

## Darstellung und Eigenschaften von 1-Chlor-2-phenylcyclopropenen

Karl-Otto Henseling und Peter Weyerstahl\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 19. Februar 1975

---

Die Cyclopropene 5–8 werden aus den Dichlorcyclopropanen 1–4 mit Kalium-*tert*-butylat in THF dargestellt. 5–7 werden zu den Cyclopropanen 9–11 hydriert. 5 und 6 ergeben mit Cyclopentadien die Addukte 12 und 13.

### Synthesis and Properties of 1-Chloro-2-phenylcyclopropenes

The cyclopropenes 5–8 are prepared from the dichlorocyclopropanes 1–4 with potassium *tert*-butoxide in THF. 5–7 are hydrogenated to the cyclopropanes 9–11. 5 and 6 yield with cyclopentadiene the adducts 12 and 13.

---

Die Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halogencyclopropanen zu Cyclopropenen ist zwar in einigen Fällen gelungen<sup>1–4)</sup>, doch folgt der Eliminierung vielfach eine Addition der Base an das in situ gebildete Cyclopropen<sup>5,6)</sup>. Oft findet auch eine Ausweichreaktion zu Alkylidencyclopropanen statt<sup>7,8)</sup>. 1-Halogencyclopropene sind bisher selten beschrieben worden. Perhalogenierte Cyclopropene wie das unter drastischen Bedingungen aus Pentachlorcyclopropan erhältliche Tetrachlorcyclopropen<sup>2)</sup>, das in seiner Stabilität an das ebenfalls äußerst reaktionsträge Hexachlorbutadien erinnert, sind Ausnahmen. Daneben gelang bisher nur die Darstellung von 1-*tert*-Butyl-2-chlor-3,3-dimethylcyclopropen aus 1-*tert*-Butyl-2,2-dichlor-3,3-dimethylcyclopropan durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat in wasserfreiem DMSO<sup>3)</sup>. Wir haben versucht, diese Methode weiterzuentwickeln und auf die Synthese von 1-Chlor-2-phenylcyclopropenen anzuwenden.

<sup>1)</sup> R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang und L. J. Altmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965).

<sup>2)</sup> S. W. Tobey und R. West, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2478 (1966).

<sup>3)</sup> T. C. Shields, B. A. Loving und P. D. Gardner, Chem. Commun. 1967, 556.

<sup>4)</sup> P. Binger, Synthesis 1974, 190.

<sup>5)</sup> K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).

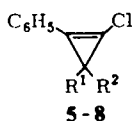
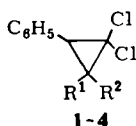
<sup>6)</sup> T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn und P. D. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3026 (1965).

<sup>7)</sup> M. Vidal, M. Vincens und P. Arnaud, Bull. Soc. Chim. France 1972, 665.

<sup>8)</sup> W. E. Billups, T. C. Shields, W. Y. Chow und N. C. Deno, J. Org. Chem. 37, 3676 (1972).

## Synthese der 1-Chlor-2-phenylcyclopropene 5–8

Die Ausgangsverbindungen 1–4 wurden in guten Ausbeuten nach der Makosza-Methode dargestellt<sup>9)</sup>. Versuche, die Methode von Shields<sup>3)</sup> zur Darstellung der Cyclopropene 5–8 anzuwenden, schlugen fehl. Während unter 0°C keine Eliminierung erfolgte, wurden bei Raumtemperatur nur polymere Produkte gebildet. Dagegen ließen sich 5–8 aus 1–4 durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat in wasserfreiem THF bei Raumtemperatur mit 50–90proz. Ausbeute erhalten. Dabei ist die Ausbeute in extremer Weise von der Reinheit der Reagenzien abhängig.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1, 5	H	H
2, 6	H	CH <sub>3</sub>
3, 7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
4, 8	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Chlorcyclopropene 5–8 sind sehr empfindlich, so daß es uns nicht gelang, sie in Substanz rein darzustellen. Durch entsprechende Aufarbeitung wurden 20proz. Lösungen in CCl<sub>4</sub> hergestellt, die direkt spektroskopisch untersucht wurden.

Die IR- und NMR-Daten bestätigen die Strukturen. Die IR-Banden von 1810 bis 1830 cm<sup>-1</sup> stehen im Einklang mit den geforderten Werten der Gerüstschwingungen<sup>10)</sup> disubstituierter Cyclopropene<sup>11)</sup>.

Auch die CCl<sub>4</sub>-Lösungen zersetzten sich bei Raumtemperatur. NMR-Spektroskopisch wurden durch Relation der Integrale der Phenylprotonen zu denen für charakteristische Cyclopropen-Signale ungefähre Halbwertszeiten bestimmt. Sie betragen für 5 4 h, für 6 2 h, für 7 7 Tage und für 8 6 h.

## Hydrierung von 5–7 zu den 1-Chlor-2-phenylcyclopropanen 9–11

Die Cyclopropene 5–7 wurden mit Palladium/Calciumcarbonat bei Raumtemperatur hydriert und ergaben in 40–70proz. Ausbeute die Cyclopropane 9–11, die von den nicht weiter untersuchten Nebenprodukten präparativ gaschromatographisch abgetrennt werden konnten. Aus den NMR-Daten geht hervor, daß wie zu erwarten, die Hydrierung zu *cis*-Produkten führt. *cis*-Kopplungskonstanten vicinaler Protonen vergleichbar substituierter Cyclopropane liegen zwischen 7.0 und 9.3 Hz, die *trans*-Kopplungskonstanten dagegen zwischen 3.8 und 6.5 Hz<sup>12, 13)</sup>.

<sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659. – <sup>9b)</sup> E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974).

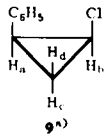
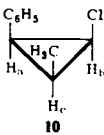
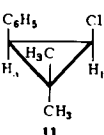
<sup>10)</sup> D. Wendisch in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, S. 686, Thieme, Stuttgart 1971.

<sup>11)</sup> G. L. Closs, *Cyclopropenes* in H. Hart und G. J. Karabatsos, *Advances on Alicyclic Chemistry*, Vol. 1, S. 73, Academic Press, New York, London 1966.

<sup>12)</sup> J. D. Graham und M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2249 (1962).

<sup>13)</sup> D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963).

Tab. NMR-Daten der 1-Chlor-2-phenylcyclopropane 9–11

Verbindung	Chemische Verschiebung [ $\delta$ ]				CH <sub>3</sub>	Kopplungskonstanten [Hz]
	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>		
 9 <sup>a)</sup>	ddd 2.25	ddd 3.27	m 1.27	—	—	$J_{ab} = 7.7, J_{bc} = 9.1$ $J_{ad} = 7.7, J_{bc} = 7.1$ $J_{bd} = 4.5$
 10	dd 2.22	dd 3.47	ddq 1.44	—	d 1.07	$J_{ab} = 7.5, J_{ac} = 9.8$ $J_{bc} = 7.5$
 11	d 1.98	d 3.16	—	—	s 1.05 s 1.30	$J_{ab} = 7.7$

<sup>a)</sup> Die NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-9 sind bei l. c.<sup>14)</sup> angegeben. Unser Spektrum stimmt mit dem von *cis*-9 überein.

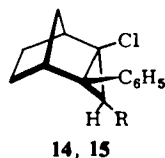
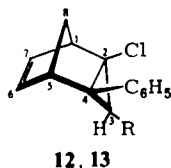
Von 10 wurde das *all-cis*-Isomere als einziges isoliert. Das bestätigt, daß Cyclopropene stereospezifisch bezüglich C-3 von der weniger gehinderten Seite hydriert werden<sup>15)</sup>.

### Diels-Alder-Reaktion von 5 und 6 mit Cyclopentadien

Die an sich sehr glatt verlaufende *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopropenen mit Cyclopentadien versagt völlig, wenn an C-3 zwei Substituenten stehen<sup>16, 17)</sup>. Bei Monosubstitution in der 3-Stellung wurde nur das Addukt gebildet, bei dem der Substituent *anti*-ständig ist<sup>18)</sup>.

Die frisch hergestellten Chlorcyclopropene 5–8 wurden in CCl<sub>4</sub> direkt mit Cyclopentadien umgesetzt, wobei 5 und 6 glatt die Addukte 12 und 13 bildeten, 7 und 8 jedoch keine isolierbaren Produkte ergaben.

Im Einklang mit früheren Beobachtungen<sup>17, 18)</sup> war zu erwarten, daß der Cyclopropanring bei 12 und 13 *endo*-ständig ist.



	R
12, 14	H
13, 15	CH <sub>3</sub>

<sup>14)</sup> W. L. Dilling, J. Org. Chem. **29**, 960 (1964).

<sup>15)</sup> W. v. E. Doering und T. Mole, Tetrahedron **10**, 65 (1960).

<sup>16)</sup> G. L. Closs, L. E. Closs und W. A. Böll, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

<sup>17)</sup> M. A. Battiste, Tetrahedron Lett. **1964**, 3795.

<sup>18)</sup> K. B. Wiberg und W. J. Bartley, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6376 (1960).

Der Beweis sollte durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** bzw. **13** mit denen von **14** bzw. **15** geführt werden, da beim entsprechenden Addukt des 1,2,3-Triphenylcyclopropens gefunden worden war, daß das Signal des *syn*-ständigen Cyclopropanprotons am *endo*-anellierten Cyclopropanring nach der Hydrierung um 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben war<sup>17)</sup>.

**12** und **13** wurden mit in situ erzeugtem Diimid<sup>19)</sup> zu **14** bzw. **15** hydriert. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung des Cyclopropanprotons mit 0.15 ppm für **14** bzw. 0.18 ppm für **15** ist aber soviel geringer, daß daraus kein Konfigurationsbeweis folgt.

Diesen Beweis bringen jedoch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Japanische Autoren<sup>20)</sup> haben kürzlich die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von *endo*- und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en, also dem Grundgerüst von **12** und **13** publiziert, aus denen ein starker diamagnetischer Anisotropieeffekt des Dreirings auf das Brücken-C-Atom hervorgeht. So beträgt der Wert für das C-8  $\delta = 63.7$  beim *endo*-, jedoch  $\delta = 37.4$  beim *exo*-Produkt. Die von uns gefundenen Werte von  $\delta = 61.4$  für **12** und  $\delta = 58.9$  für **13** beweisen die *endo*-Konfiguration.

Wir danken dem *Senator für Wirtschaft* für die Vergabe von Mitteln aus dem ERP-Sondervermögen.

## Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Apparative Ausrüstung: PE 225 und 257, Varian A-60 D, HA-100 und CFT-20 (TMS als innerer Standard), Varian M-66 und MAT CH-7 (Massenspektren, 70 eV), Perkin-Elmer Fraktometer F-7 (analyt. GC, Glassäule SE 52, Trägergas  $\text{N}_2$ ), F-21 (präp. GC).

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

### Darstellung der Dichlorcyclopropane 1–4

*Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.20 mol Olefin in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  werden 0.5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 100 ml 50proz. Natronlauge gegeben und 5 h unter Rückfluß kräftig gerührt. Danach wird mit 1 Liter Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase dreimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden durch Glaswolle filtriert, mit 2proz. Salzsäure,  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des  $\text{CHCl}_3$  wird am Kugelrohr destilliert.

*1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan (1):* Aus 21 g Styrol. Ausb. 36 g (95%), Sdp. 115°C/5 Torr. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.78$  ppm (dd,  $J_1 = 9$  Hz,  $J_2 = 7$  Hz; CH), 1.90 (dd,  $J_1 = 10$  Hz,  $J_2 = 7$  Hz; CH), 2.86 (dd,  $J_1 = 10$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz; Ph-CH), 7.27 (s; Phenyl) (Lit.<sup>21)</sup>  $\delta = 1.73$  (dd,  $J_1 = 8.6$  Hz,  $J_2 = 7.3$  Hz), 1.85 (dd,  $J_1 = 10.5$  Hz,  $J_2 = 7.3$  Hz), 2.8 (dd,  $J_1 = 10.5$  Hz,  $J_2 = 8.6$  Hz).

*1,1-Dichlor-3-methyl-2-phenylcyclopropan (2):* Aus 24 g  $\beta$ -Methylstyrol, Ausb. 35 g (87%), Sdp. 110°C/5 Torr (Lit.<sup>22)</sup> Sdp. 140°C/15 Torr. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.45$  ppm (d,  $J = 5.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (dq,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 5.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ -CH), 2.31 (d,  $J = 7.5$  Hz; Ph-CH), 7.18 (s; Phenyl).

<sup>19)</sup> E. E. van Tamelen, R. S. Dewey und R. J. Timmons, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3725 (1961).

<sup>20)</sup> K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kuskida, T. Nishida und S. Satoh, Tetrahedron Lett. **1974**, 327.

<sup>21)</sup> K. L. Williamson, C. A. Lanford und C. R. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 762 (1964).

<sup>22)</sup> H. Komrsová und J. Farkaš, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 1978 (1960).

*1,1-Dichlor-3,3-dimethyl-2-phenylcyclopropan (3)*: Aus 27 g  $\beta,\beta$ -Dimethylstyrol. Ausb. 40 g (91%), Sdp. 115°C/5 Torr (Lit.<sup>23</sup>) Sdp. 120°C/8 Torr). – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.18$  ppm (s; CH<sub>3</sub>), 1.54 (s; CH<sub>3</sub>), 2.48 (s; CH), 7.23 (s; Phenyl).

*1,1-Dichlor-3-methyl-2,3-diphenylcyclopropan (4)*: Aus 36 g  $\alpha$ -Methylstilben. Ausb. 44 g (86%), Schmp. 71.5°C. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.40$  ppm (s; CH<sub>3</sub>), 3.10 (s; CH), 7.30 (mc; 2 Phenyl) (Lit.<sup>23</sup>)  $\delta = 1.4$  (s; CH<sub>3</sub>), 3.11 (s; CH), 7.32 (m; Phenyl).

#### Darstellung der Chlorcyclopropene 5–8

*Allgemeine Vorschrift*: 0.010 mol Dichlorcyclopropan 1–4 werden in 10 ml THF (über KOH vorgereinigt und in einer Umlaufapparatur über K–Na-Legierung destilliert) gelöst. Dazu wird unter N<sub>2</sub> eine Lösung von 1.7 g (0.015 mol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 10 ml THF bei 15°C Wasserbadtemp. langsam unter Rühren zugetropft. Anschließend werden 30 ml CCl<sub>4</sub> und 50 ml Eiswasser zugegeben und geschüttelt. Die organische Phase wird zweimal mit eiskalter 5proz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und viermal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. auf ca. 5 ml eingengt. Die Lösung wird direkt IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ausbeuteberechnung erfolgt über die NMR-Integrale.

*1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropan (5)*: Aus 1. Ausb. 45%. – IR: 1833 cm<sup>-1</sup>. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.87$  ppm (s; CH<sub>2</sub>), 7.30 (mc, Phenyl).

*1-Chlor-3-methyl-2-phenyl-1-cyclopropan (6)*: Aus 2. Ausb. 53%. – IR: 1818 cm<sup>-1</sup>. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.29$  ppm (d,  $J = 4.5$  Hz; CH<sub>3</sub>), 2.42 (q,  $J = 4.5$  Hz; CH), 7.30 (mc, Phenyl).

*1-Chlor-3,3-dimethyl-2-phenyl-1-cyclopropan (7)*: Aus 3. Ausb. 87%. – IR: 1812 cm<sup>-1</sup>. – NMR (A-60 D):  $\delta = 1.41$  ppm (s; 2 CH<sub>3</sub>), 7.30 (mc; Phenyl).

*1-Chlor-3-methyl-2,3-diphenyl-1-cyclopropan (8)*: Aus 4. Ausb. 51%. – IR: 1810 cm<sup>-1</sup>. – NMR (A-60 D):  $\delta = 2.25$  ppm (s; CH<sub>3</sub>), 2.2–2.9 (m; 2 Phenyl).

#### Hydrierung der Chlorcyclopropene 5–7

*Allgemeine Vorschrift*: Die oben beschriebene Lösung des Chlorcyclopropens in 5 ml CCl<sub>4</sub> wird mit 10 ml Dioxan versetzt und erneut am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingengt. Dann werden 15 ml Dioxan, 15 ml Methanol und 100 mg Pd/CaCO<sub>3</sub> (10proz.) zugegeben und bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme der berechneten H<sub>2</sub>-Menge wird abgebrochen, filtriert, die Lösungsmittel abgezogen und am Kugelrohr destilliert. Reinigung durch PGC (3-m-Glassäule SE-52, 200 ml H<sub>2</sub>/min, Ofentemp. 120°C). Die Ausb. wird durch GC-Integration berechnet.

*1r-Chlor-2c-phenylcyclopropan (9)*: Aus 5. Ausb. 37%, Sdp. 80–90°C/5 Torr. – NMR (A-60 D): siehe allg. Teil (Lit.<sup>14</sup>)  $\delta = 1.28$  ppm (m; CH<sub>2</sub>), 2.27 (ddd,  $J_1 = 9.1$  Hz,  $J_2 = 7.7$  Hz,  $J_3 = 7.7$  Hz), 3.28 (ddd,  $J_1 = 7.7$  Hz,  $J_2 = 7.1$  Hz,  $J_3 = 4.5$  Hz).

*1r-Chlor-3c-methyl-2c-phenylcyclopropan (10)*: Aus 6. Ausb. 38%, Sdp. 100–110°C/5 Torr. – IR: 1600, 1492, 1026 cm<sup>-1</sup>. – NMR (HA-100): siehe allg. Teil. – MS:  $m/e = 166$  (M<sup>+</sup>, 2%), 131 (M<sup>+</sup> – Cl, 100), 115 (33), 91 (38).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl (166.7) Ber. C 72.07 H 6.65 Cl 21.28 Gef. C 72.14 H 6.58 Cl 21.69

<sup>23</sup>) J. A. Landgrebe und A. G. Kirk, J. Org. Chem. 32, 3499 (1967).

*1r-Chlor-3c,3t-dimethyl-2c-phenylcyclopropan (11)*: Aus 7. Ausb. 69%, Sdp. 105–115°C/5 Torr. – IR: 1610, 1502, 1038 cm<sup>-1</sup>. – NMR (A-60 D): siehe allg. Teil. – MS: *m/e* = 180 (M<sup>+</sup>, 1%), 145 (M<sup>+</sup> – Cl, 100), 129 (20), 115 (3).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl (180.7) Ber. C 73.12 H 7.25 Cl 19.62 Gef. C 73.33 H 7.09 Cl 20.10

### Diels-Alder-Reaktion von 5 und 6

*Allgemeine Vorschrift*: Die oben beschriebene Lösung des Chlorcyclopropens in 5 ml CCl<sub>4</sub> wird mit 10 ml frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt und über Nacht stehengelassen. Danach wird das Leichtsiedende abgezogen und am Kugelrohr destilliert.

*2-Chlor-4-phenyl-endo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en (12)*: Aus 5. Ausb. 1.9 g (88%), Sdp. 80–90°C/0.02 Torr. – IR: 1608, 1022 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (HA-100): δ = 1.72 ppm (s; 3-H<sub>2</sub>), 1.93, 2.67 (AM-Spektrum, *J* = 8 Hz; 8-H<sub>2</sub>), 3.13 (mc; 1-H + 5-H), 6.24 (mc; =CH), 7.39 (mc; Phenyl). – <sup>13</sup>C-NMR (CFT-20): δ = 32.2 ppm (C-3), 33.6 (C-4), 52.4, 53.8 (C-1 + C-5), 55.9 (C-2), 61.4 (C-8), 126.7, 128.5, 128.7, 139.6 (Phenyl), 135.4, 136.1 (C-6 + C-7). – MS: *m/e* = 216 (M<sup>+</sup>, 10%), 181 (M<sup>+</sup> – Cl, 100), 166 (30), 165 (42).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>Cl (216.7) Ber. C 77.59 H 6.05 Cl 16.36 Gef. C 78.09 H 5.97 Cl 16.24

*2-Chlor-3-anti-methyl-4-phenyl-endo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]oct-6-en (13)*: Aus 6. Ausb. 1.6 g (70%), Sdp. 80–90°C/0.02 Torr. – IR: 1608, 1037 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (HA-100): δ = 0.81 ppm (d, *J* = 6.5 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.61 (q, *J* = 6.5 Hz; 3-H), 1.73, 2.50 (AM-Spektrum, *J* = 7.5 Hz, 8-H<sub>2</sub>), 2.81, 3.09 (mc; 1-H + 5-H), 6.05 (mc; CH=), 7.25 (mc; Phenyl). – <sup>13</sup>C-NMR (CFT-20): δ = 13.0 ppm (CH<sub>3</sub>), 33.2 (C-3), 34.2 (C-4), 54.6, 54.9 (C-1 + C-5), 58.9 (C-8), 59.3 (C-2), 126.4, 128.2, 130.5, 138.5 (Phenyl), 133.7, 134.6 (C-6 + C-7). – MS: *m/e* = 230 (M<sup>+</sup>, 20%), 195 (M<sup>+</sup> – Cl, 100), 179 (31), 165 (46), 129 (76).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>Cl (230.7) Ber. C 78.08 H 6.55 Cl 15.37 Gef. C 77.98 H 6.54 Cl 15.73

### Reduktion von 12 und 13

*Allgemeine Vorschrift*: 1.0 g (ca. 5 mmol) der Addukte 12 bzw. 13 werden in 30 ml Methanol gelöst, unter N<sub>2</sub> mit 1.5 g Kalium-azodicarboxylat versetzt und 1 ml Eisessig zugetropft. Nach 3 h Rühren werden 30 ml CHCl<sub>3</sub> zugegeben, einmal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird an 100 g Kieselgel mit Petroläther (30 bis 70°C) chromatographiert.

*2-Chlor-4-phenyl-endo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (14)*: Aus 12. Ausb. 0.90 g (90%), Sdp. 75 bis 80°C/0.03 Torr. – IR: 1606, 1025 cm<sup>-1</sup>. – NMR (HA-100): δ = 1.2–1.6 ppm (m; 6-H<sub>2</sub> + 7-H<sub>2</sub> + 8-H), 1.72; 1.87 (AB-Spektrum, *J* = 6.5 Hz; 3-H<sub>2</sub>), 2.5–2.7 (m; 1-H + 5-H + 8-H), 7.32 (mc; Phenyl). – MS: *m/e* = 218 (M<sup>+</sup>, 10%), 190 (13), 183 (47), 155 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl (218.7) Ber. C 76.88 H 6.91 Cl 16.21 Gef. C 76.97 H 7.04 Cl 16.52

*2-Chlor-3-anti-methyl-4-phenyl-endo-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (15)*: Aus 13. Ausb. 0.90 g (90%), Sdp. 75–85°C/0.03 Torr. – IR: 1610, 1041 cm<sup>-1</sup>. – NMR (HA-100): δ = 0.87 ppm (d, *J* = 6.5 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.3–1.5 (m; 6-H<sub>2</sub> + 7-H<sub>2</sub> + 8-H), 1.79 (dq, *J*<sub>1</sub> = 6.5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz, 3-H), 2.31 (m; 1-H), 2.42 (mc; 8-H), 2.68 (mc; 5-H), 7.33 (m; Phenyl). – MS: *m/e* = 232 (M<sup>+</sup>, 1%), 197 (M<sup>+</sup> – Cl, 10), 196 (58), 162 (100), 153 (65).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>Cl (232.8) Ber. C 77.40 H 7.36 Cl 15.23 Gef. C 77.29 H 7.35 Cl 15.34