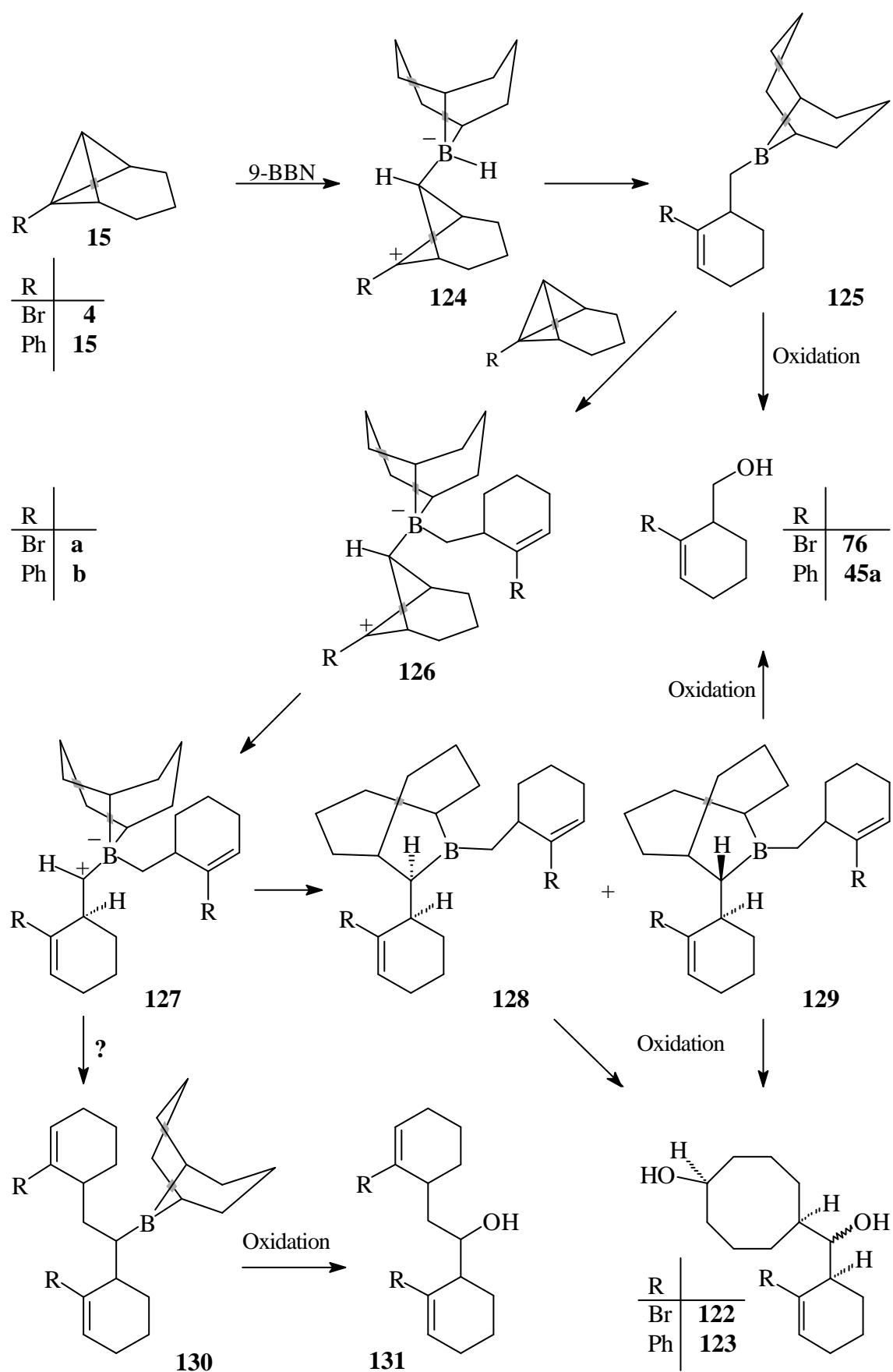
Bei den Signalen von 9-H wird in den beiden Diastereomeren eine unterschiedliche Multiplizität beobachtet: die Hauptkomponente zeigt bei  $\delta = 3.81$  ein Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 9.5 und 2.4 Hz, während die Minderkomponente bei  $\delta = 3.51$  ein Triplett mit Kopplungskonstanten von 5.4 Hz aufweist. Daraus lässt sich schließen, dass C-9 in den beiden Isomeren eine unterschiedliche Konfiguration besitzt.

Die Bildung der Verbindungen **122** war einerseits überraschend, da Olefine mit 9-BBN, wie mit Boran-Komplexen, glatt hydroboriert werden können,<sup>[12]</sup> andererseits sind 1,2-Alkylwanderungen in ionischen Organoboranen schon lange bekannt.<sup>[12,80]</sup>

**V42** Aufgrund dieses überraschenden Ergebnisses wurde auch das Phenyltricycloheptan **15** mit einer THF-Lösung von 9-BBN behandelt. In der Tat war beim Zusatz von 9-BBN innerhalb von zehn Minuten nach der Oxidation mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung und blitzchromatographischer Reinigung das Resultat analog, d. h. ein noch etwas verunreinigtes 1:4-Gemisch zweier diastereomerer Dialkohole **123** mit 61% Ausbeute. Das Verhältnis wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt durch Vergleich der Signale von 3'-H bei  $\delta = 5.97$  und  $6.07$ , da sich die Diastereomere chromatographisch nicht trennen ließen. Bei raschem Zusatz des 9-BBN zu **15** (zwei Minuten) trat die Hydroborierung zu letztendlich **45a** ein.



Die Struktur der Diastereomere **123** stützt sich auf die spektroskopischen Daten. Die Hauptkomponente zeigt für das Signal von 9-H bei  $\delta = 3.24$  ein Dublett von Dubletts (vgl. Hauptkomponente der Diastereomere **122**) mit Kopplungskonstanten von  $J = 8.7$  bzw.  $3.3$  Hz. Das Signal der Minderkomponente ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von jenen der Hauptkomponente überlagert. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Cyclohexenylgruppe erfolgte durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten von **45a**.<sup>[8,30]</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale konnten, im Wesentlichen durch Vergleich mit den Banden von **122**, nur für das Hauptisomer zugeordnet werden, da eine Verunreinigung ähnlich intensive Banden verursachte wie die Minderkomponente.



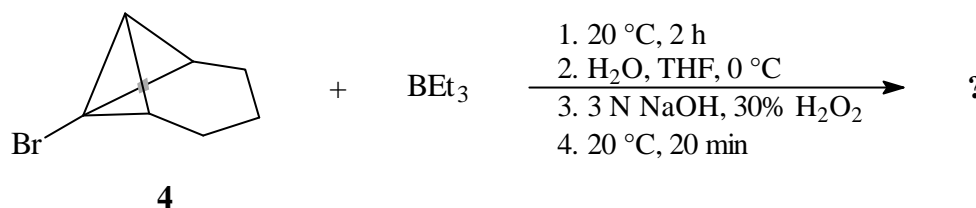
Schema 28

Das Schema 28 fasst eine mechanistische Vorstellung vom Ablauf der Reaktion von 9-BBN mit **4** und **15** zusammen. Zweifellos sollte der erste Schritt analog dem bei der Anlagerung von Boran sein und die Zwitterionen **124** hervorbringen. Die Öffnung des Vierrings unter Hydridverschiebung vom Bor- zum Kohlenstoffatom sollte zu den Trialkylboranen **125** führen, deren Oxidation die Produkte der Hydroborierung/Oxidation, nämlich die Homoallylalkohole **76** bzw. **45a** liefern sollte. Dies könnte der alleinige Weg sein, wenn 9-BBN schnell zugegeben wird und damit jedes Substratmolekül (**4**, **15**) ein Molekül 9-BBN anlagert.

Bei langsamer Zugabe von 9-BBN zum Substrat ist dieses immer im Überschuss. Somit könnte die Umlagerung **124** → **125** weitgehend eingetreten sein, ehe neues 9-BBN hinzu kommt. Daher könnten **4** und **15** das Trialkylboran **125a** bzw. **125b** anlagern unter Bildung der Zwitterionen **126**, von denen wegen der Entstehung diastereomerer Produkte die Umlagerung zu den Zwitterionen **127** angenommen wird. Die 1,2-Alkylwanderung vom Bor- zum Kohlenstoffatom kann in **127** von zwei diastereomorphen Seiten her erfolgen und die diastereomeren Trialkylborane **128** und **129** ergeben, deren Oxidation zu den gefundenen Produkten **122** und **123** führen sollte. Der einfache Homoallylalkohol **76** bzw. **45a** müsste dabei immer in mindestens gleicher Menge anfallen, weil ja aus **128** und **129** auch ein Äquivalent **76** oder **45a** resultieren sollte. Dass viel weniger oder nichts von diesen Produkten neben **122** bzw. **123** gefunden wurde, könnte an der Aufarbeitung liegen, da ja in jedem Falle recht komplexe Gemische das Endergebnis sind. Wenn es nämlich zur Oxidation von **125** kommt, müsste ja auch *cis*-1,5-Cyclooctandiol ein Produkt sein. Die Ausbeute von 61% an **123** betrifft noch mit nicht identifizierten Komponenten verunreinigtes Material. Aufgrund der NMR-Signale dieser Komponenten könnte es sich um ein entsprechendes 1,2-Biscyclohexenylethanol **131a** (vier Diastereomere möglich!) handeln, dessen Bildung auch erwartet werden muss, wenn die Zwischenstufe **127** tatsächlich auftritt.

Darüber hinaus steht nicht fest, ob nicht in den Zwitterionen **124** 1,2-Hydrid- und 1,2-Alkylverschiebung in Konkurrenz treten, was weitere Reaktionsmöglichkeiten zur Folge hätte. Schema 28 reicht also gerade aus, damit die experimentellen Befunde erklärt werden können, jedoch könnte die Wirklichkeit erheblich komplexer sein.

**V43** Die Beobachtung von Carboborierungen auf dem Weg von **4** und **15** zu **122** bzw. **123**, weckte den Wunsch nach einem einfacheren System. Da Triethylboran im Handel erhältlich ist, wurde dieses mit dem Bromtricycloheptan **4** umgesetzt. Nach Oxidation und Aufarbeitung wurde zwar kein **4** mehr beobachtet, aber es konnte auch kein Produkt identifiziert werden.





## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Charakterisierung von Substanzen

Zur spektroskopischen und analytischen Untersuchung standen folgende Geräte zur Verfügung:

#### **<sup>1</sup>H-NMR:**

*Bruker AC 200, Bruker AC 250, Bruker AV 400, Bruker DMX 600*

Die Standardisierung erfolgte gegen Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ) oder gegen die jeweiligen Lösungsmittelsignale: Chloroform ( $\delta = 7.26$ ), [D<sub>5</sub>]Aceton ( $\delta = 2.05$ ) und [D<sub>5</sub>]Benzol ( $\delta = 7.16$ ).

#### **<sup>13</sup>C-NMR:**

*Bruker AC 200, Bruker AC 250, Bruker AV 400, Bruker DMX 600*

Die Standardisierung erfolgte gegen Deuterotrithlormethan ( $\delta = 77.0$ ).

Zur Wiedergabe der Multiplizitäten in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, m = Multipllett, br. = breit.

#### **IR:**

*Perkin-Elmer 1605 FT-IR, FTIR-410 Jasco Fourier Transform Infrared Spectrometer*

Zur Wiedergabe der Bandenintensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

w = weak, m = medium, s = strong, br. = broad.

**MS:**

*Finnigan MAT 8200, Finnigan MAT 90*

Die Messungen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg von Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich durchgeführt.

**Elementaranalysen:**

*Leco Elemental Analyzer CHNS 932*

Die Analysen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg von Herrn C.-P. Kneis durchgeführt.

**Schmelzpunkte:**

*Heiztischmikroskop nach Kofler, Fa. Opt. Werke C. Reichert AG, Wien*

Die angegebenen Werte sind korrigiert.

## 5.2 Allgemeine praktische Hinweise

Alle Versuche mit metallorganischen Reagenzien wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Umsetzungen mit wasserfreien Lösungsmitteln wurden ebenfalls in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und nach literaturbekannten Methoden getrocknet. Zur Trocknung wurden Dichlormethan, Petrolether (PE) und andere Kohlenwasserstoffe mit Calciumhydrid, Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) mit Natrium/Kalium-Legierung, Ethanol und Methanol mit Magnesium mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann abdestilliert. Triethylamin wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und über Calciumhydrid 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend abdestilliert und über Kaliumhydroxid gelagert. Sofern nicht anders angegeben, wurde Petrolether (PE) mit Siedebereich 40–65 °C verwendet.

Reaktionen, in denen hydrolyse- oder luftempfindliche Substanzen eingesetzt wurden, erfolgten in zuvor unter Vakuum ausgeheizten und mit trockenem Stickstoff gefluteten Glaskolben.

Für die **Blitzchromatographie** wurde Kieselgel der Korngröße 0.063–0.032 mm verwendet; hierbei eingesetzte Lösungsmittel wurden weder gereinigt noch vorgetrocknet.

Zur **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurden Fertigfolien (Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, 40 × 80 mm) der Firma Macherey-Nagel, Düren verwendet.

Sofern die Darstellung von Ausgangsverbindungen oder Reagenzien nach literaturbekannten Vorschriften erfolgte, ist dies bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen angegeben.

## 5.3 Beschreibung der Versuche

### 5.3.1 Synthese der Edukte

#### Versuch 1

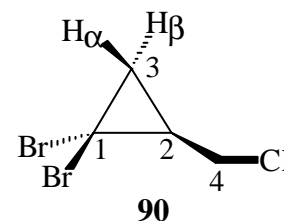
##### 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)cyclopropan (**90**)

Zu einer Lösung von 41.4 g (162 mmol) Bromoform, 41.3 g (526 mmol) Allylchlorid (**89**), 380 mg (1.53 mmol) TEBA und 5.1 ml Ethanol in 100 ml Dichlormethan wurden nach Lit.<sup>[64]</sup> bei 20 °C unter Rühren 80 ml 50proz. Natriumhydroxid-Lösung getropft. Die Mischung wurde 18 h bei 32 °C gerührt, anschließend auf 1500 ml Wasser gegossen und das Gemisch mit Dichlormethan (1 × 300 ml, anschließend 3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 2 N Salzsäure (1 × 200 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1 × 125 ml) gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man filtrierte über Celite ab und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar). Durch Destillation (79 °C/14 mbar, Lit.<sup>[64]</sup> Sdp. 77–80 °C/13 mbar) resultierten 6.01 g (15%, Lit.<sup>[64]</sup> 46 %) 1,1-Dibrom-2-(chlormethyl)cyclopropan (**90**).

**90:**

##### <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 1.48$  (t, Mittelwert von  $J_{3\alpha,3\beta}$  und  $J_{2,3\alpha} = 7.5$  Hz, 1 H; 3-H <sub>$\alpha$</sub> ),  
1.93 (dd,  $J_{3\alpha,3\beta} = 7.6$ ,  $J_{2,3\beta} = 10.2$  Hz, 1 H; 3-H <sub>$\beta$</sub> ), 2.04 (dq,  $J_{2,3\beta} = 10.2$ , Mittelwert von  $J_{2,3\alpha}$  und  $J_{2,4} = 7.5$  Hz, 1 H; 2-H), 3.65 (d,  $J_{2,4} = 7.5$  Hz, 2 H; 4-H<sub>2</sub>).



Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[84]</sup>

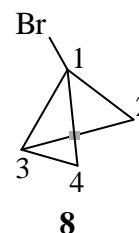
**Versuch 2**1-Brombicyclo[1.1.0]butan (**8**)

Zu 5.70 g (23.0 mmol) **90** in 12 ml wasserfreiem Diethylether wurden nach Lit.<sup>[19,35]</sup> bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 50 min 23.0 mmol (31.2 ml einer 0.74 M Lösung in Diethylether) Methyllithium getropft. Man ließ das Reaktionsgemisch innerhalb von 4 h auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  auftauen. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle überführt, die ein Kaliumhydroxid-Plätzchen enthielt. Der Inhalt der Kühlfalle bestand aus einer Lösung des Produkts, 1-Brombicyclo[1.1.0]butan (**8**), in Diethylether. Die Ausbeute wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dieser Lösung bestimmt (1.49 g, 49%, Lit.<sup>[35]</sup> 37%).

**8:** **$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 1.07$  ("dt",  $J_{2,3} = 1.1$ , " $J$ " = 0.5 Hz, 2 H; *endo*-H), 1.83 (tt,  $J_{2,exo,3} = 3.3$ ,  $J_{2,endo,3} = 1.1$  Hz, 1 H; 3-H), 1.98 ("dt",  $J_{2,3} = 3.3$ , " $J$ " = 0.5 Hz, 2 H; *exo*-H).

Die in  $\text{CDCl}_3$  gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den in  $\text{CCl}_4$ <sup>[35]</sup> bestimmten überein.

**Versuch 3**7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (**11**)

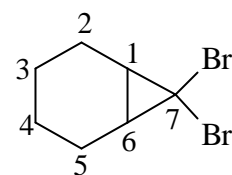
Zu einer Lösung von 50.0 g (0.61 mol) Cyclohexen (**10**), 201 g (0.80 mol) Bromoform, 6.3 ml Ethanol und 1.30 g (4.57 mmol) TEBA in 122 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 30 min 532 g einer 50proz. Natriumhydroxid-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter kräftigem Rühren 16 h auf  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt, die organische Phase wurde mit Wasser ( $3 \times 250$  ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Dichlormethan ( $3 \times 250$  ml) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. (40 °C/14 mbar) entfernt. Durch fraktionierende Destillation im Ölpumpenvakuum erhielt man bei 46–53 °C/0.06 mbar (Lit.<sup>[8]</sup> 60–61 °C/0.05 mbar) 133 g (86%, Lit.<sup>[64]</sup> 69%) 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (**11**) als leicht gelbes Öl.

**11:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[8,9]</sup>



**11**

#### Versuch 4

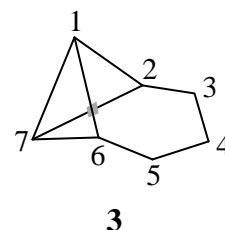
Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**)

Nach Lit.<sup>[8]</sup> tropfte man zu einer Lösung von 133 g (0.52 mol) **11** in 200 ml wasserfreiem Diethylether bei 0 °C innerhalb von 1.5 h 0.56 mol (350 ml einer 1.6 M Lösung in Diethylether) Methyllithium und rührte 1 h bei dieser Temperatur. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 360 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (4 × 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 × 150 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Ein Teil des Lösungsmittels wurde über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der restliche Diethylether wurde bei 0 °C/10 mbar verdampft. Anschließend wurde das Produkt i. Vak. (0 °C/0.02 mbar) verdampft und in zwei hintereinander geschaltete, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlagen kondensiert (10 h). Man erhielt 32.7 g (67%, Lit.<sup>[8]</sup> 44%, enthält Verunreinigungen; Lit.<sup>[9]</sup> 45%, enthält Verunreinigungen; Lit.<sup>[23]</sup> 20%, enthält ca. 3–4% Verunreinigungen; Lit.<sup>[2]</sup> 40%, enthält Verunreinigungen) Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**) als farblose Flüssigkeit, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ca. 5% Diethylether enthielt.

**3:**

**<sup>1</sup>H-NMR (250.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9]</sup>

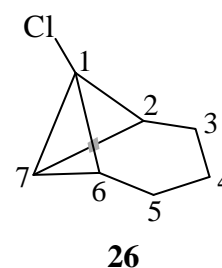
**Versuch 4****1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (26)**

Nach Lit.<sup>[32]</sup> wurden in einem Kolben 80.0 mmol (61.5 ml einer 1.3 M Lösung in Hexan) Butyllithium vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 20 ml wasserfreier Diethylether zugegeben. Diese Lösung wurde nach Lit.<sup>[32]</sup> bei Raumtemperatur zu 5.00 g (53.2 mmol) **3** in 40 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Die Mischung wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 15.2 g (80.0 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 40 ml wasserfreiem Diethylether gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 30 ml Wasser zugegeben. Die Etherphase wurde abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei Normaldruck entfernt. Aus der zurückgebliebenen Flüssigkeit wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. (bis 100 °C/0.05 mbar) verdampft und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff aufgefangen. Aus diesem Gemisch wurde der größte Teil des Diethylethers bei 0 °C/100 mbar abdestilliert und das Produkt bei 20 °C/8 mbar verdampft und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Man erhielt eine Lösung von 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**26**) in Diethylether. Die Ausbeute wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dieser Lösung bestimmt (2.01 g, 29%, Lit.<sup>[32]</sup> 54 %).

**26:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.23\text{--}1.50$  (m, 6H; 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.91 (t,  $J_{2,7} = J_{6,7} = 3.3$  Hz, 1H; 7-H), 2.82 (m, 2H; 2-, 6-H).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[32]</sup>



**Versuch 6**1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**)

Nach Lit.<sup>[31]</sup> wurden 80 mmol (67 ml einer 1.2 M Lösung in Hexan) Butyllithium vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml wasserfreier Diethylether zugegeben. Zu dieser Lösung wurden nach Lit.<sup>[31]</sup> bei Raumtemperatur 5.00 g (53.2 mmol) **3** getropft. Nach 2 d wurde die Mischung langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 11.4 g (80.3 mmol, 5 ml) Methyljodid in 50 ml Diethylether gegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 30 ml Wasser zugegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die Etherphase mit Ammoniak-Lösung gewaschen (3 × 30 ml) und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum (20 °C/0.08 mbar) verdampft und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Man erhielt eine Lösung von **3** und 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**) in Diethylether. Die Ausbeute wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums dieser Lösung bestimmt (1.58 g, 27%, Lit.<sup>[31]</sup> keine Angabe).

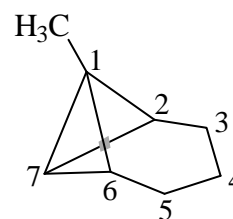
**62:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.00$  (t,  $J_{2,7} = J_{6,7} = 2.8$  Hz, 1 H; 7-H), 1.28 (m, 6 H; 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.55 (br. s, 3 H; CH<sub>3</sub>), 2.21 (m, 2 H; 2-, 6-H).

Die in CDCl<sub>3</sub> gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den in CCl<sub>4</sub><sup>[31,85]</sup> bestimmten überein.

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[86]</sup>

**62**



## Versuch 7

### 3-Bromcyclohexen (**18**)

Nach Lit.<sup>[65]</sup> wurden 89.3 g (1.09 mol) Cyclohexen (**10**), 48.3 g (271 mmol) NBS und eine Spatelspitze AIBN 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit MTBE nachgewaschen. Vom erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation erhielt man bei 80–85 °C/21 mbar (Lit.<sup>[9]</sup> Sdp. 50 °C/6 mbar) 34.1 g (78%, Lit.<sup>[9]</sup> 68%) 3-Bromcyclohexen (**18**) als klare, hellgelbe Flüssigkeit.

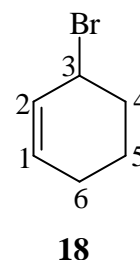
**18:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9,87]</sup>

<sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9,87]</sup>



## Versuch 8

### *exo*-2,7,7-Tribrombicyclo[4.1.0]heptan (**19**)

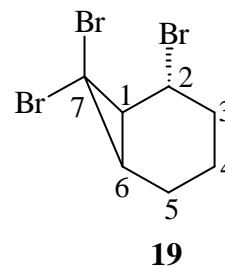
Zu einer Lösung von 50.0 g (310 mmol) 3-Bromcyclohexen (**18**), 470 g (1.86 mol) Bromoform und 340 mg (1.48 mmol) TEBA wurden nach Lit.<sup>[35]</sup> bei Raumtemperatur innerhalb von 45 min 575 g einer 50proz. Natriumhydroxid-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter kräftigem Rühren 4 h auf 40 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend wurde das Dichlormethan und überschüssiges Bromoform i. Vak. (40 °C/14 mbar) entfernt. Durch Destillation erhielt man 69.9 g (68%, Lit.<sup>[35]</sup> 52%) *exo*-2,7,7-

Tribrombicyclo[4.1.0]heptan (**19**) als eine leicht gelbliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 125–130 °C/0.004 mbar (Lit.<sup>[35]</sup> Sdp. 105–109 °C/0.001 Torr).

**19:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9]</sup>



## Versuch 9

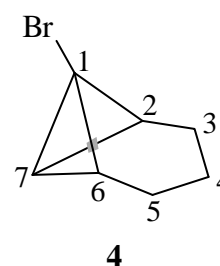
1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**)

Nach Lit.<sup>[35]</sup> wurden zu 35.0 g (104 mmol) **19** in 24 ml wasserfreiem Diethylether bei –78 °C innerhalb von 55 min 113 mmol (77 ml einer 1.47 M Lösung in Diethylether) Methyllithium getropft. Man ließ das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf –10 °C auftauen und goss es anschließend auf 50 ml Eiswasser. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C/10 mbar) wurde die verbleibende braune Flüssigkeit über eine Spaltrohrkolonne destilliert, wobei man 5.51 g (31%, Lit.<sup>[35]</sup> 42%) 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) als leicht gelbliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 54 °C/15 mbar (Lit.<sup>[35]</sup> Sdp. 55–58 °C/12 Torr) erhielt.

**4:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9,88]</sup>



**$^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

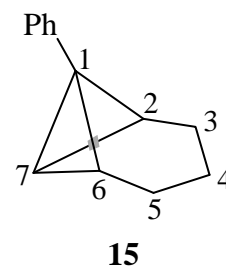
Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9,88]</sup>

**Versuch 10****1-Phenyltricycloheptan (15)**

Zu einer Lösung von 5.00 g (31.6 mmol) 1-Phenylcyclohexen<sup>[66]</sup> (**14**) und 21.0 g (63.3 mmol) Tetrabrommethan in 180 ml wasserfreiem PE und 150 ml wasserfreiem Diethylether wurden nach Lit.<sup>[29]</sup> bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 1 h 73 mmol (50 ml einer 1.46 M Lösung in Diethylether) Methyllithium getropft. Man ließ das Reaktionsgemisch auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  auftauen und tropfte weitere 44 mmol (30 ml einer 1.46 M Lösung in Diethylether) Methyllithium innerhalb von 45 min zu. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt und nach Erwärmen auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ( $20\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ mbar}$ ) wurde das Rohprodukt durch Destillation im Kugelrohr gereinigt, wobei man 3.74 g (71%, Lit.<sup>[8]</sup> 76%, Lit.<sup>[29]</sup> 79%) 1-Phenyltricycloheptan (**15**) als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $50\text{--}57\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ mbar}$  (Lit.<sup>[8]</sup> Sdp.  $57\text{--}58\text{ }^\circ\text{C}/0.08\text{ mbar}$ , Lit.<sup>[29]</sup> Sdp.  $52\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$ ) erhielt.

**15:** **$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[8]</sup>



## Versuch 11

### 1,4-Dihydronaphthalin (**92**)

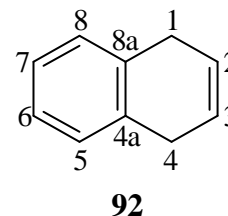
Zu 150 ml flüssigem Ammoniak, die bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Reaktionskolben kondensiert wurden, tropfte man langsam 13.0 g (101 mmol) Naphthalin (**91**) in 75 ml wasserfreiem Diethylether. Nach beendeter Zugabe von **91** wurden 4.80 g (208 mmol) Natrium bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  portionsweise innerhalb von 10 min zur Reaktionslösung gegeben, woraufhin sofort eine Grünfärbung eintrat. Die Reaktionslösung wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach 20 min hatte sich die Mischung von grün nach dunkelrot verfärbt. Man rührte noch 1 h bei  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevor man vorsichtig 11.6 g (216 mmol) festes Ammoniumchlorid zugab. Das Ammoniak ließ man über Nacht verdampfen, gab dann Wasser (100 ml) zu und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde mit Wasser ( $1 \times 30\text{ ml}$ ) gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether ( $3 \times 30\text{ ml}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ mbar}$ ) entfernt. Man erhielt 11.3 g (86%) eines rosafarbenen Feststoffs, der aus einem 16:1-Gemisch von 1,4-Dihydronaphthalin (**92**) (81%) und **91** (5%) (Verhältnis bestimmt anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durch Vergleich der Signale von 1-, 4-, 5-, 8-H bei  $\delta = 7.85$  und 1-, 4-H bei  $\delta = 3.40$ ) bestand.

**92:**

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 3.40$  ( $\text{A}_2\text{A}'_2$ -Teil eines  $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$ -Spektrums, 4 H; 1-, 4-H), 5.93 ( $\text{XX}'$ -Teil eines  $\text{A}_2\text{A}'_2\text{XX}'$ -Spektrums, 2 H; 2-, 3-H), 7.09–7.19 (m, 4 H; 5-, 6-, 7-, 8-H).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[81]</sup>



$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 29.7$  (C-1, -4), 124.8, 125.9, 128.4 (C-2, -3, C-5, -8, C-6, -7), 134.2 (C-4a, -8a).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[81]</sup>

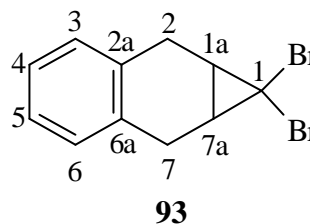
**Versuch 12****1,1-Dibrom-1a,2,7,7a-tetrahydro-1*H*-cyclopropa[*b*]naphthalin (93)**

Zu einer Lösung von 24.6 g (189 mmol) **92**, 83.1 g (329 mmol) Bromoform, 1.9 ml Ethanol und 415 mg (1.67 mmol) TEBA in 35 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 30 min 166 g einer 50proz. wässrigen Natriumhydroxid-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde unter kräftigem Rühren 16 h auf 40 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt, die organische Phase wurde mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (40 °C/14 mbar) eingeengt. Das erhaltene dunkelbraune Öl wurde blitzchromatographisch (Kieselgel, PE) gereinigt. Man erhielt 19.8 g (35%, Lit.<sup>[82]</sup> 26%) 1,1-Dibrom-1a,2,7,7a-tetrahydro-1*H*-cyclopropa[*b*]naphthalin (**93**) als gelbes Öl, das noch mit **91** und weiteren Komponenten verunreinigt war und nach längerem Stehen fest wurde.

**93:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 2.14$  (2 H; 1a-, 7a-H),  $2.75$  (2 H) und  $3.28$  (2 H) (2-, 7-H<sub>2</sub>) (AA'MM'XX'-Spektrum),  $7.08\text{--}7.14$  (m, 4 H; 3-, 4-, 5-, 6-H).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[82]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

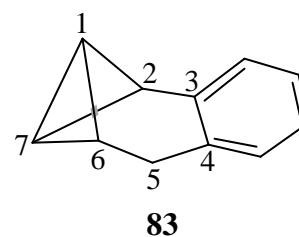
$\delta = 26.9$  (C-1a, -7a),  $28.0$  (C-2, -7),  $38.9$  (C-1),  $126.1$ ,  $128.5$  (C-3, -4, -5, -6),  $133.6$  (C-2a, -6a).

**Versuch 13**3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**)

Nach Lit.<sup>[62]</sup> tropfte man zu einer Lösung von 9.29 g (30.8 mmol) **93** in 280 ml wasserfreiem Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 40 min 36.0 mmol (208 ml einer 0.17 M Lösung in Hexan) Butyllithium. Nach weiteren 80 min Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C/10 mbar) wurde das erhaltene braune Öl, anders als in Lit.<sup>[62]</sup>, durch Kugelrohrdestillation (1. Fraktion: 40 °C/0.01 mbar, 2. Fraktion: 90 °C/0.01 mbar) gereinigt. Man erhielt 1.82 g (42%, Lit.<sup>[62]</sup> 33%) 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**) als farbloses Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch einige Verunreinigungen enthält.

**83:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 2.01 (t,  $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{2,7} = J_{6,7} = 2.8$  Hz, 2 H; 1-, 7-H), 2.67 (dq,  $J_{2,6} = 4.0$ , Mittelwert von  $J_{1,6}$ ,  $J_{5,6}$  und  $J_{6,7} = 2.5$  Hz, 1 H; 6-H), 2.73 (d,  $J_{5,6} = 2.0$  Hz, 2 H; 5-H<sub>2</sub>), 2.94 (dt,  $J_{2,6} = 4.0$ ,  $J_{1,2} = J_{2,7} = 2.8$  Hz, 1 H; 2-H), 6.91–6.92 (m, 1 H; arom. H), 7.06–7.07 (m, 3 H; arom. H).



Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[62]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 3.5 (C-1, -7), 24.2 (C-5), 36.7, 40.3 (C-2, -6), 125.4, 125.8, 126.1 und 127.9 (aromat. CH), 130.8 und 138.3 (C-3, -4).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[83]</sup>

## Versuch 14

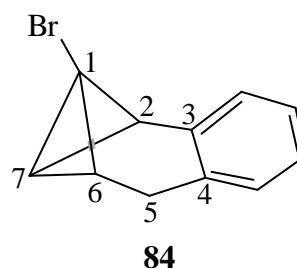
### 1-Brom-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**84**)

Nach Lit.<sup>[63]</sup> wurden zu 8.73 mmol (7.0 ml einer 1.25 M Lösung in Diethylether) Butyllithium 1.17 g (8.27 mmol) **83** in 6 ml wasserfreiem Diethylether bei Raumtemperatur getropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde die Lithiumverbindung innerhalb von 5 min zu einer Lösung von 2.15 g (9.09 mmol) 4-Toluolsulfonsäurebromid<sup>[70]</sup> in 10 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (12 ml) versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 10 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 10 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C/12 mbar) entfernt und das erhaltene orangefarbene Öl wurde, anders als in Lit.<sup>[63]</sup>, über basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) filtriert. Man erhielt 879 mg (48%, Lit.<sup>[63]</sup> 29 bzw. 32%) 1-Brom-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**84**) als leicht gelbes Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum geringe Mengen Diethylether sowie weiterer Verunreinigungen enthielt.

### **84:**

#### <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 2.43 (t,  $J_{2,7} = J_{6,7} = 3.0$  Hz, 1 H; 7-H), 2.68 (dd,  $J_{5\alpha,5\beta} = 17.8$ ,  $J_{5,6} = 2.0$  Hz, 1 H) und 2.86 (dm,  $J_{5\alpha,5\beta} = 17.8$  Hz, 1 H) (5-H <sub>$\alpha$</sub> , 5-H <sub>$\beta$</sub> ), 3.04 (ddt,  $J_{2,6} = 4.2$ ,  $J_{6,7} = 3.0$ ,  $J_{5,6} = 2.4$  Hz, 1 H; 6-H), 3.30 (dd,  $J_{2,6} = 4.2$ ,  $J_{2,7} = 3.0$  Hz, 1 H; 2-H), 7.03–7.15 (m, 4 H; arom. H).



Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[63]</sup>

#### <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

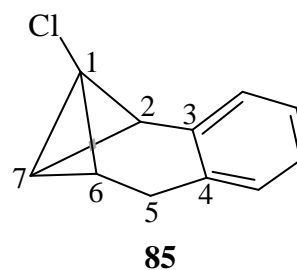
Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[63]</sup>

**Versuch 15**1-Chlor-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**85**)

Von einer Lösung von 17.2 mmol (18.9 ml einer 0.91 M Lösung in Hexan) Butyllithium wurde das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand in wasserfreiem Diethylether (12 ml) aufgenommen und man tropfte nach Lit.<sup>[63]</sup> eine Lösung von 2.29 g (16.1 mmol) **83** in 12 ml wasserfreiem Diethylether zu. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde die Lithiumverbindung innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 3.17 g (16.6 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 12 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (7.5 ml) versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C/12 mbar) entfernt und das erhaltene braune Öl wurde durch Kugelrohrdestillation (90 °C/0.04 mbar, Lit.<sup>[63]</sup> Sdp. 40–42 °C/0.001 Torr) gereinigt. Man erhielt 550 mg (19%, Lit.<sup>[63]</sup> 51%) 1-Chlor-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**85**) als farbloses Öl, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum geringe Mengen von Verunreinigungen enthält.

**85:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 2.41 (t,  $J_{2,7} = J_{6,7} = 3.0$  Hz, 1 H; 7-H), 2.72 (dd,  $J_{5\alpha,5\beta} = 17.7$ ,  $J_{5,6} = 2.2$  Hz, 1 H) und 2.88 (dm,  $J_{5\alpha,5\beta} = 17.7$  Hz, 1 H) (5-H <sub>$\alpha$</sub> , 5-H <sub>$\beta$</sub> ), 3.04 (ddt,  $J_{2,6} = 4.3$ ,  $J_{6,7} = 3.0$ ,  $J_{5,6} = 2.2$  Hz, 1 H; 6-H), 3.33 (dd,  $J_{2,6} = 4.3$ ,  $J_{2,7} = 3.0$  Hz, 1 H; 2-H), 7.07–7.13 (m, 4 H; arom. H).



Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[63]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[63]</sup>



**Versuch 16****Cyclohepten (95)**

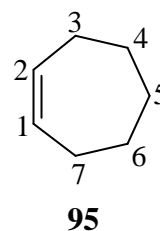
Zur Versuchsdurchführung wurde eine Apparatur verwendet, bestehend aus einem Tropftrichter ohne Druckausgleich, einem Pyrolyse-Rohr, an dessen unterem Ende ein Ansatz zum Anlegen eines Vakuums vorhanden war, und einem Kolben, der in ein Kältebad mit flüssigem Stickstoff tauchte und an das Pyrolyse-Rohr anschloss. Das Pyrolyse-Rohr wurde durch einen bis auf 290 °C heizbaren Ofen geführt. Im Tropftrichter wurden 4.80 g (42.0 mmol, 5.0 ml) Cycloheptanol (**94**) vorgelegt und er wurde mit einem Stopfen verschlossen. Das Pyrolyse-Rohr wurde mit 25.0 g saurem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) gefüllt und bei geschlossenem Tropftrichter unter Anlegen des Ölpumpenvakuums (0.05 mbar) einige Minuten (bis zur Konstanz des Vakuums) erhitzt. Nach leichtem Öffnen des Tropftrichters wurde **94** innerhalb von 15 min durch das heiße Aluminiumoxid gezogen. Im gekühlten Kolben erhielt man nach Abtrennen des Wassers 3.79 g (94%, Lit.<sup>[71]</sup> 95-100%, Lit.<sup>[89]</sup> 85%, Lit.<sup>[90]</sup> 80%) Cyclohepten (**95**) als farblose Flüssigkeit. Der Versuch wurde mehrere Male durchgeführt, dabei lag die Ausbeute zwischen 81–98%.

**95:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[91]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[92]</sup>



## Versuch 17

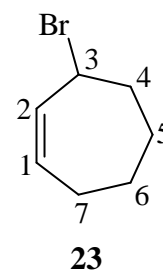
### 3-Bromcyclohepten (**23**)

Eine Mischung aus 17.0 g (180 mmol) **95**, 32.0 g (177 mmol) NBS und einer Spatelspitze AIBN in 80 ml Cyclohexan wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und Nachwaschen mit MTBE wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Durch fraktionierte Destillation erhielt man bei 70–80 °C/11 mbar (Lit.<sup>[72]</sup> Sdp. 59 °C/5.2 Torr) 16.9 g (54%, Lit.<sup>[72]</sup> 55%) 3-Bromcyclohepten (**23**) als klare, hellgelbe Flüssigkeit.

**23:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[87]</sup>



## Versuch 18

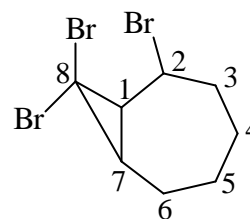
### 2,8,8-Tribrombicyclo[5.1.0]octan (**24**)

Nach Lit.<sup>[35]</sup> wurden 10.9 g (62.2 mmol) **23**, 27.4 g (108 mmol) Bromoform, 136 mg (0.55 mmol) TEBA und 0.7 ml Ethanol in 13 ml Dichlormethan gelöst. Zur gerührten Lösung wurden 55.0 g 50proz. Natriumhydroxid-Lösung getropft. Die Mischung wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 8 ml Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 × 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen (3 × 40 ml). Nach Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. (40 °C/500 mbar) abdestilliert. Nach Entfernen des restlichen Bromoforms im Hochvakuum und Filtration über Kieselgel (zuerst mit PE, anschließend mit MTBE) erhielt man 15.3 g (71%, Lit.<sup>[35]</sup> 50%) 2,8,8-Tribrombicyclo[5.1.0]octan (**24**) als weiße Kristalle.

**24:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.07\text{--}2.50$  (m, 10 H), 3.74 (ddd,  $J = 11.9, 10.1, 1.8$  Hz, 1 H; 2-H).

Die in CDCl<sub>3</sub> gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den in CCl<sub>4</sub><sup>[35]</sup> bestimmten überein.

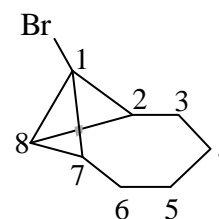
**24****Versuch 19**1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**25**)

Eine Lösung von 5.76 g (16.6 mmol) **24** in 14.4 ml Diethylether wurde auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser gekühlten Mischung tropfte man nach Lit.<sup>[35]</sup> unter Rühren innerhalb von 15 min 17.6 mmol (9 ml einer 1.96 M Lösung in Diethylether) Methyllithium. Ohne das Kältebad zu entfernen, ließ man auf  $0^\circ\text{C}$  auftauen und bei dieser Temperatur wurde mit 9 ml 2 N Natriumhydroxid-Lösung hydrolysiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ( $2 \times 5$  ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. ( $20^\circ\text{C}/10$  mbar) entfernt. Durch Destillation im Kugelrohr erhielt man bei  $50^\circ\text{C}/0.01$  mbar (Lit.<sup>[35]</sup>  $30^\circ\text{C}/0.001$  Torr) 580 mg (19%, Lit.<sup>[35]</sup> 58 %) leicht verunreinigtes 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**25**).

**25:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

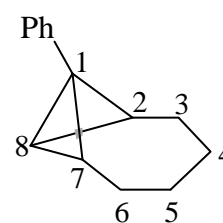
$\delta = 1.06\text{--}1.16$  (m, 4 H), 1.25 (t,  $J_{2,8} = J_{7,8} = 4.5$  Hz, 1 H; 8-H), 1.36–1.44 (m, 4 H), 3.09 (m, 2 H; 2-, 7-H).

Die in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den in CDCl<sub>3</sub><sup>[35]</sup> bestimmten überein.

**25**

**Versuch 20**Versuch zur Synthese von 1-Phenyltricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**86**)

Bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden zu 200 mg (1.07 mmol) **25** in 1.80 ml wasserfreiem Diethylether rasch 6.75 mmol (4.5 ml einer 1.5 M Lösung in Pentan/Diethylether) Phenyllithium gegeben. Das Kühlbad wurde nach wenigen Minuten entfernt und die Mischung wurde 3 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Gemisch wurde mit 15 ml Diethylether versetzt und mit Wasser ( $3 \times 10\text{ ml}$ ) gewaschen. Nach Trennung der Phasen wurde die Etherphase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ mbar}$ ) entfernt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte keine Signale des gewünschten Produkts; außerdem konnten die Signale keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.

**86**

### 5.3.2 Umsetzungen mit Boranreagenzien

#### Versuch 21

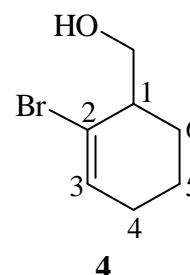
Hydroborierung/Oxidation von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

Eine Suspension von 101 mg (2.67 mmol) Natriumborhydrid in 4.8 ml wasserfreiem THF wurde auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 271 mg (1.07 mmol) Iod, gelöst in 3 ml wasserfreiem THF, so langsam zugetropft, dass sich die Lösung entfärbte, bevor der nächste Tropfen zugegeben wurde. Dann wurde innerhalb von 10 min 1.00 g (5.78 mmol) **4**, gelöst in 3 ml wasserfreiem THF, bei dieser Temperatur zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter erneuter Kühlung der Reaktionslösung auf 0 °C gab man nacheinander 0.8 ml Wasser, 7.7 ml THF, 14 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 1.3 ml 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mit MTBE (3 × 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 × 10 ml) gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C/10 mbar) wurde der Rückstand blitzchromatographisch (Kieselgel, PE/MTBE 3:1) gereinigt. Man erhielt 247 mg (22%, Lit.<sup>[9]</sup> 39%) (2-Bromcyclohex-2-en-1-yl)methanol (**76**) als analysenreines gelbes Öl.

**76:**

<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 1.60 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ , Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.68 (br., 1 H; OH), 1.71 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 9.0$  und  $3.3$ , Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.84 (dddd,  $J_{6,6} = 13.2$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ ,  $J_{1,6} = 5.9$  Hz, 1 H; 6-H), 1.90 (dddd,  $J_{6,6} = 13.2$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ ,  $J_{1,6} = 6.1$  Hz, 1 H; 6-H), 2.07 ("tdd", Mittelwert von  $J_{4,5} = 6.1$ , Mittelwert von  $J_{3,4} = 4.1$ , Mittelwert von  $J_{1,4}$



= 2.4 Hz, 2 H; 4-H<sub>2</sub>), 2.50 (m, 1 H; 1-H), 3.787 (A-Teil eines ABX-Systems,  $J_{A,B} = 11.1$ ,  $J_{A,1} = 3.1$  Hz, 1 H; CH<sub>2</sub>-OH), 3.794 (B-Teil eines ABX-Systems,  $J_{A,B} = 11.1$ ,  $J_{B,1} = 6.4$  Hz, 1 H; CH<sub>2</sub>-OH), 6.21 (td, Mittelwert von  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{1,3} = 1.6$  Hz, 1 H; 3-H).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9]</sup>

### <sup>13</sup>C-NMR (50.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 19.1 (C-5), 26.9 (C-6), 27.7 (C-4), 45.1 (C-1), 64.7 (CH<sub>2</sub>OH), 123.6 (C-2), 132.7 (C-3).

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[9]</sup> Die Zuordnung beruht auf einem C,H-COSY-Spektrum.

C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> BrO (191.1)	Ber.	C	44.00	H	5.80
	Gef.	C	44.81	H	5.78

## Versuch 22–35

Versuche zur Hydroborierung/Oxidation von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**3**), 1-Brombicyclo[1.1.0]butan (**8**), 3,4-Benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**83**), 1-Brom-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**84**), 1-Chlor-3,4-benzotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**85**), 1-Bromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,8</sup>]octan (**25**) und Benzvalen (**82**) mit *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

### Allgemeine Versuchsvorschrift (AVV22–35):

Das jeweilige Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat (gelöst in 0.5 ml/mmol wasserfreiem THF) wurde innerhalb von 10 min zu einer *in situ* aus Natriumborhydrid (2.0 ml wasserfreies THF/mmol) und Iod (3 ml wasserfreies THF/mmol) hergestellten Boran-THF-Lösung bei 0 °C getropft (Ansatzgröße vgl. **Tabelle 6.1**). Anschließend wurde die Reaktionsmischung gerührt (Dauer und Temperatur vgl. **Tabelle 6.1**). Bei 0 °C gab man nacheinander Wasser (0.3 ml/mmol Natriumborhydrid), THF (3.1 ml/mmol Natriumborhydrid), 3 N Natriumhydroxid-Lösung (5.7 ml/mmol Natriumborhydrid) und 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (0.5 ml/mmol Natriumborhydrid) zu. Die Reaktionsmischung wurde

weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mit MTBE (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 ×) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar) entfernt. Von dem erhaltenen Rohprodukt wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen.

**Tabelle 6.1** Umsetzungen mit *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

V	Substrat (mmol)	Äquivalente BH <sub>3</sub> (mmol NaBH <sub>4</sub> / mmol I <sub>2</sub> )	Reaktions- bedingungen	Äqui- valente LiCl (fest)	Versuchsauswertung
22	3 (10.6)	1.1 (4.59/1.99)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt
23	3 (10.6)	2.2 (9.18/3.98)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt
24	8 (11.2)	1.1 (4.87/2.11)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt
25	83 (5.63)	1.1 (2.65/1.06)	2 h, Raum- temperatur		Feststoff <sup>[a]</sup>
26	83 (5.63)	2.2 (4.88/2.12)	2 h, Raum- temperatur		Feststoff <sup>[a]</sup>
27	84 (2.03)	1.1 (0.88/0.38)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt; Edukt reisoliert <sup>[b]</sup>
28	84 (1.81)	2.2 (1.56/0.76)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt; ca. 50% Edukt reisoliert
29	85 (3.00)	2.2 (2.60/1.13)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt
30	25 (5.30)	2.2 (4.50/2.30)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt
31	25 (7.50)	2.2 (6.40/3.10)	5.5 h, 0 °C		kein Produkt

V	Substrat (mmol)	Äquivalente BH <sub>3</sub> (mmol NaBH <sub>4</sub> / mmol I <sub>2</sub> )	Reaktions- bedingungen	Äqui- valente LiCl (fest)	Versuchsauswertung
32	82 (6.40)	2.2 (2.96/1.19)	2 h, Raum- temperatur		kein Produkt; nur Benzol
33	83 (1.41)	1.1 (0.66/0.26)	2 h, Raum- temperatur	1.2 eq	kein Produkt; Edukt reisoliert <sup>[c]</sup>
34	3 (10.6)	1.1 (4.59/1.99)	2 h, Raum- temperatur	1.2 eq	kein Produkt
35	3 (10.6)	2.2 (9.18/3.98)	2 h, Raum- temperatur	2.4 eq	kein Produkt

[a] Der Feststoff fiel aus, nachdem PE zu einer THF-Lösung des Rohprodukts gegeben wurde.

[b] Das reisiolierte Edukt wurde erneut mit 5.5 eq. BH<sub>3</sub> umgesetzt, dabei verschwand das eingesetzte Substrat fast vollständig, aber im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnten keine Signale eines definierten Produkts beobachtet werden.

[c] nach Kugelrohrdestillation des Rohprodukts

### Versuch 36

Hydroborierung/Oxidation von 1-Chlortricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**26**) mit *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

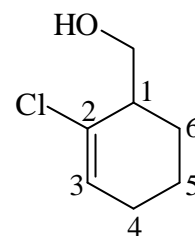
Eine Suspension von 504 mg (13.3 mmol) Natriumborhydrid in 30 ml wasserfreiem THF wurde auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.62 g (6.38 mmol) Iod in 22 ml wasserfreiem THF langsam zugetropft, so dass sich die Lösung immer wieder entfärbte, bevor der nächste Tropfen zugegeben wurde. Zur kalten Lösung wurden 2.01 g (15.6 mmol) **26** in 6 ml wasserfreiem THF und 2 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur gab man nach erneuter Kühlung auf 0 °C 4.4 ml Wasser, 60 ml THF, 60 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 7.5 ml 30proz. wässrige Wasserstoff-



peroxid-Lösung zu. Die Mischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mit MTBE ( $2 \times 30$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung ( $3 \times 30$  ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. ( $20$  °C/8 mbar) entfernt. Durch blitzchromatographische Reinigung (Kieselgel, PE/MTBE 3:2) und Entfernen der Lösungsmittelreste im Hochvakuum ( $20$  °C/0.06 mbar) erhielt man 296 mg (13%) analysenreines (2-Chlorcyclohex-2-en-1-yl)methanol (**108**) als farbloses Öl.

**108:** **$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 1.54$  (br., 1 H; OH), 1.57 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 8.2$  und 3.7, Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.70 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 7.8$  und 3.9, Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.84 (dddd,  $J_{6,6} = 13.3$ ,  $J_{5,6} = 7.8$  und 3.7,  $J_{1,6} = 5.9$  Hz, 1 H; 6-H), 1.86 (dddd,  $J_{6,6} = 13.3$ ,  $J_{5,6} = 8.1$  und 3.9,  $J_{1,6} = 6.2$  Hz, 1 H; 6-H), 2.09 (“tdd“, Mittelwert von  $J_{4,5} = 6.1$ , Mittelwert von  $J_{3,4} = 4.1$ , Mittelwert von  $J_{1,4} = 2.4$  Hz, 2 H; 4- $\text{H}_2$ ), 2.45 (m, 1 H; 1-H), 3.79 (A-Teil eines ABX-Systems,  $J_{A,B} = 11.1$ ,  $J_{A,1} = 3.4$  Hz, 1 H;  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.81 (B-Teil eines ABX-Systems,  $J_{A,B} = 11.1$ ,  $J_{B,1} = 6.4$  Hz, 1 H;  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 5.96 (td,  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{1,3} = 1.6$  Hz, 1 H; 3-H).

**108** **$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 19.4$  (C-5), 26.3 (C-4), 26.5 (C-6), 43.7 (C-1), 64.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 128.2 (C-3), 132.3 (C-2).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

**IR (Film):**

$\tilde{\nu} = 3340$   $\text{cm}^{-1}$  (br. s, OH), 3042 (w), 2936 (s), 2880 (m), 2864 (m), 1650 (m), 1449 (m), 1091 (m), 1040 (m), 984 (m), 968 (m).

**MS (70 eV, EI):**

$m/z$  (%) = 148 (1), 146 (3) [ $\text{M}^+$ ], 130 (11), 128 (35), 115 (14), 113 (14), 93 (100), 91 (13), 81 (71), 80 (20), 79 (79), 77 (52), 53 (14), 51 (15), 41 (14), 39 (19).

C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> OCl (146.6)	Ber.	C	57.34	H	7.56
	Gef.	C	57.50	H	7.44

### Versuch 37

Hydroborierung/Oxidation von 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**) mit 1.1 Äquivalenten *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

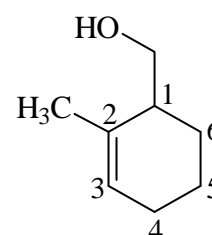
Eine Suspension von 81.0 mg (2.14 mmol) Natriumborhydrid in 4 ml wasserfreiem THF wurde auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 213 mg (0.84 mmol) Iod in 3 ml wasserfreiem THF langsam zugetropft, so dass sich die Lösung entfärbte, bevor der nächste Tropfen zugegeben wurde. Zur kalten Lösung wurden 500 mg (4.62 mmol) **62** in 1.2 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur gab man nach erneuter Kühlung auf 0 °C 0.6 ml Wasser, 6 ml THF, 9 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 1 ml 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Mischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mit MTBE (2 × 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 × 10 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C/8 mbar) entfernt. Durch blitzchromatographische Reinigung (Kieselgel, PE/MTBE 3:2) erhielt man 78 mg (13%) (2-Methylcyclohex-2-en-1-yl)methanol (**109**) als gelbes noch leicht verunreinigtes Öl.

#### **109:**

#### <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 1.50 (m, 1 H; 5-H), 1.56–1.77 (m, 3 H; 5-H, 6-H<sub>2</sub>), 1.66 (m, 3 H; CH<sub>3</sub>), 1.93 (m, 2 H; 4-H<sub>2</sub>), 2.12 (m, 1 H; 1-H), 3.58 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1 H) und 3.65 (dd, <sup>2</sup>J = 10.7, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz, 1 H) (CH<sub>2</sub>OH), 5.51 (m, 1 H; 3-H).

Die Angaben in Lit.<sup>[78]</sup> sind unvollständig.



**62**

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 19.6 (C-5), 22.0 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (C-4), 25.6 (C-6), 41.5 (C-1), 64.2 (CH<sub>2</sub>OH), 125.2 (C-3), 133.0 (C-2).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

**Versuch 38**

Hydroborierung/Oxidation von 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**62**) mit 2.2 Äquivalenten *in situ* erzeugtem Boran-THF-Komplex

Analog **V37** wurde 1.00 g (9.24 mmol) **62** in 4.4 ml wasserfreiem Diethylether mit einem, aus 323 mg (8.54 mmol) Natriumborhydrid in 16 ml wasserfreiem THF und 870 mg (3.42 mmol) Iod in 10 ml wasserfreiem THF, *in situ* hergestellten Boran-THF-Komplex umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Durch blitzchromatographische Reinigung (Kieselgel, PE/MTBE 3:2) erhielt man 61 mg (5 %) **109** als gelbes Öl.

**Versuch 39**

Hydroborierung/Oxidation von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit *in situ* erzeugter Trideuteroboran-THF-Komplex-Lösung

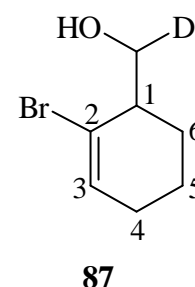
Eine Suspension von 90.0 mg (2.14 mmol) Natriumbordeuterid in 4 ml wasserfreiem THF wurde auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 218 mg (0.86 mmol) Iod in 2.4 ml wasserfreiem THF langsam zugetropft, so dass sich die Lösung entfärbte, bevor der nächste Tropfen zugegeben wurde. Zur kalten Lösung wurden 400 mg (2.31 mmol) **4** in 1.2 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur gab man nach erneuter Kühlung auf 0 °C 0.6 ml Wasser, 6.2 ml THF, 9.2 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 1.0 ml 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Mischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid

gesättigt und mit MTBE ( $2 \times 10$  ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung ( $3 \times 10$  ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. ( $20$  °C/8 mbar) entfernt. Durch blitzchromatographische Reinigung (Kieselgel, PE/MTBE 3:1,  $R_f$  (**87**) = 0.31) erhielt man 150 mg (34%) (2-Bromcyclohex-2-enyl)-*C*-deuteromethanol (**87**) als farbloses Öl.

**87:**

**$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 1.52 (br., 1 H; OH), 1.61 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ , Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.72 (ddtd,  $J_{5,5} = 13.4$ ,  $J_{5,6} = 9.0$  und  $3.3$ , Mittelwert von 2  $J_{4,5} = 6.1$  Hz, 1 H; 5-H), 1.84 (dddd,  $J_{6,6} = 13.2$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ ,  $J_{1,6} = 5.9$  Hz, 1 H; 6-H), 1.90 (dddd,  $J_{6,6} = 13.2$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  und  $3.4$ ,  $J_{1,6} = 6.1$  Hz, 1 H; 6-H), 2.07 ("tdd", Mittelwert von  $J_{4,5} = 6.1$ , Mittelwert von  $J_{3,4} = 4.1$ , Mittelwert von  $J_{1,4} = 2.4$  Hz, 2 H; 4- $\text{H}_2$ ), 2.50 (qq, Mittelwert von 2  $J_{1,6}$  und  $J_{1,\text{CHD}} = 6.1$ , Mittelwert von  $J_{1,3}$  und 2  $J_{1,4} = 2.1$  Hz, 1 H; 1-H), 3.79 (dt,  $J_{1,\text{CHD}} = 6.3$ ,  $J_{\text{H,D}} = 1.6$  Hz, 1 H; CHD), 6.22 (td, Mittelwert von  $J_{3,4} = 4.1$ ,  $J_{1,3} = 1.6$  Hz, 1 H; 3-H).



**$^2\text{H-NMR}$  (61.4 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 3.80 (d,  $J = 1.5$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 19.2 (C-5), 26.9 (C-6), 27.7 (C-4), 45.1 (C-1), 64.4 (t,  $J = 22$  Hz; CHD-OH), 123.7 (C-2), 132.7 (C-3).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

**MS (70 eV, EI):**

$m/z$  (%) = 193 (3), 191 (3) [ $\text{M}^+$ ], 175 (17), 173 (19), 112 (18), 94 (100), 92 (12), 81 (83), 80 (31), 79 (82), 78 (15), 77 (40), 53 (12), 52 (10), 51 (12), 41 (10), 39 (13).

#### Versuch 40

Versuch zur Hydroborierung/Oxidation von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit 1.2 Äquivalenten Pinakolboran

Eine Lösung von 200 mg (1.16 mmol) **4** in 0.5 ml wasserfreiem THF wurde innerhalb von 10 min mit 178 mg (1.39 mmol) Pinakolboran, gelöst in 4 ml wasserfreiem THF, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt und nach der unter **V22–35** beschriebenen **Allgemeinen Versuchsvorschrift (AVV22–35)** weiterbehandelt. Dabei wurde kein Produkt erhalten, sondern nur ca. 50% des Edukts reisoliert.

#### Versuch 41

Hydroborierung/Oxidation von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

a) Zugabe von 9-BBN in zehn Minuten

Zu 500 mg (2.89 mmol) **4** wurden bei 0 °C innerhalb von 10 min 3.15 mmol (6.30 ml einer 0.5 M Lösung in THF) 9-BBN getropft. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 d gerührt. Nach erneuter Kühlung der Reaktionslösung auf 0 °C gab man 0.5 ml Wasser, 3.8 ml THF, 6.7 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 0.63 ml 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Mischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 7 ml MTBE zu und sättigte die wässrige Phase mit Natriumchlorid. Nach Phasentrennung extrahierte man die wässrige Phase mit MTBE (2 × 10 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 × 10 ml) und trocknete sie mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C/8 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde blitzchromatographisch (Kieselgel, PE/MTBE 3:2) gereinigt. Man erhielt 210 mg (23%) eines schmutzig-weißen Feststoffes, der aus einem 1:2.3-Gemisch zweier Diastereomere von 5-[(2-Bromcyclohex-2-enyl)hydroxymethyl]cyclooctanol (**122**) (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von 3<sup>ˆ</sup>-H bei

$\delta = 6.32$  und  $6.24$ ) bestand. Ein zweiter Versuch lieferte neben den Diastereomeren **122** (25%) auch eine kleine Menge an **76** (2%).

b) Zugabe von 9-BBN in zwei Minuten

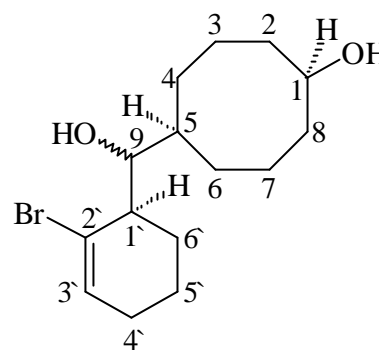
Bei Zugabe von 9-BBN innerhalb von 2 min zu **4** und sonst gleicher Versuchsführung wurde nur **76** mit 9% Ausbeute erhalten.

### **122:**

Diastereomer **A** (Hauptkomponente):

#### <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 1.13$ – $2.14$  (mehrere komplexe Multipletts, die auch von der Minderkomponente stammen; 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, OH), 2.56 (m, 1 H; 1'-H), 3.81 (dd,  $J = 9.5, 2.4$  Hz, 1 H; 9-H), 3.96 (tt, gemeinsam mit dem der Minderkomponente,  $J \approx 9, 3$  Hz, 1 H; 1-H), 6.32 (td,  $J = 4.3, 1.6$  Hz, 1 H; 3'-H).



**122**

#### <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 20.8$  (t, C-5'), 22.3, 23.2, 23.9 (3 × t, C-3, C-7, C-6'), 27.8 (t, C-4'), 29.1 (t, Doppelsignal, C-4, C-6), 36.77, 36.84 (2 × t, C-2, C-8), 39.1 (d, C-5), 44.7 (d, C-1'), 72.1 (d, C-1), 75.5 (d, C-9), 126.4 (s, C-2'), 134.2 (d, C-3').

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein H,H- und C,H-COSY- sowie ein DEPT-Spektrum gestützt.

Diastereomer **B** (Minderkomponente):

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.13\text{--}2.14$  (mehrere komplexe Multipletts, die in der Hauptsache von der Hauptkomponente stammen; 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 4'-H, 5'-H, 6'-H, OH), 2.64 (br. q,  $J \approx 5$  Hz, 1 H; 1'-H), 3.51 (t,  $J = 5.4$  Hz, 1 H; 9-H), 3.96 (tt, gemeinsam mit dem der Hauptkomponente,  $J \approx 9, 3$  Hz, 1 H; 1-H), 6.24 (td,  $J = 4.0, 0.9$  Hz, 1 H; 3'-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 18.3$  (t, C-5'), 23.1, 23.9, 27.4, 28.9, 31.8 ( $5 \times$  t, C-3, C-4, C-6, C-7, C-4', C-6'), entweder ist eines der Signale ein Doppelsignal, oder es liegt eines unter einem Signal der Hauptkomponente von 20.8–29.1), 36.2, 36.5 ( $2 \times$  t, C-2, C-8), 40.7 (C-5), 45.5 (C-1'), 72.2 (C-1), 80.5 (C-9), 117.3 (C-2'), 132.7 (C-3').

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein H,H- und C,H-COSY- sowie ein DEPT-Spektrum gestützt.

Gemisch beider Komponenten:

**IR (Film):**

$\tilde{\nu} = 3397$  cm<sup>-1</sup> (br., s, OH), 3315 (br., s, OH), 2928 (s), 2858 (s), 1640 (w), 1469 (w), 1450 (w), 1439 (w), 1073 (m), 976 (m), 953 (w), 894 (w), 710 (w).

**MS (150 eV, NH<sub>3</sub>, DCI):**

$m/z$  (%) = 353 (10), 351 (12) [M+NH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 336 (100), 334 (100) [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 337 (17), 335 (18).

C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> BrO <sub>2</sub> (317.3)	Ber.	C	56.79	H	7.94
	Gef.	C	56.72	H	7.85

**Versuch 42**

Hydroborierung/Oxidation von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**15**) mit 9-BBN

a) Zugabe von 9-BBN in zehn Minuten

Zu 1.00 g (5.87 mmol) **15** wurden bei 0 °C innerhalb von 10 min 6.46 mmol (12.9 ml einer 0.5 M Lösung in THF) 9-BBN getropft. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneuter Kühlung der Reaktionslösung auf 0 °C gab man 1.2 ml Wasser, 8.0 ml THF, 13.5 ml 3 N Natriumhydroxid-Lösung und 3.0 ml 30proz. wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Die Mischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 20 ml MTBE zu und sättigte die wässrige Phase mit Natriumchlorid. Nach Phasentrennung extrahierte man die wässrige Phase mit MTBE (3 × 20 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 × 20 ml) und trocknete sie mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (20 °C/8 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde blitzchromatographisch (Kieselgel, PE/MTBE 3:2) gereinigt. Man erhielt 1.13 g (61%) eines gelben Öls, das hauptsächlich aus einem 1:4-Gemisch zweier Diastereomere von 5-[(2-Phenylcyclohex-2-enyl)hydroxymethyl]-cyclooctanol (**123**) (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von 3'-H bei  $\delta = 5.97$  und 6.07) bestand.

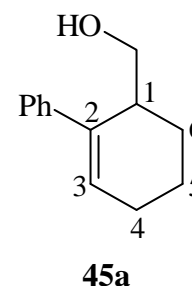
b) Zugabe von 9-BBN in zwei Minuten

Bei Zugabe von 9-BBN innerhalb von 2 min zu **15** und sonst gleicher Versuchsführung wurde nur **45a** mit 10% Ausbeute erhalten.

**45a:**

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[8,30]</sup>





**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 18.6$  (C-5),  $25.0$  (C-6),  $25.9$  (C-4),  $38.7$  (C-1),  $64.4$  (CH<sub>2</sub>OH),  $126.0$  (*o*-C),  $126.7$  (*p*-C),  $128.3$  (*m*-C),  $128.8$  (C-3),  $137.9$  (C-2 oder *i*-C),  $142.1$  (C-2 oder *i*-C).

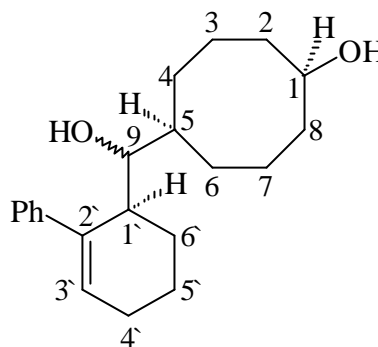
Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[8,30]</sup>

**123:**

Diastereomer **A** (Hauptkomponente):

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.05$ – $2.00$  (mehrere komplexe Multipletts, die auch von der Minderkomponente stammen; 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 5'-H, 6'-H, OH),  $2.18$  (m, 2 H; 4'-H),  $2.98$  (m, 1 H; 1'-H),  $3.24$  (dd,  $J = 8.7, 3.3$  Hz, 1 H; 9-H),  $3.84$  (tt,  $J = 8.7, 3.0$  Hz, 1 H; 1-H),  $6.07$  (td,  $J = 3.3, 1.4$  Hz, 1 H; 3'-H).

**123****<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 20.5$  (t, C-5'),  $22.0, 22.5$  ( $2 \times$  t, C-3, C-7),  $23.7$  (t, C-6'),  $25.7$  (t, C-4'),  $28.8, 29.8$  ( $2 \times$  t, C-4, C-6),  $36.5, 36.6$  ( $2 \times$  t, C-2, C-8),  $38.4$  (d, C-1'),  $39.1$  (d, C-5),  $72.0$  (d, C-1),  $75.6$  (d, C-9),  $126.4$  (d, *o*-C),  $126.7$  (d, *p*-C),  $128.4$  (d, *m*-C),  $131.1$  (d, C-3'),  $139.7, 142.4$  ( $2 \times$  s, C-2', *i*-C).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

Diastereomer **B** (Minderkomponente):

**<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die meisten Signale sind durch die des Hauptisomers überlagert;

$\delta = 2.23$  (m, 2 H; 4'-H),  $3.72$  (tt,  $J = 8.8, 3.3$  Hz, 1 H; 1-H),  $5.97$  (t,  $J = 3.8$  Hz, 1 H; 3'-H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 18.3$  (t, C-5'), 21.7, 22.3, 22.8, 23.3, 23.9, 25.8, 26.6, 27.0, 27.65, 27.72, 30.9, 32.2 ( $12 \times \text{t}$ , aufgrund von Verunreinigungen stehen diese Linien für C-3, C-4, C-6, C-7, C-4', C-6' zur Verfügung), 36.1, 36.4 ( $2 \times \text{t}$ , C-2, C-8), 39.1, 39.6 ( $2 \times \text{d}$ , C-5, C-1'), 72.1 (d, C-1), 81.3 (d, C-9); wegen der Linien der Verunreinigungen können die restlichen Signale nicht sicher lokalisiert werden.

Produktgemisch:

**IR (Film):**

$\tilde{\nu} = 3395 \text{ cm}^{-1}$  (br. s, OH), 2928 (s), 2860 (s), 1683 (m), 1491(m), 1446 (s), 1365 (m), 1199 (m), 1071 (s), 1019 (m), 979 (m), 757 (m), 700 (s).

**MS (150 eV,  $\text{NH}_3$ , DCI):**

$m/z$  (%) = 349 (4)  $[\text{M}+\text{NH}_4+\text{NH}_3]^+$ , 348 (13), 346 (5), 333 (23), 332 (100)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

**Versuch 43**

Versuch zur Carboborierung/Oxidation von 1-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit 1.1 Äquivalenten Triethylboran

Eine Lösung von 400 mg (2.31 mmol) **4** in 1.2 ml wasserfreiem THF wurde innerhalb von 10 min mit 2.55 mmol (2.55 ml einer 1 M Lösung in THF) Triethylboran versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach der unter **V22–35** beschriebenen **Allgemeinen Versuchsvorschrift (AVV22–35)** weiterbehandelt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde kein Edukt mehr beobachtet, aber es konnte auch kein Produkt identifiziert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] K. Wiberg, R. F. Ciula, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5261-5262.
- [2] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019-2020.
- [3] K. Wiberg, *Adv. Alicyc. Chem.* **1968**, *2*, 185-254.
- [4] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Teil 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, 1121-1192.
- [5] M. Christl in *Advances in Strain in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press Inc., Greenwich/London, **1995**, *4*, 163-224.
- [6] L. Xu, T. Miebach, U. H. Brinker, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4461-4464 und dort zitierte Lit.
- [7] C. Azran, S. Hoz, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11421-11430; S. Hoz, C. Azran, A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5456-5461.
- [8] U. Kunz, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1995**.
- [9] P. Renner, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1996**.
- [10] H. C. Brown in *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley Interscience, New York, **1975**.
- [11] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 675-683.
- [12] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown in *Borane Reagents*, Academic Press Inc., London/San Diego/New York/Boston/Sydney/Tokyo/Toronto, **1988**.
- [13] G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **1963**, *13*, 1-54.
- [14] M. D. Newton, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 767; D. R. Whitman, J. F. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1126-1129.
- [15] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312-322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.
- [16] A. Sella, H. Basch, S. Hoz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 416-420.
- [17] G. Szeimies in *Advances in Strain in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press Inc., Greenwich/London, **1992**, *2*, 1-55.
- [18] S. Graf, G. Szeimies, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3101-3108.
- [19] J. Weber, U. Haslinger, U. H. Brinker, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6085-6086.
- [20] W. v. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6165.
- [21] P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5430-5433.

- [22] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, VCH Weinheim, 3. Aufl., **1993**.
- [23] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090-2096.
- [24] J. Backes, U. H. Brinker in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl. **1989**, Bd. E 19b, Thieme, Stuttgart, (Teil 1), 391-510.
- [25] W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5469-5474.
- [26] E. T. Marquis, P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2793-2798.
- [27] G. Boche, H. M. Walborsky, *Cyclopropane Derived Reactive Intermediates*, Wiley, Chichester, **1990**, 175-205.
- [28] R. M. Cory, L. P. J. Burton, R. G. Pecherle, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 735-740.
- [29] R. Stangl, H. Jelinek-Fink, M. Christl, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 479-484.
- [30] M. Christl, E. Gerstner, R. Kemmer, G. Llewellyn, T. W. Bentley, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 367-379.
- [31] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2022-2023.
- [32] G. Szeimies, F. Phillipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *25*, 2135-2138.
- [33] L. A. Paquette, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 203-215.
- [34] L. A. Paquette, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 224-233.
- [35] A. Düker, *Dissertation*, Universität München, **1986**.
- [36] G. Szeimies, J. Harnisch, O. Baumgärtel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5183-5184.
- [37] R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *86*, 197-285.
- [38] K. B. Wiberg, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 571-579.
- [39] W. G. Dauben, J. H. Smith, J. Saltiel, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 261-266.
- [40] H.-U. Siehl, D. Lenoir, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl. **1990**, Bd. E 19c, Thieme, Stuttgart, 409-439; H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375-397.
- [41] M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6868-6869; W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7280-7282; P. C. Myhre, G. G. Webb, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8992-8994.
- [42] W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7325-7328; M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7652-7659.
- [43] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 146-156.

- [44] E. Müller, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1401-1412.
- [45] A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**, 72.
- [46] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2749-2769.
- [47] a) S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 945-951; b) W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1965**, 991-995; c) W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall, Z. L. F. Gaibel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2365-2368; d) H. K. Hall, Jr., E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 110-120; e) S. Mazur, A. H. Schroder, M. C. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 262-263; f) M. J. Goldstein, M. W. Johnson, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3331-3334; g) C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3027-3044.
- [48] a) M. Christl, R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4494-4496; b) M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1585-1596.
- [49] S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5149-5156.
- [50] E. Gerstner, R. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 381-391.
- [51] J. Morf, *Dissertation*, Universität München, **1988**.
- [52] V. A. Vasin, E. P. Sanaeva, I. Yu. Bolusheva, B. S. Tanaseichuk, L. S. Surmina, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 1377-1383; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 41782x.
- [53] M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3045-3058.
- [54] F. Alber, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 757-758.
- [55] K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461-486.
- [56] P. G. Gassman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7748-7756.
- [57] a) S. Masamune, M. Sakai, N. Darby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 471; b) W. G. Dauben, A. J. Kielbania, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3669-3671.
- [58] P.G. Gassman, R. R. Reitz, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, C51-C54.
- [59] G. Lippi, B. Macchia, M. Pannocchia, *Gaz. Chim. Ital.* **1970**, *100*, 14-34.
- [60] A. S. B. Prasad, J. V. B. Kanth, M. Perisiamy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *22*, 4623-4628.
- [61] a) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782-3783; b) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 157; c) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7663-7664.

- [62] I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *19*, 1647-1650.
- [63] A.-D. Schlüter, H. Harnisch, J. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3513-3528.
- [64] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308-337.
- [65] S. Hünig, G. Märkl, H. Quast, J. Sauer, R. Sustmann, *Integriertes Organisches Praktikum*, **2000**, 45-46.
- [66] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, 2. neubearb. Aufl. Stuttgart/New York, **1995**, 224-226.
- [67] W. Hückel, H. Bretschneider, *Liebigs Ann.* **1939**, *540*, 157-170.
- [68] K. v. Auwers, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 2988-2995.
- [69] R. M. Blankenship, K. A. Burdett, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2300-2301.
- [70] S. Caddick, D. Hamza, S. N. Wadman, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 7285-7288.
- [71] H. Pines, A. Edeleanu, V. N. Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2193-2196.
- [72] A. C. Cope, T. A. Liss, G. W. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6287-6292.
- [73] P. N. Confalone, E. D. Lollar, G. Pizzolato, M. R. Uskokovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6291-6292.
- [74] A. J. Pearson, N. I. Khan, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1407-1410.
- [75] S. Hünig, G. Märkl, H. Quast, J. Sauer, R. Sustmann, *Integriertes Organisches Praktikum*, **2000**, 22-25.
- [76] M. Christl, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 515-531.
- [77] G. A. Olah, M. B. Comisarow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2955-2961.
- [78] A. Fernández-Mateos, M. Rentzsch, L. Rodríguez Sánchez, R. Rubio González, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4873-4879.
- [79] A. J. Bloodworth, J. A. Khan, M. E. Loveitt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 621-632.
- [80] E. Negishi, M. Idacavage, *Org. React.* **1985**, *33*, 1-246.
- [81] M. D. Winemiller, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7835-7840.
- [82] M. Robert, J. R. Snoonian, M. S. Platz, G. Wu, H. Hong, D. M. Thamattoor, M. Jones Jr., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 587-592.
- [83] M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4473-4476.
- [84] A. Al-Dulayymi, X. Li, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 571-582.
- [85] F. Reinartz, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4013-4016.

- [86] M. Christl, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2781-2791.
- [87] M. Sellen, J.-E. Baeckvall, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1991**, *58*, 835-839.
- [88] U. Szeimies-Seebach, A. Schoeffler, R. Roemer, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1767-1785.
- [89] A. C. Cope, R. A. Pike, C. F. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3212-3215.
- [90] E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter, H. T. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1057-1061.
- [91] R. J. Abraham, M. Canton, L. Griffiths, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 421-431.
- [92] G. M. Wallraff, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1794-1800.

## Teil II

### Synthese und Solvolyse-Reaktionen von

*exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat



---

## 1. Einleitung

Mit diesem Teil der vorliegenden Arbeit sollte das bereits laufende Projekt der Generierung von Carbokationen im Rahmen von Solvolyse-Reaktionen fortgeführt werden. Solche Kationen können aus Methansulfonaten (Mesylaten) oder 4-Toluolsulfonaten (Tosylaten) erzeugt werden. Im Gegensatz zu Tosylaten lösen sich Mesylate in Solvolysemedien schnell; dies ist von Vorteil, da kinetische Untersuchungen in wässrigen Medien dadurch erleichtert werden.<sup>[1]</sup>

Während die bei der Solvolyse beobachteten Produkte Rückschlüsse auf die Struktur der kationischen Zwischenstufen erlauben, stellen die Solvolysengeschwindigkeiten der Methansulfonate ein Maß für die Stabilität der als kurzlebige Zwischenstufen auftretenden Kationen dar; außerdem können sie Aufschluss über Nachbargruppen-Effekte geben.

Instabile Methansulfonate werden als reaktive Zwischenstufen in manchen organischen Synthesen verwendet. Sie können aus den entsprechenden Alkoholen in befriedigender Reinheit durch Umsetzung mit Methansulfonsäurechlorid und Triethylamin in chlorierten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen (0 bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erhalten werden.<sup>[1,2]</sup> Die Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden Methansulfonate kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden, dabei wird die Bildung der instabilen Mesylate durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie beobachtet. Die Signale der CH-Gruppen, die OMs tragen, treten bei deutlich tieferem Feld auf als die entsprechenden Signale der Alkohole.

Methansulfonate werden als instabil bezeichnet, wenn sie schon bei Raumtemperatur unspezifisch zerfallen oder mit vorhandenen Nucleophilen wie Chlorid, Triethylamin, Wasser oder Alkoholen unter Bildung von Chloriden, Triethylammoniumsalzen, Alkoholen oder Ethern reagieren.<sup>[1]</sup>

Die Arbeitsgruppen *Bentley* und *Christl*<sup>[1-3]</sup> untersuchten gemeinsam das Solvolyseverhalten verschiedener instabiler Methansulfonate sowie Tosylate und führten dabei hauptsächlich Produktstudien und kinetische Untersuchungen durch. Dabei wurden die Produktstudien in Würzburg ausgeführt, während die Arbeitsgruppe von *Dr. T. W. Bentley* in Swansea die kinetischen Messungen vornahm.

Mit *endo,endo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat<sup>[4,5]</sup> (*endo,endo*-**142**) wurde im Arbeitskreis *Christl* erstmals ein isolierbares und bei Raumtemperatur auch einige Zeit haltbares Dimesylat genauer untersucht,<sup>[5,6]</sup> wobei die kinetischen Daten, wie

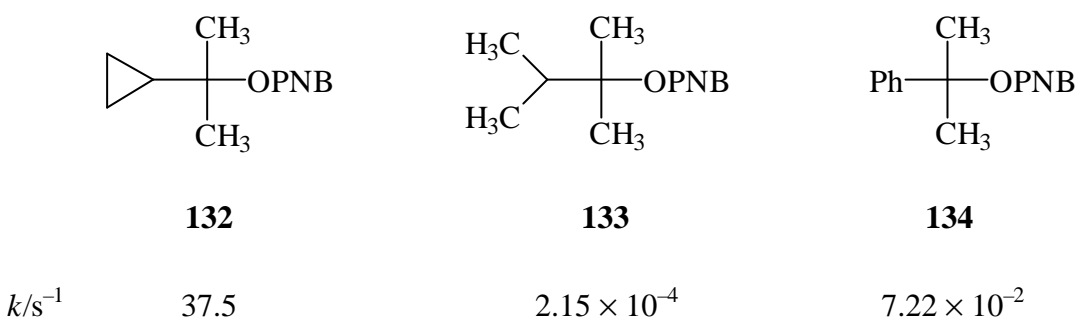
bei den früheren Untersuchungen,<sup>[1-3]</sup> in der Arbeitsgruppe von *Dr. T. W. Bentley* in Swansea ermittelt wurden.

Das im Zentrum dieses Teils der Arbeit stehende *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat (*exo,exo*-**142**), sollte wie das Diastereomer *endo,endo*-**142** ebenfalls ausgehend von Benzvalen dargestellt und, nach erfolgreicher Synthese, sein Solvolysverhalten untersucht werden. Diese Studie setzt damit nicht nur die Untersuchungen zur Generierung von Carbokationen fort, sie reiht sich zudem in die Arbeiten zur synthetischen Nutzung von Benzvalen ein.

## 2. Kenntnisstand

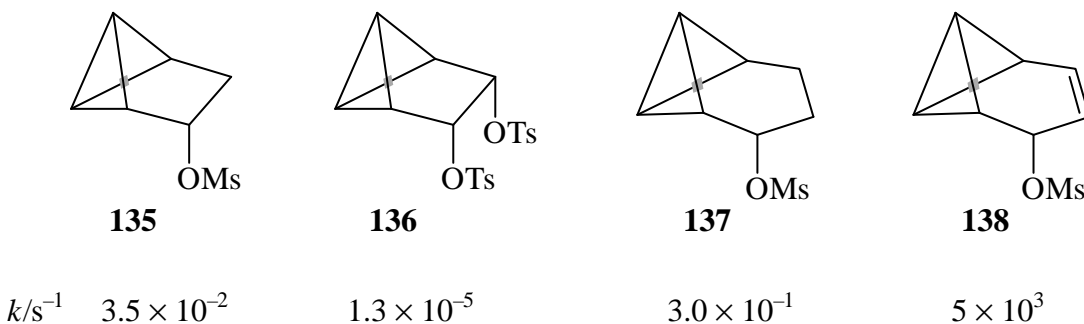
### 2.1 Solvolysen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten

Seit langem ist bekannt, dass Cyclopropylcarbinylester erheblich schneller solvolysieren als entsprechende Alkylester und Cycloalkylcarbinylester mit größeren Ringen.<sup>[7,8]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse einiger *p*-Nitrobenzoate in 80% wässrigem Aceton bei 25 °C zeigen, dass der Einfluss einer Cyclopropylcarbinyl-Gruppe sogar deutlich größer ist als der einer Phenylgruppe (Schema 1).<sup>[9]</sup>



**Schema 1**

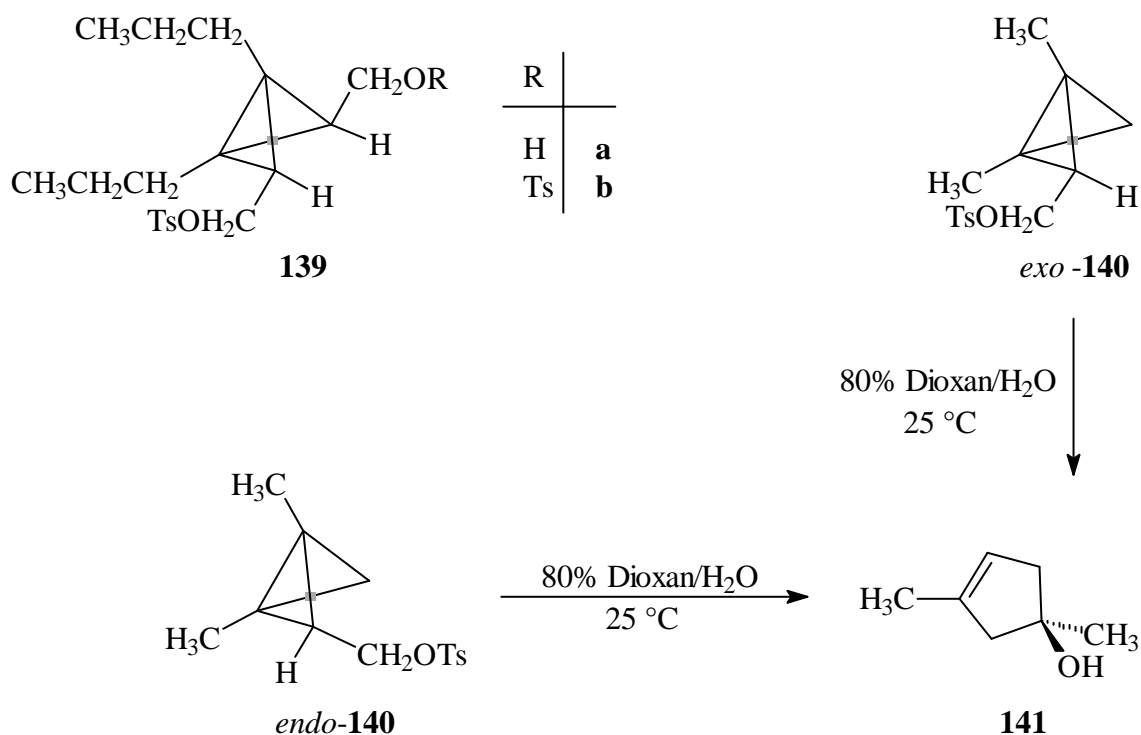
Den Einfluss einer Bicyclobutan-Einheit untersuchten erstmals *Masamune et al.*<sup>[10]</sup> und setzten dabei *endo,endo*-überbrückte Bicyclobutane als Substrate ein. Später wurden dazu detaillierte Studien von den Arbeitsgruppen *Bentley* und *Christl* in Zusammenarbeit durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit der heterolytischen Dissoziation von Bicyclo[1.1.0]butyl-2-carbinylestern untersucht wurde.<sup>[3,11]</sup>



**Schema 2**

Die Geschwindigkeitskonstanten einiger Verbindungen in 80% wässrigem Ethanol bei 25 °C sind in Schema 2 wiedergegeben. Die Beispiele zeigen, dass durch die Einführung einer zweiten Tosylat-Gruppe (**136**) unter der Annahme, dass Mesylate und Tosylate etwa gleich schnell solvolysieren,<sup>[12]</sup> die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor  $3 \times 10^3$  verringert wird. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von Bicyclobutan-Derivaten mit Literaturdaten zeigt außerdem, dass der Einfluss des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems nur unerheblich geringer ist als der einer Cyclopropan-Einheit.<sup>[12]</sup>

*endo,endo*-Überbrückte Bicyclobutan-Derivate sind inzwischen gut untersucht, über das Solvolyseverhalten nicht überbrückter Bicyclo[1.1.0]butylcarbinylester hingegen ist bislang nur wenig bekannt. *Breslow et al.*<sup>[13]</sup> solvolysierten erstmals die Tosylate **139–140** (Schema 3).

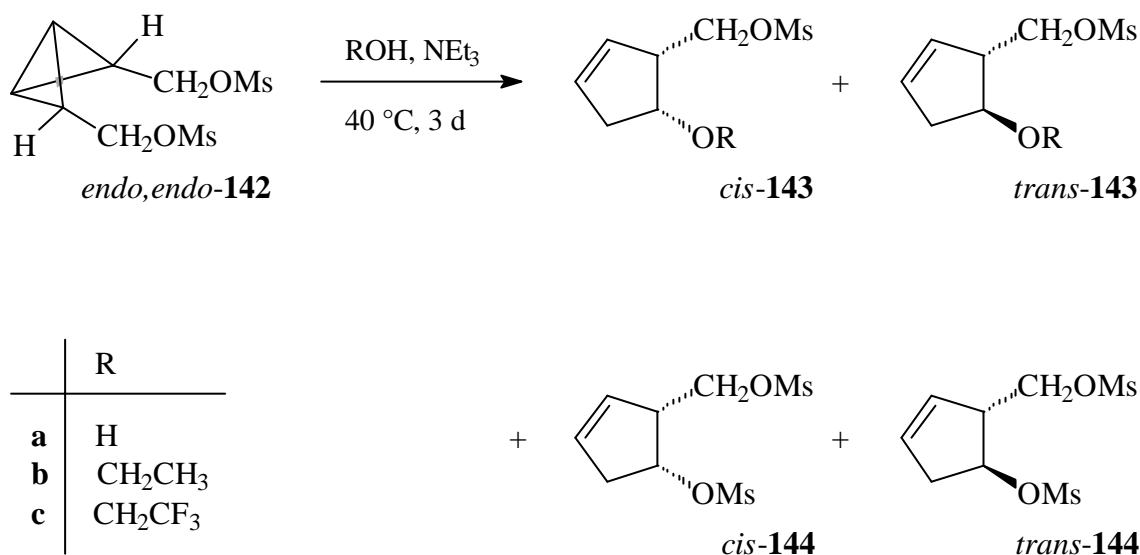


**Schema 3**

Zu den Reaktionsprodukten der Verbindungen **139a,b** machen die Autoren keine Angaben. Die Solvolyse der beiden Tosylate *endo*- und *exo*-**140** lieferte in 80% wässrigem Dioxan hauptsächlich 1,3-Dimethylcyclopent-3-en-1-ol (**141**).<sup>[13]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten von *endo*- ( $k = 2.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) und *exo*-**140** ( $k = 5.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) zeigen, dass

diese Verbindungen nicht schneller reagieren als entsprechende Cyclopropylcarbinyltosylate.<sup>[13]</sup> Im Gegensatz dazu geht aus ähnlichen kinetischen Studien von Bicyclo[1.1.0]butan-1-methanol-*p*-nitrobenzoat hervor, dass dieses um den Faktor 1000 schneller solvolysiert als entsprechende Cyclopropylcarbinyl-*p*-nitrobenzoate.<sup>[14]</sup>

Im Arbeitskreis *Christl* wurde das bereits bekannte Dimethansulfonat *endo,endo*-**142**<sup>[4,5]</sup> in 60% wässrigem Aceton,<sup>[5,6]</sup> in Ethanol<sup>[5]</sup> sowie in 2,2,2-Trifluorethanol<sup>[6]</sup> bei 40 °C in Gegenwart von Triethylamin als Base solvolysiert (Schema 4). Die zweite CH<sub>2</sub>OMs-Gruppe wirkt desaktivierend bei den Solvolysen (vgl. weiter oben) und dient außerdem als stereochemische Markierung in diesen Reaktionen.



**Schema 4**

Die NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten die Bildung der Alkohole *cis*- und *trans*-**143a** bzw. der Ether *cis*- und *trans*-**143b,c** sowie des Dimesylats *cis*-**144**. Bei der Ethanolyse wurde außerdem das Mesylat *trans*-**144** beobachtet, bei der Reaktion in 60% wässrigem Aceton sowie in 2,2,2-Trifluorethanol ist der Anteil von *trans*-**144** offenbar so gering, dass diese Verbindung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mehr detektiert werden konnte. Die Verhältnisse der entstandenen Produkte und die isolierten Ausbeuten sind in **Tabelle 2.1** zusammengefasst.

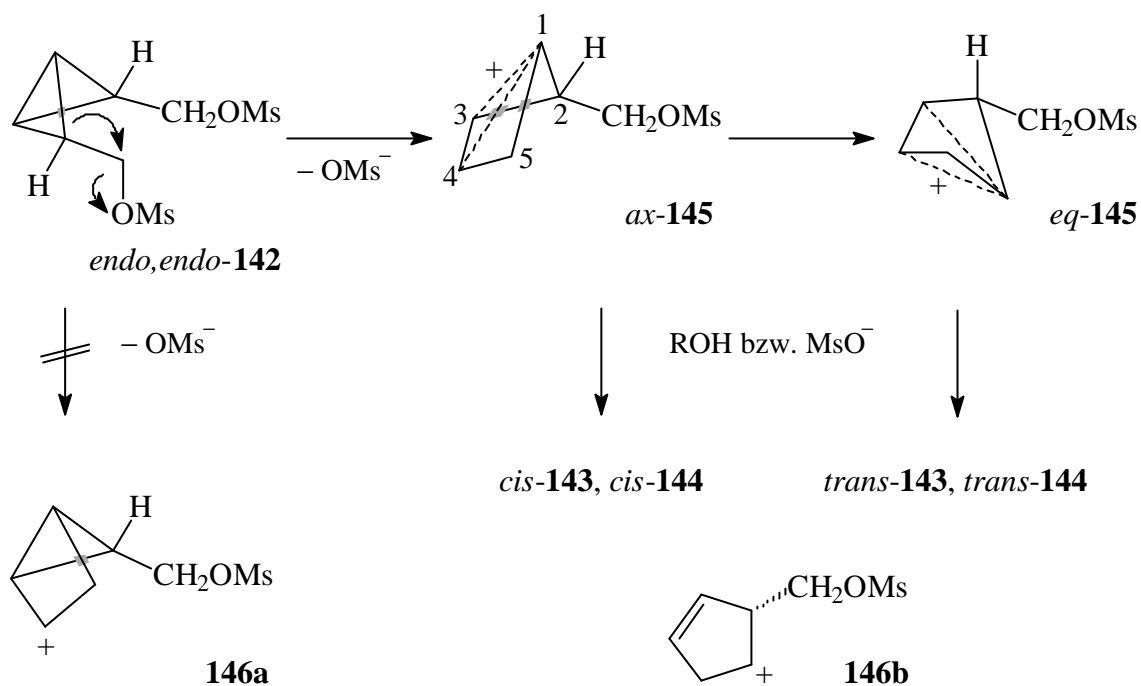
**Tabelle 2.1** Solvolyse-Produkte von *endo,endo*-**142**

	Solvens	R	Verhältnis (isolierte Ausbeute/%)			
			<i>cis</i> - <b>143</b>	: <i>trans</i> - <b>143</b>	: <i>cis</i> - <b>144</b>	: <i>trans</i> - <b>144</b>
<b>a</b>	60% Aceton/Wasser	H	28 (59)	: 1	: 2	: <1
<b>b</b>	Ethanol	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	25 (45)	: 5 (4)	: 3	: 1
<b>c</b>	2,2,2-Trifluorethanol	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	4 (13)	: 1	: 1	: <1

Entsprechend dem für die Bildung der Produkte vorgeschlagenen Mechanismus<sup>[5,6,15]</sup> findet bei der Dissoziation des Dimesylats *endo,endo*-**142** gleichzeitig mit der Abspaltung der Mesylat-Gruppe eine 1,2-Wanderung der zur Abgangsgruppe *trans*-ständigen Bicyclo[1.1.0]butan-CH-Gruppe unter Ringerweiterung zum Cyclopent-3-en-1-yl-Kation *ax*-**145** statt, das eine nichtklassische Struktur haben muss (Schema 5). Für die Bildung des Cyclobutyl-Kations **146a** gibt es keinen Hinweis, da keine Produkte mit einem in 2-Position substituierten Bicyclo[2.1.0]pentan-Gerüst beobachtet wurden. Quantenchemische Berechnungen<sup>[16,17]</sup> zeigen, dass das unsubstituierte Bicyclo[2.1.0]pentyl-Kation kein Minimum auf der Energiehyperfläche von C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> darstellt, sondern dass das nichtklassische Cyclopent-3-en-1-yl-Kation (das *ax*- bzw. *eq*-**145** entsprechende Kation) das bevorzugte Intermediat ist. Sowohl stereochemische Studien<sup>[18,19]</sup> als auch die bereits erwähnten quantenchemischen Berechnungen<sup>[16,17]</sup> sprechen für einen bishomoaromatischen Charakter dieser Zwischenstufe, die ein bishomoaromatisches Cyclopropenyl-Kation ist. (Dianionische Tribora-Derivate des Cyclopent-3-en-1-yl-Kations, deren Röntgenstrukturanalysen veröffentlicht wurden, weisen einen extrem starken bishomoaromatischen Charakter auf.<sup>[20]</sup>)

Das Kation *ax*-**145** wird von den vorhandenen Nucleophilen von der Rückseite angegriffen, wobei die *cis*-Produkte (*cis*-**143** und *cis*-**144**) entstehen. Lambert *et al.*<sup>[18]</sup> sowie Kirmse *et al.*<sup>[19]</sup> konnten anhand ihrer stereochemischen Studien zeigen, dass solche 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen durch Nucleophile von der Rückseite angegriffen werden.

Die *trans*-Produkte gehen aus *eq*-**145**, welches nach einer Isomerisierung aus *ax*-**145** entsteht, ebenfalls durch Rückseitenangriff der Nucleophile an C-1 hervor. Durch ein Kontrollexperiment<sup>[6]</sup> konnte ausgeschlossen werden, dass die *trans*-Produkte durch S<sub>N</sub>2-Reaktionen aus *cis*-**144** entstehen.



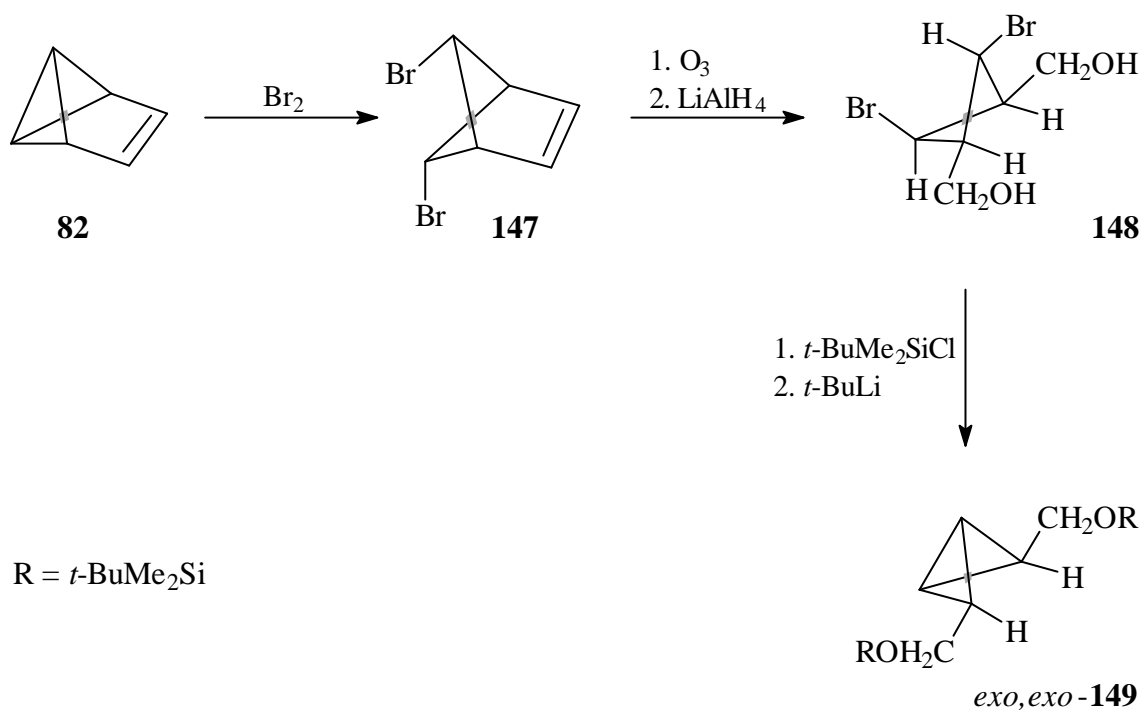
Schema 5

Die Ergebnisse der Solvolysen von *endo,endo-142* liefern erstmals einen Beleg für die Inversion eines nichtklassischen Cyclopent-3-en-1-yl-Kations. Während deuterierte Derivate des Stammkations kein solches Verhalten aufweisen,<sup>[18,19]</sup> spricht die sterische Wechselwirkung zwischen der  $\text{CH}_2\text{OMs}$ -Gruppe und dem koaxialen H-Atom an C-5 für die relativ niedrige Inversionsbarriere des Übergangs von *ax-145* in *eq-145*. Die Wechselwirkung der *pseudoaxialen*  $\text{CH}_2\text{OMs}$ -Gruppe in *ax-145* entspricht der *gauche*-Wechselwirkung einer axialen Methylgruppe in Cyclohexan ( $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  [21]) und dieser Effekt erhöht die Energie von *ax-145* gegenüber der des Stammkations. In *eq-145* fehlt ein solcher Effekt, da hier die  $\text{CH}_2\text{OMs}$ -Gruppe eine *pseudoäquatoriale* Position einnimmt, und deshalb wird dieser auf dem Weg dahin reduziert. Als Übergangszustand der Inversion wird das klassische Kation **146b** betrachtet;<sup>[16,17]</sup> Berechnungen<sup>[17]</sup> für das entsprechende unsubstituierte Intermediat zeigen, dass dieses in der Gasphase  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  nach Korrektur der Nullpunktenergie) instabiler ist als das nichtklassische Cyclopent-3-en-1-yl-Kation. In Lösung ist eine geringere Energiedifferenz zu erwarten aufgrund der Solvatation; dieses spricht für die Konkurrenz zwischen der Abfangreaktion von *ax-145* durch Nucleophile und dem Übergang in sein Diastereomer *eq-145*.



## 2.2 Synthese *exo,exo*-substituierter Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate

Während für Bicyclobutane im Allgemeinen mittlerweile viele Synthesestrategien entwickelt wurden,<sup>[22]</sup> gibt es in der Literatur<sup>[23–25]</sup> nur wenige Beispiele für *exo,exo*-disubstituierte Bicyclobutan-Derivate. *Snyder* und *Dougherty*<sup>[26]</sup> synthetisierten auf dem Weg zum 2,4-Dimethylen-1,3-cyclobutandiyl den *exo,exo*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl-ether) *exo,exo*-**149** ausgehend von Benzvalen<sup>[27]</sup> (**82**) in fünf Stufen (Schema 6).

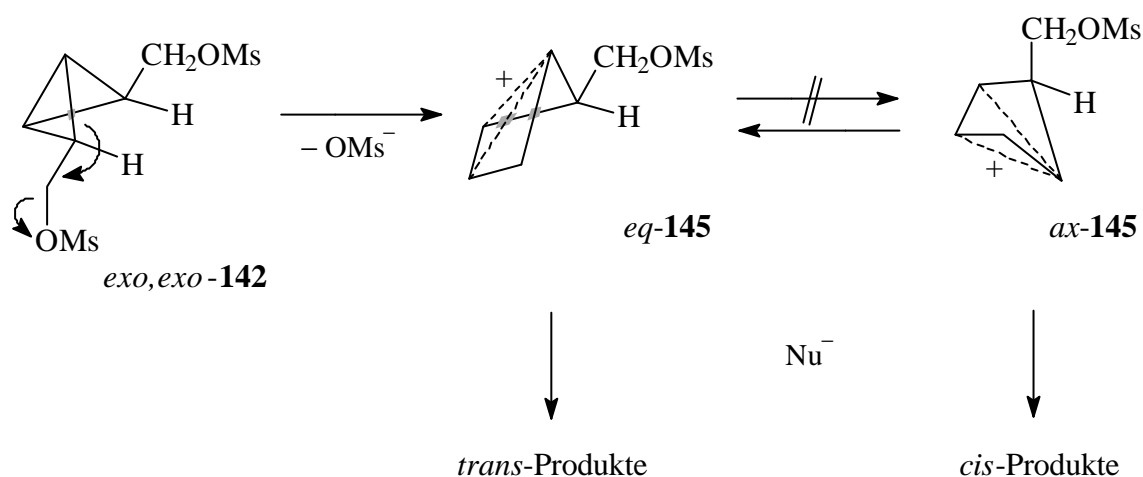


**Schema 6**

Im ersten Schritt wurde durch Bromaddition an Benzvalen (**82**) die Dibromverbindung **147** dargestellt, aus welcher nach Ozonolyse und Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid der Dibromdialkohol **148** erhalten wurde. Die Alkoholfunktionen der Verbindung **148** wurden mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt und die anschließende Umsetzung mit *tert*-Butyllithium führte zu dem Bicyclobutan-Derivat *exo,exo*-**149**.

### 3. Problemstellung

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben gehen die *trans*-Produkte (*trans*-**143** und *trans*-**144**) bei den Solvolysen von *endo,endo*-**142** aus *eq*-**145** durch Angriff von Nucleophilen an C-1 an der zur 3-Zentren-2-Elektronenbindung gegenüberliegenden Seite hervor.<sup>[5,6]</sup> Bei Solvolyse-Reaktionen eines Substrats, das direkt *eq*-**145** liefert, sollten ausschließlich *trans*-Produkte gebildet werden, da die Inversionsbarriere für *eq*-**145** in *ax*-**145** höher sein sollte als für die Umwandlung in umgekehrter Richtung (Schema 7).

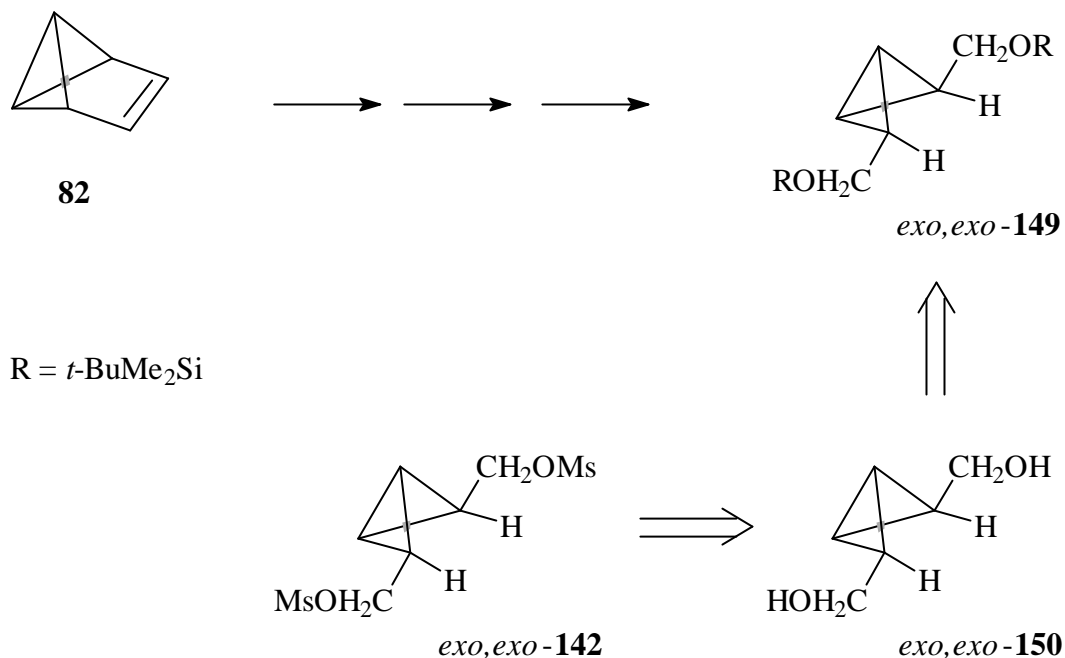


**Schema 7**

Zur Überprüfung dieser Hypothese sollte ein Diastereomer von *endo,endo*-**142** als Substrat für die Solvolysen eingesetzt werden. Das *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat (*exo,exo*-**142**) schien dafür geeignet, da bei den Umsetzungen von *endo*- und *exo*-**140** dasselbe Produkt **141** erhalten wurde (vgl. Kapitel 2.1, Schema 3) und zudem die Geschwindigkeitskonstante von *exo*-**140** größer ist als die seines Diastereomers *endo*-**140**.<sup>[13]</sup>

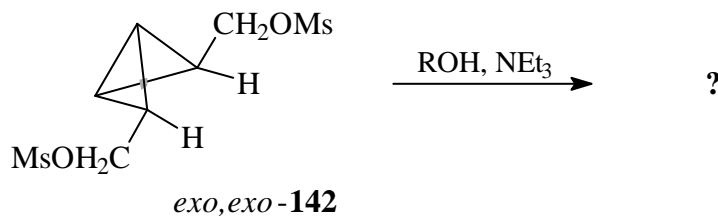
Da das Dimesylat *exo,exo*-**142** nicht bekannt war, wurde eine Syntheseroute ausgehend von dem durch Snyder und Dougherty<sup>[26]</sup> dargestellten Bis(*tert*-butyldimethylsilylether) *exo,exo*-**149** geplant. Die Verbindung *exo,exo*-**149** sollte nach Lit.<sup>[26]</sup> ausgehend von Benzvalen<sup>[27]</sup> in fünf Stufen synthetisiert werden (vgl. Kapitel 2.2, Schema 6). Nach Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppen sollte der Dialkohol *exo,exo*-**150** und

daraus nach einem Standardverfahren<sup>[28]</sup> zur Darstellung von Mesylaten das gewünschte Produkt *exo,exo*-**142** erhalten werden. (Schema 8)



### Schema 8

Das Dimesylat *exo,exo*-**142** sollte in 60% wässrigem Aceton, in Ethanol sowie in 2,2,2-Trifluorethanol in Gegenwart von Triethylamin bei 40 °C solvolysiert und die Produkte dieser Umsetzungen sollten analysiert werden. Außerdem sollten die kinetischen Daten der Solvolysen in der Arbeitsgruppe von *Dr. T. W. Bentley* bestimmt werden.

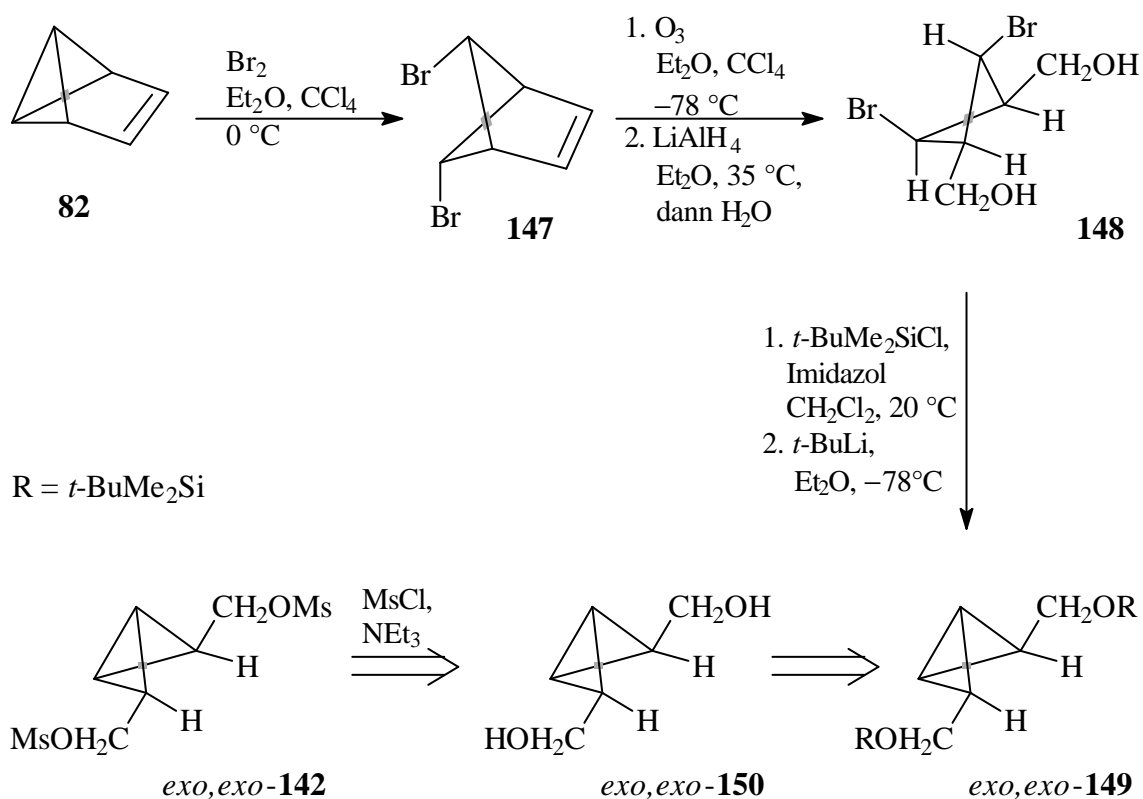


### Schema 9

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethan-sulfonats (*exo,exo*-142)

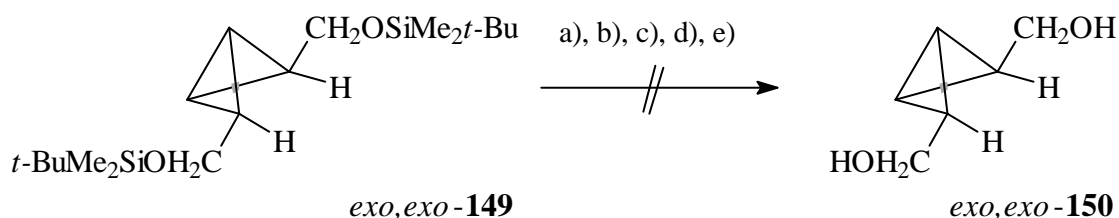
Entsprechend der Problemstellung (Kapitel 3) sollte *exo,exo*-142 ausgehend von Benzvalen<sup>[27]</sup> (**82**) über den bekannten Bis(*tert*-butyldimethylsilylether) *exo,exo*-149<sup>[26]</sup> in einer mehrstufigen Synthese dargestellt werden (Schema 10). Dabei wurde nach Lit.<sup>[29]</sup> elementares Brom an **82** addiert unter Bildung von *endo*-5,*anti*-6-Dibrombicyclo[2.1.1]-hex-2-en (**147**). Nach der Ozonolyse des Dibromids **147** und anschließender Reduktion des Ozonids mit Lithiumaluminiumhydrid erhielt man den Dibromdialkohol **148**, aus welchem durch Einführung der Schutzgruppe der disubstituierte Bis(*tert*-butyldimethylsilylether) *exo,exo*-149 synthetisiert wurde.<sup>[26]</sup>



Schema 10

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, sollte aus dem Bis(silylether) *exo,exo*-**149** durch Abspaltung der Schutzgruppen nach einem Literaturverfahren *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanol (*exo,exo*-**150**) dargestellt werden.

- V1** Zunächst wurde *exo,exo*-**149** in Anlehnung an Lit.<sup>[30]</sup> mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte allerdings kein gewünschtes Produkt, ferner konnten die Signale keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.
- V2** Im nächsten Experiment wurde getrocknetes Tetrabutylammoniumfluorid<sup>[31]</sup> in THF eingesetzt, aber auch bei dieser Reaktion konnte der Dialkohol *exo,exo*-**150** nicht beobachtet werden.
- V3** In einem erneuten Versuch zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde *exo,exo*-**149** in Anlehnung an Lit.<sup>[32]</sup> mit DIBAL-H in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Dieses Reagenz schien sehr geeignet zu sein, da es zur Reduktion eines Ketons mit einem Bicyclobutan-System verwendet wurde und die Bicyclobutan-Einheit sich dabei nicht als störend erwies.<sup>[33]</sup> Dennoch gelang die Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppen mit DIBAL-H nicht. Die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigten kein Edukt mehr, außerdem ließen sie sich keiner definierten Verbindung zuordnen.



- a)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , THF, 20 °C, 21 h; b)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  (getrocknet nach Lit.<sup>[31]</sup>), THF, 20 °C, 5 d;  
 c) DIBAL-H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C, 4 h; d)  $\text{H}_4\text{N}^+\text{F}^-$ , MeOH, 20 °C, 1 d; dann 60 °C, 1 d;  
 e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Hexan, 20 °C, 18 h.

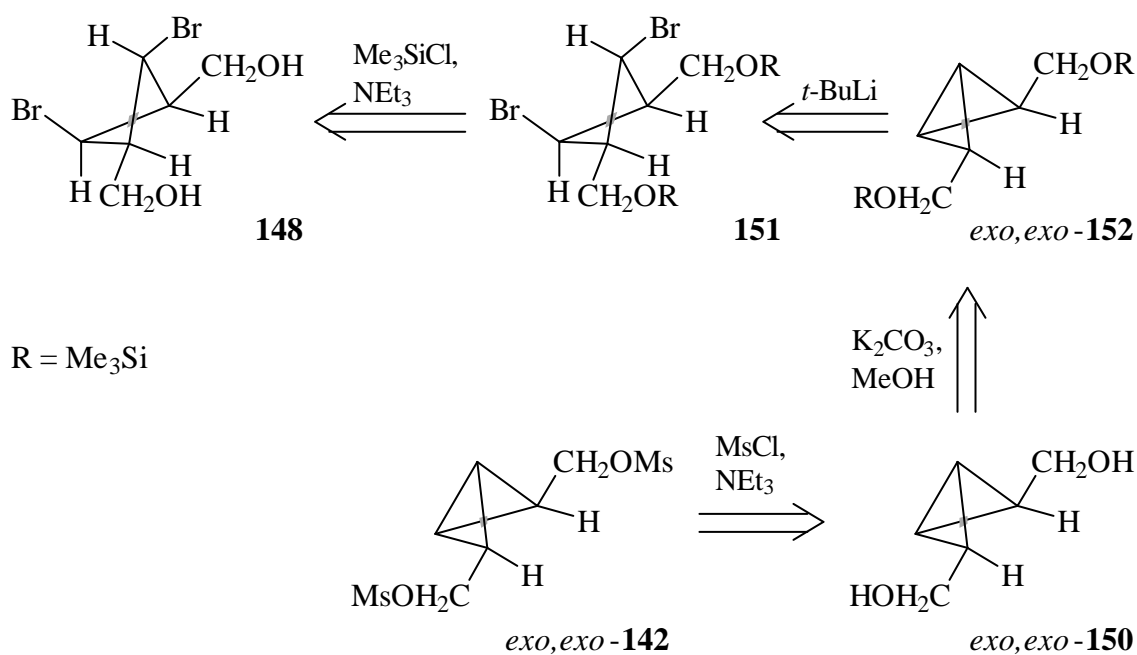
- V4** Die Abspaltung der Silylgruppen aus *exo,exo*-**149** wurde nun mit Ammoniumfluorid analog Lit.<sup>[34]</sup> versucht. Die Behandlung von *exo,exo*-**149** einen Tag bei Raumtemperatur ließ das Edukt unverändert, weshalb das Reaktionsgemisch einen Tag auf 60 °C erhitzt wurde. Dabei konnte ebenfalls kein gewünschtes Produkt isoliert werden. Die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums deuteten vielmehr auf die Zersetzung des Edukts hin. Vermutlich katalysiert die Ammoniumgruppe die elektrophile Addition von Methanol an das Bicyclo-

butan-System (vgl. Teil I, Kapitel 2.2); solche Reaktionen von Bicyclobutanen sind in der Lit.<sup>[35]</sup> schon lange bekannt.

**V5** Zur Vermeidung von Zersetzung wurde in einem weiteren Versuch *exo,exo*-**149** mit basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) in Anlehnung an Lit.<sup>[36]</sup> umgesetzt. Diese Reaktion erbrachte aber ebensowenig das erwartete Produkt *exo,exo*-**150**.

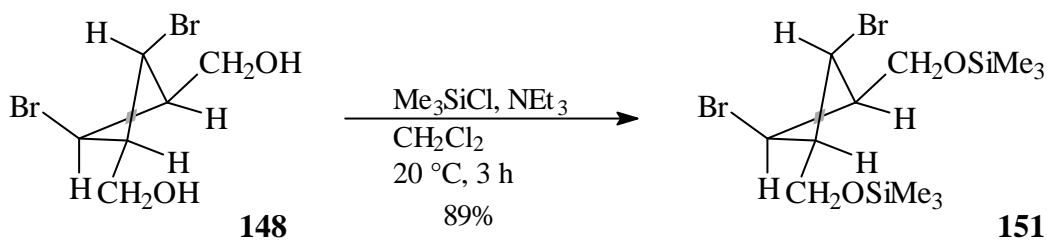
Nachdem die Versuche zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppen ausnahmslos gescheitert waren, wurde ein neuer Syntheseweg geplant, der ebenfalls von Benzvalen (**82**) ausging (Schema 11). Aus **82** sollte entsprechend der ursprünglichen Route ebenfalls der Dibromdialkohol **148** synthetisiert werden (vgl. Schema 10). Zum Schutz der Alkoholfunktionen sollte eine Gruppe eingeführt werden, die sich nach der Bildung der Bicyclobutan-Einheit leichter abspalten lassen sollte. Die Trimethylsilyl-Gruppe wurde von Christl *et al.*<sup>[37]</sup> bereits bei der Darstellung von 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]-octan-*exo*-6-ol als Schutzgruppe verwendet und konnte ohne Zerstörung des Bicyclobutan-Systems wieder entfernt werden, weshalb ihr Einsatz als geeignet erschien.

Nach Einführung der Trimethylsilyl-Gruppe unter Bildung von **151** sollte aus diesem Bis(trimethylsilylether) mit *tert*-Butyllithium das Bicyclobutan *exo,exo*-**152** dargestellt werden. Die Abspaltung der Schutzgruppen aus *exo,exo*-**152** mit Kaliumcarbonat in Methanol sollte zu dem Dialkohol *exo,exo*-**150** führen, welcher schließlich im letzten Schritt mit Methansulfonsäurechlorid zum Zielmolekül *exo,exo*-**142** reagieren sollte.

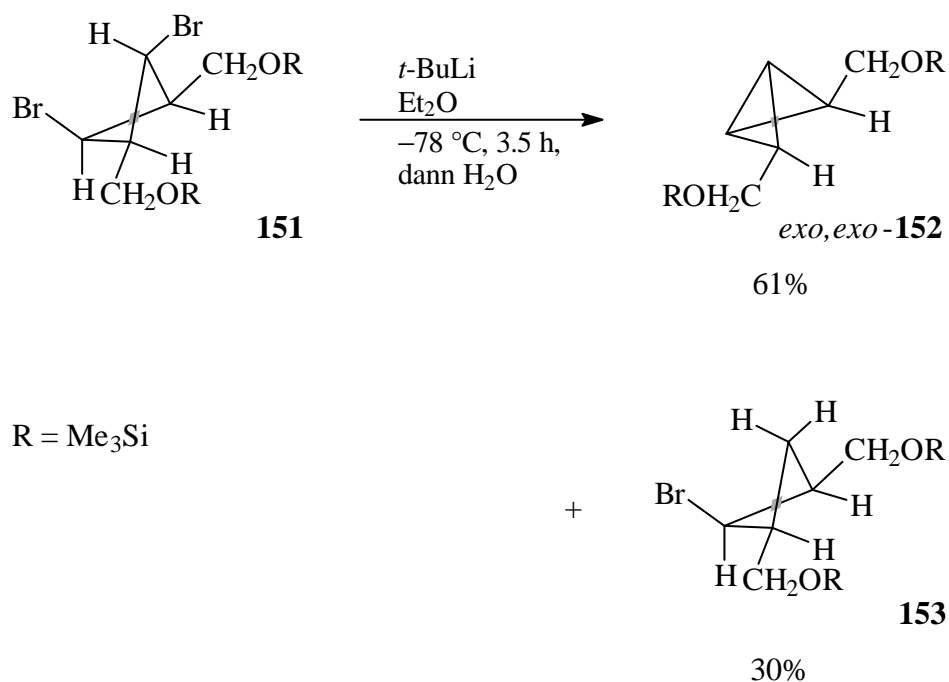


**Schema 11**

- V6** Dem geplanten Syntheseweg entsprechend wurde der Dibromdialkohol **148**<sup>[26]</sup> mit Trimethylsilylchlorid und Triethylamin in Dichlormethan drei Stunden bei Raumtemperatur in Anlehnung an Lit.<sup>[38]</sup> umgesetzt. Nach Filtration über Kieselgel wurde das Produkt **151** in 89% Ausbeute isoliert. Der Bis(trimethylsilylether) **151** konnte vollständig charakterisiert und seine Struktur anhand der NMR-Daten ermittelt werden.



- V7** Im zweiten Schritt wurde **151** mit *tert*-Butyllithium in Diethylether bei  $-78$  °C analog Lit.<sup>[26]</sup> versetzt. Diese Reaktion lieferte hauptsächlich ein 2:1-Gemisch aus *exo,exo*-**152** (61%) und **153** (30%) neben einigen Verunreinigungen. Das Verhältnis der Produkte wurde anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums durch Vergleich der Signale von 1-, 3-H bei  $\delta = 1.43$  und  $\delta = 2.57$  bestimmt, da sich die Verbindungen nicht trennen ließen.

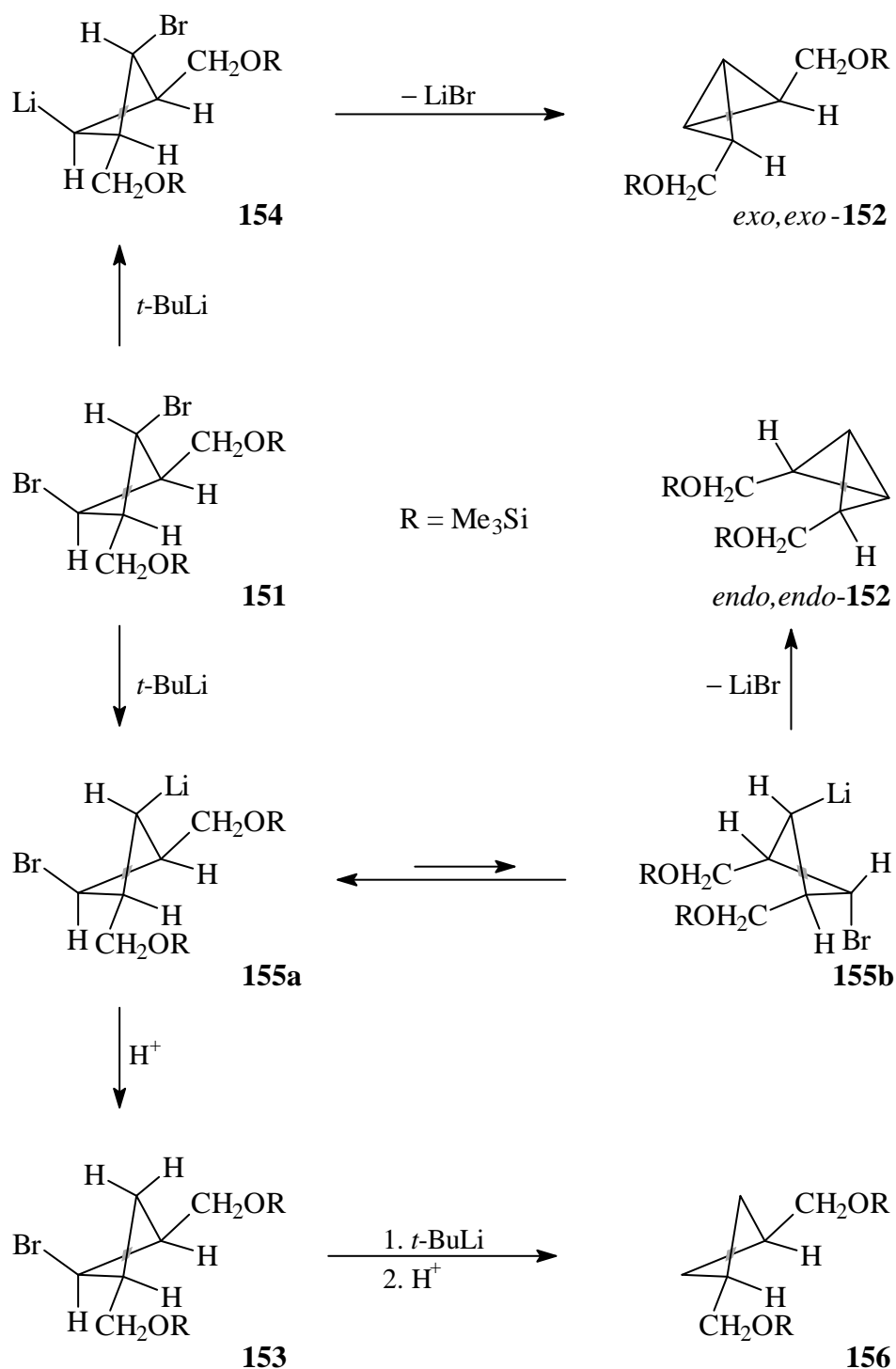


Die Struktur der Produkte wurde durch Vergleich mit literaturbekannten Modellverbindungen ermittelt. Die NMR-Daten von *exo,exo*-**152** wurden mit den Werten von *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> verglichen und die von **153**, als einem trisubstituierten Cyclobutan, mit jenen von (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-(Phenylsulfanyl)cyclobutan-1,3-dimethanol.<sup>[4]</sup> Obwohl die Konfiguration von **153** nicht bestimmt wurde, wird davon ausgegangen, dass das Bromatom *cis* zu den anderen beiden Substituenten steht aufgrund des für seine Bildung vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 12).

Wie das Ergebnis zeigt, verlief die Reaktion von **151** mit *tert*-Butyllithium nicht so glatt wie ursprünglich angenommen, denn neben *exo,exo*-**152** entstanden als weitere Produkte das Bromcyclobutan **153**, *endo,endo*-**152** sowie der Bis(silylether) des Cyclobutan-1,3-dimethanols **156**. Die Reaktion von **151** mit *tert*-Butyllithium wurde mehrere Male durchgeführt, dabei entstanden die Nebenprodukte in unterschiedlichen Verhältnissen, außerdem traten nicht bei jedem Experiment alle Verbindungen auf. *Snyder* und *Dougherty*<sup>[26]</sup> berichten bei der Darstellung von *exo,exo*-**149** mit *tert*-Butyllithium ebenfalls über die Bildung geringer Mengen seines Diastereomers *endo,endo*-**149**.

Der mechanistische Ablauf der Reaktion von **151** mit *tert*-Butyllithium ist in Schema 12 dargestellt. Der Lithium-Brom-Austausch kann sowohl an C-2 als auch an C-4 stattfinden, wobei die isomeren Lithiumverbindungen **154** und **155a** entstehen. Aus **154** wird durch Eliminierung von Lithiumbromid sofort das Bicyclobutan *exo,exo*-**152** gebildet. Unter der Annahme, dass die C–C-Bindungsknüpfung durch Rückseitenangriff des carbanionischen Zentrums in einer S<sub>N</sub>2-artigen Reaktion am Brom-tragenden Kohlenstoffatom erfolgt, ist die Bildung von *exo,exo*-**152** aus **155a** nicht möglich aufgrund der ungünstigen Konfiguration des elektrophilen Zentrums. Dieses Hindernis kann durch Konformationsänderung des Vierrings zum Konformer **155b** umgangen werden, aus welchem das Diastereomer *endo,endo*-**152** entsteht. Aufgrund der beiden großen Substituenten in *syn-pseudoaxialer* Position ist **155b** weniger stabil als **155a**. Scheinbar ist nur **155a** in der Lage ein Proton vom Solvens (Diethylether) oder von dem relativ aciden bereits gebildeten *exo,exo*-**152** zu abstrahieren unter Bildung des Bromcyclobutans **153**. Die Verbindung **153** kann mit *tert*-Butyllithium durch Metall-Halogen austausch zu dem entsprechenden lithiierten Cyclobutan-Derivat reagieren, welches nach Abstraktion eines Protons **156** liefert.

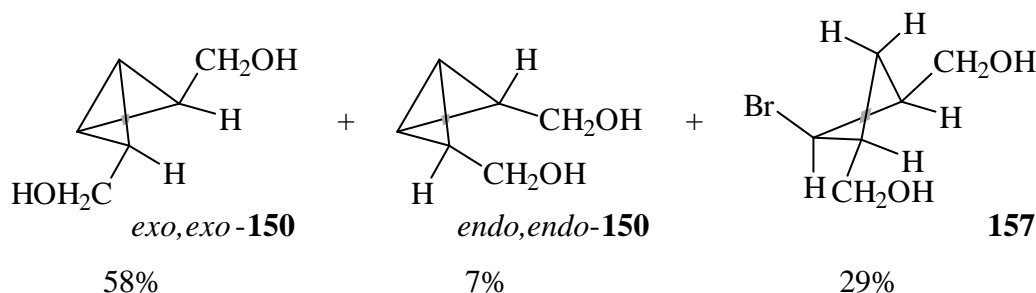
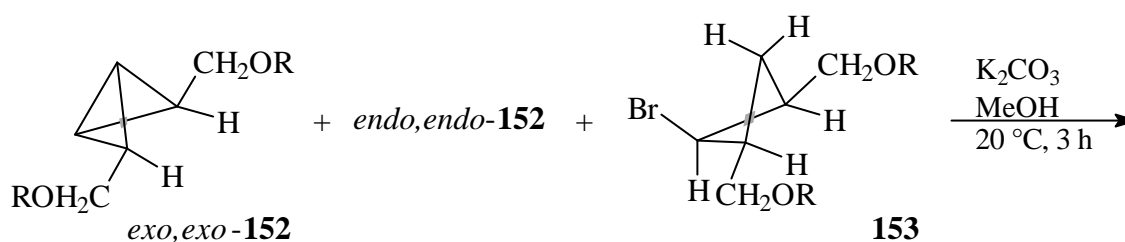




Schema 12

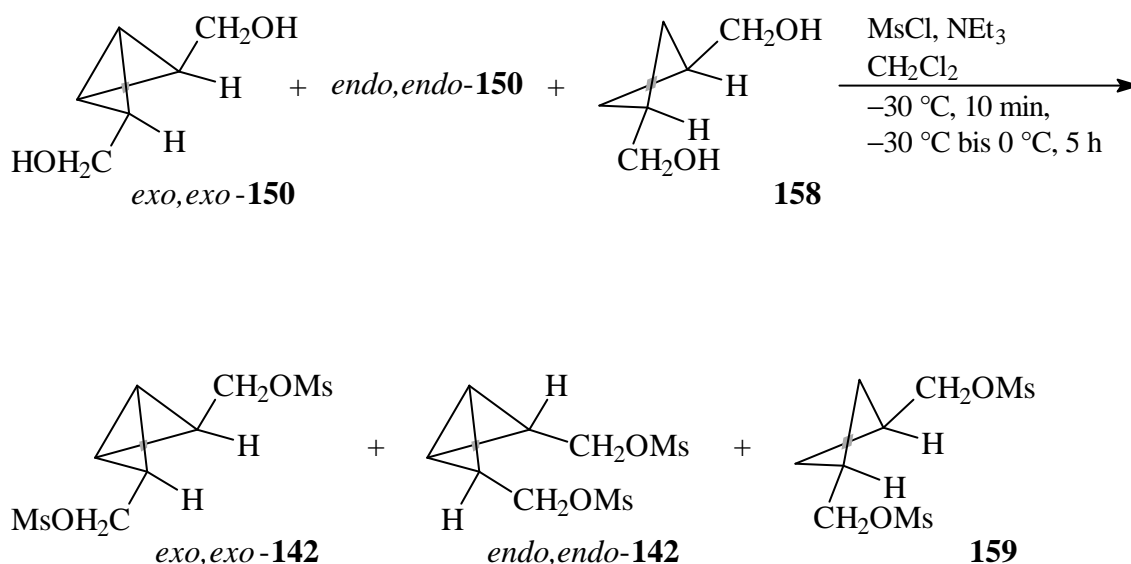
V8 Da sich die im vorhergehenden Versuch (V7) erhaltenen Produktgemische nicht trennen ließen, wurde im nächsten Reaktionsschritt ein 2:1-Gemisch von *exo,exo*-152 und 153 in Anlehnung an Lit.<sup>[37]</sup> mit Kaliumcarbonat in Methanol drei Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wurde ein 8:1:4-Gemisch aus *exo,exo*-150 (58%), *endo,endo*-150 (7%)

und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-Bromcyclobutan-1,3-dimethanol (**157**) (29%) erhalten, das noch einige Verunreinigungen enthielt. Das Verhältnis der Produkte wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durch Vergleich der Signale von 1-H bei  $\delta = 1.49$  bzw.  $\delta = 1.63$  und 2-H bei  $\delta = 4.18$ ) bestimmt. Da *endo,endo*-**150** aus *endo,endo*-**152** hervorgeht, muss diese Verbindung in der eingesetzten Mischung der Edukte enthalten gewesen sein, sie wurde aber bei der vorhergehenden Reaktion aufgrund der geringen Menge und der Überlagerung von Signalen nicht bemerkt.



Die Struktur von *exo,exo*-**150** konnte anhand der NMR-Daten ermittelt werden durch Vergleich mit den Werten der literaturbekannten Verbindung *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> sowie aufgrund der  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von 203 Hz bei der chemischen Verschiebung von  $\delta = 3.2$  (C-1, C-3) und  $^1J_{\text{C,H}} = 166$  Hz bei  $\delta = 42.8$  (C-2, C-4). Diese Werte sprechen für das Vorhandensein der Bicyclobutan-Einheit, da sie mit den charakteristischen  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von Bicyclo[1.1.0]butan<sup>[39]</sup> (**1**) in Einklang stehen. Die Struktur von **157** wurde ebenfalls anhand der NMR-Daten ermittelt durch Vergleich mit den Werten des bekannten (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-(Phenylsulfanyl)cyclobutan-1,3-dimethanols.<sup>[4]</sup> Die Konfiguration von **157** wurde nicht bestimmt, aber da diese Verbindung aus **153** hervorgeht und dort angenommen wurde, dass das Bromatom *cis* zu den beiden anderen Substituenten steht (vgl. weiter oben), sollte dieses infolgedessen auch für **157** gelten.

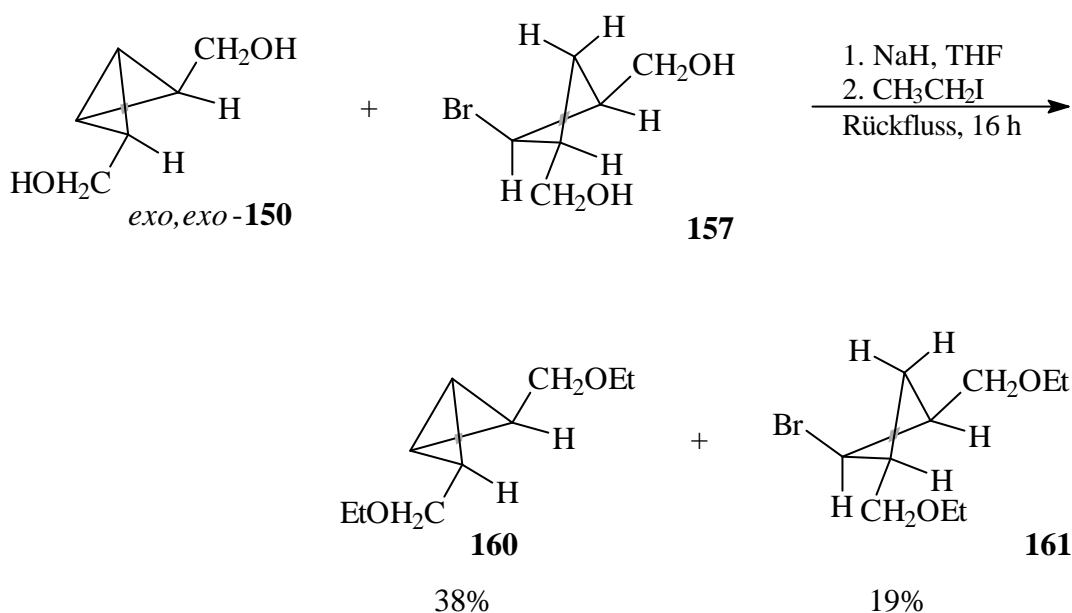
**V9** Die Mischung der Alkohole aus **V8** ließ sich ebenfalls nicht trennen. Deshalb wurde im letzten Syntheseschritt ein Gemisch aus *exo,exo*-**150** (Hauptkomponente), Cyclobutan-1,3-dimethanol (**158**) und *endo,endo*-**150** (Minderkomponente) gelöst in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin mit Methansulfonsäurechlorid bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Anlehnung an Lit.<sup>[4,5]</sup> versetzt. Nach Tieftemperaturkristallisation erhielt man einen gelben Feststoff mit ca. 60% Ausbeute, der eine Mischung aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159** im Verhältnis 36:1:16 enthielt. Das Verhältnis der Produkte wurde anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums durch Vergleich der Signale von 2-H bei  $\delta = 1.33$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  bei  $\delta = 4.25$  und 1-H bei  $\delta = 2.65$  bestimmt, da sich das Gemisch nicht trennen ließ.



Die Struktur von *exo,exo*-**142** wurde anhand der NMR-Daten ermittelt, durch Vergleich mit den Werten der literaturbekannten Verbindung *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> sowie aufgrund der  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von 210 Hz bei der chemischen Verschiebung von  $\delta = 5.2$  (C-1, C-3) und  $^1J_{\text{C,H}} = 173$  Hz bei  $\delta = 47.7$  (C-2, C-4). Auch bei dieser Verbindung sprechen die Werte für das Vorhandensein der Bicyclobutan-Einheit, da sie in Einklang stehen mit den charakteristischen  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von Bicyclo[1.1.0]butan (**1**).<sup>[39]</sup> Die Struktur von **159** wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit den Literaturwerten von *cis*-Cyclobutan-1,3-dimethanol<sup>[4]</sup> bestimmt.

Zur Überprüfung der Struktur der Produkte bei der Ethanolyse von *exo,exo*-**142** sollte der Bis(ethylether) **160** aus *exo,exo*-**150** nach einem Standardverfahren dargestellt werden.

**V10** Für die Synthese von **160** wurde eine 2:1-Mischung aus *exo,exo*-**150** und **157** mit einer Suspension von Natriumhydrid in THF und anschließend mit Iodethan versetzt. Als Produkt wurde ein 2:1-Gemisch aus **160** (38%) und der Bromverbindung **161** (19%) neben einigen Verunreinigungen erhalten. Das Verhältnis der Produkte wurde durch Vergleich der Signale von 1-H bei  $\delta = 1.48$  und 2-H bei  $\delta = 4.03$  bestimmt.

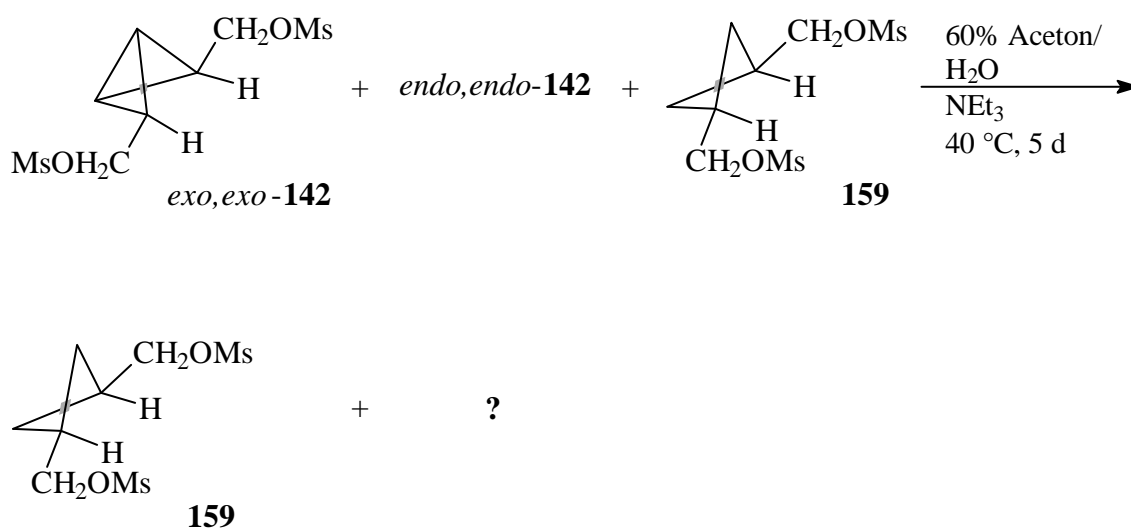


Die Struktur der Verbindung **160** wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit denen des bekannten Bis(silylethers) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> ermittelt sowie aufgrund der  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstante von 204 Hz bei der chemischen Verschiebung von  $\delta = 4.0$  (C-1, C-3) und  $^1J_{C,H} = 168$  Hz bei  $\delta = 47.7$  (C-2, C-4). Auch bei dieser Verbindung sprechen die Werte für das Vorhandensein der Bicyclobutan-Einheit, da sie in Einklang stehen mit den charakteristischen  $^1J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten von Bicyclo[1.1.0]butan (**1**).<sup>[39]</sup> Die Struktur von **161** wurde ebenfalls anhand der NMR-Daten ermittelt durch Vergleich mit den Werten des bekannten (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-(Phenylsulfanyl)cyclobutan-1,3-dimethanols<sup>[4]</sup> und der Verbindung **157**.

## 4.2 Solvolysen des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats (*exo,exo*-142)

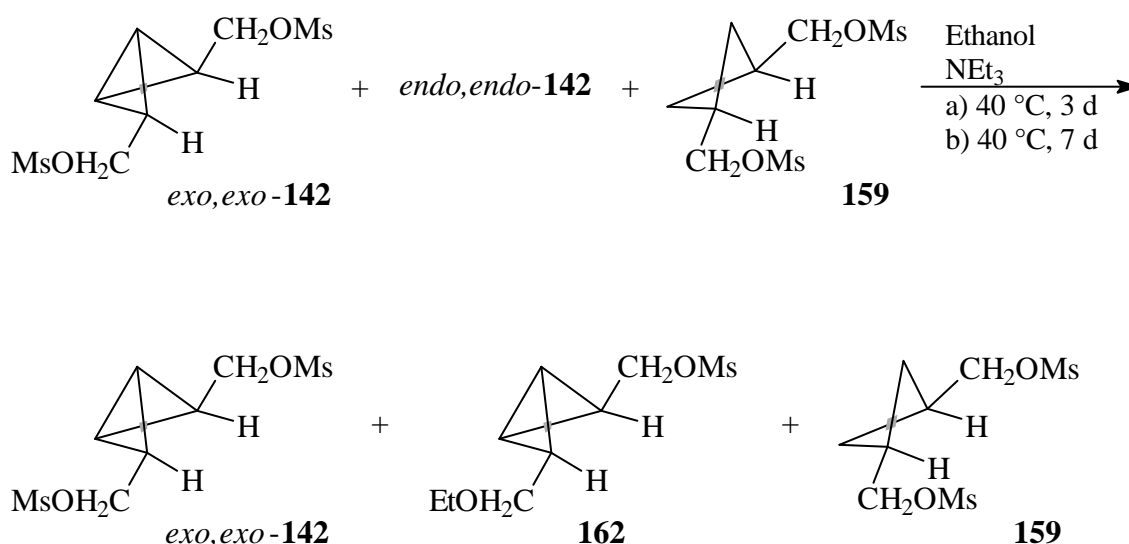
Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben konnte *exo,exo*-142 nicht als reine Verbindung erhalten werden, deshalb wurde bei den Solvolyse-Reaktionen ein 36:1:16-Gemisch aus *exo,exo*-142, *endo,endo*-142 und 159 eingesetzt. Es konnte davon ausgegangen werden, dass die Produkte (143, 144), die aus dem Dimesylat *endo,endo*-142 gebildet werden, die Analyse der Solvolyseprodukte von *exo,exo*-142 nicht stören würden aufgrund ihres geringen Anteils. Die Gegenwart von 159 schien ebenfalls unproblematisch, da zu erwarten war, dass diese Verbindung unter den Solvolysebedingungen (mehrere Tage bei 40 °C) nicht dissoziieren würde. Diese Annahme beruhte auf den Ergebnissen der Ethanololyse des *cis*-Cyclobutan-1,3-dimethanolditosylats,<sup>[40–42]</sup> das dabei sieben Tage bei 80 °C umgesetzt wurde.<sup>[15]</sup> Da Tosylate und Mesylate etwa gleich schnell solvolysieren,<sup>[12]</sup> konnte davon ausgegangen werden, dass 159 ebenfalls erst bei höheren Temperaturen dissoziieren würde.

V11 Folglich wurde das Gemisch der Mesylate in Anlehnung an Lit.<sup>[5,6]</sup> in 60% wässrigem Aceton in Gegenwart von Triethylamin fünf Tage bei 40 °C solvolysiert. Die NMR-Spektren zeigten die Abnahme von *exo,exo*-142 um 75% bezogen auf 159 als internen Standard, ein Produkt konnte aber nicht identifiziert werden.



Die Annahme, dass **159** unter den Solvolysebedingungen nicht reagiert, konnte bestätigt werden, da keine Solvolyseprodukte von **159** beobachtet wurden. Aus diesem Grund konnte die Abnahme von *exo,exo*-**142** mit **159** als internem Standard NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Weshalb bei der Reaktion in wässrigem Aceton kein Produkt beobachtet wurde, konnte nicht geklärt werden. Es wird vermutet, entweder dass sich das bzw. die Solvolyseprodukte unter den Reaktionsbedingungen zersetzten oder dass das eingesetzte *exo,exo*-**142** unspezifisch zerfällt.

**V12** Die Solvolyse des 36:1:16-Gemischs aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159** in Ethanol wurde deshalb in der Hoffnung durchgeführt, bei dieser Reaktion ein Produkt beobachten und vielleicht isolieren zu können. Die Mischung wurde zunächst drei Tage bei 40 °C in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt und nach Aufarbeitung erhielt man ein 3.5:2.8:1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** sowie einer neuen Komponente, welcher die Struktur **162** zugeordnet wurde. Das Verhältnis der Produkte wurde durch Vergleich der Signale von C-1 bei  $\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.7$  bestimmt. Die NMR-Spektren zeigten einen Umsatz von *exo,exo*-**142** von 30% bezogen auf **159** als internen Standard, während die Ausbeute von **162** ca. 70% betrug bezogen auf das verbrauchte Ausgangsmaterial.



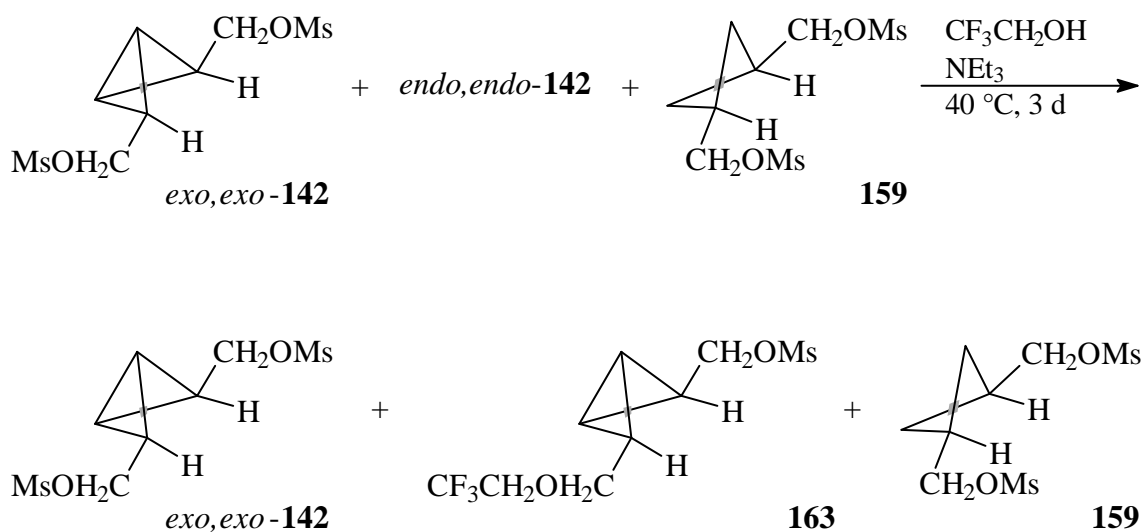
Wurde die Ethanolyse unter den gleichen Bedingungen sieben Tage durchgeführt, beobachtete man ein 1:1:1-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und **162**. Das Verhältnis der Produkte wurde wiederum durch Vergleich der Signale von C-1 bei  $\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.7$  bestimmt. Die NMR-Spektren zeigten bei dieser Reaktion einen

Umsatz des Dimesylats *exo,exo*-**142** von 50% bezogen auf **159** als internen Standard. Die Ausbeute von **162** betrug ca. 50% bezogen auf das verbrauchte Ausgangsmaterial.

Da die Verbindung **162** nicht isoliert werden konnte, wurde eine detaillierte Analyse der NMR-Daten des Rohprodukts durchgeführt. Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = 4.7, 38.0$  und  $40.2$  mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:1 und die entsprechenden  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungskonstanten von 207, 173 bzw. 169 Hz sprachen für ein unsymmetrisches Bicyclobutan-Derivat. Durch Vergleich der NMR-Daten mit denen von *exo,exo*-**142** und denen des Bis(ethylethers) **160** wurde die Struktur **162** für das Ethanolysenprodukt vorgeschlagen.

Die geringere Ausbeute von **162** bei einem größeren Umsatz von *exo,exo*-**142**, nämlich 50% bei einer Abnahme von *exo,exo*-**142** um 50% im Gegensatz zu 70% Ausbeute bei einer Abnahme von *exo,exo*-**142** um 30%, spricht dafür, dass **162** seinerseits solvolysiert werden kann unter Bildung des Bis(ethylethers) **160**. Die Verbindung **160** wurde jedoch nicht beobachtet. Trotz dieser Beobachtung kann die Möglichkeit der Solvolyse von **162** unter Bildung von **160** nicht ausgeschlossen werden, vielmehr lässt sie die Vermutung zu, dass **160** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

**V13** Zur Klärung dieses Sachverhalts oder zumindest zum Erhalt weiterer Hinweise wurde ebenfalls ein 36:1:16-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159** in 2,2,2-Trifluor-ethanol drei Tage bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Triethylamin solvolysiert.



Dabei erhielt man ein 3.2:2.0:1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** sowie einer neuen Verbindung, welcher in Anlehnung an das Ergebnis der Ethanolysen die Struktur **163** zugeordnet wurde. Das Produktverhältnis wurde durch Vergleich der Signale von C-1 bei

$\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.5$  bestimmt. Die NMR-Spektren zeigten einen Umsatz von *exo,exo*-**142** von 20% bezogen auf **159** als internen Standard.

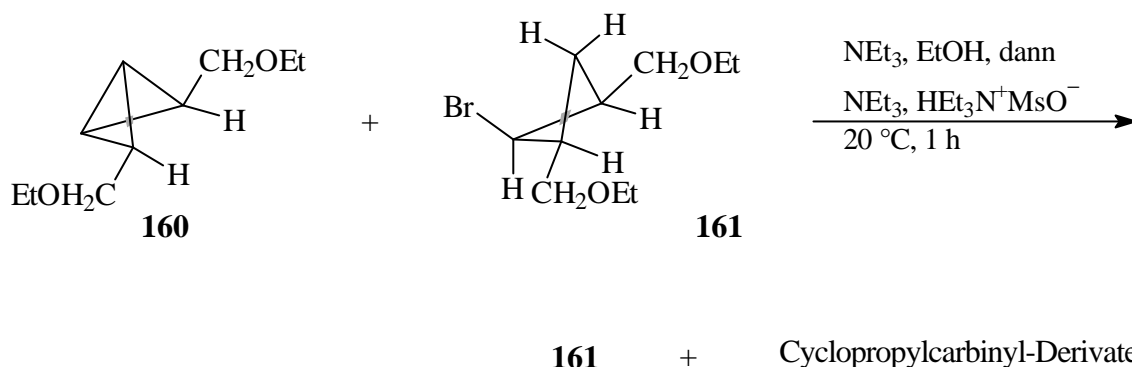
Die Verbindung **163** konnte nicht isoliert werden, eine detaillierte Analyse der NMR-Daten des Rohprodukts erwies sich als schwierig, da einige Signale von Verunreinigungen überlagert waren und andere aufgrund der geringen Intensität durch die Aufspaltung infolge der C,F-Kopplung nicht beobachtet werden konnten. Das Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = 4.5$  und das breite Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.79$  lassen sich durch Vergleich mit den NMR-Daten von *exo,exo*-**142**, des Bis(ethylethers) **160** sowie der Verbindung **162** den Brückenkopfaten C-1 und C-3 eines Bicyclobutan-Derivats zuordnen. Ein Dublett bei  $\delta = 3.51$  sowie ein Quartett bei  $\delta = 3.78$  mit einer Kopplung  $J_{\text{H,F}} = 8.7$  Hz spricht für das Vorhandensein einer  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ -Gruppe im Molekül. Anhand der restlichen NMR-Signale und in Analogie zur Produktbildung bei der Ethanolyse wurde die Struktur **163** für das Produkt der Solvolyse in 2,2,2-Trifluorethanol vorgeschlagen.

Bei der Reaktion in 2,2,2-Trifluorethanol wurde, wie bei der Ethanolyse neben **163** kein weiteres Produkt beobachtet. Dennoch wird auch bei dieser Umsetzung davon ausgegangen, dass die Verbindung **163** ihrerseits solvolysiert werden kann unter Bildung des Hexafluor-Derivates des Bis(ethylethers) **160**. Das Produkt dürfte sich aber unter den Solvolysebedingungen ebenfalls zersetzt haben, da es NMR-spektroskopisch nicht beobachtet wurde.

Da die Reaktion in 2,2,2-Trifluorethanol keinen weiteren Hinweis diesbezüglich erbracht hatte, sollte **160** den Bedingungen der Ethanolyse unterzogen und seine Stabilität überprüft werden.

**V14** In einem Kontrollexperiment wurde ein 2:1-Gemisch aus **160** und **161** gelöst in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin mit einem zuvor hergestellten Triethylamin-Triethylammiummethansulfonat-Puffer bei Raumtemperatur versetzt. Nach einer Stunde wurde von einer aus der Reaktionsmischung entnommenen Probe ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen; dieses zeigte jedoch keine Signale von **160**. Vielmehr wurden neben der Verbindung **161** eine Mischung zweier Cyclopropyl-Derivate beobachtet, die durch Addition von Ethanol an **160** entstanden waren. Solche Additionen an Bicyclobutane unter Säure-Katalyse sind in der Lit.<sup>[35]</sup> schon lange bekannt (vgl. auch Kapitel 2 in Teil I dieser Arbeit).



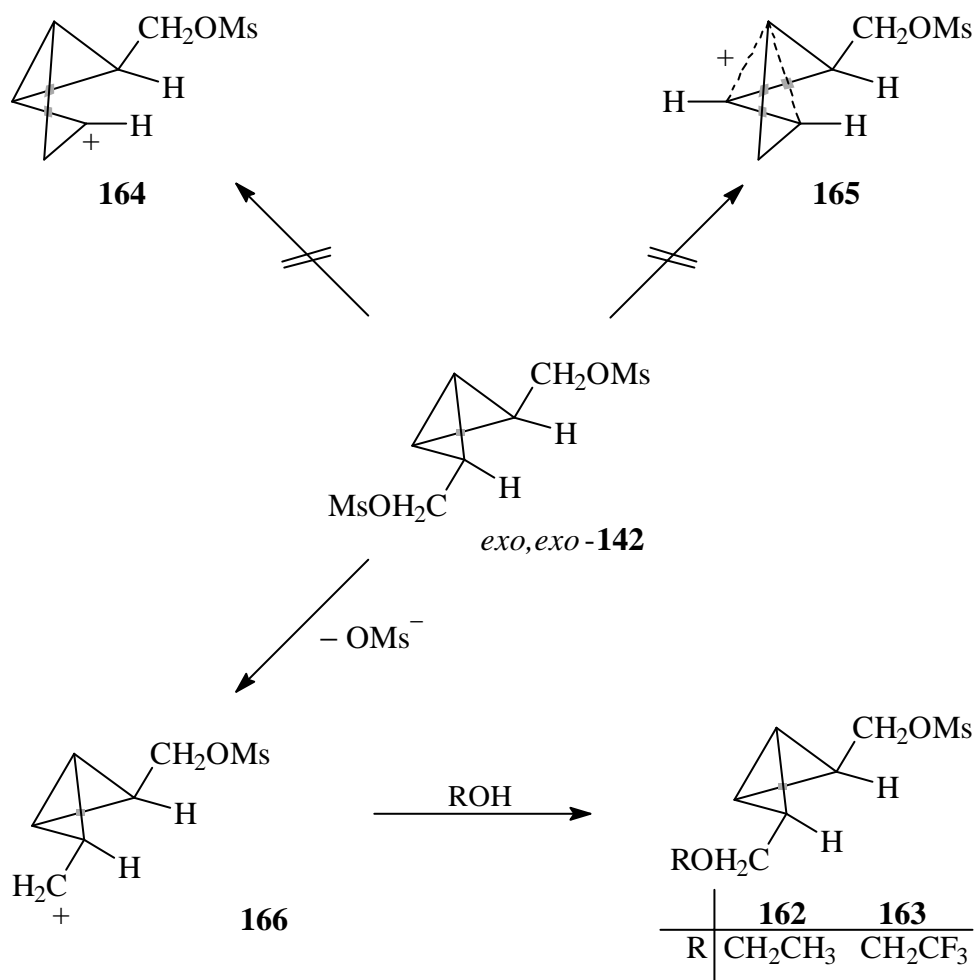


Anhand dieses Kontrollexperiments konnte gezeigt werden, dass der bei den Solvolyse-Reaktionen entstehende Triethylamin-Triethylammoniummethansulfonat-Puffer in der Lage ist, eine elektrophile Addition an das Bicyclobutansystem von **160** und wahrscheinlich auch von dessen Hexafluor-Derivat zu katalysieren, weshalb diese Verbindungen bei den Umsetzungen nicht beobachtet werden konnten.

Wie beschrieben lieferten die Reaktionen von *exo,exo*-**142** in Ethanol und in 2,2,2-Trifluorethanol ausschließlich Produkte mit nicht umgelagertem Gerüst (**162**, **163**). Diese Ergebnisse stehen damit in klarem Gegensatz zu den in der Lit.<sup>[13]</sup> beschriebenen Reaktionen von *endo*- und *exo*-**140**, die dasselbe Produkt **141** liefern. Die unterschiedliche Konstitution der Solvolyseprodukte von *endo,endo*-**142** und *exo,exo*-**142** waren sehr überraschend, zumal die Umsetzungen von *endo,endo*-**142** die **141** entsprechenden Produkte liefern und sie außerdem in Einklang stehen mit den Ergebnissen der cyclischen Bicyclobut-2-ylcarbinylester **135–137**.<sup>[3,12]</sup> Die Solvolysen von *exo,exo*-**142** verlaufen jedoch völlig anders. Die Produkte werden entweder direkt aus *exo,exo*-**142** in einer  $S_N2$ -Reaktion oder über das klassische Kation **166** in einer  $S_N1$ -Reaktion gebildet (Schema 13). Der letztere Weg ist wahrscheinlicher, da sich in der Reaktionslösung keine starken Nucleophile befanden.

Aufgrund der unerwarteten Ergebnisse wurden die Vorgänge genau untersucht, dabei wurde deutlich, dass ein dem Übergang von *endo,endo*-**142** in *ax*-**145** entsprechender Reaktionsweg für *exo,exo*-**142** nicht möglich ist. Den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[43]</sup> zufolge ist die Wagner-Meerwein-Umlagerung ein suprafacial-suprafacialer Prozess. Deshalb sollte eine Ringerweiterung im Kation **166** oder die Dissoziation von *exo,exo*-**142** unter Nachbargruppenbeteiligung entweder zum klassischen Kation **164** oder zum nichtklassischen **165** führen (Schema 13). Unabhängig von der Orientierung des

Substituenten stellt **164** ein hochgespanntes Konformer eines Bicyclo[2.1.0]pentan-2-yl-Kations dar. Die Konformationsänderung von **164** würde über einen Übergangszustand verlaufen, der einem klassischen Cyclobutyl-Kation ohne jede Stabilisierung ähnlich ist. Quantenchemische Berechnungen haben aber ergeben, dass das planare Cyclobutyl-Kation kein Energieminimum<sup>[44]</sup> darstellt und dass klassische Cyclobutyl-Kationen nur bei massiver elektronischer Stabilisierung (wie z.B. durch eine Phenylgruppe<sup>[45]</sup>) existieren, weshalb ein Reaktionsweg über **164** eine hohe Energiebarriere aufweisen sollte.



**Schema 13**

Der Schritt von *exo,exo*-**142** zu **165** entspricht genau der Umwandlung von *endo,endo*-**142** in *ax*-**145** (vgl. Kapitel 2.1 Schema 5). Während in *ax*-**145** (und *eq*-**145**) eine CH-Gruppe (C-1) eine *cis*-But-2-en-Einheit überbrückt, muss in **165** eine *trans*-But-2-en-Einheit überbrückt werden. Da die zu überbrückende Distanz zwischen C-2 und C-5 in

**165** viel größer ist als in *ax*-**145**, wird die Spannung in **165** enorm erhöht. Andererseits würde sowohl die direkte Umwandlung von *exo,exo*-**142** als auch die Umlagerung von **166** in das Spiegelbild von *eq*-**145** einen suprafacial-antarafacialen Prozess darstellen, der nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten ist.

Die obigen Ausführungen machen deutlich, dass die Dissoziation von *exo,exo*-**142** unter gleichzeitiger Umlagerung des Bicyclobutan-Gerüsts (aufgrund des suprafacial-suprafacialen Verlaufs der Wagner-Meerwein-Umlagerung) zu einem sehr energiereichen Intermediat wie **165** führen würde. Zur Vermeidung einer solchen energiereichen Zwischenstufe verlaufen die Solvolysen von *exo,exo*-**142** ohne Umlagerung wahrscheinlich über das Kation **166**, welches als Cyclopropylcarbinyl-Kation besonders stabilisiert sein sollte. Die Ergebnisse der Solvolyse-Reaktionen von *exo,exo*-**142** liefern damit zum ersten Mal einen deutlichen Hinweis für die Existenz eines Bicyclo[1.1.0]but-2-*exo*-ylcarbinyl-Kations (**166**) als Intermediat.

Ferner stehen die Ergebnisse der Umsetzungen von *exo,exo*-**142**, wie geschildert, in deutlichem Gegensatz zu dem für die Reaktion von *exo*-**140**<sup>[26]</sup> beschriebenen Produkt **141**, weshalb vermutet werden muss, dass das hochempfindliche Bicyclobutan-Derivat *exo*-**140** bereits vor der Solvolyse abreagierte.

Die kinetischen Daten für die Solvolyse-Reaktionen von *exo,exo*-**142** wurden ebenfalls ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysen von *exo,exo*-**142** wurden in der Arbeitsgruppe von *Dr. T. W. Bentley* konduktometrisch bestimmt. Die Konstanten wurden in 40% (Volumenprozent) wässrigem Aceton (40% A) bei 25, 40 und 60 °C sowie in 97% (Massenprozent) wässrigem 2,2,2-Trifluorethanol (97% TFE) bei 40 °C sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Lutidin ermittelt. Leider konnten keine genauen Werte bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante in 40% wässrigem Aceton bei 25 °C beträgt ca.  $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; die Werte sind ähnlich in Gegenwart und in Abwesenheit von Lutidin. Die Messungen in 40% A und 97% TFE bei 40 °C lieferten ähnliche Werte (ca.  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von *exo,exo*-**142** und *endo,endo*-**142** ( $k = 3.24 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  in 40% wässrigem Aceton bei 25 °C)<sup>[15]</sup> zeigt, dass das *exo,exo*-Dimesylat ca. 8mal langsamer reagiert als das *endo,endo*-Isomer, was durch eine weniger starke Nachbargruppenbeteiligung erklärt werden kann. Es ist bemerkenswert, dass es beinahe keine Rolle spielt, ob das Bicyclobutan-System umlagert oder nicht, d. h. die

intermediären Kationen (*ax*-**145** und **166**) sollten etwa die gleiche Energie haben. Dieses ist allerdings nicht allzu überraschend, da die weiter oben erwähnten quantenchemischen Berechnungen<sup>[44]</sup> zeigen, dass das Cyclopropylcarbinyl-Kation und sein Ringerweiterungsprodukt – das Bicyclobutoniumion – nahezu die gleiche Energie aufweisen.

Die in Lit.<sup>[13]</sup> beschriebene Tendenz, dass *exo*-substituierte Bicyclobutan-Derivate schneller solvolysieren als die entsprechenden *endo*-Verbindungen (vgl. Kapitel 2.1), konnte nicht bestätigt werden, da ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass *endo,endo*-**142** 8mal schneller solvolysiert als sein Diastereomer *exo,exo*-**142**.

Aufgrund der erhaltenen experimentellen sowie der kinetischen Daten der Solvolysen von *exo,exo*-**142** müssen die Ergebnisse aus Lit.<sup>[13]</sup> nicht nur ernsthaft in Zweifel gezogen werden, vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass wahrscheinlich nicht die entsprechenden Bicyclobutane sondern deren Folgeprodukte untersucht wurden.

Abschließend kann bemerkt werden, dass die kinetischen Daten wie auch die Produktstudien zeigen, dass die Dissoziation von Bicyclobut-2-yl-carbinylmesylaten sowohl mit als auch ohne Nachbargruppenbeteiligung stattfinden kann. Im Fall von *endo,endo*- und *exo,exo*-**142** sollten die dabei entstehenden intermediären Kationen nahezu die gleiche Energie aufweisen, da die beiden Diastereomere fast gleich schnell solvolysieren. Die Reaktionen von *exo,exo*-**142** liefern außerdem zum ersten Mal einen entscheidenden Hinweis für das Auftreten eines Bicyclo[1.1.0]but-2-*exo*-ylcarbinyl-Kations (**166**) als Intermediat.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Charakterisierung von Substanzen

Siehe Teil I Kap. 5.1

### 5.2 Allgemeine praktische Hinweise

Siehe Teil I Kap. 5.2

### 5.3 Beschreibung der Versuche

#### Versuch 1

Versuch zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(*tert*-butyldimethylsilylan) (*exo,exo*-**149**) mit Tetrabutylammoniumfluorid

Die Lösung von 585 mg (1.71 mmol) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> in 20 ml wasserfreiem THF wurde mit 898 mg (3.42 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid, gelöst in 3.42 ml wasserfreiem THF, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 21 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 20 °C/10 mbar verdampft und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (15 ml) aufgenommen und mit Wasser (2 × 15 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/12 mbar) entfernt. Durch Destillation des Rückstands im Kugelrohr (20 °C/0.03 mbar) erhielt man 112 mg eines gelben Öls. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte

kein gewünschtes Produkt, außerdem konnten die Signale keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.

## Versuch 2

Versuch zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(*tert*-butyldimethylsilyl) (*exo,exo*-**149**) mit getrocknetem<sup>[31]</sup> Tetrabutylammoniumfluorid

Eine Lösung von 368 mg (1.07 mmol) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> in 15 ml wasserfreiem THF wurde mit 1.12 g (4.28 mmol) getrocknetem<sup>[31]</sup> Tetrabutylammoniumfluorid, gelöst in 4.3 ml wasserfreiem THF, versetzt. Die Reaktionslösung wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 20 °C/ 10 mbar verdampft und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage kondensiert. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (10 ml) aufgenommen und mit Wasser (2 × 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (20 °C/12 mbar) erhielt man 343 mg eines gelben Öls. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte kein gewünschtes Produkt, außerdem konnten die Signale keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.

## Versuch 3

Versuch zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(*tert*-butyldimethylsilyl) (*exo,exo*-**149**) mit DIBAL-H

Bei 0 °C wurden zu einer Lösung von 300 mg (0.88 mmol) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan langsam 2.52 mmol (2.52 ml einer 1 M Lösung in Hexan) DIBAL-H getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis das Edukt vollständig verbraucht war (4 h, Analyse durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit MTBE als Laufmittel). Anschließend wurde die Mischung auf 20 g

zerstoßenes Eis gegossen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. (20 °C/10 mbar) eingengt. Man erhielt 103 mg eines gelben Öls. Das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte kein gewünschtes Produkt, die Signale konnten aber auch keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.

#### Versuch 4

Versuch zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(*tert*-butyldimethylsilan) (*exo,exo*-**149**) mit Ammoniumfluorid

Die Lösung von 500 mg (1.46 mmol) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> in 5 ml wasserfreiem Methanol wurde mit einer Suspension von 744 mg (20.1 mmol) Ammoniumfluorid in 25 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Analyse durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit MTBE als Laufmittel zeigte nur Edukt, deshalb wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss gerührt, bis kein Edukt mehr vorhanden war (1 d, Analyse durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit MTBE als Laufmittel). Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/12 mbar) entfernt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen gelben Öls zeigte nur Signale, die auf die Zersetzung des Edukts deuteten.

#### Versuch 5

Versuch zur Abspaltung der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(*tert*-butyldimethylsilan) (*exo,exo*-**149**) mit basischem Aluminiumoxid

Zu einer Lösung von 400 mg (1.17 mmol) *exo,exo*-**149**<sup>[26]</sup> in 40 ml wasserfreiem Hexan wurden 20 g basisches Aluminiumoxid<sup>[36]</sup> [Aktivitätsstufe I, getrocknet 4 h bei 85 °C/0.001 mbar, dann Zugabe von 0.6 ml (3%) Wasser] gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur heftig gerührt. Anschließend wurde das Gemisch filtriert und das Aluminiumoxid nacheinander mit Hexan (1 × 20 ml), EE (1 × 20 ml) und

Methanol (1 × 20 ml) gewaschen. Die Filtrate wurden getrennt i. Vak. (20 °C/10 mbar) eingengt und man erhielt 54 mg (Hexan-Fraktion), 73 mg (EE-Fraktion) bzw. 100 mg (Methanol-Fraktion) eines gelben Öls. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen zeigten kein gewünschtes Produkt, außerdem konnten die Signale keiner definierten Verbindung zugeordnet werden.

## Versuch 6

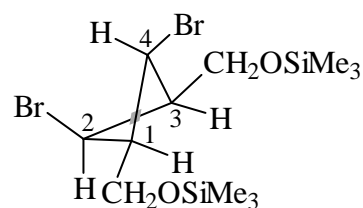
(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-[(2,4-Dibrom-1,3-cyclobutandiyl)bis(methylenoxy)]bis(trimethylsilan)  
(**151**)

Zu einer Lösung von 2.00 g (7.30 mmol) (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-2,4-Dibrom-1,3-cyclobutan-dimethanol<sup>[26]</sup> (**148**) und 3.72 g (36.8 mmol, 5.06 ml) wasserfreiem Triethylamin in 400 ml wasserfreiem Dichlormethan gab man 2.38 g (21.9 mmol, 3.31 ml) destilliertes Trimethylsilylchlorid. Man rührte bei Raumtemperatur, bis der Dialkohol vollständig verbraucht war (3 h, Analyse durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit MTBE als Laufmittel). Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (3 × 60 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1 × 40 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar) entfernt. Nach Filtration des Rohprodukts über Kieselgel mit MTBE als Laufmittel [ $R_f$  (**151**) = 0.86] erhielt man 2.73 g (89%) (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-[(2,4-Dibrom-1,3-cyclobutandiyl)bis(methylenoxy)]bis(trimethylsilan) (**151**) als gelbes Öl.

### **151:**

#### <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 0.13 (s, 18 H; CH<sub>3</sub>), 2.87 (dddd,  $J_{1,2} = 9.4$ ,  $J_{1,4} = 7.2$ ,  $J_{1,CH_2} = 7.9$ , 5.3 Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.72 (dd,  $^2J = 10.8$ ,  $^3J = 5.3$  Hz, 2 H) und 3.79 (dd,  $^2J = 10.8$ ,  $^3J = 5.3$  Hz, 2 H) (CH<sub>2</sub>O), 3.81 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1 H) und 4.83 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1 H) (2-H, 4-H).





**$^{13}\text{C}$ -NMR (50.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** $\delta = -0.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 41.8 und 52.0 (C-2 und C-4), 50.9 (C-1, C-3), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ).**IR (Film):** $\tilde{\nu} = 2957$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2899 (m), 2863 (m), 1465 (w), 1386 (w), 1251 (s), 1206 (s), 1102 (s), 1046 (m), 870 (s), 841 (s), 796 (m), 748 (m), 687 (w).**MS (150 eV, *i*-Butan, CI):** $m/z$  (%) = 421, 419, 417 (55, 100, 50) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 349 (11), 347 (16), 345 (9), 267 (8), 265 (7), 185 (14), 163 (15), 111 (7).

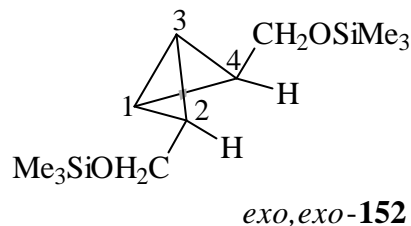
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (418.3)	Ber.	C 34.46	H 6.26
	Gef.	C 33.98	H 6.22

**Versuch 7***exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(trimethylsilan) (*exo,exo*-**152**)

Zu einer Lösung von 2.00 g (4.78 mmol) *exo,exo*-**152** in 165 ml wasserfreiem Diethylether tropfte man 12.0 mmol (10.3 ml, 1.17 M in Pentan) *tert*-Butyllithium bei  $-78$  °C innerhalb von 10 min. Man rührte das Gemisch 3.5 h bei dieser Temperatur, gab 1.5 ml Wasser hinzu und ließ auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit Wasser ( $3 \times 100$  ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ( $20$  °C/10 mbar) blieben 1.24 g (91%) eines hellgelben Öls zurück, das hauptsächlich aus einem 2:1-Gemisch aus *exo,exo*-[(Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-diyl)bis(methylenoxy)]bis(trimethylsilan) (*exo,exo*-**152**) (61%) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-[(2-Brom-1,3-cyclobutandiyl)bis(methylenoxy)]bis(trimethylsilan) (**153**) (30%) (Verhältnis bestimmt anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums durch Vergleich der Signale von 1-, 3-H bei  $\delta = 1.43$  und  $\delta = 2.57$ ) bestand und daneben einige Verunreinigungen enthielt.

*exo,exo*-**152**:<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 0.10$  (s, 18 H; CH<sub>3</sub>), 1.17 ("t"m,  $J_{2,\text{CH}_2} = 5.5$ ,  $J_{1,2} = 0.9$ ,  $J_{2,4} = 0.6$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H), 1.43 (t,  $J_{1,2} = 0.9$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.49 ("d", Linienabstand = 5.5 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>O).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = -0.45$  (CH<sub>3</sub>), 3.8 (C-1, C-3), 42.8 (C-2, C-4), 62.0 (CH<sub>2</sub>).

## IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2950$  cm<sup>-1</sup> (s), 2857 (m), 1464 (w), 1406 (w), 1364 (w), 1255 (s), 1145 (m), 1093 (s), 1020 (m), 874 (s), 843 (s), 794 (m).

MS (120–150 eV, CH<sub>4</sub>, CI):

$m/z$  (%) = 341, 339 (17, 19) ([M+H<sup>+</sup>] für **153**), 259 (78) ([M<sup>+</sup>-Br] für **153** und/oder [M+H<sup>+</sup>] für *exo,exo*-**152**), 169 (100) ([M<sup>+</sup>-Me<sub>3</sub>SiO] für *exo,exo*-**152**).

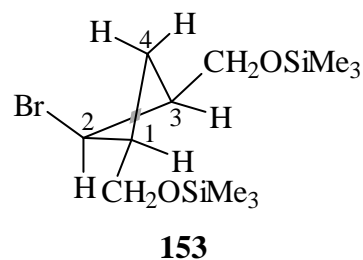
HRMS (70 eV, CH<sub>4</sub>, CI):

$m/z$  für C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ([M<sup>+</sup>-Br] für **153** und/oder [M+H<sup>+</sup>] für *exo,exo*-**152**)

Ber. 259.1550 Gef. 259.1548

**153**:<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 0.12$  (s, 18 H; CH<sub>3</sub>), 1.69 (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{4,4} = 9.9$  Hz, 1 H) und 2.04 (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{4,4} = 9.5$  Hz, 1 H) (4-H<sub>2</sub>), 2.57 (qt, Mittelwert von 2  $J_{1,4}$ ,  $J_{1,2} = 9.2$ , Mittelwert von 2  $J_{1,\text{CH}_2} = 4.3$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.53 (dd,  $^2J = 11.1$ ,  $^3J = 4.0$  Hz, 1 H) und 3.59 (dd,  $^2J = 4.6$  Hz, 1 H) (CH<sub>2</sub>O), 4.10 (t,  $J_{1,2} = 8.5$  Hz, 1 H; 2-H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

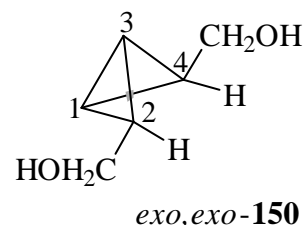
$\delta = -0.51$  ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 (C-4), 42.7 (C-2), 46.4 (C-1, C-3), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ).

**Versuch 8***exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanol (*exo,exo*-**150**)

Eine Lösung von 1.24 g eines ungereinigten 2:1-Gemischs aus *exo,exo*-**152** (2.90 mmol) und **153** (1.45 mmol) (siehe **V7**) in 40 ml Methanol wurde mit 46 mg (0.33 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen und die festen Bestandteile wurden abfiltriert. Nach Entfernen des Acetons i. Vak. (20 °C/10 mbar) blieben 584 mg eines gelben Öls zurück, das hauptsächlich ein 8:1:4-Gemisch aus *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanol (*exo,exo*-**150**) (58%), *endo,endo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanol (*endo,endo*-**150**) (7%) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-Bromcyclobutan-1,3-dimethanol (**157**) (29%) (Verhältnis bestimmt anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums durch Vergleich der Signale von 1-H bei  $\delta = 1.49$ , bzw.  $\delta = 1.63$  und 2-H bei  $\delta = 4.18$ ) sowie einige Verunreinigungen enthielt.

*exo,exo*-**150**: **$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 1.17$  ("t"m,  $J_{2,\text{CH}_2} = 5.5$ ,  $J_{1,2} = 0.8$ ,  $J_{2,4} = 0.6$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H), 1.49 (t,  $J_{1,2} = 0.8$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.48 ("d",  $J_{2,\text{CH}_2} = 5.5$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

 **$^1\text{H}$ -NMR (600.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):**

$\delta = 1.08$  ("t"m,  $J_{2,\text{CH}_2} = 5.5$ ,  $J_{1,2} = 0.8$ ,  $J_{2,4} = 0.6$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H), 1.46 (t,  $J_{1,2} = 0.8$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.42 ("d",  $J_{2,\text{CH}_2} = 5.5$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

Die Kopplungskonstanten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beruhen auf der Simulation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von *exo,exo*-**152**.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 3.2$  (dsext,  $^1J_{\text{C,H}} = 203$ ,  $J_{\text{C,H}} = 4$  Hz, C-1, C-3), 42.8 (dsext,  $^1J_{\text{C,H}} = 166$ ,  $^2J = ^3J = 3$  Hz, C-2, C-4), 61.7 (t,  $^1J_{\text{C,H}} = 139$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}$ -NMR (150.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):**

$\delta = 3.7$  (dsext,  $^1J_{\text{C,H}} = 203$ ,  $J_{\text{C,H}} = 5$  Hz, C-1, C-3), 44.2 (dsext,  $^1J_{\text{C,H}} = 166$ ,  $^2J = ^3J = 3$  Hz, C-2, C-4), 61.7 (t,  $^1J_{\text{C,H}} = 139$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).

**IR (Film):**

$\tilde{\nu} = 3328$   $\text{cm}^{-1}$  (br., s, OH), 2928 (s), 2863 (s), 1463 (m), 1431 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1306 (w), 1263 (w), 1182 (w), 1122 (w), 1057 (s), 1025 (s), 938 (w), 895 (w), 868 (w), 798 (m), 711 (w), 630 (w).

**MS (70 eV, EI):**

$m/z$  (%) = 114 (1) ( $[\text{M}^+]$  für *exo,exo*-**150**), 95 (12), 83 (25), 81 (10), 79 (23), 70 (12), 69 (15), 68 (22), 67 (100), 66 (19), 65 (19), 59 (17), 57 (50), 55 (46), 53 (25), 44 (12), 43 (42), 42 (16), 41 (87), 40 (14), 39 (65).

**MS (120–150 eV,  $\text{CH}_4$ , CI):**

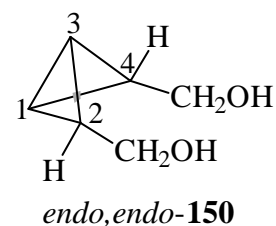
$m/z$  (%) = 197, 195 (8, 8) ( $[\text{M}+\text{H}^+]$  für **157**), 161 (11), 159 (11), 135 (12), 117 (16), 115 (11) ( $[\text{M}^+-\text{Br}]$  für **157** und/oder  $[\text{M}+\text{H}^+]$  für *exo,exo*-**150**), 97 (100) ( $[\text{M}^+-\text{OH}]$  für *exo,exo*-**150**), 81 (43), 79 (72), 69 (32), 67 (33), 57 (18), 55 (8).

9:4-Gemisch aus  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  (114.1) und  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$  (194.1)

Ber.	C 55.13	H 7.87
Gef.	C 58.16	H 7.97

***endo,endo*-150:** **$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[4]</sup>

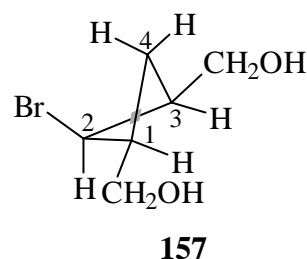


**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[4]</sup>

**157:****<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.71$  (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{4,4} = 10.1$  Hz, 1 H) und  $2.08$  (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$  und  $J_{4,4} = 9.6$  Hz, 1 H) (4-H<sub>2</sub>),  $2.61$  (qt, Mittelwert von  $2 J_{1,4}$  und  $J_{1,2} = 9.1$ ,  $2 J_{1,CH_2} = 4.3$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H),  $3.54$  (dd,  $^2J = 11.6$ ,  $^3J = 4.3$  Hz, 2 H) und  $3.61$  (dd,  $^2J = 11.6$ ,  $^3J = 4.3$  Hz, 2 H) (CH<sub>2</sub>O),  $4.18$  (t,  $J_{1,2} = 8.6$  Hz, 1 H; 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 22.5$  (C-4),  $42.8$  (C-2),  $46.2$  (C-1, C-3),  $61.7$  (CH<sub>2</sub>).

**Versuch 9***exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat (*exo,exo*-**142**)

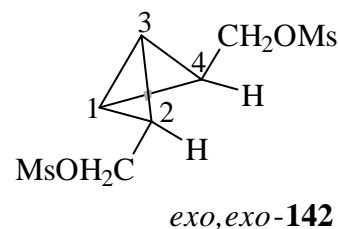
Zu einer Lösung von 990 mg (ca. 8.6 mmol) eines Gemischs aus *exo,exo*-**150** (Hauptkomponente), **158** und *endo,endo*-**150** (Minderkomponente) sowie 2.53 g (25.0 mmol, 3.5 ml) wasserfreiem Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man bei  $-30$  °C innerhalb von 10 min 2.54 g (22.2 mmol, 1.7 ml) frisch destilliertes Methansulfonsäurechlorid. Man ließ die Reaktionsmischung unter Rühren innerhalb von 5 h auf  $0$  °C aufwärmen, schüttelte mit Eiswasser ( $4 \times 40$  ml) aus und trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak ( $5$  °C/10 mbar) entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Dichlormethan und PE 30/50 (1:1) versetzt und bei  $-30$  °C gelagert. Nach 3 d kristallisierten 1.40 g (ca. 60%) eines gelben Feststoffs aus, der eine Mischung aus *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat (*exo,exo*-**142**), *endo*-

*endo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat (*endo,endo*-**142**) und **159** im Verhältnis 36:1:16 (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von 2-H bei  $\delta = 1.33$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  bei  $\delta = 4.25$  und 1-H bei  $\delta = 2.65$ ) enthielt.

*exo,exo*-**142**:

**$^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 1.33$  (br. "t",  $J_{2,\text{CH}_2} = 6.0$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H), 1.98 (br. s, 2 H; 1-H, 3-H), 3.01 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 4.10 ("d",  $J_{2,\text{CH}_2} = 6.0$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{O}$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 5.2$  (dsxt,  $^1J_{\text{C,H}} = 210$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 4$  Hz, C-1, C-3), 37.7 (ddquint,  $^1J_{\text{C,H}} = 173$ ,  $^3J_{\text{C,H}} = 5$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 2$  Hz, C-2, C-4), 37.8 (q,  $^1J_{\text{C,H}} = 140$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 68.3 (br. t,  $^1J_{\text{C,H}} = 150$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).

**IR (KBr):**

$\tilde{\nu}$  s= 3024  $\text{cm}^{-1}$  (w), 2947 (w), 1466 (w), 1418 (w), 1350 (s), 1257 (w), 1175 (s), 1102 (w), 1048 (w), 975 (s), 946 (s), 844 (m), 815 (m).

**MS (120–150 eV,  $\text{CH}_4$ , CI):**

$m/z$  (%) = 273 (5) ( $[\text{M}+\text{H}^+]$  für **159**), 271 (3) ( $[\text{M}+\text{H}^+]$  für *exo,exo*-**142**), 175 (5), 81 (100), 79 (44).

**MS (120–150 eV,  $\text{NH}_4$ , DCI):**

$m/z$  (%) = 290 (100) ( $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  für **159**), 288 (28) ( $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  für *exo,exo*-**142**).

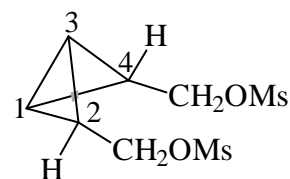
37:16-Gemisch aus  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$  (270.3) und  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$  (272.3)

Ber.	C 35.46	H 5.43	S 23.66
Gef.	C 35.62	H 5.45	S 23.24

*endo,endo*-**142**:

**<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

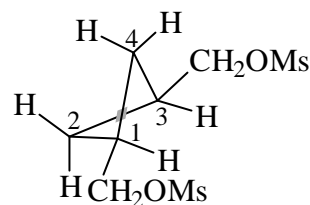
Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[4]</sup>

*endo,endo*-**142****<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

Die gefundenen Daten stehen in Einklang mit den Literaturwerten.<sup>[5]</sup>

**159:****<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.73$  (tm,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H),  $2.23$  (tm,  $^3J = 9.0$  Hz, 2 H; 2-H, 4-H),  $2.65$  (quintt,  $4 J_{1,2} = 9.0$ ,  $2 J_{1,CH_2} = 5.9$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H),  $3.00$  (s, 6 H; CH<sub>3</sub>),  $4.13$  (d,  $J_{1,CH_2} = 5.9$  Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>O).

**159****<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 26.6$  (C-2, C-4),  $29.9$  (C-1, C-3),  $37.3$  (CH<sub>3</sub>),  $72.6$  (CH<sub>2</sub>).

**Versuch 10***exo,exo*-2,4-Bis(ethoxymethyl)bicyclo[1.1.0]butan (**160**)

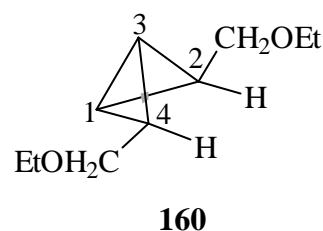
Zu einer Suspension von 168 mg (7.00 mmol) Natriumhydrid in 3 ml wasserfreiem THF wurden eine Lösung von 200 mg einer 2:1-Mischung aus *exo,exo*-**150** (0.94 mmol) und **157** (0.47 mmol) in 8 ml wasserfreiem THF und anschließend 1.09 g (7.00 mmol, 0.72 ml) Iodethan getropft. Die erhaltene Suspension wurde 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur hydrolysierte man mit Wasser (20 ml) und schüttelte mit Diethylether (3 × 20 ml) aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar) entfernt. Man erhielt 156 mg (57%) eines gelben Öls, das hauptsächlich eine 2:1-Mischung aus *exo,exo*-

2,4-Bis(ethoxymethyl)bicyclo[1.1.0]butan (**160**) (38%) und (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ )-2-Brom-1,3-bis(ethoxymethyl)cyclobutan (**161**) (19%) (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von 1-H bei  $\delta = 1.48$  und 2-H bei  $\delta = 4.03$ ) sowie einige Verunreinigungen enthält.

### **160:**

#### **$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 1.19$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 6 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (m, 2 H; 2-H, 4-H, ermittelt durch ein C,H-COSY-Spektrum), 1.50 (t,  $J_{1,2} = J_{1,4} = J_{2,3} = J_{3,4} = 0.8$  Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.33 ("d",  $J_{2,\text{CH}_2} = J_{4,\text{CH}_2} = 5.8$  Hz, 4 H;  $\text{CHCH}_2$ ), 3.45 (q,  $J = 7.0$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ).



#### **$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 4.0$  (dm,  $^1J_{\text{C,H}} = 204$  Hz, C-1, C-3), 15.1 (qt,  $^1J = 126$ ,  $^2J = 4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 40.4 (dm,  $^1J = 168$  Hz, C-2, C-4), 65.9 (tq,  $^1J = 140$ ,  $^2J = 4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 69.8 (tm,  $^1J = 140$  Hz,  $\text{CHCH}_2$ ).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

#### **IR (Film):**

$\tilde{\nu} = 2961$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2928 (s), 2863 (s), 1450 (w), 1376 (m), 1349 (m), 1263 (w), 1236 (w), 1106 (s), 1014 (w), 976 (w), 819 (w), 792 (w), 706 (w).

#### **MS (120–150 eV, *i*-Butan, CI):**

$m/z$  (%) = 253 (65), 251 (68) ( $[\text{M}+\text{H}^+]$  für **161**), 229 (17), 217 (14), 215 (17), 199 (14), 171 (100) ( $[\text{M}^+-\text{Br}]$  für **161** und/oder  $[\text{M}+\text{H}^+]$  für **160**), 169 (17), 137 (18), 127 (23), 125 (39), 81 (20).

#### **MS (70 eV, EI):**

$m/z$  (%): 170 (3) ( $[\text{M}^+]$  für **160**), 111 (38), 98 (21), 96 (27), 85 (27), 83 (100), 81 (34), 79 (34), 79 (37), 70 (25), 67 (49), 59 (56), 57 (43), 55 (44), 43 (22), 41 (61), 39 (27).



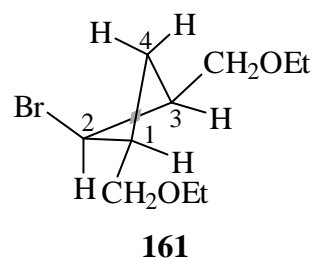
**HRMS (70 eV, EI):** $m/z$  für  $C_{10}H_{18}O_2$  ( $M^+$ )

Ber. 170.1307

Gef. 170.1304

**161:** **$^1H$ -NMR (400.1 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  = 1.19 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6 H;  $CH_3$ ), 1.61 (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$ , und  $J_{4,4}$  = 9.8 Hz, 1 H) und 2.17 (q, Mittelwert von  $J_{1,4}$ ,  $J_{3,4}$ , und  $J_{4,4}$  = 9.8 Hz, 1 H) (4- $H_2$ ), 2.65 (qt, Mittelwert von 2  $J_{1,4}$  und  $J_{1,2}$  = 9.1, Mittelwert von 2  $J_{1,CH_2}$  = 8.5 Hz, 2 H; 1-H, 3-H), 3.39–3.60 (m, 8 H;  $CHCH_2O$ ,  $CH_3CH_2$ ), 4.06 (t,  $J_{1,2}$  =  $J_{2,3}$  = 8.5 Hz, 1 H; 2-H).

 **$^{13}C$ -NMR (100.9 MHz,  $CDCl_3$ ):**

$\delta$  = 15.0 ( $CH_3$ ), 25.2 (C-4), 44.2 (C-2), 44.8 (C-1, C-3), 66.4 ( $CH_3CH_2$ ), 70.5 ( $CHCH_2$ ).

Die Zuordnung der NMR-Daten wird durch ein C,H-COSY- und DEPT-Spektrum gestützt.

**Versuch 11**

Solvolyse des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats (*exo,exo*-**142**) in 60% wässrigem Aceton mit Triethylamin als Base

Man erhitzte eine Lösung von 200 mg (0.74 mmol) einer 36:1:16-Mischung aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159**, 300 mg (2.96 mmol, 0.42 ml) Triethylamin und Wasser (4.0 ml) in Aceton (6.0 ml) 5 d bei 40 °C (Bad). Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur entfernte man flüchtige Bestandteile i. Vak. (20 °C/10 mbar) und versetzte den Rückstand mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (40 ml). Man extrahierte die wässrige Phase mit MTBE (4 × 40 ml), trocknete die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. (20 °C/10 mbar). Man erhielt

110 mg eines farblosen Öls. Die NMR-Spektren zeigten die Abnahme von *exo,exo*-**142** um 75% (bezogen auf **159** als internen Standard), aber es konnte kein Produkt identifiziert werden.

## Versuch 12

Solvolyse des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats (*exo,exo*-**142**) in Ethanol mit Triethylamin als Base

### V12a:

Eine Lösung von 200 mg (0.74 mmol) einer 36:1:16-Mischung aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159**, 300 mg (2.96 mmol, 0.42 ml) wasserfreiem Triethylamin und wasserfreiem Ethanol (10 ml) wurde 3 d bei 40 °C (Bad) erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur entfernte man flüchtige Bestandteile i. Vak. (20 °C/10 mbar) und versetzte den Rückstand mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (40 ml). Man extrahierte die wässrige Phase mit MTBE (4 × 40 ml), trocknete die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat und engte sie i. Vak. (20 °C/10 mbar) ein. Man erhielt 160 mg eines farblosen Öls, das ein 3.5 : 2.8 : 1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und *exo,exo*-4-(Ethoxymethyl)bicyclo[1.1.0]butan-2-methanoldimethansulfonat (**162**) (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von C-1 bei  $\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.7$ ) enthielt; dies entspricht einem Umsatz von 30% bezogen auf **159** als internen Standard. Die Ausbeute von **162** wurde NMR-spektroskopisch bestimmt und betrug ca. 70% bezogen auf das verbrauchte *exo,exo*-**142**.

### V12b:

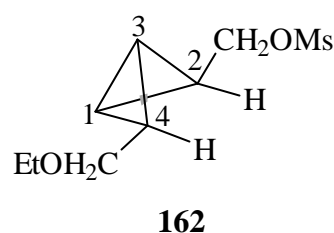
In einem weiteren Versuch erhitzte man eine Lösung von 67 mg (0.25 mmol) einer 36:1:16-Mischung aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159**, 102 mg (1.00 mmol, 0.14 ml) wasserfreiem Triethylamin und wasserfreiem Ethanol (4 ml) 7 d bei 40 °C (Bad). Nach Aufarbeitung wie unter **V12a** beschrieben erhielt man 46 mg eines farblosen Öls, das ein

1:1:1-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und **162** (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von C-1 bei  $\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.7$ ) enthält; dies entspricht einem Umsatz von 50% bezogen auf **159** als internen Standard. Die Ausbeute von **162** wurde NMR-spektroskopisch bestimmt und betrug ca. 50% bezogen auf das verbrauchte *exo,exo*-**142**.

### **162:**

#### <sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 1.19$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 3 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.20–1.31 (in diesem Bereich werden die Signale von 2-H und 4-H von Signalen der Verunreinigungen überlagert), 1.75 (br. s, 2 H; 1-H, 3-H), 3.01 (s, 3 H; SCH<sub>3</sub>), 3.34 (d,  $J_{4,CH_2} = 5.8$  Hz, 2 H; CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.46 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2 H; CH<sub>2</sub>OS).



#### <sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 4.7$  (dm,  $^1J_{C,H} = 207$  Hz, C-1, C-3), 15.1 (qt,  $^1J_{C,H} = 126$ ,  $^2J_{C,H} = 3$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.9 (q,  $^1J_{C,H} = 139$  Hz, SCH<sub>3</sub>), 38.0 (dm,  $^1J_{C,H} = 173$  Hz, C-2), 40.2 (dm,  $^1J_{C,H} = 169$  Hz, C-4), 66.2 (tm,  $^1J_{C,H} = 140$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 69.1 (tm,  $^1J_{C,H} = 150$  Hz, CH<sub>2</sub>OS), 69.3 (tm,  $^1J_{C,H} = 139$  Hz, CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>).

## Versuch 13

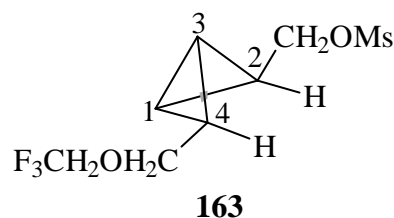
Solvolyse des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats (*exo,exo*-**142**) in 2,2,2-Trifluorethanol mit Triethylamin als Base

Man erhitzte eine Lösung von 200 mg (0.74 mmol) einer 36:1:16-Mischung aus *exo,exo*-**142**, *endo,endo*-**142** und **159**, 300 mg (2.96 mmol, 0.42 ml) wasserfreiem Triethylamin und wasserfreiem 2,2,2-Trifluorethanol (10 ml) 3 d bei 40 °C (Bad). Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur entfernte man flüchtige Bestandteile i. Vak. (20 °C/10 mbar) und versetzte den Rückstand mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (40 ml).

Man extrahierte die wässrige Phase mit MTBE (4 × 40 ml), trocknete die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat und engte sie i. Vak. (20 °C/10 mbar) ein. Man erhielt 140 mg eines farblosen Öls, das ein 3.2 : 2.0 : 1.0-Gemisch aus *exo,exo*-**142**, **159** und *exo,exo*-4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)bicyclo[1.1.0]butan-2-methanolmethansulfonat (**163**) (Verhältnis bestimmt durch Vergleich der Signale von C-1 bei  $\delta = 5.2$ , C-2 bei  $\delta = 26.6$  und C-1 bei  $\delta = 4.5$ ) enthielt; dies entspricht einem Umsatz von 20% bezogen auf **159** als internen Standard.

**163:****<sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 1.79$  (br. s, 2 H; 1-H, 3-H), 3.51 (d,  $J_{4,CH_2} = 5.9$  Hz, 2 H; CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.78 (q,  $J_{H,F} = 8.7$  Hz, 2 H; CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), die fehlenden Signale waren von Signalen von *exo,exo*-**142**, **159** und von Verunreinigungen überlagert.

**<sup>13</sup>C-NMR (50.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 4.5$  (C-1, C-3), 37.9 (SCH<sub>3</sub>), 39.1, 68.8, die fehlenden Signale waren von Signalen von *exo,exo*-**142**, **159** und von Verunreinigungen überlagert oder konnten aufgrund der geringen Intensität durch die Aufspaltung infolge der C,F-Kopplung nicht beobachtet werden.

**Versuch 14**

Behandlung des *exo,exo*-2,4-Bis(ethoxymethyl)bicyclo[1.1.0]butans (**160**) in Ethanol mit dem Triethylamin-Triethylammoniummethansulfonat-Puffer

Zu einer Lösung von 100 mg (0.51 mmol) eines 2:1-Gemischs aus **160** (0.34 mmol) und **161** (0.17 mmol) in 7 ml wasserfreiem Ethanol wurden 119 mg (1.18 mmol, 0.16 ml) wasserfreies Triethylamin gegeben. Anschließend tropfte man bei Raumtemperatur

innerhalb weniger Minuten eine zuvor hergestellte Mischung von 113 mg (1.18 mmol, 0.08 ml) Methansulfonsäure und 119 mg (1.18 mmol, 0.16 ml) wasserfreiem Triethylamin zu. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt, dann wurde eine Probe von 3.5 ml der Lösung entnommen. Man entfernte flüchtige Bestandteile i. Vak. (20 °C/10 mbar) und versetzte den Rückstand mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (10 ml). Die wässrige Phase wurde mit MTBE (4 × 10 ml) extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. (20 °C/10 mbar) eingengt. Man erhielt 51 mg eines gelben Öls, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein **160** mehr enthielt. Das NMR-Spektrum zeigte neben **161**, dass Ethanol an **160** addiert wurde unter Bildung einer Mischung zweier Cyclopropylcarbinyl-Derivate.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] T. W. Bentley, M. Christl, R. Kemmer, G. Llewellyn, J. E. Oakley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2531-2538.
- [2] T. W. Bentley, S. J. Norman, R. Kemmer, M. Christl, *Liebigs Ann.* **1995**, 599-608.
- [3] T. W. Bentley, S. J. Norman, E. Gerstner, R. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1749-1757.
- [4] H. Leininger, F. Lanzendörfer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 669-680.
- [5] U. Kunz, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1998**.
- [6] E. Herberth, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **1999**.
- [7] K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., A. J. Ashe, III in *Carbonium Ions*, (Hrsg.: G. A. Olah, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1972**, S. 1295-1346 (Vol III).
- [8] E. C. Friedrich in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Teil 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 633-700.
- [9] H. C. Brown, E. N. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1712-1716.
- [10] S. Masamune, K. Fukumoto, Y. Yasunari, D. Darwish, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 193-200.
- [11] T. W. Bentley, G. Llewellyn, S. J. Norman, R. Kemmer, U. Kunz, M. Christl, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 229-244.
- [12] T. W. Bentley, G. Llewellyn, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1990**, *17*, 121-158.
- [13] R. Breslow, H. Bozimo, P. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2395-2397.
- [14] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2749-2769.
- [15] T. W. Bentley, G. Llewellyn, T. Kottke, D. Stalke, C. Cohrs, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1279-1292.
- [16] P. v. R. Schleyer, T. W. Bentley, W. Koch, A. J. Kos, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6953-6957.
- [17] K. J. Szabo, E. Kraka, D. Cremer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2783-2800.
- [18] J. B. Lambert, R. B. Finzel, C. A. Belec, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3281-3283; J. B. Lambert, R. B. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1954-1958.
- [19] W. Kirmse, R. V. Chiem, P. G. Henning, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1695-1696.
- [20] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt,

- Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329-1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1272-1275.
- [21] E. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [22] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Teil 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, 1121-1192.
- [23] A. F. Velluro, G. W. Griffin, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2241-2244.
- [24] G. L. Closs, P. E. Pfeffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2452-2453.
- [25] D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511-2513.
- [26] G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3927-3942.
- [27] a) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782-3783; b) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 157; c) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7663-7664.
- [28] R. K. Crossland, K. L. Servis, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3195-3196.
- [29] R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4770-4771; R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 961-965.
- [30] P. C. Prabhakaran, S. J. Gould, G. R. Orr, J. K. Coward, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5779-5784.
- [31] H. Gerlach, P. Künzler, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2503-2509.
- [32] E. J. Corey, G. B. Jones, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1028-1029.
- [33] T. Fischer, U. Kunz, S. E. Lackie, C. Cohrs, D. D. Palmer, M. Christl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3091-3093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2969-2971.
- [34] W. Zhang, M. J. Robins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1177-1180.
- [35] M. Christl in *Advances in Strain in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Halton), JAI Press Inc., Greenwich/London, **1995**, *4*, 163-224.
- [36] J. Feixas, A. Capdevila, A. Guerrero, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8539-8550.
- [37] M. Christl, R. Nusser, C. Herzog, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 309-311.
- [38] E. J. Corey, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549-2550.
- [39] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**, 447.
- [40] N. L. Allinger, L. A. Tushaus, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1945-1951.
- [41] H. Musso, K. Naumann, K. Grychtol, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3614-3626.
- [42] M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3908-3914.

- 
- [43] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781-853.
- [44] W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7325-7328; M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7652-7659; K. B. Wiberg, D. Shobe, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10645-10652.
- [45] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 146-156.



## Danksagung

*Prof. Dr. Manfred Christl* danke ich herzlich für das stete Interesse an dieser Arbeit, für Anregungen, Diskussionen, zahlreiche Ratschläge sowie die interessanten Themenstellungen.

Bei den Mitgliedern bzw. ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises *Elena Bogdan, Carsten Cohrs, Oliver Deeg, Stefan Groetsch, Eduard Güllük, Katrin Leipold-Büttner, Christl Oehrlein, Daniel D. Palmer, Joanna Spuziak* und *Eva Stehle* (verh. *Kretschmar*) bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft. *Carsten* möchte ich außerdem für die zahlreichen und oft sehr anregenden Diskussionen danken. Den Mitgliedern der benachbarten Arbeitskreise, vor allem des *AK Hartung*, gebührt nicht nur für ihre Unterstützung bei technischen Fragen, sondern auch für zahlreiche heitere Stunden mein Dank.

*Eva Stehle* danke ich für die tatkräftige Mitarbeit während der Durchführung ihrer Zulassungsarbeit. Bei *Andreas Sohns* möchte ich mich für seine Mitarbeit während seines Fortgeschrittenen Praktikums, das er bei mir absolvierte, ebenfalls bedanken.

Besonders dankbar bin ich den Auszubildenden *Isabell Biermann, Kerstin Brödner, Kristina Hartner, Nadine Schoberth* und *Beate Stefan* für die tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten.

*Dr. T. William. Bentley* (University of Wales, Swansea) bin ich für die Ermittlung der kinetischen Daten zu Dank verpflichtet. Bei *Dr. Arno Kraft* (Heriot-Watt-University, Edinburgh) bedanke ich mich für die Durchführung der Gelpermeationschromatographie und bei *Dr. Rüdiger Bertermann* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg) für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren. *Manfred Diederling* möchte ich für die Aufnahme der  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren danken.

Ferner bedanke ich mich bei den Angestellten der Institute für Organische und Anorganische Chemie für die Aufnahme von NMR-Spektren, der Massenspektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht haben, und mich während der gesamten Studienzeit tatkräftig unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt *Bernhard*, der mich nicht nur mit Geduld begleitet, sondern mir in Kunst und Wissenschaft neue Horizonte eröffnet hat.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Edith Herberth  
Geburtstag: 31.12.1972  
Geburtsort: Agnetheln (Agnita)/Rumänien  
Staatsangehörigkeit: deutsch, rumänisch  
Familienstand: ledig

### Schulbildung

1979 – 1987                   Allgemeinschule  
1987 – 1991                   Brukenthallyzeum in Hermannstadt (Sibiu)/Rumänien  
07/1991                        Abschluss: Fachabitur  
02/1992 – 02/1993           Matthias-Grünewald-Gymnasium in Würzburg  
02/1993                        Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### Studium

11/1993 – 03/1999           Studiengang Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
  
11/1995                        Diplom-Vorprüfung  
07/1998                        Diplomprüfung  
08/1998 – 03/1999           Diplomarbeit (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Christl):  
„S<sub>N</sub>1- und S<sub>N</sub>2-Reaktionen des *endo,endo*-Bicyclo[1.1.0]-butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats“  
  
seit 05/1999                   Promotionsstudium  
Dissertation: „Hydro- und Carboborierungs-/Oxidationsreaktionen von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten sowie Synthese und Solvolyse-Reaktionen des *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonats“

### Tätigkeiten

WS 1998/1999                Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg  
  
Seit 01.05.1999               Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Hydro- und Carboborierungs-/Oxidationsreaktionen von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten sowie Synthese und Solvolyse-Reaktionen von *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat“ selbständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

(Edith Herberth)

## Publikationen

### Beitrag in Fachzeitschriften:

„*endo,endo*- and *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butane-2,4-dimethanol Dimesylate: Synthesis, Structure and Solvolysis“, T. W. Bentley, G. Llewellyn, T. Kottke, D. Stalke, C. Cohrs, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1279-1292.

### Posterbeitrag:

„Solvolyse der Diastereomere *endo,endo*- und *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butan-2,4-dimethanoldimethansulfonat“, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, ORCHEM, Bad Nauheim, 14.-16. September 2000.

# Ausklapptafel

