

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

119. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: R. TEMME

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND


VCH
Verlagsgesellschaft

1986
HEFT 3

INHALT VON HEFT 3

119. Jahrgang 1986

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Pogatzki Volkmar W. und Roesky Herbert W.:</i> Zur Tautomerie kovalenter Cyanide – Reaktionen der Isonitrilform mit Hexafluoraceton	771
<i>Herberhold Max, Ott Jutta und Haumaier Ludwig:</i> Ester der Ferrocendithiocarbon-säure	850
<i>Graalman Onno, Klingebiel Uwe und Meyer Matthias:</i> Sieben- ($N_2O_2Si_3$) und acht-gliedrige ($N_2O_2Si_4$) Ringe aus einem (Hydroxysilyl)hydrazin und 1-Amino-3-fluorsiloxanen	872
<i>Herrmann Wolfgang A. und Andrejewski Dirk:</i> Chemie der Übergangsmetall-Hete-rocyklen-Komplexe, II: Synthese und Elektrochemie von Carbonylchrom-Kom-plexen der Bithiophen-Reihe	878
<i>Franz Thomas, Hanecker Elisabeth, Nöth Heinrich, Stöcker Walter, Storch Wolfgang und Winter Gerhard:</i> Beiträge zur Chemie des Bors, 167: Zur Synthese von Diazadiboretidinen, Borazinen und Octahydratotetrazatetraborocinen durch Stannazan-Spaltung	900
<i>Zenneck Ulrich, Suber Lorenza, Pritzkow Hans und Siebert Walter:</i> Reaktive π -Übergangsmetallkomplexe der 8. Nebengruppe, I: (η^6 -Aren)(η^5 -2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol)eisen: Synthesen aus Bis(aren)eisen und Aren-bis(ethen)eisen	971
<i>Lehmkuhl Herbert, Mehler Klaus, Benn Reinhard, Ruffńska Anna und Krüger Carl:</i> (Cyclopentadienyl)magnesium-Verbindungen und ihre Komplexe mit Lewis-basen	1054

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Hanack Michael und Pradl Ferdinand:</i> Synthese und Solvolyse von Cyclopropyli-denalkylestern	777
<i>Klärner Frank-Gerrit, Glock Volker und Figge Helga:</i> Zum Mechanismus der Cy-clopropan-„walk“-Umlagerung: Synthese und Eigenschaften von Diazoalkan-Addukten des 1,3-Cyclobutadiens	794
<i>Padwa Albert, Dent William, Nimmegern Hildegard, Venkatramanan M. K. und Wong George S. K.:</i> Anwendung von Phenylthio-substituierten Amininen zur Syn-these von Pyrrolidinen	813
<i>Herges Rainer und Ugi Ivar:</i> Cycloadditionen von Homodienen	829
<i>Roth Wolfgang R., Lennartz Hans-Werner, Vogel Emanuel, Leiendecker Markus und Oda Masaji:</i> Hydrierwärmen, 6: Resonanzenergie kondensierter [4n]Annulene ...	837
<i>Neidlein Richard und Leidholdt Rolf:</i> Synthese von 2,5-Diazo-3,6-dicyan- und 2,6-Diazo-3,5-dicyan-1,4-benzochinon zur Darstellung von Dicyanketen	844
<i>Kupfer Rainer und Würthwein Ernst-Ulrich:</i> Synthese und Eigenschaften von sub-stituierten 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salzen	857

<i>Barluenga José, Aznar Fernando, Liz Ramón, Cabal María-Paz, Cano Félix H. und Foces-Foces Concepción: Oxidative Aminomercurierung von 2-Propin-1-olen. Stereoselektive Synthese und Struktur von cis-[1,4]Oxazino[3,2-b]-1,4-oxazin-Derivaten</i>	887
<i>Pandey Bipin, Tikare Ravindra K., Muneer Mohammed, Kamat Prashant V. und George Manapurathu V.: Elektronen-Übertragungs-Reaktionen. Reaktion von Furanonen und Bifurandionen mit Kalium und Sauerstoff</i>	917
<i>Pock Rudolf, Klein Herbert und Mayr Herbert: Elektrophile Alkylierungen von Norbornen – Synthese 7-substituierter Norbornene</i>	929
<i>Mátyus Péter, Zólyomi Gábor, Eckhardt Gert und Wamhoff Heinrich: Reaktionen von Uracilen, 7: Synthese und eine neue Sequenz thermischer [1,5]-sigmatroper Umlagerungen von 6-(Alkylamino)-5-ethenyluracilen</i>	943
<i>Christl Manfred, Mattauch Brigitte, Irrgartinger Hermann und Goldmann Annette: Additionen von Benzvalenen an Nitriloxide. Eine Synthese für Benzvalen-3-carbonitril</i>	950
<i>Christl Manfred, Kemmer Petra und Mattauch Brigitte: 1-Methylbenzvalen – Synthese und einige Reaktionen</i>	960
<i>Neugebauer Franz A., Bock Michael, Kuhnhäuser Sigrid und Kurreck Harry: Darstellung, ESR- und ENDOR-Untersuchung von Radikalkationen des Tetraphenylhydrazins, des 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[c]cinnolins und des Benzo[c]-benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnolins</i>	980
<i>Behr Arno, He Ren, Juszak Klaus-D., Krüger Carl und Tsay Yi-Hung: Steuerungsmöglichkeiten bei der übergangsmetallkatalysierten Umsetzung von 1,3-Dienen mit Kohlendioxid</i>	991
<i>Quast Helmut und Fuchsbauer Hans-Lothar: ESR-spektroskopischer Nachweis intramolekularer Wechselwirkungen in Radikalkationen von Poly(α-methoxy)triptycenen</i>	1016
<i>Hoffmann Reinhard W. und Landmann Bernd: Stereoselektive Synthese von Alkoholen, XXII: E/Z-Selektivität bei der Addition α-substituierter Allylboronsäureester an Aldehyde</i>	1039
<i>Lehmkuhl Herbert, Mehler Klaus, Benn Reinhard, Ruffínska Anna und Krüger Carl: (Cyclopentadienyl)magnesium-Verbindungen und ihre Komplexe mit Lewisbasen</i>	1054
<i>Wamhoff Heinrich und Thiemig Heinz-Albrecht: Heterocyclische β-Enaminoester, 42: Zur Reaktion heterocyclischer β-Enaminonitrile mit O-Methylactimethern. Dimroth-Umlagerung zu neuartigen heterokondensierten Pyrimidophanen</i> ...	1070
<i>Bender Albert, Günther Dieter, Paulus Erich F. und Wingen Rainer: 2-Oxosulfonamide, III: Reaktion von 2-Oxopropansulfonamid mit 2-Chlorbenzaldehyd und anderen substituierten Benzaldehyden</i>	1077
<i>Erba Emanuela, Gelmi Maria Luisa, Pocar Donato und Trimarco Pasqualina: v-Triazoline, XXVI: 1,2,5-Trisubstituierte 3-Pyrrolcarbaldehyde aus N-substituierten Oxazolium-5-olaten und 5-Amino-4,5-dihydro-4-methylen-v-triazolen</i>	1083
<i>Kisch Horst, Millini Roberto und Wang Ing-Jing: Bifunktionelle Katalysatoren zur Synthese cyclischer Carbonate aus Oxiranen und Kohlendioxid</i>	1090

<i>Walter</i> Wolfgang und <i>Saha</i> Chantu Ranjan: Carbonsäure-iminovinylester – <i>O</i> -Acylierungsprodukte der Enaminone mit Carbonsäurechloriden	1095
<i>Clement</i> Bernd und <i>Kämpchen</i> Thomas: ¹⁵ N-NMR-Studien der Tautomerie in <i>N</i> -monosubstituierten Amidinen und in <i>N,N'</i> -Diphenylguanidin	1101
<i>Hopf</i> Henning, <i>Eisenhuth</i> Ludwig, <i>Lehne</i> Verena und <i>Ernst</i> Ludger: Alkine und Cumulene, XVIII: Zur Acetylen-Oligomerisierung nach <i>Nieuwland</i> : Struktur der Tetrameren	1105

CONTENTS OF No. 3

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Pogatzki Volkmar W. and Roesky Herbert W.</i> : Tautomerism of Covalent Cyanides – Reactions of the Isonitrile Form with Hexafluoroacetone	771
<i>Herberhold Max, Ott Jutta, and Haumaier Ludwig</i> : Esters of Ferrocenedithiocarboxylic Acid	850
<i>Graalmann Onno, Klingebiel Uwe, and Meyer Matthias</i> : Seven- ($N_2O_2Si_3$) and Eight-membered ($N_2O_2Si_4$) Rings from a (Hydroxysilyl)hydrazine and 1-Amino-3-fluorosiloxanes	872
<i>Herrmann Wolfgang A. and Andrejewski Dirk</i> : Chemistry of Transition Metal Heterocyclic Complexes, II: Synthesis and Electrochemistry of Carbonyl Chromium Complexes in the Bithiophen Series	878
<i>Franz Thomas, Hanecker Elisabeth, Nöth Heinrich, Stöcker Walter, Storch Wolfgang, and Winter Gerhard</i> : Contributions to the Chemistry of Boron, 167: Synthesis of Diazadiboretidines, Borazines, and Octahydrotetrazatetraborocines via Stannazane Cleavage Reactions	900
<i>Zenneck Ulrich, Suber Lorenza, Pritzkow Hans, and Siebert Walter</i> : Reactive π -Complexes of the Group VIII Transition Metals, I: (η^6 -Arene)(η^5 -2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborol)iron: Syntheses from Bis(arene)iron and Arene-bis(ethene)iron ..	971
<i>Lehmkuhl Herbert, Mehler Klaus, Benn Reinhard, Ruffńska Anna, and Krüger Carl</i> : (Cyclopentadienyl)magnesium Compounds and their Lewis Base Complexes ..	1054

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Hanack Michael and Pradl Ferdinand</i> : Synthesis and Solvolyses of Cyclopropylidenealkyl Esters	777
<i>Klärner Frank-Gerrit, Glock Volker, and Figge Helga</i> : Mechanism of the Cyclopropane "Walk" Rearrangement: Syntheses and Properties of Diazoalkane Adducts of 1,3-Cyclobutadiene	794
<i>Pawda Albert, Dent William, Nimmesgern Hildegard, Venkatramanan M. K., and Wong George S. K.</i> : Utilization of Phenylthio Substituted Amines for the Synthesis of Pyrrolidines	813
<i>Herges Rainer and Ugi Ivar</i> : Cycloadditions with Homodienes	829
<i>Roth Wolfgang R., Lennartz Hans-Werner, Vogel Emanuel, Leiendecker Markus, and Oda Masaji</i> : Heats of Hydrogenation, 6: Resonance Energy of Fused [4n]-Annulenes	837
<i>Neidlein Richard and Leidholdt Rolf</i> : Syntheses of 2,5-Diazido-3,6-dicyano- and 2,6-Diazido-3,5-dicyano-1,4-benzoquinone for the Preparation of Dicyanoketene ..	844
<i>Kupfer Rainer and Würthwein Ernst-Ulrich</i> : Synthesis and Properties of Substituted 1-Alkoxy-2-azaallenium Salts	857

<i>Barluenga José, Aznar Fernando, Liz Ramón, Cabal Maria-Paz, Cano Félix H., and Foces-Foces Concepción: Oxidative Aminomercuration of 2-Propyn-1-ols. Stereoselective Syntheses and Structures of cis-[1,4]Oxazino[3,2-b]-1,4-oxazine Derivatives</i>	887
<i>Pandey Bipin, Tikare Ravindra K., Muneer Mohammed, Kamat Prashant V., and George Manapurathu V.: Electron Transfer Reactions. Reaction of Furanones and Bifurandiones with Potassium and Oxygen</i>	917
<i>Pock Rudolf, Klein Herbert, and Mayr Herbert: Electrophilic Alkylations of Norbornene – Syntheses of 7-Substituted Norbornenes</i>	929
<i>Mátyus Péter, Zólyomi Gábor, Eckhardt Gert, and Wamhoff Heinrich: Reactions of Uracils, 7: Synthesis and Novel Consecutive Thermal [1,5]-Sigmatropic Rearrangements of 6-(Alkylamino)-5-ethenyluracils</i>	943
<i>Christl Manfred, Mattauch Brigitte, Irngartinger Hermann, and Goldmann Annette: Additions of Benzvalene to Nitrile Oxides. A Synthesis for Benzvalene-3-carbonitrile</i>	950
<i>Christl Manfred, Kemmer Petra, and Mattauch Brigitte: 1-Methylbenzvalene – Synthesis and Several Reactions</i>	960
<i>Neugebauer Franz A., Bock Michael, Kuhnhäuser Sigrid, and Kurreck Harry: Generation, ESR, and ENDOR Study of Radical Cations Derived from Tetraphenylhydrazine, 5,6-Dihydro-5,6-diphenylbenzo[c]cinnoline, and Benzo[c]-benzo[3,4]cinnolino[1,2-a]cinnoline</i>	980
<i>Behr Arno, He Ren, Juszak Klaus-D., Krüger Carl, and Tsay Yi-Hung: Possibilities of Controlling Transition Metal-catalyzed Reactions of 1,3-Dienes with Carbon Dioxide</i>	991
<i>Quast Helmut and Fuchsbauer Hans-Lothar: ESR Spectroscopic Detection of Intramolecular Interactions in Radical Cations of Poly(α-methoxy)triptycenes</i>	1016
<i>Hoffmann Reinhard W. and Landmann Bernd: Stereoselective Synthesis of Alcohols, XXII: E/Z-Selectivity on Addition of α-Substituted Allylboronates to Aldehydes</i>	1039
<i>Lehmkuhl Herbert, Mehler Klaus, Benn Reinhard, Ruffinska Anna, and Krüger Carl: (Cyclopentadienyl)magnesium Compounds and their Lewis Base Complexes</i> ..	1054
<i>Wamhoff Heinrich and Thiemi Heinz-Albrecht: Heterocyclic β-Enamino Esters, 42: Reaction of Heterocyclic β-Enamino Nitriles with O-Methylactim Ethers. Dimroth Rearrangement to Novel Heterocondensed Pyrimidophanes</i>	1070
<i>Bender Albert, Günther Dieter, Paulus Erich F., and Wingen Rainer: 2-Oxosulfonamides, III: Reaction of 2-Oxopropanesulfonamide with 2-Chlorobenzaldehyde and other Substituted Benzaldehydes</i>	1077
<i>Erba Emanuela, Gelmi Maria Luisa, Pocar Donato, and Trimarco Pasqualina: v-Triazolines, XXVI: 1,2,5-Trisubstituted 3-Pyrrolicarbaldehydes from N-Substituted Oxazolium-5-olates and 5-Amino-4,5-dihydro-4-methylene-v-triazoles</i> ...	1083
<i>Kisch Horst, Millini Roberto, and Wang Ing-Jing: Preparation of Cyclic Carbonates from Oxiranes and Carbon Dioxide in the Presence of Bifunctional Catalysts</i>	1090
<i>Walter Wolfgang and Saha Chantu Ranjan: Iminovinyl Carboxylates – O-Acyl Products of Enaminones with Acyl Chlorides</i>	1095

<i>Clement Bernd and Kämpchen Thomas: ^{15}N NMR Studies of the Tautomeric Equilibrium of <i>N</i>-Monosubstituted Amidines and of <i>N,N'</i>-Diphenylguanidine</i>	1101
<i>Hopf Henning, Eisenhuth Ludwig, Lehne Verena, and Ernst Ludger: Alkynes and Cumulenes, XVIII: On the Nieuwland Acetylene Oligomerization: Structure of Tetramers</i>	1105

AUTORENREGISTER

<i>Andrejewski, D.</i>	878	<i>Kisch, H.</i>	1090
<i>Aznar, F.</i>	887	<i>Klärner, F.-G.</i>	794
<i>Barluenga, J.</i>	887	<i>Klein, H.</i>	929
<i>Behr, A.</i>	991	<i>Klingebiel, U.</i>	872
<i>Bender, A.</i>	1077	<i>Krüger, C.</i>	991, 1054
<i>Benn, R.</i>	1054	<i>Kuhnhäuser, S.</i>	980
<i>Bock, M.</i>	980	<i>Kupfer, R.</i>	857
<i>Cabal, M.-P.</i>	887	<i>Kurreck, H.</i>	980
<i>Cano, F. H.</i>	887	<i>Landmann, B.</i>	1039
<i>Christl, M.</i>	950, 960	<i>Lehmkuhl, H.</i>	1054
<i>Clement, B.</i>	1101	<i>Lehne, V.</i>	1105
<i>Dent, W.</i>	813	<i>Leidholdt, R.</i>	844
<i>Eckhardt, G.</i>	943	<i>Leiendecker, M.</i>	837
<i>Eisenhuth, L.</i>	1105	<i>Lennartz, H.-W.</i>	837
<i>Erba, E.</i>	1083	<i>Liz, R.</i>	887
<i>Ernst, L.</i>	1105	<i>Mattauch, B.</i>	950, 960
<i>Figge, H.</i>	794	<i>Mátyus, P.</i>	943
<i>Foces-Foces, C.</i>	887	<i>Mayr, H.</i>	929
<i>Franz, T.</i>	900	<i>Mehler, K.</i>	1054
<i>Fuchsbauer, H.-L.</i>	1016	<i>Meyer, M.</i>	872
<i>Gelmi, M. L.</i>	1083	<i>Millini, R.</i>	1090
<i>George, M. V.</i>	917	<i>Muneer, M.</i>	917
<i>Glock, V.</i>	794	<i>Neidlein, R.</i>	844
<i>Goldmann, A.</i>	950	<i>Neugebauer, F. A.</i>	980
<i>Graalmann, O.</i>	872	<i>Nimmegern, H.</i>	813
<i>Günther, D.</i>	1077	<i>Nöth, H.</i>	900
<i>Hanack, M.</i>	777	<i>Oda, M.</i>	837
<i>Hanecker, E.</i>	900	<i>Ott, J.</i>	850
<i>Haumaier, L.</i>	850	<i>Padwa, A.</i>	813
<i>He, R.</i>	991	<i>Pandey, B.</i>	917
<i>Herberhold, M.</i>	850	<i>Paulus, E. F.</i>	1077
<i>Herges, R.</i>	829	<i>Pocar, D.</i>	1083
<i>Herrmann, W. A.</i>	878	<i>Pock, R.</i>	929
<i>Hoffmann, R. W.</i>	1039	<i>Pogatzki, V. W.</i>	771
<i>Hopf, H.</i>	1105	<i>Pradl, F.</i>	777
<i>Irngartinger, H.</i>	950	<i>Pritzkow, H.</i>	971
<i>Juszak, K.-D.</i>	991	<i>Quast, H.</i>	1016
<i>Kämpchen, T.</i>	1101	<i>Roesky, H. W.</i>	771
<i>Kamat, P. V.</i>	917	<i>Roth, W. R.</i>	837
<i>Kemmer, P.</i>	960	<i>Rufińska, A.</i>	1054

<i>Saha, C. R.</i>	1095	<i>Vogel, E.</i>	837
<i>Siebert, W.</i>	971	<i>Walter, W.</i>	1095
<i>Stöcker, W.</i>	900	<i>Wamhoff, H.</i>	943, 1070
<i>Storch, W.</i>	900	<i>Wang, I.-J.</i>	1090
<i>Suber, L.</i>	971	<i>Wingen, R.</i>	1077
<i>Thiemig, H.-A.</i>	1070	<i>Winter, G.</i>	900
<i>Tikare, R. K.</i>	917	<i>Wong, G. S. K.</i>	813
<i>Trimarco, P.</i>	1083	<i>Würthwein, E.-U.</i>	857
<i>Tsay, Y.-H.</i>	991	<i>Zenneck, U.</i>	971
<i>Ugi, I.</i>	829	<i>Zólyomi, G.</i>	943
<i>Venkatramanan, M. K.</i>	813		

Elektrophile Alkylierungen von Norbornen – Synthese 7-substituierter Norbornene

Rudolf Pock, Herbert Klein und Herbert Mayr*

Institut für Chemie der Medizinischen Universität zu Lübeck,
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1

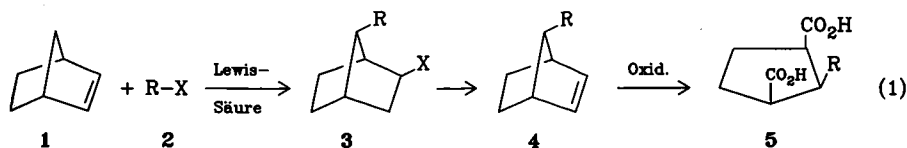
Eingegangen am 12. August 1985

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition S_N1 -reaktiver Alkylhalogenide **2** an Norbornen liefert *syn*-7-Alkyl-*exo*-2-halogenornbornane **3** neben geringen Mengen der *anti*-Isomeren **9**. Bei der Behandlung von **3** mit Kalium-*tert*-butoxid erhält man die *syn*-7-substituierten Norbornene **4**, die zu *all-cis*-1,2,3-trisubstituierten Cyclopentanen oxidiert werden können.

Electrophilic Alkylations of Norbornene – Syntheses of 7-Substituted Norbornenes

The Lewis acid-catalysed addition reactions of S_N1 reactive alkyl halides **2** with norbornene yields *syn*-7-alkyl-*exo*-2-halornbornanes **3** and small amounts of the corresponding *anti*-isomers **9**. When **3** is treated with potassium *tert*-butoxide, the *syn*-7-substituted norbornenes **4** are formed, which may be oxidised to give *all-cis*-1,2,3-trisubstituted cyclopentanes.

Die oxidative Spaltung der Norbornen-Doppelbindung eröffnet einen einfachen Zugang zur Cyclopentan-*cis*-1,3-dicarbonsäure und deren Reduktionsprodukten¹⁾. Entsprechend erhält man aus 7-substituierten Norbornenen *cis,cis*- oder *trans,trans*-1,2,3-trisubstituierte Cyclopentane, je nachdem ob 7-*syn*- oder -*anti*-Norbornen-Derivate eingesetzt werden²⁾. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird im wesentlichen durch den Mangel an einfachen Darstellungsmethoden für 7-substituierte Norbornene eingeschränkt. Wir berichten hier über eine Synthese *syn*-7-substituierter Norbornene, die nach Gl. (1) einen einfachen Zugang zu *cis,cis*-1,2,3-trisubstituierten Cyclopentanen **5** eröffnet.

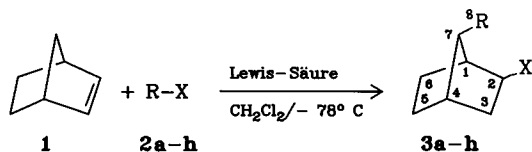


1. Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Norbornen

a) Reaktionsprodukte

Die Alkylhalogenide **2a–h** liefern mit Norbornen (**1**) in Gegenwart von Lewis-Säuren 1:1-Additionsprodukte mit 48–98% Ausbeute (Tab. 1). Die Umsetzungen von **2a–f** liefern Rohprodukte, deren ¹H-NMR-Spektren ausschließlich die *syn*-Isomeren **3a–f** zeigen, doch finden sich in den Mutterlauge der kristallisierten

syn-Additionsprodukte **3** Hinweise auf die entsprechenden *7-anti*-Isomeren **9** (Strukturbeweis Kap. 2).



Tab. 1. Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden (**2**) an Norbornen (**1**) in Dichlormethan

	R	X	Katalysator	% Ausb. ^{a)}
a	Ph(CH ₃)CH	Cl	SnCl ₄	84
b	(CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O ^{b)}	53
c	(C ₆ H ₅) ₂ CH	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O SnCl ₄	98 78
d	(C ₆ H ₅) ₂ CH	Br	ZnBr ₂ /Et ₂ O	73
e	(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ CH	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O	98
f	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O	48
g	CH ₃ OCH ₂	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O	63 ^{c)}
h	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂	Cl	ZnCl ₂ /Et ₂ O	69 ^{c)}

^{a)} Einschließlich geringer Mengen an *7-anti*-Isomeren. — ^{b)} ZnCl₂/Et₂O vgl. Lit.¹⁴⁾. — ^{c)} **3g**:**6g** = 78:22; **3h**:**6h** = 79:21.

α -Phenylethylchlorid (**2a**) ist die am wenigsten reaktive Verbindung, die sich mit Norbornen sauber zu einem 1:1-Produkt umsetzen ließ. *tert*-Butylchlorid und Adamantylchlorid, die sich bei vergleichbaren Reaktionen als weniger aktive Alkylierungsmittel erwiesen haben³⁾, ergaben mit Norbornen komplexe Produktgemische. Bei der Umsetzung von Prenylchlorid (**2b**) mit Norbornen erhält man die in Tab. 1 angegebene Ausbeute nur bei Verwendung eines Norbornen-Überschusses. Andernfalls kommt es in erheblichem Ausmaß zum elektrophilen Angriff auf die dreifach alkylierte Doppelbindung von **3b** und somit zur Bildung von 2:1-Produkten⁴⁾.

Die Konstitution der Additionsprodukte **3** ergibt sich aus der C_s-Symmetrie ihrer Eliminierungsprodukte **4** (Kap. 2). Sofern 2-H der Norbornane **3** im ¹H-NMR-Spektrum von den restlichen Signalen separiert ist, erkennt man es als Doppeldublett mit *J* = 7.5 und 3–5 Hz; daraus folgt seine *endo*-Stellung, weil nur in dieser Position die Kopplung zum Brückenkopf-H etwa 0 ist⁵⁾.

Aus Inkrementen für das Norbornan-System⁶⁾ berechnet man für die stereoisomeren *syn*- bzw. *anti-7-Methyl-exo-2-chlornorbornane* die in Schema 1 wiedergegebenen ¹³C-NMR chemischen Verschiebungen. Tab. 2 zeigt, daß die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe 2, 3, 5 und 6 in den Norbornanen **3** von der Natur des Substituenten an C-7 weitgehend unabhängig sind. Aus der Übereinstimmung der beobachteten chemischen Verschiebungen für C-3, 5, 6 mit den

für das *syn*-7-Methyl-Derivat berechneten Werten schließen wir auf die entsprechende Konfiguration des Kohlenstoffs 7 in den Norbornanen **3**. NOE-Differenzspektren am Eliminierungsprodukt **4c** bestätigen diese Zuordnung (Kap. 2).

Schema 1

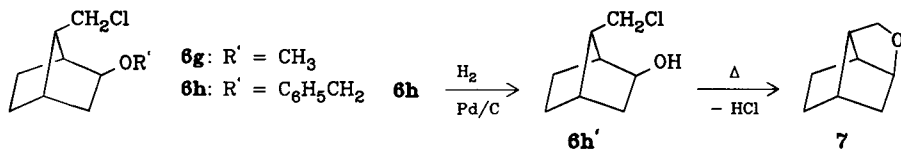
	R	R'	C-2	C-3	C-5	C-6
	H	CH ₃	59.3	41.0	29.4	27.9
	CH ₃	H	63.1	44.8	25.6	24.1

 Tab. 2. ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen einiger *exo*-2-*syn*-7-disubstituierter Norbornane **3** und **6** in CDCl₃

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8 ^{a)}	Sonstige
3a^{b)}	46.44	61.46	41.62	38.75	29.26	27.72	58.05	36.22	21.42, 21.78 (CH ₃), 125.57, 125.82 (C _p), 126.82, 127.42, 128.06, 128.27 (C _o , C _m), 147.58 (C _i)
3b	50.87	61.40	41.80	40.10	29.15	27.94	47.68	26.69	17.87 (CH ₃), 25.78 (CH ₃), 124.22, 131.08 (d, s, -CH=C(CH ₃) ₂)
3c	48.42	61.46	41.65	39.41	29.21	27.73	55.33	46.69	125.77, 125.89 (C _p), 127.56, 128.14, 128.29 (C _o , C _m), 144.48, 144.97 (C _i)
3f	52.78	61.58	41.77	40.07	29.15	27.82	47.51	33.19	55.09 (OCH ₃), 113.58 (C _o), 129.59 (C _o), 134.57 (C _i), 157.56 (C _p)
3g	50.56	61.22	41.67	38.74	28.75	28.07	47.24	71.21	58.84 (OCH ₃)
3h	47.17	61.24	41.63	38.73	28.72	28.01	50.50	68.75	73.12 (CH ₂ -Ph), 127.43 (C _p), 127.67, 128.27 (C _o , C _m), 138.65 (C _i)
6g	42.20	84.76	36.97	37.88	28.88	25.72	52.72	44.42	56.34 (OCH ₃)
6h	42.51	82.75	37.31	37.89	28.86	25.70	52.81	44.54	70.86 (CH ₂ -Ph), 127.40 (C _p), 127.51, 128.33 (C _o , C _m), 138.66 (C _i)

^{a)} ≙ Kohlenstoff an C-7. — ^{b)} Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Isomeren nicht eindeutig.

Die α -Chlorether **2g, h** liefern außer den entsprechenden Additionsprodukten **3g, h** noch deren Isomere **6g, h**, die bei der Behandlung mit KO^tBu (Kap. 2) unverändert bleiben. Da beim Behandeln von reinem **6h** mit ZnCl₂/Et₂O keine Umwandlung zu **3h** erfolgte, muß das bei der Addition der Chlorether an Norbornen resultierende Produktverhältnis kinetisch gelenkt sein.

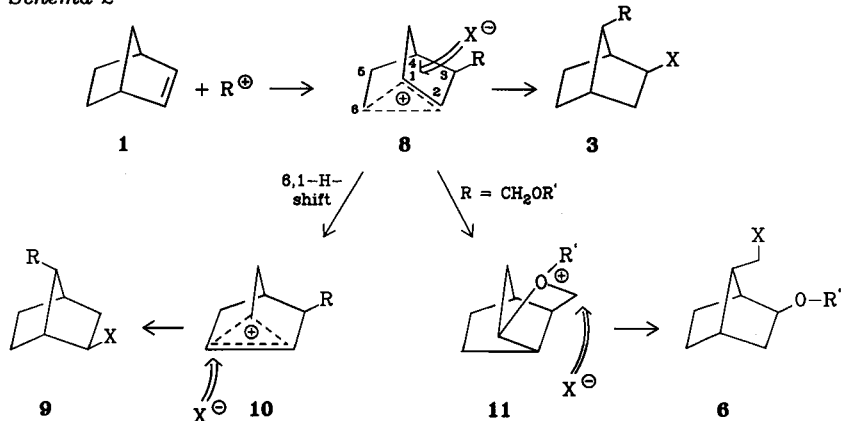


Das Vorliegen eines ähnlichen Substitutionsmusters in den Verbindungen **3** und **6** folgt aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2), die sich im wesentlichen in der chemischen Verschiebung von C-2 und dem an C-7 befindlichen Methylenkohlenstoff (C-8) unterscheiden. Da NMR-Verschiebungsexperimente an **6g, h** wegen zu geringer Komplexbildungstendenz mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ scheiterten, wurde zur Absicherung der Struktur die Benzylgruppe aus **6h** hydrogenolytisch abgespalten. Der dabei erhaltene Alkohol **6h'** zeigt die für diese Struktur erwarteten Lanthaniden-induzierten ^1H -NMR-Verschiebungen (große Effekte an CH_2 , 1-H, 2-H, 3- H_{exo}) und geht beim Destillationsversuch in den bereits bekannten cyclischen Ether **7**⁷⁾ über.

b) Reaktionsmechanismus

Bei elektrophilen Additionen an Norbornen wurden im allgemeinen Produktgemische beobachtet. Lediglich Elektrophile, die stark zur Verbrückung neigen, addieren sich, ohne daß eine Gerüstumlagerung eintritt: Quecksilber- und Thalliumacetat liefern durch *syn*-Addition *exo*-2,3-disubstituierte Norbornane⁸⁾ während Arylsulfonylchloride bevorzugt in einer *anti*-Addition *exo*-2-Sulfonyl-*endo*-3-chlornorbornane⁹⁾ ergeben. Die Verbrückungstendenz der Halogene reicht nicht aus, um Gerüstumlagerungen zu verhindern; bei der Bromierung und Chlorierung entstehen als Hauptprodukte 2,7-Dihalogennorbornane und 3-Halogen-nortri-cyclane¹⁰⁾. Die Produkte der Protonen-katalysierten Halogenwasserstoff- und Alkohol-Additionen lassen sich schließlich über intermediäre 2-Norbornylkationen (Schema 2, $\text{R} = \text{H}$) deuten, die vom Nucleophil an C-1 oder C-2 angegriffen werden können¹¹⁾.

Schema 2

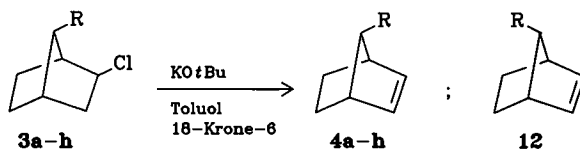


Schema 2, das die Entstehungsweise der von uns isolierten Reaktionsprodukte deutet, unterstreicht die Analogie zwischen den elektrophilen HX - und den Lewis-Säure-katalysierten RX -Additionen. Wie bei den HX -Additionen entsteht auch hier zunächst das Norbornylkation **8**; anders als bei den H^+ -Additionen sind nun

aber C-1 und C-2 nicht mehr identisch, und der C-1- ist gegenüber dem C-2-Angriff vermutlich aus sterischen Gründen begünstigt, so daß **3** entsteht. Die in geringer Menge entstehenden *anti*-7-Additionsprodukte **9** lassen sich durch eine 6,1-Hydrid-Wanderung¹²⁾ deuten. Bei der Addition der Chlorether **2g, h** an Norbornen entstehen schließlich Carbeniumionen **8** ($R = CH_2OR'$), die eine Cyclisierung zu den Oxoniumionen **11** eingehen können. Anschließend nucleophile Ringöffnung liefert die Produkte **6g, h**. Analog der Bildung von **11** wurde die Entstehung von **7** bei der Säure-katalysierten Formaldehyd-Addition an **1** gedeutet⁷⁾.

2. Darstellung und Charakterisierung 7-substituierter Norbornene

Behandelt man die 2-Chlornorbornane **3a–h** in siedendem Toluol mit Kalium-*tert*-butoxid in Gegenwart von 18-Krone-6, so erhält man in guten Ausbeuten die *syn*-7-substituierten Norbornene **4a–h**, deren ¹³C-NMR-Daten in Tab. 3 wiedergegeben sind.



Tab. 3. ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der *syn*-7-substituierten Norbornene **4**

	C-1,4	C-2,3	C-5,6	C-7	C-8 ^{a)}	Sonstige
4a	44.51 44.88	132.28 132.76	25.13 25.61	67.90	36.74	21.26 (CH ₃), 125.56 (C _p), 127.06, 128.16 (C _o , C _m) 148.00 (C _i)
4b	45.35	132.29	25.33	60.34	17.72	25.69 (CH ₃), 25.85 (CH ₃), 124.40, 131.11 (d, s –HC=C(CH ₃) ₂)
4c	45.09	132.78	25.32	64.54	48.53	125.78 (C _p), 127.98, 128.29 (C _o , C _m), 145.34 (C _i)
4e	45.09	132.75	25.32	64.63	47.63	20.93 (CH ₃), 127.74, 128.96 (C _o , C _m), 134.98 (C _p), 142.58 (C _i)
4f	45.32	132.38	25.27	61.95	32.76	55.06 (OCH ₃), 113.51 (C _m), 129.47 (C _o), 134.72 (C _i), 157.47 (C _p)
4h	43.74	132.38	25.20	59.67	69.25	72.93 (CH ₂ –Ph), 127.36 (C _p), 127.51, 128.26 (C _o , C _m), 138.82 (C _i)

a) ≙ Kohlenstoff an C-7.

Die Diphenylmethyl-substituierte Verbindung **4c** zeigt einen Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen dem Benzhydryl-H und den Vinylwasserstoffen sowie zwischen 7-H und den *exo*-ständigen Protonen an C-5 und C-6, wodurch die Konfiguration an C-7 eindeutig festgelegt ist.

Verwendet man für die Eliminierungen rohe, nicht umkristallisierte Additionsprodukte, so beobachtet man in geringen Mengen Nebenprodukte, denen man aufgrund der Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen die Struktur

12 zuordnen kann (Tab. 4). Daraus folgern wir, daß bei den Additionen von 2 an 1 neben 3 in geringer Menge die *anti*-Isomeren 9 entstehen.

Tab. 4. Differenzen der ^{13}C -NMR-Verschiebungen zwischen *syn*-7- und *anti*-7-substituierten Norbornenen ($\delta(4) - \delta(12)$)

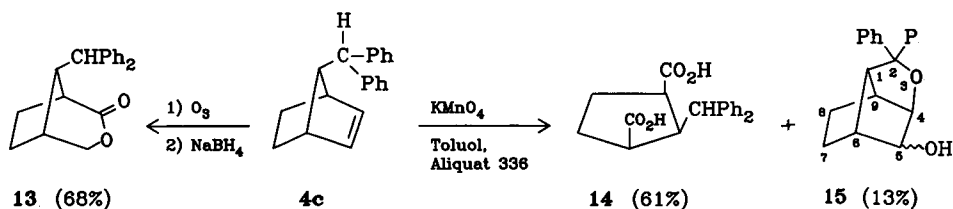
R	C-1, C-4	C-2, C-3	C-5, C-6	C-7
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}$ e	1.77	-4.42	3.47	1.74
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ c	1.77	-4.41	3.47	1.76
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}$ a ^{a)}	1.67	-4.66	3.46	1.79
$\text{CH}_3^{\text{b)}$	1.8	-5.4	4.1	1.4

a) Mittelwert der beiden Diastereomeren. — b) Aus Lit.⁶⁾

Die 2-Alkoxy-7-(chlormethyl)norbornane 6 werden bei der Behandlung mit Kalium-*tert*-butoxid nicht verändert.

3. Oxidationen

An der *syn*-7-(Diphenylmethyl)-substituierten Verbindung 4c sollten einige Möglichkeiten zur oxidativen Ringöffnung erprobt werden. Während die Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung uneinheitliche Produktgemische ergab, erhielten wir durch reduktive Aufarbeitung mit Natriumhydridborat 68% des Lactons 13, das im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} aufweist.



Die Phasen-Transfer-katalysierte Oxidation von 4c mit Kaliumpermanganat lieferte dagegen die *all-cis*-Dicarbonsäure 14 mit 61% Ausbeute. Daneben entstand der in wäßrigem Alkali unlösliche tricyclische Ether 15, dessen Konstitution durch Analyse der Protonenkopplungen im ^1H -NMR ermittelt wurde. Es gelang jedoch nicht, einen eindeutigen Beweis für die Orientierung der OH-Gruppe zu finden.

4. Schlußfolgerungen

Die Lewis-Säure-katalysierte Addition $\text{S}_{\text{N}}1$ -reaktiver Alkylhalogenide an Norbornen und anschließende Chlorwasserstoff-Eliminierung stellt einen einfachen Zugang zu *syn*-7-substituierten Norbornenen dar, der sich noch direkter gestalten läßt, wenn man auf die Isolierung und Reinigung der Zwischenstufe verzichtet. In diesem Fall enthalten die Produkte jedoch ca. 10% der entsprechenden *anti*-Isomeren.

Die komplexen Produktgemische, die bei der Umsetzung mit *tert*-Butylchlorid oder Adamantylchlorid erhalten wurden, zeigen die Grenzen der Methode: Nur Verbindungen, die eine größere Ionisationsfähigkeit als *tert*-Alkylhalogenide besitzen, lassen sich glatt an Norbornen addieren. Zwar finden sich in den mit *tert*-Alkylhalogeniden erhaltenen Produktgemischen, in Übereinstimmung mit früheren Voraussagen^{3,13}, Hinweise auf das Vorliegen von 1:1-Produkten, doch sind für die Additionen so scharfe Reaktionsbedingungen erforderlich, daß vielfältige Umlagerungen im Norbornan-Teil die synthetische Nutzbarkeit einschränken.

Neben **4h** mit dem leicht abspaltbaren Benzylrest dürften vor allem Allylierungsprodukte, wie **4b**, als Synthesebausteine von Interesse sein, weil hieraus durch oxidative Spaltung Cyclopentanderivate **5** mit R = CH₂-CO₂H, CH(Alkyl)-CO₂H und C(Alkyl)₂-CO₂H zugänglich werden sollten.

Wir danken Herrn *Rainer Koschinsky* für die Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Herrn *J. Bartl* und Frau *Monika Rubow* für die Durchführung einiger Experimente, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: 60 MHz: Jeol JNM-C-60 HL, 200 MHz: Varian XL 200; da häufig komplexe Spinsysteme beschrieben werden, deren Erscheinungsbild sich bei Änderung der Feldstärke stark ändert, wird das verwendete Gerät jeweils spezifiziert. — ¹³C-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100 und Varian XL 200. — Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A.

Lösungsmittel: Das bei den elektrophilen Alkylierungen eingesetzte Dichlormethan wurde über Phosphor(V)-oxid und anschließend Pb/Na-Legierung destilliert. Das bei den Eliminierungen eingesetzte Toluol wurde über Na-Draht getrocknet. Das bei vielen Alkylierungen als Katalysator verwendete Zinkchlorid-Ether-Gemisch wurde nach Lit.¹⁴) hergestellt und als 20–25proz. Stammlösung von ZnCl₂ in Ether/Dichlormethan (v/v = 1/2) aufbewahrt.

a) Norbornen (**1**) und 1-Chlor-1-phenylethan (**2a**)

exo-2-Chlor-*syn*-7-(1-phenylethyl)norbornan (**3a**): 9.41 g (99.9 mmol) **1** wurden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, auf –78°C gekühlt und mit einer Lösung von 1.8 ml (15.3 mmol) SnCl₄ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Dazu wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 3.75 g (26.7 mmol) **2a** in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach 47 h wurde die gelb gefärbte Lösung auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen, ausgeschüttelt und die organische Phase über CaCl₂ getrocknet. Vakuumdestillation (80–85°C (Bad)/8 Pa) ergab 5.25 g (84%) **3a** als Diastereomerenmischung (≈1:1) neben einer Spur eines unbekanntes Isomeren. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.00–2.60 (m; 1,3,4,5,6,7-H überlagert von 2 d bei 1.25 und 1.36 mit J = 7.0 Hz, J = 6.9 Hz; CH₃, zusammen 12 H), 3.20–3.40 (m; 1 H, Benzyl-H), 3.80–4.00 (m; 1 H, 2-H), 7.10–7.35 (m; 5H, Aromaten-H).

C₁₅H₁₉Cl (234.8) Ber. C 76.74 H 8.16 Gef. C 77.29 H 8.05

syn-7-(1-Phenylethyl)norbornen (**4a**): Eine Mischung von 6.20 g (55.3 mmol) KO^tBu, 0.130 g (0.492 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 3.53 g (15.0 mmol) **3a** wurde in 50 ml absol. Toluol 23 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde auf Wasser gegossen und gewaschen, die organische Phase getrocknet. Zweifache Destillation bei 35–40°C (Bad)/3 Pa ergab 1.22 g (41%) **4a**, das Spuren von **12a** und unbekanntes

Nebenprodukten enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 0.67\text{--}2.17$ (m; 5H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.10 (d, $J = 6$ Hz; 3H, CH_3), 2.25, 2.80 (2 br. s; 2H, 1-H, 4-H), 2.40–2.70 (m; 1H, Benzyl-H), 5.87 (br. s; 2H, 2-H, 3-H), 6.83–7.27 (m; 5H, Aromaten-H).

Folgende $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale sind vermutlich **12a** zuzuordnen: 20.28 (q; C-9), 21.83, 21.98 (2 t; C-5, C-6), 39.00 (t; C-8), 42.80, 43.25 (2 d; C-1, C-4), 66.11 (d; C-7), 136.87, 137.49 (2 d; C-2, C-3), 146.60 (s; C_i).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.67 H 9.33

b) *Norbornen (1) und 1-Chlor-3-methyl-2-buten (2b)*

exo-2-Chlor-syn-7-(3-methyl-2-butenyl)norbornan (3b): 4.70 g (49.9 mmol) **1** wurden in 60 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 1.39 g (10.2 mmol) ZnCl_2 in 1.67 ml (16.1 mmol) Ether und 3.34 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dazu wurde innerhalb von 2 h eine Lösung von 1.00 g (9.56 mmol) **2b** in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 45 min wurde die Lösung auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Destillation ergab 1.00 g (53%) **3b** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. $65\text{--}75^\circ\text{C}$ (Bad)/70 Pa. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 0.67\text{--}2.50$ (m; 17H, 1,3,4,5,6,7-H, $\text{CH}_2\text{--CH=}$ überlagert durch 2 s bei 1.63, 1.70 (2 CH_3)), 3.82 (mc; 1H, 2-H), 5.13 (br. t; $J = 7$ Hz; 1H, Vinyl-H). — MS (70 eV): $m/z = 200$, 198 (16%, 50%, M^+), 185 (1), 183 (5), 172 (2), 170 (8), 163 (22), 162 (47), 157 (3), 155 (12), 147 (24), 142 (10), 136 (7), 135 (6), 134 (18), 133 (21), 129 (16), 121 (33), 119 (54), 108 (93), 107 (48), 93 (100), 91 (70).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (198.7) Ber. C 72.52 H 9.64 Gef. C 72.29 H 9.47

syn-7-(3-Methyl-2-butenyl)norbornen (4b): Eine Lösung von 4.17 g (37.2 mmol) KOtBu , 2.52 (12.7 mmol) **3b** und 0.610 g (2.31 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan in 50 ml Toluol wurde 6.5 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde auf Wasser gegossen, die wäßrige Phase ausgeethert, getrocknet und destilliert: 1.51 g (73%) **4b** neben etwa 10% **12b** als farblose Flüssigkeit, mit Sdp. $67\text{--}78^\circ\text{C}$ (Bad)/80 Pa. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 0.67\text{--}2.00$ (m; 13H, 4,5,7-H, $\text{CH}_2\text{--CH=C}(\text{CH}_3)_2$, Methylsignale bei $\delta = 1.52$, 1.63), 2.57 (mc; 2H, 1-H, 4-H), 5.00 (mc; 1-H, $\text{CH}_2\text{--CH=}$), 5.83 (mc; 2H, 2-H, 3-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.41 H 11.39

c) *Norbornen (1) und Chlordiphenylmethan (2c)*

exo-2-Chlor-syn-7-(diphenylmethyl)norbornan (3c): Zu einer Lösung von 5.80 g (61.6 mmol) **1**, 0.834 g (6.12 mmol) ZnCl_2 und 0.999 ml (9.63 mmol) Ether in 80 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C innerhalb von 10 min 10.0 g (49.3 mmol) **2c** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 18 h wurde die schwach gelbliche Lösung auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen, die organ. Phase getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Umkristallisation aus Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$)/Ethanol ergab 8.30 g (57%) **3c** in farblosen Quadern mit Schmp. $101\text{--}102^\circ\text{C}$ und als Nachfällung 6.00 g (41%) etwas durch **9c** verunreinigtes Produkt. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.00\text{--}1.30$ (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.50–1.80 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 1.90–2.36 (m; 4H, 1,3,4-H), 2.48 (br. d, $J = 12.5$ Hz; 1H, 7-H), 3.93 (ddd, $J = 8.1$ Hz, $J = 4.6$ Hz, $J = 0.6$ Hz; 1H, 2-H), 4.56 (d, $J = 12.5$ Hz; 1H, 8-H), 7.10–7.45 (m; 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (296.8) Ber. C 80.93 H 7.13 Gef. C 80.88 H 7.08

syn-7-(Diphenylmethyl)norbornen (4c): 3.20 g (28.5 mmol) KOtBu , 0.126 g (0.477 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 1.00 g (3.37 mmol) **3c** wurden in 50 ml Toluol 6.7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Umkristallisation des Rückstands aus Ethanol ergab 0.791 g (90%) **4c** in farblosen Nadeln vom Schmp. $59\text{--}60^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,

200 MHz): $\delta = 0.90-1.01$ (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.65–1.75 (m; 5,6- H_{exo}), 2.35 (br. d, $J = 11.3$ Hz; 7-H), 2.53 (mc; 2H, 1-H, 4-H), 3.92 (d, $J = 11.3$ Hz; 1H, $CHPh_2$), 5.95 (mc; 2H, 2-H, 3-H), 7.09–7.29 (m; 10H, Aromaten-H). NOE-Differenzspektroskopie: Einstrahlung der Resonanzfrequenzen von 2,3-H verstärkt die Signale von 8-H, 1-H und 4-H. Einstrahlung der 7-H-Frequenz verstärkt die Absorption von 8-H, 1-H, 4-H sowie 5,6- H_{exo} .

$C_{20}H_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.27 H 7.81

Führt man die HCl-Eliminierung an der an **9c** angereicherten Mutterlauge von **3c** durch, erhält man ein Gemisch von **4c** und **12c**, aus dem sich die ^{13}C -NMR-Daten von **12c** entnehmen lassen: ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 21.85$ (t; C-5, C-6), 43.32 (d; C-1, C-4), 50.83 (d; C-8), 62.78 (d; C-7), 126.07 (d; C_p), 127.92 (d; C_o), 128.33 (d; C_m), 137.19 (d; C-2, C-3), 143.89 (s; C_i).

Ozonolyse von 4c: In eine Lösung von 500 mg (1.92 mmol) **4c** in 125 ml Ethanol wurde bei $-78^\circ C$ bis zur Blaufärbung ein Sauerstoff/Ozon-Strom eingeleitet. Nach Entfernung des überschüssigen Ozons durch einen Stickstoff-Strom wurde auf Raumtemp. aufgewärmt. Die Lösung wurde mit 2.00 g (52.9 mmol) Natriumtetrahydridoborat versetzt, 15 min lang zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser versetzt. Die mit verd. Salzsäure angesäuerte Lösung wurde 3mal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die organ. Phasen mit gesätt. wäbr. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Umkristallisation aus Aceton ergab 380 mg (68%) **13** in glänzenden farblosen Stäbchen.

syn-8-(Diphenylmethyl)-3-oxabicyclo[3.2.1]octan-2-on (13): Schmp. 205–206°C (Aceton). — IR (KBr): 3020 (Aryl-CH), 2980, 2900, 2880 (CH), 1730 (C=O), 1600 (Aromaten-Gerüst), 1450 (CH-Def.), 1250, 1210, 1190 (C–O), 1150, 1090, 1070, 1040, 820, 750, 710 cm^{-1} (out of plane). — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$, 200 MHz): $\delta = 1.70-1.90$ (m; 2H, 6,7- H_{exo}), 1.98–2.20 (m; 3H, 5-H, 6,7- H_{endo}), 2.44 (dd, $J_{1,8} = 4$ Hz, $J_{1,7,exo} = 4.8$ Hz; 1H, 1-H), 3.14 (dt, $J_{8,9} = 12$ Hz, $J_{8,1} = J_{8,5} = 4$ Hz, 1H, 8-H), 3.96 (d, $J = 12$ Hz; 1H, $CHPh_2$), 4.13 und 4.45 (AB-Teil eines ABX-Systems; $J_{AB} = 12$ Hz, $J_{AX} \approx 3$ Hz, $J_{BX} = 0$ Hz; 2H, 4-H), 7.10–7.66 (m; 10H, Aromaten-H); alle hier angegebenen Kopplungsbeziehungen wurden durch Spin-Spin-Entkopplungsexperimente bestätigt. — ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 27.82, 28.19$ (2 t; C-6, C-7), 34.34 (d; C-5), 45.09, 46.37, 49.87 (3 d; $CHPh_2$, C-8, C-1), 72.29 (t; C-4), 126.22, 126.17 (2 d; C_p), 127.22, 127.16, 128.37, 128.34 (4 d, C_o , C_m), 143.47, 143.21 (2 s, C_i), 172.31 (s, C-2). — MS (70 eV): $m/z = 293$ (4), 292 (21%, M^+), 260 (0.5), 233 (1), 205 (1), 193 (0.5), 191 (1), 180 (0.5), 168 (18), 167 (100), 166 (5), 165 (11).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.02 H 6.89

Oxidation von 4c mit $KMnO_4$: 503 mg (1.93 mmol) **4c** wurden in 30 ml Toluol gelöst, 5 Tropfen Aliquat 336 zugegeben und innerhalb von 20 min eine Lösung von 1.08 g (6.83 mmol) $KMnO_4$ in 80 ml H_2O zugetropft. Dann wurde 3 h auf $50^\circ C$ erhitzt und nach dem Abkühlen mit verd. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt bis die organ. Phase nicht mehr violett gefärbt war. Man filtrierte das MnO_2 ab, trennte die organ. Phase ab und extrahierte die wäbr. Phase mit 2×50 ml Ether. Die vereinigten organ. Phasen wurden mit 3×50 ml 2 M NaOH extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die wäbr. Phasen wurden am Rotationsverdampfer auf ca. 100 ml eingengt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei 398 mg rohes **14** anfiel. Umkristallisation aus Aceton ergab 382 mg (61%) *cis,cis*-2-(Diphenylmethyl)-1,3-cyclopentandicarbonsäure (**14**) in farblosen, stark lichtbrechenden sargförmigen Kristallen vom Schmp. 241–242°C. — 1H -NMR ($[D_6]DMSO$, 200 MHz): $\delta = 1.90-2.00$ (m; 4H, 4-H, 5-H), 2.52–2.60 (m; 2H, 1-H, 3-H), 3.34–3.40 (dt, $J = 12.7$ Hz, $J_{1,2} = J_{2,3} = 7.3$ Hz; 1H, 2-H), 4.82 (d, $J = 12.7$ Hz; 1H, $CHPh_2$), 7.05–7.40

(m; 10H, Aryl-H), 11.7 (s; 2H, OH). — IR (KBr): 3400 (OH), 3000, 2930 (OH, Aryl-H, CH), 1690 (C=O), 1480, 1440 (CH-Def.), 1420, 1350, 1260, 1250, 1220, 1210 (CO), 1060, 1020, 1000, 990, 960, 940, 890, 820, 790, 740, 700 (out of plane), 610 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/z = 324 (5%, M^+), 306 (24), 289 (m^* , 324 \rightarrow 306), 288 (9), 278 (3), 271.1 (m^* , 306 \rightarrow 288), 260 (2), 243 (3), 233 (5), 232 (2), 206 (1), 205 (2), 191 (1), 167 (100), 166 (5), 165 (11), 152 (7), 129 (2), 128 (2), 115 (3), 91 (7).

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.01 H 6.22

Durch Umsetzung mit Diazomethan wurde der 14-Dimethylester (Schmp. 153–154 °C aus Methanol) erhalten, der dank besserer Löslichkeit die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums ermöglicht. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 28.86 (t; C-4, C-5), 44.72 (d; C-1, C-3), 49.58, 50.50 (2 d; CHPh_2 , C-2), 51.14 (q; OCH_3), 126.24 (d; C_p), 127.62 (d; C_o), 128.41 (d; C_m), 144.36 (s; C_i), 174.40 (s; C=O).

Einengen der etherischen Phase, aus der 14 durch Alkali-Extraktion entfernt wurde, lieferte einen Rückstand, aus dem durch Umkristallisation aus Aceton 75 mg (13%) 15 erhalten wurden.

2,2-Diphenyl-3-oxatricyclo[4.3.0.0^{4,9}]nonan-5-ol (15): Schmp. 134–135 °C. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.20–1.80 (m; 4H, 7,8-H), 2.15 (mc; 1H, 6-H), 2.32 (d, J = 11.7 Hz; 1H, OH), 2.49 (mc; 1H, 9-H), 2.96 (br. s; 1H, 1-H), 3.47 (ddd, $J_{5,\text{OH}}$ = 11.7 Hz, $J_{4,5}$ = 3.1 Hz, $J_{5,6}$ = 1.7 Hz; 1H, 5-H), 4.35 (t, $J_{4,5} \approx J_{4,9} \approx 3.1$ Hz; 1H, 4-H), 7.07–7.35, 7.40–7.54 (2 m, 10H, Aromaten-H); alle hier angegebenen Kopplungsbeziehungen wurden durch Spin-Spin-Entkopplungsexperimente bestätigt. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 18.20, 30.33 (2 t; C-7, C-8), 44.27, 45.97, 57.27 (3 d; C-1, C-6, C-9), 74.49, 82.97 (2 d; C-4, C-5), 85.90 (s; C-2), 126.34, 127.16 (2 d; 2 C_p), 124.72, 125.86, 128.07, 128.78 (4 d; C_o , C_m), 145.18, 147.80 (2 s; C_i). — IR (KBr): 3520 (OH), 3080, 3040, 3020 (Aryl-H), 2960, 2940, 2860 (CH), 1590, 1480 (Aromaten-Gerüst), 1440 (CH_2 -Def.), 1410 (OH-Def.), 1300, 1270, 1230, 1220, 1200, 1130, 1080 (CO), 1050, 1030, 1010, 980, 940, 910, 890, 850, 820, 780, 770, 750, 730, 700 (out of plane), 650, 630 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/z = 293 (13), 292 (59%, M^+), 274 (32), 264 (8.6), 257.1 (m^* , 292 \rightarrow 274), 256 (3), 247 (22), 246 (100), 245 (30), 233 (36), 232 (17), 230 (15), 222 (13), 221 (15), 219 (14), 218 (39), 217 (45), 215 (32), 207 (16), 206 (12), 205 (41), 204 (14), 203 (12), 202 (9), 193 (25), 192 (11), 191 (14), 183 (12), 180 (18), 179 (11), 178 (16), 168 (16), 167 (60), 166 (9), 165 (32), 157 (5), 155 (7), 152 (13), 141 (12), 129 (36), 128 (20), 115 (26), 105 (36), 91 (31).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.14 H 6.95

d) Norbornen (1) und Bromdiphenylmethan (2d)

exo-2-Brom-*syn*-7-(diphenylmethyl)norbornan (3d): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 760 mg (8.07 mmol) 1 in 50 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 444 mg (1.97 mmol) ZnBr_2 in 0.33 ml Ether und 0.67 ml CH_2Cl_2 gegeben, dann unter Rühren eine Lösung von 2.01 g (8.13 mmol) 2d in 20 ml CH_2Cl_2 in 20 min zugetropft. Nach 29 h wurde die farblose Lösung auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. 2.00 g (73%) 3d als farblose Nadeln mit Schmp. 103–105 °C (aus Petrolether 40–50 °C). — ^1H -NMR (CCl_4 , 60 MHz): δ = 0.93–2.67 (m; 9H, 1,3,4,5,6,7-H), 3.73–4.03 (m; 1H, 2-H), 4.65 (d, J = 12 Hz; 1H, CHPh_2), 7.00–7.50 (m; 10H, Aromaten-H). — MS (70 eV): m/z = 342, 340 (9%, 9%, M^+), 261 (4), 260 (4), 232 (0.7), 206 (0.9), 205 (0.8), 194 (1), 193 (1), 192 (0.8), 191 (0.7), 183 (3), 181 (3), 168 (14), 167 (100), 165 (11), 157 (5), 152 (6), 115 (4), 91 (10).

$C_{20}H_{21}\text{Br}$ (341.3) Ber. C 70.39 H 6.20 Gef. C 70.12 H 6.24

e) Norbornen (1) und Chlorbis(4-methylphenyl)methan (2e)

exo-2-Chlor-*syn*-7-[bis(4-methylphenyl)methyl]norbornan (3e): Bei -78°C wurde eine Lösung von 1.80 g (19.1 mmol) 1 in 60 ml CH_2Cl_2 mit einer Lösung von 0.278 g (2.04 mmol)

ZnCl₂ in 0.333 ml (3.21 mmol) Ether und 0.667 ml CH₂Cl₂ versetzt und 2.90 g (12.6 mmol) **2e** in 15 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach 14 h wurde die gelbe Lösung wie beschrieben aufgearbeitet. Umkristallisation aus Petrolether (40–60°C) lieferte 2.00 g **3e** in langen seidigen Nadeln mit Schmp. 97–98°C, sowie 2.00 g (insgesamt 98%) einer Nachfällung, deren ¹H-NMR-Spektrum neben **3e** Spuren an **9e** zeigt. **3e**: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.00–1.28 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.56–1.80 (m; 2H, 5,6-H_{exo}), 1.94–2.10 und 2.22–2.34 (m; 10H, 1,3,4-H, sowie 2CH₃ bei δ 2.27), 2.44 (d, J = 12.5 Hz; 1H, 7-H), 3.91 (dd, J = 3.4 Hz, J = 7.5 Hz; 1H, 2-H), 4.48 (d, J = 12.5 Hz; 1H, CHAr₂), 7.05–7.29 (m; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z = 326, 324 (4.5%, 13%, M⁺), 288 (2), 273 (0.8), 260 (0.3), 259 (0.2), 245 (0.4), 231 (0.6), 219 (0.5), 195 (100), 180 (8), 165 (8).

C₂₂H₂₅Cl (324.9) Ber. C 81.33 H 7.76 Gef. C 81.25 H 7.60

syn-7-[Bis(4-methylphenyl)methyl]norbornen (4e): Das aus 3.00 g (13.0 mmol) **2e** erhaltene Rohprodukt von **3e** (4.41 g) wurde in 50 ml Toluol mit 4.53 g (40.4 mmol) KOtBu und 7 Tropfen Aliquat 336 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung erhielt man durch Destillation (130–140°C (Bad)/40 Pa) 2.60 g (69%) eines Gemisches aus **4e** und **12e** (1:0.19).

4e: ¹H-NMR (CCl₄, 200 MHz): δ = 0.77–1.07 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.53–1.83 (m; 2H, 5,6-H_{exo}), 2.23 (s; 7H, CH₃ überlagert 7-H), 2.52 (mc, 2H, 1-H, 4-H), 3.77 (d, J = 11.1 Hz; 1H, CHAr₂), 5.87 (m; 2H, 2-H, 3-H), 6.92 (s, 8H, Aromaten-H).

Aus einem Gemisch, in dem das *anti*-Isomere **12e** angereichert ist, läßt sich dessen ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) ermitteln: δ = 20.93 (q; CH₃), 21.85 (t; C-5, C-6), 43.32 (d; C-1, C-4), 49.95 (d; C-8), 62.89 (d; C-7), 135.31 (s; C_p), 137.17 (d; C-2, C-3), 141.14 (s; C_i).

f) Norbornen (**1**) und Chlor(4-methoxyphenyl)methan (**2f**)

exo-2-Chlor-syn-7-(4-methoxybenzyl)norbornan (3f): 2.20 g (23.4 mmol) **1** in 60 ml CH₂Cl₂ wurden bei –78°C mit einer Lösung von 2.78 g (20.4 mmol) ZnCl₂ in 3.33 ml (32.1 mmol) Et₂O und 6.67 ml CH₂Cl₂ versetzt. Dazu wurden in 10 min 3.10 g (19.8 mmol) **2f** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 3.5 h wurde die Lösung wie oben beschrieben aufgearbeitet: 3.85 g rohes **3f**, dessen Destillation neben 1.46 g eines rotbraunen Rückstandes 2.38 g (48%) **3f** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 120–132°C (Bad)/10 Pa ergab. – ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 0.90–2.53 (m; 9H, Norbornan-Gerüst), 2.77–3.03 (AB-Teil eines ABX-Systems; 2H, CH₂-Ar), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 3.80 (mc; 1H, 2-H), 6.57–7.27 (AA'BB'-System mit J_{AB} ≈ 9 Hz, δ_A ≈ 7.27, δ_B ≈ 6.72; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z = 252, 250 (3.5%, 11%, M⁺), 215 (5), 214 (19), 186 (3), 185 (8), 172 (3), 171 (4), 159 (6), 147 (5), 134 (4), 121 (100), 94 (6), 91 (6).

C₁₅H₁₉ClO (250.8) Ber. C 71.84 H 7.64 Gef. C 72.41 H 7.54

syn-7-(4-Methoxybenzyl)norbornen (4f): 6stündiges Rückflußkochen von 3.90 g (34.8 mmol) KOtBu, 0.135 g (0.51 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 1.02 g (4.07 mmol) **3f** in 50 ml Toluol ergab nach Destillation 0.733 g (84%) **4f** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 85–105°C (Bad)/13 Pa. – ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 0.77–1.07 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.50–1.73 (m; 2H, 5,6-H_{exo}), 1.75 (t, J = 7.6 Hz; 1H, 7-H), 2.42 (d, J = 7.6 Hz; 2H, CH₂Ar), 2.57 (mc; 2H, 1-H, 4-H), 3.70 (s; 3H, OCH₃), 5.88 (mc; 2H, 2-H, 3-H), 6.85 und 6.66 (AA'BB'-System mit J_{AB} ≈ 10 Hz; 4H, Aromaten-H).

C₁₅H₁₈O (241.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 83.59 H 8.58

g) Norbornen (**1**) und (Chlormethyl)methylether (**2g**)

exo-2-Chlor-syn-7-(methoxymethyl)norbornan (3g) und syn-7-(Chlormethyl)-exo-2-methoxynorbornan (6g): Zu einer Lösung von 2.52 g (26.7 mmol) **1**, 1.30 g (9.5 mmol) ZnCl₂ und 1.55 ml (15.0 mmol) Ether in 50 ml CH₂Cl₂ wurde innerhalb von 15 min bei –78°C

eine Lösung von 1.00 g (12.4 mmol) **2g** in 20 ml CH_2Cl_2 getropft und nach 10 h wie üblich aufgearbeitet. Vakuumdestillation (85–118°C (Bad)/2.9 KPa) ergab 1.37 g (63%) eines Gemisches aus **3g** und **6g** (78:22). Präparative Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15–25 μm , Petrolether (40–60°C): Diethylether = 98:2, 12.5 ml/min) ergab 211 mg (10%) **6g** mit Retentionszeit 23 min und 790 mg (36%) **3g** mit Retentionszeit 38 min als farblose Flüssigkeiten.

3g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.04–1.27 (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.49–1.79 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 1.95 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 14.7$ Hz; 1H, 7-H), 2.04–2.09 (m; 2H, 3-H), 2.33 (mc; 1H, 4-H), 2.40 (br. d, $J = 4.1$ Hz; 1H, 1-H), 3.38 (s; 3H, OCH_3), 3.66 und 3.70 (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AB}} = 9.7$ Hz, $J_{\text{AX}} = 6.1$ Hz, $J_{\text{BX}} = 8.6$ Hz; 2H, OCH_2), 3.90 (br. dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 4.8$ Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): $m/z = 176, 174$ (11%, 35%, M^+), 145 (3), 144 (31), 143 (9), 139 (35), 138 (20), 116 (18), 114 (40), 107 (80), 106 (65), 97 (81), 93 (76), 91 (49), 81 (45), 80 (84), 79 (100), 78 (67), 77 (43), 71 (61), 67 (64).

6g: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 0.98–1.18 (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.54–1.71 (m; 4H, 3-H, 5,6- H_{exo}), 1.96 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 15.4$ Hz; 1H, 7-H), 2.30 (mc; 1H, 4-H), 2.38 (br. d, $J = 3.5$ Hz; 1H, 1-H), 3.27 (s; 3H, OCH_3), 3.32 (br. dd, $J = 5.6$ Hz, $J = 3.6$ Hz; 1H, 2-H), 3.75 und 3.80 (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz; 2H, CH_2Cl).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}$ (174.7) Ber. C 61.89 H 8.66 Cl 20.30 **3g**: Gef. C 61.77 H 8.58 Cl 20.48
6g: Gef. C 61.94 H 8.54 Cl 20.34

syn-7-(Methoxymethyl)norboren (**4g**): 1.00 g (5.73 mmol) des oben erhaltenen Gemisches aus **3g** und **6g** wurde mit 1.20 g (10.7 mmol) KOtBu und 0.20 g (0.76 mmol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan in 50 ml Toluol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Waschen mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein 77:23-Gemisch aus **4g** und **6g**.

4g: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): δ = 0.77–1.13 (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.47–1.97 (m; 3H, 5,6- H_{exo} , 7-H), 2.70 (br. s; 2H, 1-H, 4-H), 3.20 (s und m; 5H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$), 5.83 (mc; 2H, 2-H, 3-H).

h) *Norboren* (**1**) und *Benzyl(chlormethyl)ether* (**2h**)

syn-7-(Benzyloxymethyl)-exo-2-chlorbornan (**3h**) und *exo-2-Benzyloxy-syn-7-(chlormethyl)norboren* (**6h**): Zu 3.62 g (38.5 mmol) **1**, 3.55 g (26.0 mmol) ZnCl_2 und 4.25 ml (41.0 mmol) Ether in 60 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 4.04 g (25.8 mmol) **2h** in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 24 h wurde die Lösung auf konz. wäBr. Ammoniaklösung gegossen und aufgearbeitet. Zweimalige Vakuumdestillation (80–106°C (Bad)/10 Pa) ergab 4.46 g (69%) eines Gemisches aus **3h** und **6h** im Verhältnis 79:21. Durch präp. Mitteldruckchromatographie über Kieselgel (LiChroprep Si 60, 15–25 μm , Petrolether (40–60°C): Ether = 99:1, 12.5 ml/min) konnten die Addukte getrennt werden. Retentionszeiten: **6h**: 22 min, **3h**: 45 min.

3h: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.00–1.40 (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.50–1.80 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 2.04–2.06 (m; 3H, 3-H, 7-H), 2.41 (mc; 1H, 4-H), 2.43 (br. d, $J = 4$ Hz; 1H, 1-H), 3.68–3.84 (m; 2H, CH_2O), 3.89 (br. t; $J = 6.1$ Hz; 1H, 2-H), 4.52 und 4.56 (AB-System, $J = 11.9$ Hz; 2H, CH_2Ph), 7.20–7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/z = 252, 250$ (0.1%, 0.4%, M^+), 214 (6), 213 (7), 170 (1), 161 (2), 160 (3), 159 (6), 156 (2), 155 (1), 145 (2), 143 (6), 130 (6), 129 (3), 123 (16), 108 (35), 107 (40), 105 (18), 93 (52), 92 (100), 91 (95), 80 (43), 79 (55), 77 (31).

6h: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.95\text{--}1.19$ (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.49–1.65 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 1.70–1.80 (m; 2H, 3-H), 1.99 (br. t, $J = 8.5$ Hz; 1H, 7-H), 2.30 (mc; 1H, 4-H), 2.45 (br. d, $J = 3.8$ Hz; 1H, 1-H), 3.53 (br. t, $J = 5.4$ Hz; 1H, 2-H), 3.84 (d, $J = 8.2$ Hz; 2H, 8-H), 4.53 und 4.42 (AB-System, $J = 11.7$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.20–7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/z = 252, 250$ (0.05%, 0.15%, M^+), 234 (0.15), 232 (0.5), 214 (0.7), 197 (1.5), 183 (2), 170 (3), 161 (5), 159 (17), 144 (0.8), 143 (1.5), 142 (3), 141 (2), 126 (2), 124 (7), 123 (22), 117 (7), 115 (15), 114 (5), 107 (5), 106 (5), 105 (15), 95 (30), 93 (26), 92 (90), 91 (100), 81 (31), 80 (39), 79 (34).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}$ (250.8) Ber. C 71.85 H 7.64 **3h**: Gef. C 71.62 H 7.62

6h: Gef. C 71.60 H 7.68

Hydrogenolytische Debenzylierung von 6h: 388 mg (1.55 mmol) **6h** wurden in 10 ml Ethanol in Gegenwart von 36 mg Palladium (10%)/Aktivkohle 1 h bei Raumtemp. und Atmosphärendruck in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt, wobei ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen wurde. Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation ergab 238 mg (96%) *syn*-7-(Chlormethyl)-*exo*-2-norbornanol (**6h'**) als farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.07\text{--}1.12$ (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.65–1.72 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 1.73–1.80 (m; 3H, 3-H, OH), 2.00 (br. t, $J = 8$ Hz; 1H, 7-H), 2.20 (mc; 1H, 1-H), 2.32 (mc; 1H, 4-H), 3.80–3.91 (m; 3H, 2-H, CH_2Cl). – IR (Film): 3347 (OH), 2950 (CH_2), 2880 (CH), 1451 ($\text{CH}_2\text{-Def.}$), 1344, 1314, 1268, 1225, 1168, 1088, 1046, 1007, 976, 942, 891, 857, 834, 769, 708 cm^{-1} .

Lanthaniden-Verschiebungsexperimente mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ wurden in der früher beschriebenen Weise¹⁵⁾ durchgeführt. Für die einzelnen Protonen erhält man folgende Verschiebungsgradienten $\Delta\delta/\Delta(\text{mol Eu}(\text{fod})_3/\text{mol } \mathbf{6h}')$: 5,6- H_{endo} : 3.68, 5,6- H_{exo} : 2.46, 3- H_{exo} : 11.7, 3- H_{endo} : 6.22, 7-H: 5.25, 1-H: 10.6, 4-H: 4.26, 8-H: 9.96, 8-H': 9.09, 2-H: 17.6, OH: 68.1

Beim Destillationsversuch entstand unter Gasentwicklung 3-Oxatricyclo[4.3.0.0^{4,9}]nonan, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem bereits beschriebenen⁷⁾ übereinstimmte.

syn-7-(Benzyloxymethyl)norbornen (**4h**): Das aus 4.00 g (25.5 mmol) **2h** in der oben beschriebenen Weise erhaltene Produktgemisch aus **3h** und **6h** (3.73 g) wurde mit 2.97 g (26.5 mmol) KOtBu und 6 Tropfen Aliquat 336 in 50 ml Toluol 25 h unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung lag ein Gemisch aus **4h**, **6h** und **12h** (60:30:10) vor, aus dem durch viermalige Destillation 1.53 g (28%) **4h** (Sdp. 75–80°C (Bad)/10 Pa) und 0.280 g **6h** (Sdp. 90–100°C (Bad)/10 Pa) abgetrennt wurden.

4h: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.93\text{--}1.30$ (m; 2H, 5,6- H_{endo}), 1.63–1.74 (m; 2H, 5,6- H_{exo}), 1.94 (t, $J = 7.1$ Hz; 1H, 7-H), 2.76 (br. s, 2H, 1-H, 4-H), 3.37 (d, $J = 7.1$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.45 (s; 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 5.87 (mc; 2H, 2-H, 3-H), 7.32 (mc; 5H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 82.17 H 8.49

¹⁾ ^{1a)} S. F. Birch, W. J. Oldham und E. A. Johnson, J. Chem. Soc. **1947**, 818. – ^{1b)} S. C. Temin und M. E. Baum, Can. J. Chem. **43**, 705 (1965).

²⁾ J. W. Wilt, T. P. Malloy, P. K. Mookerjee und D. R. Sullivan, J. Org. Chem. **39**, 1327 (1974); F. Frickel, Synthesis **1974**, 507.

³⁾ H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **48**, 1159 (1983).

⁴⁾ Vgl. dazu: H. Mayr, H. Klein und G. Kolberg, Chem. Ber. **117**, 2555 (1984).

⁵⁾ P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

⁶⁾ J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970).

⁷⁾ R. R. Sauers und P. E. Sonnet, J. Org. Chem. **29**, 754 (1964).

- ⁸⁾ ^{8a)} T. G. Traylor und A. W. Baker, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2746 (1963). — ^{8b)} K. C. Pande und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **1964**, 3393.
- ⁹⁾ H. Kwart, R. K. Miller und J. L. Nyce, J. Am. Chem. Soc. **80**, 887 (1958).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} D. R. Marshall, P. Reynolds-Warnhoff und E. W. Warnhoff, Can. J. Chem. **49**, 885 (1971). — ^{10b)} M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4293 (1965).
- ¹¹⁾ J. K. Stille und R. D. Hughes, J. Org. Chem. **36**, 340 (1971).
- ¹²⁾ ^{12a)} W. Kirmse, Top. Curr. Chem. **80**, 125 (1979). — ^{12b)} W. Kirmse und R. Siegfried, J. Am. Chem. Soc. **105**, 950 (1983).
- ¹³⁾ H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981).
- ¹⁴⁾ H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **50**, 2995 (1985).
- ¹⁵⁾ E. Bäuml und H. Mayr, Chem. Ber. **118**, 683 (1985)

[188/85]