

## Notizen

### Einfache Synthese von Nortricyclylchlorid

Manfred T. Reetz\* und Manfred Sauerwald

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 7. Januar 1981

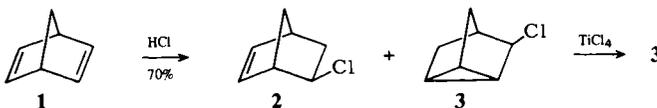
#### Simple Synthesis of Nortricyclyl Chloride

In the presence of titanium tetrachloride the mixture of 5-*exo*-chloro-2-norbornene (**2**) and nortricyclyl chloride (**3**), obtained by HCl addition to norbornadiene (**1**), reacts completely to form **3**. Thus, a simple synthesis of **3** is possible for the first time.

Die bisher bekannten Synthesen von Nortricyclylchlorid (**3**) sind nicht sehr ergiebig. So entstehen z. B. bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Vinylchlorid nur 21% **3** neben 27% 5-*endo*-Chlor-2-norbornen<sup>1)</sup>. Auch die Addition von HCl an Norbornadien (**1**) liefert ein Gemisch aus 5-*exo*-Chlor-2-norbornen (**2**) und **3** im Verhältnis von 80:20<sup>2,3,4)</sup>. Die ZnCl<sub>2</sub>-bedingte Isomerisierung von 5-*endo*-Chlor-2-norbornen führt zu einem Gemisch aus Ausgangsverbindung und **3** im Verhältnis von 60:40 und einer Gesamtausbeute von 68%<sup>5)</sup>. Chloriert man Norbornen, so läßt sich neben 7-*syn*-2-*exo*-Dichlornorbornan auch 43% **3** isolieren<sup>6)</sup>. Andere Synthesewege sind ebenfalls wenig effizient<sup>7)</sup>.

Wir fanden, daß das durch HCl-Addition an Norbornadien (**1**) darstellbare Gemisch aus **2** (80%) und **3** (20%) in Gegenwart von katalytischen Mengen Titan-tetrachlorid spontan und *vollständig* in **3** übergeht. Das Rohprodukt besteht laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur aus Nortricyclylchlorid (**3**), welches zu 75% analysenrein destillativ isoliert werden kann<sup>4)</sup>. Daraus folgt, daß Titan-tetrachlorid eine glatte Isomerisierung von **2** zu **3** induziert. Auch andere Lewis-Säuren wie Zinn-tetrachlorid oder Zinkchlorid sind wirksam, doch vollzieht sich die Isomerisierung in diesen Fällen langsamer<sup>4)</sup>.

Die zweistufige Sequenz stellt möglicherweise den bisher einfachsten Syntheseweg zu **3** dar.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

#### Experimenteller Teil

3-Chlortricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan („Nortricyclylchlorid“) (**3**): In einem ausgeheizten trockenen Kolben werden in inerter Stickstoff-Atmosphäre 10 g (78 mmol) des nach Lit.<sup>2,3)</sup> dargestellten

Chem. Ber. 114, 2355 – 2356 (1981)

bzw. destillierten Isomerengemischs von **2** und **3** in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Es wird auf 0°C gekühlt und mit 1.5 g (7.9 mmol)  $\text{TiCl}_4$  (10 mol-%) versetzt. Nach 1 h Rühren wird auf etwa 200 ml Eiswasser gegeben, die organische Phase abgetrennt und noch zweimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml kalter, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 100 ml Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. (73°C/40 Torr) destilliert, wodurch 7.5 g (75 %) **3** gewonnen werden. – IR (Film): 3070 (m), 3000 (m), 2950 (s), 2910 (m), 2880 (s), 1460 (m), 1445 (m), 1350 (m), 1310 (s), 1300 (s), 1260 (s), 1255 (s), 1240 (s), 1180 (m), 1130 (w), 1060 (m), 1010 (w), 960 (s), 930 (m), 920 (m), 905 (m), 880 (m), 815 (s), 795 (s), 770 (s), 740 (m), 680 (m), 640 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}_{\text{int}}$ ):  $\delta = 1.20\text{--}1.53$  (m, 6H), 1.90–2.20 (m, 2H), 3.83 (m, 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 65.10, 37.04, 31.48, 30.12, 17.74, 13.64, 11.10$ , bezogen auf TMS ( $\delta = 0$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 128/130$  ( $\text{M}^+$ , 10%, 4%), 93 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 44), 91 (92), 79 (45), 77 (57), 66 (100), 65 (38), 51 (16), 50 (11), 39 (50), 27 (15). – Die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen mit Literaturangaben überein<sup>5,8)</sup>.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}$  (128.6) Ber. C 65.38 H 7.05 Gef. C 65.56 H 7.02

- 1) J. D. Roberts, E. R. Trumbull jr., W. Bennett und R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3116 (1950).
- 2) L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2819 (1956).
- 3) M. Hanack und W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. **657**, 12 (1962).
- 4) M. Sauerwald, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1980.
- 5) J. D. Roberts und W. Bennett, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4623 (1954).
- 6) J. D. Roberts, F. O. Johnson und R. A. Carboni, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5692 (1954).
- 7) J. D. Roberts, W. Bennett und R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3329 (1950); D. J. Trecker und J. P. Henry, ebenda **85**, 3204 (1963).
- 8) W. C. Steele, B. H. Jennings, G. L. Botyos und G. O. Dudek, J. Org. Chem. **30**, 2886 (1965).

[2/81]