

## Elektrophile Additionen an das Bicyclo[1.1.0]butan-System von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Derivaten: Halogen-Elektrophile<sup>☆</sup>

Erwin Gerstner<sup>1)</sup>, Ralf Kemmer und Manfred Christl\*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 2. August 1993

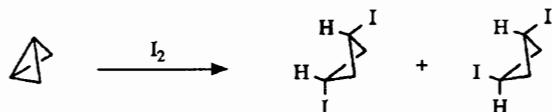
**Key Words:** Norpinanes, preparation / Carbocations, classical and nonclassical / Neighbouring group participation / Halonium ions / Migratory aptitudes in carbocations

### Electrophilic Additions to the Bicyclo[1.1.0]butane System of Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane Derivatives: Halogen Electrophiles<sup>\*</sup>

The known reactions of 8,8-dibromotetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octane (**3a**) and homobenzvalene (**7**) with pyridinium bromide perbromide and iodine, respectively, were carried out in the presence of tetra-*n*-butylammonium chloride. The formation of the chloro-substituted norpinane derivatives **6a** and **9** is evidence for cationic intermediates. The same mechanism is operative in the reaction of pyridinium bromide perbromide with the dichlorotetracyclooctane **3b**, which was prepared from **7** and dichlorocarbene. On exposure of tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane (**1**) to *N*-bromosuccinimide in acetone/water/triethylamine, the bromonorpinanol **22**, the bromonorcaranols **23**, and cyclohex-1-ene-1-carboxaldehyde (**24**) were obtained. On the basis of the steric course and thermodynamic considerations, the cationic intermediates generated in the above reactions by attack of the electrophiles at the bicyclobutane systems are assigned the halonium ion structure **38** and the nonclassical structures **34** and **35**, respectively. Elemental bromine and iodine converted the phenyltricycloheptane **10** into the respective diastereomeric norpinanes **11** and **12**, which were transformed smoothly into the diastereomeric methyl ethers **13** and **14** by treatment with sodium methoxide in methanol. The reactions of **10** with pyri-

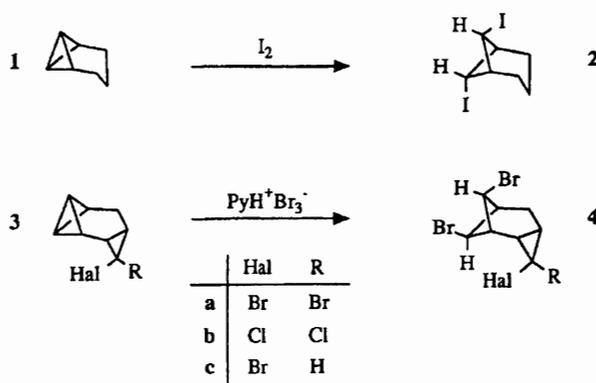
dinium bromide perbromide in pyridine, cyanogen bromide in the presence of aluminium trichloride, and *N*-bromosuccinimide in acetone/water gave rise to norpinane derivatives, i.e. the pyridinium salt **15**, the nitrile **16**, and the alcohol **18**, respectively. In the case of cyanogen iodide in acetonitrile, the solvent participated in the process to yield the 2-(norpinylimino)propionitriles **17**. Corresponding to the configurations of the products, the attack of a halogen electrophile at **10** leads to classical 6-phenyl-6-norpinyl cations **41**, which may be approached by nucleophiles from the two possible faces. As origin for the low tendency of the cations **33–35** and **41** to rearrange to norcaryl cations, the electronegativity of the halogen atoms is suggested. The reduced migratory aptitude of a CHHal relative to a CH<sub>2</sub> group results from its electron deficiency and from the decreased stability of 7-halo-2-norcaryl relative to the parent 2-norcaryl cations. The chlorophenyltricycloheptane **25** was prepared from **10** and treated with aqueous sulfuric acid to give the norpinanol **27**. Formed by protonation of the bicyclobutane system of **25**, the cationic precursor of **27** shows a behaviour similar to that of cations **41**.

Zahlreiche Bicyclo[1.1.0]butane nehmen elementares Brom und Iod unter Bildung von 1,3-Dihalogenocyclobutanen auf<sup>[2]</sup>. So ergibt der Stammkohlenwasserstoff mit Iod *cis*- und *trans*-1,3-Diiodocyclobutan im Verhältnis 5:1; ähnlich verläuft die Reaktion mit Brom<sup>[3]</sup>.

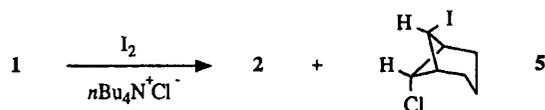


Den sterischen Verlauf derartiger Prozesse<sup>[4]</sup> zeigt die Addition von Iod an Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**) zum Norpinan **2**<sup>[4e]</sup> besonders klar. Es entstehen entweder überwiegend oder wie bei **1** ausschließlich die *cis*-Produkte. Einzige Ausnahme sind die Tetracyclooctane **3a, c**, die ein *endo*-ständiges Bromatom an C-8 aufweisen und mit Pyridinium-

bromid-perbromid (PyH<sup>+</sup>Br<sub>3</sub><sup>-</sup>) nur die *trans*-Addukte **4a, c** liefern<sup>[5a, b]</sup>.



Aufgrund des stereochemischen Befunds haben wir für die letzteren Reaktionen einen Radikalketten-Mechanismus vorgeschlagen<sup>[5a,b]</sup>. Dem widersprach Hoz und bevorzugte Wege mit kationischen Zwischenstufen<sup>[2]</sup>. Später hielten dann Hoz et al.<sup>[6]</sup> aufgrund einer ausführlichen Studie der Reaktionen von Brom mit Bicyclobutan-1-carbonitrilen, unter anderem **28**, einen Elektronen-Transfer-Mechanismus mit einem Radikalkation als Intermediat für wahrscheinlich.



Ein aufschlußreiches Experiment führten Szeimies und Morf<sup>[7]</sup> aus. Sie behandelten **1** in Tetrachlormethan mit Iod in Gegenwart von zwei Äquivalenten Tetrabutylammoniumchlorid ( $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) und fanden **2** und Chloriodnorpinan **5** im Verhältnis 2:3, was entweder ein Kation oder ein Radikalkation als Zwischenstufe belegt und eine Radikalketten-Reaktion ausschließt. Durch ein Kontrollexperiment wurde sichergestellt, daß **2** unter den Reaktionsbedingungen nicht der Substitution durch Halogenid unterliegt. Vasin et al.<sup>[8]</sup> setzten **1** mit Iod in Gegenwart von 2,4,6-Tribromnitrosobenzol um und beschrieben ein Nitroxid mit einer 7-Iod-6-norpinygruppe als Produkt. Offenbar treten auch Iodatome auf, die sich an die zentrale Bicyclobutan-Bindung von **1** addieren. Das resultierende 7-Iod-6-norpiny-Radikal liefert dann mit der Nitrosoverbindung das Nitroxid. Diese Reaktionsfolge muß als Konkurrenz zur Bildung von **2** nach dem ionischen Mechanismus<sup>[7]</sup> gesehen werden.

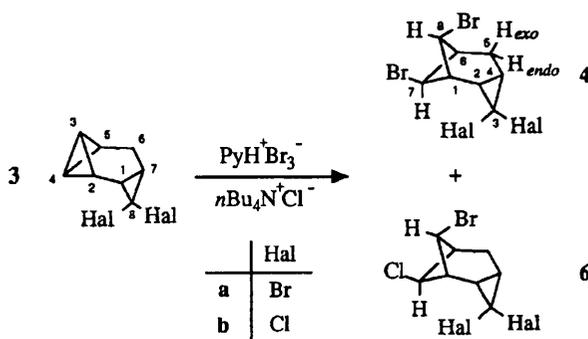
Ausgehend von der Umwandlung von **1** in **2** und **5** haben wir nun Umsetzungen von Halogen-Elektrophilen mit Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octanen (**3**), Homobenzvalen (**7**), 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**10**) und auch **1** unter präparativen und mechanistischen Gesichtspunkten studiert und vergleichen die Ergebnisse mit denen der Reaktionen anderer Elektrophile<sup>[9]</sup>.

Einige dieser Prozesse haben präparative Bedeutung. Da 1,3-Dihalogenocyclobutane in Bicyclobutane umgewandelt werden können<sup>[2]</sup>, läßt sich die Halogen-Addition im Rahmen einer Schutzgruppen-Strategie anwenden. Mit dieser Verfahrensweise wurden Octavalen<sup>[5]</sup>, einige seiner Bromderivate<sup>[5b]</sup> sowie seine Di- und Tetrahydroderivate<sup>[5c]</sup> erstmals dargestellt. Reines [1.1.1]Propellan gewannen Alber und Szeimies<sup>[10]</sup> durch Reaktion des Rohprodukts mit Iod, Reinigung des gut handhab- und haltbaren 1,3-Diiodbicyclo[1.1.1]pentans und Regenerierung des Propellans.

## Ergebnisse

Dichlortetracyclooctan **3b**, das aus Homobenzvalen (**7**) durch Addition von Dichlorcarben hergestellt wurde, nahm bei der Umsetzung mit  $\text{PyH}^+\text{Br}_3^-$  in Pyridin Brom an der zentralen Bicyclobutan-Bindung auf. Allerdings betrug die Ausbeute an Dibromdichlortricyclooctan **4b** nur 3%. Als

die Behandlungen von **3a**<sup>[11]</sup> und **3b** mit  $\text{PyH}^+\text{Br}_3^-$  in Pyridin in Gegenwart von drei bzw. sechs Äquivalenten  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  ausgeführt wurden, ergaben sich mit 52% Ausbeute ein 1:2-Gemisch aus dem Tetrabromid **4a** und dem Chlortribromid **6a** bzw. mit 3% Ausbeute ein 1:4-Gemisch aus dem Dibromdichlorid **4b** und dem Bromtrichlorid **6b**.

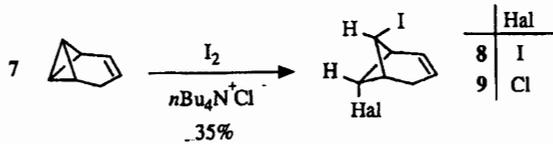


Die *trans*-Anordnung der Halogenatome an den Vierringen von **4** und **6** wird eindeutig durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Gemische angezeigt. Während die 8-H-Atome aufgrund der *anti*-Stellung und gleichen Kopplungskonstanten mit 1- und 6-H (5.1 Hz) Triplets verursachen, absorbieren die 7-H-Atome wegen der *endo*-Anordnung als Singulets, da die Interplanarwinkel zu 1-H und 6-H nahe bei 90° liegen. Allerdings lassen die chemischen Verschiebungen dieser Signale eine Entscheidung, ob das Chloratom am Vierring von **6a,b** an C-7 oder C-8 steht, nicht zu, da sich relativ zu **4a,b** nur Differenzen von weniger als 0.1 ppm ergeben. Stärker bemerkbar macht sich der Wechsel von Brom zu Chlor im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. So absorbieren C-7 und C-8 von **4a** bei  $\delta = 44.6$  bzw. 50.8, jene von **6a** aber bei 54.7 bzw. 50.3; ein <sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum belegte, daß die Signale bei  $\delta = 44.6$  und 54.7 mit den Singulett-H-Signalen korrelieren.

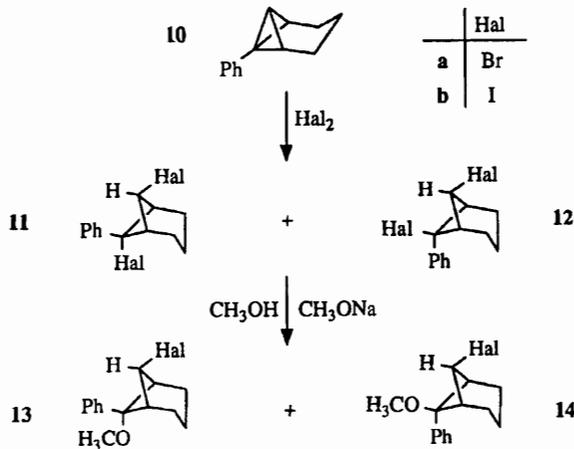
Die relative Anordnung von Dreiring und Vierring in **4a** hatten wir früher<sup>[5b]</sup> wahrscheinlich gemacht, aber nicht beweisen können, da keine Kopplungsbeziehungen zwischen 7- und 8-H einerseits und 2- bis 5-H andererseits bestehen. Durch NOE-Messungen wurde jetzt der experimentelle Beleg für die *cis*-Ständigkeit des Dreirings relativ zu C-7 erbracht. Als Ankerpunkt diente das eindeutig als solches charakterisierte 4-H-Signal<sup>[5b]</sup>, dessen Sättigung zu Intensitätserhöhungen bei den Banden von 2-H (5%), *endo*-5-H (2%) und *exo*-5-H (4%) führte, aber keinen Effekt auf die Absorptionen der Vierring-Protonen hatte. Bei Sättigung des somit und auch schon durch die Kopplungskonstanten identifizierten *endo*-5-H-Signals ergab sich unter anderem eine Intensitätserhöhung beim 7-H-Singulett um 6%. Als auf dieses Singulett eingestrahlt wurde, zeigte die *endo*-5-H-Bande einen Effekt von 4%, und das 2-H-Dopplett blieb unbeeinflusst.

Homobenzvalen (**7**) wird durch Iod effizient in das Diiodnorpinen **8** umgewandelt<sup>[4a]</sup>. In Gegenwart von drei Äquivalenten  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  erhielten wir mit 35% Ausbeute ein 2:3-Gemisch aus **8** und dem Chloriodnorpinen **9**.

Brom in Tetrachlormethan und der Dioxan-Brom-Komplex ergaben mit 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**10**) ein 1:4 bzw. 1:2-Gemisch der diastereomeren Dibromnorpine **11a** und **12a**. Die Reaktion des 1:4-Gemisches mit

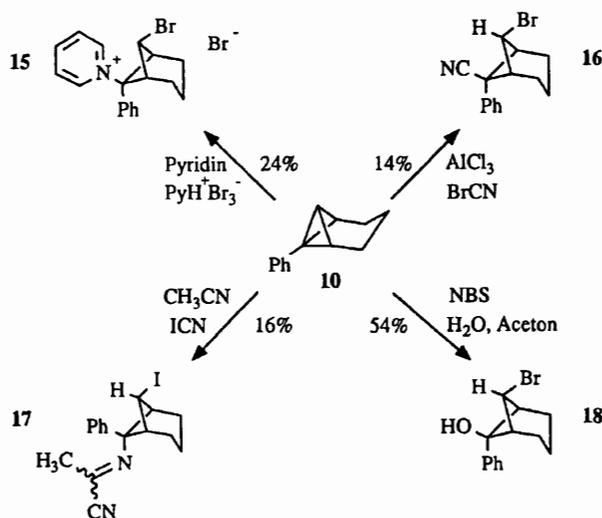


Natriummethoxid in Methanol erbrachte den bekannten<sup>[12]</sup> Methylether **14a** mit 46% Ausbeute, bezogen auf **10**.



Auch Iod addierte sich glatt an **10** unter Bildung der diastereomeren Diiodide **11b** und **12b** im Verhältnis 3:1. Das Gemisch dieser sehr instabilen Verbindungen wurde durch Natriummethoxid in Methanol in ein 1:2-Gemisch der Methylether **13b** und **14b** umgewandelt.

Die Addukte **11** und **12** von Brom und Iod an **10** erleiden sehr leicht  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen am phenyltragenden C-Atom, was die vollständige Charakterisierung erschwerte. Bessere Ergebnisse ließen sich erzielen, als Halogen-Elektrophile zusammen mit Nucleophilen eingesetzt wurden, die schlechte Abgangsgruppen sind.

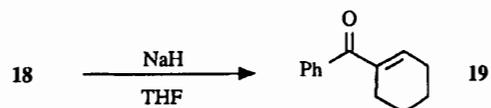


So lieferte  $\text{PyH}^+\text{Br}_3^-$  in Pyridin mit **10** mit 24% Ausbeute das Pyridiniumsalz **15**. Bromcyan erbrachte in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid mit **10** das Nitril **16** (14%). Unter den gleichen Bedingungen ergab **10** mit Iodcyan nur ein komplexes Gemisch. Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel beteiligte sich dieses im Sinne der Ritter-Reaktion<sup>[13]</sup> unter Bildung von zwei diastereomeren  $\alpha$ -Imino-propionitrilen **17** (16%). *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Aceton/Wasser wandelte **10** in das Norpinan **18** (54%) um. Diese Reaktion hat präparative Bedeutung, da **18** durch reduktive Debromierung den ersten Zugang zu *endo*-6-Phenyl-*exo*-6-norpinanol bietet<sup>[9]</sup>.

Nach Abschluß unserer Arbeiten veröffentlichten Razin et al.<sup>[12]</sup> die Ergebnisse der Reaktionen von **10** mit NBS/Wasser und NBS/Methanol. Im ersten Fall kamen sie mit 81% Ausbeute zu einem 13:1-Gemisch aus **18** und seinem C-6-Diastereomer, im zweiten mit 89% Ausbeute zu einem 15:1-Gemisch der Methylether **14a** und **13a**.

Die Konfigurationen aller 6-Phenylnorpinane **11–18** folgen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 1). Das Halogenatom an C-7 nimmt die *syn*-Stellung ein, da 7-H als Tripeltriplett mit  $J_{1,7} = 5.7 \pm 0.2$  Hz absorbiert (vgl. **27** und Lit.<sup>[14]</sup>). Für die C-6-Konfiguration sind die chemischen Verschiebungen der beiden 3-H-Atome diagnostisch<sup>[9]</sup>. Ein Teil der Verbindungen zeigt ein Doppeltripeltriplett bei  $\delta = 0.50\text{--}0.62$  und das andere bei 1.17–1.28. Bei den anderen Produkten ist die kleinste chemische Verschiebung der 3-H-Atome  $\delta = 1.24$  und die größte ca. 1.8. Die auffällig kleinen Werte der ersten Gruppe interpretieren wir als Wirkung des *endo*-ständigen Phenylrests mit seinem abschirmenden Anisotropieeffekt. Die gleichen Verbindungen weisen das 7-H-Signal bei besonders tiefem Feld auf ( $\delta = 5.08\text{--}5.84$ ; andere Gruppe: 4.20–4.64).

Weiterhin gaben NOE-Messungen bei **15–18** Auskunft über die Stellung der Phenylgruppe. Unter anderem wurden bei **15–17** die Signale der *ortho*-Protonen gesättigt, wobei es bei **15** und **16** jeweils zur Intensitätserhöhung (4 bzw. 5%) bei einem der 2,4-H-Signale kam, das wir daher *endo*-2,4-H zuordnen. Bei **17** ergab sich keine Wirkung auf ein 2,4-H-Signal, dafür aber ein Effekt (2%) auf das 7-H-Tripeltriplett. Im Falle von **18** beobachteten wir unter anderem Intensitätserhöhungen bei  $\delta = 2.01$  (8%; *endo*-2,4-H) und 7.29–7.42 (5%; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bei Sättigung der *endo*-3-H-Bande,  $\delta = 5.37$  (6%; 7-H) bei Sättigung des OH-Singulets und  $\delta = 1.79$  (5%; OH) bei Sättigung des 7-H-Tripeltripletts.



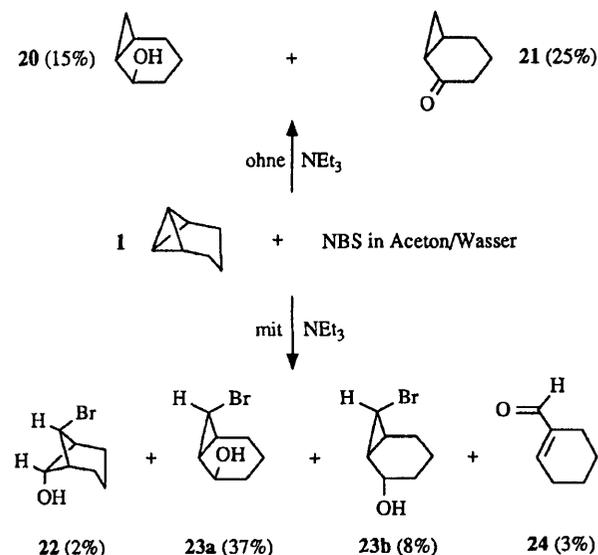
Die Anordnung der Substituenten in **18** legte eine Verdrängung vom  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ des Bromatoms durch das Hydroxysauerstoffatom unter Bildung eines 2-Oxabicyclo[1.1.1]pentan-Derivats nahe. Als wir **18** in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid behandelten, entstand jedoch das Keton **19**. Vermutlich zerfällt das Alkoholat von **18** im Sinne der Grob-Fragmentierung<sup>[15]</sup> unter Öffnung des Vierrings zu Cyclohex-2-en-1-ylphenylketon, das dann im basischen Medium zu **19** isomerisiert.

Die glatte Bildung von **18** aus **10** ließ uns auf eine analoge Reaktion von **1** hoffen. Allerdings entstanden bei der

Umsetzung von **1** mit NBS in Aceton/Wasser zwei bromfreie Verbindungen, nämlich das Norcaranol **20** und das Norcaranon **21**. Da NBS in Aceton/Wasser sekundäre Alkohole oxidiert<sup>[16,17a]</sup>, betrachten wir **21** als Folgeprodukt von **20** und seines Diastereomers. Diese Alkohole sind als Resultat der Einwirkung von wäßriger Säure auf **1** zu erwarten<sup>[18]</sup>. Vermutlich verursacht NBS eine genügend hohe Acidität.

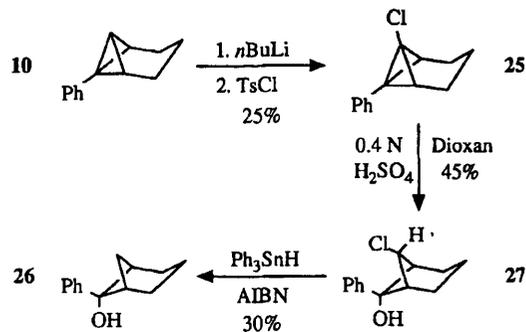
Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß bei Zusatz von Triethylamin aus **1** und NBS in Aceton/Wasser das Bromnorpinanol **22**, die Bromnorcaranole **23a,b** und Cyclohex-1-en-1-carbaldehyd (**24**) im Verhältnis 2:37:8:3 mit 50% Ausbeute entstanden. In Analogie zur Umwandlung von **18** in **19** halten wir **24** für ein Folgeprodukt von **22** durch Grob-Fragmentierung und anschließende Basen-katalysierte Doppelbindungswanderung.

Reines **22** und **24** wurden durch Blitzchromatographie isoliert. Durch Umlösen des dabei anfallenden **23a,b**-Gemisches ergab sich reines **23a**. Während **22** und **23a** auch durch Elementaranalysen charakterisiert sind, stützt sich der Strukturvorschlag **23b** nur auf die NMR-Daten, die allerdings durch Vergleich mit denen von **23a** eindeutig sind. Zum Beweis der C-2-Konfiguration wandelten wir **23a** anhand von Triphenylzinnhydrid in **20** um. Die Konstitution von **22** folgt aus der in den NMR-Spektren zum Ausdruck kommenden  $C_2$ -Symmetrie, seine Konfiguration aus der Triplett-Multiplizität der 6- und 7-H-Signale mit Kopplungskonstanten zu 1,5-H von ca. 5 bzw. 5.8 Hz.



Aufgrund der nachstehenden Diskussion vermuteten wir, daß ein zum Bromnorpinanol **18** verwandtes Produkt entstehen sollte, wenn ein 7-Halogen-1-phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan wie **25** mit wäßriger Säure behandelt wird.

Anhand der Methodik von Szeimies et al.<sup>[19]</sup> haben wir **25** aus **10** durch Lithiierung und nachfolgende Einwirkung von Tosylchlorid hergestellt. Durch Reaktion von **25** mit 0.4 N wäßriger Säure bildete sich in der Tat das 7-Chlor-6-phenylnorpinanol **27** (45% Ausbeute). Zum Konstitutions-

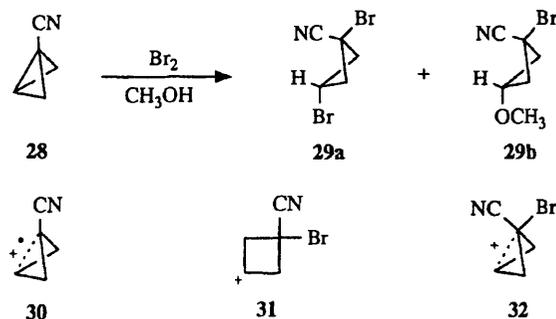


beweis und zur Konfigurationsermittlung reduzierten wir **27** mit Triphenylstannan, wobei das Phenylnorpinanol **26** entstand. Die C-7-Konfiguration wird durch das 7-H-Signal belegt, dessen Singulett-Multiplizität die *syn*-Stellung von 7-H anzeigt<sup>[14]</sup>.

## Diskussion

Zur Erklärung der Reaktionen von Bicyclobutan-1-carbonitril (**28**) und seines 3-Chlor- und 3-Methylderivats mit Brom in Methanol schlugen Hoz et al.<sup>[6]</sup> als ersten Schritt einen Elektronentransfer (ET) vom Bicyclobutan-System zum Brommolekül vor. Allerdings haben die Autoren die thermodynamischen Gegebenheiten dieses Systems nicht berücksichtigt. Das Redoxpotential von Br<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub><sup>-</sup> in Wasser beträgt 0.3 V<sup>[20a]</sup> und das von 1<sup>•+</sup>/1 in Acetonitril 1.74 V<sup>[21]</sup>, jeweils bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode. Wenn auch unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden und die elektrochemische Oxidation von **1** irreversibel ist<sup>[21]</sup>, so zeigt die Differenz dieser Potentiale von ca. 1.4 V, daß besagter ET mit ca. 33 kcal/mol endergonisch und damit extrem langsam wäre.

Unsubstituiertes Bicyclobutan hat ein größeres Oxidationspotential (1.93 V<sup>[22]</sup>) als **1**, und dasjenige von **28** sollte wegen der Elektronen-Akzeptor-Wirkung der Nitrilgruppe weiter erhöht sein. Damit kann der vorgeschlagene<sup>[6]</sup> ET von **28** auf Brom unter Bildung des Radikalkations **30** schon aufgrund dieser Überlegungen<sup>[20b]</sup> ausgeschlossen werden, was auch für **1** und seine Derivate gilt. Erst photochemisch angeregtes 1-Cyannaphthalin ist elektrophil genug, um **1** durch Entzug eines Elektrons in sein Radikalkation überzuführen<sup>[23]</sup>.

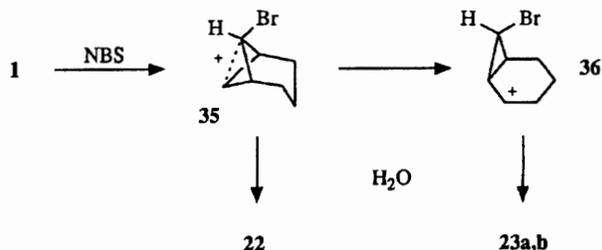


Den Anstoß für die Postulierung des ET-Mechanismus gaben die hohe Selektivität, mit der **28** durch Brom in Methanol in die *cis*-Addukte **29a,b** umgewandelt wird, und quantenchemische Rechnungen, die dem 3-Bromcyclobutyl-Kation als Modell für das Kation **31** einen nahezu planaren Vierring zuschrieben<sup>[6]</sup>. Danach sollte **31** bei der Anlagerung eines Nucleophils keine hohe Stereoselektivität zeigen. Somit wurde das Radikalkation **30** als Zwischenstufe vermutet, das aufgrund der Ein-Elektronen-Bindung diagonal durch den Vierring stark gefaltet sein muß<sup>[6]</sup>.

Wegen des Bromatoms mit 35 Elektronen halten wir die Berechnung des 3-Bromcyclobutyl-Kations<sup>[6]</sup> nicht für zuverlässig und schreiben ihm die nichtklassische Struktur zu, die beim unsubstituierten Cyclobutyl-Kation unbestritten ist<sup>[24]</sup>. Diese stark gefaltete Struktur erklärt die *cis*-Selektivität bei der Addition von Brom an das unsubstituierte Bicyclobutan<sup>[3]</sup>. Analog sollte aus **28** und Brom zunächst das nichtklassische Kation **32** entstehen, bei dem der Angriff eines Nucleophils auf die CH-Gruppe nur von der Rückseite zur noch partiell vorhandenen zentralen Bicyclobutan-Bindung erfolgen kann, was zu den *cis*-Addukten **29** führt.



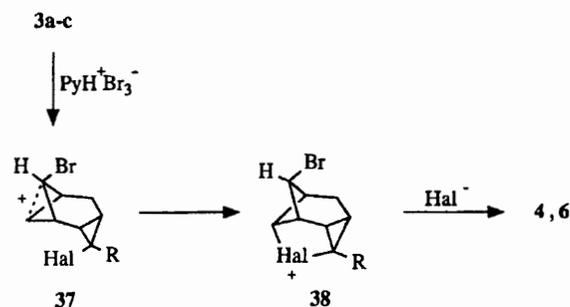
Dementsprechend ist bei der Reaktion von Iod mit **1** das nichtklassische Kation **33** die Zwischenstufe, die durch Iodid- oder Chlorid-Ionen zu **2** bzw. **5** abgefangen wird. Die *endo*-6- und *syn*-7-Stellung der beiden Halogenatome am Norpinan-Gerüst ist erstens eine Konsequenz der Anlagerung des Elektrophils an das Bicyclobutan-System von dessen *endo*-Seite her<sup>[2]</sup> und zweitens der nichtklassischen Struktur des Kations **33**, die den Angriff eines Nucleophils wieder nur von der *endo*-Seite des ursprünglichen Bicyclobutan-Systems her erlaubt. Das Intermediat auf dem Weg von Homobenzvalen (**7**) zu **8** und **9** muß analog zu **33** als Bicyclobutonium-Ion **34** formuliert werden.



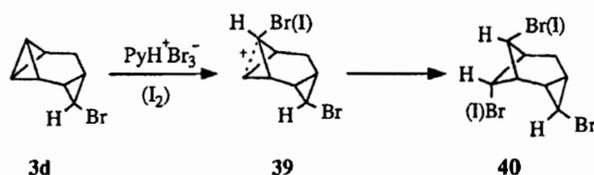
Die Umsetzung von **1** mit NBS/Wasser/Triethylamin führt überwiegend zu den Bromnorcaranolen **23**. Mit Wasser kommt hier ein relativ schwaches Nucleophil zum Einsatz, weshalb das zunächst gebildete Brombicyclobutonium-Ion **35** nur zu einem kleinen Teil zum Bromnorpinanol **22** abgefangen wird und hauptsächlich in das Norcaryl-Kation **36**, der Vorstufe der Norcaranole **23**, umlagert. Dieser Ablauf ist dem bei der Säure-katalysierten Addition von Wasser an **10** sehr nahe verwandt<sup>[9]</sup>.

Bezüglich der Konfiguration ihrer Reaktionsprodukte **4** und **6** nehmen die Tetracyclooctane **3a-c** eine Sonderstel-

lung ein, weil sich die Anlagerung der beiden Halogenatome im Gegensatz zu den Reaktionen von **1**, **7** und **28** vollständig *trans*-selektiv vollzieht. Dies läßt sich durch eine Nachbargruppen-Beteiligung des vorhandenen *endo*-ständigen Halogenatoms im Sinne der Halonium-Ionen **38** deuten. Der Angriff des Brom-Elektrophils auf **3a-c** führt zu den Bicyclobutonium-Ionen **37**, in denen die *endo*-Halogen-substituenten an den Cyclopropan-Einheiten aufgrund ihrer räumlich günstigen Position als Nucleophile die nichtklassischen Kationen in die Cyclobutan-Derivate **38** umwandeln. Letztere sind als Halonium-Ionen Vertreter einer wohlbekannten Kationen-Klasse<sup>[25]</sup>. Der Angriff von Halogenid auf das Vierring-C-Atom, das mit dem zweibindigen Halogenatom verknüpft ist, erfolgt als S<sub>N</sub>2-Reaktion unter Inversion zu **4** und **6**. Ob **38** via **37** oder einstufig aus **3a-c** entsteht, ist offen.

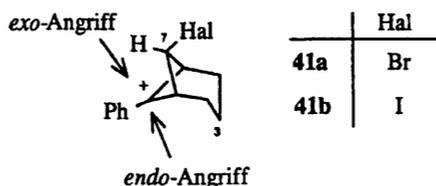


Abweichend vom Verlauf der Umwandlungen von **3a-c** in **4** werden bei den Reaktionen von Brom und Iod mit dem *exo*-Bromtetracyclooctan **3d** ausschließlich die *cis*-Addukte **40** gebildet<sup>[5b]</sup>. Aus räumlichen Gründen sind hier Bromonium-Ionen nicht möglich und daher die nichtklassischen Kationen **39** die Vorstufen der Produkte. Dieser Verlauf ist demjenigen bei **1**, **7** und **28** analog.

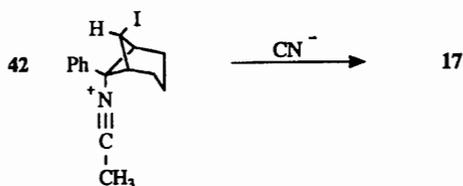


Interessanterweise tritt bei **3a,c** die Addition von Iod nicht ein, was wir als Konsequenz des Raumanpruchs des Iodmoleküls interpretiert hatten<sup>[5b]</sup>. Diese Annahme kann nicht aufrechterhalten werden. Vielmehr ist Iod wohl nicht elektrophil genug, um auf **3a,c** ein Iod-Kation zu übertragen. Als Grund dafür kommen die *endo*-ständigen Bromatome in Frage, die wegen ihrer Nähe zum Bicyclobutan-System dessen Nucleophilie reduzieren dürften. Weiter entfernt vom Geschehen ist dagegen das Bromatom in **3d** aufgrund seiner *exo*-Stellung, so daß seine Elektronegativität die Reaktion mit Iod nicht mehr verhindert. Im Einklang mit dieser Deutung ist die Ausbeute der Behandlung von **3b** mit PyH<sup>+</sup>Br<sub>3</sub><sup>-</sup> sehr niedrig. Offenbar setzt hier die Elektronegativität der Chloratome die Nucleophilie des Bicyclobutan-Systems stark herab.

Als charakteristisch für die Einwirkung von Brom- und Iod-Elektrophilen auf Phenyltricycloheptan **10** erweist sich die Bildung von *syn*-7-Halogennorpinanen mit beiden möglichen Konfigurationen an C-6. Hauptsächlich fanden wir sogar *exo*-6-substituierte *endo*-6-Phenylnorpinane (**12a**, **15**, **16**, **18**). Diese Befunde sprechen eindeutig für klassische *syn*-7-Brom- und -Iod-6-phenyl-6-norpinyl-Kationen **41** als Zwischenstufen. Wegen der geringen Stereoselektivität bei der Reaktion des 3-Phenylderivats von **28** mit Brom in Methanol hatten Hoz et al.<sup>[6]</sup> das **31** und **41** entsprechende klassische Cyclobutyl-Kation als Intermediat postuliert.



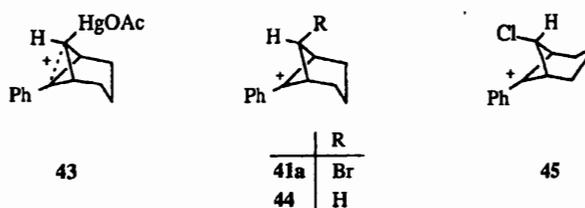
Anders als bei den nichtklassischen Norpinyl-Kationen **33–35** sowie **39** und den Halonium-Ionen **38** können sich Nucleophile von zwei Seiten her an das kationische Zentrum von **41** addieren, so daß diastereomere Produkte zu erwarten sind. Die überwiegende Bildung von Produkten des *exo*-Angriffs dürfte auf die Konformation von **41** zurückgehen, das wohl die Cyclohexan-Sesselform bezüglich C-7 bevorzugt, weil das Halogenatom an C-7 die 3-CH<sub>2</sub>-Gruppe abstößt. Dies führt bezüglich C-6 zur Bootform, in der die *endo*-Seite des kationischen Zentrums abgeschirmt, die *exo*-Seite aber relativ frei zugänglich ist. Lediglich bei der Reaktion mit Iod und Iodcyan in Acetonitril beobachteten wir überwiegend bzw. ausschließlich *endo*-Produkte (**11b** bzw. **17**). Zur Deutung kann hier die Störung des *exo*-Angriffs durch das 7-H-Atom angeführt werden. In seiner *axial*-Position am Vierring steht es einem sich von der *exo*-Seite, also *auch axial* annähernden Nucleophil entgegen, was bei großen Teilchen wie dem Iodid-Ion besonders wirksam sein dürfte.



Mit Acetonitril als Nucleophil<sup>[13]</sup> tritt als weitere Zwischenstufe das Nitrilium-Ion **42** auf, aus dem durch Anlage von Cyanid die Produkte **17** hervorgehen.

Insgesamt belegen unsere Ergebnisse, daß die durch Übertragung eines Halogen-Elektrophils auf Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**) und seine Derivate **3**, **7** und **10** resultierenden kationischen Zwischenstufen nur eine geringe Umlagerungstendenz zeigen und fast ausschließlich – Ausnahme: **35** – Norpinane als Produkte liefern. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der Kationen, die durch Protonierung von **1**<sup>[18]</sup>, **7**<sup>[11]</sup> und **10**<sup>[9]</sup> entstehen. Lediglich im Falle von **10** wurden kleine Anteile an Norpinanen in den Pro-

duktgemischen beobachtet. Eine ähnlich geringe Umlagerungsneigung wie den Halogen-tragenden Kationen ist denen zu eigen, die bei der Oxymercurierung von **1**<sup>[18b]</sup> und **10**<sup>[9]</sup> durchlaufen werden. Dies ist aufgrund der signifikanten Elektronegativitäts-Differenz von Quecksilber und den Halogenen sehr erstaunlich. Am Beispiel der von **10** abgeleiteten Kationen **41a**, **43** und **44** seien Gründe diskutiert.



Wie in Lit.<sup>[9]</sup> dargelegt, hat **43** eine nichtklassische und **44** eine klassische Struktur. In Gegenwart von Wasser lagert **44** fast vollständig und **43** so gut wie nicht in das entsprechende Norcaryl-Kation um. Ursache ist einerseits der moderate Elektronen-Anspruch der HgOAc-Gruppe in **43**, der das Bicyclobutan-System nur relativ wenig stört. Andererseits führt die hohe Elektrophilie des sich an **10** addierenden Protons zur vollständigen Lösung der zentralen Bicyclobutan-Bindung, und das resultierende Norpinyl-Kation **44** geht durch Wagner-Meerwein-Umlagerung in das entsprechende, thermodynamisch stabilere 2-Norcaryl-Kation über.

Das Kation **41a** ist ein klassisches Cyclobutyl-Kation, das in Gegenwart von Wasser als Nucleophil nicht umlagert. Ursache dafür dürfte die hohe Elektronegativität des Bromatoms sein, das dem C-Atom, an das es gebunden ist, Elektronendichte entzieht, weshalb für die Wagner-Meerwein-Umlagerung eine besonders hohe Barriere besteht. Darüber hinaus sollten auch die thermodynamischen Gegebenheiten des Systems im Vergleich zu **44** und dem zugehörigen 2-Norcaryl-Kation verändert sein. Da die Brom-tragende Cyclopropan-Einheit des 2-Norcaryl-Kations, das aus **41a** hervorginge, die nachbarständige positive Ladung weniger stabilisieren dürfte als ein halogenfreier Dreiring, ist für die Umlagerung eine reduzierte Triebkraft zu vermuten.

Anders als bei **10** sind an den Brückenkopf-C-Atomen der Bicyclobutane **1**, **3**, **7** und **28** keine Donor-Substituenten vorhanden. Damit führt der Angriff von Halogen-Elektrophilen zu den nichtklassischen Kationen **32–35** und möglicherweise auch **37**. Die beobachteten Konfigurationen der Produkte mit Vierring-Struktur finden so eine plausible Erklärung. Eine CHHal-Gruppe sollte aber aufgrund der Elektronegativität des Halogenatoms zur anchimeren Beteiligung weniger geeignet sein als eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Daraus folgt, daß **32–35** thermodynamisch weniger stabil sein sollten als die entsprechenden nichtklassischen Kationen mit Wasserstoff anstelle von Halogen. Ein Befund von Wiberg und Nelson<sup>[26]</sup> stützt diese Hypothese: *cis*- und *trans*-3-Chlorcyclobutyltosylat unterliegen der Acetolyse nur mit 1/50000 bzw. 1/15000 der Geschwindigkeit des unsubstituierten Substrats.

Ein zum Typ **41** verwandtes Kation sollte bei der Hydrtisierung des Chlorphenyltricycloheptans **25** auftreten. Wegen der Donor-Wirkung der Phenylgruppe greift das Proton das Chlor-tragende C-Atom an. Wie bei allen Bicyclobutanen üblich<sup>[2]</sup> addiert es sich von der *endo*-Seite her, woraus **45** resultieren müßte. Das axial an den Vierring gebundene Chloratom steht einem *exo*-Angriff des Nucleophils entgegen, weshalb wohl nur der *endo*-Angriff zu **27** abläuft.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell und durch die *CHEMETALL GmbH* durch Chemikalienspenden gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Szeimies danken wir für anregenden Diskussionen und die Überlassung von Dissertationen aus seinem Arbeitskreis (vgl. Lit.<sup>[7]</sup>).

## Experimenteller Teil

Geräte: Lit.<sup>[9]</sup>.

**Umsetzung von 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (3a) mit Pyridiniumbromid-perbromid in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid:** Unter Stickstoff wurde eine Lösung von 1.00 g (3.79 mmol) **3a**<sup>[11]</sup> und 3.16 g (11.4 mmol) *n*Bu<sub>4</sub>NCl in 15 ml wasserfreiem Pyridin auf -25°C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min portionsweise mit 1.22 g (3.81 mmol) PyH<sup>+</sup>Br<sub>3</sub><sup>[17b]</sup> versetzt, das anfangs sofort entfärbt wurde. Man rührte weitere 2 h bei -25°C, goß dann das Gemisch in 100 ml Eis/Wasser, extrahierte mit Pentan (3 × 100 ml), trocknete die vereinigten Pentanphasen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engte sie i. Vak. ein und erhielt durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) 674 mg farblose Kristalle, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Vorliegen eines reinen 1:2-Gemisches aus 3,3,exo-7,8-syn-8-Tetrabrom- (**4a**)<sup>[5b]</sup>, 17%) und 3,3,syn-8-Tribrom-exo-7-chlortricyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>]octan (**6a**, 35%) anzeigte. – Bei Verwendung von Aceton oder Dimethylformamid als Lösungsmittel anstelle von Pyridin ergaben sich schlechtere Ausbeuten an **4a** und **6a** sowie in erheblichem Ausmaß die Bildung von *trans*-3,3-Dibromtricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en<sup>[11]</sup>.

**4a/6a,** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), Multiplizitäten (vgl. Lit.<sup>[5b]</sup>) und Kopplungskonstanten von **4a** und **6a** sind gleich: δ = 1.42/1.40 (J<sub>5,5</sub> = 15.1, J<sub>4,5</sub> = J<sub>5,6</sub> = 1.7 Hz; *endo*-5-H), 1.67/1.66 (4-H), 1.79/1.82 (J<sub>4,5</sub> = 9.4, J<sub>5,6</sub> = 4.7 Hz; *exo*-5-H), 1.85/1.90 (J<sub>2,4</sub> = 10.3, J<sub>1,2</sub> = 6.0 Hz; 2-H), 1.98/1.95 (J<sub>1,6</sub> = 5.8, J<sub>6,8</sub> = 5.1 Hz; 6-H), 2.54/2.50 (J<sub>1,8</sub> = 5.1 Hz; 1-H), 4.94/4.85 (8-H), 5.02/4.98 (7-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>), die Zuordnung ist durch ein <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-COSY-Spektrum gesichert: δ = 25.4/25.3 (C-4), 27.12/27.06 (C-5), 36.7/36.9 (C-2), 38.2/38.0 (C-3), 44.6/54.7 (C-7), 47.8/47.7 (C-6), 48.2/48.1 (C-1), 50.8/50.3 (C-8).

**8,8-Dichlortetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan (3b):** Unter Stickstoff suspendierte man in einer Lösung von 3.30 g (35.8 mmol) Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (**7**)<sup>[27]</sup> in 70 ml wasserfreiem Pentan 12.1 g (108 mmol) Kalium-*tert*-butoxid und tropfte unter Rühren bei -15 bis -20°C innerhalb von 1 h 8.60 g (72.0 mmol) Chloroform zu. Man rührte dann 15 h bei 20°C, hydrolysierte, trennte die Phasen, trocknete die organische Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 50–60°C (Kugelrohr)/0.03 Torr 2.87 g einer weitgehend aus **3b** bestehenden farblosen Flüssigkeit, aus der man durch Blitzchromatographie (basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe IV, Petrolether) 2.01 g (32%) reines flüssiges **3b** gewann. – MS (70 eV), *m/z* (%): 178, 176, 174 (0.2, 0.8, 1.2) [M<sup>+</sup>], 141 (15), 139 (48), 111 (29), 109 (44), 104 (18), 103 (100), 102 (13), 78 (24), 77 (43), 51 (20), 39 (10). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.38 (br. dd, J<sub>1,7</sub> = 11.0, J<sub>6,exo,7</sub> = 9.0 Hz; 7-H), 1.53 (br. dt, J<sub>3,4</sub> = 10.5,

J<sub>2,3</sub> oder 2,4 = J<sub>3,5</sub> oder 4,5 = 2.5 Hz), 1.93 (br. dt, J<sub>2,4</sub> oder 2,3 = J<sub>4,5</sub> oder 3,5 = 3.2 Hz) (3,4-H), 1.56 (br. d, J<sub>6,6</sub> = 15.2; *endo*-6-H), 1.63 (br. dd, J<sub>1,2</sub> = 4.3 Hz; 1-H), 1.73 (br. ddd, J<sub>5,6</sub> = 2.5 Hz; *exo*-6-H), 2.25 (sext mit Linienabstand 2.7 Hz, daraus folgt J<sub>5,endo</sub> ≈ J<sub>2,5</sub> ≈ 2.7 Hz; 5-H), 2.71 (dq; 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> = 204 Hz; C-3), 8.7 (d, J ≈ 210 Hz; C-4), 13.1 (dd, J = 129, 133 Hz; C-6), 21.6, 21.7 (2 d, J = 167 Hz; C-1,7), 34.6, 34.9 (2 d, J ≈ 161 Hz; C-2,5), 67.0 (s; C-8). – C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (175.1): ber. C 54.89, H 4.61; gef. C 54.64, H 4.23.

**exo-7,8-syn-8-Dibrom-3,3-dichlortricyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>]octan (4b):** Unter Stickstoff wurde eine gerührte Lösung von 1.00 g (5.71 mmol) **3b** in 24 ml wasserfreiem Pyridin bei -25°C innerhalb von 15 min portionsweise mit 1.84 g (5.75 mol) PyH<sup>+</sup>Br<sub>3</sub> versetzt. Man rührte weitere 2.5 h bei -25°C, goß dann das Gemisch auf 150 ml Eis/Wasser, extrahierte mit Pentan (3 × 100 ml), wusch die vereinigten Pentanphasen mit 200 ml Wasser, trocknete sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rohprodukt gewann man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) neben mehreren nicht identifizierten Produkten 60 mg (3%) **4b** als farblose Kristalle, Schmp. 97–98°C (aus *n*-Hexan). – MS (70 eV, CI mit Isobutan als Reaktantgas), *m/z* (%): 340, 338, 336, 334, 332 (0.3, 6.7, 14, 18, 8.8) [M<sup>+</sup>], 257 (32), 255 (66), 253 (42), 219 (31), 217 (25), 193 (22), 191 (20), 177 (27), 175 (89), 173 (100), 147 (26), 141 (20), 139 (58), 113 (24), 103 (24), 79 (22), 69 (22). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: siehe nächster Versuch. – C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (334.9): ber. C 28.69, H 2.41; gef. C 28.86, H 2.26.

**Umsetzung von 3b mit Pyridiniumbromid-perbromid in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid:** Bei gleicher Versuchsführung wie oben waren zusätzlich 6 Äquivalente *n*Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, vollständig gelöst, anwesend. Aus dem Rohprodukt gewann man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) und Wiederholung der Chromatographie mit der besten Fraktion mit 3% Ausbeute ein 1:4-Gemisch aus **4b** und *syn*-8-Brom-3,3,exo-7-trichlortricyclo[4.1.1.0<sup>2,4</sup>]octan (**6b**) als farblose Kristalle, Schmp. 72–73°C. – MS von **6b** (70 eV, CI mit Isobutan als Reaktantgas), *m/z* (%): 294, 292, 290, 288 (3, 10, 14, 7) [M<sup>+</sup>], 213 (14), 211 (38), 209 (38), 177 (17), 175 (75), 173 (100), 149 (17), 147 (27), 113 (25), 79 (24). – <sup>1</sup>H-NMR von **4b/6b** (CDCl<sub>3</sub>), Multiplizitäten und Kopplungskonstanten von **4b** und **6b** sind gleich: δ = 1.95/1.94 (ddd, J<sub>2,4</sub> = 10.4, J<sub>4,5,exo</sub> = 9.2, J<sub>4,5,endo</sub> = 1.9 Hz; 4-H), 2.12/2.17 (dd, J<sub>1,2</sub> = 5.8 Hz; 2-H), 2.30/2.26 (dt, J<sub>5,5</sub> = 15.2, J<sub>5,6</sub> = 1.8 Hz; *endo*-5-H), 2.51/2.53 (ddd, J<sub>5,6</sub> = 4.7 Hz; *exo*-5-H), 2.71/2.68 (dddd, J<sub>1,6</sub> = 5.7 Hz; 6-H), 3.29/3.23 (≈ q; 1-H), 5.16/5.13 (s; 7-H), 5.33/5.26 (t, J<sub>1,8</sub> = J<sub>6,8</sub> = 5.1 Hz; 8-H). – <sup>13</sup>C-NMR von **4b/6b** (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.4/24.3 (d; C-4), 25.7/25.6 (t; C-5), 35.9/36.1 (d; C-2), 45.3/55.6 (d; C-7), 47.7/47.6 (d; C-6), 48.0/47.9 (d; C-1), 50.0/49.5 (d; C-8), 69.0/68.9 (s; C-3).

**Umsetzung von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en (7) mit Iod in Gegenwart von Tetrabutylammoniumchlorid:** Unter Stickstoff wurde eine Lösung von 500 mg (5.43 mmol) **7** und 4.53 g (16.3 mmol) *n*Bu<sub>4</sub>NCl in 35 ml wasserfreiem Tetrachlormethan auf 0°C gekühlt. Man tropfte unter Rühren eine Lösung von 1.38 g (5.44 mmol) Iod in 25 ml wasserfreiem Tetrachlormethan innerhalb von 30 min zu, wobei die Iodlösung anfangs entfärbt wurde, rührte 1 weitere h bei 0°C, entfernte dann überschüssiges Iod durch Zugabe von 20 ml einer 5proz. wäßrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, trennte die Phasen, wusch die organische Phase mit Wasser (4 × 40 ml), trocknete sie mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und engte sie i. Vak. ein. Als Rückstand blieben 550 mg (35%) ockerfarbene Kristalle, die aufgrund der NMR-Spektren als 2:3-Gemisch aus *endo*-6,8-syn-7-Diod- (**8**)<sup>[48]</sup> und *syn*-7-Chlor,endo-6-iodibicyclo[3.1.1]hept-2-en (**9**) angesprochen wurden. Durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Methanol gelang es, ein 1:5-Gemisch von **8** und **9** in Form farbloser Nadeln zu erhalten.

9, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35, 2.57 (2 dtd,  $J_{4,4} = 18.5$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 3.0$ ,  $J_{2,4} = 1.9$  Hz; 4-H<sub>2</sub>), 2.89 (qtd,  $J_{1,5} \approx J_{5,6} \approx J_{5,7} \approx 5.3$ ,  $J_{3,5} = 1.3$  Hz; 5-H), 3.16 (dq,  $J_{1,2} = 6.5$ ,  $J_{1,6} = J_{1,7} = 5.3$ ,  $J_{1,3} = 1.1$  Hz; 1-H), 4.35, 4.38 (2 br. t; 6,7-H), 5.69 (ddtt,  $J_{2,3} = 8.7$ ,  $J_{2,6} = J_{2,7} = 0.5$  Hz; 2-H), 5.96 (dtt; 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.6 (d; C-6), 31.1 (t; C-4), 46.3 (doppelte Intensität), 47.6 (2 d; C-1,5,7), 126.9 (d; C-3), 130.0 (d; C-2).

*endo-6, syn-7-Dibrom-exo-6-* (11a) und *exo-6, syn-7-Dibrom-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan* (12a): Unter Stickstoff tropfte man bei 0°C zur gerührten Lösung von 1.00 g eines 13:1-Gemisches aus 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (10, 5.45 mmol) und seines 2-Phenylisomers<sup>[28]</sup> in 10 ml wasserfreiem Tetrachlormethan 938 mg (5.87 mmol) Brom in 5 ml wasserfreiem Tetrachlormethan, wobei die Bromlösung anfangs rasch entfärbt wurde. Man rührte dann weitere 30 min bei 0°C, entfernte überschüssiges Brom durch Zugabe von 20 ml einer gesättigten wässrigen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, trennte die Phasen, extrahierte die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 15 ml), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Es blieben 1.42 g eines gelben Öls, dessen NMR-Spektren (Tab. 1, 2) auf die Gegenwart von 11a und 12a im Verhältnis 1:4 hinwiesen. Aufgrund des Integrals der Phenylgruppensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum betrug der Gehalt an 11a/12a ca. 50 Mol-%. Reinigungsversuche mit Hilfe der Chromatographie scheiterten. Eine kleine Menge reines 12a wurde durch Lösen des Rohprodukts in möglichst wenig *n*-Hexan unter Erwärmen und Aufbewahren der Lösung bei –30°C gewonnen, Schmp. 66–68°C. – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (330.1): ber. C 47.30, H 4.28; gef. C 47.22, H 4.35.

Bei der Umsetzung von 10 mit dem Dioxan-Brom-Komplex<sup>[17c]</sup> in Ether bei –20°C war das Ergebnis sehr ähnlich; mit 1:2 wick nur das 11a:12a-Verhältnis etwas ab.

*syn-7-Brom-exo-6-methoxy-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan* (14a): Unter Stickstoff löste man 46 mg (2.00 mmol) Natrium in 10 ml wasserfreiem Methanol und gab bei 20°C 500 mg des Rohproduktgemisches mit 11a und 12a im Verhältnis 1:4 in 5 ml wasserfreiem Ether zu. Man rührte 3 h bei 20°C und 5 h bei 40°C, setzte 10 ml Ether zu, extrahierte mit Wasser (3 × 10 ml), trocknete die Etherphase mit MgSO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Es blieben 330 mg eines gelben Öls zurück, dessen NMR-Spektren (Tab. 1, 2) 14a als weit überwiegende Komponente anzeigten. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 5:1) wurden 250 mg (46% bezogen auf 10) weitgehend reines 14a als farblose Flüssigkeit erhalten, das Razin et al.<sup>[12]</sup> aus 10 und *N*-Bromsuccinimid in Methanol dargestellt hatten.

*endo-6, syn-7-Diiod-exo-6-* (11b) und *exo-6, syn-7-Diiod-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan* (12b): Umsetzung von 435 mg (2.55 mmol) 10 mit 697 mg (2.75 mmol) Iod und Aufarbeitung analog zur obigen Reaktion von 10 mit Brom. Das von Lösungsmitteln befreite Rohprodukt (913 mg) zersetzte sich unter Schwarzfärbung sehr rasch und konnte nur unter Stickstoff bei –30°C aufbewahrt werden. Die NMR-Spektren (Tab. 1, 2) belegten das Vorliegen von 11b und 12b im Verhältnis 3:1. Aufgrund des Integrals der Phenylgruppensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum betrug der Gehalt an 11b/12b ca. 70 Mol-%. Versuche zur Reinigung scheiterten.

*syn-7-Iod-endo-6-methoxy-exo-6-* (13b) und *exo-6-methoxy-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan* (14b): Ähnlich wie bei der Umsetzung von 11a/12a zu 14a wurden 397 mg des obigen Rohprodukts mit 11b/12b mit Natriummethoxid in Methanol zur Reaktion gebracht (2.5 h bei 20°C). Die Aufarbeitung lieferte 278 mg eines gelben Feststoffs, dessen NMR-Spektren (Tab. 1, 2) das Vorliegen von 13b und 14b im Verhältnis 1:2 anzeigten. Aufgrund des Integrals der Phenylgruppensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum betrug der Gehalt an 13b/14b ca. 50 Mol-%. Umlösen aus *n*-Hexan führte zu einer

kleinen Menge eines 1:25-Gemisches aus 13b und 14b mit Schmp. 71–82°C. – C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>IO (328.2): ber. C 51.24, H 5.22; gef. C 51.36, H 5.35.

1-(*syn-7-Brom-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]hept-exo-6-yl*)pyridinium-bromid (15): Unter Stickstoff wurde eine gerührte Lösung von 440 mg eines 13:1-Gemisches aus 10 (2.40 mmol) und seinem 2-Phenylisomer in 30 ml wasserfreiem Pyridin bei –25°C portionsweise mit 825 mg (2.58 mmol) PyH<sup>+</sup>Br<sup>–</sup> versetzt, wobei sich das Reagenz rasch entfärbte und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Man rührte dann 3.5 h bei –25°C, filtrierte den Festkörper ab, wusch ihn mit Pyridin und trocknete ihn bei 10<sup>–2</sup> Torr. Durch Umlösen aus Ethanol erhielt man 235 mg (24%) 15 als farblores Pulver, Schmp. 189–190°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1626$  cm<sup>–1</sup> (C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 251, 249 (12, 13) [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Br<sup>+</sup>], 169 (29), 141 (21), 105 (40), 91 (29), 84 (61), 79 (34), 77 (26), 68 (44), 66 (100), 52 (32), 51 (23), 50 (60), 48 (25), 46 (22). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N (409.2): ber. C 52.83, H 4.68, N 3.42; gef. C 52.46, H 5.01, N 3.29.

*syn-7-Brom-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan-exo-6-carbonitril* (16): Unter Stickstoff löste man 391 mg (2.93 mmol) gepulvertes Aluminiumtrichlorid in 10 ml wasserfreiem 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TCE), erwärmte die Lösung auf 35°C, tropfte eine Lösung von 1.24 g (11.7 mmol) Bromcyan<sup>[29a]</sup> in 15 ml wasserfreiem TCE innerhalb von 10 min zu, rührte 30 min, tropfte dann eine Lösung von 1.00 g eines 13:1-Gemisches aus 10 (5.45 mmol) und seinem 2-Phenylisomer in 10 ml wasserfreiem TCE innerhalb von 5 min zu und rührte 2 h bei 35°C. Danach extrahierte man das Gemisch mit 50 ml 2 M NaOH und Wasser (2 × 25 ml), trocknete die TCE-Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und engte sie i. Vak. ein, zuletzt bei 10<sup>–2</sup> Torr. Es blieben 1.82 g eines rotbraunen Öls zurück, aus dem man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 10:1) 677 mg eines gelben Öls gewann. Dieses wurde in heißem *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung bei –20°C aufbewahrt. Nach einigen Tagen waren 163 mg farblores 16 auskristallisiert; durch Aufarbeitung der Mutterlauge fielen weitere 52 mg an (insgesamt 14%), Schmp. 81–82°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2235$  cm<sup>–1</sup> (C≡N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 277, 275 (7, 8) [M<sup>+</sup>], 196 (100), 195 (49), 169 (72), 167 (36), 154 (58), 142 (30), 129 (35), 118 (36), 116 (86), 115 (43), 91 (52), 79 (33), 67 (36). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrN (276.2): ber. C 60.88, H 5.11, N 5.07; gef. C 61.12, H 5.21, N 5.18.

(*E*)- (17a) und (*Z*)-2-[(*syn-7-Brom-exo-6-phenylbicyclo[3.1.1]hept-endo-6-yl*)imino]propionitril (17b): Eine Lösung von 898 mg (5.87 mmol) Iodcyan<sup>[29b]</sup> in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurde unter Stickstoff mit 1.00 g eines 13:1-Gemisches aus 10 (5.45 mmol) und seinem 2-Phenylisomer, gelöst in 10 ml wasserfreiem Acetonitril, versetzt und bei 20°C gerührt, bis 10 vollständig verbraucht war (115 h, Analyse durch Dünnschichtchromatographie). Durch Einengen i. Vak. erhielt man 2.55 g eines rotbraunen zähen Öls, aus dem man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 20:1) 840 mg eines gelben Öls gewann. Dieses nahm man in warmem Methanol auf und bewahrte die Lösung bei –20°C auf, wobei 210 mg und nach Einengen der Mutterlauge weitere 95 mg (insgesamt 15%) eines 1:6-Gemisches aus 17a und 17b als farblose Nadeln mit Schmp. 93–94°C kristallisierten. Eine Trennung der Isomere gelang nicht. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2212$  cm<sup>–1</sup> (C≡N), 1627 (C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 237 (29) [M<sup>+</sup> – I], 210 (49), 141 (33), 134 (100), 107 (51), 104 (69), 91 (70), 79 (50), 77 (39), 56 (51). – MS (70 eV, CI mit Isobutan als Reaktantgas), *m/z* (%): 365 (4) [M<sup>+</sup> + H]. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>IN<sub>2</sub> (364.2): ber. C 52.76, H 4.70, N 7.69; gef. C 53.03, H 4.80, N 7.95.

*syn-7-Brom-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan-exo-6-ol* (18): Eine Lösung von 2.00 g eines 13:1-Gemisches aus 10 (10.9 mmol) und

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen von Norpinan-Derivaten in CDCl<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben. Die Zuordnung beruht bei **15**, **16**, **17**, **18** und **27** auf NOE-Messungen. Die angegebenen Multiplizitäten sind die von **18**; jene der anderen Verbindungen sind die gleichen, sofern nicht Effekte höherer Ordnung auftreten. Kopplungskonstanten von **18**:  $J_{1,7} = 5.9$ ,  $J_{2,2} = 13.6$ ,  $J_{2endo,3endo} = 10.1$ ,  $J_{2endo,3exo} = 1.9$ ,  $J_{2endo,7} = 1.0$ ,  $J_{2exo,3endo} = 8.7$ ,  $J_{2exo,3exo} = 9.4$ ,  $J_{3,3} = 14.7$  Hz

Formel-Nr.	1,5-H m	2,4-H <sub>endo</sub> ddm	2,4-H <sub>exo</sub> = br. dt	3-H <sub>endo</sub> dt	3-H <sub>exo</sub> dt	7-H tt	o-H m	m-H m	p-H tt	zweiter 6-Substituent
<b>11a</b>	3.35		1.45 - 2.80			4.20		7.25 - 7.55		-
<b>11b</b>	3.25	2.43 - 2.60		1.65 - 1.93		4.32	7.47	7.32	7.21	-
<b>12a</b>	3.35	2.15 - 2.27		0.58	1.22	5.62		7.24 - 7.44		-
<b>12b</b>	3.20	2.39	2.14	0.51	1.17	5.84		7.15 - 7.53		-
<b>13b</b>	2.98	2.21 <sup>[a]</sup>	2.35 <sup>[a]</sup>		1.76 - 1.82	4.26		7.20 - 7.38		2.90
<b>14a</b> <sup>[b]</sup>	3.08	1.97	2.17	0.59	1.20	5.22		7.21 - 7.43		2.96
<b>14b</b>	3.02	2.01 - 2.12		0.57	1.18	5.38		7.20 - 7.38		2.98
<b>15</b> <sup>[c]</sup>	4.35	2.12 - 2.42		0.50	1.28	5.08	7.95	7.35 - 7.53		[d]
<b>16</b>	3.37	2.06	2.15	0.55	1.26	5.25	7.27	7.41	7.37	-
<b>17a</b> <sup>[e]</sup>	3.21	2.25	2.09	1.39	1.62	4.64	[f]	[f]	[f]	1.85
<b>17b</b> <sup>[e]</sup>	3.45	2.30	2.11	1.24	1.60	4.56	7.49	7.38	7.29	2.26
<b>18</b> <sup>[g]</sup>	2.98	2.01	2.15	0.62	1.20	5.37	7.26	7.29 - 7.42		1.79
<b>22</b>	2.74	2.04	2.04	1.48 - 1.85		4.14 <sup>[h]</sup>	-	-	-	1.95
<b>27</b>	3.13	2.44 <sup>[i]</sup>	2.17 <sup>[i]</sup>	1.59 - 1.83		4.11 <sup>[i]</sup>	7.51	7.41	7.34	1.54

<sup>[a]</sup> Zuordnung austauschbar. - <sup>[b]</sup> In Lit.<sup>[12]</sup> wurde in CCl<sub>4</sub> gemessen. - <sup>[c]</sup> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO als Lösungsmittel. - <sup>[d]</sup> Pyridiniumgruppe: 8.25 (= t; 3,5-H), 8.67 (t,  $J_{3,4} = 7.6$  Hz; 4-H), 10.06 (d,  $J_{2,3} = 6.0$  Hz; 2,6-H). - <sup>[e]</sup> Die unterschiedlichen Lagen der Methylsignale (Hauptprodukt:  $\delta = 2.26$ ; Nebenprodukt: 1.85) führen wir auf den abschirmenden Anisotropie-Effekt der Phenylgruppe zurück. Daher ordnen wir dem Hauptprodukt in Übereinstimmung mit der Interpretation der <sup>13</sup>C-NMR-Daten die Z-Konfiguration **17b** zu. - <sup>[f]</sup> Durch die Banden von **17b** überlagert. - <sup>[g]</sup> In Lit.<sup>[12]</sup> sind die Angaben weniger detailliert und die Werte etwas kleiner. - <sup>[h]</sup> Multiplizität: t ( $J_{1,7} = 5.8$  Hz). 6-H absorbiert als br. t bei 4.08 ( $J_{1,6} \approx 5$  Hz). - <sup>[i]</sup> Wegen des fehlenden syn-7-Substituenten und der damit verbundenen Konformationsänderung sind die Multiplizitäten im Vergleich zu denen von **18** vertauscht. - <sup>[j]</sup> Multiplizität: s.

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen von Norpinan-Derivaten in CDCl<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben. Die Zuordnungen beruhen auf DEPT- sowie bei **15**, **17**, **18** und **22** auch auf <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-COSY-Spektren

Nr.	C-1,5	C-2,4	C-3	C-6	C-7	i-C	o-C	m-C	p-C	weitere C
<b>11a</b>	51.3	27.6	11.7	[a]	45.5	143.9	126.0	128.4	128.2	-
<b>11b</b>	52.3	32.7	10.5	38.4	16.5	147.2	125.5	128.6	127.5	-
<b>12a</b>	52.6	26.0	11.4	68.7	54.4	143.2	125.3	128.7	127.9	-
<b>12b</b>	54.0	28.0	10.8	[a]	[a]	[a]	124.3	128.6	127.3	-
<b>13b</b>	48.0	26.6	12.8	79.0	29.2	140.8	127.3	128.4	127.8	51.7
<b>14a</b> <sup>[b]</sup>	46.2	25.0	12.1	84.6	56.1	137.9	127.1	128.1	127.8	50.3
<b>14b</b>	46.3	28.4	11.8	84.2	39.7	138.5	126.9	128.1	127.8	50.5
<b>15</b> <sup>[c]</sup>	47.6	24.5	11.5	80.9	50.7	138.4	126.0	129.3	129.3	[d]
<b>16</b>	48.3	22.4	11.5	41.9	51.0	136.0	126.2	129.3	128.3	123.5
<b>17a</b> <sup>[e]</sup>	50.9	26.9	12.4	67.7	30.9	141.0	127.2	128.8	127.5	23.0, 116.6, 145.6
<b>17b</b> <sup>[e]</sup>	50.4	27.0	12.7	68.1	32.1	141.2	127.7	128.6	127.6	26.4, 112.7, 139.6
<b>18</b> <sup>[b]</sup>	49.5	25.1	12.0	79.9	55.8	142.3	125.3	128.9	128.0	-
<b>22</b>	46.2	21.8	12.7	65.8	47.7	-	-	-	-	-
<b>27</b>	50.7	26.4	13.6	75.6	56.7	145.7	126.5	128.5	127.7	-

<sup>[a]</sup> Wegen der Banden anderer Komponenten oder zu geringer Intensität nicht sicher lokalisierbar. - <sup>[b]</sup> Diese Werte stimmen mit denen in Lit.<sup>[12]</sup> überein. - <sup>[c]</sup> (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO als Lösungsmittel. - <sup>[d]</sup> Pyridiniumgruppe: 128.9 (C-3,5), 142.7 (C-2,6), 146.1 (C-4). - <sup>[e]</sup> Die unterschiedlichen Lagen der Methyl- und Nitrilgruppen-Signale (Hauptprodukt:  $\delta = 26.4$ , 112.7; Nebenprodukt: 23.0, 116.6) führen wir auf den abschirmenden syn- $\gamma$ -Effekt der Norpinylgruppe zurück. In Übereinstimmung mit der Interpretation der <sup>1</sup>H-NMR-Daten ordnen wir daher dem Hauptprodukt die Z-Konfiguration **17b** zu.

seinem 2-Phenylisomer in 80 ml Aceton und 40 ml Wasser wurde bei 20°C unter Rühren innerhalb von 10 min portionsweise mit 2.13 g (12.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Man rührte anschließend 3 h bei 20°C, wobei sich die zunächst gelbe Lösung nach

1 h schlagartig entfärbte, extrahierte dann das Gemisch mit Ether (4 × 50 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (5 × 30 ml), trocknete sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem zurückbleibenden gelblichen Öl gewann man durch Blitzchro-

matographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 5:1) und anschließende Umkristallisation aus *n*-Hexan 1.57 g (54%) **18** als farblose Kristalle, Schmp. 78°C (Lit.<sup>[12]</sup> 75%, 70–71°C). – MS (70 eV), *m/z* (%): 187 (5) [M<sup>+</sup> – Br], 106 (8), 105 (100), 91 (3), 79 (3), 77 (16), 55 (3), 51 (4). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>BrO (267.2): ber. C 58.44, H 5.66; gef. C 58.69, H 5.82.

Ein Experiment wurde in Gegenwart von zwei Äquivalenten Triethylamin ausgeführt, was jedoch das Ergebnis nicht veränderte.

*Cyclohex-1-en-1-ylphenylketon* (**19**): Eine gerührte Lösung von 400 mg (1.50 mmol) **18** in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde bei 20°C unter Stickstoff innerhalb von 5 min in kleinen Portionen mit 72 mg (3.0 mmol) Natriumhydrid versetzt. Dann erhitze man 1 h unter Rückfluß, gab nach dem Abkühlen einige Tropfen Wasser zu, filtrierte einen Niederschlag ab, trocknete das Filtrat mit MgSO<sub>4</sub> und engte es i. Vak. ein. Es blieben 215 mg einer gelblichen Flüssigkeit zurück, aus der durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 5:1) 195 mg (70%) einer farblosen Flüssigkeit gewonnen wurden, die zu 80–90% aus **19** bestand, wie der Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturdaten<sup>[30]</sup> zeigte, die allerdings einen überflüssigen Wert ( $\delta = 128.11$ ) unter den <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen enthalten.

*Umsetzung von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**) mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Wasser*

a) *In Abwesenheit von Triethylamin*: Eine Lösung von 500 mg (5.31 mmol) **1**<sup>[31]</sup> in 20 ml Aceton und 10 ml Wasser wurde bei 20°C unter Rühren innerhalb von 10 min portionsweise mit 950 mg (5.34 mmol) NBS versetzt. Dabei färbte sich das Gemisch orange-gelb. Man rührte 2 h bei 20°C, wobei nach 30 min schlagartig Entfärbung eintrat, extrahierte dann mit Ether (3 × 50 ml), wusch die vereinigten Etherphasen mit 50 ml Wasser, trocknete sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus der zurückbleibenden gelblichen Flüssigkeit gewann man durch präparative Gaschromatographie (Säulenlänge 3 m, 20% Carbowax auf Trägermaterial, 100°C) 92 mg (15%) *Bicyclo[4.1.0]heptan-endo-2-ol* (**20**, kürzere Retentionszeit) und 144 mg (25%) *Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on* (**21**, längere Retentionszeit). Die Identifizierung von **20**<sup>[32,33]</sup> und **21**<sup>[32,34]</sup> erfolgte durch Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturdaten.

b) *In Gegenwart von Triethylamin*: Eine Lösung von 2.00 g (21.2 mmol) **1**, 4.30 g (42.5 mmol) Triethylamin und 30 ml Wasser in 60 ml Aceton wurde bei 20°C unter Rühren innerhalb von 10 min portionsweise mit 3.78 g (21.2 mmol) NBS versetzt. Dann rührte man 3.5 h bei 20°C, extrahierte das gelbe Gemisch mit Ether (4 × 100 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (5 × 50 ml), trocknete sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus der zurückbleibenden gelben Flüssigkeit erhielt man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 3:1) in der Reihenfolge der Elution: 64 mg (3%) *Cyclohex-1-en-1-carbaldehyd* (**24**) als farblose Flüssigkeit, 98 mg (2%) *syn-7-Brombicyclo[3.1.1]heptan-endo-6-ol* (**22**) als farblose Kristalle mit Schmp. 102–103°C (aus *n*-Hexan), 1.85 g eines 4.4:1.0-Gemisches aus *endo-7-Brombicyclo[4.1.0]heptan-endo-2-ol* (**23a**, 37%) und *-exo-2-ol* (**23b**, 8%) als farblose Kristalle. Zweimalige Umkristallisation dieses Gemisches aus *n*-Hexan erbrachte 832 mg (20%) reines **23a**, Schmp. 63–64°C. Die Identifizierung von **24** erfolgte durch Vergleich seiner NMR-Spektren mit Literaturdaten<sup>[35]</sup>.

**22**, MS (70 eV) *m/z* (%): 111 (46) [M<sup>+</sup> – Br], 93 (100), 91 (25), 81 (27), 77 (28), 67 (56), 57 (22), 55 (38), 41 (26). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>BrO (191.1): ber. C 44.00, H 5.80; gef. C 44.32, H 5.93.

**23a**, MS (70 eV), *m/z* (%): 192, 190 (0.4, 0.4) [M<sup>+</sup>], 191, 189 (0.5, 0.5), 111 (60), 93 (100), 91 (35), 77 (30), 67 (66), 58 (42), 57 (32),

55 (76), 53 (37), 43 (47), 41 (40), 39 (42). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.13$ – $1.69$  (m, 6H), 1.88 (m, 1H), 2.02 (d,  $J = 9.2$  Hz; OH), 2.06 (m; 1H), 3.36 (t,  $J_{1,7} = J_{6,7} = 7.7$  Hz; 7-H), 4.26 (m; 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 17.7$ , 18.4 (2 d; C-1,6), 19.1 (t; C-4), 22.9 (t; C-5), 31.3 (t; C-3), 31.6 (d; C-7), 68.9 (d; C-2). – C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>BrO (191.1): ber. C 44.00, H 5.80; gef. C 44.06, H 5.74.

**23b**, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.13$ – $1.68$ , 1.70–2.15 (2 m, diese Signale sind durch die von **23a** überlagert), 3.29 (t,  $J_{1,7} = J_{6,7} = 7.0$  Hz; 7-H), 3.80 (m; 2-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.1$  (d; C-6), 18.5, 19.5 (2 t; C-4,5), 20.8 (d; C-1), 30.1 (d; C-7), 31.4 (t; C-3), 65.5 (d; C-2).

*Umwandlung von 23a in Bicyclo[4.1.0]heptan-endo-2-ol* (**20**): Unter Stickstoff wurden 500 mg (2.62 mmol) **23a**, 980 mg (2.79 mmol) Triphenylzinnhydrid<sup>[36]</sup> und 20 mg Azobisisobutyronitril in 20 ml wasserfreiem Cyclohexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man destillierte dann das Cyclohexan ab und führte mit dem Rückstand eine Kurzwegdestillation aus. Bei 100°C (Bad)/17 Torr gingen 279 mg (95%) weitgehend reines **20** als farblose Flüssigkeit über. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben<sup>[32,33]</sup> überein.

*1-Chlor-7-phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan* (**25**): Zu 4.42 mmol *n*-Butyllithium (3.40 ml 1.3 M in Hexan) und 4 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Stickstoff 500 mg eines 13:1-Gemisches aus **10** (2.73 mmol) und seinem 2-Phenylisomer und rührte die Lösung 24 h bei 20°C, wobei sie sich tiefrot färbte. Diese Lösung wurde unter Stickstoff in einen Tropftrichter gebracht und innerhalb von 20 min bei 20°C zu einer Lösung von 843 mg (4.42 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 5 ml wasserfreiem Ether getropft, wobei sich ein farblos-er Niederschlag bildete. Man rührte das Gemisch weitere 2 h bei 20°C, versetzte es dann mit 5 ml Wasser, trennte die Phasen, trocknete die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 90°C (Kugelrohr)/0.015 Torr 472 mg (84%) noch verunreinigtes **25** als rasch erstarrende farblose Flüssigkeit. Durch Blitzchromatographie (basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt-Stufe IV, Petrolether) wurden 138 mg (25%) reines **25** erhalten, Schmp. 46–47°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 206, 204 (17, 53) [M<sup>+</sup>], 176 (33), 169 (100), 167 (33), 154 (60), 153 (57), 152 (35), 141 (100), 128 (41), 115 (42), 91 (91). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.25$ – $1.72$  (m, 6H), 3.22 (m; 2,6-H), 7.16–7.39 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.1$  (t; C-3,5), 20.3 (t; C-4), 26.4 (s; C-7), 45.5 (s; C-1), 47.4 (d; C-2,6), 125.8 (d; *p*-C), 126.3 (d; *o*-C), 128.3 (d; *m*-C), 135.1 (s; *i*-C). – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl (204.7): ber. C 76.28, H 6.40; gef. C 75.70, H 5.67.

*anti-7-Chlor-exo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan-endo-6-ol* (**27**): 150 mg (0.733 mmol) **25**, gelöst in 5 ml Dioxan, wurden mit 2.5 ml 0.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Dann neutralisierte man mit 20 ml einer gesättigten wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, extrahierte mit Ether (3 × 20 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit MgSO<sub>4</sub> und engte sie i. Vak. ein. Aus dem Rückstand gewann man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Essigester 1:1) zunächst zwei strukturell nicht aufgeklärte Produkte in Mengen von 13 und 23 mg und dann 98 mg **27** als farblosen Feststoff. Umlösen aus *n*-Hexan erbrachte 74 mg (45%) **27**, Schmp. 66–67°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 224, 222 (0.07, 0.22) [M<sup>+</sup>], 223, 221 (0.09, 0.20), 187 (7), 133 (10), 106 (7), 105 (100), 77 (10), 55 (6). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 2. – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO (222.7): ber. C 70.11, H 6.79; gef. C 70.54, H 7.63.

*Umwandlung von 27 in exo-6-Phenylbicyclo[3.1.1]heptan-endo-6-ol* (**26**): Unter Stickstoff wurden 138 mg (0.620 mmol) **27**, 232 mg (0.660 mmol) Triphenylzinnhydrid und 5 mg Azobisisobutyronitril in 8 ml wasserfreiem Cyclohexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann engte man i. Vak. ein und erhielt aus dem öligen farblosen Rück-

stand durch Blitzzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Essigester 10:1) 35 mg (30%) **26**, das durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[9]</sup> identifiziert wurde.

- \* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] Aus E. Gerstner, Dissertation, Univ. Würzburg, 1992.
- [2] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1987, S. 1121–1192 (Teil 2).
- [3] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron* 1965, 21, 2749–2769.
- [4] [4<sup>a</sup>] S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 1965, 945–951. – [4<sup>b</sup>] W. v. E. Doering, J. F. Coburn, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1965, 991–995. – [4<sup>c</sup>] W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall, Z. L. F. Gaibel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2365–2368. – [4<sup>d</sup>] H. K. Hall, Jr., E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 110–120. – [4<sup>e</sup>] S. Mazur, A. H. Schroder, M. C. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 262–263. – [4<sup>f</sup>] M. J. Goldstein, M. W. Johnson, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 3331–3334. – [4<sup>g</sup>] C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* 1986, 119, 3027–3044.
- [5] [5<sup>a</sup>] M. Christl, R. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4494–4496. – [5<sup>b</sup>] M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* 1986, 42, 1585–1596. – [5<sup>c</sup>] M. Christl, C. Herzog, P. Kemmer, *Chem. Ber.* 1986, 119, 3045–3058.
- [6] S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5149–5156.
- [7] J. Morf, Dissertation, Univ. München, 1988.
- [8] V. A. Vasin, E. P. Sanaeva, I. Yu. Bolusheva, B. S. Tanaseichuk, L. S. Surmina, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* 1990, 26, 1377–1383; *Chem. Abstr.* 1991, 114, 41782x.
- [9] M. Christl, E. Gerstner, R. Kemmer, G. Llewellyn, T. W. Bentley, *Chem. Ber.* 1994, 127, 367–379, voranstehend.
- [10] F. Alber, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 1992, 125, 757–758.
- [11] M. Christl, M. Lechner, *Chem. Ber.* 1982, 115, 1–13.
- [12] V. V. Razin, N. Yu. Zadonskaya, Kh. T. Shamurzaev, *Zh. Org. Khim.* 1991, 27, 1253–1262; *Chem. Abstr.* 1992, 116, 128227k.
- [13] L. I. Krimen, D. J. Cota, *Org. React.* 1969, 17, 213–325.
- [14] K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., *J. Org. Chem.* 1966, 31, 2250–2254.
- [15] W. Fischer, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 1978, 61, 2336–2350.
- [16] J. S. Pizey, *Synthetic Reagents*, Horwood/Wiley, Chichester/New York, 1974, Bd. II, S. 1–63.
- [17] A. Roedig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1960, Bd. V/4. [17<sup>a</sup>] S. 32. – [17<sup>b</sup>] S. 35. – [17<sup>c</sup>] S. 36.
- [18] [18<sup>a</sup>] K. B. Wiberg, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 571–579. – [18<sup>b</sup>] E. Müller, *Chem. Ber.* 1975, 108, 1401–1412.
- [19] G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2135–2138.
- [20] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987. – [20<sup>a</sup>] S. 47. – [20<sup>b</sup>] S. 22.
- [21] P. G. Gassman, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1308–1310.
- [22] P. G. Gassman, M. J. Mullins, S. Richtsmeier, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5793–5797.
- [23] P. G. Gassman, K. D. Olson, L. Walter, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4977–4979.
- [24] H.-U. Siehl, D. Lenoir, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1990, Bd. E19c, S. 409–439; M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* 1991, 91, 375–397.
- [25] G. A. Olah, *Halonium Ions*, Wiley, New York, 1975; G. F. Koser in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D: The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides, and Azides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1983, S. 1265–1351 (Part 2).
- [26] K. B. Wiberg, G. L. Nelson, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4385–4388.
- [27] M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, *Chem. Ber.* 1986, 119, 141–155.
- [28] R. Stangl, H. Jelinek-Fink, M. Christl, *Chem. Ber.* 1992, 125, 479–484.
- [29] A. Haas in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), 2. Band, Enke, Stuttgart, 1978. – [29<sup>a</sup>] S. 632–633. – [29<sup>b</sup>] S. 633–634.
- [30] G. L. Larson, J. A. Prieto, L. del Valle, *Synth. Commun.* 1989, 19, 1405–1412.
- [31] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 2019–2020; P. G. Gassman, G. D. Richmond, *ibid.* 1970, 92, 2090–2096.
- [32] F. Fringuelli, H. E. Gottlieb, E. W. Hagaman, A. Taticchi, E. Wenkert, P. M. Wovkulich, *Gazz. Chim. Ital.* 1975, 105, 1215–1223.
- [33] G. A. Molander, L. S. Harring, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3525–3532.
- [34] W. G. Dauben, G. H. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 468–472.
- [35] V. P. Baillargeon, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 452–461.
- [36] H. G. Kuivila, O. F. Beumel, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1246–1250.

[251/93]