

**Synthesen mit Benzolvalenzisomeren:  
Neue Reaktionen von Benzvalenfolgeprodukten  
und  
Azidadditionen an Hexamethyl-*Dewar*-Benzol**

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

vorgelegt von  
Steffen Lesch  
aus Ingolstadt

Würzburg 2007



Eingereicht am: 19.03.2007

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Christl  
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Lambert  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. M. Christl  
2. Prüfer: Prof. Dr. C. Lambert  
3. Prüfer: Prof. Dr. F. Würthner  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 06.06.2007

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



# Inhaltsverzeichnis

## TEIL I

### NEUE SYNTHESEN MIT BENZVALENFOLGEPRODUKTEN

|  |           |
|--|-----------|
| Zusammenfassung der Ergebnisse .....   | 4         |
| Summary of results .....   | 9         |
| <b>1. Einleitung .....</b>   | <b>14</b> |
| <b>2. Kenntnisstand .....</b>  | <b>21</b> |
| 2.1    Cyclotrimerisierung von Olefinen .....  | 21        |
| 2.1.1    Reaktionen ohne Katalysator – durch Butyllithium vermittelte Cyclisierungen .....   | 21        |
| 2.1.2    Reaktionen mit Katalysator – Übergangsmetallvermittelte Kupplungen .....  | 24        |
| 2.2    Propellane .....  | 27        |
| <b>3. Problemstellung .....</b>  | <b>31</b> |
| 3.1    2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-1,2,3:4,5,6:7,8,9-trimetheno-1 <i>H</i> -trinden (64) .....   | 31        |
| 3.2    Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0 <sup>1,5</sup> .0 <sup>2,6</sup> ]heptan} (65) .....  | 36        |
| <b>4. Ergebnisse und Diskussion .....</b>  | <b>39</b> |
| 4.1    Versuche zur Synthese von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-1,2,3: 4,5,6:7,8,9-trimetheno-1 <i>H</i> -trinden (64) .....  | 39        |
| 4.1.1    Addition von Brom an 5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en .....   | 39        |
| 4.1.2    Versuch zur Darstellung von 2,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (97) durch HBr-Eliminierung aus <i>cis</i> -87 .....                | 42        |
| 4.1.3    Versuch zur Darstellung von 3-Trimethylstannyl-4-bromtricyclo[3.1.0.0 <sup>2,6</sup> ]-hex-2-en (93) .....  | 44        |
| 4.1.4    Versuch zur Darstellung von 2- <i>exo</i> ,3- <i>endo</i> ,5,5,6- <i>endo</i> -Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan ( <i>trans</i> -90) .....                           | 45        |
| 4.1.5    Versuch zur Darstellung von 4,5-Dibrom-1,8-dimethyl-11-oxapentacyclo[6.2.1.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>3,7</sup> ]undec-9-en (94) .....          | 47        |
| 4.1.6    Versuche zur radikalischen Halogenierung von 2- <i>exo</i> ,3- <i>exo</i> ,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan ( <i>cis</i> -87) ..... | 47        |
| 4.1.7    2,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (97) .....  | 49        |
| 4.1.8    Versuch zur Darstellung von 3,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Tribrom-2-trimethylstannylbicyclo[2.1.1]hex-2-en (99) .....                                       | 52        |
| 4.1.9    Darstellung von 2,3,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -Tetrabrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (100) .....   | 53        |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 4.1.10 | Synthese von 2-Brom,5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (103).....   | 54 |
| 4.1.11 | Darstellung von 2,3-Dibrom-5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (105)..   | 55 |
| 4.1.12 | Versuche zur debromierenden Trimerisierung von 2,3-Dibrom-5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -<br>dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (105).....                               | 56 |
| 4.1.13 | Synthese von 2-Trimethylstannyl-3-brom-5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -dichlorbicyclo-<br>[2.1.1]hex-2-en (107).....   | 58 |
| 4.1.14 | Versuch zur Kupplung von 2-Trimethylstannyl-3-brom-5- <i>endo</i> ,6- <i>anti</i> -<br>dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (107) mit Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat (CuTC) | 59 |
| 4.2    | Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0 <sup>1,5</sup> .0 <sup>2,6</sup> ]heptan} (65).....  | 61 |

## TEIL II

### AZIDADDITIONEN AN HEXAMETHYL-DEWAR-BENZOL

|   |    |
|---|----|
| Zusammenfassung der Ergebnisse .....  | 68 |
| Summary of results .....  | 70 |
| 1. Einleitung .....   | 73 |
| 2. Kenntnisstand .....  | 74 |
| 2.1 Valenzisomerisierungen .....  | 74 |
| 2.2 Hydrierung .....  | 74 |
| 2.3 Oxidation .....   | 75 |
| 2.4 Addition H-acider Verbindungen .....  | 76 |
| 2.5 Reaktion mit Dienophilen .....  | 76 |
| 2.6 Chlorierung, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen.....  | 77 |
| 3. Problemstellung .....  | 78 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion .....  | 80 |
| 4.1 Reaktion von HMDB mit 2,4,6-Trimethylphenylazid .....   | 80 |
| 4.2 Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-phenyl-7,8,9-<br>triazatricyclo[4.3.0.0 <sup>2,5</sup> ]nona-3,7-dien (131a) .....          | 82 |
| 4.3 Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-(4-nitrophenyl)-7,8,9-<br>triazatricyclo[4.3.0.0 <sup>2,5</sup> ]nona-3,7-dien (131b) ..... | 85 |
| 4.4 Mechanismen der Bildung der Thermolyseprodukte .....  | 85 |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>                 | <b>81</b>  |
| <b>1. Charakterisierung von Substanzen .....</b> | <b>92</b>  |
| 1.1 Kernresonanzspektren .....                   | 92         |
| 1.2 Infrarotspektren.....                        | 92         |
| 1.3 Massenspektren .....                         | 92         |
| 1.4 Elementaranalysen .....                      | 93         |
| 1.5 Schmelzpunkte.....                           | 93         |
| <b>2. Allgemeine praktische Hinweise.....</b>    | <b>93</b>  |
| <b>3. Versuchsbeschreibungen.....</b>            | <b>95</b>  |
| <b>Anhang: Molekülstrukturen.....</b>            | <b>141</b> |
| <b>Literaturverzeichnis .....</b>                | <b>145</b> |

---

## Allgemeine Erläuterungen

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

Auf die Versuchsbeschreibungen im experimentellen Teil wird am linken Rand durch ein „V“ gefolgt von der entsprechenden Versuchsnummer hingewiesen. Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf Verbindungen, deren Strukturformeln gezeichnet sind. Ausklappbare Tafeln mit den wichtigsten Strukturen finden sich jeweils am Ende der beiden Hauptkapitel.

### Verwendete Abkürzungen und Trivialnamen

#### Allgemein

|                |   |  |
|----------------|---|--|
| atm            | - | Atmosphären                              |
| Bu             | - | Butyl                                    |
| Me             | - | Methyl                                   |
| Ph             | - | Phenyl                                   |
| Ms             | - | Mesyl                                    |
| Mes            | - | Mesityl                                  |
| Lit.           | - | Literatur                                |
| Tab.           | - | Tabelle                                  |
| sek            | - | Sekunde                                  |
| min            | - | Minute                                   |
| h              | - | Stunde                                   |
| d              | - | Tag                                      |
| proz.          | - | prozentig                                |
| NOESY          | - | Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy   |
| HSQC           | - | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence |
| HOMO           | - | Highest Occupied Molecular Orbital       |
| LUMO           | - | Lowest Unoccupied Molecular Orbital      |
| EI             | - | Elektronenstoß-Ionisation                |
| M <sup>+</sup> | - | Molekül-Ion                              |

---

## Reagentien und Lösungsmittel

|                      |   |                                   |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| AIBN                 | - | Azoisobutyronitril                |
| BuLi                 | - | Butyllithium                      |
| <sup>t</sup> BuLi    | - | <i>tert</i> -Butyllithium         |
| Cp <sub>2</sub> Ni   | - | Nickelocen                        |
| CuTC                 | - | Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat    |
| DBU                  | - | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en |
| DMSO                 | - | Dimethylsulfoxid                  |
| Et <sub>2</sub> O    | - | Diethylether                      |
| EtOH                 | - | Ethanol                           |
| EtOAc                | - | Essigsäureethylester              |
| HMDB                 | - | Hexamethyl- <i>Dewar</i> -Benzol  |
| KO <sup>t</sup> Bu   | - | Kalium- <i>tert</i> -butoxid      |
| LDA                  | - | Lithiumdiisopropylamid            |
| MeLi                 | - | Methylithium                      |
| MeOH                 | - | Methanol                          |
| Me <sub>2</sub> S    | - | Dimethylsulfid                    |
| Me <sub>3</sub> SnCl | - | Trimethylzinnchlorid              |
| NBS                  | - | N-Bromsuccinimid                  |
| NCS                  | - | N-Chlorsuccinimid                 |
| NMP                  | - | N-Methylpyrrolidinon              |
| PE                   | - | Petrolether                       |
| PPh <sub>3</sub>     | - | Triphenylphosphin                 |
| THF                  | - | Tetrahydrofuran                   |
| TsBr                 | - | Tosylbromid                       |

## Publikationen

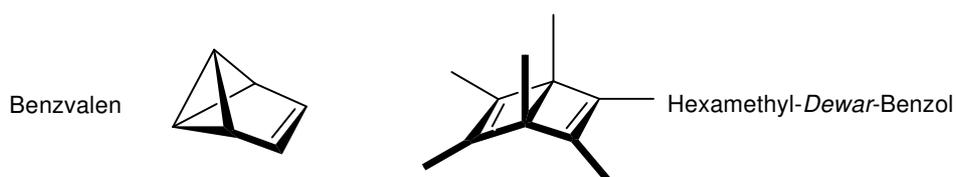
Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

The Thermolysis of the Cycloadducts between Aryl Azides and Hexamethyl-*Dewar*-Benzene Revisited, M. Christl, S. Lesch, D. Stalke, S. Deuerlein, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*(6), 1421-1431.

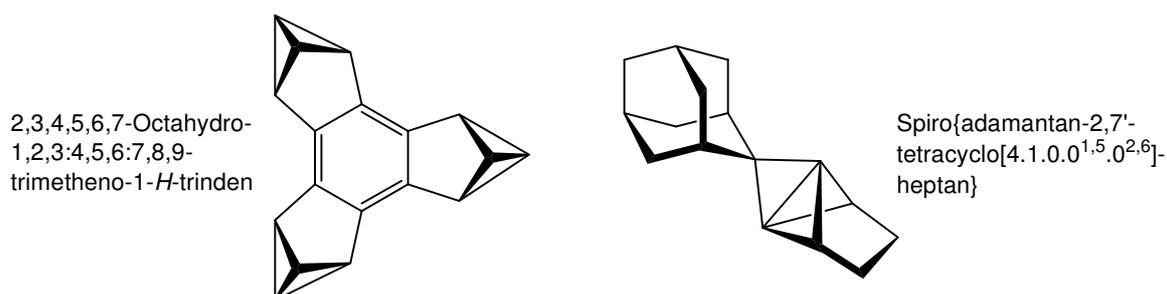


## Synthesen mit Valenzisomeren des Benzols bzw. des Hexamethylbenzols

Die vorliegende Arbeit besteht aus drei voneinander nahezu unabhängigen Teilen. Einzige Gemeinsamkeit ist die Nutzung von Benzolvalenzisomeren als Ausgangsmaterialien für die Synthesen, d.h. dass in zwei Teilen Benzvalen das Ausgangsmaterial ist und im dritten Teil Hexamethyl-*Dewar*-Benzol.



Die Motivation für diese Arbeiten wurde aus drei Quellen gespeist, von denen die erste die langjährige Nutzung von Benzvalen als Ausgangsmaterial für die Darstellung interessanter Verbindungen im Arbeitskreis Christl ist. In Fortführung dieser Untersuchungen wurde ein Benzolderivat angestrebt, das wegen der Lokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Sinne einer Kekulé-Grenzstruktur von Bedeutung sein könnte, nämlich 2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-1,2,3:4,5,6:7,8,9-trimetheno-1-*H*-trinden.



Als zweite Motivationsquelle diente eine Bitte von Prof. Dr. Günter Szeimies, vormals Humboldt-Universität Berlin. Zum Studium der Zentralbindung des [1.1.1]Propellans hatte seine Gruppe ein kristallines Derivat aufgebaut, dessen Elektronenverteilung in der Gruppe von Prof. Dr. Peter Luger, Freie Universität Berlin, untersucht wurde. Zwar konnten schlüssige Ergebnisse erarbeitet werden, aber eine Fehlordnung der Kristalle beeinträchtigte die Präzision.

Da wegen des Ruhestands von Prof. Szeimies in Berlin weitere Synthesen nicht möglich waren, bat er uns das völlig starre [1.1.1]Propellanderivat Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan} zu synthetisieren, bei dem eine Fehlordnung wenig wahrscheinlich und das offensichtlich von Benzvalen aus aufzubauen war.

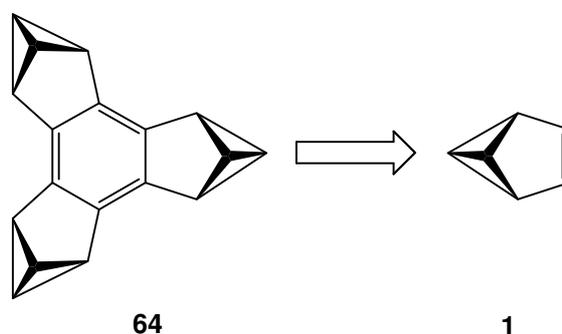
Die Quelle der Motivation für die Beschäftigung mit Hexamethyl-*Dewar*-Benzol waren frühere Aktivitäten im Arbeitskreis Christl. Aus diesem Valenzisomer des Hexamethylbenzols und 2,4,6-Trimethylphenylazid war 1973 eine kristalline Verbindung in reiner Form erhalten worden, deren spektroskopische Daten die Aufklärung der Struktur nicht ermöglichten. Nun sollte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Substanz von 1973 hatte sich zersetzt, so dass eine Wiederholung der Darstellung notwendig war. Hexamethyl-*Dewar*-Benzol ist nicht billig. Der Katalogpreis liegt gegenwärtig bei 35 € pro Gramm. Jedoch war von den früheren Studien noch ausreichend Hexamethyl-*Dewar*-Benzol übrig, das in den siebziger Jahren von der Firma Hüls in großen Mengen an interessierte Forschungsgruppen verschenkt wurde.



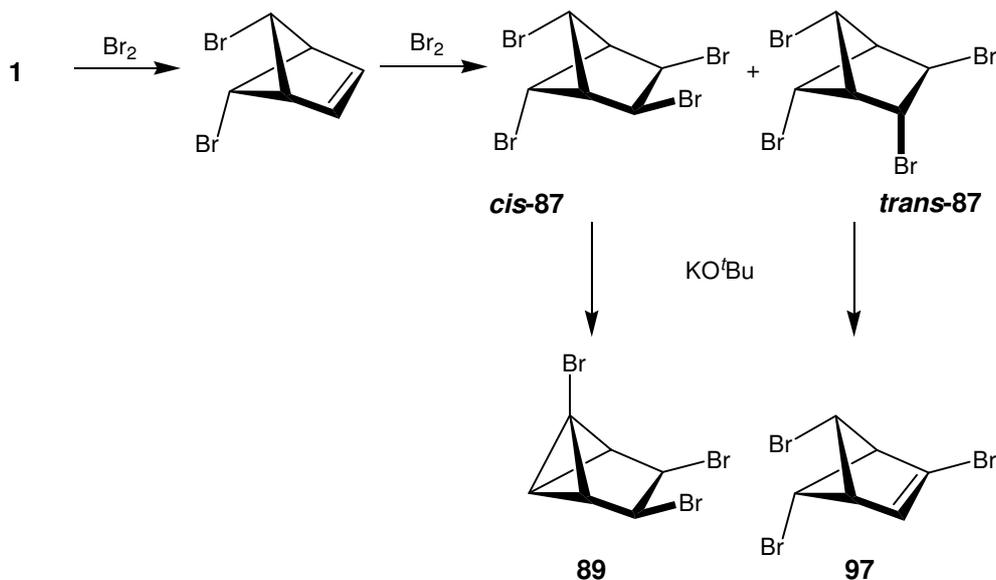
**Teil I**  
**Neue Synthesen mit Benzvalenfolgeprodukten**

## Zusammenfassung der Ergebnisse

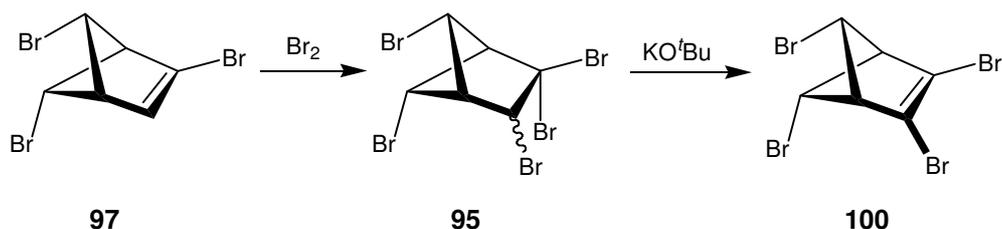
Zur Überprüfung einer Voraussage aufgrund von Rechnungen und Befunden an Modellverbindungen sollte das Benzolderivat **64** synthetisiert werden. Wegen der hohen Spannungsenergie der Bicyclo[1.1.0]butan-Systeme erwartet man im Widerspruch zu den Voraussagen einen größeren Bindungslängenunterschied im Benzolring im Sinne der gezeigten Kekulé-Struktur im Vergleich zum Benzolderivat mit drei 1,3-überbrückten Cyclobutan-Einheiten anstelle der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten von **64**.



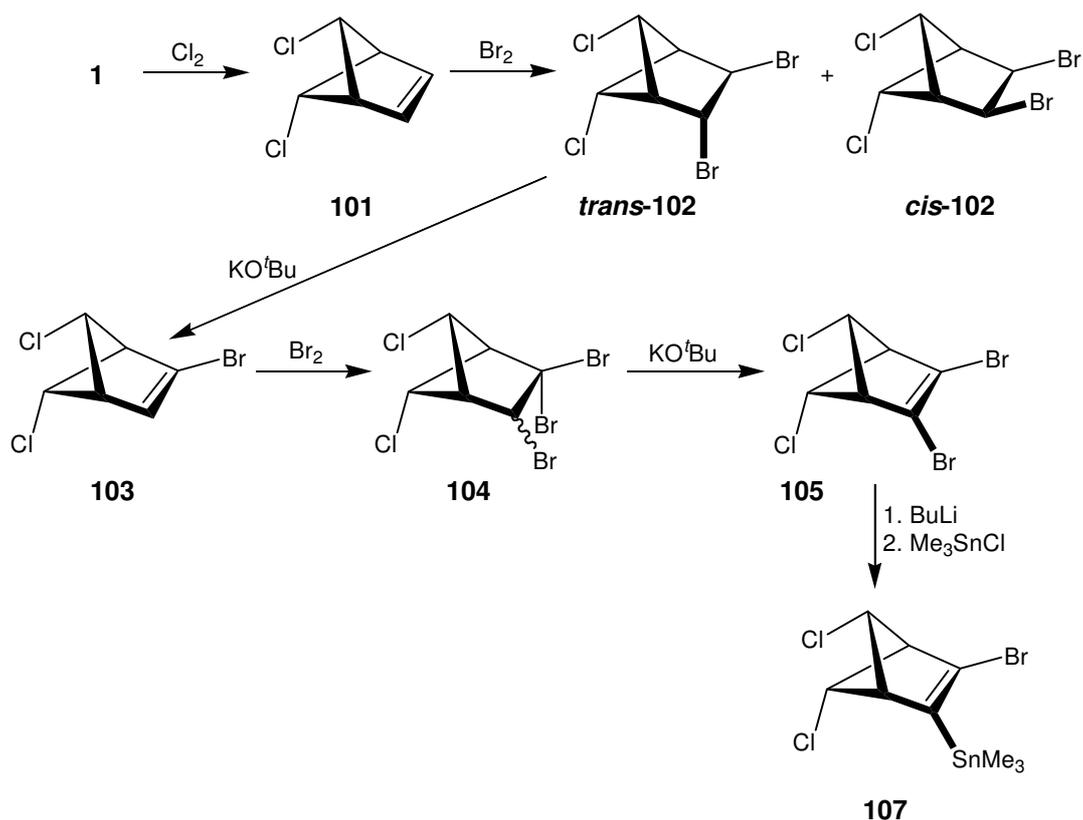
Als Ausgangsverbindung diente Benzvalen (**1**) das in eine geeignete Substanz umzuwandeln war, von der aufgrund von Literaturbefunden erwartet werden konnte, dass drei Einheiten von ihr sich unter bestimmten Bedingungen zu **64** oder einem Molekül vereinigen, das leicht in **64** überzuführen sein würde. Von einer früheren Studie her war bekannt, dass das Bicyclo[1.1.0]butan-System von **1** geschützt werden muss. Zuerst wurde die beschriebene Addition von Brom an **1** genutzt, die 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en liefert. Die Reaktion dieser Verbindung mit Brom erbrachte ein Gemisch der Tetrabromide *cis*- und *trans*-**87**.



Während *cis*-**87** mit Kalium-*tert*-butoxid einer Eliminierung zu **89** unterlag, das im Hinblick auf die Synthese von **64** nutzlos war, gelang mit *trans*-**87** die 1,2-Eliminierung zum Tribromid **97**. Da *trans*-**87** nicht von *cis*-**87** abgetrennt werden konnte und das letztere bei der Darstellung von **97** unverändert blieb, wurden die Reaktionen von **97** und seinen Folgeprodukten in Gegenwart von *cis*-**87** ausgeführt. Die Umwandlung von **97** in das Tetrabromid **100** erfolgte, wie schon die Synthese von **97** aus 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en, durch Addition von Brom und Behandlung der resultierenden Pentabromide **95** mit Kalium-*tert*-butoxid.

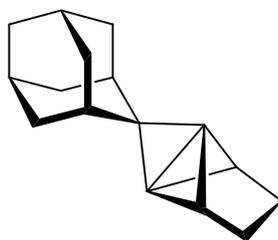


Zwar wäre **100** eine Verbindung, von der sich drei Einheiten jeweils unter zweifacher Debromierung direkt zu **64** vereinigen könnten, jedoch wurde seine Synthese nicht in so großem Maßstab ausgearbeitet, dass dieses Experiment hätte ausgeführt werden können. Denn gerade wegen der drei verschiedenen Bromatomtypen in **100** wurden Schwierigkeiten erwartet. Daher wurde die analoge Dibromdichlorverbindung **105** aufgebaut, deren Chloratome bei der debromierenden Trimerisierung nicht stören sollten. Aus dem erhofften Benzolderivat wären dann die Chloratome im Sinne einer Wurtz-Reaktion eliminierbar, woraus **64** hervorgehen würde.

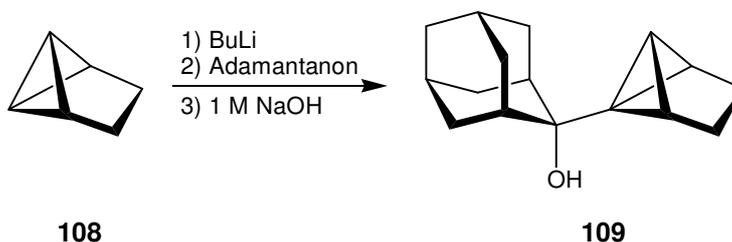


Der Weg zu **105** ist dem zu **100** analog. Die Addition von Chlor an **1** zu **101** war schon bekannt. Aus **101** gingen mit Brom die diastereomeren Dibromide *cis*- und *trans*-**102** hervor, die nicht getrennt werden konnten. Daher mussten die Eliminierung von Bromwasserstoff aus *trans*-**102** zu **103** und alle Folgereaktionen von **103** in Gegenwart von *cis*-**102** ausgeführt werden. Die Anlagerung von Brom an **103** lieferte die diastereomeren Dibromide **104**, aus denen durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butoxid **105** entstand. In Anlehnung an Literaturbefunde wurde nun **105** mit Butyllithium, ohne und mit anschließender Zugabe von Kupfer(I)iodid, behandelt. Dabei war die debromierende Trimerisierung zu einer Vorstufe von **64** erhofft worden, die jedoch nicht eintrat. Auch das Stannan **107** galt nach Literaturerkenntnissen als hoffnungsvoller Kandidat für die Synthese eines Benzolderivats, aus dem **64** leicht herstellbar sein sollte. Es wurde erhalten durch Behandlung von **105** mit Butyllithium und anschließende Zugabe von Chlortrimethylstannan zum Reaktionsgemisch bei sehr tiefer Temperatur. Die dementsprechend ausgeführte Reaktion von **107** mit Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat verlief aber nicht erfolgreich.

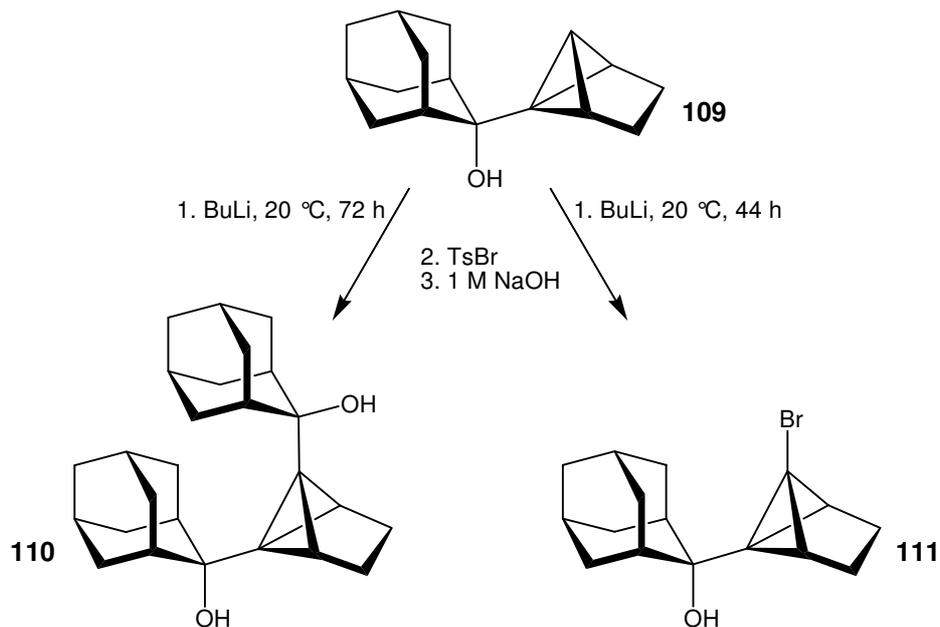
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung des Propellans **65**. Es bestand die Hoffnung, dass mit Hilfe eines Einkristalls von **65** die Natur der zentralen Bindung der [1.1.1]Propellan-Einheit durch eine Bestimmung der Elektronendichte geklärt werden kann.

**65**

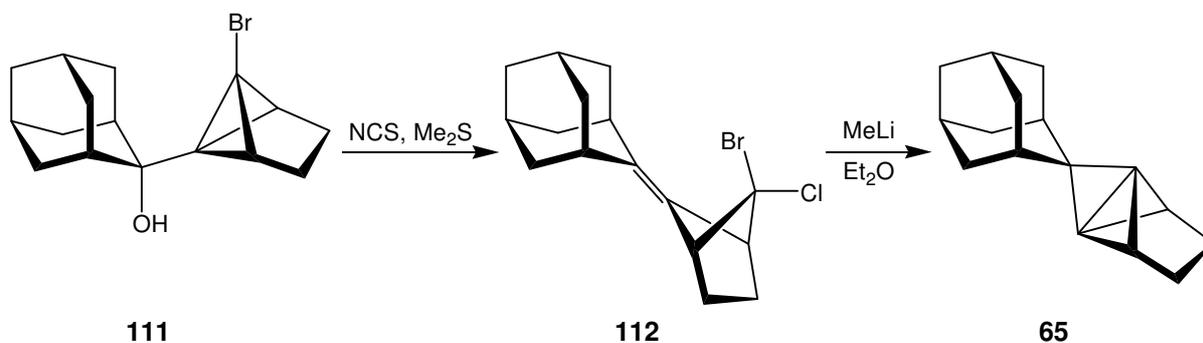
Die Synthese wurde in Anlehnung an ein Vorbild in der Literatur durchgeführt und begann mit Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**108**), das leicht aus Benzvalen (**1**) erhältlich ist. **108** wurde mit Butyllithium metalliert und sein 1-Lithioderivat mit Adamantanon zum Alkohol **109** umgesetzt, der mit 95% Ausbeute isoliert wurde.



Im nächsten Schritt wurde **109** mit Butyllithium zweifach deprotoniert und die resultierende Dilithioverbindung mit Tosylbromid umgesetzt, woraus mit moderater Ausbeute der Bromalkohol **111** hervorging.



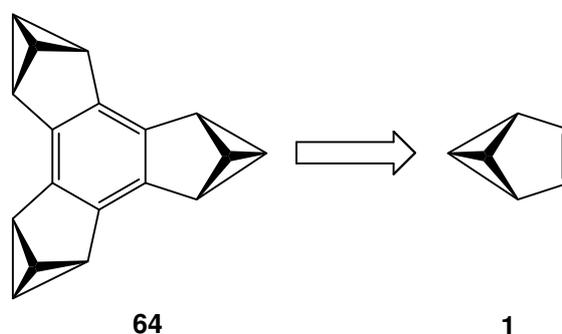
Dabei entstand als Nebenprodukt stets der Dialkohol **110** und sogar als Hauptprodukt, wenn mit der Zugabe von Tosylbromid zu lange gewartet wurde. Die Behandlung von **111** mit N-Chlorsuccinimid (NCS) in Gegenwart von Dimethylsulfid ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) lieferte das Olefin **112** mit 62% Ausbeute. Daraus entstand durch Umsetzung mit Methyllithium schließlich in 92% Ausbeute das Propellan **65**.



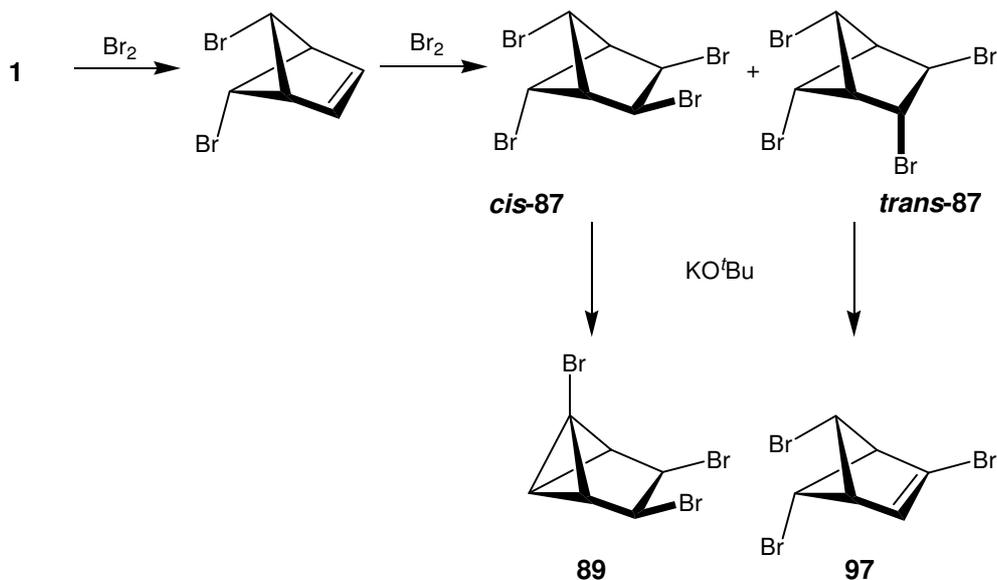
Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch identifiziert. Obwohl es in reinem Zustand vorlag, kristallisierte es bisher nicht. Allerdings ist **65** nicht besonders haltbar, wie eine Probe in Hexadeuterobenzol zeigte. Nach zwei Tagen bei 4 °C waren die Signale von **65** im NMR-Spektrum vollständig verschwunden.

## Summary of results

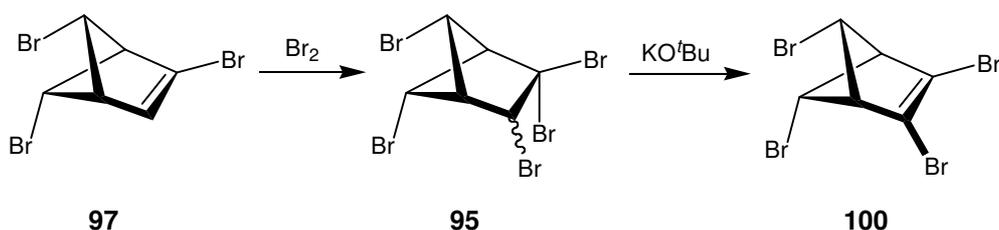
The goal of this study was the synthesis of the benzene derivative **64**. By means of this substance, predictions could be tested that are based on calculations and findings of model compounds. Owing to the high strain energy of the bicyclo[1.1.0]butane systems a greater difference of the bond lengths within the benzene ring is expected in favour of the Kekulé structure shown as compared with the benzene derivative having three 1,3-bridged cyclobutane moieties instead of the bicyclo[1.1.0]butane systems of **64**.



Benzvalene (**1**) was the obvious starting material. It had to be transformed into a suitable compound from which three entities would expectedly combine under certain conditions, taken from the literature, forming **64** or a molecule that could easily be converted into **64**. From a previous study, it was known that the bicyclo[1.1.0]butane system of **1** had to be protected. In the first series of experiments, this was achieved by the known addition of bromine onto **1**, which gives rise to 5-*endo*,6-*anti*-dibromobicyclo[2.1.1]hex-2-ene. The reaction of this compound with bromine furnished a mixture of the tetrabromides *cis*- and *trans*-**87**.

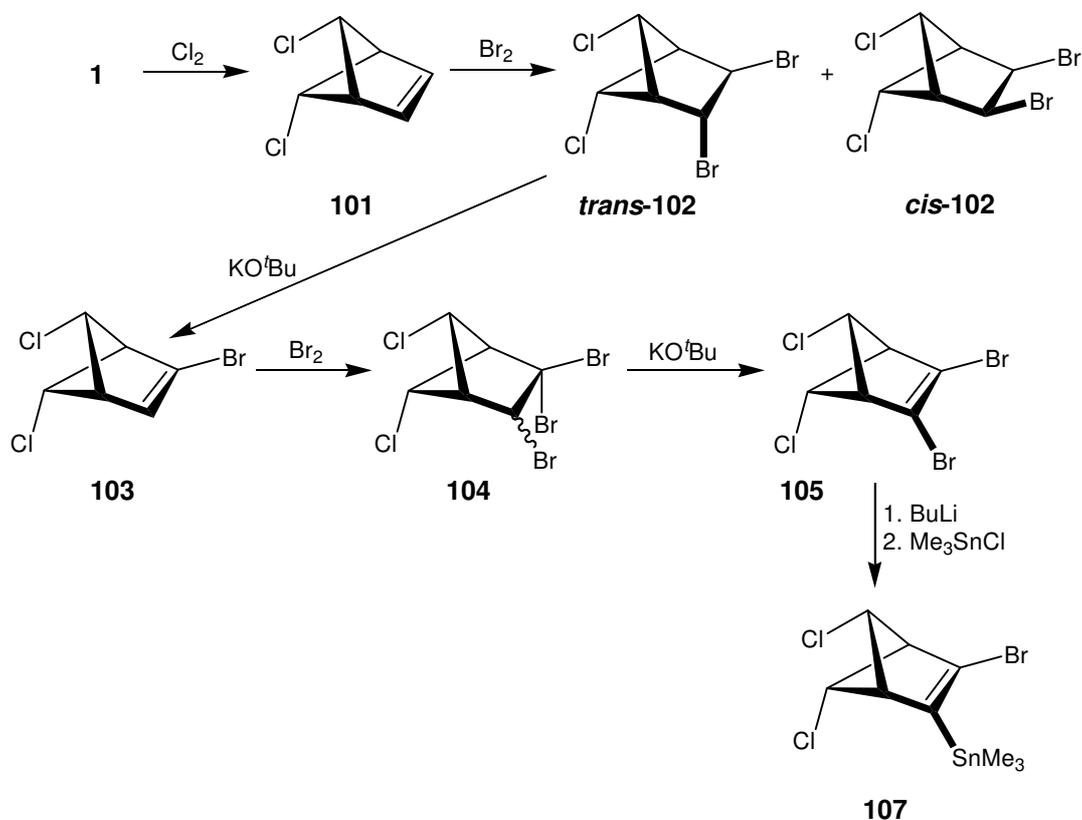


Whereas *cis*-**87** underwent a 1,3-elimination with potassium-*tert*-butoxide to give **89**, which was useless with respect to the synthesis of **64**, *trans*-**87** was subject to a 1,2-elimination and yielded the tribromide **97**. Since the diastereomers **87** could not be separated and *cis*-**87** remained unchanged during the preparation of **97**, the reactions of **97** and its consecutive products were performed in the presence of *cis*-**87**. The transformation of **97** to the unsaturated tetrabromide **100** was achieved in analogy to the synthesis of **97** from 5-*endo*,6-*anti*-dibromobicyclo[2.1.1]hex-2-ene. This means addition of bromine and treatment of the resulting diastereomeric pentabromides **95** with potassium-*tert*-butoxide.



Indeed, **100** would be a compound of which three molecules could combine directly to give **64** if a twofold debromination would occur. However, problems were expected due to the presence of three different kinds of bromine atoms in **100**. This is why its synthesis was not scaled up to a point, at which a reaction toward **64** could have been performed. Instead, the analogous dibromodichloro compound **105** was prepared, whose chlorine atoms would probably not interfere with the trimerisation

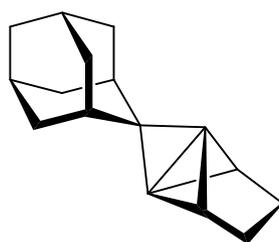
under debromination. The expected benzene derivative could then be subjected to a dechlorination according to the Wurtz reaction with formation of **64**.



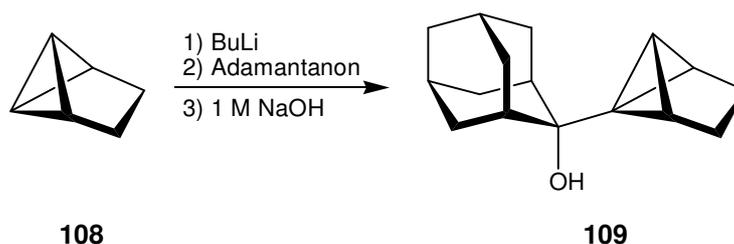
The route to **105** is entirely analogous with that to **100**. It was already known that the addition of chlorine onto **1** furnishes a high yield of **101**. Exposure of **101** to bromine gave rise to the diastereomeric dibromides *cis*- and *trans*-**102**, which could not be separated. Thus the elimination of hydrogen bromide from *trans*-**102** to yield **103** and all consecutive reactions of **103** had to be carried out in the presence of *cis*-**102**. The addition of bromine onto **103** brought about the diastereomeric tribromides **104**, which were converted into **105** by potassium-*tert*-butoxide. According to reaction conditions described in the literature for the preparation of benzene derivatives from vicinal dibromocycloalkenes by debrominating trimerisation, **105** was treated with butyllithium, either with subsequent addition of cuprous iodide or without it. However the formation of a precursor to **64** could not be observed. Also the stannane **107** was considered to be a promising precursor for the synthesis of **64**. It was obtained from **105** by treatment with butyllithium and subsequent addition of chlorotrimethylstannane at very low temperature. Unfortunately the exposure of **107**

to cuprous thiophene-2-carboxylate, carried out in analogy to similar cases in the literature, was not successful.

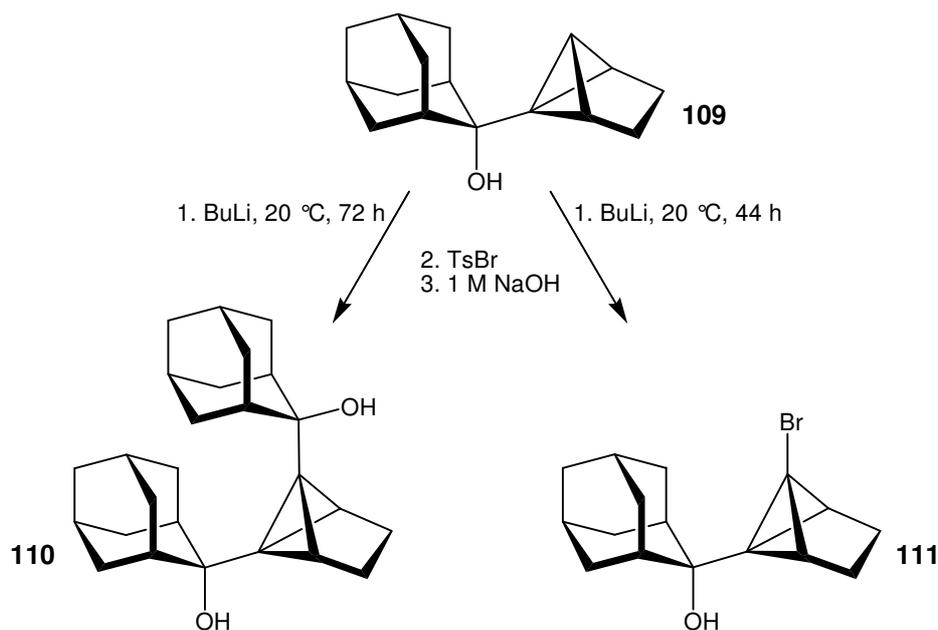
Another goal of this work was the preparation of propellane **65**. It was the anticipation that, in case of a single crystal of **65** would be formed, the nature of the central bond of the [1.1.1]propellane moiety can be elucidated by a determination of the electron density.

**65**

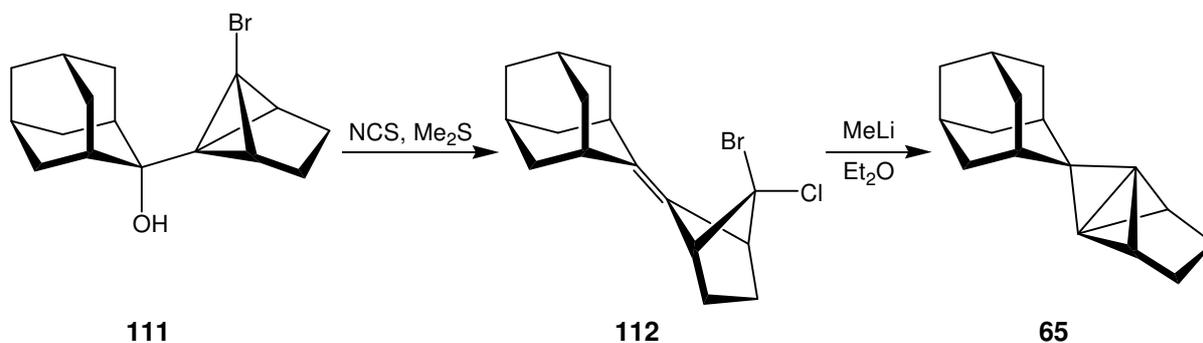
The synthesis proceeded according to the preparation of a related [1.1.1]propellane derivative. Starting compound was tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexane (**108**), which can easily be obtained from benzvalene (**1**). Metalation of **108** was achieved with butyllithium and the resulting 1-lithiotricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexane was treated with adamantanon to give the alcohol **109** isolated in 95% yield.

**108****109**

In the next step **109** was deprotonated twofold with butyllithium and the resulting dilithio compound was treated with tosylbromide with the result of a moderate yield of the bromoalcohol **111**.



The dialcohol **110** was always a byproduct in this reaction and it became even a major product, if the addition of tosylbromide was delayed too long. The treatment of **111** with N-chloro succinimide (NCS) in the presence of dimethyl sulphide ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) furnished the olefin **112** in 62% yield. Finally, the reaction of **112** with methyllithium lead to the target molecule **65** in 92% yield.



Although it appeared to be rather pure according to the NMR-spectra, **65** did not crystallise yet. A sample of **65**, dissolved in hexadeuterobenzene, proved that it is not very stable. After two days at 4 °C, the sample did no longer show the NMR signals of **65**.

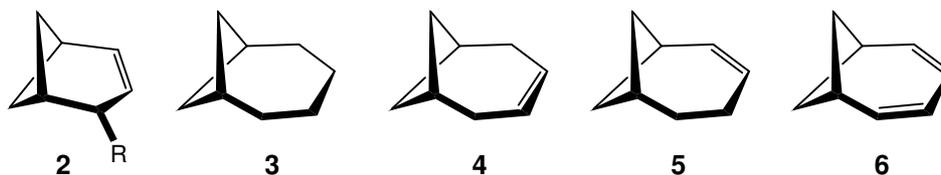
## 1. Einleitung

Im Jahre 1971 veröffentlichten *Katz, Wang* und *Acton* eine Synthese für Benzvalen (**1**) die es erlaubt, das Benzolvalenzisomer ausgehend von Cyclopentadienyllithium, Dichlormethan und Methyllithium in einem Tag und einer Menge von 20-30 g herzustellen.<sup>[1, 2]</sup> Diese Verfügbarkeit ermöglichte die eingehende experimentelle Untersuchung des gespannten Kohlenwasserstoffs, der früher überwiegend Gegenstand theoretischer Studien war.<sup>[3-5]</sup> Er wurde dadurch zum am besten untersuchten Valenzisomer des Benzols. Durch die Doppelbindung sowie das Bicyclobutansystem bietet es mannigfaltige Möglichkeiten zur Reaktion, die im Laufe der letzten dreieinhalb Dekaden die Synthese einer Vielzahl neuer und interessanter Verbindungen erlaubte. Die Ergebnisse der ersten Jahre wurden 1981 zusammengefasst.<sup>[6]</sup> Neuere Resultate sind im Folgenden kurz beschrieben.



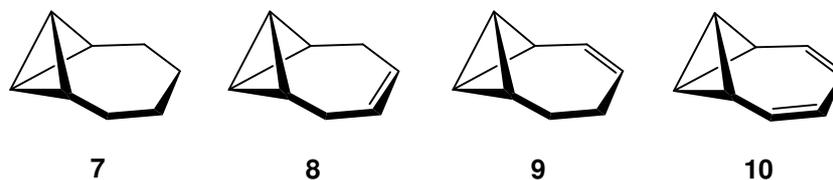
1

Auf anderen Wegen schwer zugängliche 1,3-überbrückte Cyclobutane wie **2-6** sind aus **1** relativ leicht erhältlich. An den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der 4-substituierten Norpinene (**2**) konnte ein diagnostisch wichtiger  $\gamma$ -*anti*-Substituenteneffekt nachgewiesen werden.<sup>[7]</sup> Ferner diente unsubstituiertes **2** (R = H) als Ausgangsmaterial zur Synthese von Bicyclo[4.1.1]octan (**3**) und seiner ungesättigten Derivate **4-6**.<sup>[8]</sup>

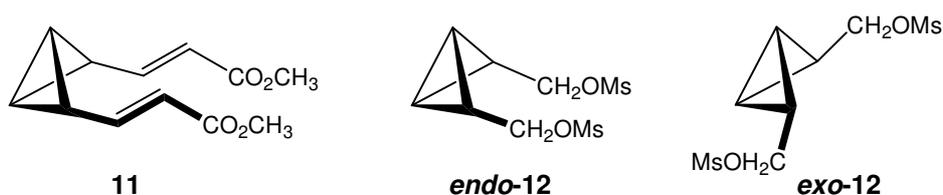


Die strukturell zu **3-6** nahe verwandten Verbindungen **7-10** mit einem Bicyclobutansystem anstelle der Cyclobutaneinheit sind hinsichtlich ihres Thermolyseverhaltens von Interesse.<sup>[9, 10]</sup> Obwohl strukturell sehr ähnlich, lagern diese Verbindungen bei der Thermolyse zu jeweils komplett verschiedenen

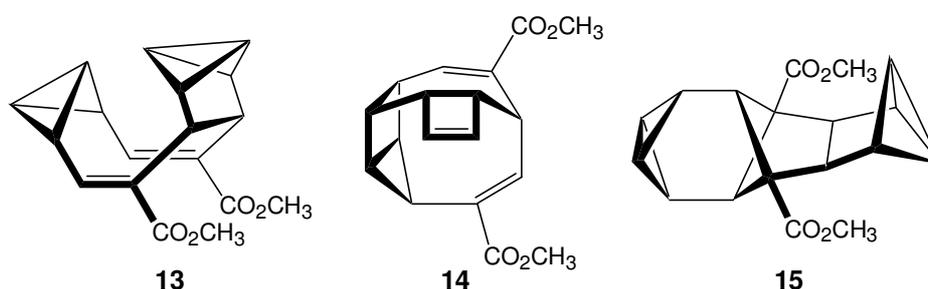
Produkten um. Als neues Valenzisomer des Cyclooctatetraens war **10** von besonderem Interesse.<sup>[10]</sup>



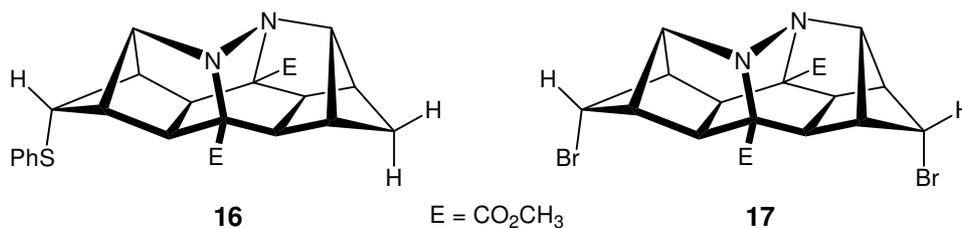
Durch Öffnen der Doppelbindung von **1** wurden substituierte Bicyclobutane geschaffen, wie z.B. der  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ungesättigte Ester **11**, der beim Belichten einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition unterliegt.<sup>[11]</sup> Die Dimesylate **12** haben bemerkenswerte geometrische Eigenschaften und zeigen ein interessantes Solvolysverhalten.<sup>[12]</sup>



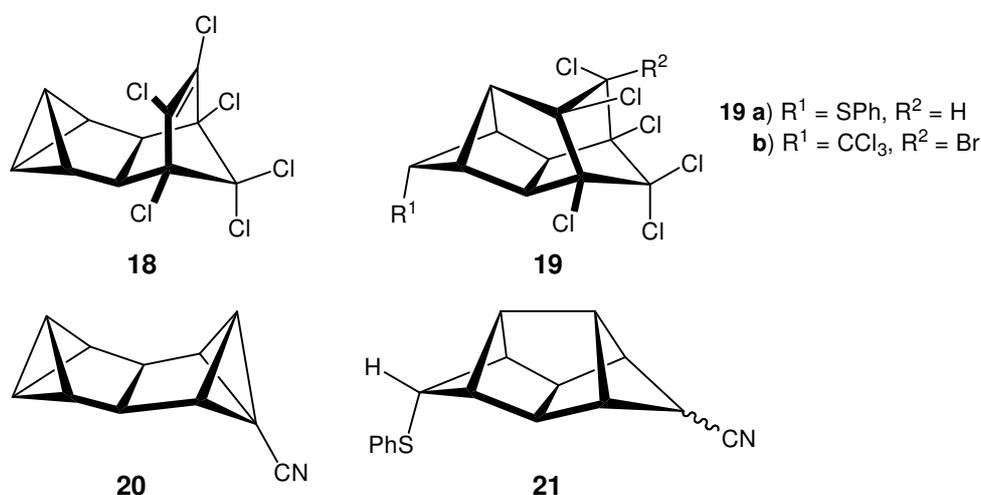
Aus **1** ist auch eine Reihe ungewöhnlicher Polycyclen darstellbar, z.B. über das Diolefin **13**, das unter Erhitzen in das pentacyclische Triolefin **14** umlagert und beim Belichten in das gesättigte Isomer **15** übergeht.<sup>[13]</sup>



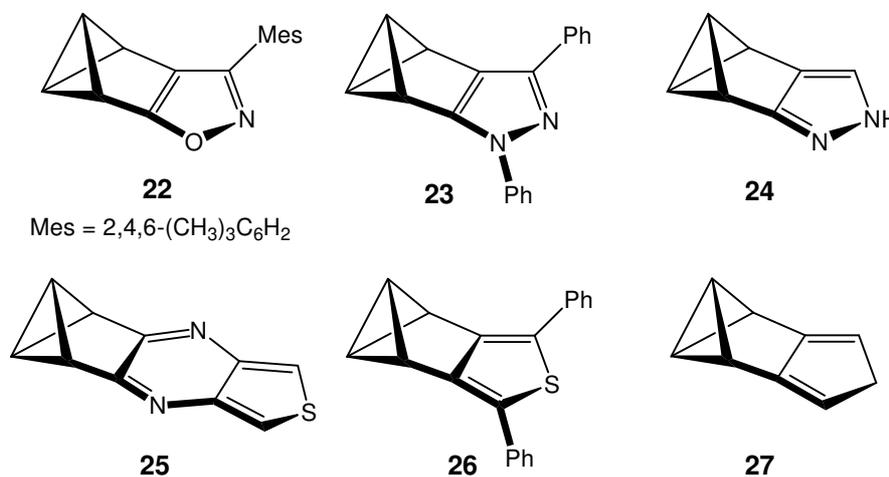
Aus dem gleichen Vorläufermolekül, aus dem auch **13** hervorgeht, entstehen durch Radikalreaktionen mit Thiophenol bzw. Bromtrichlormethan jeweils die Halbkäfigverbindungen **16** und **17**.<sup>[14]</sup>



Mit **18**, dem Diels-Alder-Addukt von Hexachlorcyclopentadien an **1**, reagieren diese Reagenzien ähnlich unter Bildung von **19**.<sup>[15]</sup> Eine verwandte Reaktivität zeigt auch Verbindung **20**, die mit Thiophenol das Pentacyclodecan-Derivat **21** bildet.<sup>[16]</sup>

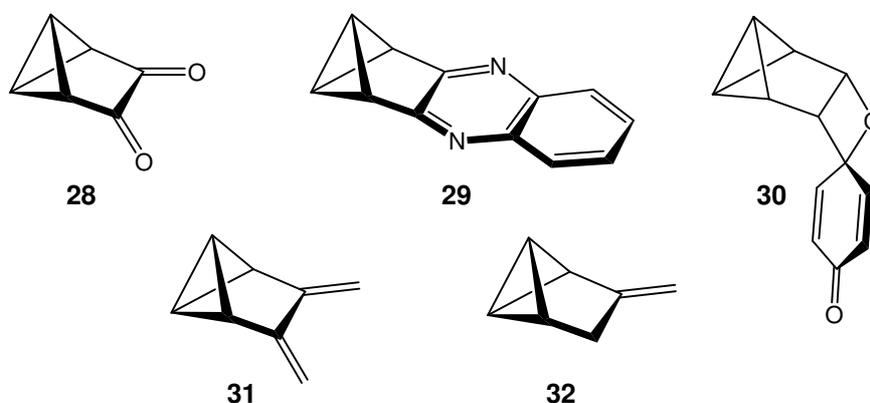


Zugänglich sind auch Valene benzanellierter fünfgliedriger Heteroarene wie **22-26**.<sup>[17]</sup> Diese fallen durch eine ungewöhnlich starke Entschirmung der Bicyclo[1.1.0]butanbrückenkopfkohlenstoffatome auf, ebenso wie **27**, das als zusätzliche Besonderheit im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Kopplung über sechs Bindungen zeigt.<sup>[18]</sup>

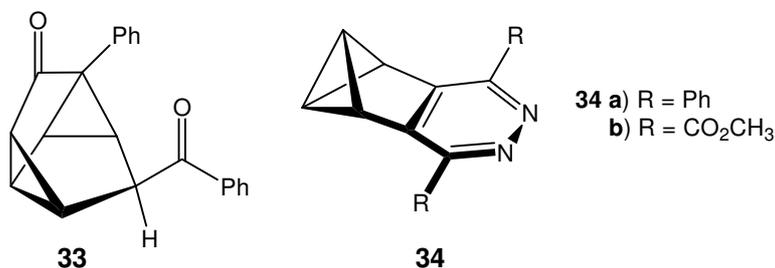


Die Doppelbindung in **1** erlaubt durch ihre hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen eine Vielzahl von Additionsreaktionen. Auf diese Weise sind z.B. Verbindungen wie das Diketon **28** und das daraus erhältliche Chinoxalin **29** darstellbar, dessen Signal der Bicyclo[1.1.0]butanbrückenkopfkohlenstoffe ebenfalls ungewöhnlich stark tieffeld verschoben ist.<sup>[19]</sup>

Strukturen vom Typ **30** liefert die photochemisch induzierte Cycloaddition bestimmter Ketone, die als typische Substrate der Paterno-Büchi-Reaktion bekannt sind.<sup>[20]</sup> Ebenfalls beginnend mit einer Addition an die Doppelbindung führt eine sechsstufige Reaktionssequenz ausgehend von **1** zum Dien **31**.<sup>[21]</sup> Wie auch sein niedrigeres Homologes **32**, ist es attraktiv als Reaktionspartner für Cycloadditionen.<sup>[22]</sup>



Auch das tetracyclische Diketon **33** geht ursprünglich aus einer Diels-Alder Reaktion hervor, der die Abspaltung von Stickstoff sowie eine Reihe von Umlagerungen folgen.<sup>[23]</sup> Eine Diels-Alder Reaktion an die Doppelbindung von **1** ist auch der erste Schritt in der dreistufigen Synthese der Diazabenzobenzvalene **34**.<sup>[24]</sup>

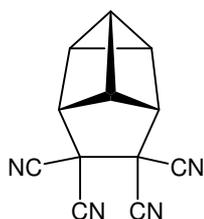


Bei der Umsetzung von **1** mit N-(Chlorthio)succinimid kommt es zur Ausbildung eines *trans*-konfigurierten 1 : 1-Addukts. Anschließende Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> führt zum Benzvalensulfid **35**, der einzigen stabilen Verbindung der Zusammensetzung (CH)<sub>6</sub>S.<sup>[25]</sup>

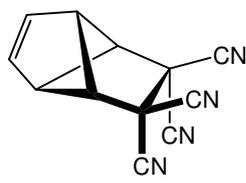


35

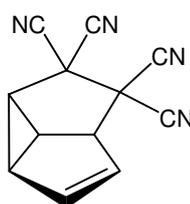
Mit diversen elektronenarmen Doppelbindungen reagiert **1** über verschiedene Zwischenstufen oder auch direkt in konzertierter 1,4-Cycloaddition zu den Verbindungen **36-41**.<sup>[26]</sup>



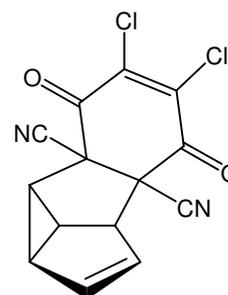
36



37



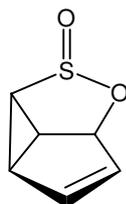
38



39

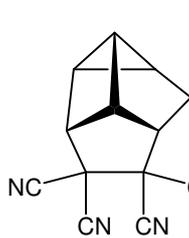


40

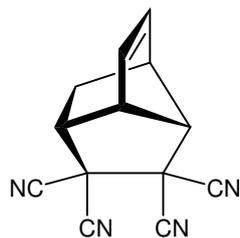


41

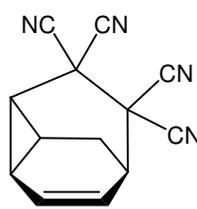
Analog wurden via Homobenzvalen, das auch aus **1** dargestellt wird, die höheren Homologen **42-46** sowie die Verbindungen **47** und **48** gewonnen.<sup>[27, 28]</sup>



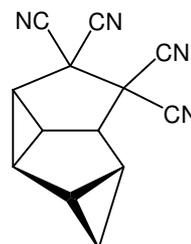
42



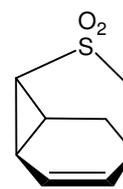
43



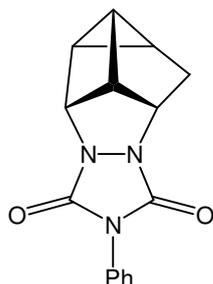
44



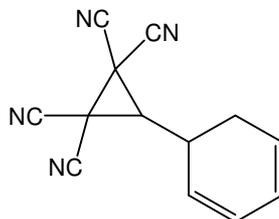
45



46

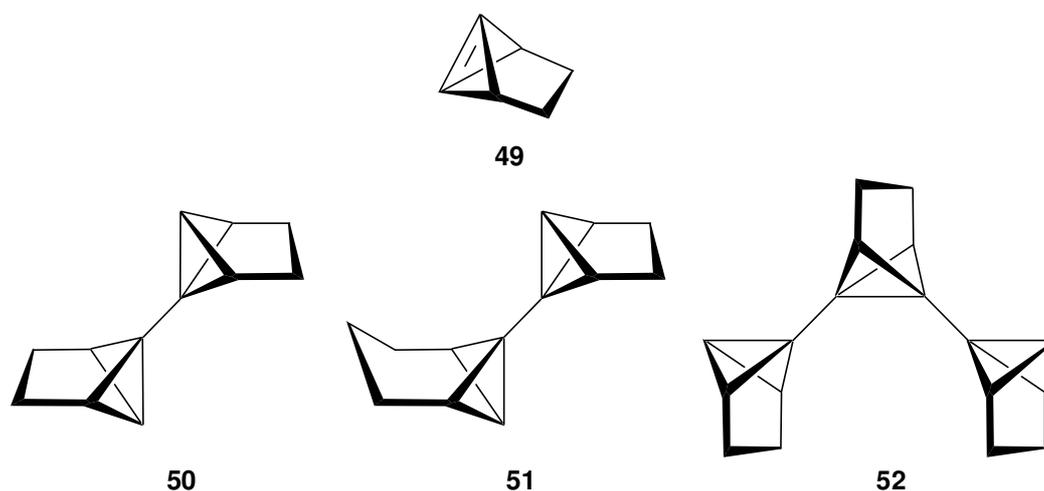


47

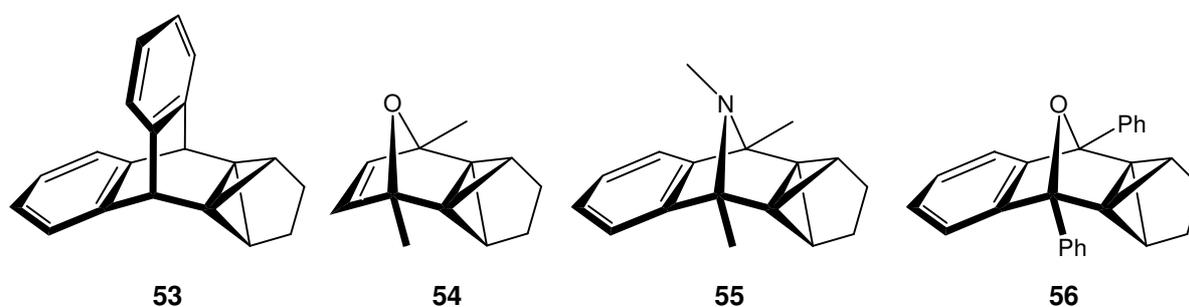


48

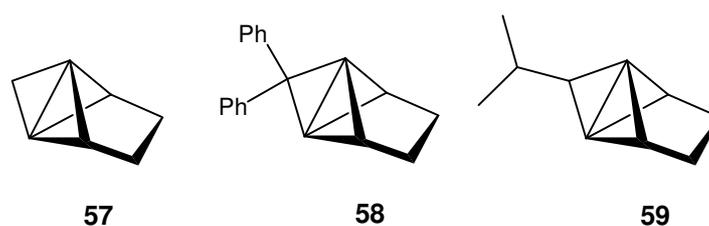
Die durch die Ringspannung bedingte hohe Reaktivität der Bicyclobutaneinheit in **1** ermöglicht auch auf dieser Seite des Moleküls eine vielseitige Chemie. So lässt sich z.B. das Brückenkopfolefin **49** als reaktive Zwischenstufe erzeugen und zu den Kupplungsprodukten **50-52** umsetzen.<sup>[29]</sup>



Durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Dienen lassen sich via **49** auch die [4+2]-Cycloaddukte **53-56** darstellen, die [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellane sind.<sup>[30, 31]</sup>

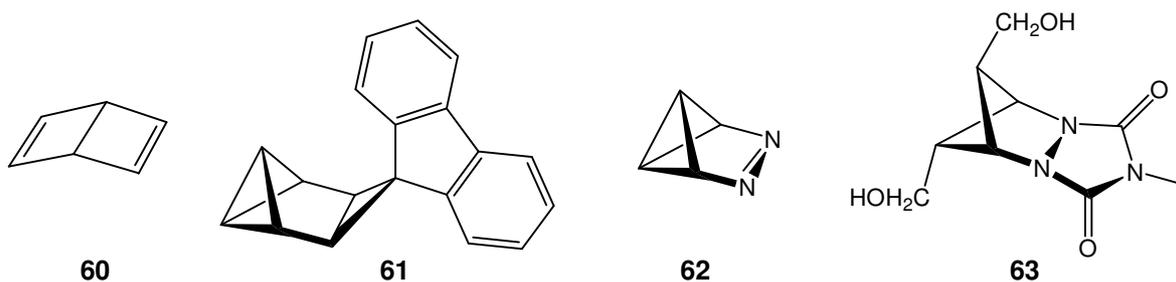


Seit Ende der 80er Jahre sind sogar [1.1.1]Propellane wie **57-59** zugänglich, welche die Grundstruktur von Benzvalen beinhalten.<sup>[32]</sup>

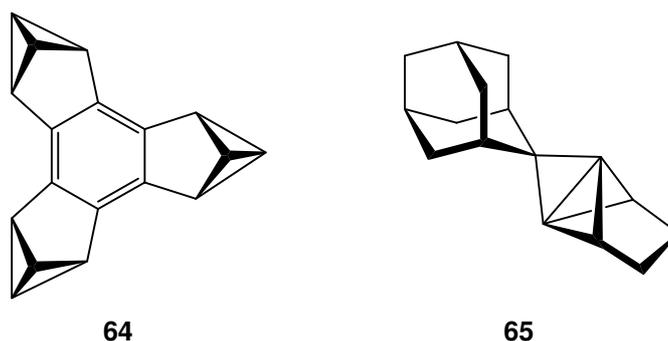


Weitere Folgeprodukte von **1** sind *Dewar*-Benzol (**60**)<sup>[33]</sup> und das Spiro-fluoren **61**.<sup>[34]</sup> Bei diesem zeigen je ein Proton der Tetracycloheptan- und der Fluoreneinheit bedingt durch den geringen Abstand zueinander eine starke Entschirmung und eine Kopplung über sieben Bindungen.

Bekannt ist auch das 3,4-Diazabenzvalen **62**, das als Vorläufer für Tetrahedran angestrebt wurde,<sup>[35]</sup> sowie seine aus **1** herstellbare Vorstufe **63**, aus dem auch ein interessantes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Diradikal synthetisiert wurde.<sup>[36, 37]</sup>



Dieser Vielfalt an Folgeprodukten und Derivaten von **1** sollten nun zwei weitere hinzugefügt werden. Zum einen das Benzolderivat **64**, mit drei anellierten Bicyclobutaneinheiten, das formal ein trimeres Benzvalin darstellt. Zum anderen das C<sub>2v</sub>-symmetrische [1.1.1]Propellan **65**, mit Adamantylrest und inkorporierter Benzvalengrundstruktur. Zur Motivation siehe S. 1.



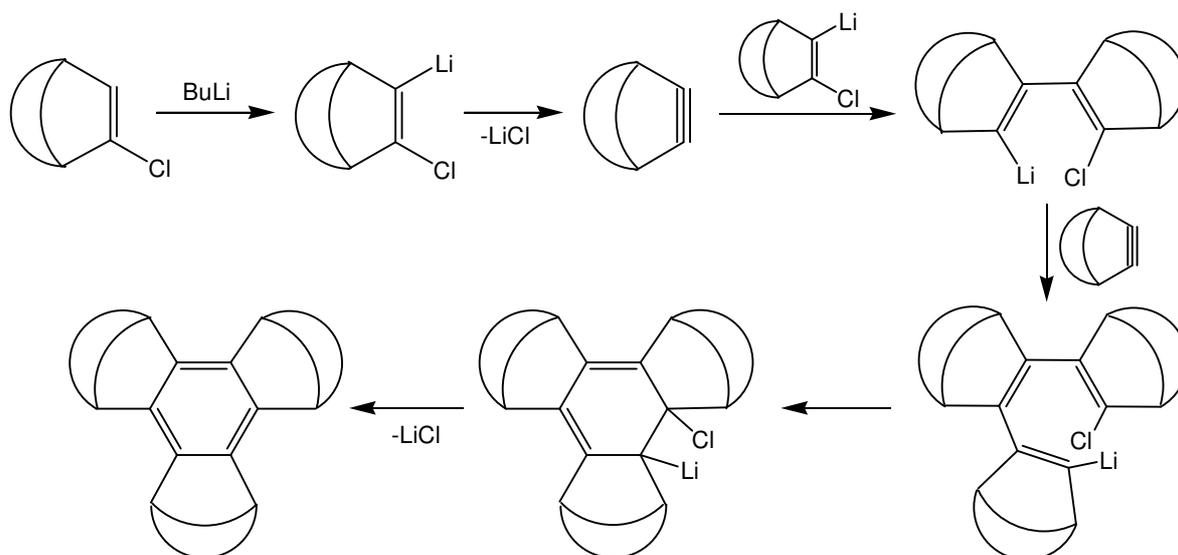
## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Cyclotrimerisierung von Olefinen

In der Literatur sind mehrere dreifach anellierte Benzolderivate, sowohl mit als auch ohne  $\pi$ -System im Anelland, bekannt.<sup>[38]</sup> Die ersten Beispiele wurden ausgehend von Bicyclohalogenalkanen durch Reaktion mit Butyllithium dargestellt. Diese Synthesen lieferten oft nur geringe Ausbeuten. Durch die Nutzung neuer Substrate und Katalysatoren sind heute jedoch viele Vertreter dieser Substanzklasse gut zugänglich.<sup>[39]</sup>

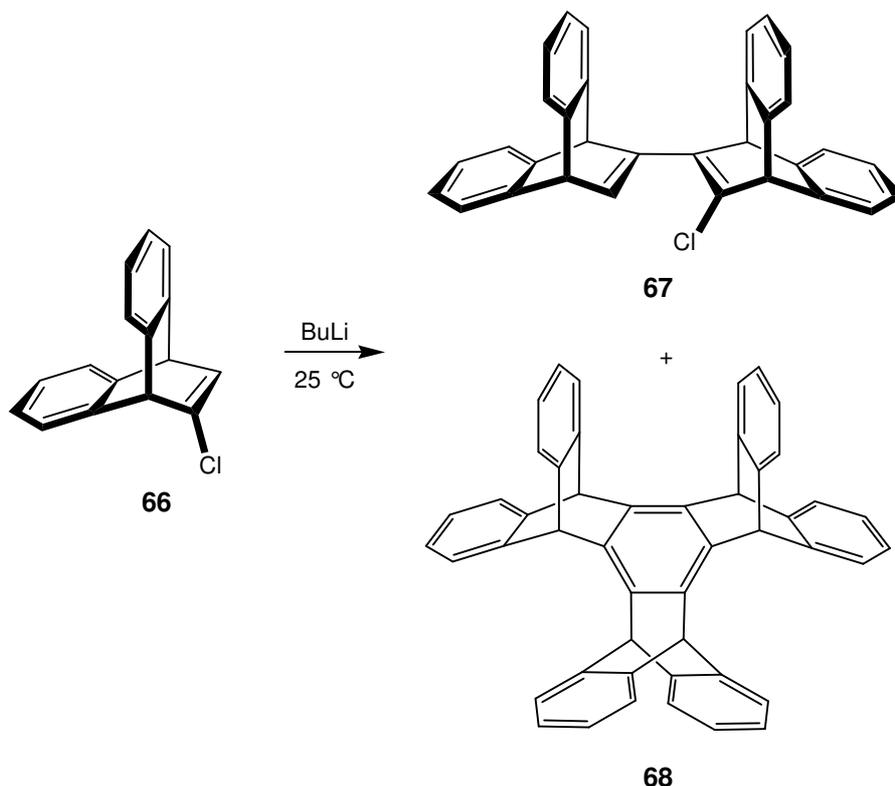
#### 2.1.1 Reaktionen ohne Katalysator – durch Butyllithium vermittelte Cyclisierungen

Wie *Shahla* und *Hart* 1988 bewiesen, verläuft die Bildung der dreifach anellierten Benzolderivate aus Bicycloalkanen mit 1-Lithio-2-halogenetheneinheit nach einem schrittweisen Mechanismus mit Bicycloalkinzwischenstufen.<sup>[40]</sup> Diese durch Eliminierung von Lithiumhalogenid gebildeten Bicycloalkine reagieren schnell mit dem ursprünglichen 1-Lithio-2-halogenethenderivat. Dabei entsteht eine „dimere“ Organolithiumhalogenverbindung, die mit einem weiteren Bicycloalkin ein Hexatrien bildet. Ringschluss zum Cyclohexadien und nachfolgende Eliminierung von Lithiumhalogenid liefern das anellierte Benzol (*Schema 2.1*).



**Schema 2.1:** Mechanismus der durch Butyllithium vermittelten Cyclisierung von Bicycloalkinen.

Die Verbindung **68** wurde erstmals 1970 von *Schwarz et al.* dargestellt.<sup>[41]</sup> Sie versuchten 11-Chlor-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen (**66**) mit Butyllithium bei 25 °C statt wie üblich bei -70 °C zu metallieren. Dabei wurde das „Dimer“ **67** in 30% Ausbeute und ein sehr viel geringer Anteil eines unlöslichen Kohlenwasserstoffs erhalten, der als **68** identifiziert wurde (*Schema 2.2*).

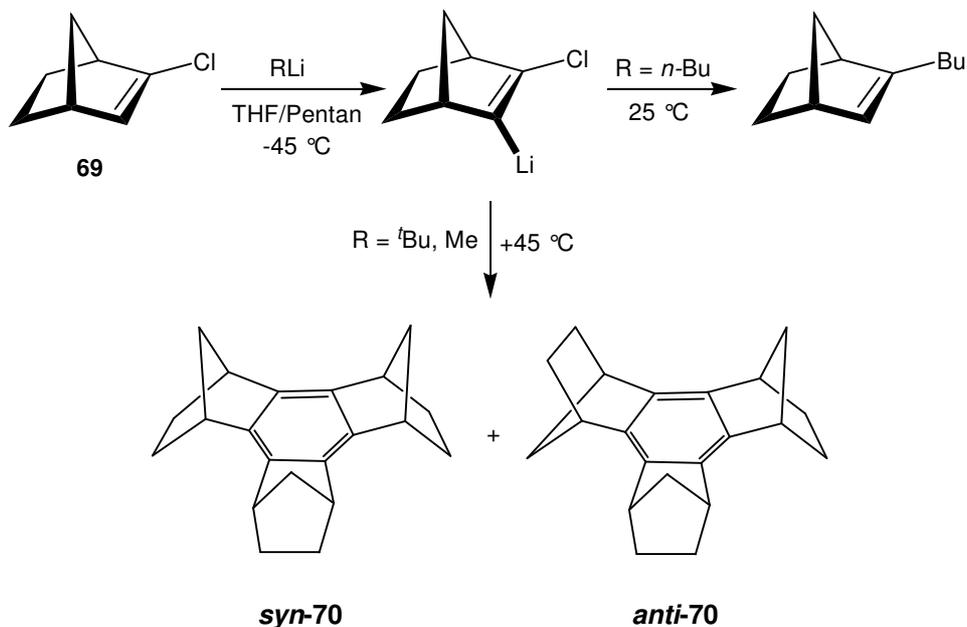


**Schema 2.2:** Kupplung von 11-Chlor-9,10-dihydro-9,10-ethenoanthracen mit BuLi.

1981 gelang es *Hart et al.* durch Zugabe einer Lösung des metallierten Vinylchlorids zu siedendem THF die Ausbeuten an **67** und **68** auf 39 bzw. 20% zu steigern.<sup>[42]</sup>

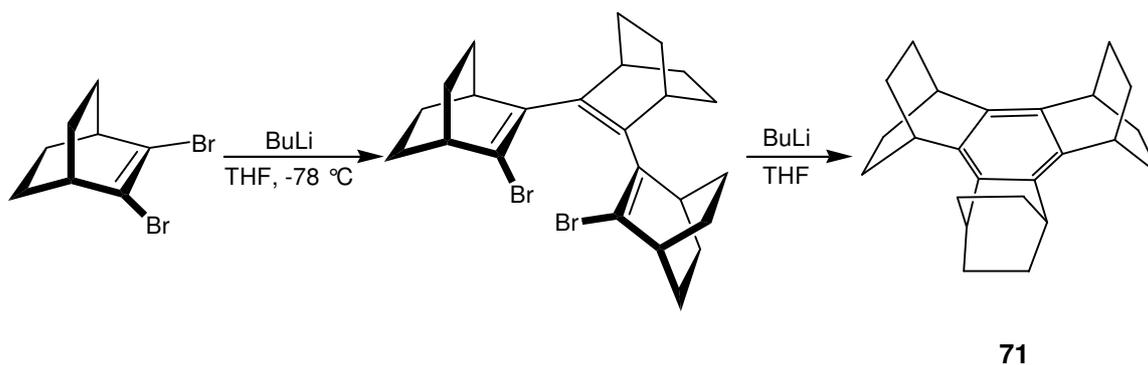
1980 erhielten *Gassmann* und *Gennick*, ausgehend von 2-Chlorbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**69**), analog die trimeren Norbornine **70** als 1 : 2 Gemisch aus **syn-70** und **anti-70** in 9-11% Ausbeute (*Schema 2.3*).<sup>[43]</sup>

Während die Umsetzung von **69** mit *tert*-Butyllithium und Methyllithium zu hochmolekularen Oligomeren, **syn-70** und **anti-70** führte, lieferte die Reaktion mit *n*-Butyllithium das Substitutionsprodukt 2-*n*-Butylbicyclo[2.2.1]hept-2-en als Hauptkomponente.



**Schema 2.3:** Umsetzung von 2-Chlorbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**69**) mit *n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium und Methyllithium.

Später präsentierten *Komatsu et al.* das Trimer **71**.<sup>[44, 45]</sup> Bei der Umsetzung von 2,3-Dibrombicyclo[2.2.2]oct-2-en mit Butyllithium bei tiefer Temperatur wurde das Dibromolefin sehr schnell lithiiert und kuppelte zum offenkettigen, „trimeren“ Dibromid. Durch langsame Zugabe von zwei Äquivalenten Butyllithium bei Raumtemperatur cyclisierte dieses schließlich in 80% Ausbeute zu **71** (*Schema 2.4*).



**Schema 2.4:** Debromierende Trimerisierung von 2,3-Dibrombicyclo[2.2.2]oct-2-en.

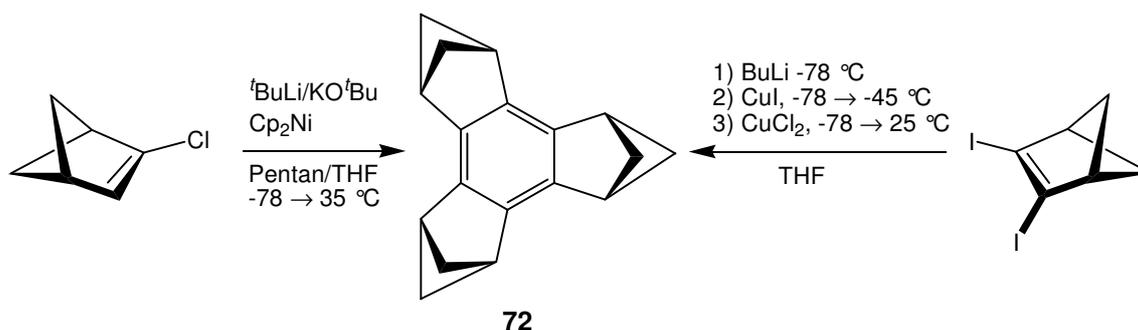
## 2.1.2 Reaktionen mit Katalysator – Übergangsmetallvermittelte Kupplungen

Die Katalyse der Trimerisierung von Acetylenen durch bestimmte Übergangsmetallkomplexe ist seit längerem bekannt.<sup>[46]</sup> In den letzten drei Jahrzehnten wurde auch deren Anwendbarkeit bei der Synthese mit gespannten Ringen anellierter Benzole untersucht und auch ausgehend von anderen Edukten neue, effektivere Synthesewege zu diesen Derivaten erschlossen.

So lieferte 1980 das zu **69** analoge Vinylbromid beim Erhitzen in Gegenwart von Nickelocen oder anderen Metallkatalysatoren ebenfalls **70**.<sup>[43]</sup> Erhitzen allein führte jedoch nicht zum Ziel.

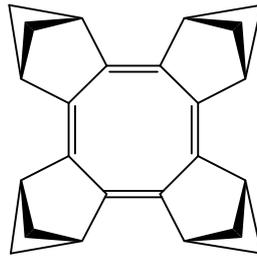
1995 gelangten *Siegel et al.* zu **72**, indem sie 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en mit einer Mischung aus *tert*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butoxid in Pentan/THF mit Nickelocen als Katalysator umsetzten.<sup>[47]</sup> Allerdings war die Ausbeute mit <1% zu gering, um diesem Verfahren präparativen Nutzen zu verleihen (*Schema 2.5*).

*Komatsu et al.* steigerten 2001 die Ausbeute an **72** auf 43%, indem sie ein Di- statt eines Monohalogenolefins einsetzten.<sup>[48]</sup> Sie „trimerisierten“ 2,3-Diiodbicyclo[2.1.1]hex-2-en durch Umsetzung mit Butyllithium in THF bei tiefer Temperatur mit anschließender schrittweiser Zugabe von CuI und CuCl<sub>2</sub>.

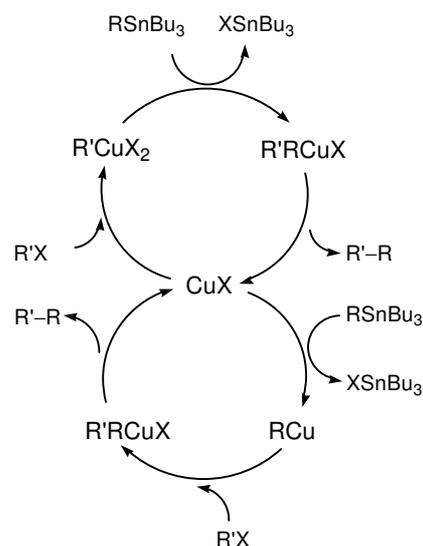


**Schema 2.5:** Darstellung des Trimethanotrindens **72** durch Kupplung unterschiedlich funktionalisierter Bicyclo[2.1.1]hex-2-ene.

Ohne Zugabe von CuCl<sub>2</sub> durchgeführt, lieferte die Reaktion neben einem Gemisch aus **72** und Benzol auch das vierfach anellierte Cyclooctatetraen in 21% Ausbeute.

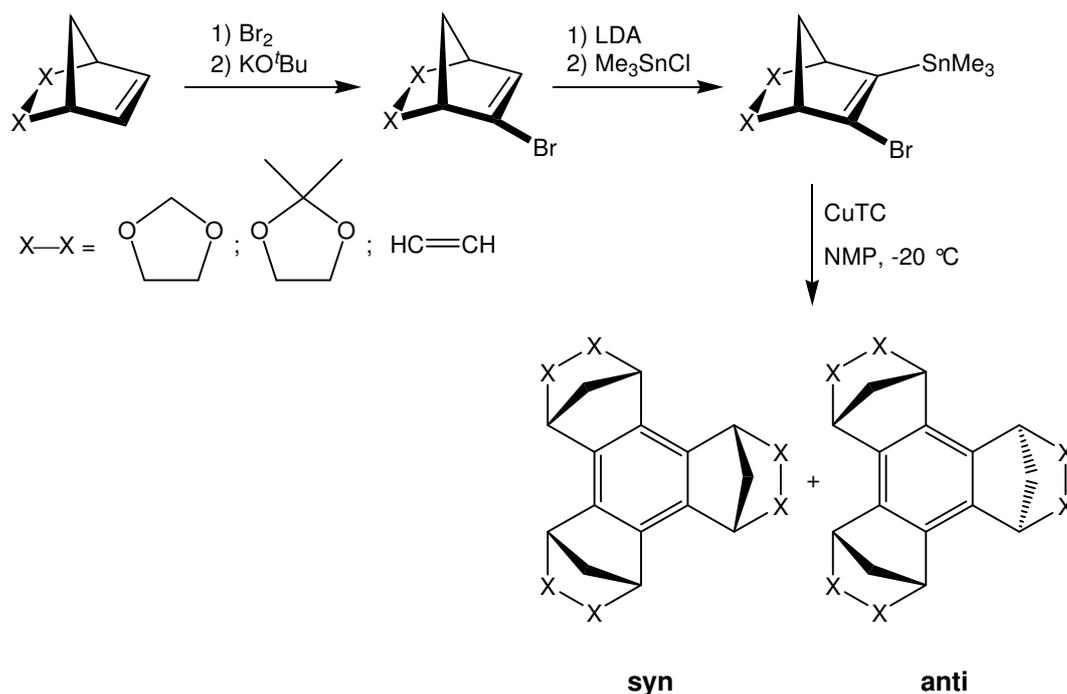


2002 berichteten *De Lucchi et al.* über die erfolgreiche „Trimerisierung“ diverser verschieden funktionalisierter 2-Trimethylstannyl-3-brombicyclo[2.2.1]hept-2-ene zu den entsprechenden Benzolderivaten vom Typ **70**.<sup>[39]</sup> Die Cyclisierung zum Aromaten erreichten sie durch Einsatz von Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat (CuTC), welches *Allred* und *Liebeskind* bereits 1996 als sehr vielseitigen Katalysator beschrieben hatten.<sup>[49]</sup> Sie hatten damit effizient Aryl-, Heteroaryl- und Vinylstannane mit Vinyljodiden und bestimmten Aryljodiden innerhalb von Minuten bei oder sogar unterhalb Raumtemperatur zu den entsprechenden konjugierten Dienen gekuppelt. Dabei wurde eine weitgehende Retention der Konfiguration sowohl hinsichtlich des Organostannans als auch der Vinyljodide beobachtet. Dies schließt einen Radikalkettenmechanismus aus und spricht für einen Mechanismus, bestehend aus Transmetallierung, oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung. Mechanistische Studien sprechen für eine oxidative Addition bestimmter Alkylhalogenide an Cu(I)-Salze.<sup>[50, 51]</sup> Somit kann die Transmetallierung von  $\text{R}^n\text{SnBu}_3$  entweder mit einem  $\text{RCuX}_2$ -Intermediat oder mit  $\text{CuX}$  selbst erfolgen (*Schema 2.6*).



**Schema 2.6:** Mechanismus der kupfervermittelten Kupplung von Alkylhalogeniden mit Zinnorganyle.

*De Lucchi et al.* wendeten das Verfahren auf die Darstellung dreifach anellierter Benzole an, indem sie Stannylfunktion und Halogen an der gleichen Doppelbindung lokalisierten. Dies gelang durch Metallierung der Vinylbromide mit LDA und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylstannan. Die Kupplung der vicinalen Bromstannylalkene mit CuTC lieferte nahezu quantitativ die syn- und anti-tris-anellierten Benzole (*Schema 2.7*).



**Schema 2.7:** Kupplung vicinaler Bromstannylalkene nach *De Lucchi et al.*

CuTC wurde bis heute in einer Vielzahl verschiedener Kupplungsreaktionen erfolgreich als Katalysator eingesetzt.<sup>[52-54]</sup>

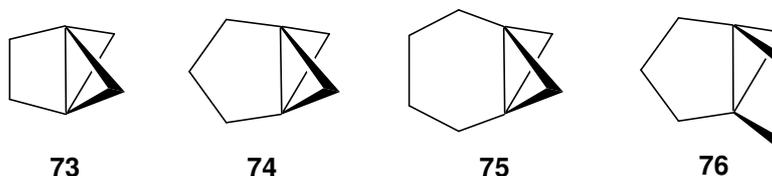
## 2.2 Propellane

Propellane sind seit längerem bekannt und wurden bereits in mehreren Reviews behandelt.<sup>[55-57]</sup> Der Begriff Propellan bezeichnet Verbindungen mit drei "Nicht-Null-Brücken" und einer "Nullbrücke" zwischen zwei Brückenkopf-atomen. Der systematische Name für ein  $[i.j.k]$ Propellan lautet  $\text{Tricyclo}[i.j.k.0^{1,i+2}](i+j+k+2)\text{an}$ .



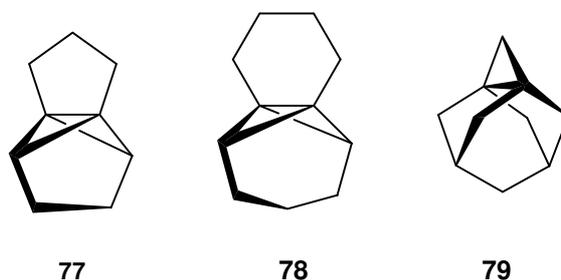
Von besonderem Interesse sind Kleinring-Propellane mit einem oder mehreren drei- oder viergliedrigen Ringen, da viele Vertreter dieser Substanzklasse eine "invertierte" tetraedrische Konfiguration an den Brückenkopf-atomen aufweisen.

Die Literatur beschreibt verschiedene unsubstituierte Beispiele wie [2.1.1]Propellan (**73**),<sup>[58]</sup> [3.1.1]Propellan (**74**)<sup>[59]</sup> und [4.1.1]Propellan (**75**),<sup>[60]</sup> die in reiner Form instabil sind. **74** und **75** können in Lösung aufbewahrt werden. Dagegen konnte **73** nur bei 20 K in einer Argonmatrix identifiziert werden. Beim Erwärmen der Matrix auf 50 K, den Punkt an dem die Matrix erweicht, setzte bereits die Polymerisation ein. [3.2.1]Propellan (**76**) hat bei 195 °C in Lösung bei Luftausschluss eine Halbwertszeit von 20 Stunden, reagiert aber schon bei Raumtemperatur mit Luftsauerstoff unter Bildung eines Copolymers.<sup>[61-64]</sup>

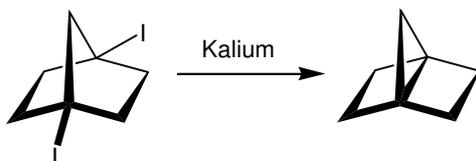


Darüber hinaus sind auch verbrückte Propellane wie **77-79** zugänglich. Die Brücken können aufgrund der zusätzlichen Ringspannung einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Propellane ausüben. So ist das Dehydroadamantan **79** zwar ein [3.3.1]Propellan, aber durch die extra Ringspannung tritt schon bei Raumtemperatur die Copolymerisation mit Luftsauerstoff ein, während dreitägiges Erhitzen in Heptan auf 100 °C unter Luftausschluss **79** nicht verändert.<sup>[65]</sup> Auch das [3.1.1]Propellan **77**

und das [4.1.1]Propellan **78** sind isolierbar und wurden mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht.<sup>[57, 66]</sup>

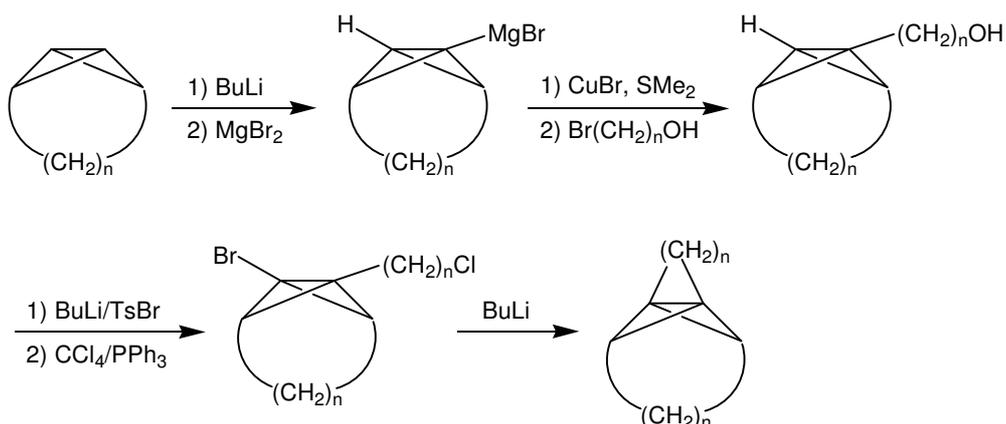


Es gibt unterschiedliche Wege zur Synthese von Propellanen. Eine allgemein durchführbare Route zu Propellanen mit mindestens einem Dreiring besteht in der Dehalogenierung an den Brückenköpfen halogener bicyclischer Kohlenwasserstoffe wie in *Schema 2.8* exemplarisch an [2.2.1]Propellan gezeigt ist.<sup>[56]</sup>



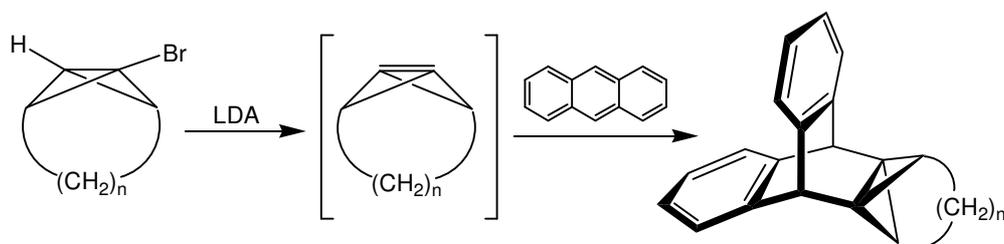
**Schema 2.8:** Darstellung von [2.2.1]Propellan durch Dehalogenierung von 1,4-Diiodnorboman.

Überbrückte Derivate wie **77** und **78** sind aus den zugehörigen überbrückten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten zugänglich (*Schema 2.9*).<sup>[56, 57]</sup> Durch Lithierung eines Brückenkopfkohlenstoffatoms, Umwandlung der resultierenden Lithium- in die Magnesiumverbindung und anschließende Reaktion mit einer katalytischen Menge Kupfer(I)bromid entsteht ein Cuprat, das mit einem Bromalkohol gekuppelt wird. Das Produkt wird dann in zwei Schritten in ein Dihalogenid überführt, aus dem durch Umsetzung mit Butyllithium das Propellan hervorgeht.



**Schema 2.9:** Cupratweg zu verbrückten Propellanen ausgehend von 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen nach *Szeimies et al.*<sup>[57]</sup>

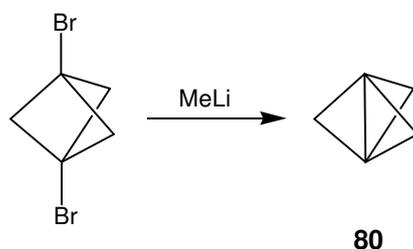
Eine andere Möglichkeit besteht in der Nutzung von 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Zwischenstufen, die aus den zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Bromierung eines Brückenkopfkohlenstoffatoms und anschließende Eliminierung von Bromwasserstoff generiert werden können. Diese kurzlebigen Zwischenstufen lassen sich mit diversen Dienen als Diels-Alder-Addukte abfangen (*Schema 2.10*).<sup>[57]</sup>



**Schema 2.10:** Darstellung verbrückter Propellane durch Diels-Alder-Reaktion von 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-enen nach *Szeimies et al.*<sup>[57]</sup>

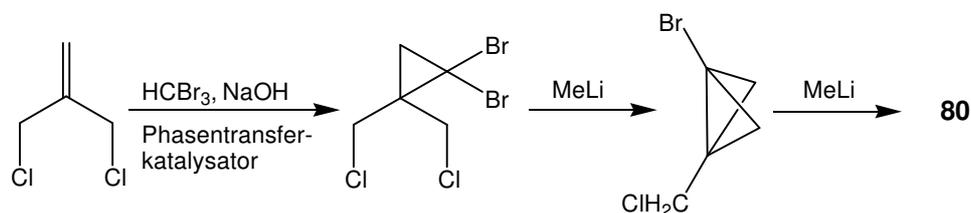
Der interessanteste Vertreter dieser Substanzklasse ist das [1.1.1]Propellan (**80**). Dieses kleinste aller Propellane nimmt nicht nur aufgrund seiner Größe eine Sonderstellung ein. Schon vor seiner Darstellung war dieses Molekül Gegenstand intensiver theoretischer Studien.<sup>[67, 68]</sup> Die dabei vorhergesagten Eigenschaften wie Leichtigkeit der Bildung, Haltbarkeit, Struktur, Photoelektronenspektrum und Bildungsenthalpie wurden später durch experimentelle Studien bestätigt.<sup>[68-71]</sup> Damit

ist es das erste polyatomare Molekül, dessen quantenchemische Berechnungen zur überraschenden Voraussage der Isolierbarkeit führte. Die dadurch motivierte Synthese gelang 1982 *Wiberg* und *Walker* in 13 Stufen aus käuflichen Chemikalien via 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan (*Schema 2.11*).<sup>[72]</sup>



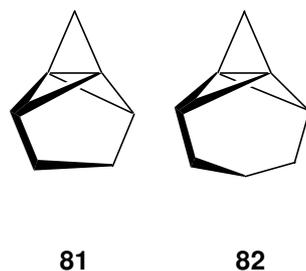
**Schema 2.11:** Darstellung von [1.1.1]Propellan aus 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan nach *Wiberg* und *Walker*.<sup>[72]</sup>

*Szeimies et al.* entwickelten 1985 eine zweistufige Synthese für **80** aus käuflichen Reagenzien (*Schema 2.12*).<sup>[73, 74]</sup>



**Schema 2.12:** Synthese von [1.1.1]Propellan nach *Szeimies et al.*<sup>[73, 74]</sup>

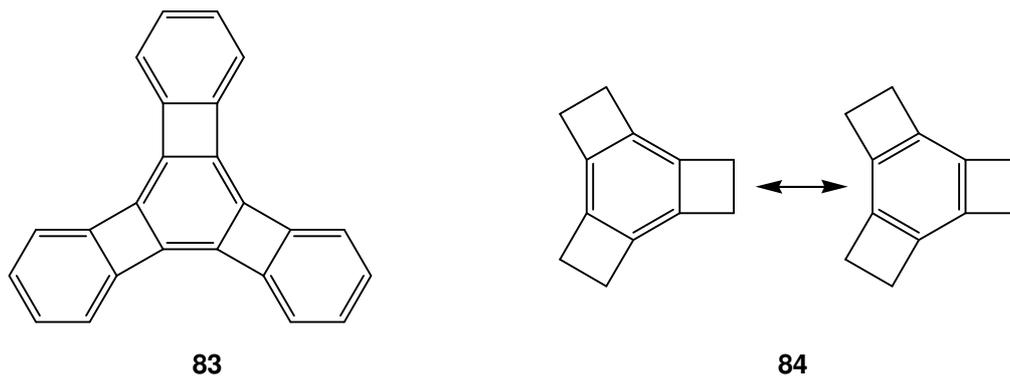
1989 zeigten *Szeimies et al.*, dass der letzte Schritt dieser [1.1.1]Propellan-Synthese auch auf die Herstellung der überbrückten [1.1.1]Propellane **81** und **82** übertragbar ist.<sup>[32]</sup> Gemäß *Schema 2.9* sind **81** und **82** damit leicht aus den gut zugänglichen Kohlenwasserstoffen Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan und Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan erhältlich.



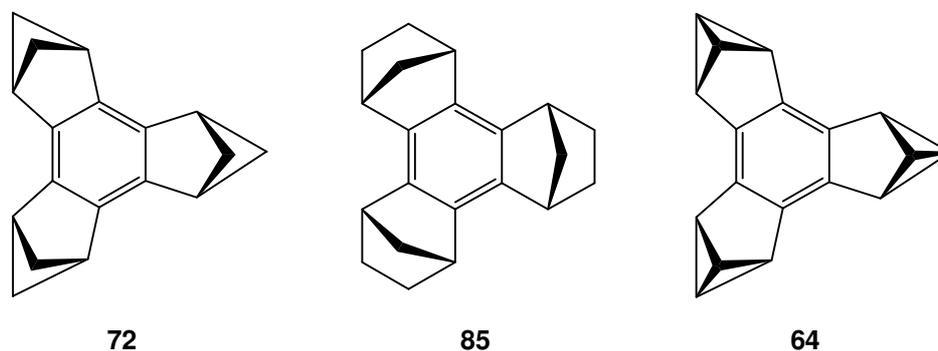
### 3. Problemstellung

#### 3.1 2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-1,2,3:4,5,6:7,8,9-trimetheno-1H-trinden (64)

Die kontroverse Diskussion über den Ursprung der  $D_{6h}$ -Symmetrie des Benzols<sup>[75]</sup> wurde von *Haas* und *Zilberg*<sup>[76]</sup> durch die spezifische Zuordnung einer bestimmten Schwingungsfrequenz des elektronisch angeregten Benzols beendet. Beim Übergang des Benzols vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand wird ein  $\pi$ -Elektron aus einem bindenden in ein antibindendes Molekülorbital befördert. Im Allgemeinen wird bei einer derartigen Anregung eines Bindungselektrons die Bindung zwischen den zwei betreffenden Atomen geschwächt, was eine niedrigere Frequenz der betreffenden Valenzschwingung zur Folge hat. Im Falle von Benzol gibt es nun eine C-C-Valenzschwingung, deren Frequenz im angeregten Zustand des Benzols höher ist als im Grundzustand. Somit schwächt das  $\pi$ -Elektron im Grundzustand diese C-C-Bindung. Folglich muss es das  $\sigma$ -Elektronensystem sein, das die  $D_{6h}$ -Symmetrie verursacht, wohingegen das  $\pi$ -Elektronensystem die  $D_{3h}$ -Symmetrie, d.h. lokalisierte  $\pi$ -Bindungen, bevorzugen würde.<sup>[76]</sup> Dies steht im Widerspruch zur traditionellen Sicht, nach der die  $D_{6h}$ -Symmetrie der vollständigen  $\pi$ -Elektronendelokalisierung zugeschrieben wird.<sup>[77]</sup> Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass das  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Benzols die  $D_{6h}$ -Symmetrie verursacht und das  $\pi$ -Elektronensystem dem entgegenwirkt und die  $D_{3h}$ -Symmetrie anstrebt.<sup>[75, 78]</sup> *Vollhardt et al.* entdeckten die ersten symmetrisch substituierten Benzole mit lokalisierten  $\pi$ -Bindungen, z.B. das Tris(benzocyclobuta)benzol **83**.<sup>[79-83]</sup> Aufgrund der Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der peripheren Benzolringe mit denen der zentralen Benzoleinheit kommt es zur Lokalisation der  $\pi$ -Elektronen im Sinne der gezeichneten Kekulé-Struktur. Mit anderen Worten: Durch die Lokalisierung weichen die  $\pi$ -Elektronen in den Vierringen einer ungünstigen Situation wie im 1,3-Cyclobutadien aus.<sup>[84]</sup> Dementsprechend bewirken die Vierringe in Triscyclobutabenzol **84**<sup>[85]</sup> keine Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und somit keine Bindungslängenalternanz im Sechsring, wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigte.<sup>[86]</sup>



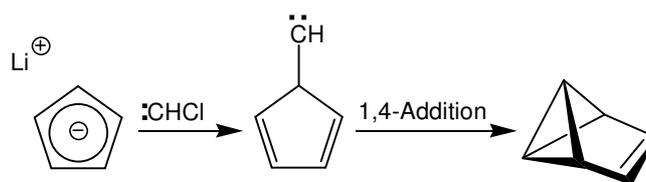
*Siegel et al.* stellten 1995 das Trimethanotrinden **72** als erstes Beispiel eines Benzols mit drei anellierten  $\sigma$ -Bindungssystemen vor, das eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz aufweist.<sup>[47, 87]</sup> Der letzte Schritt der Synthese war aber mit weniger als 1% Ausbeute nicht effektiv genug, um außer der Röntgenstrukturanalyse weitere Untersuchungen zuzulassen. Jedoch publizierten *Matsuura und Komatsu* 2001 eine verbesserte Syntheseroute für **72**.<sup>[48]</sup>



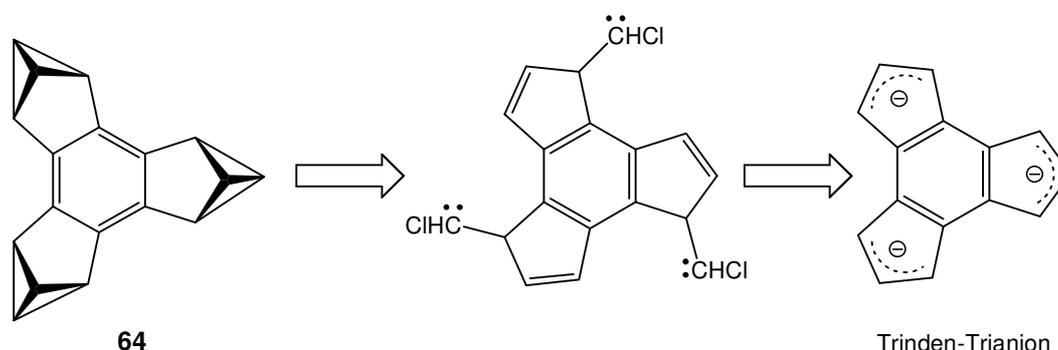
Man kann die Bindungslängenalternanz in **72** auf eine ähnliche Ursache zurückführen wie die in **83**, weil die hohe Spannungsenergie der 1,3-überbrückten Cyclobutaneinheiten gut konjugationsfähige  $\sigma$ -Molekülorbitale mit hohem p-Charakter an den C-Atomen hervorruft, welche direkt an den Benzolkern gebunden sind. Dass eine größere Spannungsenergie eine größere Bindungslängenalternanz bewirkt, zeigt der Vergleich von **72** mit **85**. Die 1,3-überbrückten Cyclopentaneinheiten in **85** sind weniger gespannt und führen zu einem kleineren Unterschied der Längen von formalen Einfach- und Doppelbindungen im Benzolkern als in **72**.<sup>[88, 89]</sup> Noch stärker gespannt ist das  $\sigma$ -Bindungssystem in den 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]-butaneinheiten des Trimethenotrindens **64**, weshalb man eine stärkere Bindungslängenalternanz im Benzolkern erwarten könnte als bei **72**. Indessen zeigen

quantenchemische Modellrechnungen und auch Röntgenstrukturuntersuchungen von Modellverbindungen, dass die Stärke der Bindungslängenalternanz bei **64** zwischen der von **72** und der von **85** liegen sollte.<sup>[90]</sup> Zur experimentellen Überprüfung dieser Voraussagen wurde in der vorliegenden Arbeit die Synthese von **64** angestrebt.

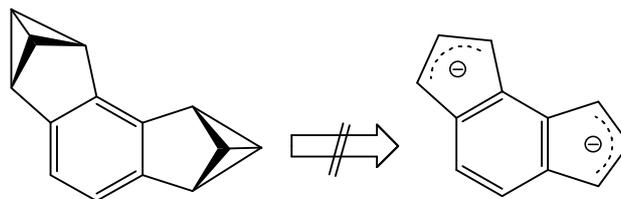
Die naheliegendste Methode ein solches Molekül zu synthetisieren wäre die Anwendung des Prinzips der Synthesen von Benzvalen und Benzobenzvalen auf das von *Katz* und *Slusarek* beschriebene Trinden-Trianion.<sup>[91]</sup> Bei der Darstellung von Benzvalen nach *Katz et al.* wird durch Reaktion von Lithium-Cyclopentadienid mit dem aus Dichlormethan und Methyllithium resultierenden Chlorcarben das Bicyclobutangerüst generiert. Dabei wird vermutlich zunächst ein Cyclopentadienylcarben gebildet, das anschließend in einer bei Carbenen seltenen 1,4-Addition zu Benzvalen cyclisiert.<sup>[6]</sup>



Ähnlich dazu und analog zur Bildung von Benzobenzvalen aus Indenyllithium könnte die Reaktion beim Trinden-Trianion ablaufen. Durch 1,4-Additionen der intermediären Carbene müssten auch hier Bicyclobutane entstehen, was direkt zum Zielmolekül führen würde, da der Benzolring bereits aufgebaut ist.

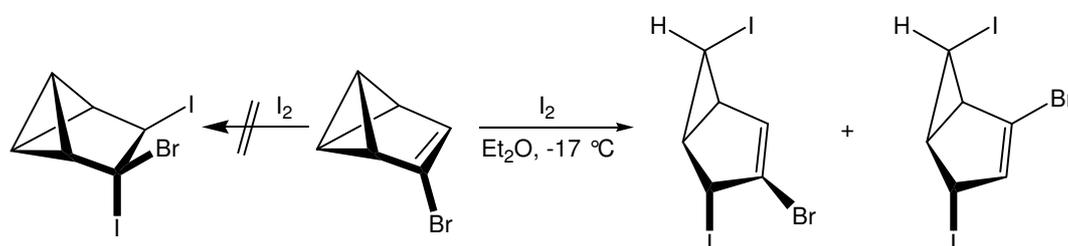


Jedoch hatte *Cohrs* bereits vergeblich versucht auf diesem Wege ein Benzol darzustellen, das zwei Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten in den Positionen 2 und 4 überbrückt und diese in den Positionen 1 und 2 bzw. 3 und 4 trägt.<sup>[92]</sup>

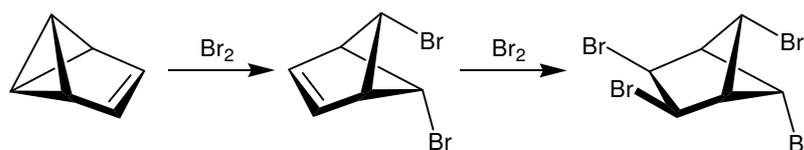


Aus diesem Grund ist die Erfolgsaussicht für obige Route recht gering. Es wurde daher ein Weg eingeschlagen, auf dem drei Einheiten eines entsprechend funktionalisierten Alkens analog den im Kenntnisstand beschriebenen Reaktionen zu **64** cyclisiert werden sollten.

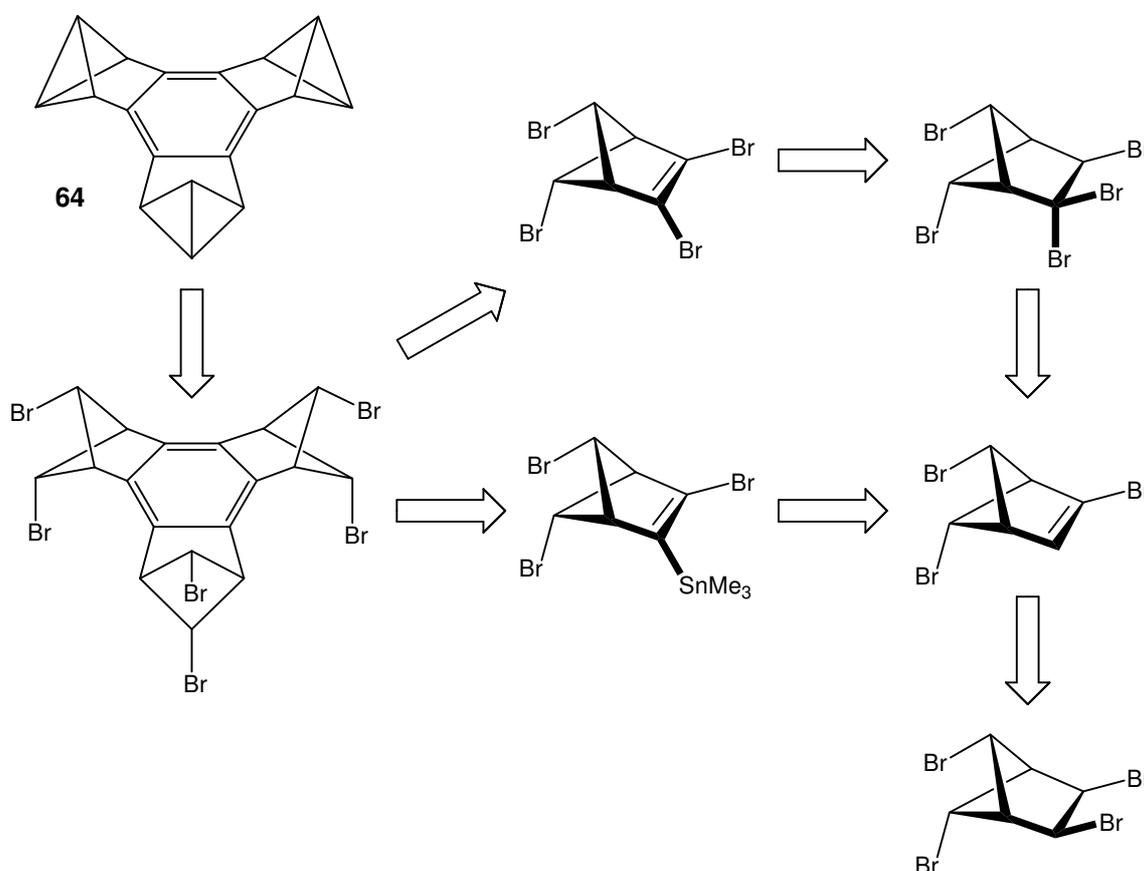
Eine Syntheseroute würde ein vicinales Dihalogenolefin erfordern, welches nach einer der beiden Varianten von *Komatsu et al.* reduzierend dehalogeniert werden könnte.<sup>[48]</sup> Ein in 3- und 4-Position dihalogeniertes Benzvalen ist aber aufgrund der Anfälligkeit des Bicyclobutansystems für Umlagerungen nicht zugänglich.<sup>[93-95]</sup> Bei früheren Versuchen Halogene an 3-Brombenzvalen zu addieren, um anschließend durch Eliminierung von HX zu einem derartigen Molekül zu gelangen, fielen nur die jeweiligen Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene an.<sup>[96]</sup>



Aus diesem Grunde wurde ein halogeniertes Alken angestrebt, in dem das Bicyclo[1.1.0]butan-System mit einer Schutzgruppe versehen ist. Eine solche Strategie wurde bereits erfolgreich angewendet.<sup>[10]</sup> Als Ausgangsmaterial bot sich 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en an, das durch Addition von Brom an Benzvalen in hoher Ausbeute entsteht, wobei die Addition formal in 1,6-Position stattfindet.<sup>[94, 95]</sup> Bei Einsatz von zwei Äquivalenten Brom nimmt die Doppelbindung von 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en das Brom zum 2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan auf.<sup>[97]</sup> Die *cis*-Addition ist wohl eine Konsequenz der geringen Nucleophilie der Ethen-Einheit der Dibromverbindung, so dass anstelle der elektrophilen eine radikalische Addition abläuft.

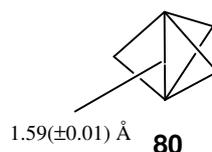


Die Eliminierung von HBr aus dem Tetrabrombicyclohexan sollte 2,5-*endo*,6-*anti*-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en liefern, welches durch Addition von Brom in eine Pentabromverbindung übergehen sollte. Daraus könnte durch Eliminierung von HBr 2,3,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hex-2-en entstehen. Die Cyclisierung von drei Einheiten dieser Verbindung unter den Bedingungen von *Matsuura* und *Komatsu* könnte ein Hexabromtrimethanotrinden-Derivat hervorbringen. In diesem sollten durch dreifache 1,3-Eliminierung von Brom drei Bicyclo[1.1.0]butan-Einheiten generierbar sein, wodurch das Zielmolekül **64** resultieren würde.<sup>[48]</sup> Alternativ könnte als Vorstufe für das Hexabromtrimethanotrinden-Derivat 3,5-*endo*,6-*anti*-Tribrom-2-trimethylstannylbicyclo[2.1.1]hex-2-en dienen, das nach *De Lucchi et al.* mit CuTC in gewünschter Weise reagieren sollte.<sup>[39]</sup>

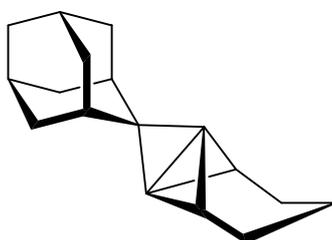


### 3.2 Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan} (65)

Der interessanteste Aspekt von [1.1.1]Propellanen liegt in der Natur der zentralen Bindung zwischen den „invertierten“ Brückenkopf-Kohlenstoffatomen. Wie Röntgenstrukturanalysen an verschiedenen [1.1.1]Propellanderivaten gezeigt haben, liegt der Abstand dieser Atome mit  $1.59(\pm 0.01)$  Å nur wenig über der Länge normaler C-C-Bindungen.<sup>[98]</sup>



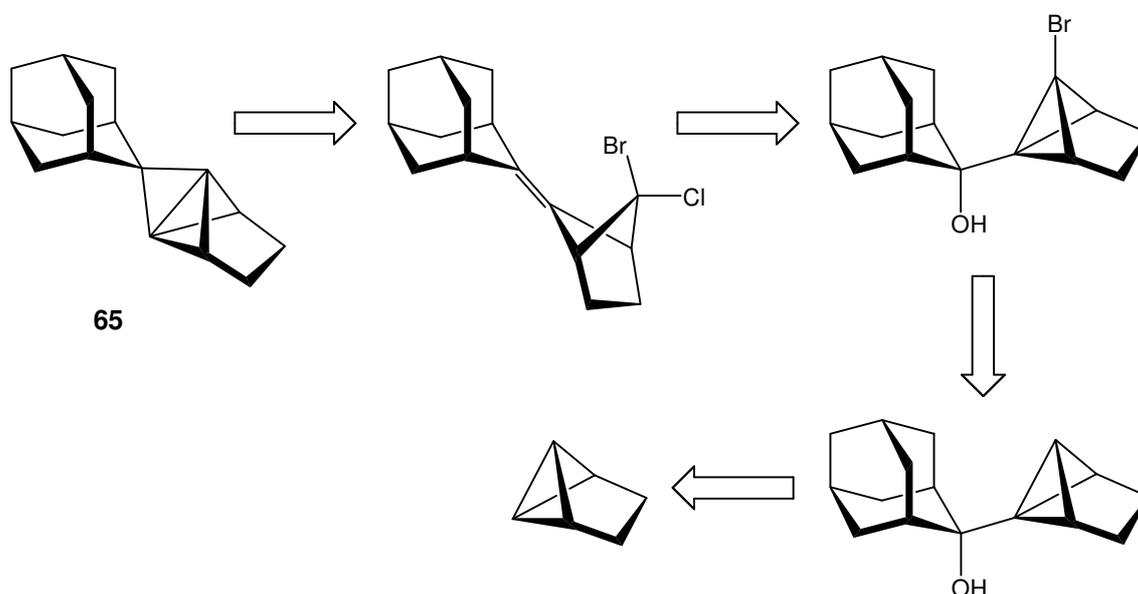
Zum Verständnis dieser Bindung wurden intensive Studien in Form von Rechnungen durchgeführt.<sup>[99]</sup> Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuteten auf eine kovalente Bindung hin. Gestützt wurde diese Aussage durch die Existenz eines bindungskritischen Punktes. Es wurde aber keine Konzentration von Deformationselektronendichte in dieser Region gefunden.<sup>[98]</sup> Luger, Szeimies *et al.* präsentierten daraufhin 2005 eine Studie zur Elektronendichteverteilung im Propellanderivat **86** mit quantitativen Ergebnissen eines Synchrotronexperiments.<sup>[100]</sup> Das Molekül kristallisierte in der Raumgruppe *Pmmn* und hatte, bedingt durch eine 1 : 1 Fehlordnung der zentralen Methylengruppe der Trimethylenbrücke, eine kristallographische *mm2*-Symmetrie mit neun unabhängigen Kohlenstoffatomen.

**86**

Um die experimentell erhaltene mit der theoretischen Elektronendichte zu vergleichen, hatten die Autoren zusätzlich Rechnungen auf dem Dichtefunktionalniveau B3LYB durchgeführt. Im Gegensatz zur Theorie unterscheidet sich die Verteilung der experimentellen Dichten in den beiden durch die kristallographisch

unabhängigen Flügel aufgespannten Ebenen geringfügig. Die Autoren führten dies teilweise auf die Nachbarschaft des fehlgeordneten Molekülteils zurück. Zwar waren die wesentlichen Merkmale dennoch vergleichbar und es „*konnten alle erwarteten topologischen Merkmale in Form kritischer Punkte lokalisiert werden*“.<sup>[100]</sup> Die Bindungsordnung zwischen den „invertierten“ Brückenkopf-Kohlenstoffatomen beträgt 0.71. Noch bessere Ergebnisse könnten allerdings mit einem Kristall erzielt werden, der anders als der von **86** keine Fehlordnung aufweist. Der Ersatz der Trimethylenbrücke in **86** durch eine Dimethylenbrücke führt zum vollständigen Verlust der in **86** noch vorhandenen konformativen Beweglichkeit. Von dem völlig starren Molekül **65** wurde daher erhofft, dass es in Form brauchbarer Kristalle auftritt.

Die Synthese des Propellans **65** sollte in Anlehnung an die Darstellung von **86** durchgeführt werden. Durch Umsetzung von 1-Lithiotricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan mit Adamantanon sollte ein tertiärer Alkohol entstehen, der mit Butyllithium und Tosylbromid am verbleibenden freien Brückenkopf bromiert werden könnte. Mit Hilfe des von *Corey* eingeführten Reagens N-Chlorsuccinimid (NCS)/Dimethylsulfid (Me<sub>2</sub>S) würde dann am selben Kohlenstoffatom ein Chloratom eingeführt werden. Die damit einhergehende Öffnung der zentralen Bindung des Bicyclobutansystems würde begleitet von der Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Adamantan- und Bicyclohexan-Einheit unter Abspaltung der Hydroxylfunktion. Das resultierende Olefin sollte schließlich durch Behandlung mit Methyllithium zum Propellan umgesetzt werden.



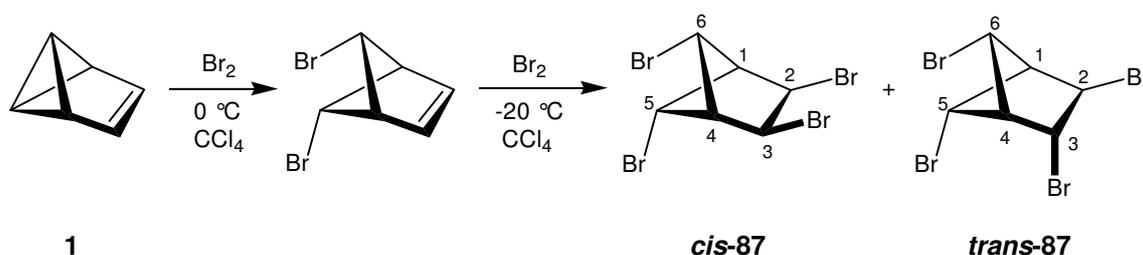
Aufgrund der großen Ähnlichkeit von Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan, dem Hydrierungsprodukt von Benzvalen (**1**), mit Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan, dem Ausgangsmaterial von **86**,<sup>[100]</sup> sollte die Synthesesequenz von **86** auf **65** übertragbar sein.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Versuche zur Synthese von 2,3,4,5,6,7,8,9-Octahydro-1,2,3:4,5,6:7,8,9-trimetheno-1*H*-trinden (64)

#### 4.1.1 Addition von Brom an 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en

V 1 Wie im Abschnitt 3.1 geschildert, war 2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (**cis-87**) als Ausgangsverbindung vorgesehen. Sie wurde nach der Vorschrift von *Wäbke* durch Addition von Brom an 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en hergestellt,<sup>[97]</sup> das *Roth* und *Katz* mit hoher Ausbeute durch Umsetzung von Benzvalen (**1**) mit Brom erhalten hatten.<sup>[93, 94]</sup>



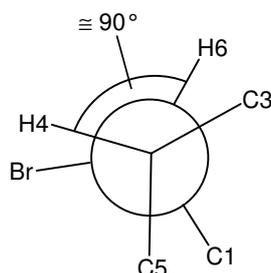
V 2 Bei der mehrfachen Wiederholung dieses Versuchs wurde festgestellt, dass neben **cis-87** in signifikanter Menge ein bisher nicht beobachtetes Produkt entsteht. Die sechs neuen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren alle Ein-Protonen-Signale, was darauf hindeutete, dass die neue Komponente, im Gegensatz zu **cis-87**, unsymmetrisch war. Die Kopplungskonstanten ähnelten jedoch denen von **cis-87**. In Verbindung mit den Multiplizitäten legte dies die Vermutung nahe, es könnte sich bei dieser Verbindung um das Addukt 2-*exo*,3-*endo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (**trans-87**) handeln.

Während 1,4-H in **cis-87** (d von pseudo t bei 3.13 ppm) eine Kopplung von 2.9 Hz mit 5-H aufweisen, finden sich im Spektrum der neuen Verbindung in unmittelbarer Nachbarschaft hoch- bzw. tieffeld dazu (3.10 und 3.23 ppm) zwei Signale (jeweils ddd) mit einer Kopplungskonstante von 2.5 bzw. 2.7 Hz. Darüber hinaus manifestieren sich eine wechselseitige Kopplung dieser Protonen mit 6.8 Hz und eine kleine Kopplung von 1.4 bzw. 1.2 Hz. Diese Feinstrukturen sind typisch für das

Bicyclo[2.1.1]hexan-System,<sup>[101]</sup> so dass diese Signale 1-H und 4-H von **trans-87** zugeordnet werden. Aus Symmetriegründen taucht im Spektrum von **cis-87** die wechselseitige Kopplung von 1-H und 4-H ( ${}^4J_{1,4}$ ) nicht auf und die Vicinalkopplungen  ${}^3J_{1,2}$  und  ${}^3J_{3,4}$  verbergen sich in einem AA'XX'-Aufspaltungsmuster.

Das Signal von 5-H liegt mit einer Verschiebung von 5.12 ppm direkt neben dem Signal des 5-H von **cis-87** (5.04 ppm). Aufgrund des Zick-Zack-Bindungspfad wechselwirkt 5-H in **trans-87** jedoch zusätzlich mit 3-H ( ${}^4J_{3,5} = 2.3$  Hz). Dies führt zur Feinstruktur eines Quartetts. 5-H in **cis-87** liefert dagegen nur ein Triplett, da die Protonen in den Positionen 2 und 3 *endo*-orientiert sind und damit keine long-range-Kopplung entlang eines W-förmigen Bindungsweges mit 5-H eingehen. Mit 2.5 und 2.7 Hz sind die Kopplungen  $J_{1,5}$  und  $J_{4,5}$  in **trans-87** etwas kleiner als die in **cis-87** (2.9 Hz).

Wie schon in **cis-87** zeigen die Brückenkopfprotonen in **trans-87** keine aufgelöste Kopplung mit dem vicinalen 6-H. Der Interplanarwinkel beträgt hier nahezu  $90^\circ$ ,<sup>[102]</sup> was nach der Karplus-Conroy-Beziehung zu einer Kopplung von nahe 0 Hz führt.



**Schema 4.1:** Durch den Interplanarwinkel von ca.  $90^\circ$  verringert sich die Kopplung zwischen den Brückenkopfprotonen und 6-H auf nahe 0 Hz.

Das  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigte, dass es sich bei der neuen Verbindung um **trans-87** handelte. Die chemischen Verschiebungen sind denen von **cis-87** sehr ähnlich. Bedingt durch die geringe Symmetrie weist **trans-87** sechs gleich intensive Signale auf, während es bei **cis-87** nur vier Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 1 sind.

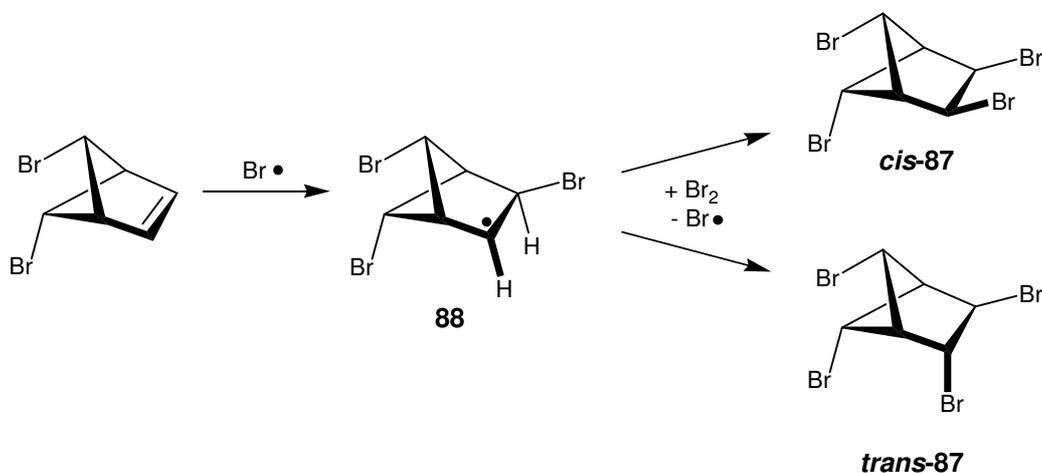
Offenbar hatte *Wäbke trans-87* als zweites Produkt der Reaktion von 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en mit Brom übersehen, weil **cis-87** kristallisierte, **trans-87** wohl in der Mutterlauge blieb und der Mutterlauge Rückstand nicht untersucht wurde.<sup>[97]</sup>

Es stellte sich rasch heraus, dass **cis-87** als Ausgangsverbindung für die Synthese des Trindenderivats **64** nicht tauglich ist (siehe Abschnitt 4.1.2), weshalb **trans-87** zum Hoffnungsträger wurde. Dies löste Versuche zur Optimierung der Ausbeute von **trans-87** aus. Es wurde die Temperatur von -70 bis -2 °C, die Zeit für das Zutropfen der Bromlösung und die Zeit für das Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur variiert, wobei als Lösungsmittel immer Tetrachlorkohlenstoff verwendet wurde. Das Verhältnis von **cis-87** : **trans-87** lag aber immer in der Nähe von 1.3 : 1. Als Reaktionstemperatur wurde wegen der leicht erfolgenden Umlagerung der Ausgangsverbindung (5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en) bei den meisten Versuchen -20 °C gewählt.

Da die chromatographische Trennung von **cis-** und **trans-87** nicht gelang, wurden alle Versuche zur Umwandlung von **trans-87** mit Gemischen aus **cis-** und **trans-87** unterschiedlicher Zusammensetzung ausgeführt. Im Gegensatz zu **cis-87**, das bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar ist, kann **trans-87** unter diesen Bedingungen nicht ohne Zersetzung über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden. Ein Gemisch aus **cis-** und **trans-87** wurde einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Abnahme der Integrale des *trans*-Isomers nachgewiesen.

Vermutlich sind die fehlende Stereoselektivität bei der Addition von Brom an 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en und die Konstanz des Produktverhältnisses bei der Variation der Reaktionsbedingungen eine Folge des Reaktionsmechanismus. *Wäbke* nahm eine polare Addition von Brom unter Nachbargruppenbeteiligung für die Bildung von **cis-87** an.<sup>[97]</sup> Ein ähnlicher Mechanismus wird von persischen Autoren für *cis*-Addukte von Brom an die Diels-Alder-Addukte von 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen an 1,3-Cyclopenta- und 1,3-Cyclohexadien angenommen.<sup>[103]</sup> Polare Mechanismen sind aber wegen der geringen Nucleophilie der Substrate (besagte Diels-Alder-Addukte und 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en) aufgrund der elektronegativen Heteroatome unwahrscheinlich. Es dürfte sich vielmehr um radikalische Prozesse handeln, wie schon 1953 für die stereounselektive Anlagerung von Brom an das *exo*-Addukt von Maleinsäureanhydrid an Furan postuliert wurde.<sup>[104]</sup> Ebenso erfolgt die Aufnahme von Brom bei fluorierten Norbornenen durch Radikalreaktionen.<sup>[105]</sup> Dementsprechend sollte aus 5-*endo*,6-*anti*-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en durch Anlagerung eines Bromatoms von der sterisch am wenigsten gehinderten *exo*-Seite die Zwischenstufe

**88** hervorgehen. Daraus entsteht durch Anlagerung eines zweiten Bromatoms aus  $\text{Br}_2$  von der *exo*-Seite **cis-87** oder von der *endo*-Seite **trans-87** (Schema 4.2).



Schema 4.2: Wahrscheinlichster Mechanismus der Bildung von **cis-** und **trans-87**.

Beide Wege sind sterisch erheblich gehindert. Der erste durch das zunächst eingetretene Bromatom, das ebenfalls auf der *exo*-Seite steht und der zweite durch das 5-ständige Bromatom, das die *endo*-Seite abschirmt. Offenbar sind beide Hinderungen ähnlich groß, denn das Produktverhältnis weicht nur wenig von 1 : 1 ab.

#### 4.1.2 Versuch zur Darstellung von 2,5-endo,6-anti-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**97**) durch HBr-Eliminierung aus **cis-87**

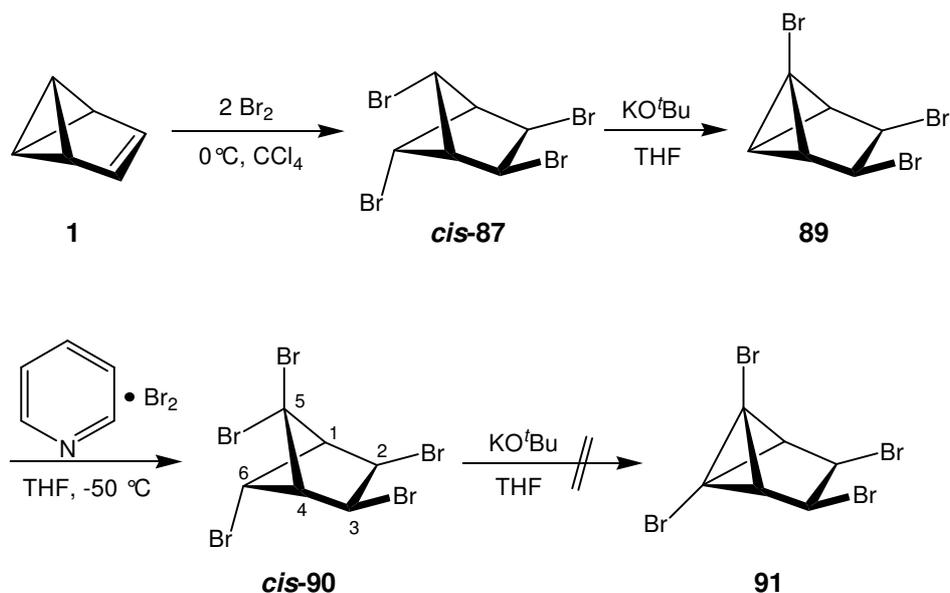
**V 3** Durch Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid in THF sollte aus **cis-87** 2,5-endo-6-anti-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**97**) gewonnen werden. Die Reaktion lieferte jedoch nur 1,3-*exo*,4-*exo*-Tribromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**89**) und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigte noch Edukt. Die Ausbeute an **89** war mit maximal 10% zudem sehr unbefriedigend und ließ sich auch durch einen größeren Überschuss an Base nicht steigern. Die 1,3-Eliminierung unter Ausbildung des Bicyclobutangerüsts läuft also bevorzugt gegenüber der gewünschten 1,2-Eliminierung zum Vinylbromid ab.

Um diese Konkurrenzeliminierung auszunutzen, sollte ausgehend von **89** versucht werden, die Positionen 1 und 6 des Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-Systems mit Bromatomen zu substituieren. Dies könnte durch Addition von Brom an die zentrale

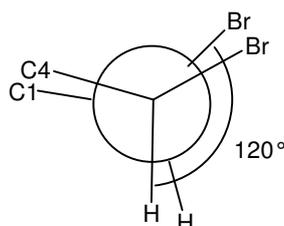
Bindung des Bicyclobutangerüsts von **89** mit anschließender 1,3-Eliminierung gelingen. Auf diese Weise würde man zu einer Verbindung gelangen, die sich eventuell besser für den weiteren Verlauf der Synthese eignet als das ursprünglich anvisierte Eliminierungsprodukt **97**. Hier wären die beiden Protonen 1-H und 6-H beseitigt und könnten bei Umsetzung mit Basen keine störenden Konkurrenzreaktionen mehr provozieren. Zudem wäre das Bicyclobutangerüst bereits wieder hergestellt. Ein ähnlicher Ringschluss war Teil der ursprünglich geplanten Synthese von **64**, allerdings erst als letzter Schritt.

**V 4** Also wurde **89** mit dem Pyridinaddukt von Brom umgesetzt. Die Reaktion lieferte das gewünschte 2-*exo*,3-*exo*,5,5,6-*endo*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (**cis-90**), jedoch ebenfalls nur in geringer Ausbeute.

**V 5** Die nachfolgend versuchte Eliminierung zu 1,3-*exo*,4-*exo*,6-Tetrabromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**91**) ergab allerdings nur Edukt. Vermutlich ist die Base Kalium-*tert*-butoxid aufgrund ihres sterischen Anspruchs ungeeignet, da das Proton in Position 6 durch das *anti*-ständige Bromatom an C-5 zu stark abgeschirmt ist. Somit wäre das gewünschte Ziel, Konkurrenzeliminierungen zwischen den Positionen 5 und 6 zu vermeiden, bereits erreicht worden. Die künftig in 2,3-Position erforderlichen Eliminierungen könnten mit Kalium-*tert*-butoxid ablaufen, ohne die bisherigen Nebenreaktionen befürchten zu müssen. Der Ringschluss zum Bicyclobutangerüst könnte zu gegebener Zeit mit einem anderen Reagenz erreicht werden.



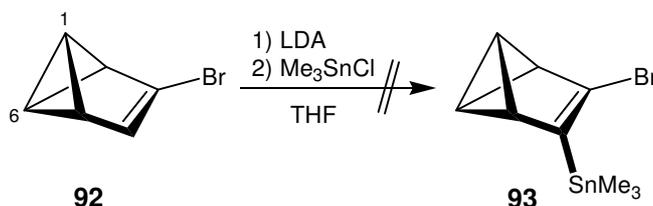
Doch obwohl diesmal keine Konkurrenzreaktion stattfand, konnte kein entsprechendes Bicyclo[2.1.1]hex-2-en nachgewiesen werden. Die Eliminierung in den Positionen 2 und 3 schien auch unabhängig davon nicht möglich zu sein. Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich der Interplanarwinkel zwischen den Bromatomen in Position 2 bzw. 3 und deren jeweils  $\beta$ -ständigen Protonen. Dieser ist mit  $120^\circ$  so ungünstig, dass eine Eliminierung nicht ablaufen kann.



**Schema 4.3:** Der Interplanarwinkel von  $120^\circ$  verhindert eine Eliminierung zum Alken.

#### 4.1.3 Versuch zur Darstellung von 3-Trimethylstannyl-4-bromtricyclo-[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-2-en (**93**)

**V 6** Da die Eliminierung zum 2,5-*endo*,6-*anti*-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**97**) aus **cis-87**, die einen Schlüsselschritt in beiden geplanten Syntheserouten darstellte, nicht durchführbar war, wurden andere Wege gesucht. Wir versuchten daher, in Anlehnung an die Literatur,<sup>[39]</sup> 3-Brombenzvalen (**92**)<sup>[106]</sup> zu **93** zu stannylieren und so ein Substrat zu erhalten, das mit CuTC direkt zu **64** umgesetzt werden könnte. Da in **92** die Protonen in Position 1 und 6 acider sind, als das an der zu stannylierenden Vinylgruppe, würden diese bei der Behandlung mit metallorganischen Reagenzien voraussichtlich bevorzugt abstrahiert werden. In der Hoffnung, die Vinylposition könnte dennoch schneller metalliert werden, wurde **92** mit einem Überschuss an LDA und das Gemisch anschließend mit fünf Äquivalenten Chlortrimethylstannan versetzt.

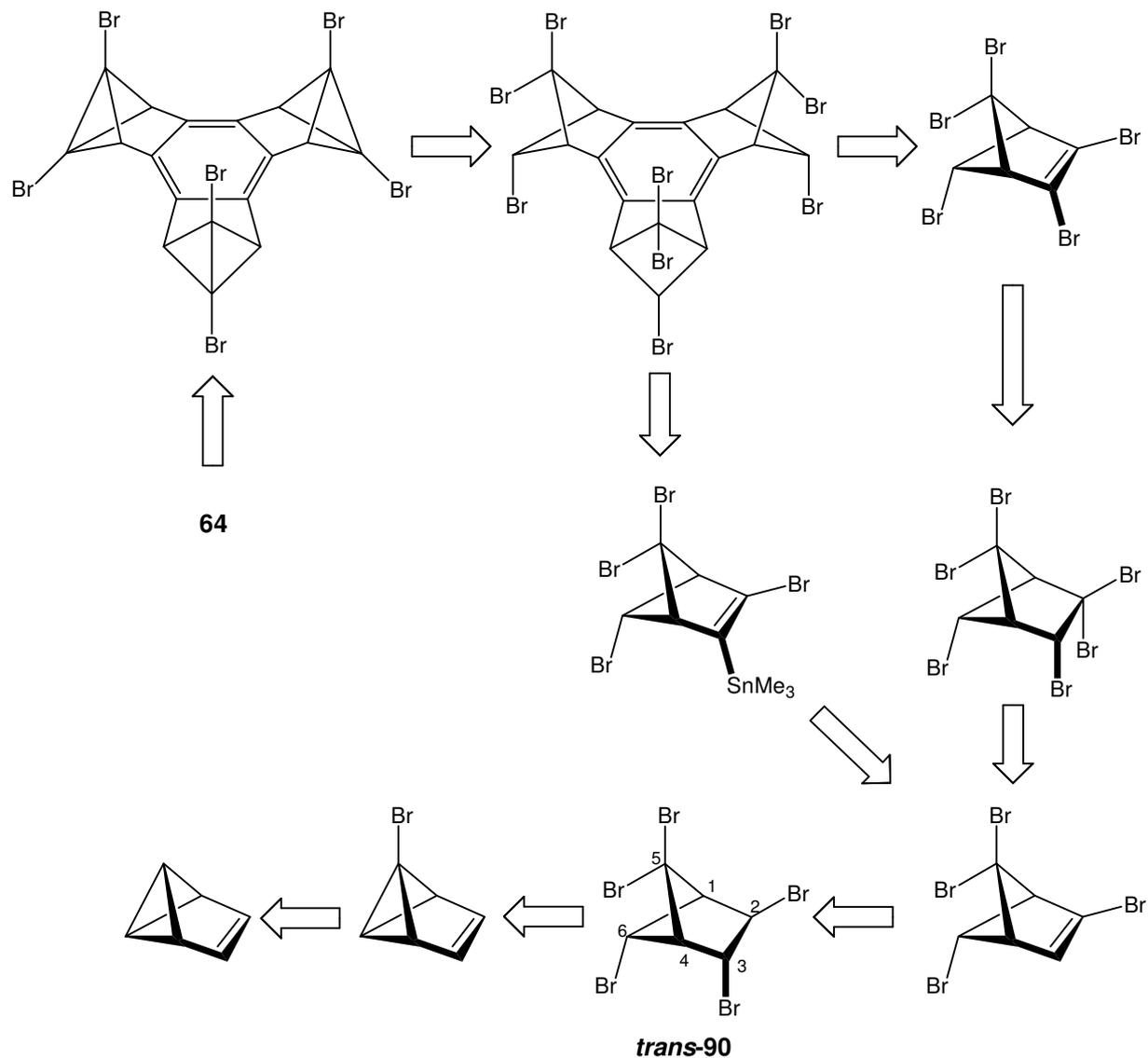


Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts enthielt aber nur Signale, die evtl. auf 1-Trimethylstannyl-3-bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-3-en passen könnten. Es wurde also vermutlich nur in 1-Position stannyliert. Die Vinylstannylverbindung **93** konnte nicht nachgewiesen werden.

#### 4.1.4 Versuch zur Darstellung von 2-*exo*,3-*endo*,5,5,6-*endo*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (*trans*-90)

**V 7** Daraufhin wollten wir zwei Äquivalente Brom an 1-Brombicyclohexen addieren. Wir hofften, diesmal zum *trans*-konfigurierten Isomer von **cis-90**, dem 2-*exo*,3-*endo*,5,5,6-*endo*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (*trans*-90) oder zumindest zu einem Gemisch der beiden Isomere zu gelangen. Nachdem die Eliminierung bei **cis-90** nicht möglich war, könnte sie hier gelingen, auch wenn es sich um eine *cis*-Eliminierung handeln müsste.

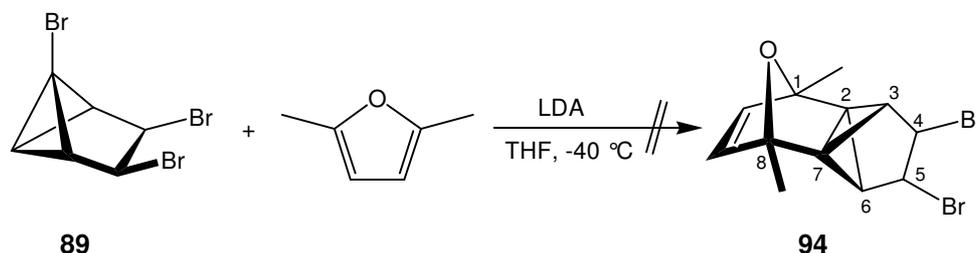
Das Produkt könnte dann entweder stannyliert und gekuppelt oder durch Addition von Brom und anschließende Eliminierung zum vicinalen Dibromalken umgesetzt und daraufhin debromierend trimerisiert werden. In beiden Fällen würden ein Ringschluss und eine anschließende oder evtl. auch intermediäre Dehalogenierung zum Zielmolekül **64** führen.



Die Addition von Brom an 1-Brombenzvalen lieferte aber nicht das gewünschte Produkt. Stattdessen wurde eine Komponente erhalten, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Da die Reaktion nicht den erwarteten Erfolg zeigte, wurde sie nicht weiter verfolgt.

#### 4.1.5 Versuch zur Darstellung von 4,5-Dibrom-1,8-dimethyl-11-oxapentacyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,7</sup>]undec-9-en (**94**)

**V 8** Die Verfügbarkeit von **89** ermöglichte einen Exkurs. Von strukturell ähnlichen Verbindungen ist bekannt, dass sie in die entsprechenden Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate überführt werden können, die zwar extrem kurzlebig aber im Sinne von [4+2]-Cycloaddukten abfangbar sind.<sup>[30, 57]</sup> Daher sollte untersucht werden, ob **89** in analoger Weise reagieren würde. Zu diesem Zweck wurde **89** mit LDA in Gegenwart von Dimethylfuran umgesetzt. Würde hier ebenfalls ein Brückenkopfolefin gebildet werden, sollte es durch das Dien in einer [4+2]-Cycloaddition abgefangen werden. Der Versuch verlief jedoch ohne Erfolg. Anscheinend kam es unter den Reaktionsbedingungen nicht zur Eliminierung und damit auch nicht zur Bildung von 4,5-Dibrom-1,8-dimethyl-11-oxapentacyclo[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,7</sup>]undec-9-en (**94**), sondern zur Zersetzung des Edukts. Im Rohprodukt konnte keine definierte Verbindung nachgewiesen werden.

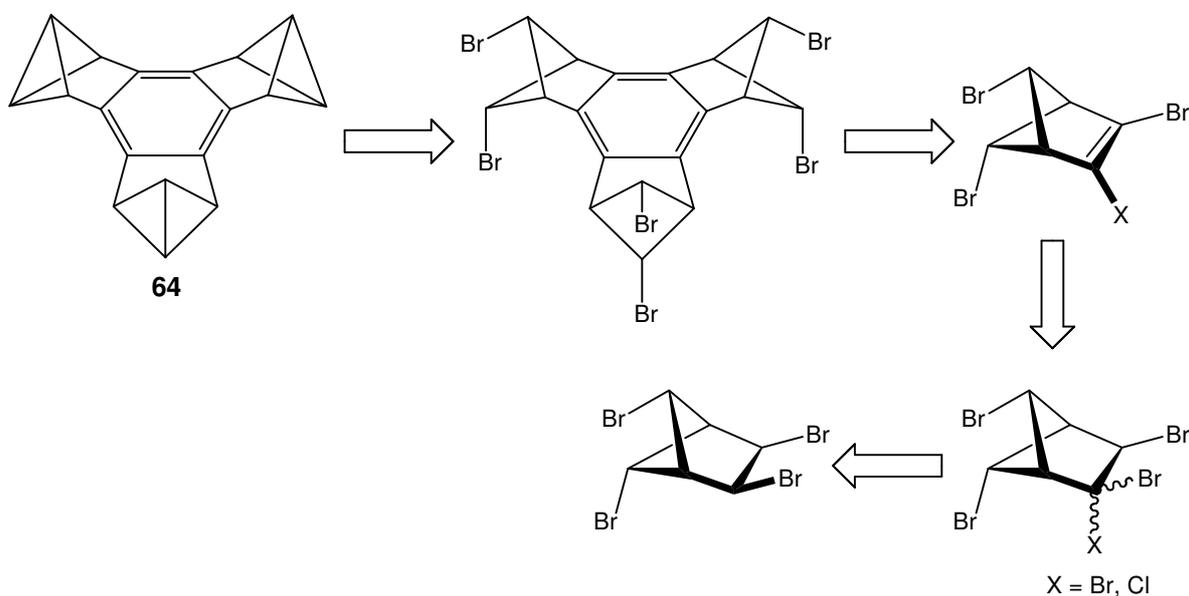


#### 4.1.6 Versuche zur radikalischen Halogenierung von 2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (*cis*-**87**)

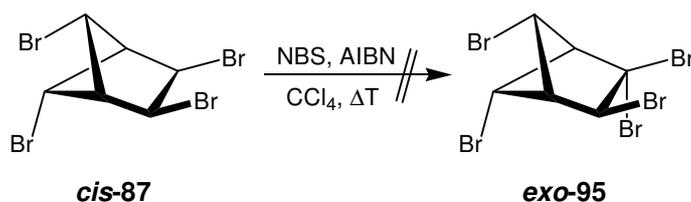
Da auch ausgehend von **89** kein aussichtsreicher Syntheseweg zu **64** zu etablieren war, gingen wir wieder einen Schritt zurück und versuchten von *cis*-**87** aus einen Zugang zu finden. Falls die 2- bzw. 3-Position in *cis*-**87** durch die Bromsubstituenten ausreichend aktiviert war, bestand vielleicht die Möglichkeit sie radikalisch zu halogenieren. Auf diese Weise könnte man ohne Umweg über das Vinylbromid **97** direkt zu einer Pentahalogenverbindung gelangen.

Der Eintritt des fünften Bromatoms oder eines Chloratoms könnte von der *exo*- oder der *endo*-Seite erfolgen, so dass die anschließende HX-Eliminierung, die eine *cis*-Eliminierung wäre, eine (Dibromvinyl)verbindung oder eine (Bromchlorvinyl)-

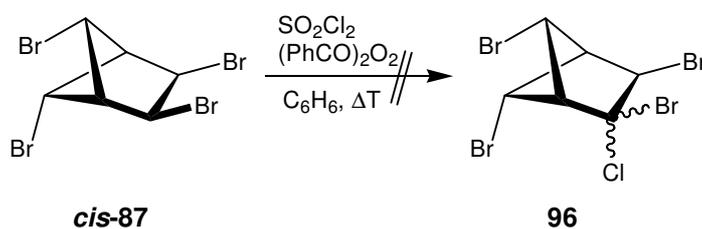
verbindung liefern würde. Beide Produkte wären aussichtsreiche Kandidaten für die dehalogenierende Trimerisierung in Analogie zu den Arbeiten von *Matsuura* und *Komatsu*.<sup>[48]</sup>



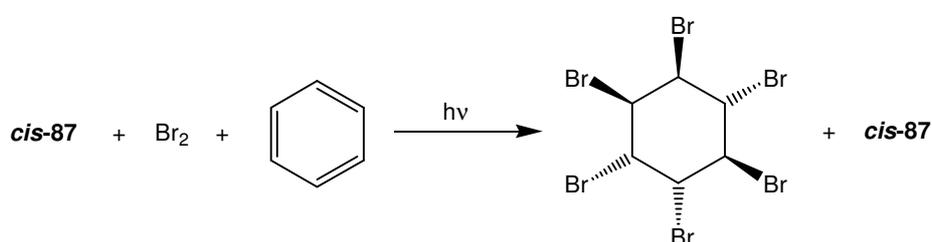
**V 9** Als erstes testeten wir die radikalische Bromierung mit NBS und AIBN als Radikalstarter. Das System zeigte allerdings keine Reaktion. Es wurde kein **exo-95** gebildet und nur das Edukt zurückerhalten.



**V 10** Ein Chlorierungsversuch mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und Dibenzoylperoxid als Radikalstarter brachte ebenfalls keinen Erfolg. Auch hier war kein Umsatz des Edukts festzustellen und es konnte kein **96** nachgewiesen werden.



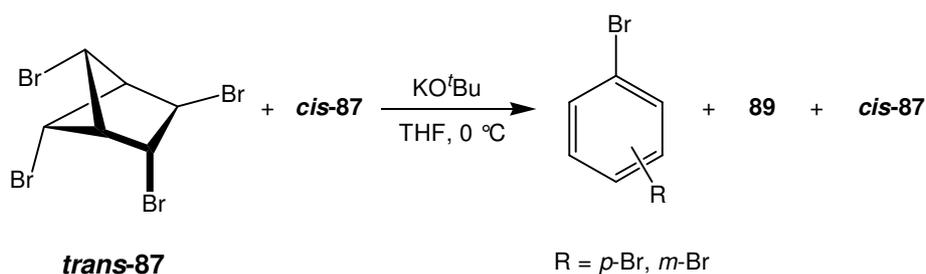
**V 11** Ein weiteres Experiment zur Bromierung wurde photochemisch durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von **cis-87** in Benzol mit Brom versetzt und in Anlehnung an die Literatur mit einer 200-W-Glühlampe bestrahlt.<sup>[107]</sup> Die NMR-Reaktionskontrolle zeigte die Zunahme einer neuen Verbindung, die Signale von AA'XX'-Systemen aufwies. Da diese Signale nicht auf das erwartete Bromierungsprodukt passten, vermuteten wir, es handle sich bei der neuen Komponente um das Bromaddukt von Benzol. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde der Versuch mit einer Lösung von Brom in Benzol ohne **cis-87** durchgeführt. Dabei entstand wieder das gleiche Produkt, dessen Struktur schon früher aufgeklärt worden war.<sup>[108]</sup>



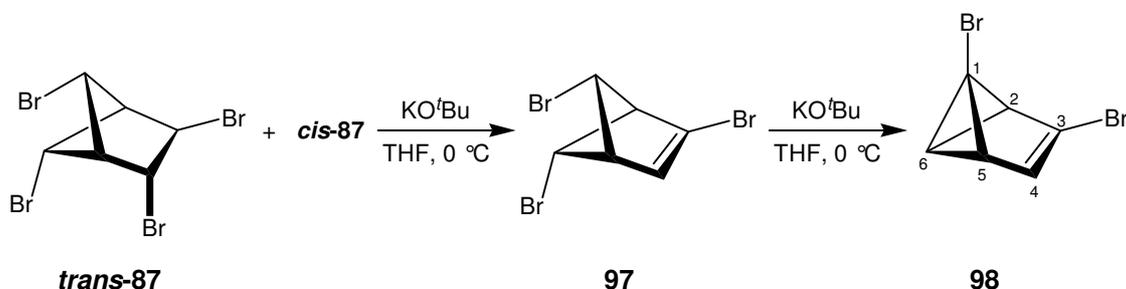
**cis-87** schien also auch für radikalische Halogenierungen nicht zugänglich zu sein, wodurch unser Synthesepfad erneut hinfällig wurde.

#### 4.1.7 2,5-endo,6-anti-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (97)

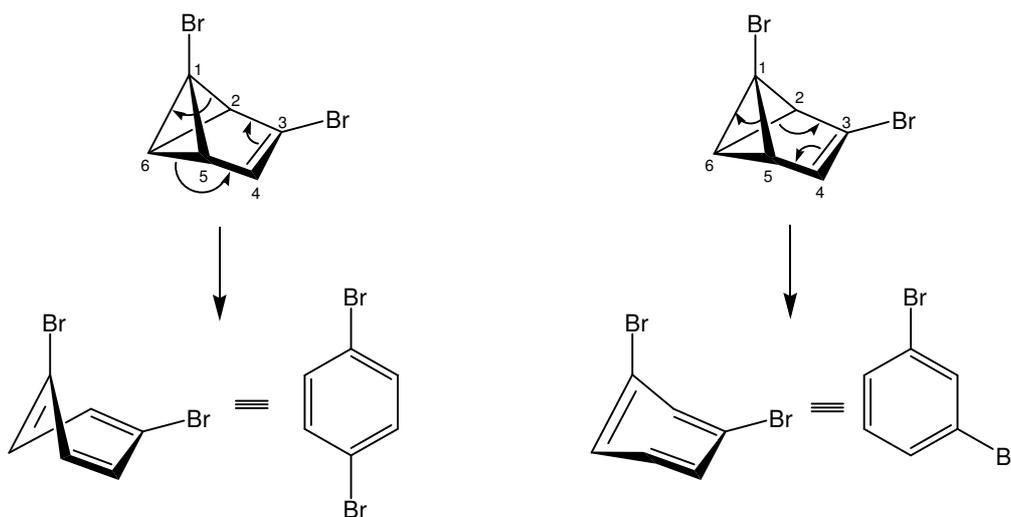
**V 12** Inzwischen war die Bildung von **trans-87** neben **cis-87** entdeckt worden (siehe Abschnitt 4.1.1), so dass die  $\beta$ -Eliminierung bei **trans-87** in Gegenwart von **cis-87** versucht werden konnte. In einem ersten Versuch wurde das Isomerengemisch mit vier Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid in THF umgesetzt. Doch statt des gewünschten Olefins wurden nur *p*- und *m*-Dibrombenzol, **89** und unverändertes **cis-87** im Verhältnis 0.2 : 0.2 : 0.3 : 1 erhalten. Das Edukt **trans-87** konnte nicht mehr nachgewiesen werden.



Durch den Überschuss an Base war es offensichtlich zu Mehrfacheliminierungen gekommen. Zunächst dürfte **trans-87** wie geplant in das Vinylbromid **97** umgewandelt worden sein, das jedoch mit Kalium-*tert*-butoxid gleich zum Dibromtricyclohexen **98** weiterreagiert haben sollte.



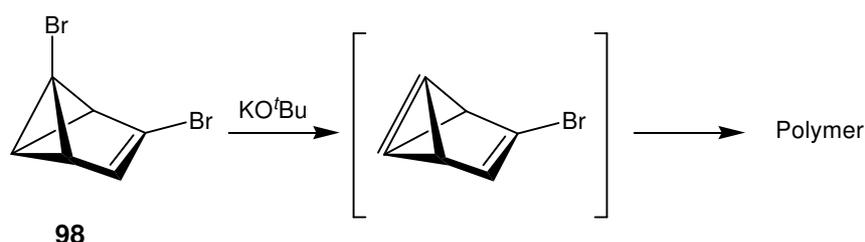
Wie für ein Benzvalenderivat nicht anders zu erwarten, lagerte dieses wohl um und bildete, je nachdem ob die C-1,2- oder die C-1,5-Bindung gebrochen wurde, *p*- oder *m*-Dibrombenzol (Schema 4.4).



**Schema 4.4:** Umlagerung von 1,3-Dibromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-2-en zu *p*- und *m*-Dibrombenzol

Doch wie die Summe der Integrale von *p*- und *m*-Dibrombenzol, verglichen mit den Integralen von **cis-87** und **89** zeigt, wurde nur ein kleiner Teil des eingesetzten **trans-87** zu diesen Benzolen umgesetzt. Da es jedoch vollständig verbraucht wurde und im Spektrum keine Signale weiterer Produkte zu sehen waren, stellt sich die Frage nach dem Verbleib des restlichen Edukts.

Wir vermuten, dass **trans-87** vollständig zu **98** eliminiert wurde. Doch von diesem lagerte nur ein kleiner Teil in die Dibrombenzole um. Der größte Teil wurde wohl durch die überschüssige Base ein weiteres Mal eliminiert. Das resultierende Intermediat dürfte aufgrund seiner hohen Reaktivität, bedingt durch die große Spannung im System, sofort polymerisiert sein. Das Polymer konnte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht nachgewiesen werden, da die Signale für eine Beobachtung vermutlich zu breit waren.

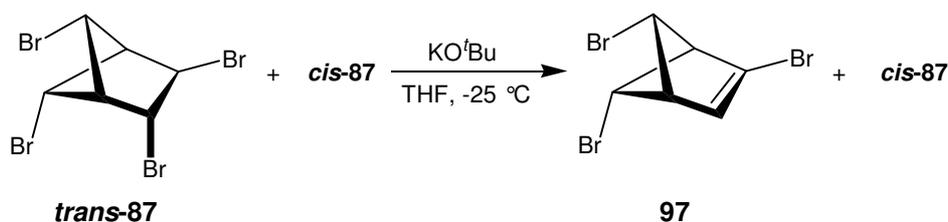


Da **trans-87** vollständig umgesetzt wurde und nur eine geringe Menge **89** entstanden war, unterliegt **trans-87** offenbar der Eliminierung deutlich schneller als **cis-87**. Erst wenn alles **trans-87** umgesetzt ist, reagiert die Base auch mit **cis-87**.

- V 13** Da Kalium-*tert*-butoxid als Base anscheinend ungeeignet war, wurden in den folgenden Versuchen zur Eliminierung von **trans-87** andere Basen eingesetzt. Die Reaktion mit DBU zeigte selbst nach 48 h bei Raumtemperatur keinen Umsatz des Edukts. Die Base war offensichtlich zu schwach.
- V 14** Beim Versuch mit LDA wurde das *trans*-Addukt zwar teilweise umgesetzt, aber die Reaktion konnte nicht auf der Stufe von **97** angehalten werden. Neben unumgesetztem **trans-** und **cis-87** wurde im Rohprodukt lediglich eine große Menge *p*-Dibrombenzol nachgewiesen.
- V 15** Aufgrund der Fehlschläge mit DBU und LDA wurde nun die Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid weiterverfolgt. Wir versuchten nun die Menge der Base zu reduzieren (Versuch 12: vier Äquivalente) und setzten die Reaktanden äquimolar miteinander um. Zusätzlich erniedrigten wir auch die Reaktionstemperatur. Vielleicht würde bei geringerem bzw. ohne Überschuss die Umsetzung auf der Stufe von **97** stehen bleiben. Voraussetzung hierfür war natürlich, dass die zweite Eliminierung zum Dibromtricyclohexen **98** erst erfolgte, wenn alles **trans-87** umgesetzt war. Wie sich herausstellte, war dies nicht ganz der Fall, obwohl erfreulicherweise **97** jetzt beobachtbar war. Selbst mit für den vollständigen Umsatz kleinsten Mengen an Base

war das Integral von **97** geringer als das des eingesetzten **trans-87**. Folglich reagierte **97** zum Teil weiter und das Produkt unterlag schließlich der Polymerisation. Als interner Standard diente das obligatorisch vorhandene **cis-87**, das unter den gegebenen Bedingungen allenfalls in geringem Ausmaß reagierte. Somit wurde sein Integral im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Maß zur Einschätzung genutzt, wie viel **trans-87** umgesetzt worden war.

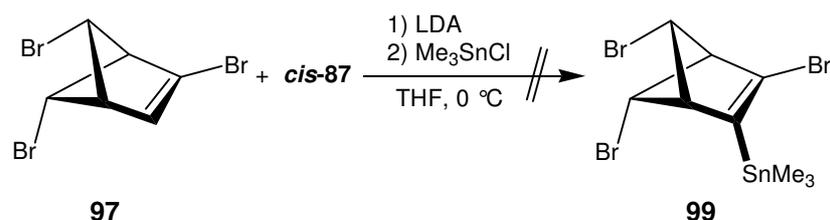
Es erfolgte nur ein geringer Umsatz, wenn weniger als ein Äquivalent Kalium-*tert*-butoxid (z.B. 0.9 Äquivalente), bezogen auf die Menge an **trans-87** im Gemisch, eingesetzt wurde. Bei Zugabe von mehr als 1.3 Äquivalenten in einer Portion, kam es zunehmend zur Polymerisation. Für einen vollständigen Umsatz waren jedoch mindestens drei Äquivalente der Base nötig.



Die optimierten Reaktionsbedingungen sind eine Reaktionstemperatur von -25 bis -20 °C und die Zugabe von dreimal 1.2 Äquivalenten Kalium-*tert*-butoxid, jeweils im Abstand von einer Stunde. Bei der Säulenchromatographie des Rohprodukts an basischem Aluminiumoxid wurde nur **cis-87** isoliert, obwohl das Rohprodukt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **97** eindeutig enthielt. Bei der Chromatographie an Kieselgel konnten 21% des Vinylbromids **97** im Gemisch mit **cis-87** erhalten werden.

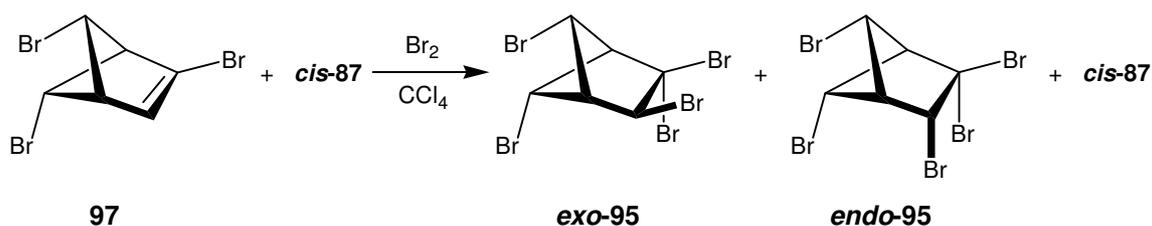
#### 4.1.8 Versuch zur Darstellung von 3,5-*endo*,6-*anti*-Tribrom-2-trimethylstannylbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**99**)

- V 16** Das Tribromolefin **97** sollte nun in Anlehnung an die Literatur stannyliert werden.<sup>[39]</sup> Das erhoffte Produkt **99** wurde als guter Kandidat für die Kupplung von drei Einheiten mit CuTC zum Benzolderivat erachtet. Zwar reagierte **97** selbst bei tiefen Temperaturen, aber ein einheitliches Produkt konnte nicht beobachtet und somit **99** nicht erhalten werden.

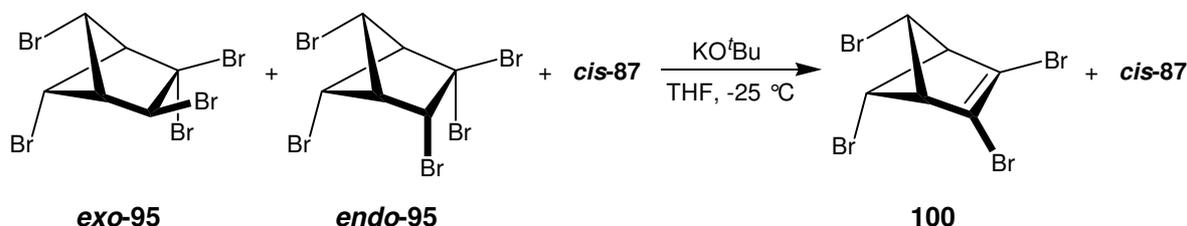


#### 4.1.9 Darstellung von 2,3,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (100)

**V 17** Da eine Stannylierung von **97** nicht gelang und somit die Syntheseroute für **64** nach der Methode von *De Lucchi et al.* versperrt war,<sup>[39]</sup> schlugen wir den längeren Weg der Methode nach *Komatsu et al.* ein.<sup>[48]</sup> Die Addition von Brom an **97** in Tetrachlorkohlenstoff wurde im Gegensatz zur Darstellung von **87** bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurden in Analogie zur früheren Bromaddition zwei Stereoisomere erhalten. Die Ausbeute betrug 51% laut Vergleich der NMR-Integrale mit dem internen Standard *cis-87*. Der Unterschied der beiden Isomere 2,2,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (**exo-95**) und 2,2,3-*endo*,5-*endo*,6-*anti*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (**endo-95**) liegt in der Orientierung des Bromatoms in 3-Position. Während ein Isomer hier eine *exo*-Orientierung aufweist, ist das Bromatom im zweiten *endo*-ständig. Die Unterscheidung der Isomere im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfolgte anhand des jeweiligen 5-H-Signals. Wie schon in **87** zeigt die Verbindung mit einem *exo*-ständigen Proton in 3-Position (**endo-95**) ein Quartett, aufgrund der zusätzlichen Kopplung gegenüber dem Produkt mit *endo*-orientiertem 3-H, das nur ein Triplett aufweist. Ein Vergleich der Integrale beider Isomere spiegelte auch hier die Selektivität der Bromaddition an die Doppelbindung wider. Bei einem Verhältnis von ca. 5 : 1 bildete, hier sogar noch signifikanter als bei der Herstellung der **87**-Diastereomere, das Isomer mit zwei *exo*-ständigen Bromsubstituenten (**exo-95**) das Hauptprodukt.



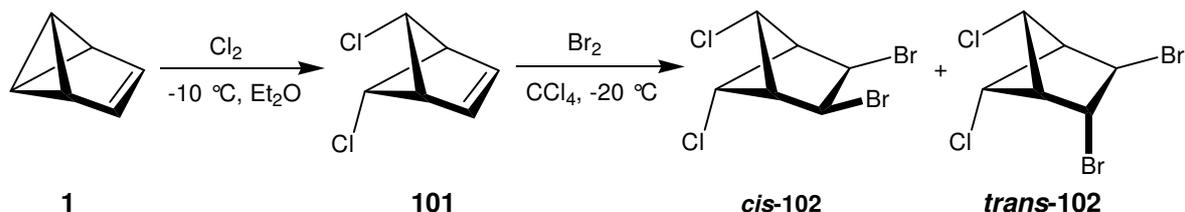
**V 18** Die anschließende Eliminierung wurde unter den für die Darstellung von **97** optimierten Bedingungen durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wurde 2,3,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**100**) in 51% Ausbeute im Gemisch mit *cis*-**87** erhalten.



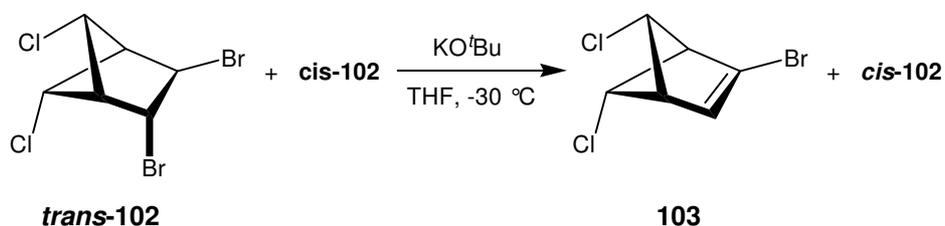
Die Synthese von **64** via **100** wurde an dieser Stelle abgebrochen, weil wir bei der Kupplung von drei Einheiten **100** zum Aromaten wegen der Bromatome an C-5 und C-6 Schwierigkeiten erwarteten. Diese beiden Bromatome könnten mit denen in den Positionen 2 und 3 bei der Umsetzung mit Butyllithium in Konkurrenz treten. Daher verfolgten wir parallel eine Route mit Verbindungen, die im Vergleich zu **100** und seinen Vorläufern Chloratome in den Positionen 5 und 6 tragen. Die Ergebnisse dazu sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

#### 4.1.10 Synthese von 2-Brom,5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**103**)

**V 19** Nach *Roth* und *Katz* erhält man leicht und mit hoher Ausbeute 5-*endo*,6-*anti*-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**101**) aus Benzvalen.<sup>[93, 94]</sup> Durch Addition von Brom an **101** unter den Bedingungen, die für die zu **101** analoge Dibromverbindung im Abschnitt 4.1.1 angegeben sind, gelangten wir zu 2-*exo*,3-*endo*-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (*trans*-**102**) und dessen Stereoisomer 2-*exo*,3-*exo*-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (*cis*-**102**). Die beiden Isomere wurden mit 64% Ausbeute im Verhältnis 1 : 1 (*trans* : *cis*) erhalten, was einer Ausbeute von 32% *trans*-**102** entspricht. Auch hier konnten wir das *trans*-Isomer nicht isolieren. Doch es gelang einen Teil *cis*-**102** abzutrennen, so dass eine Mischfraktion von *cis*- und *trans*-**102** erhalten wurde, in der *trans*-**102** deutlich angereichert war.

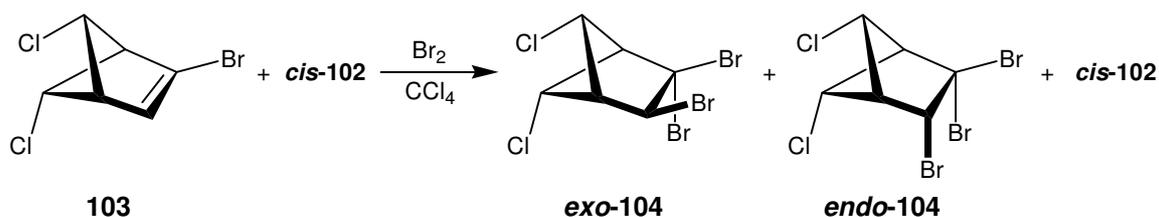


**V 20** Die nachfolgende Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid lieferte 2-Brom,5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**103**) in 49% Ausbeute, was im Vergleich zur Darstellung der analogen Tribromverbindung **97** (siehe Abschnitt 4.1.7) eine deutliche Steigerung bedeutete. Leider konnte auch hier das Olefin nicht isoliert werden und lag nach Chromatographie an Kieselgel als Mischung mit *cis*-**102** vor.

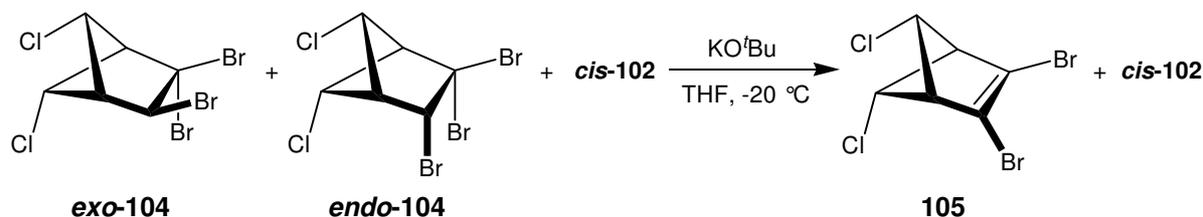


#### 4.1.11 Darstellung von 2,3-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**105**)

**V 21** Wieder in Analogie zur Tribromverbindung **97** führte die Addition von Brom an **103** zu zwei Diastereomeren, nämlich 2,2,3-*exo*-Tribrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (**exo-104**) und 2,2,3-*endo*-Tribrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (**endo-104**). Auch hier war das Isomer mit *endo*-ständigem Proton in 3-Position (**exo-104**) das Hauptprodukt. Das Verhältnis beider Produkte belief sich auf ca. 3 : 1 und war damit kleiner als im Falle von *exo*- und *endo*-**95**.



- V 22** Die Eliminierung zum vicinalen Dibromolefin **105** wurde in Analogie zur Darstellung von **100** durchgeführt und lieferte nach chromatographischer Aufreinigung 2,3-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**105**) in 50% Ausbeute, leider wieder nur im Gemisch mit *cis*-**102**.

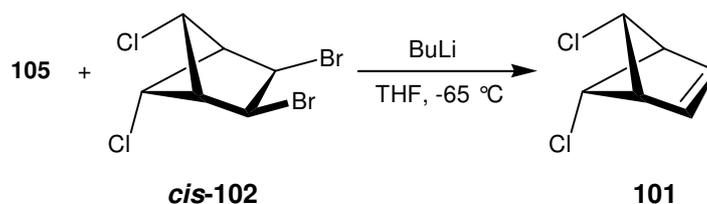


#### 4.1.12 Versuche zur debromierenden Trimerisierung von 2,3-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**105**)

Ausgehend von **105** konnte nun die debromierende Trimerisierung zum Aromaten **106** (Formel in Abschnitt 4.1.14) versucht werden. Das erste Experiment wurde in Anlehnung an die Variante von *Komatsu et al.* aus dem Jahre 1988 durchgeführt.<sup>[45]</sup>

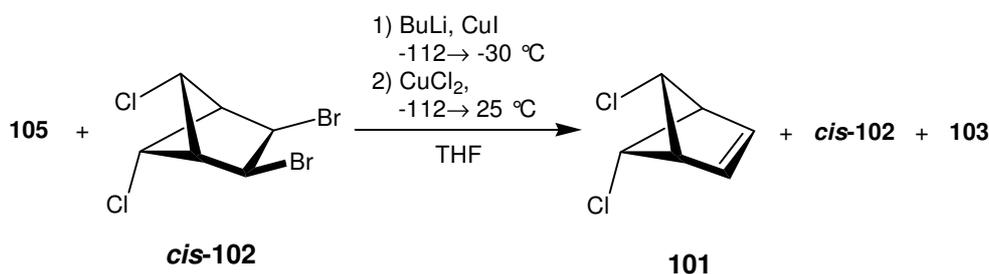
- V 23** Dabei wurde **105** bei tiefer Temperatur in THF mit Butyllithium umgesetzt. Nach Aufarbeitung bot sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein überraschendes Bild. Waren im Eduktspektrum noch Signale von zwei Verbindungen vorhanden, so zeigte das Rohproduktspektrum nur noch einen einzigen, neuen Signalsatz. Sowohl **105**, als auch *cis*-**102** waren verschwunden. Allerdings stammten die beobachteten Signale nicht wie erhofft von einem Aromaten oder seinem offenkettigen Vorläufer. Stattdessen identifizierten wir das Produkt als das Dichlorbicyclohexen **101**.

Da auch *cis*-**102** umgesetzt worden war, vermuteten wir, **101** könnte daraus hervorgegangen sein. Um dies zu überprüfen, wiederholten wir das Experiment mit reinem *cis*-**102**. Dabei wurde ebenfalls **101** erhalten, was unseren Verdacht bestätigte. Was aber war mit Verbindung **105** geschehen, die ja gleichermaßen verschwunden war? Das Spektrum enthielt keine Anzeichen für ein Folgeprodukt von **105**. Möglicherweise war nach der Debromierung von **105** durch Butyllithium eine Polymerisation eingetreten. Butyllithium allein war also nicht ausreichend für die Bildung von **106** aus **105**.



**V 24** Als nächstes wurde daher die Variante nach *De Lucchi et al.* von 1997 getestet, indem das Reaktionsgemisch, nach der Butyllithium-Zugabe mit CuI als Katalysator versetzt wurde.<sup>[38]</sup> Doch auch hier wurde wieder **101**, neben etwas unumgesetztem **cis-102**, erhalten. Das CuI schien also lediglich die Debromierung von **cis-102** verringert zu haben. Denn im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch, bei dem nur ein Äquivalent Butyllithium eingesetzt wurde, kamen hier sogar 1.1 Äquivalente Butyllithium (bezogen auf die gesamte Mischung) zum Einsatz, was erst recht zur vollständigen Umsetzung von **cis-102** hätte führen müssen. Wahrscheinlich erlitt **105** das gleiche Schicksal wie im vorigen Versuch, weil CuI zu spät in das Gemisch gebracht wurde, als dass es seine katalytische Wirkung hätte entfalten können.

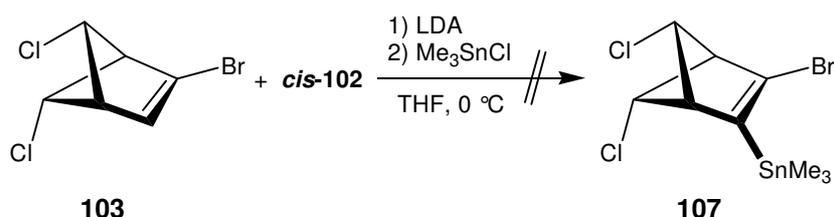
**V 25** Um dies im Folgenden zu unterbinden, wurde der nächste Versuch bei noch tieferer Temperatur durchgeführt. Zusätzlich wurde hier, in Anlehnung an die Methode von *Matsuura und Komatsu* von 2001, noch CuCl<sub>2</sub> zugesetzt.<sup>[48]</sup> Als weitere Variation verwendeten wir diesmal ein Äquivalent Butyllithium, bezogen nur auf **105**, statt wie in den vorherigen Versuchen auf die gesamte Mischung. Dies führte dazu, dass nun ein wesentlich größerer Teil an **cis-102** zurückerhalten wurde. Die eingesetzte Menge an Butyllithium reichte nicht aus, um beide Edukte vollständig umzusetzen. Da kein **105** mehr gefunden wurde, hatte dies wohl bevorzugt mit Butyllithium reagiert und wurde komplett verbraucht. Neben **cis-102** wurden im Rohprodukt noch **101** und **103** nachgewiesen. **103** konnte nur aus **105** hervorgegangen sein, was wiederum hieß, dass der erste Schritt bei der Umsetzung von **105** mit Butyllithium ein Brom-Lithium-Austausch war. Offenbar reagierte die resultierende Bromlithiumverbindung nicht in Richtung **106** weiter, sondern blieb bis zur Hydrolyse unverändert und ging mit Wasser in **103** über.



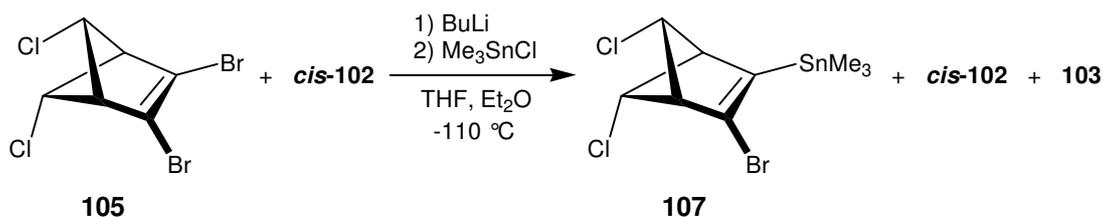
Somit waren die Versuche ausgehend von **105** eine debromierende Trimerisierung zu **106** zu erzielen gescheitert. Jedoch gab es noch die Möglichkeit der Synthese des Stannans **107** und dessen Umsetzung zu **106** mit CuTC.

#### 4.1.13 Synthese von 2-Trimethylstannyl-3-brom-5-endo,6-anti-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**107**)

**V 26** Die Stannylierung von 3,5-endo,6-anti-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**97**) zu **99** (Abschnitt 4.1.8) nach der Methode von *De Lucchi et al.* war nicht gelungen.<sup>[39]</sup> Trotzdem wurde dieses Verfahren auch auf **103** angewandt, leider ebenfalls ohne Erfolg, denn **103** blieb unverändert.

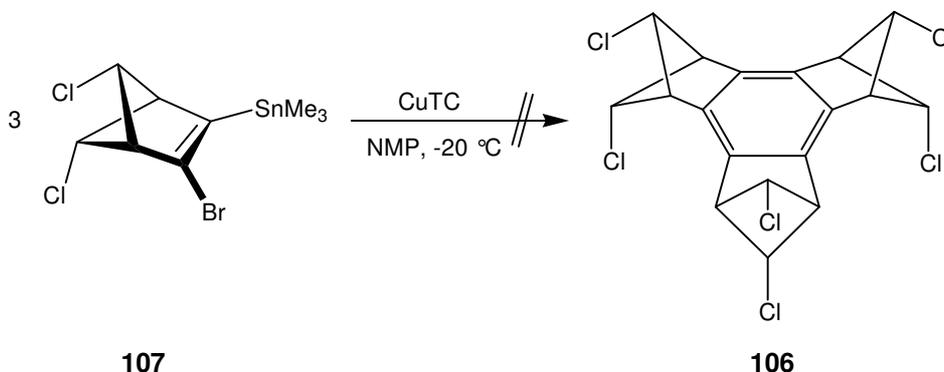


**V 27** Die Bildung von **103** aus **105** im Versuch 25 hatte gezeigt, dass Butyllithium bei **105** den Brom-Lithium-Austausch bewirkt. Daher bestand die Hoffnung, dass die resultierende Bromlithiumverbindung mit Chlortrimethylstannan zu **107** abreagieren könnte. Dies war in der Tat der Fall. Die Behandlung von **105** mit Butyllithium bei tiefer Temperatur und die anschließende Zugabe von Chlortrimethylstannan ergab nach chromatographischer Aufarbeitung eine Fraktion, die neben dem gewünschten 2-Trimethylstannyl-3-Brom-5-endo,6-anti-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**107**) noch *cis*-**102** und **103** im Verhältnis 1 : 0.5 : 0.1 enthielt. Die Ausbeute an **107** betrug 34%.

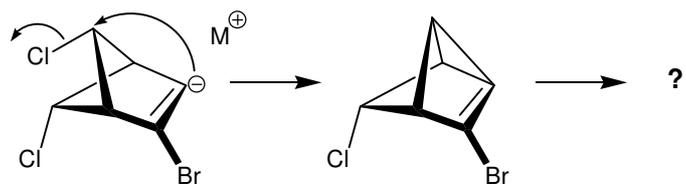


#### 4.1.14 Versuch zur Kupplung von 2-Trimethylstannyl-3-brom-5-endo,6-anti-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**107**) mit Kupfer(I)thiophen-2-carboxylat (CuTC)

**V 28** Verbindung **107** wurde gemäß den Vorbildern in der Literatur bei  $-20\text{ °C}$  in trockenem NMP mit CuTC versetzt.<sup>[39]</sup> Daraufhin war sehr schnell eine Reaktion zu beobachten. Die klare, gelbe Lösung wurde trüb und färbte sich innerhalb von Minuten tief weinrot. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts konnten allerdings nur **cis-102** und **103** im Verhältnis 19 : 1 gefunden werden. Von der Stannylverbindung war nichts mehr zu sehen. Sie war offensichtlich komplett verbraucht worden. Doch konnten wir keine Signale eines Produkts ausmachen, das daraus hervorgegangen sein könnte. Eine in der Hoffnung, wenigstens Spuren eines Kupplungsproduktes nachweisen zu können, durchgeführte Chromatographie lieferte nicht den gewünschten Erfolg. Es wurde lediglich ein roter Feststoff isoliert, der im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Signale zeigte. Vermutlich handelte es sich bei dieser Komponente um eine anorganische Verbindung, vielleicht  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



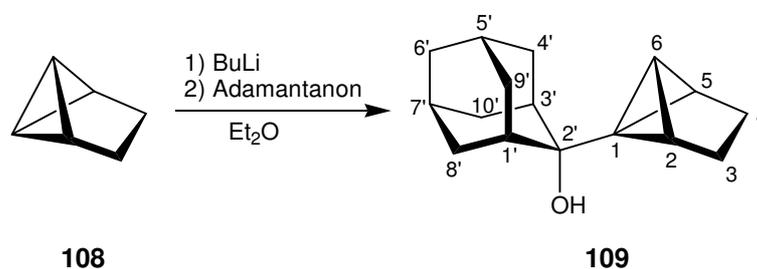
Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung mit kleinen Ringen anellierter Benzole scheinen nicht auf unser System des Tetrahalogen- bzw. Stannyl-trihalogenbicyclo[2.1.1]hex-2-ens übertragbar zu sein. Ursache hierfür ist möglicherweise das Halogenatom in 6-Position. Aufgrund seiner Abgangsgruppenqualität könnte es bei Anionbildung in 2- oder 3-Position zu einem Angriff der negativen Ladung auf C-6 und damit zum Ringschluss kommen, falls das Anion nicht vorher durch ein entsprechendes Reagens wie z.B. Chlortrimethylstannan abgefangen wird. Das entstandene Intermediat würde aufgrund seiner hohen Spannung als Brückenkopfolefin rasch oligo- oder polymerisieren.



M = Li, Cu

## 4.2 Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan} (65)

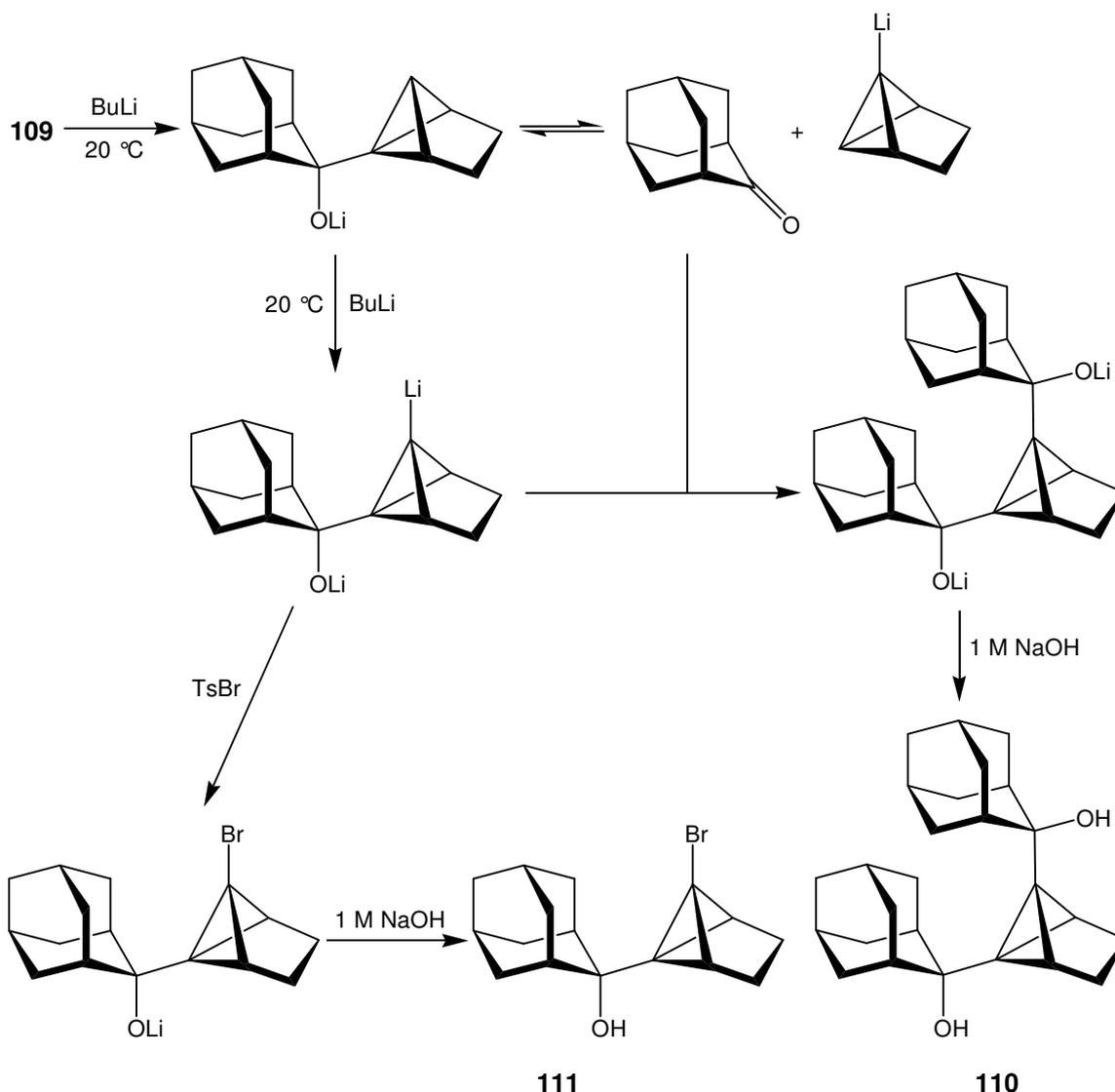
- V 29** Die Darstellung des für den ersten Schritt erforderlichen Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexans (**108**) erfolgte auf dem von *Christl* und *Büntrup* beschriebenen Weg, durch Hydrierung von Benzvalen (**1**) mit Diimin.<sup>[109]</sup>
- V 30** Es wurde anschließend, analog zur Literatur, mit Butyllithium in 1-Lithio-[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan umgewandelt und dieses mit Adamantanon zur Reaktion gebracht, woraus 2-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)adamantan-2-ol (**109**) mit 95% Ausbeute hervorging.<sup>[100]</sup>



- V 31** **109** sollte nun durch Reaktion mit Butyllithium an der verbliebenen freien Brückenkopfposition des Tricyclohexylrestes lithiiert und das Lithiumatom mit Hilfe von Tosylbromid durch Brom ersetzt werden. Bei Metallierung gemäß Literatur über einen Zeitraum von 72 Stunden entstand stets eine Komponente, deren Elementaranalysenwerte stark von den für die erwartete Verbindung **111** berechneten Werten abwichen.<sup>[100]</sup> Ein Massenspektrum deutete auf ein 2 : 1 Addukt von Adamantanon an Tricyclohexan hin, was auch besser zur Elementaranalyse passte. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten ordneten wir dieser neuen Komponente die Struktur des 1,6-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexandi(2-adamant-2-ols) **110** zu. Da **109** über zwei acide Protonen verfügt, eines am unsubstituierten Brückenkopf des Tricyclohexylrestes und eines in der Alkoholfunktion, muss für die Bildung von **111** aus **109** und Butyllithium zunächst die Dilithio-Verbindung entstehen.

Laut Literatur verläuft bei der Umsetzung derartiger Dilithioverbindungen mit Tosylbromid „die Bromierung am Carbanion rascher als die 4-Toluolsulfonsäure-Esterbildung am Alkoholat“.<sup>[32]</sup> In unserem Fall jedoch war es offenbar nach der Deprotonierung der Hydroxylgruppe neben der Metallierung am Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf zur Rückbildung von Adamantanon und 1-Lithiotricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan gekommen. Das nun frei vorliegende Adamantanon wurde dann von der Dilithio-

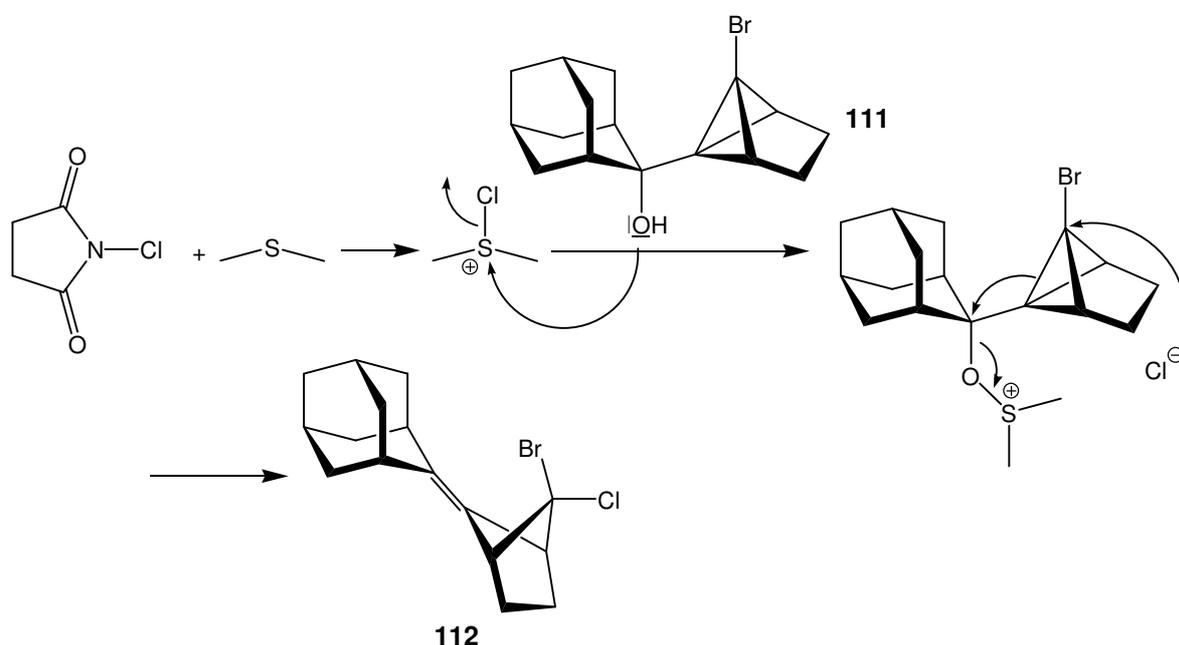
Verbindung aufgenommen, woraus durch Protonierung bei der Aufarbeitung **110** hervorging.



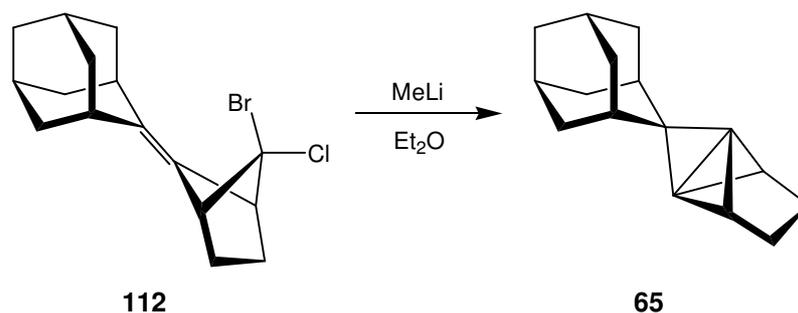
**V 32** Wir experimentierten daraufhin mit kürzeren Reaktionszeiten für die Metallierung, die zwischen vier und 72 Stunden lagen. Das beste Ergebnis brachte dabei eine Dauer von 44 Stunden. Zeiten oberhalb dieses Werts lieferten zunehmend **110**. Doch auch bei kürzeren Zeiten für die Metallierung konnte die Bildung von **110** nie ganz unterdrückt werden.

So lieferte die Tosylbromid-Zugabe nach 44 Stunden der Metallierung auch nur eine maximale Ausbeute von 37% **111**. Obwohl *Szeimies et al.* nichts von der Bildung eines Produkts analog zu **110** berichteten, hatten sie mit 33% des **111** entsprechenden Bromalkohols ebenfalls nur eine moderate Ausbeute erreicht.<sup>[100]</sup>

**V 33** Als nächstes wurde gemäß dem Vorbild ein Chlorsubstituent durch Umsetzung mit N-Chlorsuccinimid (NCS) und Dimethylsulfid ( $\text{Me}_2\text{S}$ ) eingeführt und wir erhielten 2-(6-Brom-6-chlorbicyclo[2.1.1]hex-5-yliden)adamantan (**112**) in 62% Ausbeute.<sup>[100]</sup> Dabei erfolgt wohl zunächst die Übertragung eines Chlorkations von NCS auf  $\text{Me}_2\text{S}$ . Im folgenden Schritt wird durch nucleophilen Angriff der Alkoholfunktion von **111** auf das elektrophile Schwefelatom ein Chloridion erzeugt. Dieses greift in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Reaktion den bromtragenden Brückenkopf an. Dabei kommt es zur Öffnung der zentralen Bindung des Bicyclobutangerüsts und Ausbildung einer Doppelbindung zum Adamantylrest unter Abspaltung von Dimethylsulfoxid (DMSO).

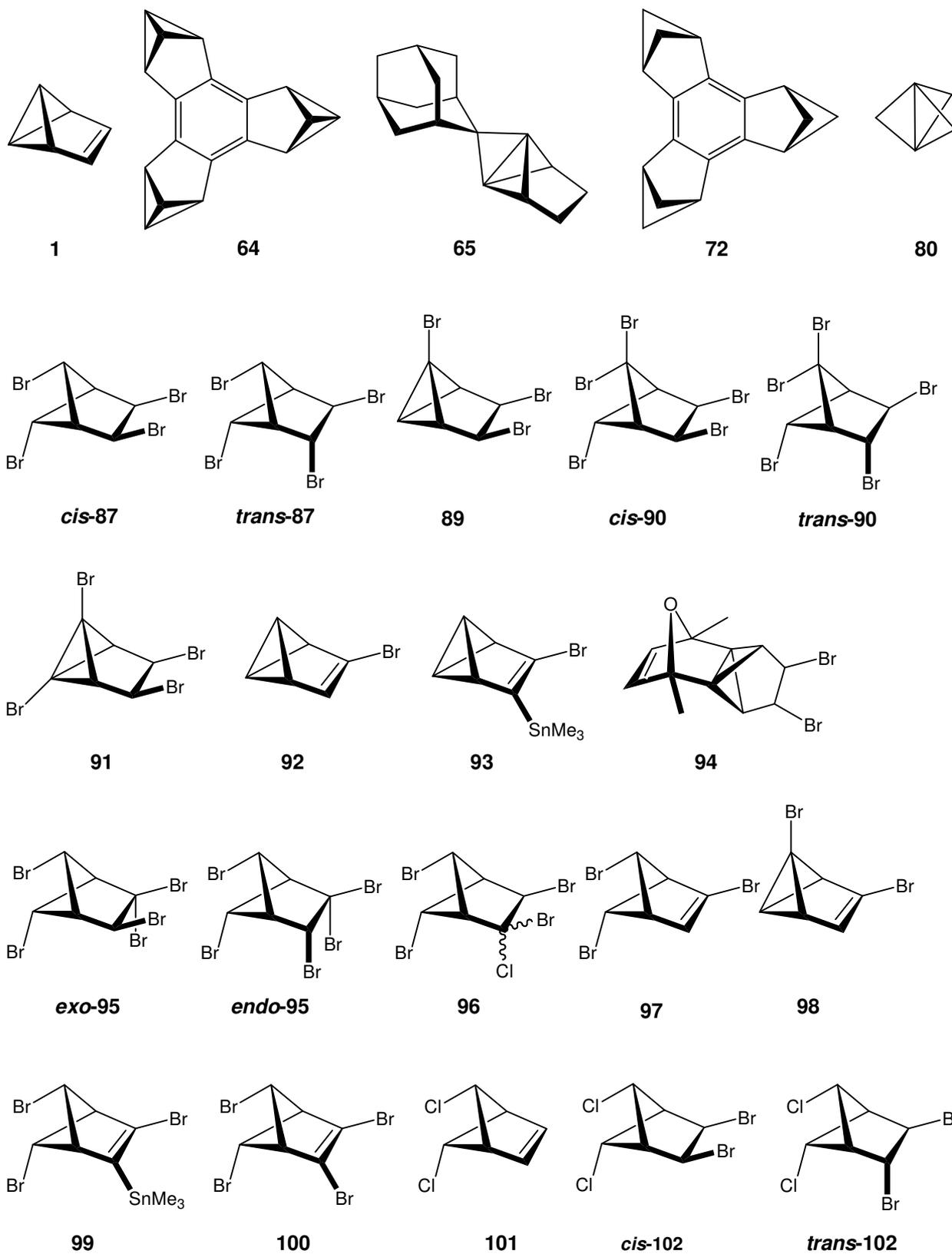


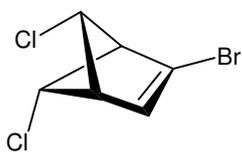
**V 34** Die Umsetzung von **112** mit Methyllithium im Überschuss bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  führte zur Bildung des gewünschten [1.1.1]Propellans **65** in 92% Ausbeute. Dabei dürfte durch Brom-Lithium-Austausch aus **112** zunächst das Carbenoid entstehen und daraus unter Abspaltung von  $\text{LiCl}$  das Carben. Aus der Addition des Carbenkohlenstoffatoms an die Doppelbindung sollte schließlich **65** hervorgehen.



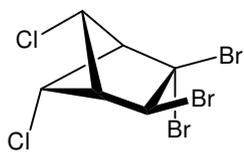
Doch ähnlich wie die bereits beschriebenen [1.1.1]Propellane,<sup>[32]</sup> war auch Verbindung **65** anfällig für Polymerisation. Nach zwei Tagen bei 4 °C konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Probe bereits kein **65** mehr nachgewiesen werden. Bei tieferen Temperaturen unter Inertgas scheint **65** jedoch haltbar zu sein. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Probe, die bei -36 °C unter Stickstoffatmosphäre gelagert wurde, zeigte nach zwei Monaten noch immer die unveränderten Signale von **65**, ohne Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Allerdings lag die Verbindung lediglich als farbloses bis leicht gelbliches Öl vor und widerstand unseren Versuchen zur Kristallisation aus Pentan.

## Formeltafel I

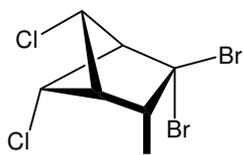




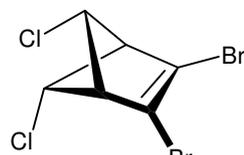
103



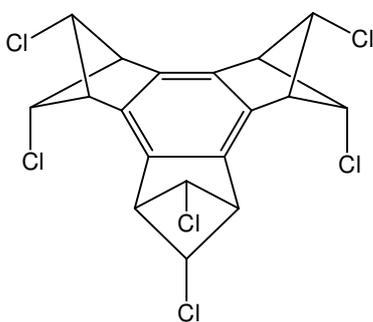
*exo*-104



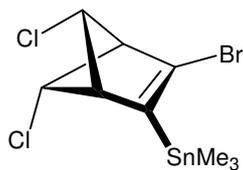
*endo*-104



105



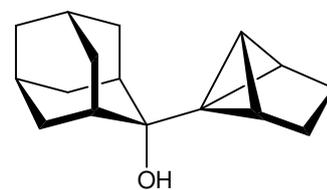
106



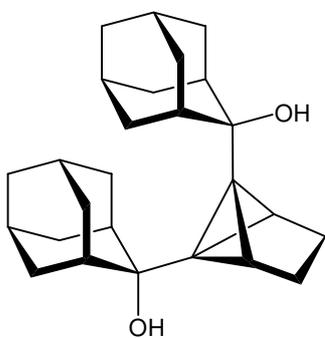
107



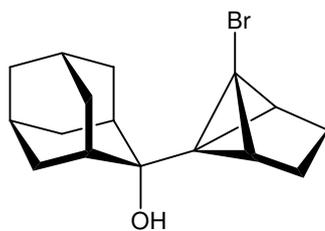
108



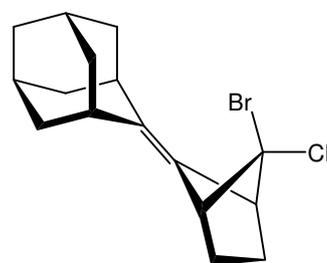
109



110



111



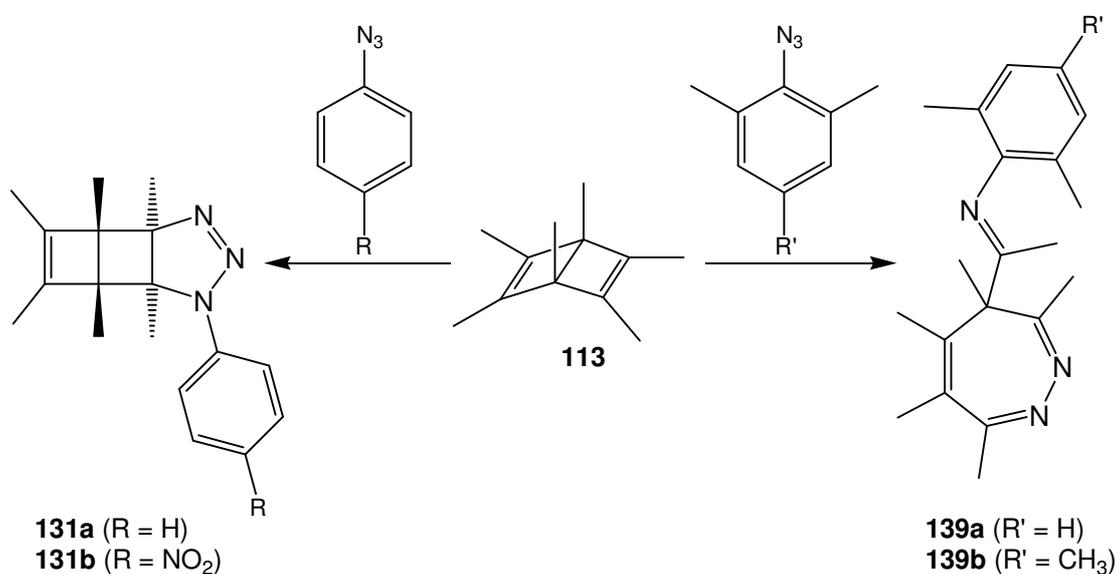
112

---

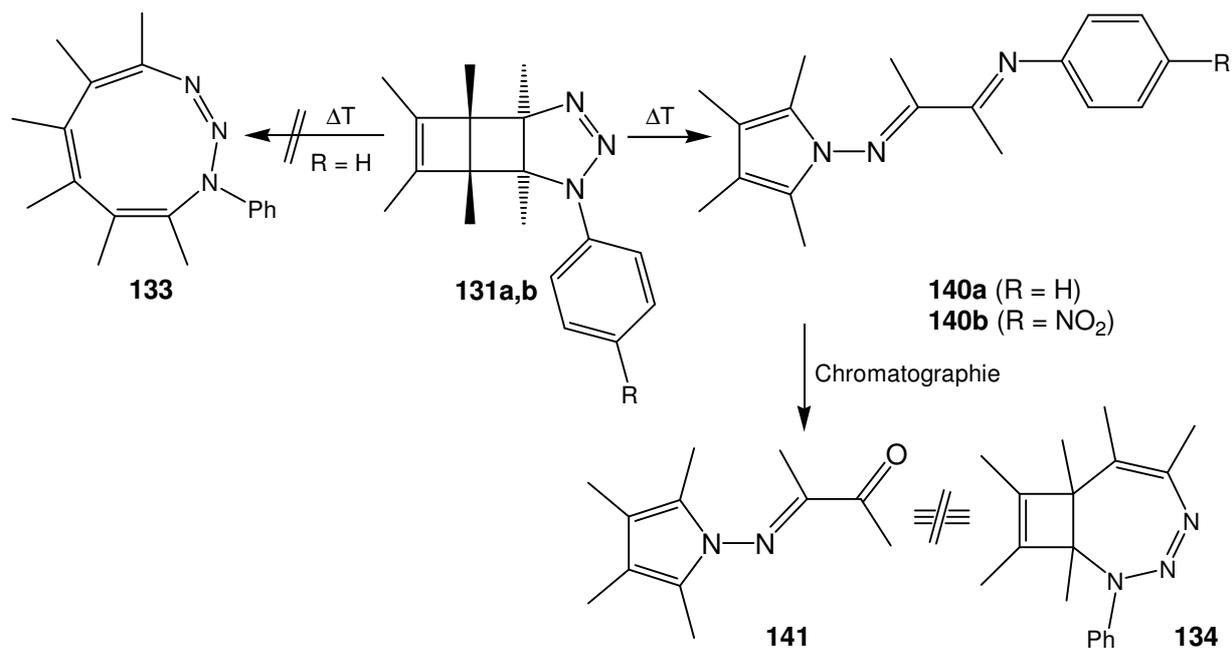
**Teil II**  
**Azidadditionen an Hexamethyl-*Dewar*-Benzol**

## Zusammenfassung der Ergebnisse

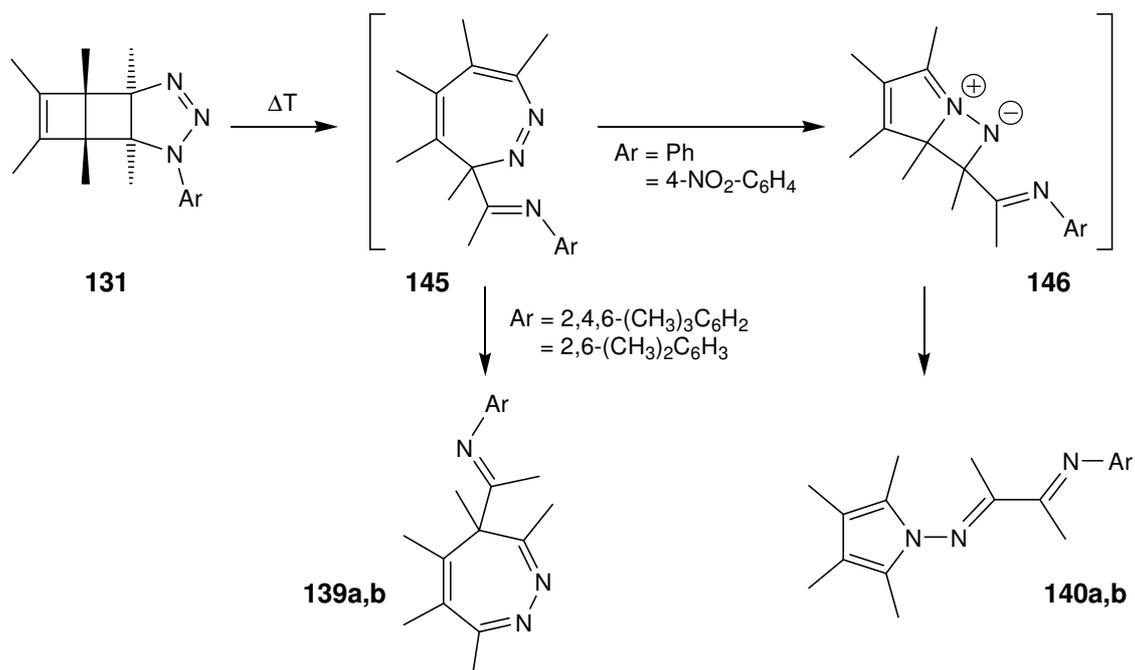
Um den Einfluss einer 2,4,6-Trimethylphenylgruppe im Vergleich zu dem einer Phenylgruppe zu studieren, behandelten wir Hexamethyl-*Dewar*-Benzol (HMDB) mit 2,4,6-Trimethylphenylazid. Während Phenylazid und sein *p*-Nitroderivat glatt das Phenyltriazolin **131a** bzw. **131b** lieferten, konnten deren Analoga mit einer 2,4,6-Trimethyl- oder einer 2,6-Dimethylphenyl- statt einer Phenylgruppe nicht beobachtet werden. Stattdessen wurden die 4*H*-1,2-Diazepine **139a** bzw. **139b** isoliert.



Dieser unerwartete Befund veranlasste uns zu einer Überprüfung der schon früher beschriebenen Thermolyse von **131a**. Die Ergebnisse dieser Untersuchung führten dazu, dass die Struktur des Produkts revidiert werden musste. Während zuvor angenommen wurde, es handle sich dabei um das Triazonin **133**, konnten wir unzweifelhaft nachweisen, dass es die Struktur des 2,3,4,5-Tetramethylpyrrolderivats **140a** besitzt. Im Falle des aus **131b** erhaltenen Thermolyseprodukts belegte eine Röntgenstrukturanalyse die Struktur **140b**. Die Imine **140** unterliegen bei der chromatographischen Reinigung einer partiellen Hydrolyse zum Keton **141**, das ursprünglich fälschlicherweise für das Cyclobutatriazepin **134** gehalten wurde.

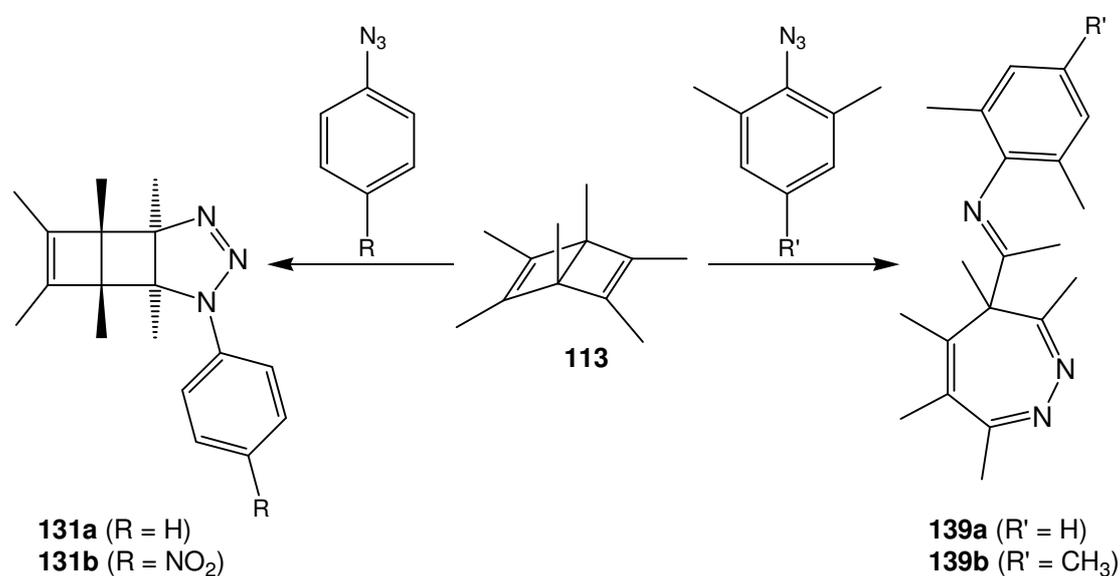


Auch im Falle von 2,6-Di- und 2,4,6-Trimethylphenylazid muss die Bildung von Triazolinen des Typs **131** bei der Reaktion mit HMDB angenommen werden. Die *o*-Methylgruppen der Benzoleinheiten scheinen die für die Bildung eines Pyrrols des Typs **140** erforderliche Konformation bei der Umlagerung durch sterische Wechselwirkungen zu verhindern. Aus diesem Grund unterliegen die durch eine Sequenz pericyclischer Reaktionen wahrscheinlich entstehenden 3*H*-1,2-Diazepine **145** bei der Thermolyse nicht der Ringkontraktion, die möglicherweise über einen 1,3-Dipol des Typs **146** zu einem Pyrrol des Typs **140** führen würde, sondern einer 1,5-Wanderung der Iminoacetylgruppe unter Bildung der 4*H*-1,2-Diazepine **139a,b**.

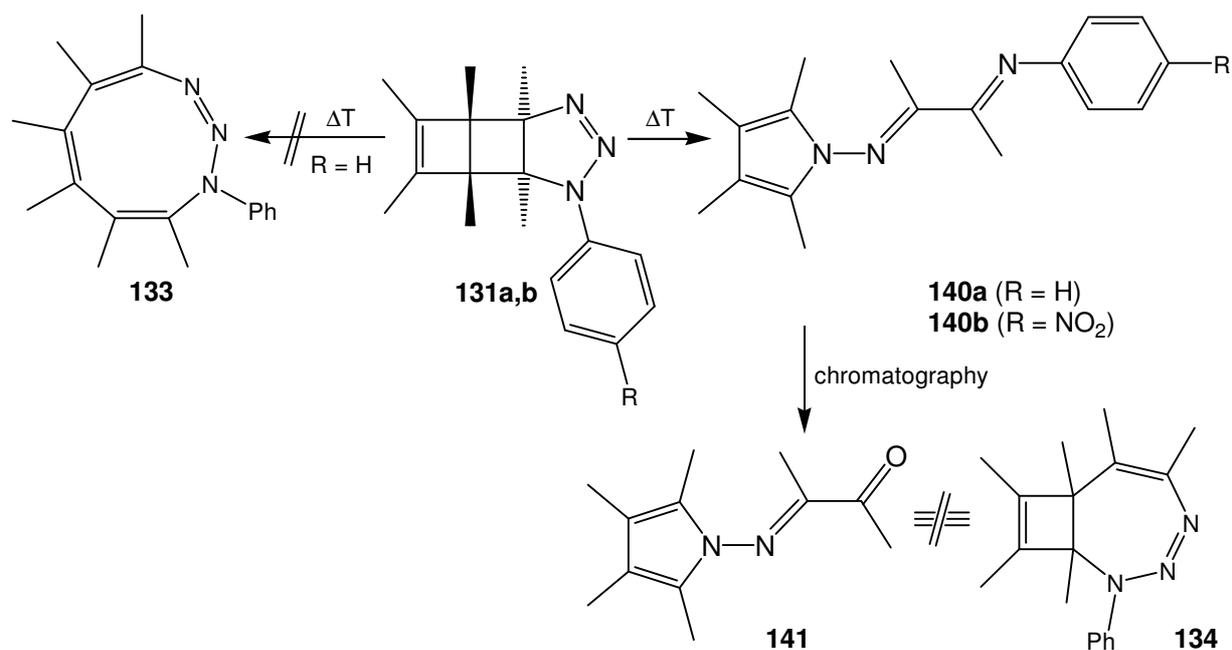


## Summary of results

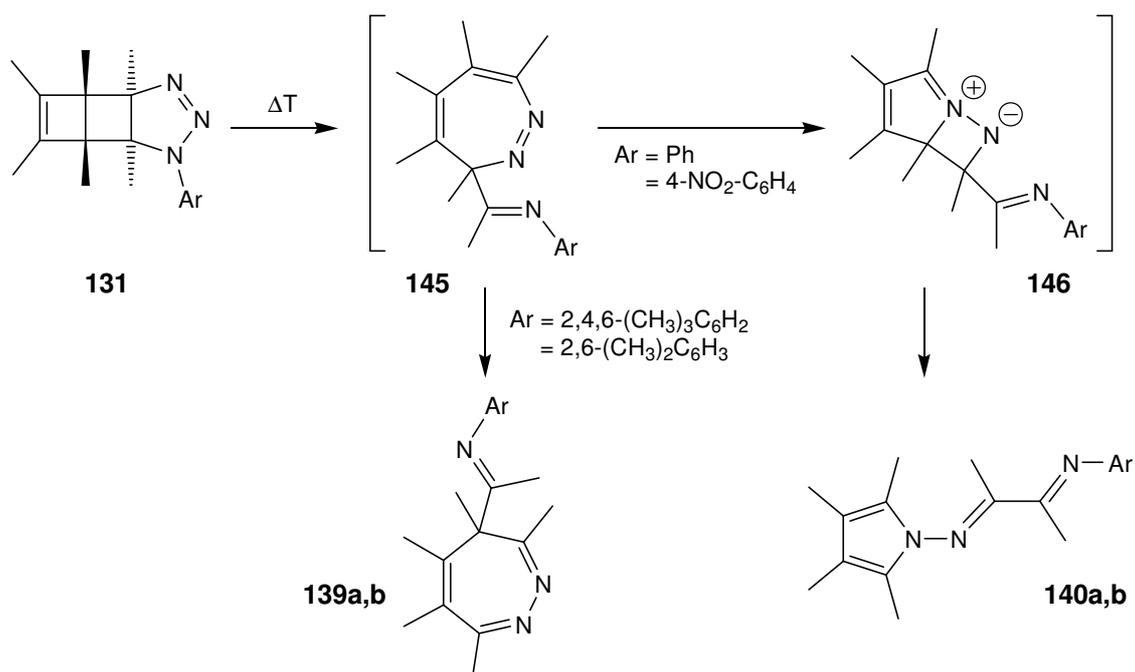
To satisfy our curiosity about the influence of a 2,4,6-trimethylphenyl group in comparison to that of a phenyl group, we treated hexamethyl-*Dewar*-benzene (HMDB) with 1-azido-2,4,6-trimethylbenzene. Although azidobenzene and its *p*-nitro derivative furnish smoothly the phenyltriazoline **131a** and its *p*-nitro derivative **131b**, respectively, the analogues with a 2,4,6-trimethylphenyl or a 2,6-dimethylphenyl instead of a phenyl group could not be observed. Rather, the 4*H*-1,2-diazepine derivatives **139a** and **139b**, respectively, were isolated.



This unanticipated finding caused a reinvestigation of the thermolysis of **131a**, with the result that the structure of the product, previously assumed to be the triazonine **133**, must be revised. This compound actually is the derivative **140a** of 1-amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrole. In the case of the thermolysis product obtained from **131b**, an X-ray structure analysis established the structure **140b**. The imines **140** undergo partial hydrolysis upon chromatographic separation to afford the ketone **141**, which was previously mistaken as the cyclobutatriazepine **134**.



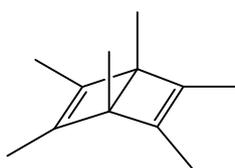
Although unobserved, triazolines of the type **131** have to be assumed as the first intermediates on addition of 1-azido-2,6-di- and 1-azido-2,4,6-trimethylbenzene to HMDB. The *o*-methyl groups of benzene subunits seem to prevent for steric reasons the conformation necessary to form a pyrrole of the type **140** on rearrangement. Therefore, the *3H*-1,2-diazepines **145**, most probably generated by a sequence of pericyclic reactions, are not subject to a ring contraction, giving rise to a pyrrole of the type **140**, but to a 1,5-migration of the iminoacetyl group leading to the *4H*-1,2-diazepines **139**.





## 1. Einleitung

Von den *Dewar*-Benzolen ist das Hexamethyl-*Dewar*-Benzol (1,2,3,4,5,6-Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien, HMDB, **113**) aufgrund der guten Zugänglichkeit aus präparativer Sicht besonders interessant. Die von *Schäfer* im Jahre 1966 veröffentlichte Aluminiumchlorid-katalysierte Trimerisierung von 2-Butin erlaubt in einer einfachen, einstufigen Synthese die Darstellung in hoher Reinheit im kg-Maßstab.<sup>[110]</sup> **113** ist somit das am besten zugängliche Derivat des *Dewar*-Benzols.



**113**

Zusätzlich zu dieser präparativen Voraussetzung besitzt es noch weitere Eigenschaften, welche eine eingehende Untersuchung seiner chemischen Reaktivität ermöglichen. So ist die Aromatisierung dieser Klasse von Benzolvalenzisomeren zwar thermodynamisch begünstigt – die Enthalpie  $\Delta H$  für diesen Prozess liegt im Falle von **113** bei -60 bis -56 kcal/mol<sup>[111, 112]</sup> – kinetisch jedoch ist dieser Vorgang durch die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie verboten und somit stark benachteiligt.<sup>[113]</sup> Für das unsubstituierte *Dewar*-Benzol beträgt die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung zu Benzol schon 23 kcal/mol,<sup>[114]</sup> für **113** gar 31-37 kcal/mol.<sup>[111, 112, 115-117]</sup> Dies erklärt, dass nach 48-stündigem Erhitzen von **113** auf 100 °C der Gehalt an Hexamethylbenzol erst weniger als 1% ausmacht.

Ferner muss, da die Verbindung ausschließlich methylsubstituiert ist, bei chemischen Veränderungen am *Dewar*-Benzolring der Einfluss unterschiedlicher Substituenten nicht berücksichtigt werden.

Die Summe dieser Faktoren befähigt **113** zu einer Vielzahl von Umsetzungen, welche interessante Rückschlüsse auf die Reaktionsmöglichkeiten des *Dewar*-Benzol-Systems erlauben.<sup>[118]</sup> Zu den häufigsten Reaktionen zählen Umlagerungen. Diese sind neben Additionsreaktionen auch das Thema der vorliegenden Arbeit.

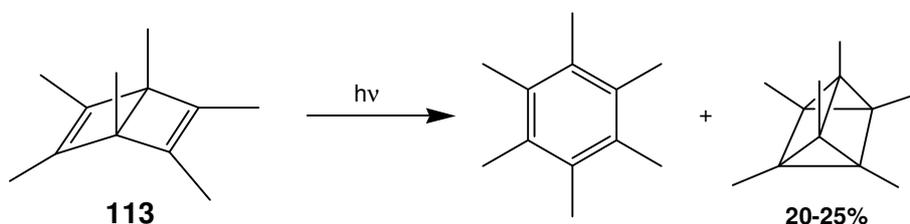
## 2. Kenntnisstand

Die eingehende Untersuchung seiner chemischen Reaktivität während der letzten vier Dekaden ergab für **113** eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten. So erlaubt es neben Hydrierung und Oxidationsreaktionen die Addition H-acider Verbindungen.<sup>[118]</sup> Ferner sind auch diverse Umlagerungen möglich. Eine Auswahl wichtiger Reaktionen ist im Folgenden zusammengefasst.

### 2.1 Valenzisomerisierungen

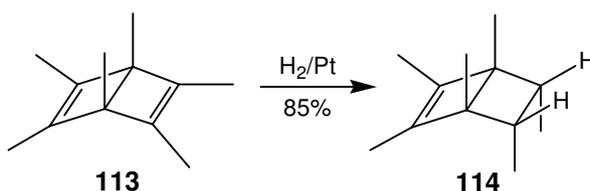
Durch  $\text{AlCl}_3$  oder andere Lewis-Säuren wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$  lässt sich **113** quantitativ zu Hexamethylbenzol isomerisieren. Bei geringem Erwärmen gelingt dies auch mit  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{ZnCl}_2$ .<sup>[118]</sup>

Den gleichen Effekt beobachtet man beim Bestrahlen von **113** mit einer Niederdruck-UV-Lampe. Allerdings entsteht dabei zusätzlich in 20-25% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes **113**, das Hexamethylprisman, das beim Erhitzen in **113** und Hexamethyl-Benzol übergeht.



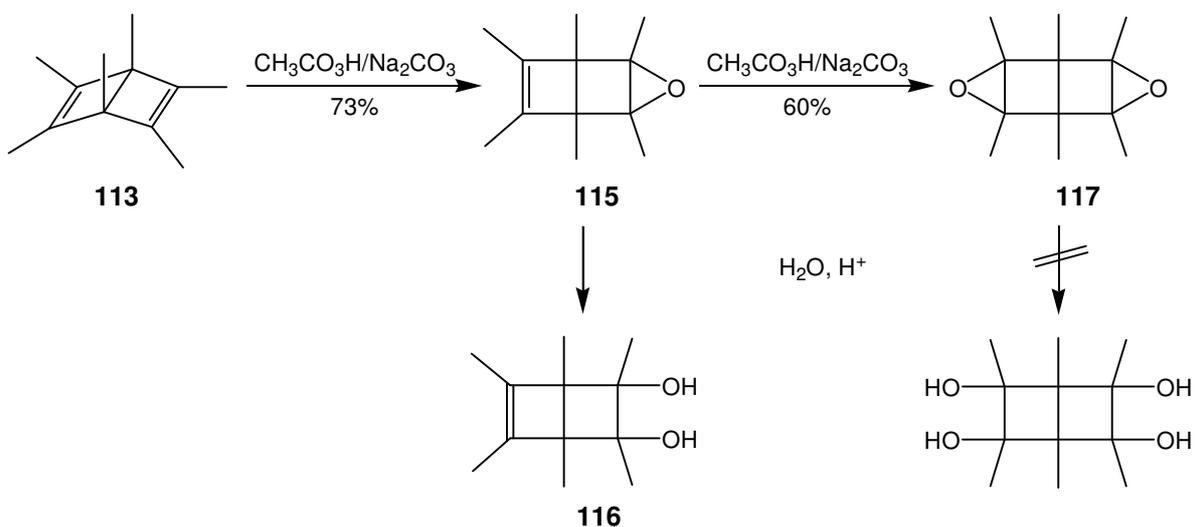
### 2.2 Hydrierung

An Pt/Aktivkohle verläuft die Hydrierung von **113** zu endo-1,2,3,4,5,6-Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**114**) glatt unter Normaldruck bei Raumtemperatur.<sup>[118]</sup> Mit Raney-Ni als Katalysator und Essigsäureethylester als Lösungsmittel lässt sich die Reaktion auch im Autoklaven bei 50 °C und 20 atm durchführen.



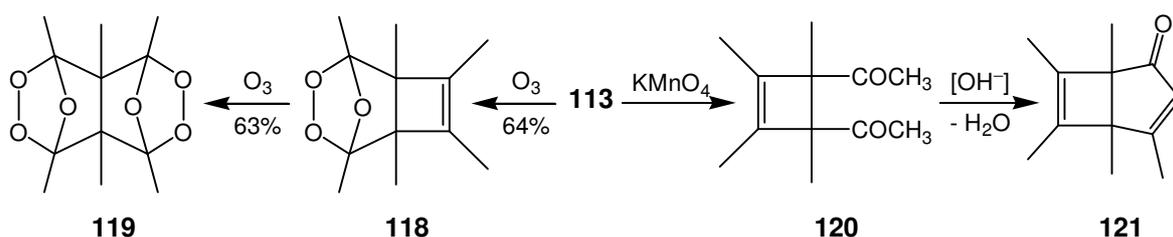
### 2.3 Oxidation

Durch Umsetzung von **113** mit Perbenzoesäure oder Peressigsäure in Gegenwart von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelangt man zum Epoxid Hexamethyl-5,6-epoxybicyclo[2.2.0]hex-2-en (**115**).<sup>[118]</sup> Dessen saure Hydrolyse mit einem Ether-Wasser-Gemisch führt zum Diol **116**. Bei weiterer Behandlung mit Perbenzoe- oder Peressigsäure liefert **115** das Hexamethyl-2,3;5,6-bisepoxybicyclo[2.2.0]hexan (**117**), das im Gegensatz zum Monoepoxid unter den Bedingungen der Hydrolyse von **115** stabil ist.



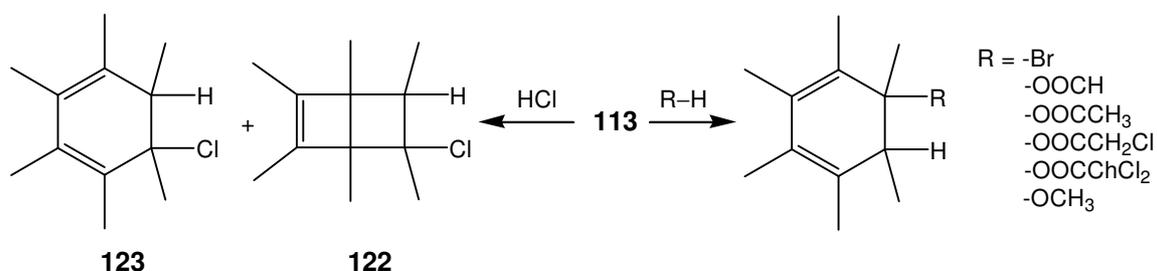
Durch Behandlung mit einer stöchiometrischen Menge Ozon entsteht aus **113** das Monoozonid **118**, das mit einem weiteren Mol Ozon zum Diozonid **119** reagiert.<sup>[118]</sup> Im Gegensatz zu **118** löst sich **119** nicht in MeOH und ist thermisch so stabil, dass es sich unzersetzt schmelzen lässt.

Eine weitere Möglichkeit zur Oxidation bietet die Reaktion mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Umsetzung in wässrigem alkalischem Butanol liefert zunächst Tetramethyl-3,4-diacetylcyclobuten (**120**), das durch intramolekulare Aldolkondensation das 1,4,5,6,7-Pentamethylbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-on (**121**) bildet.



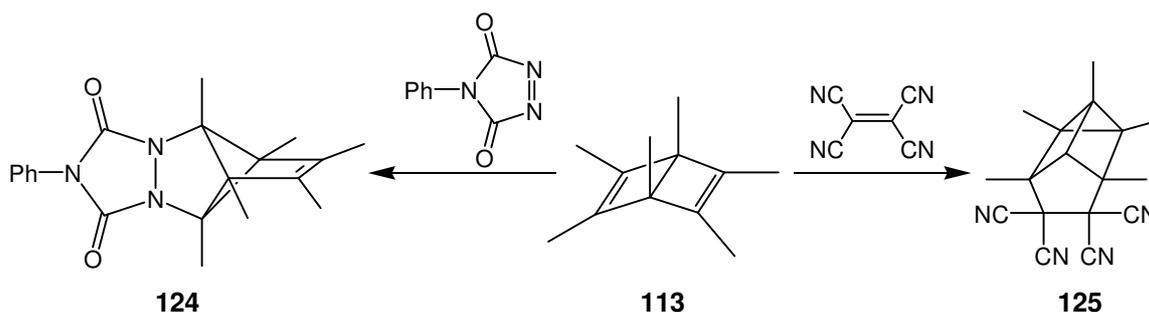
## 2.4 Addition H-acider Verbindungen

Trotz der bekannten Säureempfindlichkeit isomerisieren *Dewar*-Benzole in Gegenwart H-acider Verbindungen nicht zwangsläufig zum Benzolderivat. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich solche Komponenten an **113** addieren. Im Falle von HCl gelingt dies zum Teil sogar unter Erhalt des *Dewar*-Benzol-Gerüsts. Dabei wird 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-chlorbicyclo[2.2.0]hex-2-en (**122**) in ca. 15% Ausbeute neben 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-chlorcyclohexa-1,3-dien (**123**), dem umgelagerten Hauptprodukt, gebildet.<sup>[118]</sup> Bei der Addition von Carbonsäuren werden hexamethylsubstituierte Cyclohexadiene erhalten. Selbst MeOH lässt sich unter geeigneten Bedingungen auf diese Weise an **113** addieren.



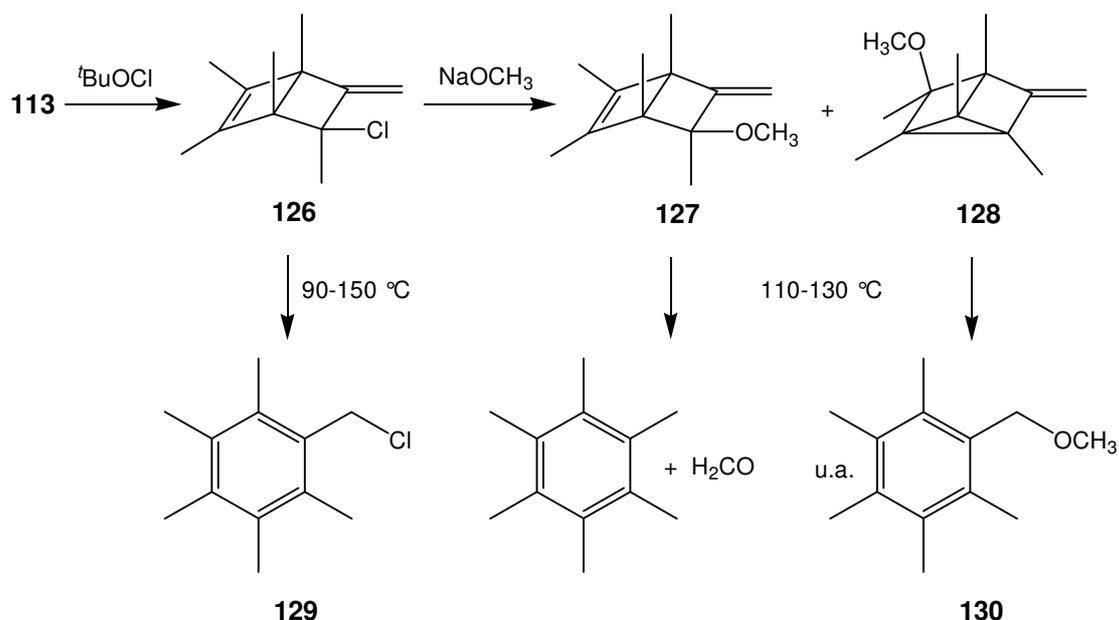
## 2.5 Reaktion mit Dienophilen

Starke Dienophile lassen sich ebenfalls an **113** addieren. *Lemal* und *Lokensgard* berichteten, sie hätten bei der Reaktion von **113** mit dem stark dienophilen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion Verbindung **124** erhalten, die einem 1,6-Addukt des Hexamethylbenzvalens entspricht.<sup>[119]</sup> Die Reaktion mit Tetracyanethylen liefert Struktur **125**, die formal ein Addukt des Hexamethylprismans darstellt.<sup>[118]</sup>



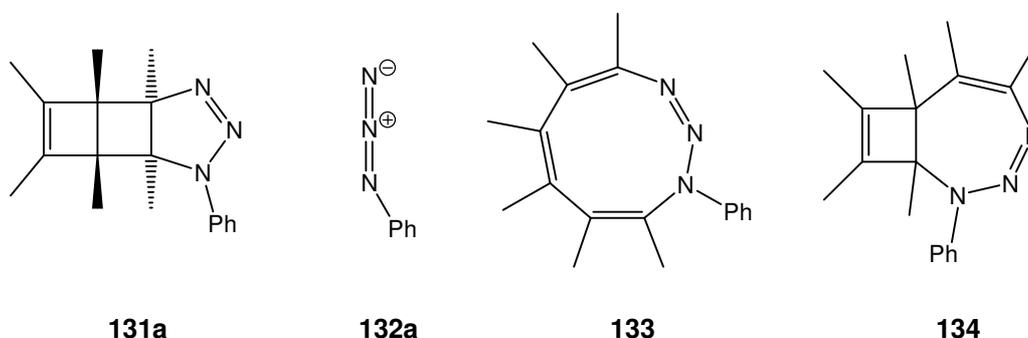
## 2.6 Chlorierung, Substitutions- und Eliminierungsreaktionen

Durch Umsetzung mit  $t\text{BuOCl}$  lässt sich **113** chlorieren. Dabei wird *exo*-6-Chlor-1,2,3,4,6-pentamethyl-5-methylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (**126**), ein umgelagertes Monochlorderivat von **113**, erhalten, das unter Behandlung mit Natriummethanolat ( $\text{NaOCH}_3$ ) ein Gemisch der Substitutionsprodukte **127** und **128** im Verhältnis von nahezu 1 : 1 liefert.<sup>[120]</sup> Beim Erhitzen isomerisiert **126** zum Pentamethylbenzylchlorid **129**. Bei der Thermolyse von **127** kommt es zur Bildung von Hexamethylbenzol unter Eliminierung von Formaldehyd. Die thermische Umlagerung von **128** hingegen führt zur Bildung eines komplexen Produktgemischs, das als Nebenkomponente den Pentamethylbenzylmethylether **130** enthält.

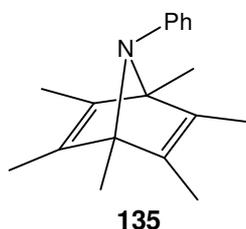


### 3. Problemstellung

1972 berichteten *Paquette et al.* über die Bildung von Triazolinen durch Reaktion vier organischer Azide mit **113**.<sup>[121]</sup> Eines davon war das Produkt **131a** aus der Reaktion mit Phenylazid (**132a**). Anschließend unterzogen *Paquette* und *Haluska* **131a** einer Thermolyse und ordneten dem dabei erhaltenen Hauptprodukt die Struktur **133** zu.<sup>[122]</sup> Sie postulierten ferner die Bildung eines zweiten Produkts, das zwar nicht beobachtet werden konnte, von dem sie aber glaubten, es würde bei der Chromatographie des Pyrolysates ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivität III oder Florisil) in das Cyclobutatriazepin **134** überführt.

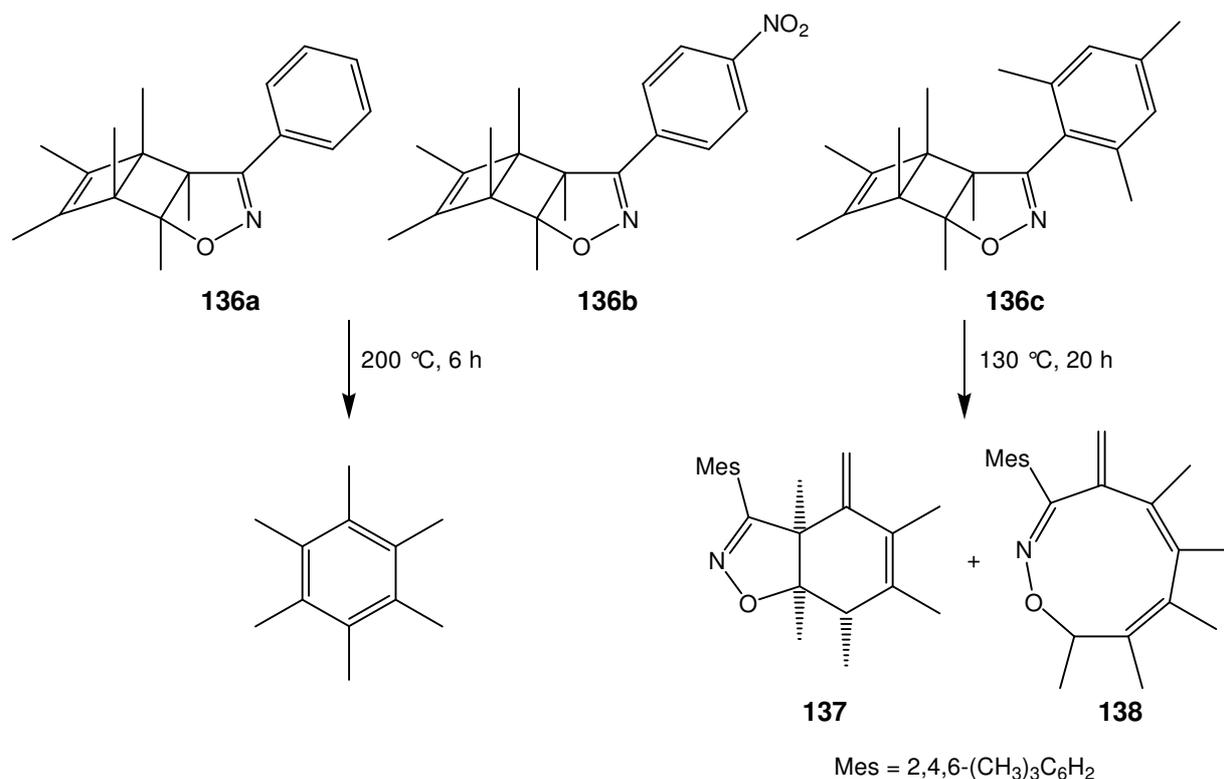


Es wurde beschrieben, dass sowohl das Erhitzen, als auch die Behandlung von **134** mit N-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion zum Valenzisomer **133** führten. Ein drittes Thermolyseprodukt von **131a** wurde als 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-7-phenyl-7-azanorbornadien (**135**) charakterisiert.



Ermutigt durch diese Untersuchungen wurden daraufhin in unserem Arbeitskreis die drei Cycloaddukte **136a-c** aromatischer Nitriloxide mit HMDB synthetisiert, die eine völlig analoge Struktur zu **131a** aufwiesen.<sup>[123]</sup> Erhitzen der Isoxazoline mit einem Phenyl- oder 4-Nitrophenyl-Substituenten (**136a,b**) auf 200 °C führte lediglich zur Bildung von Hexamethylbenzol.

Das 2,4,6-Trimethylphenyl-substituierte Isoxazolin **136c** hingegen lagerte bereits bei einer Temperatur von 130 °C um. Das Ergebnis waren das Benzisoxazolderivat **137** und das Oxazoninderivat **138**, in denen jeweils eine Methylgruppe des Edukts in eine Methylengruppe überführt worden war.<sup>[123]</sup>



Dieser überraschende Einfluss einer Trimethylphenylgruppe gegenüber einer Phenylgruppe war die Motivation, die Reaktion von 2,4,6-Trimethylphenylazid (**132b**) mit HMDB in Anlehnung an *Paquette* und *Haluska* durchzuführen.<sup>[121]</sup> Erste Befunde aus dem Jahr 1973 zeigten, dass ein Produkt entstand, das weder zu **131a** analog war noch zu **133** und dessen Struktur anhand der damals erhaltenen spektroskopischen Daten nicht aufgeklärt werden konnte. Jetzt sollte eine Röntgenstrukturanalyse angestrebt werden. Jedoch hatte sich die früher hergestellte Substanz zersetzt und die genauen Bedingungen der Darstellung waren nicht dokumentiert worden.

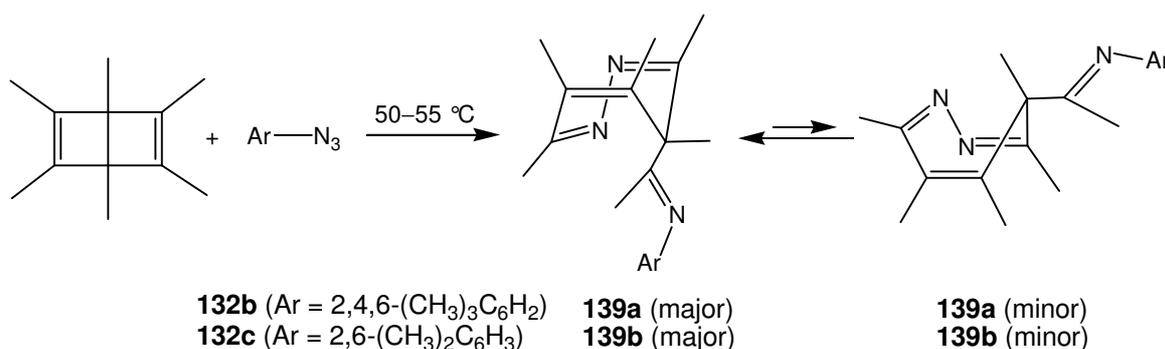
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Reaktion von HMDB mit 2,4,6-Trimethylphenylazid

**V 35** Bei der Addition von 2,4,6-Trimethylphenylazid (**132b**) an **113** fiel auf, dass der Prozess wesentlich langsamer verlief, als im Falle des Phenylazids **132a**. Bei Raumtemperatur reagierte das reine Gemisch aus **113** und **132b** praktisch nicht miteinander. Beim Erhitzen auf 80 °C wurde lediglich Teer erhalten. Wurde die Mischung jedoch bei 50-55 °C aufbewahrt, konnte durch die gelegentliche Aufnahme von NMR-Spektren die Zunahme der Konzentration eines einzelnen Produktes beobachtet werden. Nach 4 Monaten schien diese Konzentration nicht weiter zuzunehmen. Die chromatographische Aufarbeitung (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivität I) lieferte in 32% Ausbeute ein 1 : 1 Addukt der beiden Reaktanden.

Die NMR-Spektren bestätigten, dass es sich um die bereits früher erhaltene Substanz handelte, also weder ein Triazolin vom Typ **131a**, noch ein Triazonin vom Typ **133** vorlag. Die Ausführung einer Röntgenstrukturanalyse scheiterte jedoch an der unzureichenden Qualität der Kristalle.

**V 36** Glücklicherweise hatten wir parallel zur Reaktion von **113** mit **132b** auch diejenige mit 2,6-Dimethylphenylazid (**132c**) durchgeführt. Bei den hierbei erhaltenen Kristallen war die Kristallstrukturanalyse schließlich erfolgreich. Da die NMR-Spektren für beide Azidadditionen gleichartige Produkte anzeigten, war die Struktur auch bedenkenlos auf das Addukt des 2,4,6-Trimethylphenylazids übertragbar. Die Produkte der Reaktion von **113** mit **132b,c** sind somit die jeweiligen (Arylimino)ethyldiazepine **139a** und **139b** (Schema 1). Diese Verbindungen gehören zu den 4*H*-1,2-Diazepinen, einer kleinen Substanzklasse, die bereits umfassend besprochen wurde.<sup>[124, 125]</sup>



**Schema 1:** HMDB reagiert mit 2,6-Di- und 2,4,6-Trimethylphenylazid zu 4*H*-1,2-Diazepinen.

Die Niederfeld  $^1\text{H}$ - (60 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (23 MHz) gaben keinen Hinweis auf ein ungewöhnliches Verhalten von **139a,b**. In den Hochfeld-Spektren (400/101 und 600/151 MHz) wurden hingegen einige breite Signale beobachtet, die auf einen dynamischen Prozess hindeuteten. Um mehr Informationen zu erhalten, wurden Spektren von **139a** (600/151) bei  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Dabei konnten zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 6 : 1 beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen koaleszierten die Signalpaare nach und nach. Bei  $26\text{ }^\circ\text{C}$  lag schließlich wieder ein Signalsatz vor, bei dem immer noch einige Signale verbreitert waren. Aus den Koaleszenztemperaturen von  $-30$  bis  $+26\text{ }^\circ\text{C}$  wurden für das Hauptprodukt von **139a** Freie Aktivierungsenthalpien von 13-14 kcal/mol abgeschätzt.<sup>[126]</sup>

Es bestehen drei Möglichkeiten für konformative Bewegungen in **139**. Dies sind zum einen die Rotation um die C–N Einfachbindung der Arylimin-Einheit, zum anderen die E/Z-Isomerisierung dieser Gruppe und letzten Endes die Inversion des Siebenrings. Die Rotation um die C–N Einfachbindung kann definitiv ausgeschlossen werden, da dieser Prozess zu keiner zweiten Spezies führen kann und bei  $26\text{ }^\circ\text{C}$  immer noch eingefroren ist, wie die drei scharfen Methylsignale der Arylgruppe in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren deutlich zeigen.

Was die E/Z-Isomerisierung angeht, liegen die Werte für die E/Z-Isomerisierung oder Topomerisierung von Iminen mit beispielsweise 20.3 kcal/mol im Falle des Aceton N-Phenylimin höher als die für **139a,b** abgeschätzten.<sup>[127]</sup> Die Bewegung muss hier also wesentlich schneller sein.

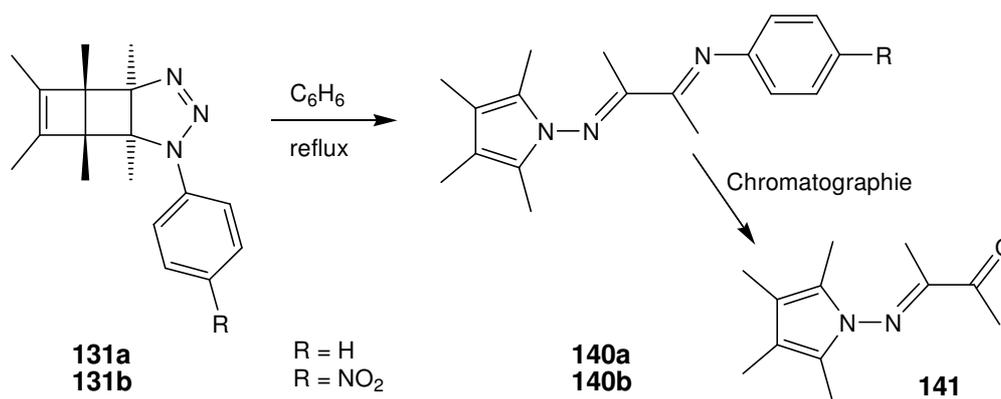
Aus diesem Grunde wird die Inversion des Diazepinsystems als Ursache des dynamischen Gleichgewichts der zwei Spezies vermutet. Tatsächlich wurde solch ein konformativer Prozess im Falle von 3,5,7-Triaryl-4H-1,2-diazepinen bereits beschrieben. Hier stehen zwei Spezies gleicher Energie (Enantiomere) miteinander im Gleichgewicht, getrennt durch eine Barriere (Freie Aktivierungsenthalpie) von 18 kcal/mol bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[128]</sup> Basierend auf der Beobachtung, dass die Aryliminoethylgruppe von **139b** im Kristall die axiale Position einnimmt, wird für die Hauptspezies von **139a** und **139b** in Lösung die gleiche Anordnung vermutet (*Schema 1*).

#### 4.2 Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-phenyl-7,8,9-triazatricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (**131a**)

**V 37** Aufgrund der überraschenden Ergebnisse der Reaktionen von **113** sowohl mit **132b**, als auch mit **132c** sollte nun die Darstellung<sup>[121]</sup> und Thermolyse<sup>[122]</sup> von **131a** wiederholt werden. Anders als in den früheren Versuchen (Erhitzen unter Rückfluss in Hexan) wurde eine equimolare Mischung von HMDB und **132a** bei Raumtemperatur aufbewahrt.<sup>[121]</sup> Nach sechs Wochen wurde **131a** in 59% Ausbeute isoliert. Im Gegensatz zu *Paquette* und *Haluska*, die **131a** in siedendem Decalin thermolysiert hatten,<sup>[122]</sup> wurde nun eine wesentlich niedrigere Temperatur gewählt und die Umlagerung in einer Lösung von Hexadeuterobenzol NMR-spektroskopisch verfolgt.

**V 38** Ein NMR-Rohr mit der Probe wurde in ein Ölbad mit 82 °C getaucht und es wurden in unregelmäßigen Abständen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Diese zeigten ein langsames Voranschreiten der Reaktion und es konnten mehrere nicht isolierbare Zwischenprodukte beobachtet werden. Letztendlich wurde als Hauptprodukt jene Verbindung gebildet, die *Paquette* und *Haluska* für das Triazoninderivat **133** gehalten hatten.<sup>[122]</sup> Von den zahlreichen weiteren Komponenten erreichte keine einen Anteil von mehr als 20% des Hauptprodukts. Aus einem präparativen Experiment in siedendem Benzol wurde das Hauptprodukt durch Chromatographie an Kieselgel isoliert. Es war in allen Aspekten identisch mit der Komponente der vermeintlichen Struktur **133**.

Allerdings zeigten die NMR-Spektren dieser Komponente in Hexadeuterobenzol nur vier Arten von Methylgruppen anstatt sechs, wie es für **133** zu erwarten wäre. Folglich musste das Molekül ein Element zweifacher Symmetrie besitzen, was Struktur **133** ausschloss. *Paquette* und *Haluska* hatten kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen und die geringe Anzahl an Signalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als zufälliges Zusammenfallen fehlinterpretiert.<sup>[122]</sup> Alle erhaltenen Daten deuteten nun auf Struktur **140a** hin, ein Derivat von 1-Amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrol (*Schema 2*).



**Schema 2:** Die Thermolyse der Addukte von HMDB mit Phenyl- und *p*-Nitrophenylazid führt zu Derivaten von 1-Amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrol.

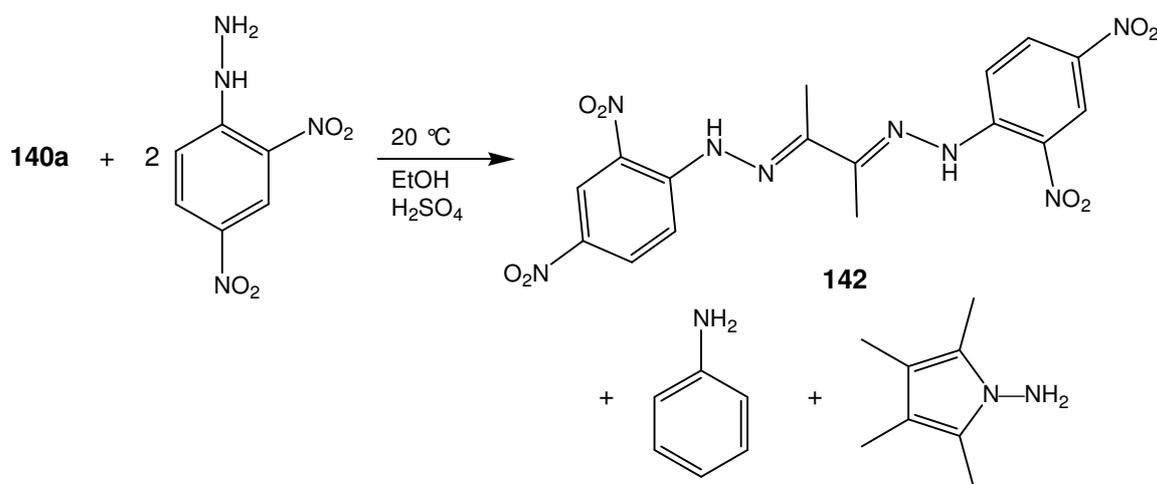
Bei der Chromatographie ( $SiO_2$ ; Pentan/Diethylether 15 : 1) des Thermolyse-Rohprodukts wurden nach Elution von reinem **140a** noch weitere Fraktionen erhalten. Diese enthielten immer noch **140a** und eine Komponente mit NMR-Signalen, die denen von **140a** ähnelten, aber keine Signale einer Phenylgruppe zeigten.

Verwendete man saures  $Al_2O_3$  (Aktivität I) für die Chromatographie, wurde gar kein reines **140a** mehr erhalten, sondern zwei gleichgroße Fraktionen mit Verhältnissen von **140a** und der zweiten Verbindung von 1 : 1 bzw. 1 : 5. Aufgrund des  $^{13}C$ -NMR-Signals bei  $\delta(C)$  198.9 und einer IR-Bande bei  $1703\text{ cm}^{-1}$  wurde für die zweite Verbindung Struktur **141** angenommen. Diese Verbindung war im Rohprodukt noch nicht vorhanden und muss demzufolge bei der Chromatographie durch Hydrolyse aus **140a** entstanden sein. Diese Vermutung wurde durch Chromatographie von reinem **140a** an saurem  $Al_2O_3$  (Aktivität III), welches früher für die Isolierung des Thermolyseprodukts von **131a** verwendet worden war, bestätigt.<sup>[122]</sup> In der Reihenfolge der Elution mit Pentan/Diethylether 15 : 1 wurden dann unverändertes **140a**, **141** und Anilin erhalten.

Das chromatographische Verhalten von **141** und die chemische Verschiebung seiner Methylsingulets im  $^1H$ -NMR-Spektrum stimmen grob mit den Daten überein, die *Paquette* und *Haluska* für das vermeintliche Produkt **134** angeben.<sup>[122]</sup> Die Autoren beschreiben Signale in ihrem  $^1H$ -NMR-Spektrum, die in unseren Spektren nicht vorhanden waren (z.B. ein Methylsingulett bei  $\delta(H)$  1.29 und Multipletts aromatischer Protonen) und sie erwähnen auch die IR-Bande bei  $1703\text{ cm}^{-1}$  nicht. Daher wird

vermutet, dass sie keine reine Substanz, sondern ein Gemisch aus **141**, **140a** und Anilin vorliegen hatten. Solch ein Gemisch erklärt die Rückbildung von **140a**, dem vermeintlichen **133**, durch Kondensation von **141** und Anilin beim Erhitzen.

**V 39** Die Strukturen **140a** und **141** wurden auf chemischem Wege durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Standardbedingungen (EtOH, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verifiziert (*Schema 3*). Die Bildung von Diacetylbis(2,4-dinitrophenylhydrazon) (**142**) wurde durch Elementaranalyse sowie Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe bestätigt. Anilin und 1-Amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrol wurden in der Mutterlauge vermutet. Daher wurde diese mit NaOH neutralisiert und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das erhaltene organische Material enthielt laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eindeutig Anilin. 1-Amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrol konnte, obwohl literaturbekannt,<sup>[129]</sup> nicht zweifelsfrei identifiziert werden, da erheblich mehr Methylsignale vorhanden waren, als erwartet. Wahrscheinlich hatte sich ein Großteil des Pyrrols, wenn nicht sogar alles durch die starke Säure bei der Reaktion zersetzt.



**Schema 3:** Die Strukturen von **140** und **141** wurden durch Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin verifiziert.

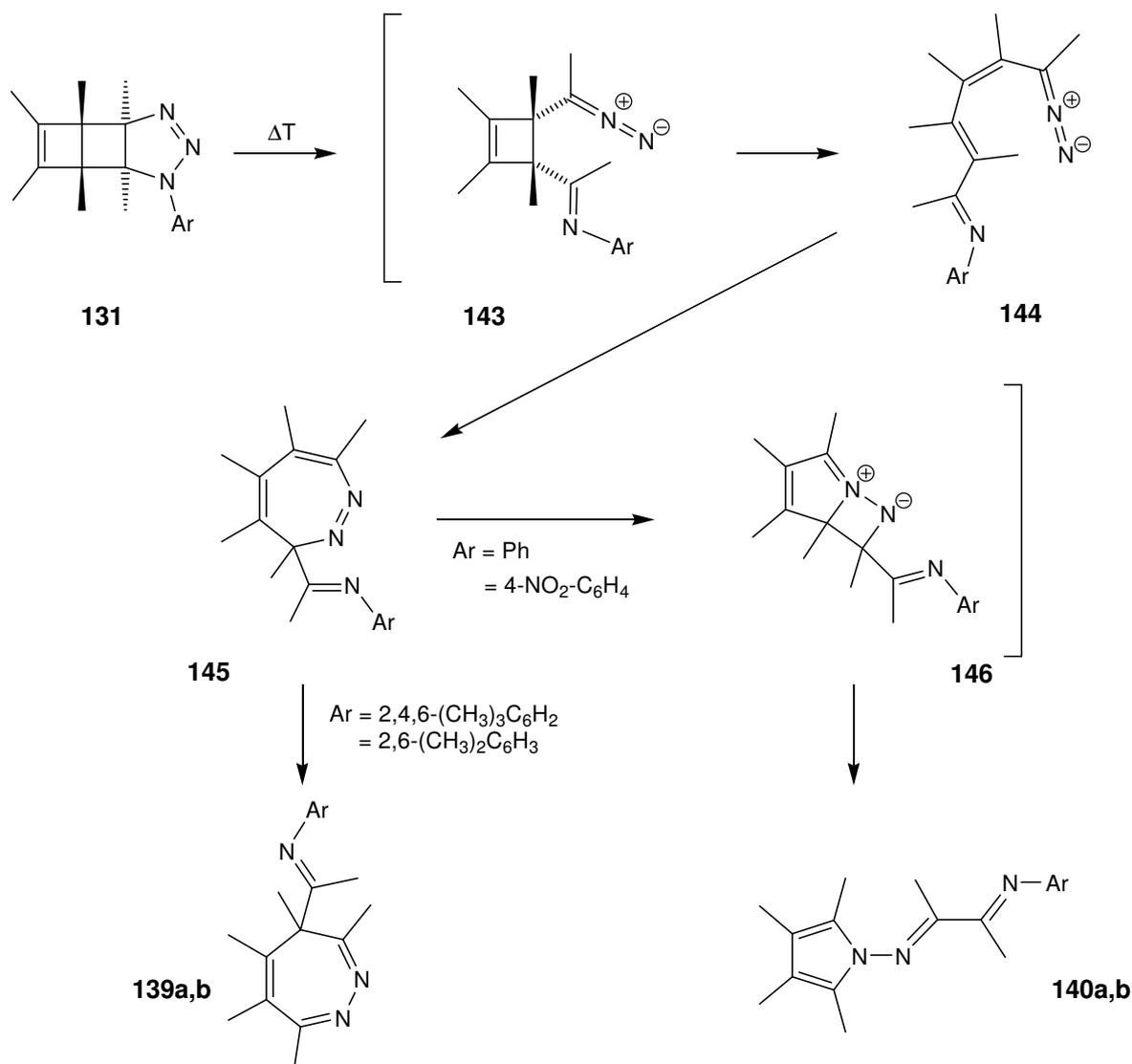
### 4.3 Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-(4-nitrophenyl)-7,8,9-triazatricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (**131b**)

- V 40** Um ein zweites Beispiel für den Umlagerungstyp **131a**→**140a** zu erhalten, wurde das Triazolin **131b** aus **113** und 4-Nitrophenylazid dargestellt (*Schema 2*). Die Cycloaddition verlief etwas schneller, als im Falle des Phenylazids und lieferte **131b** in
- V 41** 60% Ausbeute. Die Thermolyse in siedendem Benzol führte in 34% Ausbeute zu einem Produkt, dessen analytische Daten denen von **140a** gänzlich analog waren. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte die Struktur von **140b**. Wie erwartet, kam es bei der Chromatographie an saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität III) zur teilweisen Hydrolyse von **140b**. Neben unverändertem **140b** wurden dabei **141** und 4-Nitroanilin erhalten.

### 4.4 Mechanismen der Bildung der Thermolyseprodukte

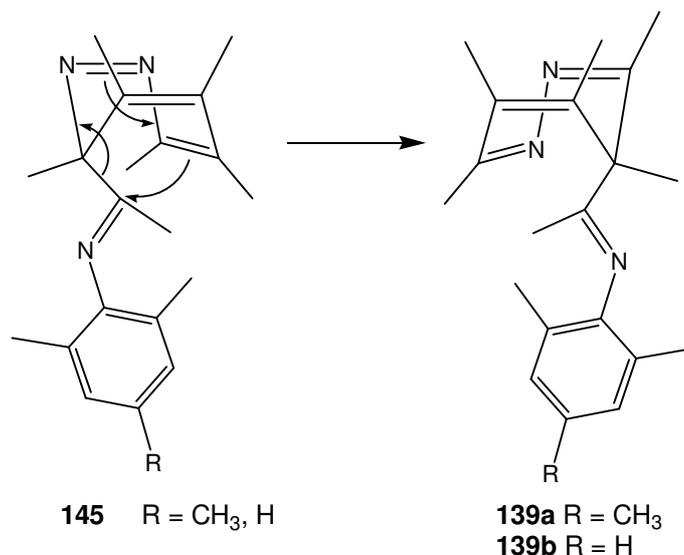
Obwohl strukturell völlig unterschiedlich, haben die Produkte **139a,b** auf der einen und **140a,b** auf der anderen Seite ein gemeinsames Merkmal. Die Trennung der drei N-Atome der Azideinheit in eine Hydrazin- und eine Imineinheit. Daher sind die ersten Schritte der Umlagerung vermutlich dieselben für beide Produktarten. Die 1,3-dipolare Cycloaddition zu einem Triazolin **131** ist dann bei **132b** und **132c** ebenfalls die einleitende Reaktion, auch wenn die entsprechenden Triazoline nicht nachgewiesen werden konnten. Offensichtlich verlangsamten die sterisch anspruchsvollen Arylgruppen die Cycloaddition zu einer Geschwindigkeit, die langsamer ist, als die der nachfolgenden Umwandlung der entstehenden Triazoline. Die 1,3-dipolare Cycloreversion von  $\Delta^2$ -Triazolinen in ein Diazomethan und ein Imin ist wohl bekannt,<sup>[130]</sup> besonders wenn ein kleiner Ring an die C–C Einheit anelliert ist.<sup>[131, 132]</sup> Deshalb gehen wir davon aus, dass die Zersetzung von **131** mit der Spaltung des Fünfrings unter Bildung des iminfunktionalisierten Diazoalkans **143** beginnt (*Schema 4*). Die Triebkraft für diesen Prozess liefert zusätzlich zur Schwäche der N–N-Bindung die Spannungsenergie der Cyclobutaneinheit. Die elektrocyclische Ringöffnung von Cyclobutenen gehört zu den klassischen pericyclischen Reaktionen. Sie verläuft recht schnell, wenn die Positionen 3 und 4 funktionelle Gruppen tragen.<sup>[133]</sup> Somit sollte aus **143** das  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Diazoalkan **144** hervorgehen. Da die 1,7-Elektrocyclisierung derartiger Diazoalkane

zu 3*H*-Diazepinen bekannt ist,<sup>[134]</sup> vermuten wir eine Umwandlung von **144** in **145**. Dieses Diazepin ist nun der Verzweigungspunkt auf dem Reaktionspfad. Während die 1,5-Wanderung der Iminoacetylgruppe zu den 4*H*-1,2-Diazepinen **139** führt, liefert eine Allylumlagerung unter Ringkontraktion die Verbindungen **140**.



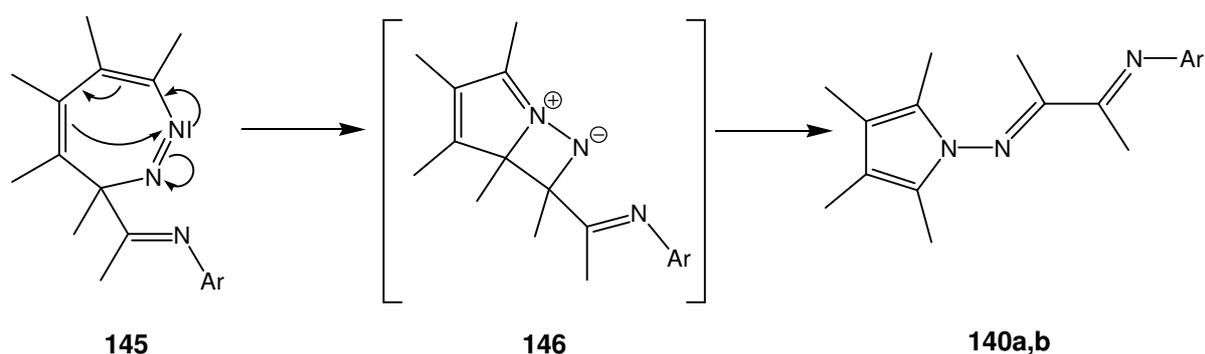
**Schema 4:** Der Verlauf der Umlagerung ist abhängig von der Natur des Aromaten.

Es ist erstaunlich, dass ein Substituent, der vom Reaktionsort so weit entfernt ist wie Formel **145** zeigt, solch einen dramatischen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Die Konformation von **139b** im Kristall zeigt aber, dass die Iminfunktion sehr wohl in der Nähe des Zentrums von **145** liegen kann, so dass ihre Wanderung über den Ring hinweg durchaus plausibel erscheint (*Schema 5*).



**Schema 5:** Die Lage der Iminfunktion in der Nähe des Zentrums von **145** lässt ihre Wanderung über den Ring hinweg plausibel erscheinen.

In Bezug auf die Ringkontraktion in **145** auf dem Weg nach **140a** und **140b** erscheint ein stufenweiser Prozess über den 1,3-Dipol **146** als möglich (*Schema 6*). In den Verbindungen mit 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethylphenylrest scheint die für diesen Vorgang erforderliche Konformation so benachteiligt zu sein, dass dieser Weg nicht eingeschlagen werden kann. Möglicherweise geht dies auf eine Abstoßung zwischen einer Methylgruppe des Siebenrings und einer *o*-Methylgruppe der Arylfunktion zurück.

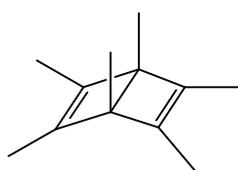


**Schema 6:** Die Bildung von **140** aus **145** verläuft möglicherweise über den 1,3-Dipol **146**.

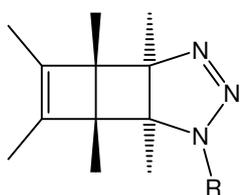
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass diese Befunde der reichhaltigen Chemie von HMDB interessante Aspekte hinzufügen.<sup>[118, 120, 135, 136]</sup>



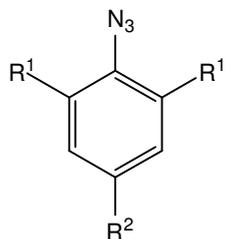
Formeltafel II



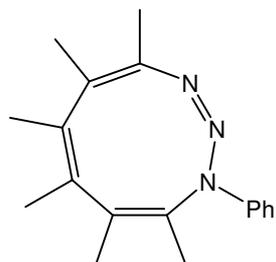
113



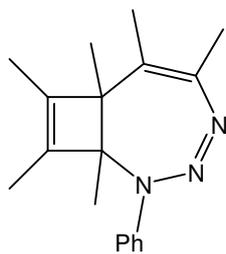
131a R = Ph  
b R = 4-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



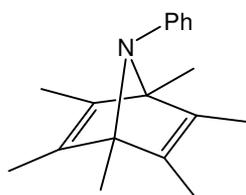
132a R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H  
b R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me  
c R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H  
d R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>



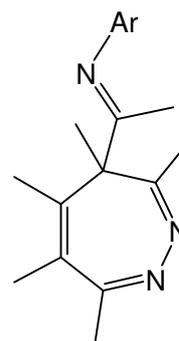
133



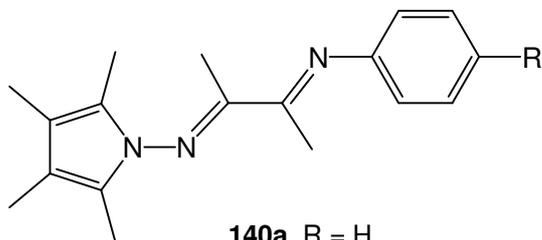
134



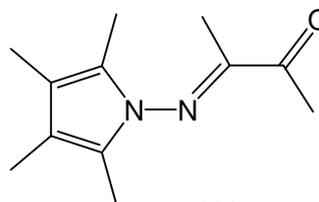
135



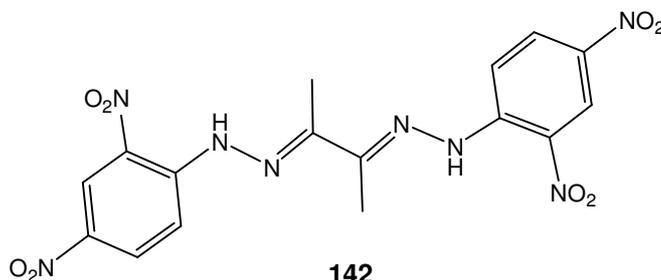
139a Ar = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>  
b Ar = 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



140a R = H  
b R = NO<sub>2</sub>



141



142



---

## **Experimenteller Teil**

## 1. Charakterisierung von Substanzen

### 1.1 Kernresonanzspektren

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** *Bruker Avance 400* (400.1 MHz), *Bruker DMX 600* (600.1 MHz).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** *Bruker Avance 400* (100.6 MHz), *Bruker DMX 600* (151.0 MHz).

Alle chemischen Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte. Als interner Standard dienen die jeweiligen Lösungsmittelsignale (ppm):

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Chloroform (7.26), [D<sub>5</sub>]Benzol (7.16), [D<sub>5</sub>]Aceton (2.05).

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:** [D]Chloroform (77.0), [D<sub>6</sub>]Benzol (128.0), [D<sub>6</sub>]Aceton (29.3).

Zur Beschreibung der Signalmultiplizität finden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multiplett, br. = breit. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

### 1.2 Infrarotspektren

IR-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer 1605 FT-IR-Spectrometer* aufgenommen.

### 1.3 Massenspektren

Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg von Herrn Dr. M. Büchner oder Herrn F. Dadrach aufgenommen. Es wurde das Gerät *Finnigan MAT 8200* verwendet.

## 1.4 Elementaranalysen

Die Messungen erfolgten an dem Gerät *LECO Elemental Analyzer CHNS-932* im Institut für Anorganische Chemie durch Frau R. Schedl oder Herrn C. Kneiss.

## 1.5 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Heiztischmikroskop nach Kofler, Fa. Opt. Werke C. Reichert AG, Wien* bestimmt.

## 2. Allgemeine praktische Hinweise

Alle Umsetzungen in wasserfreien Lösungsmitteln wurden – sofern nicht anders angegeben – in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Beim Arbeiten „unter Schutzgasatmosphäre“ wurden die Reaktionsapparaturen im Vakuum (15 mbar) ausgeheizt und mit über Phosphorpentoxid und anschließend über Kaliumhydroxid getrocknetem Stickstoff befüllt.

Lösungsmittel wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden vom Wasser befreit und unter Stickstoffatmosphäre destilliert und aufbewahrt.<sup>[137]</sup> Es wurden folgende Trockenmittel verwendet (Lösungsmittel – Trockenmittel): Dichlormethan – Calciumhydrid; Diethylether, THF – Natrium; Benzol – Natriumhydrid-Dispersion.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Der Begriff „Petrolether“ bezieht sich – soweit nicht anders angegeben – auf die Fraktion mit Siedepunkt 40-65 °C. Der Terminus „das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert“ bezeichnet Abdestillieren im Membranpumpenvakuum (10-15 mbar) und bei Raumtemperatur.

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man Fertigfolien (Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, 40 x 80 mm und Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub>, 0.2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, 40 x 80 mm) der Firma Machery-Nagel, Düren.

Für die Säulenchromatographie oder -filtration wurde Kieselgel der Korngröße 0.063-0.032 mm oder basisches Aluminiumoxid der in der Versuchsbeschreibung

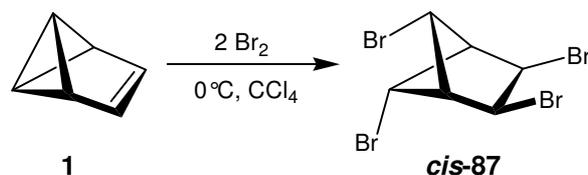
angegebenen Aktivität benutzt. Für Filtrationen wurden Pasteurpipetten von 0.5 cm Durchmesser benutzt. Für Kieselgelmengen bis 60 g wurden Säulen mit Durchmesser 2.5 cm, für größere Mengen Säulen mit Durchmesser 4 cm verwendet.

### 3. Versuchsbeschreibungen

#### Addition von zwei Äquivalenten Brom an Benzvalen (Versuche 1 und 2)

##### Versuch 1

Isolierung von 2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (***cis*-87**)



Gemäß Literatur wurde zu 43 ml einer gerührten etherischen Benzvalenlösung (12.0 mmol) im Eisbad langsam die Hälfte einer Lösung von 1.5 ml Brom (29.3 mmol) in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft.<sup>[97]</sup> Dann wurde das Eisbad entfernt und die zweite Hälfte ohne Kühlung zugetropft. Die rote Lösung wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach orange aufhellte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zur Kristallisation mit 1 ml Dichlormethan versetzt und im Eisbad gekühlt. Es wurden 1.86 g (4.68 mmol, 39%) farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 124-126 °C erhalten (Lit.<sup>[97]</sup> 48%, Schmp. 125-126 °C). Die Mutterlauge dürfte hauptsächlich ***trans*-87** enthalten haben, was aber nicht geprüft wurde (vgl. Versuch 2).

##### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

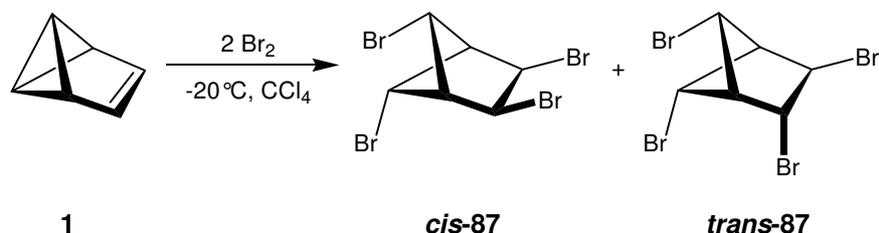
$\delta$  = 3.13 (d von pseudo t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.9$  Hz, weiterer Linienabstand = 0.8 Hz, 2 H, 1,4-H), 4.64 (s, 1 H, 6-H), 4.81 (br. s, 2 H, 2,3-H), 5.04 (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.9$  Hz, 1 H, 5-H).

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

$\delta$  = 49.7 (C-6), 50.0 (2 C, C-2,3), 50.7 (C-5), 60.5 (2 C, C-1,4). Die Zuordnung stützt sich auf ein C,H-COSY-Spektrum.

## Versuch 2

Herstellung eines Gemisches aus **cis-87** und 2-*exo*,3-*endo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (**trans-87**)



Zu 5 ml (3.05 mmol) einer gerührten etherischen Benzvalenlösung wurde bei -20 °C eine Lösung von 0.5 ml (9.76 mmol) Brom in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Anschließend ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen (ca. 3 h).

Die Reaktionsmischung wurde dann mit 5 ml Natriumthiosulfatlösung geschüttelt. Nach der Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Diethylether (5 x 5 ml) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum **trans-87** und **cis-87** im Verhältnis von ca. 1 : 1 enthält. Die Ausbeute wurde mit Hilfe eines internen Standards bestimmt und belief sich bei mehreren Experimenten durchschnittlich auf 43% **trans-87**.

### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

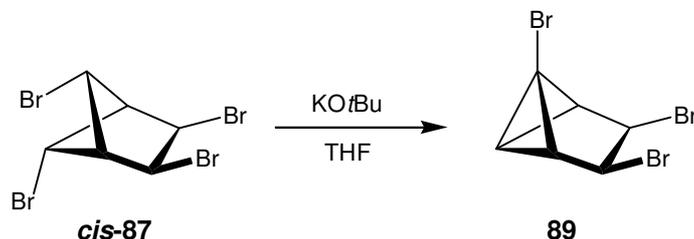
δ = 3.10 (ddd, <sup>4</sup>J<sub>1,4</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,5</sub> = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 1.4 Hz, 1 H, 1-H), 3.23 (br. ddd, <sup>4</sup>J<sub>1,4</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 2.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 1.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.27 (s, 1 H, 6-H), 4.36 (ddd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 3.2, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.3, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 1.2 Hz, 3-H), 4.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 3.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 1.4 Hz, 1 H, 2-H), 5.12 (q, Mittelwert aus <sup>3</sup>J<sub>1,5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> und <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.5 Hz, 1 H, 5-H).

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

δ = 48.0 (dt, J<sub>C,H</sub> = 173, 9 Hz, C-5), 48.1 (dd, J<sub>C,H</sub> = 173, 7 Hz, C-6), 49.0 (dq, J<sub>C,H</sub> = 166, 3 Hz, C-3), 52.8 (dm, J<sub>C,H</sub> = 169 Hz, C-2), 59.2 (dd, J<sub>C,H</sub> = 169, 10 Hz, C-4), 61.0 (dd, J<sub>C,H</sub> = 170, 10 Hz, C-1). Die Zuordnung stützt sich auf ein C,H-COSY-Spektrum.

**Versuch 3**

1,3-*exo*,4-*exo*-Tribromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**89**)



In einer ausgeheizten Apparatur wurden 1.06 g (2.67 mol) **cis-87** in 3 ml trockenem THF vorgelegt. Dann wurden unter Rühren 1.14 g (10.2 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 7 ml THF bei Raumtemperatur zugetropft. Die zunächst vorliegende Lösung färbte sich dabei dunkel und wurde trüb und heiß. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 10 ml Eiswasser versetzt und mit Diethylether (5 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen im Vakuum blieben 450 mg eines schwarzen Rückstands zurück, der laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum **cis-87** und **89** im Verhältnis 1 : 0.7 enthielt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte neben 234 mg (0.587 mmol) **cis-87** 83.0 mg (0.262 mmol, 10%) **89** als farblosen Feststoff mit Schmelzpunkt 113-114 °C.

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

$\delta$  = 2.84 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>2,6</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 2.1 Hz, 2 H, 2,5-H), 3.01 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>2,6</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 2.1 Hz, 1 H, 6-H), 4.27 (s, 2 H, 3,4-H).

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

$\delta$  = 19.6 (d, *J*<sub>C,H</sub> = 226 Hz, C-6), 20.6 (tq, *J*<sub>C,H</sub> = 12, 3 Hz, C-1), 47.4 (ddm, *J*<sub>C,H</sub> = 177, 12 Hz, 2 C, C-2,5), 53.0 (dtd, *J*<sub>C,H</sub> = 162, 6, 3 Hz, 2 C, C-3,4).

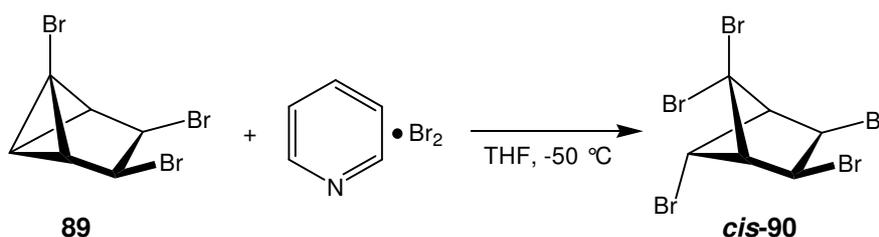
**MS (EI, 70 eV):**

*m/z* (%) = 320 (0.46), 318 (1.19), 316 (1.15), 314 (0.39) [M<sup>+</sup>], 239 (1.82), 237 (4.12), 235 (1.74) [M<sup>+</sup> - Br], 158 (100), 156 (98) [M<sup>+</sup> - 2 Br], 159 (6), 157 (15), 155 (9), 77 (89), 76 (10), 75 (12), 51 (31), 50 (28), 38 (16).

|  |      |         |        |
|--|------|---------|--------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>3</sub> (316.8): | Ber. | C 22.74 | H 1.59 |
|  | Gef. | C 22.57 | H 1.75 |

#### Versuch 4

2-*exo*,3-*exo*,5,5,6-*endo*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (***cis*-90**)



Zu 30.0 mg (0.095 mmol) **89** in 2 ml trockenem THF wurden bei -50 °C unter Stickstoffatmosphäre 44.0 mg (0.184 mmol) des Pyridinaddukts von Brom in 1 ml THF gegeben. Anschließend ließ man die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen.

Es wurden 5 ml Wasser zugegeben. Man extrahierte das Gemisch mit Diethylether (2 x 5 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit MgSO<sub>4</sub> und verdampfte das Lösungsmittel im Vakuum. Chromatographie des öligen Rückstands mit Petrolether an Kieselgel lieferte 5.00 mg (10.0 μmol, 11%) ***cis*-90** als farblosen Feststoff mit Schmelzpunkt 163-164 °C.

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

δ = 3.41 (d von pseudo t, <sup>3</sup>J<sub>1,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,6</sub> = 2.8 Hz, Linienabstand = 0.6 Hz, 2 H, 1,4-H), 4.95 (br. s, 2 H, 2,3-H), 5.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>1,6</sub> = <sup>3</sup>J<sub>4,6</sub> = 2.8 Hz, 1 H, 6-H).

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

δ = 47.7 (2 C, C-2,3), 48.5 (C-5), 48.6 (C-6), 64.4 (2 C, C-1,4).

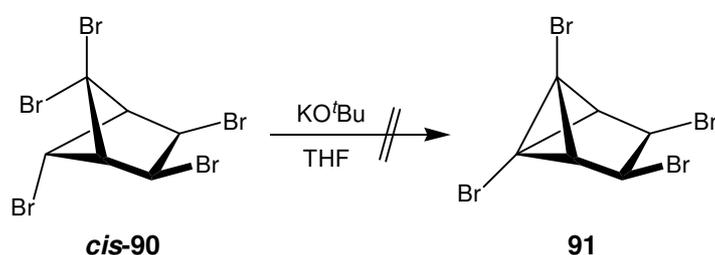
#### MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 482 (2), 480 (8), 478 (18), 476 (19), 474 (10), 472 (3) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>5</sub><sup>+</sup>, M<sup>+</sup>]; 401 (5), 399 (18), 397 (25), 395 (19), 393 (6) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>4</sub><sup>+</sup>]; 320 (16), 318 (51), 316 (52), 314 (18), [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub><sup>+</sup>]; 319 (16), 317 (46), 315 (45), 313 (14) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>3</sub><sup>+</sup>], 239 (41), 237 (93),

235 (47),  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2^+]$ , 238 (54), 236 (100), 234 (50)  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2^+]$ , 158 (54), 156 (57)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^+]$ , 157 (15), 155 (13),  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^+]$ , 119 (14), 118 (27), 117 (19), 78 (11), 77 (61), 76 (19), 75 (24), 74 (16), 51 (50), 50 (38), 38 (19).

## Versuch 5

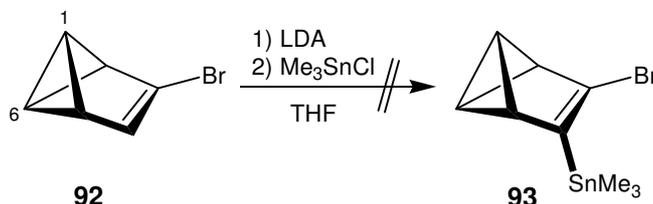
Versuch zur Eliminierung von HBr aus 2-*exo*,3-*exo*,5,5,6-*endo*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (***cis*-90**)



Zu 10.0 mg (0.021 mmol) ***cis*-90** in 4 ml trockenem THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 64.0 mg (0.570 mmol) KO<sup>t</sup>Bu in 5 ml THF getropft. Anschließend wurde 24 h gerührt, wobei sich die Mischung braun färbte. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und an basischem Aluminiumoxid (Aktivität I) zunächst mit Petrolether, später mit Essigsäureethylester als Laufmittel chromatographiert. Dabei wurde jedoch nur unumgesetztes ***cis*-90** eluiert. Das gewünschte 1,3-*exo*,4-*exo*,6-Tetrabromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**91**) konnte nicht nachgewiesen werden.

## Versuch 6

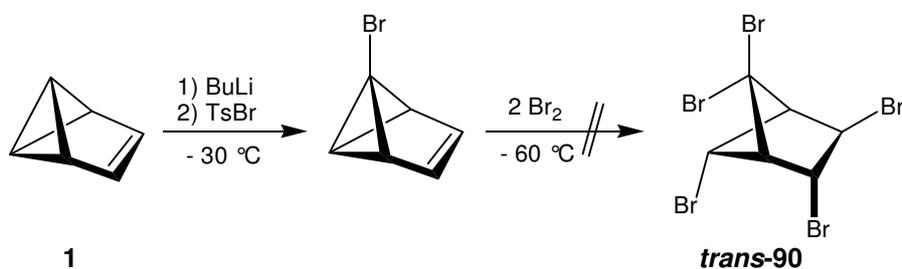
Versuch zur Stannylierung von 3-Brombenzvalen (**92**)



Gemäß Literatur wurden unter Stickstoffatmosphäre bei  $-65\text{ }^\circ\text{C}$  5.25 mmol Butyllithium (2.30 ml, 2.3 M in Hexan) zu 740  $\mu\text{l}$  (5.25 mmol) Diisopropylamin in 0.5 ml trockenem THF getropft.<sup>[39]</sup> Das Kühlbad wurde durch ein Eisbad ersetzt und die entstandene Suspension noch 45 min bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurden 118 mg (0.752 mmol) 3-Brombenzvalen (**92**) in THF langsam zugetropft.<sup>[106]</sup> Das Gemisch wurde 4 h gerührt, das Eisbad entfernt und nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 751 mg (3.77 mol) Chlortrimethylstannan zugegeben. Nach 18 h Rühren wurden 5 ml Wasser zugegeben und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 6 ml) extrahiert. Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und Einengen im Vakuum lieferte 359 mg eines komplexen Gemisches, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das gewünschte 2-Trimethylstannyl-3-bromotricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-2-en (**93**) nicht enthielt.

## Versuch 7

Versuch zur Addition von Brom an 1-Brombenzvalen



Zur Synthese von 1-Brombenzvalen gemäß Literatur wurde von einer Lösung von Butyllithium in Hexan (11.5 mmol, 5.00 ml 2.3 M) das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.<sup>[138]</sup> Im Eisbad wurden dann unter Rühren 10.0 ml (2.91 mmol) einer etherischen Benzvalenlösung zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und das

Gemisch 40 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die tief dunkle Lösung wurde nun auf  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und man gab unter Rühren 615 mg (2.62 mmol) Tosylbromid portionsweise zu. Anschließend wurde das Gemisch 3 h bei  $-30$  bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit 310  $\mu\text{l}$  (6.10 mmol) Brom versetzt. Danach ließ man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen, gab nach insgesamt 90 min 5 ml Wasser zu, extrahierte mit Diethylether (2 x 5 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit  $\text{MgSO}_4$  und engte die resultierende dunkelbraune Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Dabei wurden 52.0 mg eines braunen Rückstands erhalten, der eine Hauptkomponente enthielt. Auf Grund der NMR-Spektren handelte es sich jedoch nicht um ***trans-90***. Die Struktur dieser Komponente konnte nicht geklärt werden.

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

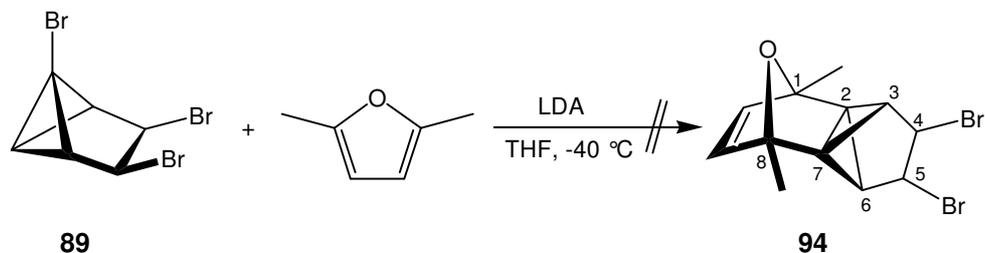
$\delta = 2.79$  (m, 2 H), 3.21 (dt,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $J = 0.9\text{ Hz}$ , 1 H), 4.17 (m, 2 H), 4.31 (quint, Linienabstand 0.9 Hz).

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

$\delta = 20.1, 46.5, 47.0, 56.7, 56.9, 59.0$ .

**Versuch 8**

Versuch zur Synthese von 4,5-Dibrom-1,8-dimethyl-11-oxapentacyclo-[6.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,7</sup>]undec-9-en (**94**)

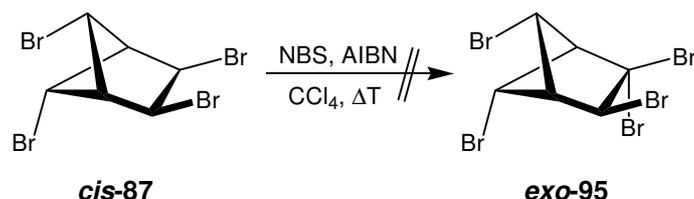


In einer ausgeheizten Apparatur legte man 80.0  $\mu\text{l}$  (0.568 mmol) Diisopropylamin in 1 ml trockenem THF vor und tropfte bei 0  $^{\circ}\text{C}$  0.568 mmol Butyllithium (0.25 ml, 2.3 M in Hexan) zu. Nach 20 min Rühren gab man 50.0  $\mu\text{l}$  (0.417 mmol) 2,5-Dimethylfuran in 1 ml trockenem THF zu, kühlte auf -40  $^{\circ}\text{C}$  und tropfte 120 mg (0.379 mmol) **89** in 4 ml THF zu. Dann entfernte man das Kühlbad und rührte noch 1 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der dunkelrote Rückstand mit 5 ml Wasser und 10 ml Diethylether versetzt. Man trennte die Phasen, trocknete die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  und engte sie im Vakuum ein. Dabei wurden 39.0 mg eines braunen Rückstandes erhalten, der jedoch laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein definiertes Produkt enthielt.

## Versuche zur radikalischen Halogenierung von 2-*exo*,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hexan (*cis*-87) (Versuche 9-11)

### Versuch 9

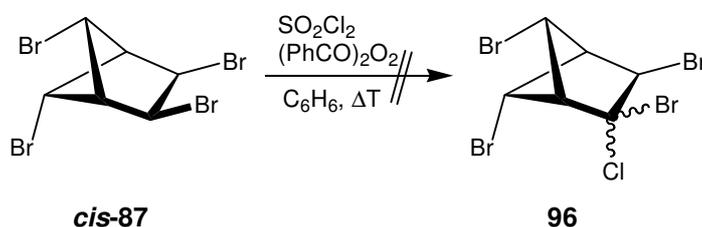
N-Bromsuccinimid (NBS) und Azoisobutyronitril (AIBN)



350 mg (0.879 mmol) *cis*-87 wurden in 5 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und mit 235 mg (1.32 mmol) NBS und 200 mg (1.22 mmol) AIBN versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Als die NMR-Reaktionskontrolle nach 4 d noch immer keinen Umsatz zeigte, wurde der Versuch abgebrochen.

### Versuch 10

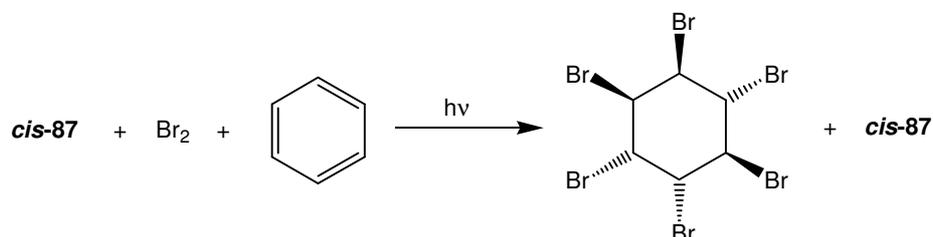
Sulfurylchlorid (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Dibenzoylperoxid



Zu 300 mg (0.754 mmol) *cis*-87 in 2 ml trockenem Benzol wurden 500  $\mu$ l (6.15 mmol) destilliertes SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 35.0 mg (0.144 mmol) Dibenzoylperoxid gegeben. Der Ansatz wurde unter Rückfluss 22 h zum Sieden erhitzt. Die NMR-Reaktionskontrolle zeigte jedoch nur Edukt und der Versuch wurde abgebrochen.

## Versuch 11

### Elementares Brom und Belichten



In einer ausgeheizten Apparatur wurde in Anlehnung an die Literatur eine Lösung von 300 mg (0.754 mmol) *cis*-87 in 2 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit 450  $\mu$ l (0.879 mmol) Brom versetzt und 8 d mit einer 200-W-Glühlampe bestrahlt.<sup>[107]</sup> Beim Abkühlen kristallisierte ein farbloser Feststoff aus der Lösung aus, von dem vermutet wurde, es handle sich um das Bromaddukt von Benzol.

Ein unabhängiger Versuch mit Benzol und Brom ohne *cis*-87 unter den gleichen Bedingungen und eine Literaturrecherche bestätigten den Verdacht.<sup>[108]</sup>

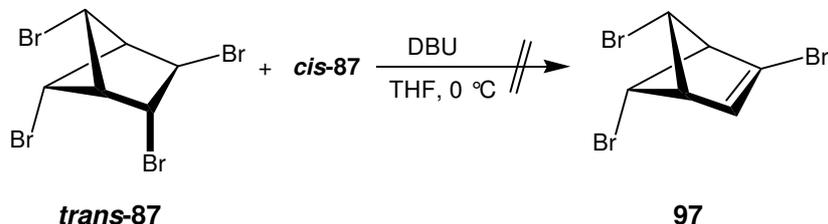
#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 4.47 (AA'-Teil eines AA'XX'-Spektrums, 2 H), 4.86 (MM'-Teil eines MM'XX'-Spektrums, 2 H), 5.01 (XX'-Teil von AA'XX'- und MM'XX'-Spektren, 2 H).



### Versuch 13

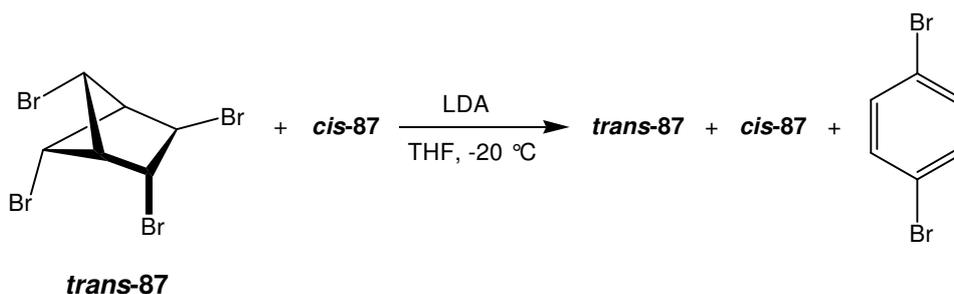
Eliminierungsversuch mit DBU



In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 200 mg (0.503 mmol) eines Gemischs aus **trans-87** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.6 ( $\triangleq$  0.193 mmol **trans-87**) in 1.5 ml THF gelöst und bei 0 °C mit 115 mg (0.755 mmol) DBU in 2 ml THF versetzt. Bei Zugabe der ersten Tropfen wurde die farblose Lösung zunächst gelb und dann schwarz. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur zeigte ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches nur die Edukte.

### Versuch 14

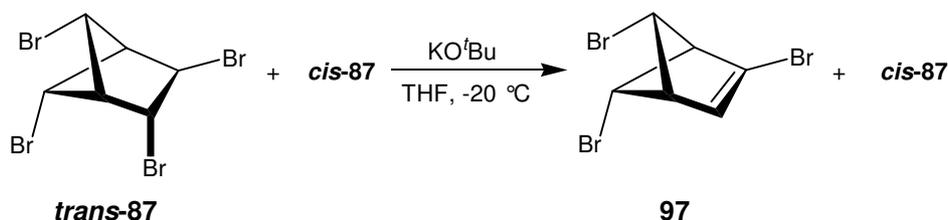
Eliminierungsversuch mit LDA



In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 150 mg (0.377 mmol) eines Gemischs aus **trans-87** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.1 ( $\triangleq$  0.180 mmol **trans-87**) in 1.5 ml THF gelöst und bei -20 °C mit 40.2 mg (0.375 mmol) LDA in 0.2 ml THF versetzt. Bei Zugabe der ersten Tropfen wurde die schwach braune Lösung schwarz. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h gerührt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte dann außer den Edukten nur eine große Menge an *p*-Dibrombenzol nachgewiesen werden. Der Versuch wurde abgebrochen.

## Versuch 15

Optimierte Eliminierung mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zu 2,5-*endo*,6-*anti*-Tribrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**97**)



In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre 5.80 g (14.6 mmol) eines Gemischs aus **trans-87** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.4 ( $\triangleq$  6.08 mmol **trans-87**) in 55 ml THF gelöst und bei -20 °C unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 818 mg (7.29 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in 4 ml trockenem THF versetzt. Die zunächst gelbe Lösung wurde schwarz und trüb. Nach ca. 1 und 2 h wurde jeweils noch einmal die gleiche Menge an  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 50 min bei -20 °C gerührt. Anschließend wurden 40 ml Eiswasser zum Gemisch gegeben und die wässrige Phase mit Diethylether (5 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein schwarzer Feststoff zurück. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte 980 mg eines gelben Feststoffs, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **97** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.1 enthält. Dies entspricht 412 mg (1.29 mmol, 21%) des Olefins **97**.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

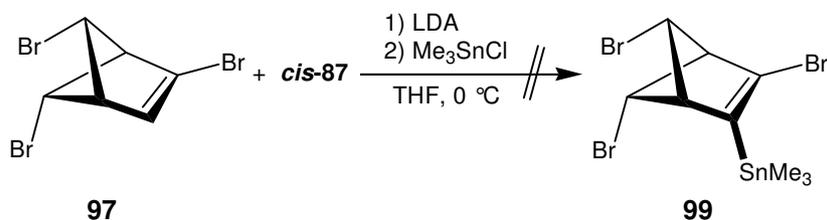
$\delta = 3.16$  (dt,  $^4J_{1,4} = 8.7$ ,  $J_{\text{Mittelwert}} = 2.5$  Hz, 1 H) und  $3.18$  (dt,  $^4J_{1,4} = 8.6$ ,  $J_{\text{Mittelwert}} = 2.2$  Hz, 1 H) (1-H, 4-H),  $4.84$  (s, 1 H, 6-H),  $5.86$  (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 1 H, 5-H),  $6.82$  (t, Mittelwert aus  $^4J_{1,3}$  und  $^3J_{3,4} = 2.3$  Hz, 1 H, 3-H).

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

$\delta = 58.1$  (C-4), 63.3 und 64.3 (C-1, C-6), 76.0 (C-5), 131.1 (C-2), 137.5 (C-3).

**Versuch 16**

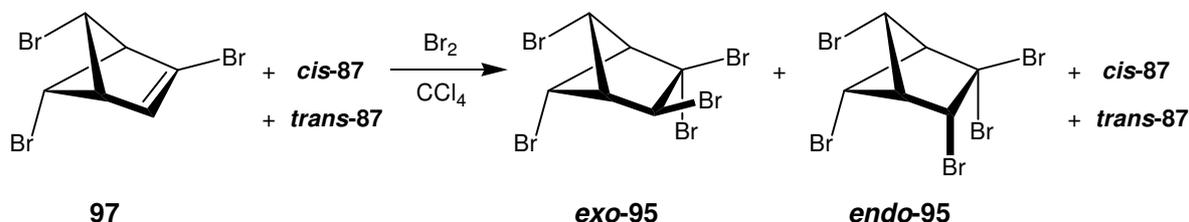
Versuch zur Darstellung von 3,5-*endo*,6-*anti*-Tribrom-2-trimethylstannylbicyclo-[2.1.1]hex-2-en (**99**)



In einer ausgeheizten Apparatur wurden bei  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre zu 661 mg (6.17 mmol) Diisopropylamin in 2 ml THF 2.7 ml 6.21 mmol Butyllithium (2.7 ml, 2.3 M in Hexan) getropft. Anschließend wurde die Lösung bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 35 min gerührt. Bei einer Temperatur von  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 266 mg eines Gemischs aus **97** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.3 ( $\triangleq$  101 mg, 0.318 mmol **97**) in 4 ml THF zugetropft, wobei die zunächst farblose Lösung schwarz und trüb wurde. Man ließ die Reaktionsmischung während 16 h auf  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Anschließend wurde auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, es wurden 128 mg (0.642 mmol) Chlortrimethylstannyl zugegeben und man ließ die Lösung während 18 h auf  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung war kein Edukt mehr zu sehen. Es konnte jedoch auch kein definiertes Produkt nachgewiesen werden.

## Versuch 17

2,2,3-*exo*,5-*endo*,6-*anti*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (**exo-95**) und 2,2,3-*endo*,5-*endo*,6-*anti*-Pentabrombicyclo[2.1.1]hexan (**endo-95**)



Zur Lösung von 980 mg eines Gemischs aus **97** und **cis-87** im Verhältnis 1 : 1.1 ( $\triangleq$  1.29 mmol **97**) und etwas **trans-87** in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Raumtemperatur unter Rühren über einen Zeitraum von 2 h tropfenweise Brom zugegeben, bis die Bromfarbe bestehen blieb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 1.50 g eines gelben Öls zurück, das **cis-87**, **exo-95**, **endo-95**, **trans-87** und eine weitere, strukturell nicht aufgeklärte Verbindung im Verhältnis 4.3 : 1.0 : 0.2 : 0.3 : 0.7 als Hauptkomponenten enthielt. Unter der Annahme, dass die strukturell nicht aufgeklärte Komponente auch ein Pentabrombicyclohexan (etwa ein Bicyclo[3.1.0]hexanderivat) ist, ergibt sich somit für die Pentabromide **95** im Gemisch ein Anteil von 313 mg (0.658 mmol, 51%), wobei **exo-95** bei einem Verhältnis von ca. 5 : 1 das Hauptisomer darstellt.

**exo-95:****<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 3.06 (ddd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 3.0$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 4-H), 3.65 (dd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{1,5} = 2.6$  Hz, 1 H, 1-H), 4.71 (s, 1 H, 6-H), 5.20 (d,  $^3J_{3,4} = 1.0$  Hz, 1 H, 3-H), 5.25 (t, Mittelwert aus  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5} = 2.8$  Hz, 1 H, 5-H).

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

$\delta$  = 47.3 (C-5), 49.9 (C-6), 58.6 (C-2), 59.7 (C-3), 61.7 (C-4), 69.0 (C-1).

**endo-95:****<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 3.20 (ddd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 2.8$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 4-H), 3.63 (dd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{1,5} = 2.4$  Hz, 1 H, 1-H), 4.53 (s, 1 H, 6-H), 5.11 (durch Signale von **trans-87** und der strukturell nicht aufgeklärten Komponente überlagert, 1 H, 3-H), 5.30 (q, Mittelwert aus  $^4J_{3,5}$ ,  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5} = 2.4$  Hz, 1 H, 5-H).

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

$\delta$  = 45.9 (C-5), 49.1 (C-6), 59.4 (C-3), 69.0 (C-1); die beiden weiteren Signale konnten nicht lokalisiert werden.

Strukturell nicht aufgeklärte Komponente:

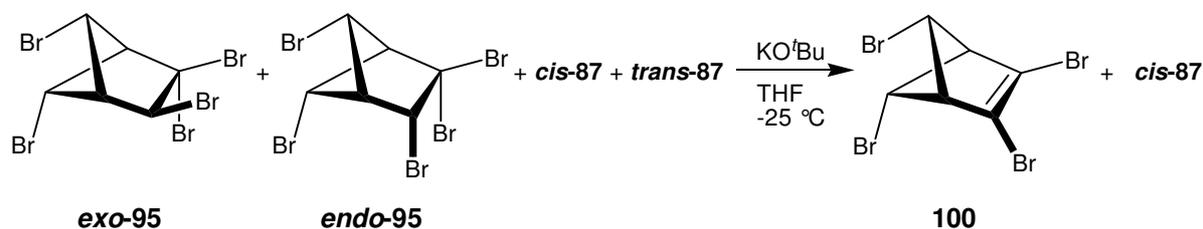
**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 3.41 (ddd,  $J = 6.7, 2.5, 1.0$  Hz, 1 H), 3.43 (br. dd,  $J = 6.7, 2.5$  Hz, 1 H), 4.91 (ddd,  $J = 4.1, 2.5, 0.9$  Hz, 1 H), 4.95 (br. d,  $J = 4.1$  Hz, 1 H), 5.12 (durch Signale von **trans-87** und **endo-95** überlagert, 1 H).

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

$\delta$  = 44.3, 47.9, 65.0, 66.2.

## Versuch 18

2,3,5-*endo*,6-*anti*-Tetrabrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**100**)

Zu 1.50 g einer Lösung aus *endo*-95, *exo*-95, *cis*-87, *trans*-87 und der strukturell ungeklärten Komponente ( $\triangleq$  1.18 mmol **95**) in 5 ml THF wurden unter Stickstoffatmosphäre bei -25 °C 132 mg (1.18 mmol) KO<sup>t</sup>Bu gegeben. Nach 1 und 2 h wurde jeweils noch einmal die gleiche Menge an KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 3.5 h gerührt, mit 15 ml Eiswasser hydrolysiert und mit Diethylether (5 x 15 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 761 mg eines schwarzen Feststoffs erhalten.

Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte das gewünschte **100** in einer Mischfraktion mit *cis*-87 (Verhältnis **100** : *cis*-87 = 1 : 1.8) als farblosen Feststoff (595 mg). Dies entspricht 240 mg (0.606 mmol, 51%) **100**.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

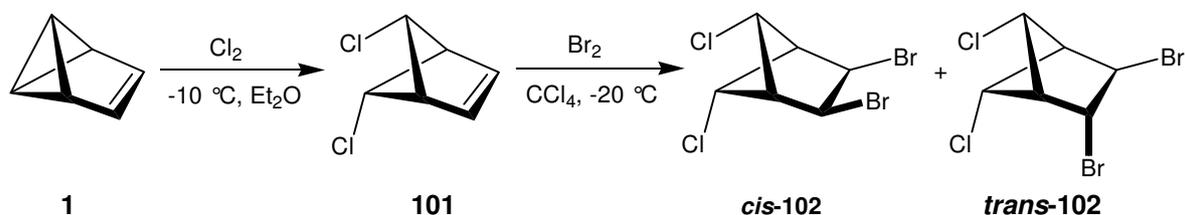
$\delta$  = 3.23 (d,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.4$  Hz, 2 H, 1,4-H), 4.99 (s, 1 H, 6-H), 5.89 (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.4$  Hz, 1 H, 5-H).

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

$\delta$  = 62.4 (C-6), 64.2 (2 C, C-1,4), 74.8 (C-5), 128.8 (2 C, C-2,3).

**Versuch 19.1**

2-exo,3-*endo*-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (***trans*-102**) und 2-exo,3-*exo*-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (***cis*-102**)



Durch 20 ml (12.2 mol) einer etherischen Benzvalenlösung wurde 5 min lang bei -10 °C langsam Chlor geleitet. Nachdem die NMR-Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz des Benzvalens anzeigte, wurde der Ether bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der farblose Rückstand in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei -20 °C wurden dann 600 µl (11.7 mmol) Brom in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren zugetropft und man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch wurde mit 10 ml Natriumthiosulfatlösung gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> im Vakuum eingengt. Dabei blieben 3.26 g einer gelben Flüssigkeit zurück, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ***cis*-102** und ***trans*-102** im Verhältnis 1 : 1.2 enthält (≙ 5.78 mmol ***trans*-102**, 47%).

**Versuch 19.2**

Durch 10 ml (6.10 mmol) einer etherischen Benzvalenlösung wurde 3 min lang bei -10 °C langsam Chlor geleitet. Nachdem die NMR-Reaktionskontrolle vollständigen Umsatz des Benzvalens anzeigte, wurde der Ether bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der farblose Rückstand in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei -20 °C wurden dann 330 µl (6.44 mmol) Brom in 1.5 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren zugetropft und man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen. Das Gemisch wurde mit 10 ml Natriumthiosulfatlösung gewaschen und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> im Vakuum eingengt. Dabei blieben 1.21 g einer

gelben Flüssigkeit zurück, die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **cis-102** und **trans-102** im Verhältnis 1 : 1 enthielt ( $\triangleq$  1.95 mmol **trans-102**, 32%). Wie schon bei der analogen Tetrabromverbindung konnte auch **trans-102** nicht isoliert werden. Doch es gelang uns durch Chromatographie so viel **cis-102** abzutrennen, dass eine Mischfraktion von **cis-** und **trans-102** erhalten wurde, in der **trans-102** deutlich angereichert war. Die Chromatographie an Kieselgel mit Pentan ergab (in dieser Reihenfolge) drei Fraktionen, eine Fraktion mit reinem **cis-102** (100 mg), eine Mischfraktion von **cis-** und **trans-102** im Verhältnis 2.3 : 1 (650 mg) und eine Mischfraktion von **cis-** und **trans-102** im Verhältnis 1 : 7.7 (420 mg). **cis-102** wurde in Form farbloser Kristalle mit Schmelzpunkt 68-72 °C erhalten.

**101:** **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 3.10 (pseudo-q, Linienabstand = 2.2 Hz, 2 H, 1,4-H), 4.41 (s, 1 H, 6-H), 5.72 (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 1 H, 5-H), 6.72 (pseudo-t, Linienabstand = 2.2 Hz, 2 H, 2,3-H).

**trans-102:** **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 3.10 (ddd,  $^4J_{1,4} = 6.9$  Hz,  $^3J_{1,5} = 2.8$  Hz,  $^3J_{1,2} = 1.4$  Hz, 1 H, 1-H), 3.21 (br. ddd,  $^4J_{1,4} = 6.9$  Hz,  $^3J_{4,5} = 2.6$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 4-H), 4.18 (s, 1 H, 6-H), 4.30 (ddd,  $^3J_{2,3} = 3.2$ ,  $^4J_{3,5} = 2.2$ ,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 3-H), 4.73 (dd,  $^3J_{2,3} = 3.2$  Hz,  $^3J_{1,2} = 1.4$  Hz, 1 H, 2-H), 5.06 (q, Mittelwert aus  $^4J_{3,5}$ ,  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 1 H, 5-H).

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

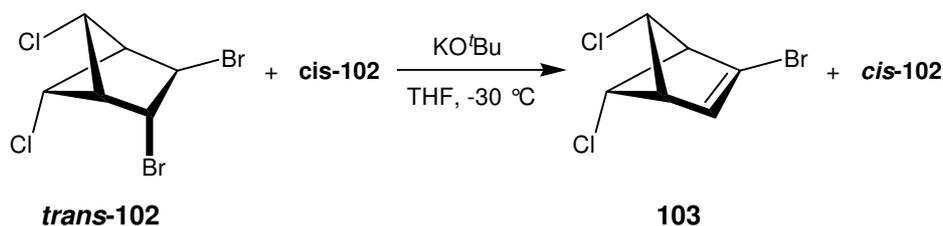
$\delta$  = 48.4 (C-3), 51.9 (C-2), 57.5 und 58.3 (C-5,6), 59.4 (C-4), 60.9 (C-1). Die Zuordnung ist eine Vermutung in Analogie zu den Daten von **trans-87**.

**cis-102:****<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta = 3.12$  (d von pseudo-t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 3.0$ , weiterer Linienabstand = 0.8 Hz, 2 H, 1,4-H), 4.56 (s, 1 H, 6-H), 4.81 (s, 2 H, 2,3-H), 4.95 (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 3.0$  Hz, 1 H, 5 H).

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

$\delta = 48.7$  (2 C, C-2,3), 58.2 (C-6), 59.9 (C-5), 60.4 (2 C, C-1,4). Die Zuordnung ist eine Vermutung in Analogie zu den Daten von **cis-87**.

**Versuch 20****2-Brom,5-endo,6-anti-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (103)**

In einer ausgeheizten Apparatur wurde unter Stickstoffatmosphäre zu 3.68 g eines Gemisches aus **cis-102** und **trans-102** im Verhältnis 1 : 1 (je 5.96 mmol) in 10 ml trockenem THF bei -30 °C portionsweise 831 mg (7.41 mmol) KO<sup>t</sup>Bu gegeben. Nach 2 h Rühren wurden nochmals 840 mg (7.48 mmol) KO<sup>t</sup>Bu zugegeben. Nach weiteren 60 min Rühren gab man 10 ml Wasser zu, extrahierte mit Diethylether (4 x 5 ml) und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub>. Einengen im Vakuum lieferte 2.14 g eines schwarzen Öls. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether wurden 1.56 g einer gelben Flüssigkeit erhalten, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum **103** und **cis-102** in gleichen Teilen enthielt (je 2.91 mmol,  $\triangleq$  49% **103**).

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

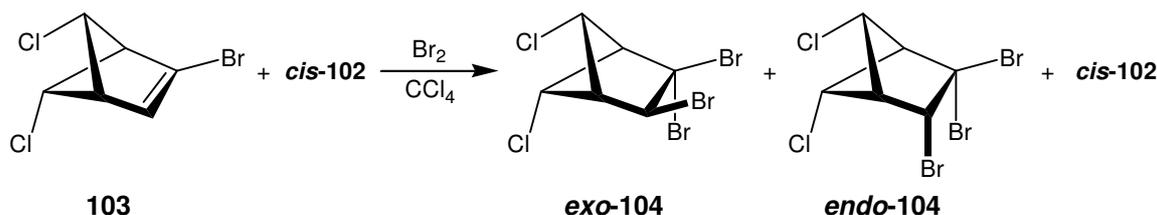
$\delta$  = 3.12 (dt,  $^4J_{1,4}$  = 8.7 Hz,  $J_{\text{Mittelwert}}$  = 2.5 Hz, 1 H), und 3.14 (dt,  $^4J_{1,4}$  = 8.7 Hz,  $J_{\text{Mittelwert}}$  = 2.3 Hz, 1 H) (1,4-H), 4.62 (s, 1 H, 6-H), 5.70 (t, Mittelwert aus  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5}$  = 2.5 Hz, 1 H, 5-H), 6.77 (t, Mittelwert aus  $^4J_{1,3}$  und  $^3J_{3,4}$  = 2.4 Hz, 1 H, 3-H).

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

$\delta$  = 58.2 (C-4), 64.5 (C-1), 73.0 (C-6), 82.9 (C-5), 128.9 (C-2), 135.4 (C-3).

**Versuch 21**

2,2,3-*exo*-Tribrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (**exo-104**) und 2,2,3-*endo*-Tribrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (**endo-104**)



1.21 g eines Gemisches aus **103** und **cis-102** mit 606 mg (2.66 mmol) **103** wurden in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.15 ml (2.93 mmol) Brom versetzt. Die Lösung wurde 3 h gerührt und dann im Vakuum eingengt. Dabei wurden 1.68 g eines gelben Öls erhalten, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben unverändertem **cis-102** die beiden Tribromdichlorbicyclo[2.1.1]hexanisomere **exo-104** und **endo-104** im Verhältnis von ca. 3 : 1 mit praktisch quantitativer Ausbeute enthielt.

**exo-104:****<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 3.06 (ddd,  $^4J_{1,4}$  = 7.1 Hz,  $^3J_{4,5}$  = 3.0 Hz,  $^3J_{3,4}$  = 1.1 Hz, 1 H, 4-H), 3.63 (dd,  $^4J_{1,4}$  = 7.1 Hz,  $^3J_{1,5}$  = 2.7 Hz, 1 H, 1-H), 4.56 (s, 1 H, 6-H), 5.14 (t, Mittelwert aus  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5}$  = 2.8 Hz, 1 H, 5-H), 5.19 (d,  $^3J_{3,4}$  = 1.1 Hz, 1 H, 3-H).

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

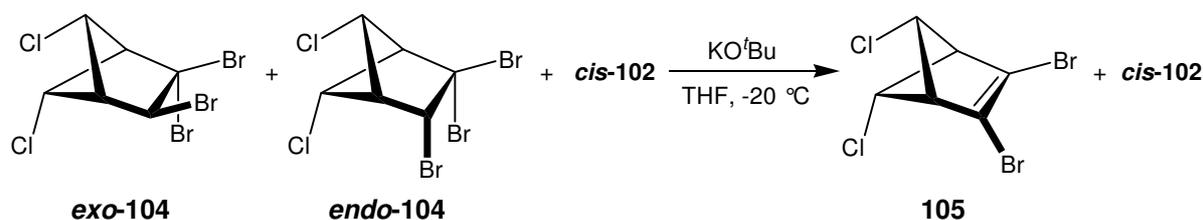
$\delta = 56.8$  (C-5),  $58.1$  (C-2),  $58.8$  (C-3),  $60.5$  (C-6),  $61.6$  (C-4),  $69.2$  (C-1). Die Zuordnung beruht auf einem C,H-COSY-Spektrum.

***endo*-104:** **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 3.19$  (ddd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{4,5} = 2.7$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 4-H),  $3.62$  (dd,  $^4J_{1,4} = 7.1$  Hz,  $^3J_{1,5} = 2.7$  Hz, 1 H, 1-H),  $4.39$  (s, 1 H, 6-H),  $5.03$  (dd,  $^4J_{3,5} = 2.3$  Hz,  $^3J_{3,4} = 1.1$  Hz, 1 H, 3-H),  $5.21$  (q, Mittelwert aus  $^4J_{3,5}$ ,  $^3J_{1,5}$  und  $^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 1 H, 5-H).

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

$\delta = 57.2$  (C-5),  $58.2$  (C-3),  $59.6$  (C-4),  $59.7$  (C-6),  $69.1$  (C-1). Das Signal von C-2 konnte wegen geringer Intensität nicht lokalisiert werden. Die Zuordnung beruht auf einem C,H-COSY-Spektrum.

**Versuch 22****2,3-Dibrom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**105**)**

2.03 g eines Gemischs aus **104** und **cis-102** im Verhältnis 1 : 1 ( $\triangleq$  2.91 mmol **104**) wurden in 4.5 ml trockenem THF gelöst und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre mit 835 mg (7.44 mol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  versetzt. Die Lösung färbte sich sofort schwarz. Nach 3 h wurde mit 7 ml Wasser hydrolysiert und mit Diethylether (3 x 7 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit  $\text{MgSO}_4$  und engte sie im Vakuum ein, wobei 1.50 g eines schwarzen Öls zurück blieben. Durch Chromatographie an

Kieselgel mit Petrolether fielen 983 mg eines farblosen Rückstands an, der laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum **cis-102** und **105** im Verhältnis 1 : 0.8 enthielt ( $\triangleq$  1.45 mmol **105**, 50%).

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 3.21 (d,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 2 H, 1/4-H), 4.77 (s, 1 H, 6-H), 5.72 (t,  $^3J_{1,5} = ^3J_{4,5} = 2.5$  Hz, 1 H, 5-H).

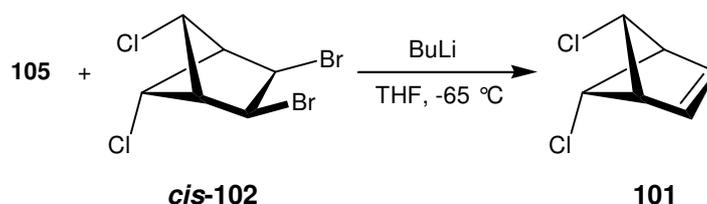
**$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta$  = 64.4 (2 C, C-1,4), 72.2 (C-6), 82.1 (C-5), 126.6 (2 C, C-2,3).

**Versuche zur Kupplung von 2,3-Dibrom-5-endo,6-anti-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (105) (Versuche 23-25)**

**Versuch 23**

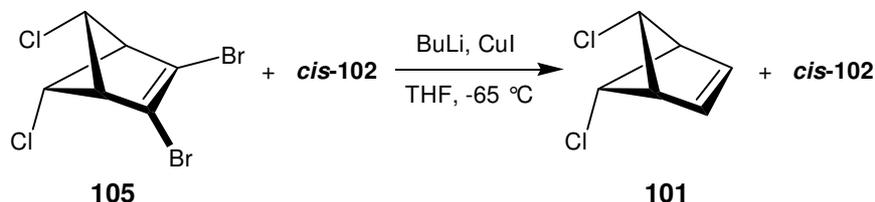
Versuch mit Butyllithium



In einer ausgeheizten Apparatur wurden gemäß Literatur unter Stickstoffatmosphäre 157 mg eines Gemisches aus **105** und **cis-102** im Verhältnis 1 : 1.1 ( $\triangleq$  0.512 mmol **105**) in 3 ml trockenem THF vorgelegt.<sup>[45]</sup> Bei -65 °C wurden dann 1.08 mmol Butyllithium (0.47 ml, 2.3 M in Hexan) zugetropft. Die gelbe Lösung färbte sich dabei dunkelrot. Nach 3 h Rühren bei -65 °C ließ man auf Raumtemperatur erwärmen. Ein NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte vollständigen Umsatz von **105** und **cis-102**. Allerdings konnte kein Kupplungsprodukt nachgewiesen werden. Stattdessen zeigte das Spektrum nur Signale von **101**.

**Versuch 24**

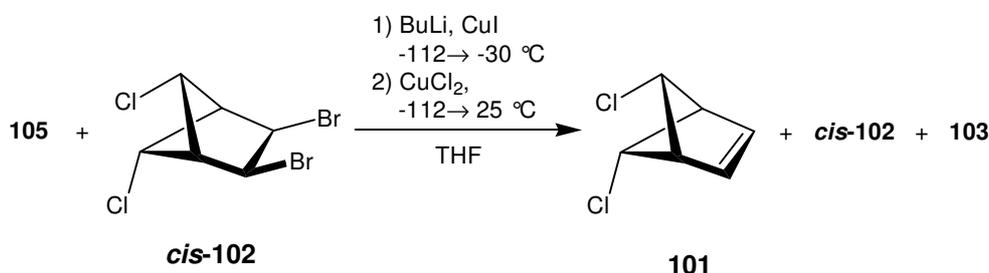
Versuch mit Butyllithium und CuI



In Anlehnung an Literatur wurden 300 mg eines Gemisches aus **105** und *cis*-**102** im Verhältnis 1 : 1.2 ( $\triangleq$  0.443 mmol **105**) bei -65 °C unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit 1.11 mmol Butyllithium (0.480 ml, 2.3 M in Hexan) versetzt.<sup>[38]</sup> Die farblose Lösung färbte sich dabei dunkelrot. Anschließend gab man eine Spatelspitze CuI zu und ließ das Gemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Mischung wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert, mit 5 ml Diethylether extrahiert und die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen im Vakuum wurden 141 mg eines braunen Öls erhalten. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte 24.0 mg einer farblosen Flüssigkeit, die jedoch laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur **101** und *cis*-**102** im Verhältnis 7 : 1 enthielt. Kupplungsprodukt konnte keines nachgewiesen werden.

## Versuch 25

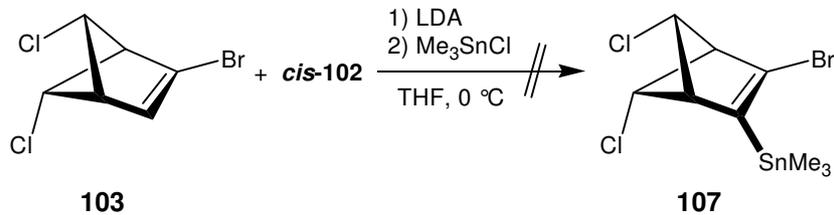
Versuch mit Butyllithium und CuI bei -112 °C



In Anlehnung an die Literatur wurden zu 116 mg eines Gemisches aus **105** und *cis*-**102** im Verhältnis 1 : 1.2 ( $\triangleq$  0.171 mmol **105**) in 6 ml trockenem THF und 1.5 ml trockenem Petrolether bei -112 °C unter Stickstoffatmosphäre 0.161 mmol Butyllithium (0.07 ml, 2.3 M in Hexan) getropft.<sup>[48]</sup> Die Lösung färbte sich dabei gelb. Anschließend gab man eine Spatelspitze CuI zu und ließ die Mischung unter Rühren auf -30 °C erwärmen. Dann kühlte man wieder auf -112 °C, gab eine Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> zu und ließ das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Man gab dann 3 ml Wasser zu, extrahierte mit 6 ml Diethylether und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 86.0 mg einer braunen Flüssigkeit zurück. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte 38.0 mg einer farblosen Flüssigkeit, die teilweise kristallisierte. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthielt diese jedoch nur *cis*-**102**, **103** und **101** im Verhältnis 2.8 : 1.1 : 1.

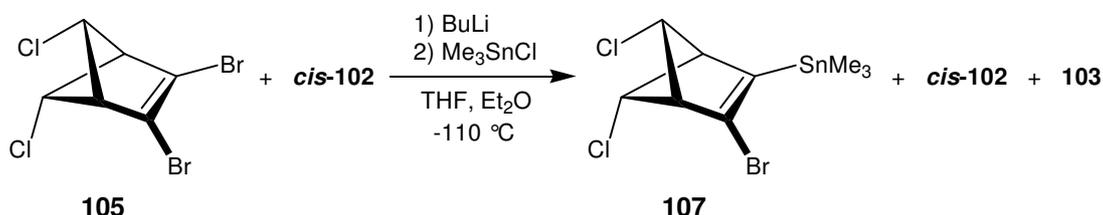
## Versuch 26

Versuch zur Stannylierung von 2-Brom,5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**103**)



In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Stickstoffatmosphäre zu 476 mg (4.70 mmol) Diisopropylamin in 1.5 ml trockenem THF im Eisbad 4.70 mmol Butyllithium (2.0 ml, 2.35 M in Hexan) getropft. Nach 1 h Rühren im Eisbad wurden 143 mg (0.627 mmol) **103** (als 1 : 1-Gemisch mit *cis*-**102**) in 3 ml trockenem THF zugetropft. Die zunächst farblose Lösung färbte sich schwarz und wurde für weitere 4 h im Eisbad gerührt. Nach Zugabe von 370 mg (1.86 mmol) Chlortrimethylstannan wurde über Nacht weitergerührt und man ließ die Reaktionsmischung dabei auf Raumtemperatur kommen. Es wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert und mit Diethylether (3 x 5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Dabei wurden 258 mg eines braunen, öligen Rückstands erhalten, der laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Edukte und kein **107** enthielt.

## Versuch 27

2-Trimethylstannyl-3-brom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**107**)

Zu 1.14 g eines Gemisches aus **105** und *cis*-**102** im Verhältnis 1 : 1.1 ( $\triangleq$  1.51 mmol **105**) in 12 ml trockenem THF und 3 ml trockenem Diethylether wurden bei -110 °C unter Rühren 1.96 mmol Butyllithium (1.10 ml, 1.78 M in Hexan) getropft. Die farblose Lösung färbte sich dabei orange. Anschließend gab man gleich 600 mg (3.01 mmol) Chlortrimethylstannan auf einmal zu und ließ den Ansatz unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Das nun schwarze Gemisch wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit Diethylether (2 x 6 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es wurden 1.30 g einer schwarzen Flüssigkeit erhalten. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether lieferte 300 mg einer gelben Flüssigkeit, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum **107**, *cis*-**102** und **103** im Verhältnis 1 : 0.5 : 0.1 enthielt ( $\triangleq$  0.512 mmol **107**, 34%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

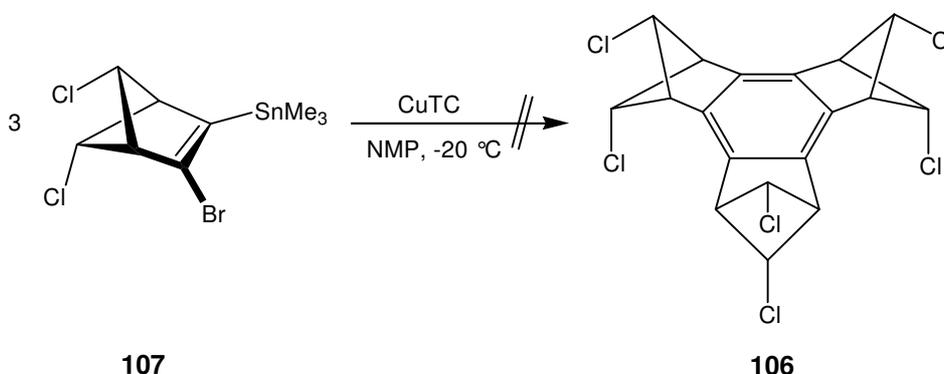
$\delta$  = 0.30 (s, 9 H, Trimethylstannyl), 3.08 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>1,4</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 2.6 Hz, 1 H) und 3.17 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>1,4</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz, 1 H) (1,4-H), 4.52 (s, 1 H, 6-H), 5.62 (t, Mittelwert aus <sup>3</sup>*J*<sub>1,5</sub> und <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 2.4 Hz, 1 H, 5-H).

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

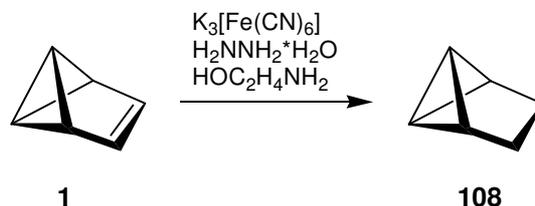
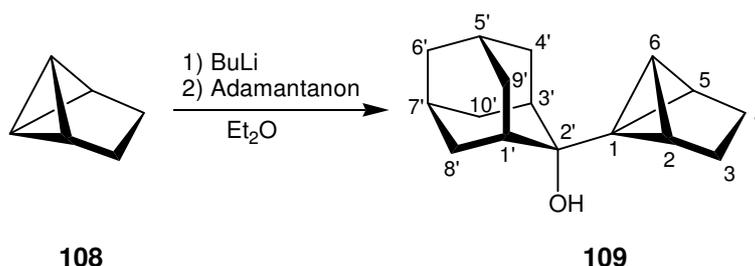
$\delta$  = -9.3 (Trimethylstannyl), 61.5 und 66.6 (C-1, C-4), 71.4 (C-6), 83.0 (C-5), 140.8 und 149.7 (C-2, C-3).

### Versuch 28

Versuch zur Kupplung von 2-Trimethylstannyl-3-brom-5-*endo*,6-*anti*-dichlorbicyclo-[2.1.1]hex-2-en (**107**) mit CuTC



In Anlehnung an die Literatur wurden 65.0 mg eines Gemischs aus **107**, *cis*-**102** und **103** im Verhältnis 1 : 0.5 : 0.1 ( $\triangleq$  0.111 mmol **107**) in 2 ml trockenem NMP gelöst.<sup>[39]</sup> Bei -20 °C unter Stickstoffatmosphäre wurden dann 40.0 mg (0.210 mmol) CuTC portionsweise zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung wurde trüb und hatte nach wenigen Minuten eine tief weinrote Farbe. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und gab 10 ml 10proz. NH<sub>3</sub>-Lösung zu. Es wurde mit Diethylether (4 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen im Vakuum blieben 147 mg einer blassroten Flüssigkeit zurück, die noch *cis*-**102** und **103** im Verhältnis 19 : 1, aber kein **107** mehr enthielt. Chromatographie an Kieselgel (PE→CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>→MeOH) lieferte einen roten Feststoff, bei dem es sich vermutlich um eine Kupferoxid-Spezies handelte. Das gewünschte Kupplungsprodukt **106** konnte nicht nachgewiesen werden.

**Versuch 29**Hydrierung von Benzvalen (**1**) zu Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**108**)Die Darstellung erfolgte gemäß Literatur.<sup>[109]</sup>**Versuch 30**2-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-adamantan-2-ol (**109**)

Wie bei der Reaktion von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan wurden 48.0 mmol Butyllithium (48.0 ml, 1.0 M in Hexan) unter Stickstoffatmosphäre vom Hexan befreit und in 30 ml trockenem Diethylether aufgenommen.<sup>[100]</sup> Unter Eisbadkühlung wurden 3.27 g (40.8 mmol) **108** zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch bei Raumtemperatur 4 d gerührt.

Dann wurden im Eisbad 5.43 g (36.1 mmol) Adamantanon in 40 ml Diethylether während 30 min zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur weitere 3 d gerührt.

Daraufhin wurde mit 50 ml 1 M NaOH im Eisbad hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit 1 M NaOH (3 x 50 ml) gewaschen und die vereinigten Waschphasen wurden mit Diethylether (3 x 30 ml) extrahiert. Durch Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> und Einengen im Vakuum wurden 7.86 (34.1 mmol) 2-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-adamantan-2-ol (**109**) als gelber Feststoff mit Schmelzpunkt 118 °C erhalten (95%).

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

$\delta$  = 1.23 (br. s, 1 H), 1.29 (m, 2 H) und 1.37 (m, 2 H) (AA'BB'-Spektrum, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>), 1.53 (d,  $J$  = 12.4 Hz, 2 H), 1.67 (s, 2 H), 1.68 (d,  $J$  = 12.1 Hz, 2 H), 1.71 (s, 2 H), 1.77 (br. s, 2 H), 1.85 (d,  $J$  = 12.1 Hz, 2 H), 2.02 (s, 1 H, 6-H), 2.13 (s, 2 H, 2-H, 5-H), 2.20 (d,  $J$  = 12.2 Hz, 2 H).

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

$\delta$  = 10.9 ( $J_{C,H}$  = 211 Hz, C-6), 25.1 (C-1), 25.7 ( $J_{C,H}$  = 132 Hz, C-3, C-4), 27.1 und 27.3 ( $J_{C,H}$   $\approx$  130 Hz, C-5' und C-7'), 32.8 ( $J_{C,H}$   $\approx$  128 Hz) und 35.0 ( $J_{C,H}$   $\approx$  126 Hz) (C-4', C-9' und C8', C-10'), 35.2 ( $J_{C,H}$  = 163 Hz, C-2, C-5), 38.0 ( $J_{C,H}$   $\approx$  127 Hz, C-6'), 38.4 ( $J_{C,H}$   $\approx$  129 Hz, C-1', C-3'), 73.4 (C-2').

**IR (KBr):**

3379 (br., s), 3038 (m), 2936 (s), 2898 (s), 2850 (s), 1469 (m), 1448 (m), 1384 (w), 1366 (w), 1350 (m), 1332 (m), 1287 (m), 1200 (m), 1178 (m), 1100 (m), 1081 (m), 1053 (m), 1009 (s), 996 (s), 951 (w), 932 (m), 901 (m), 856 (m), 778 (w), 759 (m), 618 (m).

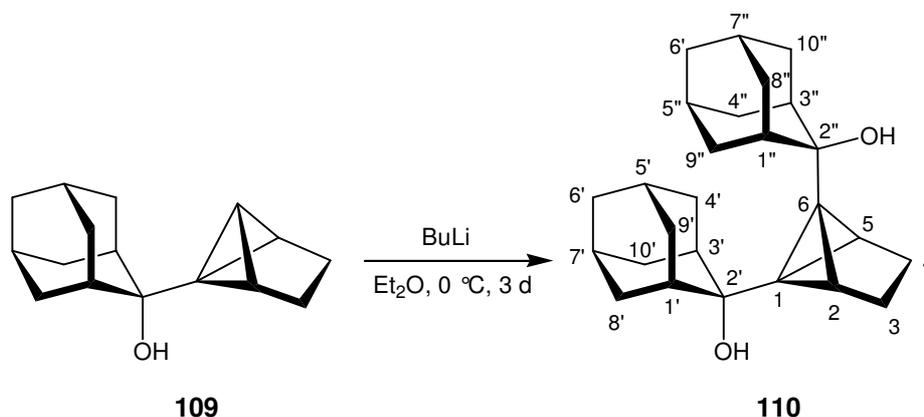
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  (%) = 230 (75, M<sup>+</sup>), 213 (11), 212 (43), 211 (12), 169 (10), 151 (19), 149 (12), 145 (9), 135 (22), 134 (10), 133 (11), 131 (14), 129 (11), 121 (44), 119 (10), 117 (12), 109 (36), 108 (100), 107 (75), 105 (18), 104 (10), 95 (21), 94 (11), 93 (38), 92 (21), 91 (53), 81 (50), 80 (37), 79 (95), 78 (14), 77 (45), 67 (38), 65 (10), 55 (17), 53 (12), 41 (25), 39 (11).

|   |      |         |        |
|---|------|---------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O (230.35): | Ber. | C 83.43 | H 9.63 |
|   | Gef. | C 83.16 | H 9.31 |

**Versuch 31**

Versuch zur Bromierung von 2-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-adamantan-2-ol (**109**) – Bildung von 1,6-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexandi(2-adamant-2-ol) (**110**)



Von 3.30 mmol Butyllithium (3.30 ml, 1.0 M in Hexan) wurde im Vakuum das Hexan abdestilliert. Der Rückstand wurde anschließend unter Eisbadkühlung in 2 ml trockenem Diethylether aufgenommen. Zu diesem farblosen Gemisch wurden 144 mg (0.625 mol) **109** in 7 ml Diethylether getropft. Das Eisbad wurde entfernt und nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurden 301 mg (1.28 mmol) Tosylbromid zugegeben. Das Gemisch färbte sich dabei gelb.

Es wurde weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 10 ml 1 M NaOH hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde erneut mit 1 M NaOH (2 x 10 ml) gewaschen. Die Waschphasen wurden mit Diethylether (2 x 20 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Einengen, zuletzt bei 60 °C im Ölpumpenvakuum, wurden 86.0 mg farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 172-177 °C erhalten. Laut Elementaranalyse und Massenspektrum handelte es sich dabei jedoch nicht um das gewünschte **111**, sondern um den Dialkohol **110** (72% Ausbeute).

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

$\delta$  = 1.43 (s, 4 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>), 1.59 (br. d,  $J$  = 13.1 Hz, 4 H), 1.70 (br. s, 4 H), 1.72 (br. d,  $J$  = 13.4 Hz, 4 H), 1.79 (br. s, 4 H), 1.82 (br. s, 4 H), 1.86 (br. d,  $J$  = 13.5 Hz, 4 H), 2.14 (br. d,  $J$  = 13.0 Hz, 4 H), 2.21 (s, 2 H, 2-H, 5-H); das Signal der OH-Protonen ist nicht sicher lokalisierbar.

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

$\delta = 25.6$  (2 C, C-3, C-4), 27.0 (2 C) und 27.4 (2 C) (C-5', C-5'' und C-7', C-7''), 32.2 (2 C, C-1, C-6), 32.8 (4 C, C-8', C-10', C-8'', C-10''), 35.3 (4 C, C-4', C-9', C-4'', C-9''), 37.1 (2 C, C-2, C-5), 38.0 (2 C, C-6', C-6''), 38.9 (4 C, C-1', C-3', C-1'', C-3''), 74.4 (2 C, C-2', C-2'').

Soweit spezifiziert, wurde die Zuordnung aufgrund eines DEPT-Spektrums und in Analogie zu der bei **109** getroffen.

**IR (KBr):**

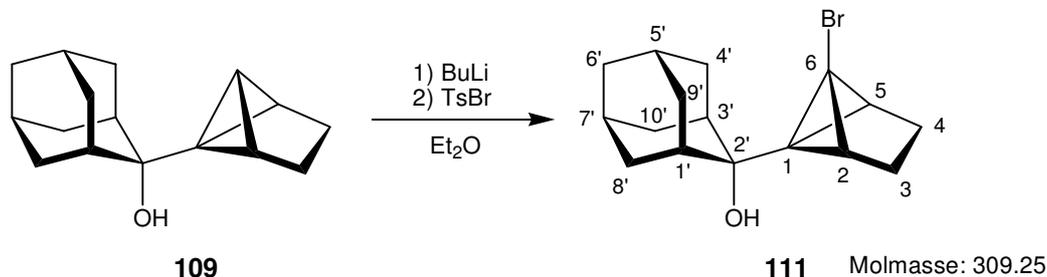
3504 (br., m), 3364 (br., m), 3276 (br., m), 3177 (br., m), 3023 (w), 2956 (m), 2917 (s), 2902 (s), 2859 (s), 1469 (w), 1452 (m), 1406 (w), 1352 (w), 1285 (w), 1204 (w), 1102 (m), 1061 (s), 1018 (m), 1003 (s), 933 (w), 906 (w), 822 (w).

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

$m/z$  (%) = 380 (2,  $\text{M}^+$ ), 363 (29), 362 (100), 344 (12), 334 (9), 282 (11), 241 (22), 240 (9), 227 (9), 214 (9), 200 (9), 199 (12), 162 (23), 135 (18), 129 (9), 121 (11), 117 (10), 105 (11), 93 (16), 91 (27), 81 (11), 79 (29), 77 (9), 67 (17), 41 (9).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (380.57): Ber. C 82.06 H 9.53  
Gef. C 79.44 H 8.90

## Versuch 32

2-(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-adamantan-2-ol (**111**)

Von 140 mmol Butyllithium (140 ml, 1.0 M in Hexan) wurde das Hexan im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde unter Eisbadkühlung in 60 ml trockenem Diethylether aufgenommen. Zu der gelben Lösung wurden 6.51 g (28.3 mmol) **109** in 85 ml Diethylether getropft. Das Eisbad wurde entfernt. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen und rührte weitere 44 h.

Dann wurden 26.1 g (111 mmol) Tosylbromid während 20 min portionsweise zugegeben. Zum Ausgleich des Lösungsmittelverlusts, bedingt durch die dabei auftretende Erwärmung, wurden portionsweise 125 ml Diethylether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 60 ml 1 M NaOH wurde mit 1 M NaOH (4 x 40 ml) gewaschen. Die Waschphasen wurden mit Diethylether (3 x 40 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet.

Einengen im Vakuum lieferte 14.2 g einer braunen Flüssigkeit. Chromatographie an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester im Verhältnis 40 : 1 lieferte 3.25 g (10.5 mmol, 37%) 2-(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-adamantan-2-ol (**111**) als farblosen Feststoff mit Schmelzpunkt 65-67 °C.

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

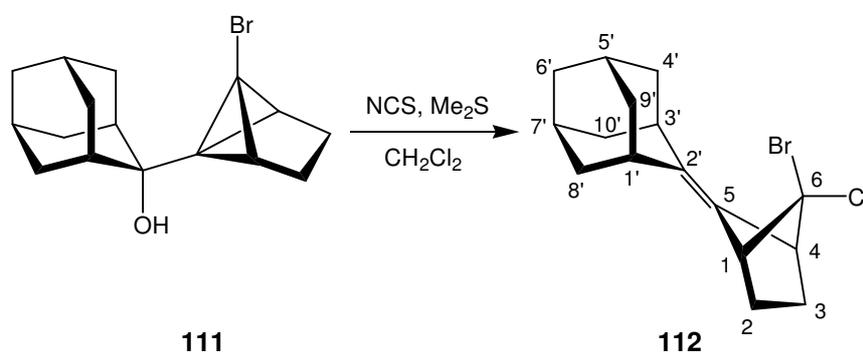
$\delta$  = 1.42 und 1.58 (AA'BB'-Spektrum, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>), 1.57 (br. d,  $J \approx 12.5$  Hz, 2 H), 1.71 (br. s, 2 H), 1.75 (s, 2 H), 1.76-1.86 (m, 6 H), 2.27 (br. d,  $J = 12.3$  Hz, 2 H), 2.44 (s, 2-H, 5-H); das Signal des OH-Protons ist nicht sicher lokalisierbar.

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

$\delta = 25.7$  (C-3, C-4), 27.0 und 27.1 (C-5' und C-7'), 28.7 und 30.1 (C-1 und C-6), 32.4 und 34.6 (C-4', C-9' und C-8', C-10'), 37.9 (C-6'), 38.5 (C-1', C-3'), 42.7 (C-2, C-5), 75.2 (C-2').

**IR (KBr):**

3584 (m), 3560 (m), 3522 (b., m), 3469 (br. m), 3037 (w), 2929 (s), 2903 (vs), 2856 (s), 1509 (w), 1469 (w), 1451 (m), 1351 (w), 1290 (w), 1262(w), 1189 (w), 1177 (m), 1131 (w), 1100 (s), 1083 (s), 1043 (m), 1004 (s), 960 (m), 938 (m), 927 (m), 904 (w), 803 (m), 686 (w), 556 (w).

**Versuch 33****2-(6-Brom-6-chlorbicyclo[2.1.1]hex-5-yliden)-adamantan (112)**

Zu 2.03 g (15.2 mmol) NCS in 40 ml Dichlormethan wurden unter Eisbadkühlung 958 mg (15.4 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  in 20 ml Dichlormethan gegeben. Die entstandene Suspension wurde auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 3.92 g (12.7 mmol) **111** in 20 ml Dichlormethan während 20 min zugetropft. Man entfernte das Kühlbad, ließ das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührte dann noch 3.5 h.

Danach wurde das Gemisch mit 1 M NaOH (4 x 40 ml) und 50 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 40 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Einengen im Vakuum wurden 3.95 g eines gelben Feststoffs

erhalten. Dieser wurde in Hexan gelöst und bei 4 °C im Kühlschrank gekühlt. Dabei wurden 2.59 g (7.91 mmol) 2-(6-Brom-6-chlorbicyclo[2.1.1]hex-5-yliden)-adamantan (**112**) in Form farbloser Kristalle erhalten (62%). Das Kofler-Heiztischmikroskop zeigte, dass die Substanz ab 130 °C an das Deckglas sublimierte und dann eine andere Kristallmodifikation mit Schmelzpunkt 148 °C bildete.

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

δ = 1.59 und 1.99 (AA'BB'-Spektrum, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>), 1.65 (br. d, *J* ≈ 12 Hz, 2 H), 1.77-1.83 (br. s mit Schulter bei hohem Feld, 4 H), 1.86 (br. d, *J* ≈ 12 Hz, 2 H), 1.91-1.97 (br. s mit Schulter bei tiefem Feld, 4 H), 2.45 (br. s, 2 H), 3.30 (s, 1-H, 4-H).

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

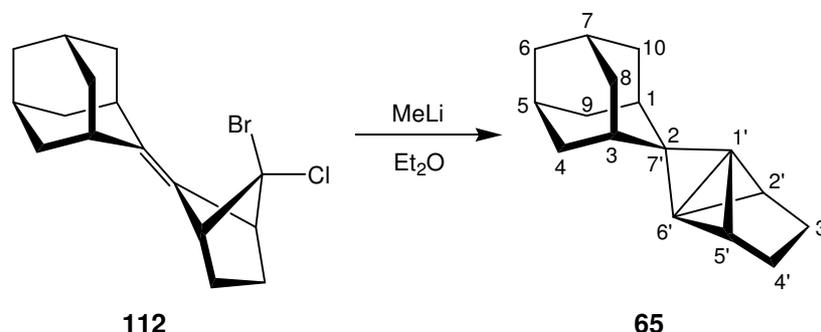
δ = 23.9 (doppelte Intensität, C-2, C-3), 28.2 und 28.3 (C-5' und C-7'), 34.0 (doppelte Intensität, C-1', C-3'), 37.1 (C-6'), 37.8 (doppelte Intensität) und 38.9 (doppelte Intensität) (C-8', C-10' und C-4', C-9'), 59.2 (doppelte Intensität, C-1, C-4), 74.4 (C-6), 126.0 und 132.9 (C-5 und C-2').

Soweit spezifiziert, beruht die Zuordnung auf einem DEPT-Spektrum und den chemischen Verschiebungen von Modellverbindungen.

|  |      |         |        |
|--|------|---------|--------|
| C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> BrCl (327.69): | Ber. | C 58.64 | H 6.15 |
|  | Gef. | C 58.42 | H 6.09 |

**Versuch 34**

Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan} (**65**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.66 mmol Methyllithium (6.20 ml, 0.52 M in Diethylether) auf -25 °C gekühlt und 204 mg (0.623 mmol) **112** in 5 ml trockenem Diethylether zugetropft. Anschließend ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 5 h. Nach Hydrolyse mit 1 ml 1 M NaOH (heftige Reaktion) wurde mit Wasser (2 x 5 ml) ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen wurden mit 5 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Eisbad mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen im Vakuum wurden 121 mg (0.570 mmol) Spiro{adamantan-2,7'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan} (**65**) als gelbes Öl erhalten (92%).

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

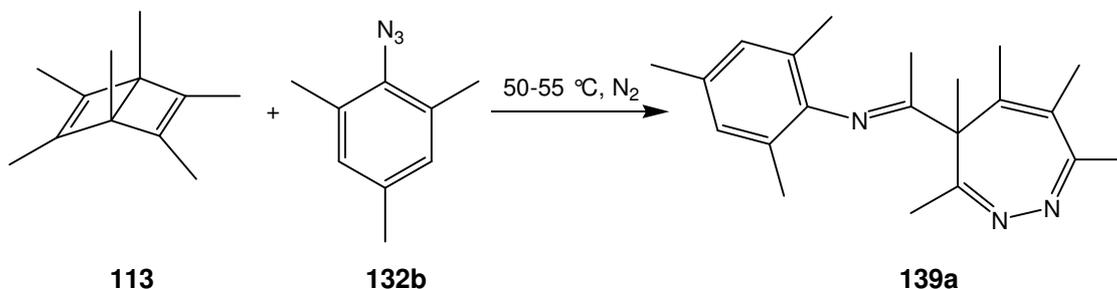
δ = 1.60 (s, 4 H, 3'-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>), 1.69 (br. s, 2 H), 1.71 (br. d, *J* ≈ 12 Hz, 4 H), 1.76-1.84 (m, 4 H), 1.92 (br. d, *J* ≈ 12 Hz, 4 H), 3.26 (s, 2 H, 2'-H, 5'-H).

**<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**

δ = 21.7 (C-1'), 24.1 (doppelte Intensität, C-3', C-4'), 28.2 (doppelte Intensität, C-1, C-3), 32.2 (doppelte Intensität, C-5, C-7), 38.0 (C-6), 38.7 (vierfache Intensität, C-4, C-8, C-9, C-10), 78.5 (doppelte Intensität, C-2', C-5'), 108.9 (C-2 = C-7').

**Versuch 35**

3,4,5,6,7-Pentamethyl-4-{1-[(2,4,6-trimethylphenyl)imino]ethyl}-4*H*-1,2-diazepin  
(**139a**)



518 mg (3.19 mmol) Hexamethyl-*Dewar*-Benzol (**113**) und 536 mg (3.32 mmol) 2,4,6-Trimethylphenylazid (**132b**) wurden in einem 10 ml Rundkolben vereinigt. Die Luft über dem Gemisch wurde durch Stickstoff ersetzt. Der Kolben wurde verschlossen und bei 50-55 °C in einem Trockenschrank aufbewahrt. Obwohl die Mischung innerhalb weniger Tage schwarz wurde, zeigte ein NMR-Spektrum einer Probe, dass bestenfalls ein sehr geringer Umsatz erfolgt war. Nach mehreren Wochen allerdings war die Bildung eines einzelnen Produkts in beträchtlicher Konzentration erkennbar, relativ zu den Konzentrationen einer Reihe von Nebenprodukten. Nach vier Monaten nahm die Konzentration des Hauptproduktes nicht weiter zu. Aufreinigung durch Blitzchromatographie (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivität I; Pentan/Diethylether 1 : 2) lieferte 330 mg (1.02 mmol, 32%) **139a** als farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 140-142 °C.

Es wurden NMR-Spektren bei 26, -10, -30 und -65 °C aufgenommen. Bei -65 °C lagen zwei Sätze von Signalen mit einem Intensitätsverhältnis von 6 : 1 vor, die mit steigender Temperatur koaleszierten. Bei 26 °C lag wieder ein einzelner Signalsatz vor, bei dem einige Signale immer noch verbreitert waren. Im Folgenden sind die Verschiebungen bei 25 °C angegeben. Die Daten in eckigen Klammern geben die chemische Verschiebung der Haupt- und Nebenkomponente bei -65 °C sowie die geschätzte Koaleszenztemperatur an.

**<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 1.28 (br. s, 3 H) [1.22, 1.51, 10 °C], 1.77 (s, 3 H) [1.78, 1.73, -10 °C], 1.89 (s, 3 H, aryl-Me) [1.89, 1.82, -10 °C], 1.91 (s, 3 H) [1.89, 1.91, -30 °C], 1.96 (s, 3 H) [1.93, 1.89, -10 °C], 2.00 (s, 3 H, aryl-Me) [2.01, 2.06, -10 °C], 2.178 (s, 3 H) [2.17, 2.14, -10 °C], 2.183 (s, 3 H) [2.18, 2.16, -30 °C], 2.187 (s, 3 H, aryl-Me) [2.20, 2.23, -10 °C], 6.71 (s, 1 H) [6.72, 6.72], 6.74 (s, 1 H) [6.74, 6.72, -30 °C].

**<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

$\delta$  = 16.4 [16.4, 16.75, -10 °C], 16.4 (sehr breit) [15.9, 19.5, 26 °C], 16.8 (br.) [16.82, 18.1, 10 °C], 18.57 (aryl-Me) [18.9, 18.5, 0 °C], 18.63 (aryl-Me) [18.6, 19.2, 0 °C], 20.5 (aryl-Me) [20.6, 20.5 -30 °C], 21.6 [22.0, 21.8, -10 °C], 23.8 (br.) [23.7, 25.8, 15 °C], 24.1 [23.7, 23.9, -10 °C], 58.1 [57.4, 58.1, -5 °C], 125.1 [125.4, 125.5, -10 °C], 125.7 (br.) [125.6, 124.8, 10 °C], 126.4 [126.3, 126.1, -10 °C], 128.3 (CH) [127.9, 128.1, -10 °C], 128.6 (CH) [128.2, 128.2], 131.7 [131.7, 131.9, -10 °C], 140.3 (sehr breit) [139.7, 143.0, 20 °C], 145.4 [144.8, 144.7, -10 °C], 153.3 (br.) [154.1, 153.3, -5 °C], 155.2 (sehr breit) [155.6, 160.2, 26 °C], 171.4 (sehr breit) [171.3, 175.0, 26 °C].

Die Zuordnungen der Signale werden durch NOESY- und HSQC-Spektren gestützt.

**IR (KBr):**

2900 (s), 1650 (s), 1465 (s), 1435 (s), 1370 (s), 1355 (s), 1295 (m), 1245 (m), 1240 (m), 1220 (m), 1205 (m), 1150 (w), 1085 (s), 1075 (m), 995 (m), 930 (m), 860 (m), 850 (m), 780 (m), 710 (w).

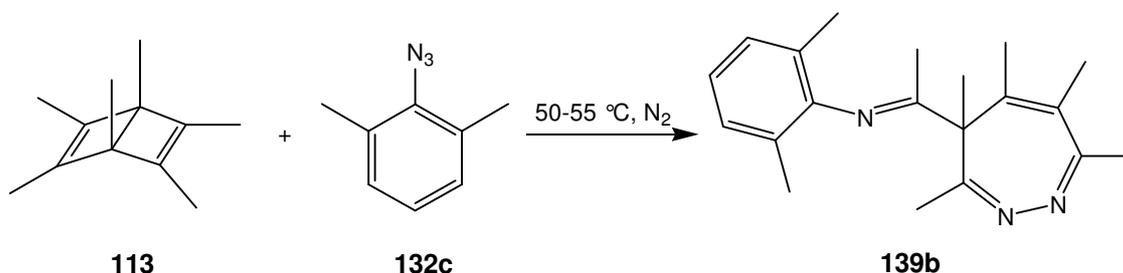
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  (%) = 323 (1,  $M^+$ ), 241 (18), 161 (12), 160 (100, Ar-NCMe<sup>+</sup>), 145 (20), 123 (15), 119 (18), 91 (17), 41 (10).

|   |         |        |         |
|---|---------|--------|---------|
| C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> (323.48): Ber. | C 77.97 | H 9.04 | N 12.99 |
| Gef.  | C 78.06 | H 8.91 | N 12.80 |

**Versuch 36**

3,4,5,6,7-Pentamethyl-4-{1-[(2,6-dimethylphenyl)imino]ethyl}-4*H*-1,2-diazepin (**139b**)



Die Darstellung erfolgte aus 2,6-Dimethylphenylazid (**132c**) in Anlehnung an die Vorschrift für **139a**. Reines **139b** wurde durch Blitzchromatographie (neutrales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aktivität I; Pentan/Diethylether 2 : 3) in 33% Ausbeute als farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 117-119 °C erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):**

δ = 1.30 (br. s, 3 H), 1.79 (s, 3 H), 1.92 (s, 3 H), 1.94 (s, 3 H), 1.97 (s, 3 H), 2.04 (s, 3 H), 2.19 (s, 3 H), 2.20 (s, 3 H), 6.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C):**

δ = 16.5, 16.6 (sehr breit), 16.8 (br.), 18.7, 18.8, 21.7, 24.0 (br.), 24.2, 58.1, 122.8 (CH), 125.5, 125.9, 126.7, 127.7 (CH), 128.0 (CH), 140.3 (sehr breit), 148.0, 153.3, 155.9 (sehr breit), 171.3 (sehr breit).

Die Zuordnungen werden durch ein DEPT-Spektrum gestützt.

**IR (KBr):**

3010 (w), 2981 (w), 2946 (m), 2914 (m), 1651 (vs), 1593 (m), 1464 (s), 1437 (s), 1380 (m), 1365 (m), 1357 (m), 1294 (w), 1250 (w), 1201 (s), 1090 (s), 1072 (m), 996 (w), 930 (w), 809 (w), 775 (w), 765 (m).

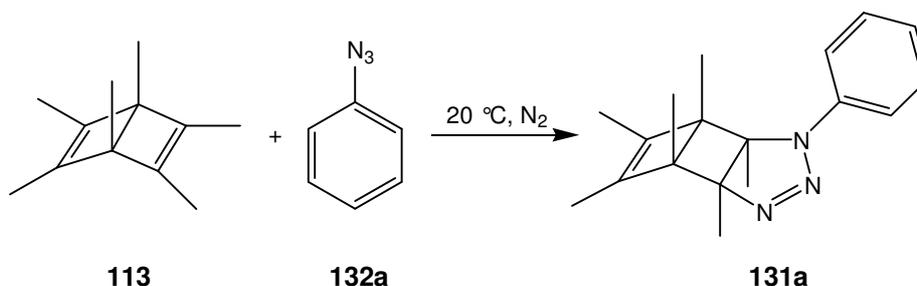
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  (%) = 309 (2,  $M^+$ ), 227 (21), 212 (10), 147 (12), 146 (100, Ar-NCMe<sup>+</sup>), 131 (16), 123 (17), 105 (27), 103 (11), 79 (21), 77 (17).

|                             |      |         |        |         |
|-----------------------------|------|---------|--------|---------|
| $C_{20}H_{27}N_3$ (309.45): | Ber. | C 77.63 | H 8.79 | N 13.58 |
|                             | Gef. | C 77.35 | H 8.85 | N 13.53 |

**Versuch 37**

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-phenyl-7,8,9-triazatricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (**131a**)



8.67 g (53.4 mmol) **113** und 6.37 g (53.5 mmol) Phenylazid (**132a**) wurden in einem Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vereinigt und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss für sechs Wochen aufbewahrt. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Aufnahmen eines NMR-Spektrums einer jeweils kleinen Probe in unregelmäßigen Abständen verfolgt. Beim Ankratzen mit einem Spatel bildeten sich Kristalle. Diese wurden mit kaltem Pentan gewaschen und lieferten 8.86 g (31.5 mmol, 59%; Lit.<sup>[121]</sup> 66%) reines **131a** mit Schmelzpunkt 117 °C (Lit.<sup>[121]</sup> 115-116.5 °C).

Das publizierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war nicht so gut aufgelöst wie unseres und <sup>13</sup>C-NMR-Daten wurden von uns erstmalig beschrieben.<sup>[121]</sup>

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

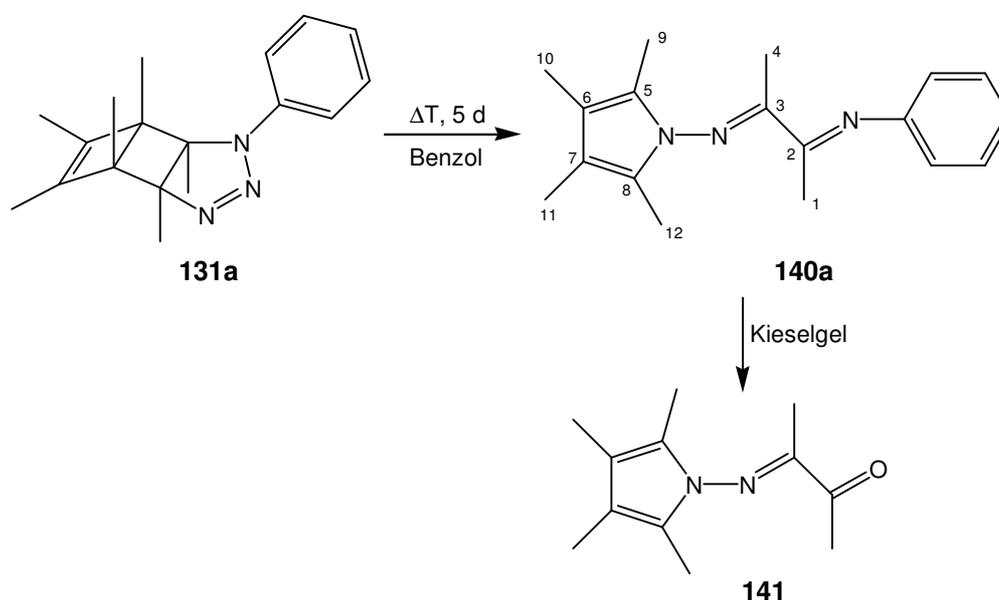
$\delta$  = 0.94 (s, 3 H); 0.96 (s, 3 H); 1.24 (s, 3 H); 1.26 (s, 3 H), 1.71 (q,  $J$  = 1.1 Hz, 3 H), 1.72 (q,  $J$  = 1.1 Hz, 3 H); 7.03 (tt, arom. H); 7.25-7.35 (m, 4 arom. H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (23 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 8.4, 10.3$  (doppelte Intensität), 11.0, 15.5, 16.6, 57.2, 57.7, 66.5, 90.3, 116.6 (2 C, *o*-C), 122.0 (*p*-C), 128.3 (2 C, *m*-C), 140.2, 141.3, 142.7.

**Versuch 38**

Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-phenyl-7,8,9-triazatricyclo-[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (**131a**)



Eine Lösung von 3.62 g (12.9 mmol) **131a** in trockenem Benzol (11 ml) wurde in einer Stickstoffatmosphäre 5 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch einer Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Pentan/Diethylether 15 : 1) unterzogen und lieferte, in dieser Reihenfolge 1) eine Mischung aus **140a** und unidentifizierten Verunreinigungen (162 mg), 2) Kristalle aus reinem **140a** (276 mg, 8%), 3) Kristalle einer 7 : 1 Mischung aus **140a** und **141** (528 mg, 15%) und 4) ein öliges 3 : 2 Gemisch aus **28a** und **29** (155 mg, 5%).

Bei Verwendung von saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivität I) wurde bei der Blitzchromatographie kein reines **140a** erhalten, sondern es wurden zwei Fraktionen ungefähr gleicher Menge mit **140a/141** Verhältnissen von jeweils 1 : 1 und 1 : 5 eluiert. Die Blitzchromatographie von reinem **140a** an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivität III; Pentan/Diethylether 15 : 1) lieferte, in dieser Reihenfolge, unverändertes **140a**,

nahezu reines **141** und Anilin. Die Identität von Anilin wurde anhand des Vergleichs seines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe bestätigt. Das beschriebene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **140a** war nicht so gut aufgelöst wie unseres.<sup>[121]</sup>

**140a:**

Die Werte in eckigen Klammern beziehen sich auf eine Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]):**

$\delta = 1.99$  (s, 12 H) [1.96 (s, 6 H), 2.08 (s, 6 H)], 2.17 [2.09] (s, 3 H), 2.19 [2.11] (s, 3 H), 6.80 [6.68] (m, 2 H, *o*-H), 7.13 [6.94] (tt, 1 H, *p*-H), 7.37 [ $\approx$ 7.16] (m, 2 H, *m*-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 9.3$  (2 C), 9.8 (2 C), 15.0 15.9, 112.7 (2 C), 118.8 (2 C, *o*-C), 119.7 (2 C), 124.1 (*p*-C), 129.0 (2 C, *m*-C), 150.4, 166.7, 174.3.

**141:** **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{C}_6\text{D}_6$ ]):**

$\delta = 1.95$  [1.79] (s, 6 H), 1.96 [2.00] (s, 6 H), 2.01 [1.72] (s, 3 H), 2.55 [2.27] (s, 3 H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 9.2$  (2 C), 9.9 (2 C), 14.2, 25.4, 114.0 (2 C), 120.3 (2 C), 168.6, 198.9.

**IR (film):**

2964 (m), 2919 (s), 2861 (m), 1703 (vs), 1440 (m), 1425 (m), 1361 (s), 1329 (m), 1278 (s), 1123 (m).

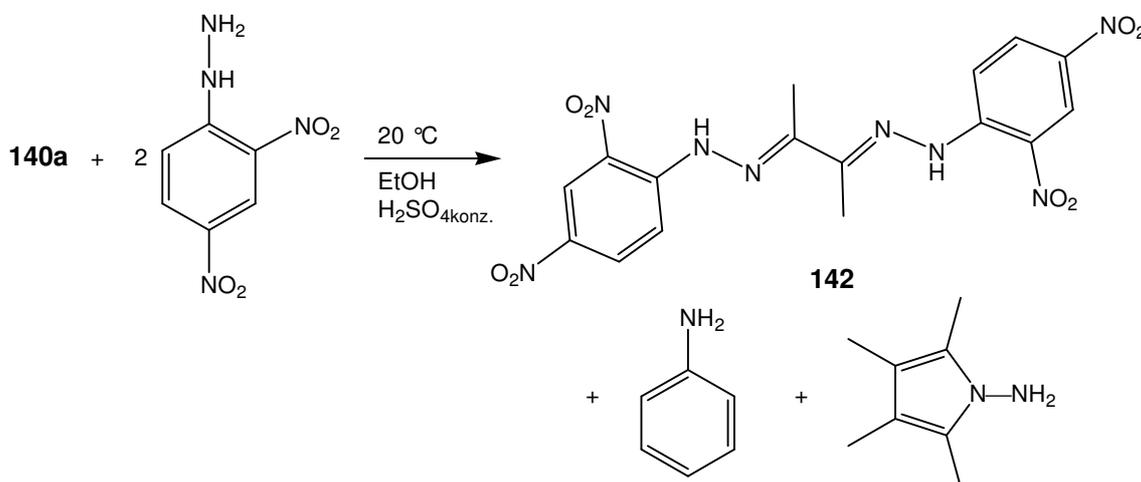
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  (%) = 206 (12,  $M^+$ ), 123 (7), 212 (13), 79 (6), 43 (100), 42 (6), 41 (5).

**HRMS (EI):**

206.1431 ( $M^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}^+$ ; ber. 206.1436).

## Versuch 39

Diacetyl-bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon) (**142**)

198 mg (999 mmol) Dinitrophenylhydrazin wurden in 0.98 ml konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgelegt und mit 1.45 ml Wasser und 4.95 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde bis zum vollständigen Lösen des Dinitrophenylhydrazins erwärmt. Nach Abkühlen wurde die erhaltene Lösung bei 20 °C zu 137 mg (487 mmol) **140a** gegeben. Die Lösung wurde 90 min gerührt und der entstandene orangefarbene Niederschlag (70.0 mg) abgesaugt und getrocknet. Die Identifizierung als **142** gelang durch Elementaranalyse und Vergleich des IR-Spektrums mit dem der authentischen Substanz, die aus Diacetyl und 2,4-Dinitrophenylhydrazin hergestellt worden war.

Das klare, orangefarbene Filtrat (1.50 g) wurde mit NaOH neutralisiert und nach Abfiltrieren vom entstandenen roten Niederschlag einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das erhaltene, gelbe Destillat wurde mit Diethylether (3 x 20 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei wurden 27.0 mg eines braunen Öls erhalten, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eindeutig Anilin enthielt. Das neben Anilin erwartete 1-Amino-2,3,4,5-tetramethylpyrrol konnte nicht sicher identifiziert werden.

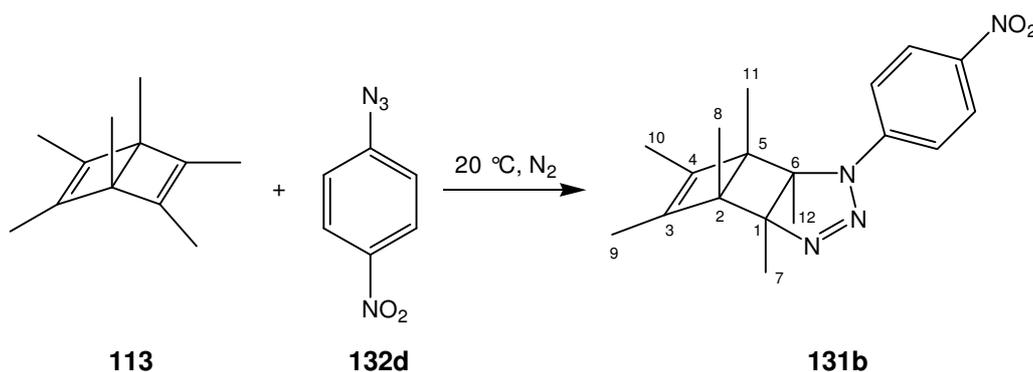
## IR (KBr):

3301, 3092, 1615, 1593, 1499, 1423, 1339, 1312, 1277, 1224, 1139, 1090, 1059, 836, 742, 596.

|  |      |         |        |         |
|--|------|---------|--------|---------|
| C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (446.336): | Ber. | C 43.06 | H 3.16 | N 25.10 |
|  | Gef. | C 43.27 | H 3.28 | N 24.83 |

### Versuch 40

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-(4-nitrophenyl)-7,8,9-triazatricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]-nona-3,7-dien (**131b**)



Eine Lösung aus 1.02 g (6.29 mmol) **113** und 1.01 g (6.15 mmol) 4-Nitrophenylazid (**132d**) in trockenem Benzol (5 ml) wurde unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss für drei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Während dieser Zeit bildeten sich gelbe Nadeln. Diese wurden abgesaugt, mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet und lieferten 1.21 g (3.70 mmol, 60%) **131b** mit Schmelzpunkt 164-166 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

Alternativ wurden 0.535 g (3.26 mmol) **132d** in 5 ml Diethylether weitgehend gelöst. Unlösliche Bestandteile (ca. 50 mg) wurden abfiltriert und zu der klaren roten Lösung wurden 464 mg (2.86 mmol) **113** gegeben. Der Kolben wurde mit einem Stopfen leicht verschlossen und über Nacht in einem Trockenschrank bei 50 °C aufbewahrt. Danach war das Lösungsmittel verdampft und der Kolben enthielt 830 mg (2.54 mmol, 89%) **131b** als gelbe, nadelförmige Kristalle.

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 0.87 (s, 3H), 0.94 (s, 3 H), 1.31 (s, 3 H), 1.34 (s, 3 H), 1.71 (dq,  $J$  = 1.1 Hz, 3 H), 1.74 (dq,  $J$  = 1.1 Hz, 3 H), 7.37 (m, 2 H), 8.19 (m, 2 H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 8.7, 10.71, 10.74, 11.3, 16.0, 16.6, 57.8, 57.9, 65.9, 92.9, 115.0$  (2 C, CH), 125.3 (2 C, CH), 141.7, 141.8, 143.3, 145.9.

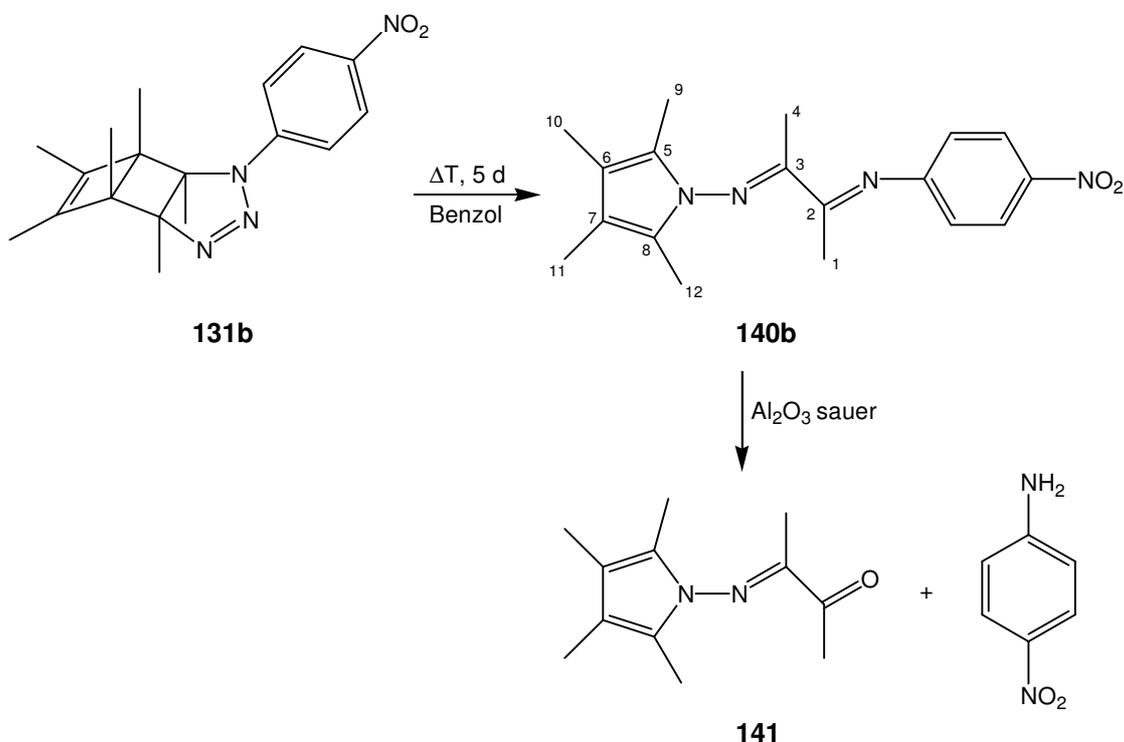
**MS (EI, 70 eV):**

$m/z$  (%) = 326 (0.1,  $M^+$ ), 244 (15), 243 (8), 164 (11), 163 (100), 117 (45), 108 (9), 76 (18).

|  |      |         |        |         |
|--|------|---------|--------|---------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ (326.40): | Ber. | C 66.24 | H 6.79 | N 17.17 |
|  | Gef. | C 65.93 | H 6.70 | N 17.46 |

**Versuch 41**

Thermolyse von (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-9-(4-nitrophenyl)-7,8,9-triazatricyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien (**131b**)



Eine Lösung von 1.21 g (3.71 mmol) **131b** in trockenem Benzol (8 ml) wurde in einer Stickstoffatmosphäre 5 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung einer Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Pentan/Diethylether 8 : 1) unterzogen und lieferte

411 mg 2,3,4,5-Tetramethyl-*N*-{1-methyl-2-[(4-nitrophenyl)imino]-propyliden}-1*H*-pyrrol-1-amin (1.26 mmol, 34%, **140b**) als orangefarbene Kristalle mit Schmelzpunkt 168-172 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Bei der Blitzchromatographie von reinem **140b** (124 mg) an saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität III, Petrolether/Diethylether 15 : 1) wurden nacheinander **141** (10.0 g), **140b** (68.0 mg) und eine Mischung (80.0 mg) aus 4-Nitroanilin und unidentifizierten Komponenten erhalten. 4-Nitroanilin wurde durch Vergleich seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert.

**<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 1.99 (s, 6 H), 2.00 (s, 6 H), 2.19 (s, 3 H), 2.21 (s, 3 H), 6.92 (m, 2 H), 8.29 (m, 2 H).

**<sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

δ = 9.3 (2 C), 9.8 (2 C), 15.1, 16.4, 113.2 (2 C), 119.0 (2 C, CH), 120.0 (2 C), 125.1 (2 C, CH), 144.2, 156.3, 167.8, 172.4.

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

*m/z* (%) = 326 (47, *M*<sup>+</sup>), 189 (45), 188 (30), 174 (20), 164 (17), 163 (100), 123 (20), 122 (88), 121 (41), 117 (82), 76 (38).

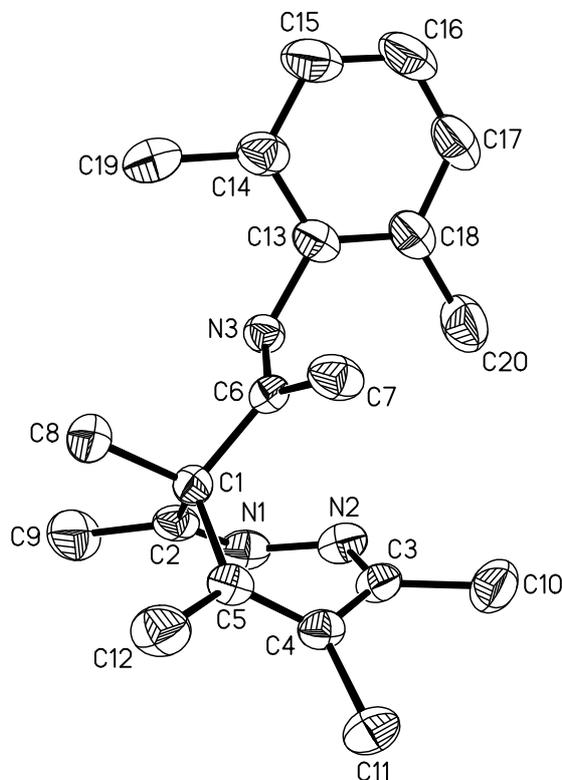
|   |      |         |        |         |
|---|------|---------|--------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (326.40): | Ber. | C 66.24 | H 6.79 | N 17.17 |
|   | Gef. | C 65.79 | H 6.87 | N 16.97 |

## Anhang: Molekülstrukturen

Die unten stehenden Strukturen wurden von Stephan Deuerlein im Arbeitskreis von Prof. D. Stalke, Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg, bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Kristallen bei -100 bzw. -173 °C durchgeführt. Details sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

|  | <b>Diazepin</b>                             | <b>Tetramethylpyrrol</b>                    |
|--|---|---|
| Molekulargewicht [g/mol]                   | 309.45                                      | 326.40                                      |
| Temperatur [K]                             | 173(2)                                      | 100(2)                                      |
| Wellenlänge [pm]                           | 71.073                                      | 71.073                                      |
| Kristallsystem                             | monoclinic                                  | orthorhombic                                |
| Raumgruppe, Z                              | P2(1)/c, 4                                  | Pbca, 8                                     |
| a [pm]                                     | 1714.0(3)                                   | 1530.12(10)                                 |
| b [pm]                                     | 727.11(12)                                  | 1443.27(9)                                  |
| c [pm]                                     | 1610.5(3)                                   | 1546.83(10)                                 |
| $\alpha$ [°]                               | 90  | 90  |
| $\beta$ [°]                                | 116.156(4)                                  | 90  |
| $\gamma$ [°]                               | 90  | 90  |
| Volumen [nm <sup>3</sup> ]                 | 1.8017(5)                                   | 3.4160(4)                                   |
| $\rho_{\text{calcd}}$ [Mg/m <sup>3</sup> ] | 1.141                                       | 1.269                                       |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 0.068                                       | 0.085                                       |
| F(000)                                     | 672   | 1392  |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]           | 0.25 x 0.05 x 0.05                          | 0.4 x 0.3 x 0.2                             |
| Theta range for data collection            | 2.53 bis 25.07 °                            | 2.34 bis 26.38 °                            |
| Index-Bereiche                             | 20<=h<=18, 0<=k<=8, 0<=l<=19                | 0<=h<=19, 0<=k<=18, 0<=l<=19                |
| Gesammelte Reflexe                         | 19171                                       | 36910                                       |
| Unabhängige Reflexe                        | 3202 [R(int) = 0.0427]                      | 3496 [R(int) = 0.0319]                      |
| Completeness to theta = 25.07°             | 99.9 %                                      | 99.9 %                                      |
| Absorptionskorrektur                       | Empirisch                                   | Empirisch                                   |
| Max. und min. Transmission                 | 0.98 und 0.748                              | 0.98 und 0.892                              |
| Verfeinerungsmethode                       | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters             | 3202 / 0 / 219                              | 3496 / 0 / 223                              |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>          | 1.237                                       | 1.032                                       |
| Final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]         | R1 = 0.0727, wR2 = 0.1371                   | R1 = 0.0404, wR2 = 0.1047                   |
| R indices (all data)                       | R1 = 0.0802, wR2 = 0.1407                   | R1 = 0.0463, wR2 = 0.1092                   |
| Largest diff. peak and hole                | 0.214 and -0.191 e.Å <sup>-3</sup>          | 0.351 and -0.177 e.Å <sup>-3</sup>          |

**Struktur von 3,4,5,6,7-Pentamethyl-4-{1-[(2,6-dimethylphenyl)imino]ethyl}-4H-1,2-diazepin** (die Atomnummerierung der folgenden Formel stimmt nicht mit dem systematischen Namen überein)

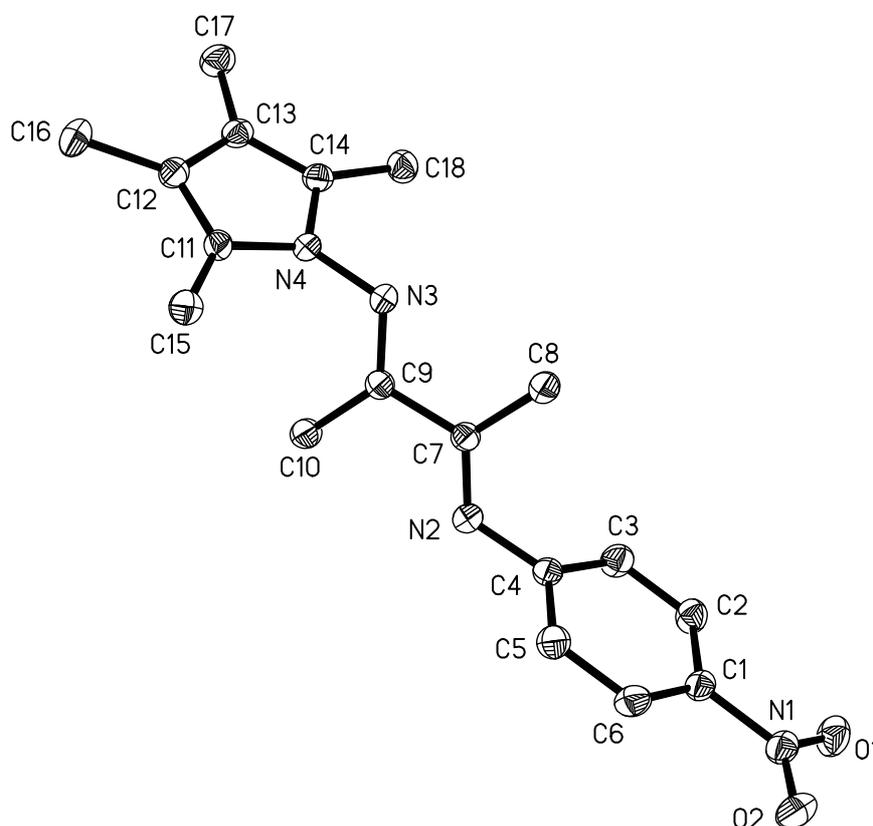


**Bindungslängen [pm]:** N(3)-C(6) 126.8(3), N(3)-C(13) 142.5(3), N(1)-C(2) 127.6(3), N(1)-N(2) 138.0(3), N(2)-C(3) 129.4(3), C(6)-C(7) 150.5(3), C(6)-C(1) 153.4(3), C(5)-C(4) 134.8(3), C(5)-C(12) 150.3(3), C(5)-C(1) 153.2(3), C(4)-C(3) 146.6(3), C(4)-C(11) 150.9(3), C(13)-C(14) 139.8(3), C(13)-C(18) 139.9(3), C(2)-C(9) 150.2(3), C(2)-C(1) 152.7(3), C(3)-C(10) 150.7(3), C(1)-C(8) 154.5(3), C(18)-C(17) 139.1(4), C(18)-C(20) 149.9(4), C(15)-C(16) 137.3(4), C(15)-C(14) 138.9(4), C(14)-C(19) 149.9(4), C(17)-C(16) 137.3(4).

**Bindungswinkel [°]:** C(6)-N(3)-C(13) 120.70(19), C(2)-N(1)-N(2) 121.9(2), C(3)-N(2)-N(1) 120.2(2), N(3)-C(6)-C(7) 125.2(2), N(3)-C(6)-C(1) 117.4(2), C(7)-C(6)-C(1) 116.76(19), C(4)-C(5)-C(12) 122.8(2), C(4)-C(5)-C(1) 119.3(2), C(12)-C(5)-C(1) 117.89(19), C(5)-C(4)-C(3) 121.2(2), C(5)-C(4)-C(11) 123.8(2), C(3)-C(4)-C(11) 115.0(2), C(14)-C(13)-C(18) 121.2(2), C(14)-C(13)-N(3) 117.5(2), C(18)-C(13)-N(3) 121.1(2), N(1)-C(2)-C(9) 116.1(2), N(1)-C(2)-C(1) 123.6(2), C(9)-C(2)-C(1) 120.2(2), N(2)-C(3)-C(4) 127.6(2), N(2)-C(3)-C(10) 114.3(2), C(4)-C(3)-C(10) 118.1(2), C(2)-

C(1)-C(5) 103.11(17), C(2)-C(1)-C(6) 113.54(18), C(5)-C(1)-C(6) 114.06(18), C(2)-C(1)-C(8) 110.95(19), C(5)-C(1)-C(8) 112.75(19), C(6)-C(1)-C(8) 102.75(18), C(17)-C(18)-C(13) 118.1(3), C(17)-C(18)-C(20) 120.7(3), C(13)-C(18)-C(20) 121.2(2), C(16)-C(15)-C(14) 121.2(3), C(15)-C(14)-C(13) 118.2(3), C(15)-C(14)-C(19) 121.3(2), C(13)-C(14)-C(19) 120.4(2), C(16)-C(17)-C(18) 121.2(3), C(15)-C(16)-C(17) 120.0(3).

**Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-N-{1-methyl-2-[(4-nitrophenyl)imino]-propyliden}-1H-pyrrol-1-amin** (die Atomnummerierung der folgenden Formel stimmt nicht mit dem systematischen Namen überein)



**Bindungslängen [pm]:** O(1)-N(1) 123.10(14), O(2)-N(1) 122.96(14), N(1)-C(1) 146.45(15), N(4)-C(14) 137.90(16), N(4)-C(11) 138.64(15), N(4)-N(3) 140.86(13), N(2)-C(7) 127.48(15), N(2)-C(4) 141.31(15), N(3)-C(9) 128.27(15), C(7)-C(9) 149.78(16), C(7)-C(8) 149.83(17), C(10)-C(9) 149.42(17), C(6)-C(1) 138.26(18), C(6)-C(5) 138.39(18), C(5)-C(4) 139.00(17), C(4)-C(3) 139.58(18), C(1)-C(2) 138.32(18), C(13)-C(14) 137.33(17), C(13)-C(12) 142.65(18), C(13)-C(17)

150.26(17), C(11)-C(12) 137.66(17), C(11)-C(15) 148.84(18), C(2)-C(3) 138.15(18), C(12)-C(16) 149.95(17), C(18)-C(14) 148.94(18).

**Bindungswinkel [°]:** O(2)-N(1)-O(1) 123.24(11), O(2)-N(1)-C(1) 118.43(11), O(1)-N(1)-C(1) 118.32(11), C(14)-N(4)-C(11) 110.73(10), C(14)-N(4)-N(3) 120.69(10), C(11)-N(4)-N(3) 127.14(10), C(7)-N(2)-C(4) 119.93(10), C(9)-N(3)-N(4) 116.48(10), N(2)-C(7)-C(9) 116.04(11), N(2)-C(7)-C(8) 125.38(11), C(9)-C(7)-C(8) 118.55(10), C(1)-C(6)-C(5) 118.73(12), C(6)-C(5)-C(4) 120.30(12), N(3)-C(9)-C(10) 127.71(11), N(3)-C(9)-C(7) 113.87(10), C(10)-C(9)-C(7) 118.31(10), C(5)-C(4)-C(3) 119.95(11), C(5)-C(4)-N(2) 119.31(11), C(3)-C(4)-N(2) 120.66(11), C(6)-C(1)-C(2) 122.03(12), C(6)-C(1)-N(1) 119.01(11), C(2)-C(1)-N(1) 118.96(11), C(14)-C(13)-C(12) 107.77(11), C(14)-C(13)-C(17) 126.19(12), C(12)-C(13)-C(17) 126.02(11), C(12)-C(11)-N(4) 106.31(11), C(12)-C(11)-C(15) 130.10(12), N(4)-C(11)-C(15) 123.04(11), C(3)-C(2)-C(1) 118.92(12), C(2)-C(3)-C(4) 120.06(12), C(11)-C(12)-C(13) 108.18(11), C(11)-C(12)-C(16) 125.48(12), C(13)-C(12)-C(16) 126.11(11), C(13)-C(14)-N(4) 106.91(11), C(13)-C(14)-C(18) 132.41(12), N(4)-C(14)-C(18) 120.65(11).

---

## Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782.
- [2] T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. Carnahan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7663.
- [3] M. D. Newton, J. M. Schulmann, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 17.
- [4] W. L. Jorgensen, W. T. Borden, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 223.
- [5] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3082.
- [6] M. Christl, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 515.
- [7] C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3027.
- [8] M. Christl, C. Herzog, R. Nusser, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3059.
- [9] M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3045.
- [10] M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1585.
- [11] H. Leininger, M. Christl, D. Wendisch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 681.
- [12] T. W. Bentley, G. Llewellyn, T. Kottke, D. Stalke, C. Cohrs, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1279.
- [13] M. Christl, S. Freund, H. Henneberger, A. Kraft, J. Hauck, H. Irngartinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3263.
- [14] M. Christl, H. Henneberger, S. Freund, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1675.
- [15] S. Freund, H. Henneberger, M. Christl, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1665.
- [16] M. Christl, M. Türk, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1719.
- [17] M. Christl, S. Krimm, A. Kraft, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 704.
- [18] T. Fischer, U. Kunz, S. E. Lackie, C. Cohrs, D. D. Palmer, M. Christl, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3091.
- [19] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1427.
- [20] M. Christl, M. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 636.
- [21] F. Lanzendörfer, M. Christl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 896.
- [22] D. Hasselmann, K. Loosen, T. Fischer, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1374.
- [23] M. Christl, U. Lanzendörfer, S. Freund, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 686.

- [24] M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 979.
- [25] H. Leininger, P. Kemmer, K. Beck, M. Christl, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3213.
- [26] M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 373.
- [27] E. Kim, M. Christl, J. K. Kochi, *Chem. Ber.* **1989**, *123*, 1209.
- [28] R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, E. Brunn, M. Braun, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1193.
- [29] R. Römer, J. Harnisch, A. Röder, A. Schöffner, G. Szeimies, G. Germain, J. M. Arrieta, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 925.
- [30] A.-D. Schlüter, H. Harnisch, J. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3513.
- [31] P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7378.
- [32] J. Belzner, B. Gareiß, K. Polborn, W. Schmid, K. Semmler, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1509.
- [33] M. Christl, B. Mattauch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4203.
- [34] M. Christl, E. Brunn, A. Kraft, H. Irgartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 695.
- [35] D. A. Kaisaki, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5263.
- [36] G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1774.
- [37] G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3927.
- [38] S. Cossu, O. D. Lucchi, V. Lucchini, G. Valle, M. Balci, A. Dastan, B. Demirci, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5319.
- [39] G. Borsato, O. D. Lucchi, F. Fabris, L. Groppo, V. Lucchini, A. Zambon, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7894.
- [40] K. Shahlai, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7136.
- [41] C. F. Huebner, R. T. Puckett, M. Brzechffa, S. L. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 359.
- [42] H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4427.
- [43] P. G. Gassmann, I. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6863.
- [44] K. Komatsu, H. Akamatsu, Y. Jinbu, K. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *110*, 633.
- [45] K. Komatsu, Y. Jinbu, G. R. Gillette, R. West, *Chem. Lett.* **1988**, 2029.
- [46] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1.
- [47] N. L. Frank, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102.

- 
- [48] A. Matsuura, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1768.
- [49] G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2748.
- [50] T. Cohen, I. Cristea, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3649.
- [51] T. Cohen, I. Cristea, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 748.
- [52] G. Borsato, O. D. Lucchi, F. Fabris, V. Lucchini, M. Pasqualotti, A. Zambon, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 561.
- [53] G. Borsato, S. Brussolo, M. Crisma, O. D. Lucchi, V. Lucchini, A. Zambon, *Synlett* **2005**, 1125.
- [54] A. Innitzer, *Synlett* **2005**, 2405.
- [55] D. Ginsburg, in *"The Chemistry of the Cyclopropyl Group"*, Wiley, Chichester, **1987**.
- [56] K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 975.
- [57] G. Szeimies, in *"Advances in Strain in Organic Chemistry"*, Vol. 2, B. Hulton ed., JAI Press, London, **1992**.
- [58] K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3638.
- [59] P. G. Gassmann, G. S. Proehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6862.
- [60] D. P. G. Hamon, V. C. Trenerry, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4962.
- [61] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt, G. J. Burgmaier, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5855.
- [62] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7396.
- [63] P. G. Gassmann, A. Topp, J. W. Keller, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1093.
- [64] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1573.
- [65] P. E. Pincock, J. Schmidt, W. B. Scott, E. J. Torupka, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3958.
- [66] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies, J. Belzner, K. Lehne, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 636.
- [67] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1227.
- [68] K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddel, L. S. Crocker, M. J. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7247.
- [69] E. Honegger, H. Huber, E. Heilbronner, W. P. Dailey, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7172.
- [70] L. Hedberg, K. J. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7257.

- 
- [71] A. M. Orendt, J. C. Facelli, D. M. Grant, J. Michl, F. H. Walker, W. P. Dailey, S. T. Waddel, K. B. Wiberg, M. Schindler, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 421.
- [72] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5239.
- [73] K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6410.
- [74] J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 397.
- [75] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1501.
- [76] Y. Haas, S. Zilberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5387.
- [77] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**.
- [78] P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760.
- [79] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.
- [80] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268.
- [81] R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1630.
- [82] C. Eickmeier, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2194.
- [83] C. Eickmeier, D. Holmes, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 856.
- [84] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583.
- [85] W. Natakul, R. P. Thummel, A. D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 770.
- [86] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321.
- [87] H.-B. Bürgi, K. K. Baldrige, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575.
- [88] N. L. Frank, K. K. Baldrige, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489.
- [89] R. Ruthore, S. V. Lindemann, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6012.
- [90] C. Cohrs, H. Reuchlein, P. W. Musch, C. Selinka, B. Walfort, D. Stalke, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *5*, 901.
- [91] T. J. Katz, W. Slusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1058.

- 
- [92] C. Cohrs, *Dissertation, Universität Würzburg*, **2002**.
- [93] R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4770.
- [94] R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 961.
- [95] R. J. Roth, A. B. Woodside, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 645.
- [96] S. Lesch, *Diplomarbeit, Universität Würzburg*, **2003**.
- [97] D. Wäble, *Diplomarbeit, Universität Würzburg*, **1983**.
- [98] M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 169.
- [99] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 985.
- [100] M. Messerschmidt, S. Scheins, L. Grubert, M. Pätzelt, G. Szeimies, C. Paulmann, P. Luger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3993.
- [101] H. Reuchlein, *Dissertation, Universität Würzburg*, **1990**.
- [102] K. B. Wiberg, B. R. Lowry, B. J. Nist, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1594.
- [103] S. E. Mallakpour, M. A. Zolfigol, *Indian J. Chem.* **1995**, *34B*, 302.
- [104] J. A. Berson, R. Swidler, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4366.
- [105] B. E. Smart, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2027.
- [106] S. Krimm, *Dissertation, Universität Würzburg*, **1990**.
- [107] D. Tanner, H. Yabuuchi, E. V. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4802.
- [108] R. M. Carman, A. C. Garner, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1395.
- [109] G. Brüntrup, M. Christl, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3908.
- [110] W. Schäfer, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 716.
- [111] J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 633.
- [112] W. Adam, J. C. Chang, *Intl. J. Chem. Kinet.* **1969**, *1*, 487.
- [113] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*; pp 174-175, Academic Press, New York, **1970**.
- [114] R. Breslow, J. Napierski, A. H. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5906.
- [115] H. Hogeveen, H. C. Volger, *Chem. Commun.* **1967**, *11*.
- [116] H. C. Volger, H. Hogeveen, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* **1967**, *86*, 830.
- [117] J. F. M. Oth, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* **1968**, *87*, 1185.
- [118] W. Schäfer, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 566.
- [119] D. M. Lemal, J. P. Lokensgard, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5934.
- [120] C. C. Wamser, D. D. Ngo, M. J. Rodriguez, S. A. Shama, T. L. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2162.

- [121] L. A. Paquette, R. J. Haluska, M. R. Short, L. K. Read, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *26*, 529.
- [122] L. A. Paquette, R. J. Haluska, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *26*, 534.
- [123] G. Brüntrup, M. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3369.
- [124] J. T. Sharp, in '*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*', Vol. 7 (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, W. Lwowski), Pergamon Press, Oxford, **1984**, p. 593.
- [125] R. W. Read, in '*Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*', Vol. 9 (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, G. R. Newkome), Pergamon/Elsevier, **1996**, p. 113.
- [126] E. L. Eliel, S. H. Wilen, '*Stereochemistry of Organic Compounds*', John Wiley & Sons, New York, **1994**, p. 504.
- [127] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* **1973**, *7*, 295.
- [128] U. Svanholm, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 640.
- [129] G. Maier, M. Schneider, G. Kreiling, W. Mayer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3922.
- [130] P. K. Kadaba, B. Stanovnik, M. Tisler, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, *37*.
- [131] M. Franck-Neumann, C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2659.
- [132] Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada, A. Ohsawa, I. Kumadaki, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2962.
- [133] S. Niwayama, E. A. Kallel, D. C. Spellmeyer, C. Sheu, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2813.
- [134] I. R. Robertson, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1003.
- [135] A. Marcinek, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7761.
- [136] S. Kiau, G. Liu, D. Shukla, J. P. Dinnocenzo, R. H. Young, S. Farid, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3625.
- [137] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [138] A.-D. Schlüter, *Dissertation, Universität München*, **1984**.





## Danksagung

Herrn *Prof. Dr. Manfred Christl* danke ich für die hervorragende Betreuung, die interessanten Themenstellungen und das stete Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie die vielfältigen Anregungen und Ratschläge.

Der zweiten Hälfte des Arbeitskreises Herrn *Hartmut Fischer* danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und seine Hilfsbereitschaft.

Meinem Auszubildenden *Kai Hammond* danke ich für die gute Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten, ebenso wie meinem F-Praktikanten *Steffen Blömer* für die geleistete Arbeit und die Fülle der erhaltenen Ergebnisse.

Frau *Elfriede Ruckdeschel* danke ich für das Messen der Tieftemperatur NMR-Spektren.

Herrn *Stephan Deuerlein* vom Arbeitskreis Stalke danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn *Dirk Rausch* danke ich für seine Freundschaft und die langjährige gute Zusammenarbeit, sowohl während des Studiums als auch in der Promotion und ganz speziell beim Ausdrucken dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester für die vielfältige Unterstützung im Laufe des Studiums und der Promotion.

Vor allem aber danke ich meiner Freundin *Ulrike* für die Geduld und Unterstützung während der Promotion und besonders während des Bewerbungsmarathons.

# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE DATEN

Name: Steffen Lesch  
Geburtsdatum: 13. April 1978  
Geburtsort: Würzburg  
Familienstand: ledig

## SCHULBILDUNG

09/1984 - 06/1988 Grundschule Giebelstadt  
09/1988 - 06/1998 Mozart-Gymnasium Würzburg  
Abschluss: Abitur

## STUDIUM

05/1999 - 09/2003 Studiengang Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
03/04/2001 Diplom-Vorprüfung  
29/09/2003 Diplomprüfung  
Thema der Diplomarbeit (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Christl):  
"Neue Addukte von Benzolvalenzisomeren"  
10/2003 - 12/2006 Promotionsstudium (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Christl)  
Thema der Dissertation: "Synthesen mit Benzolvalenzisomeren: Neue  
Reaktionen von Benzvalenfolgeprodukten und Azidadditionen an  
Hexamethyl-*Dewar*-Benzol"

## TÄTIGKEITEN

11/1997 - 11/2000 Technische Hilfskraft am Stadttheater Würzburg  
10/2003 - 12/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie  
Universität Würzburg  
seit 01/2007 Produktentwickler bei der Raschig GmbH in Ludwigshafen