

Nucleophile Austauschreaktionen am 1-Chlorquadricyclan: 1,5- und 1,7-Dehydroquadricyclan als reaktive Zwischenstufen^{1,2)}

Otto Baumgärtel und Günter Szeimies *

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlsru. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Oktober 1982

Quadricyclan (**1a**) wird mit dem Komplex aus Butyllithium und Tetramethylethylenediamin oder mit einer Mischung aus Butyllithium und Kalium-*tert*-butylat in hoher Ausbeute an der 1-Position zu **1b** metalliert, über das zahlreiche 1-substituierte Quadricyclane zugänglich werden. 1-Chlorquadricyclan (**11**) liefert mit Organolithiumbasen, Lithiumamiden und mit Lithium-ethylthiolat (mit diesem aber nur in Gegenwart einer sperrigen Hilfsbase) nucleophile Substitutionsprodukte, die zu den entsprechenden Norbornadienen isomerisiert werden können. Mechanistische Untersuchungen zeigen, daß 1,7- und auch 1,5-Dehydroquadricyclan (**4** und **5**) als reaktive Zwischenstufen auftreten. Die mit 96% Racemisierung ablaufende nucleophile Substitution von optisch aktivem 1-Chlorquadricyclan mit Lithiumdimethylamid ist mit dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus über **4** und **5** voll im Einklang.

Nucleophilic Exchange Reactions at 1-Chloroquadricyclane:

1,5- and 1,7-Dehydroquadricyclane as Reactive Intermediates^{1,2)}

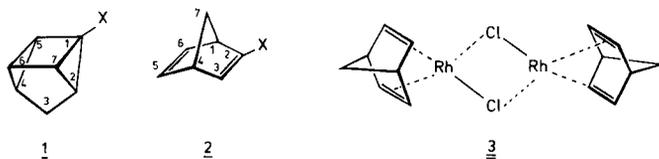
Quadricyclane was metalated at position 1 to **1b** in high yield by the complex of butyllithium and tetramethylethylenediamine or by a mixture of butyllithium and potassium *tert*-butoxide. Numerous 1-substituted quadricyclanes were accessible *via* **1b**. Nucleophilic substitution products were obtained by the reaction of 1-chloroquadricyclane with organolithium compounds, lithium amides, and with lithium ethylthiolate (in the presence of a bulky strong base), which could be isomerized to the corresponding norbornadienes. Mechanistic investigations have shown that 1,7- and 1,5-dehydroquadricyclane (**4** and **5**) were involved as reactive intermediates. The nucleophilic substitution of optical active 1-chloroquadricyclane with lithium dimethylamide proceeded with 96% racemization. This result is in accord with an elimination-addition mechanism passing over **4** and **5**.

Durch Belichten von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien läßt sich das Quadricyclan-Gerüst mühelos aufbauen³⁾. Zahlreiche substituierte Norbornadiene teilen mit ihrer Stammverbindung die Fähigkeit zur Photocyclisierung³⁾, so daß die Leichtigkeit der Synthese substituierter Quadricyclane gekoppelt ist mit der Zugänglichkeit der entsprechenden Norbornadiene. Der umgekehrte Vorgang, die Einführung oder der Austausch von Substituenten am vorgefertigten Quadricyclan-System und die Isomerisierung dieser Produkte zu den Norbornadienen, ist unseres Wissens bisher nur wenig verfolgt worden³⁾. Über derartige Reaktionen und über die dabei auftretenden mechanistischen Probleme berichten wir in dieser Arbeit.

A. Metallierung des Quadricyclans und elektrophile Funktionalisierung

Die ¹³C-H-Kopplung der C-1-Position des Quadricyclans (**1a**) von 183 Hz läßt für diesen Kohlenwasserstoff eine erheblich höhere Acidität erwarten als für Cyclopropan

($^1J = 161 \text{ Hz}$)⁶) oder für Ethylen ($^1J = 156 \text{ Hz}$)⁶). Zwar wurde Quadricyclan durch *n*-Butyllithium (BuLi) in Ether auch nach 24 Stunden bei Raumtemperatur nicht nachweislich metalliert⁷), der Komplex aus BuLi und 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) in Hexan überführte **1a** jedoch nach 48 Stunden nahezu vollständig in 1-Quadricycyllithium (**1b**). Nach Zusatz von fünf Moläquiv. Deuteriumoxid isolierte man nach destillativer Aufarbeitung zu 88% [1-D]Quadricyclan (**1c**). Dessen Deuteriumgehalt wurde nach Isomerisierung zu **2c** mit dem Rhodium-Komplex **3** durch ^1H -NMR-Integration zu mindestens 95% bestimmt. Die Metallierung von **1a** gelang ebenfalls durch eine Mischung aus BuLi und Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) in Hexan bei Raumtemperatur.



Tab. 1. Substituentenschlüssel für **1** und **2**, Ausbeuten für **1**

1, 2	X	% Ausb.	1, 2	X	% Ausb.
a	H		n	<i>n</i> -C ₄ H ₉	62
b	Li		o	<i>s</i> -C ₄ H ₉	39
c	D		p	<i>t</i> -C ₄ H ₉	41
d	CH ₃ -CH(OH)	85	q	C ₆ H ₅	32
e	CH ₃ -C(C ₆ H ₅)(OH)	82	r	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- hept-1-yl	60
f	(CH ₃) ₂ C(OH)	77	s	C ₂ H ₅ S	43
g	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)	70	t	1-Aziridyl	52
h	CH ₃	50, 68 ^a), 36 ^b)	u	(CH ₃) ₂ N	63
i	CH ₃ S	55	v	2,2,6,6-Tetramethyl-1- piperidyl	15
j	(CH ₃) ₃ Si	55			
k	CH ₃ O ₂ C	22			
l	Cl	42-51			
m	Br	26			

a) **1b** aus **1a** mit BuLi/KO-*t*-Bu. – b) Aus **1b** mit Methyllithium.

Der glatte Verlauf der Lithiierung von Quadricyclan folgte auch aus den Ergebnissen der Umsetzung von **1b**, erhalten durch mehrtägige Einwirkung von BuLi/TMEDA auf **1a** bei Raumtemperatur, mit Acetaldehyd, Acetophenon, Aceton und Benzophenon. Die entsprechenden Carbinole **1d** – **g** wurden in Ausbeuten von 70 – 85% isoliert. Wie erwartet, fielen **1d** und **e** als jeweils annähernd äquimolare Diastereomergemische an. Weiterhin gelang es, über **1b** mit Methyljodid, Dimethyldisulfid, Chlortrimethylsilan und Chlorameisensäure-methylester die Quadricyclane **1h** – **k** in den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten darzustellen. Der Thioether **1i** erwies sich allerdings als thermisch labil; bei der Destillation lagerte sich ein Teil des Materials in das Norbornadien **2i** um.

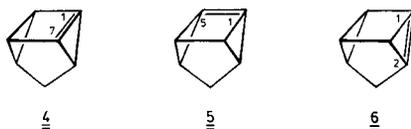
Von besonderem Interesse war die Synthese des 1-Chlorquadricyclans (**1l**), das als Ausgangsprodukt für zahlreiche weitere Umsetzungen diente. Es konnte durch Chlor-

übertragung von *p*-Toluolsulfonylchlorid auf **1b** zu etwa 50% gewonnen werden⁸⁾. Die Bromierung von **1b** mit *p*-Toluolsulfonylbromid⁸⁾ zu **1m** verlief bei einer Ausbeute von 26% weniger befriedigend.

Die Konstitution der Quadricyclane **1d** – **m** gründet sich auf die analytischen und spektroskopischen Daten. Die struktursichernde Umlagerung **1** → **2** wird in Kapitel C. besprochen.

B. Nucleophile Austauschreaktionen am 1-Chlorquadricyclan

Die Fähigkeit des 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans, mit lithiumorganischen Verbindungen nucleophile Substitutionsreaktionen einzugehen, hat jüngst zur Entdeckung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens und weiterer Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate als reaktiver Zwischenstufen geführt⁹⁾. Es lag daher nahe, auch das 1-Chlorquadricyclan **1l** mit starken, nucleophilen Basen zu behandeln und zu untersuchen, ob solche Reagenzien aus **1l** Chlorwasserstoff zu eliminieren vermögen. Dabei war zu erwarten, daß die gegebenenfalls gebildeten Dehydroquadricyclane¹⁰⁾ **4**, **5** und **6** in rascher Folge-reaktion die nucleophilen Basen addieren und nach wäßriger Aufarbeitung Produkte einer formal nucleophilen Substitution liefern. Diese Vorstellungen ließen sich weitgehend verwirklichen.

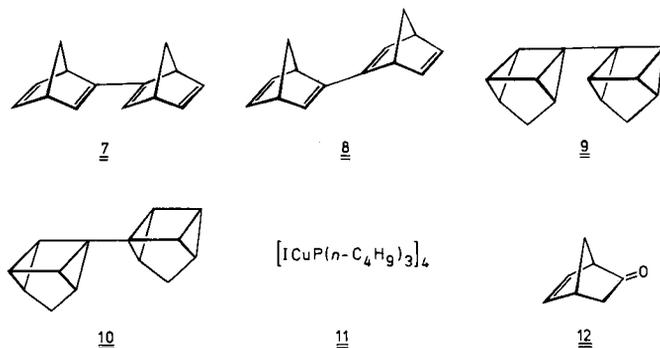


So entstanden bei der Umsetzung des Chlorids **1l** mit je drei Moläquiv. von Methyl-, *n*-Butyl-, *sec*-Butyl-, *tert*-Butyl- und Phenyllithium die Quadricyclane **1h** und **1n** – **q** in den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten. Es war von Vorteil, den Ansätzen etwa 0.1 Moläquiv. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin als Katalysator zuzufügen¹¹⁾. Ohne dieses Amin betrug die Ausbeute an **1n** nur 20 – 35%.

Während **1h** und die Butylquadricyclane **1n** – **p** die Reinigungsdestillation gut überstanden, lagerte sich das Phenylderivat **1q** bei dieser Operation (Bad bis 80°C) vollständig zum 2-Phenylbornadien (**2q**) um. Noch leichter isomerisierte das Tricycloheptylquadricyclan **1r** zum Dien **2r**: Das Rohmaterial der Umsetzung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylolithium enthielt laut ¹H-NMR als einziges definiertes Produkt zu 60% **1r**; nach der Destillation aus dem 40°C-Bad befand sich in der Vorlage aber reines **2r**. Die Recyclisierung dieses Bornadiens zu **1r** gelang durch Belichten einer Lösung von **2r** in Pentan mit der Quecksilberhochdrucklampe. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß sich **2r** auch aus der Reaktion von **1b** mit 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan gewinnen läßt¹²⁾. Wir nehmen an, daß **2r** hier ebenfalls über **1r** gebildet wird.

Die Einwirkung von 1-Quadricyclyllithium (**1b**) auf das Chlorid **1l** erbrachte ein ähnliches Ergebnis. Man isolierte zu 45% ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Binornbornadienyle **7** und **8**, die wohl durch Ringöffnung der entsprechenden Biquadricyclane **9** und **10** entstanden sein dürften. Das Produktverhältnis **7**:**8** folgt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches, das sieben Doppellinien von jeweils ähnlicher Intensität auf-

weist. Durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan wurde **7** als schwerer lösliche Komponente rein erhalten. Die Struktur von **7** wurde durch Röntgenspektroskopie ermittelt¹³⁾.



Ein 3:1-Gemisch von **7** und **8** ließ sich auf einem alternativen Weg darstellen. Hierzu wurde **1b** mit Hilfe von Tetrakis[iodo(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(I)] (**11**) in das Lithium-di-quadracyclcuprat übergeführt und das kupferorganische Zwischenprodukt mit Nitrobenzol oxidiert¹⁴⁾. Auch bei dieser Reaktionsfolge dürfte die Kupplung zuerst ein Gemisch aus **9** und **10** ergeben. Die thermische Isomerisierung der Komponenten liefert dann die entsprechenden Binorbornadienyle, die in einer Gesamtausbeute von 30% anfielen.

Neben Organolithiumverbindungen können auch Heteronucleophile erfolgreich mit **11** umgesetzt werden, allerdings nur dann, wenn sie gleichzeitig stark basische Eigenschaften besitzen. Nach Einwirkung von Lithium-ethylthiolat auf **11** in Tetrahydrofuran (THF) wurde das Chlorid unverändert zurückgewonnen. Setzte man der gleichen Reaktionsmischung aber ein Moläquiv. einer starken, wenig nucleophilen Base zu, wie Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) oder Lithium-diisopropylamid (LDA), entstand der Thioether zu 45%. Im Einklang mit unserer eingangs erläuterten Arbeitshypothese deutet dieses Resultat an, daß sich der Austausch des Chlorids in **11** gegen die Ethylthio-Gruppe über eine Zwischenstufe vollzieht, die durch die starke Base generiert und durch das Nucleophil abgefangen wird¹⁵⁾.

1-Aminoquadracyclane sind thermisch recht labile Verbindungen, die leicht zu den entsprechenden Norbornadienen isomerisieren. Zu diesem Schluß führen die Ergebnisse der Umsetzung von **11** mit Lithiumaziridid, Lithiumdimethylamid und LTMP. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reaktion mit Lithiumaziridid zeigte im Olefinbereich nahezu keine Absorption und wies auf **1t**, nach der Destillation (Bad 60–70°C) erhielt man zu 52% das Enamin **2t**. Die wäßrige Aufarbeitung der Umsetzung von **11** mit Lithiumdimethylamid lieferte zu 63% Norbornen-2-on (**12**), das durch Hydrolyse des Aminonorbornadiens **2u** entstanden sein dürfte. Destillierte man die flüchtigen Produkte eines ähnlichen Ansatzes, ohne die anorganischen Salze zuvor mit Wasser entfernt zu haben, aus einem 10°C-Bad im Hochvakuum ab, so konnte man im ¹H-NMR-Spektrum des übergegangenen Öls neben **2u** auch Signale des Dimethylaminoquadracyclans **1u** erkennen. Die Reinisolierung dieser Komponenten gelang

nicht. Auch das sperrige LTMP ergab mit **11** ein nucleophiles Austauschprodukt. Zu 15% wurde das Enamin **2v** erhalten, das durch Analyse und spektroskopische Daten charakterisiert wurde.

C. Thermische und katalysierte Isomerisierung der Quadricyclane in die Norbornadiene

Trotz des stark exothermen Charakters der Quadricyclan-Norbornadien-Isomerisierung^{16,17} benötigt die Thermolyse **1a** → **2a** als Orbitalsymmetrie-verbotene Reaktion¹⁸ Temperaturen von 150–160°C ($E_A = 38.3$ kcal/mol¹⁶). Über ihre Substituentenabhängigkeit ist wenig bekannt¹⁶. Unsere Beobachtungen im vorstehenden Kapitel, daß 1-ständig donorsubstituierte Quadricyclane, wie **1t**, **u** und **v**, aber auch **1r**, **9** und **10**, schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber ihre gespannten σ -Bindungen unter Bildung der entsprechenden Norbornadiene lösen, weisen auf bedeutende Substituenteneffekte für diese Reaktion hin. Allerdings ist nicht sicher, daß die Umwandlung dieser Modelle über rein thermische Prozesse erfolgt. Denkbar ist auch, daß ihnen eine gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber elektrophilen Teilchen bzw. Übergangsmetallionen zukommt, daß also katalysierte Isomerisierungen ablaufen.

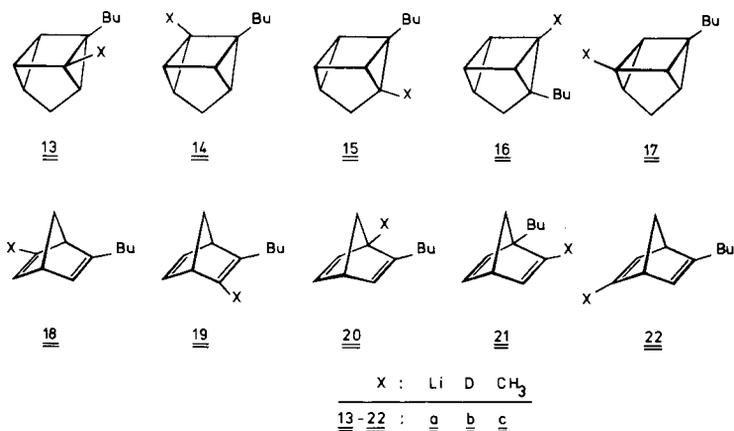
Die thermische Umlagerung der in Tab. 1 aufgeführten, isolierbaren Quadricyclane **1** zu den Norbornadienen **2** gelang ohne besondere Schwierigkeit durch Erhitzen von etwa 20proz. Lösungen in Hexadeuteriobenzol im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen oder, bei größeren Substanzmengen, in Benzol in einer dickwandigen Glasampulle auf 100–150°C. Der Ablauf der Reaktion wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Einige Norbornadiene zeigten im Temperaturbereich ihrer Bildung aus **1** eine deutliche Neigung zur Polymerisation, die bei der katalysierten Isomerisierung des entsprechenden Quadricyclans **1** meist nicht beobachtet wurde. Die katalysierte Überführung des Quadricyclan-Gerüsts in das Norbornadien-System hat im vergangenen Jahrzehnt erhöhte Aufmerksamkeit beansprucht. Eine Reihe von brauchbaren Katalysatoren wurde entdeckt, die Chemismen der Katalyse konnten in einigen Fällen aufgeklärt werden^{19,20}. Neben Silber(I)-trifluormethylsulfonat und Iod haben wir für die **1** → **2**-Isomerisierung besonders das Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (**3**)²¹ verwendet. Setzte man **3** den Quadricyclanen in 3–4 mol-% zu, so entstanden die Norbornadiene **2** ohne Nebenprodukte stets in zügiger, aber nicht heftiger Reaktion. Die Konstitution dieser Verbindungen folgt eindeutig aus den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren.

D. Zum Mechanismus der nucleophilen Austauschreaktionen

1. Der Eliminierungs-Additions-Mechanismus

Wie im Kapitel B. erwähnt, gingen wir von der Arbeitshypothese aus, daß sich die Synthese der Quadricyclane **1n**–**v** aus **11** über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus vollzieht. Die Beobachtung, daß die Bildung des Thioethers **1s** außer Lithiumethylthiolat ein Moläquiv. LTMP oder LDA benötigt, festigte unsere Vorstellungen nachhaltig. Die bisher erarbeiteten Resultate gestatten es aber noch nicht, einen eindeutigen Mechanismus der nucleophilen Austauschreaktionen von **11** zu formulieren. Unklar ist vor allem, welches der drei Brückenkopfolefine **4**, **5** bzw. **6** am Substitutions-

prozeß beteiligt ist. Dieser Fragenkomplex ließ sich durch die Umsetzung von **11** mit BuLi und Behandlung der Zwischenprodukte mit Deuteriumoxid oder Methylbromid zufriedenstellend lösen.



Nach Einwirkung von 2.5 Moläquiv. BuLi auf das Chlorid **11** während 15 Stunden bei Raumtemperatur in Ether fügte man zur Reaktionslösung 10 Moläquiv. Deuteriumoxid und isolierte zu 35% monodeuteriertes 1-Butylquadricyclan ([D]-**1n**). Das Massenspektrum zeigte, daß das Produkt weniger als 4% deuteriumfreies **1n** und weniger als 3% zweifach-deuteriertes **1n** enthält. Zwar ließ das ¹H-NMR-Spektrum nicht erkennen, aus welchen Quadricyclanen **13b**–**16b** das Material bestand; nach Isomerisierung zu den entsprechenden Norbornadienen mit dem Rhodium-Komplex **3** ergab die ¹H-NMR-Analyse indes, daß ein Zweikomponentengemisch aus **18b** und **19b** im Verhältnis 83:17 vorlag. Hinweise auf **20b** oder **21b** konnten dem NMR-Spektrum der Probe nicht entnommen werden. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß die nucleophile Substitution des Chlorids **11** gegen den Butylrest hauptsächlich über das 1,7-Dehydroquadricyclan **4** abläuft, während das 1,5-Dehydroquadricyclan **5** nur untergeordnet an diesem Prozeß beteiligt ist und das 1,2-Dehydroquadricyclan **6** nicht auftritt.

Diese Aussage trifft allerdings nur dann zu, wenn **17b** nicht im [D]-**1n**-Gemisch enthalten war. Die ¹H-NMR-Analyse vermag aber zwischen **18b** und **22b** nicht zu unterscheiden, weil die chemischen Verschiebungen des 5-H und des 6-H von **1n** so ähnlich sind, daß die Signale der beiden Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zu einem gemeinsamen engen Multiplett verschmelzen. Es ließ sich dennoch leicht nachweisen, daß **17a** nicht Zwischenprodukt der nucleophilen Substitution von **11** mit BuLi sein kann. Setzte man der Mischung von **11** und BuLi nach 15 Stunden Methylbromid zu und isomerisierte das zu 30% angefallene Butyl-methylquadricyclan-Gemisch thermisch zu den entsprechenden Norbornadienen, so ergab die gaschromatographische Analyse, daß nur **18c** und **19c** entstanden waren. Das dritte Isomere **22c** konnte die beiden anderen höchstens zu 0.5% begleitet haben. **22c** wurde durch Metallierung von **1n** mit dem BuLi/TMEDA-Komplex und nachfolgende Zugabe von Methylbromid erhalten. Man isolierte zu 25% erneut ein Butyl-methylquadricyclan-Gemisch, das thermisch in die Norbornadiene umgewandelt wurde. Durch analytische Gaschromatographie gelang es darzu-

legen, daß das Material aus den Dienen **18c**, **19c** und **22c** im Verhältnis 1:1:1.7 zusammengesetzt war. Die Verbindungen waren am präparativen Gaschromatographen trennbar. Ihre Konstitution gründet sich vorwiegend auf die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die auszugsweise in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

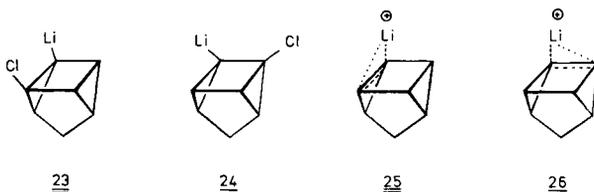
Tab. 2. Struktursichernde $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **18c**, **19c** und **22c** (δ -Skala, CDCl_3)

	1-H	3-H	4-H	5-H	6-H	CH_3
18c	2.91	6.04	3.27	6.10	–	1.81 (d, $J = 2.3$ Hz)
19c	3.13	–	3.22	6.70	6.70	1.64 (s)
22c	3.08	6.09	3.08	–	6.09	1.79 (d, $J = 2.3$ Hz)

Die Hochfeldverschiebung der vicinalen Brückenkopf- und Vinylprotonen durch die Butyl- und Methylgruppe und die Aufspaltung der Methylgruppe zum Dublett durch die Allylkopplung gestatten die eindeutige Strukturzuordnung für **18c**, **19c** und **22c**.

2. Wie „frei“ sind die Dehydroquadricyclane **4** und **5**?

Das bisher vorgestellte experimentelle Material zum Austausch des Chlorids in **11** gegen nucleophile Agenzien schließt einen Mechanismus noch nicht eindeutig aus, der ohne die freien Dehydroquadricyclane **4** und **5** auskommt. Beim Einwirken der Base auf **11** könnten entsprechend einer E_{cB} -Eliminierung die zum Chlor nachbarständigen Positionen zu **23** und **24** lithiiert werden. In diesen metallorganischen Zwischenstufen ist die Chlor-Kohlenstoff-Bindung vermutlich geschwächt. Es wäre deshalb denkbar, daß ein Nucleophil das Chloridion in **23** bzw. **24** verdrängt, ohne daß die Lithium-Koh-



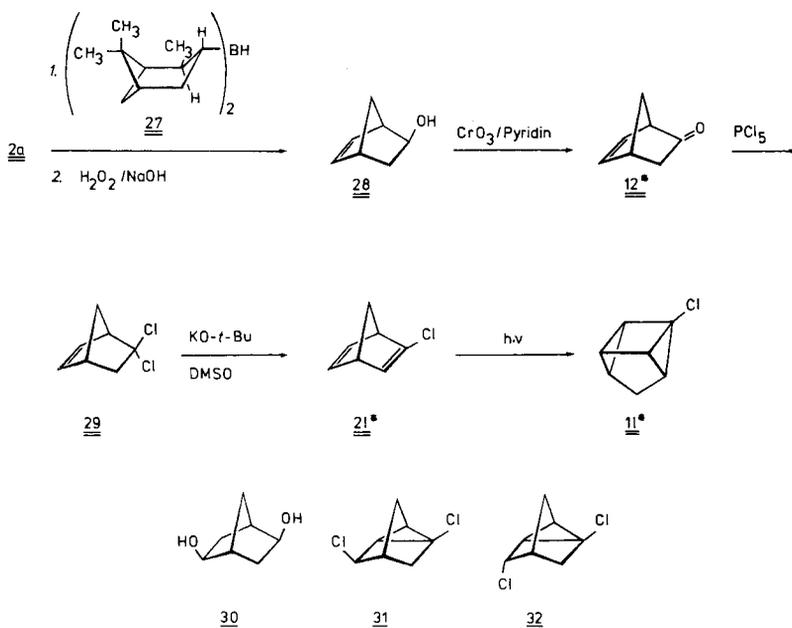
lenstoff-Bindung am Nachbar-C-Atom völlig gelöst wird oder daß das Lithiumion – im Falle eines Ionenpaares – den Kontakt zum anionischen Kohlenstoff verliert. Wenn aus **23** bzw. **24** das Chloridion schneller austritt als das Lithiumion, könnten schließlich die unsymmetrischen Ionenkomplexe **25** bzw. **26** als kurzlebige Zwischenprodukte entstehen, an die sich nucleophile Teilchen unter Bildung von Addukten des Typs **13a** bzw. **14a** anlagern sollten. Das folgende Experiment, in dem optisch aktives 1-Chlorquadricyclan (**11***) für den nucleophilen Austausch verwendet wurde, schließt diese mechanistischen Alternativen eindeutig aus.

Im Schema 1 ist die Synthese von **11*** skizziert. Die asymmetrische Hydroborierung von Norbornadien mit (–)-Diisopinocampheylboran (**27**), erhalten durch Diboran-Addition an (+)- α -Pinen, wurde von *Mislow* und Mitarbb. eingehend studiert^{22,23}.

Die Autoren bestimmten den Enantiomeren-Überschuß (ee) an (+)-(1*R*,2*S*)-Bicyclo-[2.2.1]hept-5-en-*exo*-2-ol (**28**) im Endprodukt nach zwei unabhängigen Methoden übereinstimmend zu 48%. Der gleiche Wert wurde im Keton **12*** gefunden²²⁻²⁴.

Bei der Darstellung von **28** folgten wir im wesentlichen der von *Mislow* ausgearbeiteten Route. Wir fanden es aber günstiger, die Hydroborierung nicht im Eintopfverfahren durchzuführen, sondern **27** gesondert zu bereiten. Der zu 39% isolierte Alkohol **28** enthielt noch etwa 10% Isopinocampheol, auf dessen Abtrennung verzichtet wurde. Aus der wäßrigen Phase der Hydroborierung ließ sich zu 9% das bekannte²⁵) Diol **30** gewinnen, dessen spektroskopische Charakterisierung ergänzt wurde. Die Oxidation des Rohalkohols **28** zum Norbornenon **12*** gelang mit Chromtrioxid in Pyridin. Nach Feinfraktionierung des Materials an der Spaltrohrkolonne zeigte das zu 29% angefallene, reine Keton **12*** eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +605^\circ$ ($c = 1.7641$, Chloroform), die mit dem Drehwert *Mislow*s von $[\alpha]_D^{28} = +592^\circ$ ($c = 1.7$, Chloroform)²²) gut übereinstimmt. Wir nehmen für unser **12*** deshalb auch einen ee von 48% an.

Schema 1



Mit frisch sublimiertem Phosphorpentachlorid konnte **12*** in das Dichlornorbornen **29** übergeführt werden. Die Ausbeute an **29** überstieg die 30%-Grenze nicht. Als Hauptprodukt entstand ein 2:1-Gemisch der Dichlornortricyclane **31** und **32** unbekannter Zuordnung. Um die schwierige Trennung des Dichlorids **29** von den Isomeren **31** und **32** zu vermeiden, wurde das Gemisch der drei Komponenten mit $\text{KO-}t\text{-Bu}$ in Dimethylsulfoxid behandelt. Das hierbei gebildete optisch aktive 2-Chlornorbornadien (**21***) ließ sich durch fraktionierende Destillation vom unveränderten **31** und **32** separie-

ren und wies den spezifischen Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +45.4^\circ$ ($c = 2.425$, Tetrachlorkohlenstoff) auf. Die Photocyclisierung von **21*** mit dem Quecksilberhochdruckbrenner in Pentan lieferte schließlich zu 66% das optisch aktive 1-Chlorquadracyclan (**11***) ($[\alpha]_D^{20} = +39.7^\circ$ ($c = 2.134$, Chloroform)).

Keiner der Syntheseschritte von **12*** bis **11*** sollte über Wege ablaufen, die zur Racemisierung des optisch aktiven Materials führen. Für die Umwandlung **12*** \rightarrow **29** wurde die Erhaltung der Enantiomeren-Reinheit in **29** überprüft. Nach Hydrolyse von **29** mit verdünnter Natronlauge in Methanol erhielt man zu 45% wieder das Keton **12*** mit $[\alpha]_D^{20} = +577^\circ$ ($c = 1.699$, Chloroform). Die Überführung von **12*** in **29** vollzieht sich also mindestens zu 95% unter Retention. Ungeklärt bleibt noch, ob der geringe Anteil an Racemisierung bei der Hinreaktion (**12*** \rightarrow **29**) oder bei der Rückreaktion (**29** \rightarrow **12***) auftritt. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß schon früher bei der Darstellung von optisch aktivem 2,2-Dichlornorbornan aus optisch aktivem 2-Norbornanon mit Phosphorpentachlorid/Phosphortrichlorid praktische vollständige Retention beobachtet wurde²⁶). Da bezüglich der Erhaltung des ee sowohl die Reaktion **29** \rightarrow **21*** als auch die Cyclisierung **21*** \rightarrow **11*** als unkritisch angesehen werden dürfen, nehmen wir für **21*** und **11*** einen ee von mindestens 45.8% an.

Die Auswahl des Nucleophils, mit dem **11*** zur Reaktion gebracht werden sollte, war einfach. Wie im Kapitel B. dargelegt, entstand nach Einwirkung von Lithiumdimethylamid auf **11** zu 63% Norbornenon **12**. Da weder bei der Isomerisierung von **1u** \rightarrow **2u** noch bei der Enamin-Hydrolyse **2u** \rightarrow **12** die Konfiguration des entsprechenden Systems verändert werden kann, war Lithiumdimethylamid das Nucleophil der Wahl.

Die Behandlung des optisch aktiven 1-Chlorquadracyclans (**11***) mit Lithiumdimethylamid in THF lieferte nach wäßriger Aufarbeitung zu 59% das Keton **12**, das durch zweifache fraktionierende Destillation an der Mikrospaltröhrenkolonne gereinigt wurde. Die spezifische Drehung dieses Ketons betrug $[\alpha]_D^{20} = +24.4^\circ$ ($c = 1.787$, Chloroform). 96% des ee in **12*** bzw. in **11*** sind nach der nucleophilen Substitution von **11*** durch Lithiumdimethylamid im Endprodukt racemisiert.

Dieses Ergebnis schließt **23** – **26** als Zwischenstufen aus, an denen sich der nucleophile Austausch vollzieht oder an die sich das Nucleophil addiert. Für solche Prozesse würde man Konfigurationserhaltung erwarten. Das experimentelle Resultat ist hingegen im Einklang mit einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, bei dem die achiralen Brückenkopfolefine **4** und **5** als reaktive Zwischenstufen durchlaufen werden.

Die Racemisierung von **11*** bei der nucleophilen Substitution läßt neben den freien Dehydroquadracyclanen **4** und **5** im Prinzip auch symmetrisch verbrückte Ionen vom Typ **25** und **26** zu. Wir können uns mit dieser Idee nicht anfreunden. Die erfolgreichen Diels-Alder-Reaktionen von **4** mit einigen aktiven 1,3-Dienen, über die wir nachstehend berichten²⁷), sind unvereinbar mit ionischen Brückenkopfolefin-Komplexen, seien sie symmetrisch oder unsymmetrisch, als entscheidenden Zwischenstufen der Abfangreaktionen. Unser gesamtes experimentelles Material deutet nachhaltig darauf hin, daß zumindest das 1,7-Dehydroquadracyclan **4** als freies, kurzlebiges Teilchen auftritt.

Herrn Dr. J. Harnisch danken wir für seine Mithilfe an einigen Experimenten in der Frühphase dieser Untersuchung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen (wie den Alkyl-lithium-Verbindungen) wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$), frisch destillierten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Apparaturen wurden im N_2 -Strom oder i. Vak. mit einer Fächelflamme ausgeheizt. Viele Produkte sind sauerstoffempfindlich und neigen zur Polymerisation; diese Verbindungen wurden unter N_2 -Atmosphäre aufgearbeitet und gereinigt.

Quadricyclan (1a) wurde nach einer Literaturvorschrift³⁾ dargestellt. Das Material enthielt nach einmaliger Destillation noch etwas Norbornadien (**2a**), das lithiumorganische Verbindungen addiert²⁸⁾ und so Produkte liefert, die sich von einigen substituierten Quadricyclanen schwer abtrennen lassen. Wir reinigten **1a** deshalb durch Feindestillation über eine große Spaltrohrkolonne (60°C/145 Torr) oder versetzten es mit etwa 5 mol-% 4-Nitrophenylazid. Man ließ das Gemisch 3 d bei Raumtemp. im Dunkeln stehen und zog dann reines **1a** i. Vak. in eine mit Eis gut gekühlte Vorlage. Das feste Addukt von **2a** und 4-Nitrophenylazid²⁹⁾ wurde verworfen. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 14.77$ (d, $J_{13C-1H} = 183.2$ Hz; C-1, C-5, C-6, C-7), 23.04 (d, $J_{13C-1H} = 165.9$ Hz; C-2, C-4), 32.03 (t, $J_{13C-1H} = 132.2$ Hz; C-3).

Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (3) wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift²¹⁾ gewonnen: 1.40 g Rhodium(III)-chlorid mit 3 Kristallwasser und 4.00 g (43.4 mmol) **2a** wurden 2 d in 20 ml 96-proz. Ethanol unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde in der Kälte abgesaugt, mit wenig eiskaltem Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so gewonnene Material wurde ohne Reinigung eingesetzt. Nach Umkristallisierung aus $CHCl_3$ /Petrolether (40–80°C) erhielt man 1.24 g feine, gelbe Kristalle, die sich bei 240°C zersetzen.

Der Gehalt der Lösung von *n*-Butyllithium (BuLi) in Hexan (Metallgesellschaft AG), der zwischen 1.40 und 1.60 mol/l betrug, wurde durch Doppeltitration nach *Gilman* bestimmt³⁰⁾. Die Angaben im experimentellen Teil sind für eine 1.50 N Lösung berechnet.

2a, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA), *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) waren Handelsprodukte. TMEDA wurde vor der Verwendung zweimal von $LiAlH_4$ destilliert.

A. Allgemeine Vorschriften für die Überführung der Quadricyclane 1 in die Norbornadiene 2

1. Thermische Umlagerungen

a) *analytisch*: 100 bis 150 mg des Quadricyclans wurden in 0.5 ml C_6D_6 im abgeschmolzenen NMR-Rohr bis zum vollständigen Umsatz thermolysiert. Man verfolgte die Umlagerung zum entsprechenden Norbornadien **2** im 1H -NMR-Spektrum.

b) *präparativ*: 15 mmol des Quadricyclans **1** wurden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst und in einer dickwandigen Glasampulle eingeschmolzen. Man erhitze das Bombenrohr in einem thermostatisierten Ölbad. Die Destillation der Rohprodukte lieferte 10.5–14.2 mmol (70–95%) der Norbornadiene **2**.

2. Umlagerungen mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) (3)

a) *analytisch*: 50–150 mg des Quadricyclans **1** in 0.4 ml C_6D_6 , $CDCl_3$ oder CCl_4 wurden im NMR-Rohr mit einer Lösung oder Ausschlämmung von 3–4 mol-% **3** in 0.1 ml des entsprechenden Lösungsmittels versetzt. Man verfolgte den Umsatz im 1H -NMR-Spektrum.

b) *präparativ*: Eine entsprechende Menge des Quadricyclans **1** wurde unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 3–4 mol-% **3** versetzt. Nach 30 min bis 6 h (je nach Leichtigkeit der Um-

lagerung) arbeitete man destillativ auf. Bei höhersiedenden Quadricyclanen verwendete man bei der Isomerisierung Benzol als Lösungsmittel.

3. Iod-katalysierte Umlagerungen

Jeweils 100 mg der Quadricyclane **1** wurden im NMR-Rohr in 0.4 ml C_6D_6 gelöst und mit etwa 4 mol-% Iod in 0.1 ml C_6D_6 versetzt. Unter starker Erwärmung trat fast augenblicklich vollständige Umlagerung zu den Norbornadienen **2** ein, die im 1H -NMR-Spektrum verfolgt wurde.

B. Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yllithium (**1b**)

a) mit *BuLi/TMEDA*: 50.0 g (0.543 mol) **1a** und 40.0 g (0.344 mol) TMEDA wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Man tropfte unter Rühren während 2.5 h 227 ml (340 mmol) *BuLi* in Hexan zu. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. noch 36–48 h gerührt. Für einen Teil der unter C. beschriebenen Umsetzungen verwendete man die so gewonnene Suspension von **1b**. Für die elektrophilen Funktionalisierungen zog man den größten Teil des Lösungsmittels i. Vak. in eine mit CO_2 /Isopropylalkohol gekühlte Falle. Der halb feste Rückstand wurde in 150 ml wasserfreiem THF gelöst.

b) mit *BuLi/KO-t-Bu*: Man legte im 250-ml-Dreihalskolben 11.2 g (100 mmol) *KO-t-Bu* in 40 ml Hexan und 6.91 g (75.0 mmol) **1a** vor. Unter kräftigem magnetischem Rühren tropfte man in 90 min unter Eiskühlung 66.6 ml (100 mmol) *BuLi* in Hexan zu, wobei sich der Ansatz dunkel verfärbte. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde die Suspension von **1b** verwendet. Ein Lösungsmittel-austausch war nicht möglich, da das Reagens THF rasch angriff.

c) *Isolierung von 1b*: Man bereitete mit 5.00 g (54.3 mmol) **1a**, 4.00 g (34.4 mmol) TMEDA und 22.7 ml (34.0 mmol) *BuLi* nach Vorschrift a) 34.0 mmol **1b** in Hexan und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der halb feste Rückstand wurde bei 15°C/0.001 Torr getrocknet. Eine Probe des fast farblosen Materials wurde in ein NMR-Röhrchen übergeführt und in 0.5 ml C_6D_6 gelöst. Der TMEDA-Komplex von **1b** wurde vermessen. – 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.90–1.70 (mehrere m; 7H), 2.10 (s; 16H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 16.48 (d), 17.0 (breites m; C-1), 19.21 (d), 22.21 (d), 28.46 (d), 33.91 (t; C-3), 46.30 (q; TMEDA- CH_3), 57.71 (t; TMEDA- CH_2).

C. Umsetzungen mit Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yllithium (**1b**)

a) *Allgemeine Vorschrift für die Addition von Carbonylverbindungen*: Man bereitete nach Vorschrift B. a) mit 10.0 g (109 mmol) **1a** eine Suspension von 65.0 mmol **1b** in Hexan und gab wasserfreies THF zu, bis sich der Niederschlag auflöste. Unter guter Eiskühlung und kräftigem magnetischem Rühren tropfte man in 30 min 60.0 mmol des Aldehyds oder Ketons in 30 ml Hexan zu. Man rührte 5 h bei Raumtemp., hydrolysierte vorsichtig unter Kühlung mit 50 ml Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wässrige dreimal mit je 30 ml Ether, trocknete die organischen Auszüge über $MgSO_4$ und entfernte die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Die Destillation des Rückstands lieferte zu 70–85% die Quadricyclylcarbinole **1d–g**.

b) *Allgemeine Vorschrift für die elektrophilen Funktionalisierungen*: Eine aus 20.0 g (0.217 mol) **1a** nach Vorschrift B. a) bereitete Lösung von 0.132 mol **1b** in THF wurde während 2 h zu einer magnetisch gerührten und im Eisbad gekühlten Lösung von 200 mmol des elektrophilen Reagens in 150 ml Ether getropft. Man rührte noch 4 h bei Raumtemp., löste den Niederschlag in 150–200 ml Wasser, trennte die Phasen und schüttelte die wässrige dreimal mit je 40 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit je 120 ml 2 N HCl und 2 N NaOH gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zog man die flüchtigen Bestandteile bei 0.001 Torr in eine auf –78°C gekühlte Falle. Das so gewonnene Rohmaterial wurde destilliert.

1. *[1-D]Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1c)*: 1.84 g (20.0 mmol) **1a** und 2.32 g (20.0 mmol) TMEDA wurden im 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Man tropfte unter magnetischem Rühren während 1 h 13.3 ml (20.0 mmol) BuLi in Hexan zu. Nach 48 h gab man unter Eiskühlung 2.00 g (100 mmol) D₂O mit der Spritze durch ein Septum vorsichtig zu, löste nach 1 h den Niederschlag mit Wasser, trennte die Phasen und schüttelte die wäßrige mit zweimal 30 ml Ether aus. Man wusch die vereinigten organischen Extrakte mit 2 N HCl, 2 N NaOH und Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne bei 109°C 1.62 g (88%) **1c**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 (enges m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.01 (m; 2H, 3-H₂). – MS (70 eV): *m/e* = 93 (41%, M⁺), 92 (100), 67 (12), 66 (27), 65 (13), 39 (11).

Nach Vorschrift A. 2. a) erhielt man aus **1c** [*2-D*]Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2c**) mit einem Deuterierungsgrad von 95–100%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (m; 2H, 7-H₂), 3.56 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.71 (m; 3H, 3-H, 5-H, 6-H).

2. *α-Methyl-1-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanmethanol (1d)*: Mit 2.64 g (60.0 mmol) Acetaldehyd isolierte man 6.94 g (85%) **1d** vom Sdp. 85–86°C/12 Torr als Diastereomerenmischung. – IR (Film): 3380 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06, 1.16 (2 d, *J* = 6 Hz; 3H, CH₃), 1.30–1.63 (mehrere m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.97 (enges m; 2H, 3-H₂), 2.21–3.33 (m; 1H, OH), 3.81, 3.83 (2 q, *J* = 6 Hz; 1H, CH(OH)). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.51, 13.55 (2 d), 15.21, 15.50 (2 d), 17.75, 18.81 (2 d), 19.81, 20.87 (2 q, CH₃), 24.10, 24.19 (2 d), 26.75, 27.55 (2 d), 31.77, 31.95 (2 t; C-3), 33.91, 34.11 (2 s; C-1), 67.06, 67.32 (2 d; CH(OH)). – MS (70 eV): *m/e* = 136 (35%, M⁺), 121 (32), 117 (43), 102 (50), 93 (75), 92 (45), 91 (95), 77 (70), 67 (50), 66 (100), 65 (55).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 78.67 H 9.10

3. *α-Methyl-2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienmethanol (2d)*: Nach Vorschrift A. 2. b) erhielt man aus 1.36 g (10.0 mmol) **1d** nach 6 h 1.24 g (91%) **2d** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79°C/12 Torr (Lit.³¹): 100–102°C/29 Torr). **2d** liegt nach dem ¹³C-NMR-Spektrum als Diastereomerenmischung (etwa 1:1) vor. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (d, *J* = 6.5 Hz; 3H, CH₃), 1.95 (m; 2H, 7-H₂), 2.37 (m; 1H, OH), 3.48 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.44 (q, *J* = 6.5 Hz; 1H, CH(OH)), 6.32 (m; 1H, 3-H), 6.73 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.08, 21.23 (2 q; CH₃), 49.82, 49.96, 50.29, 50.48 (4 d; C-1, C-4), 66.92, 67.10 (2 d; C(OH)), 73.63 (2 t; C-7), 134.54 (d; C-3), 142.66, 143.74 (2 d; C-5, C-6), 161.78 (s; C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 136 (28%, M⁺), 121 (31), 91 (18), 77 (25), 66 (45), 43 (100).

4. *α-Methyl-α-phenyl-1-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanmethanol (1e)*: Mit 7.21 g (60.0 mmol) Acetophenon gewann man 10.4 g (82%) **1e** als Diastereomerenmischung vom Sdp. 75°C/0.1 Torr. – IR (Film): 3430 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (s; 3H, CH₃), 1.45 (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m; 2H, 3-H₂), 2.33 (m; 1H, OH), 7.30 (m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.14, 13.36, 15.90, 16.63, 17.69, 19.36, 24.53, 24.75, 25.99 (9 d), 27.62, 27.81 (2 q; CH₃), 28.32 (d), 31.89, 32.05 (2 t; C-3), 37.83, 38.07 (2 s; C-1), 73.39, 73.84 (2 s; C(OH)), 125.37, 125.46, 126.61, 126.70, 127.97, 128.03 (6 d; Aromaten-C), 146.11, 146.96 (2 s, Aromaten-C). – MS (70 eV): *m/e* = 212 (40%, M⁺), 169 (42), 147 (38), 128 (50), 105 (54), 91 (66), 77 (42), 66 (100), 43 (98).

5. *α-Methyl-α-phenyl-2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienmethanol (2e)*: Nach Vorschrift A. 2. b) wurden aus 2.12 g (10.0 mmol) **1e** nach 6 h 1.72 g (81%) **2e** vom Sdp. 80°C/0.1 Torr gewonnen. Die Diastereomeren lagen nach dem ¹³C-NMR-Spektrum etwa im Verhältnis 1:1 vor. – IR (Film): 3420 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 (s; 3H, CH₃), 1.92 (m; 3H, 7-H₂, OH), 3.22, 3.54 (2 m; je 1H, 1-H, 4-H), 6.39, 6.54, 6.69 (3 m; je 1H, 3-H, 5-H, 6-H), 7.26 (enges m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.44, 28.93 (2 q; CH₃), 49.89, 50.64, 51.16 (jeweils d;

C-1, C-4), 72.72, 73.27 (2 t; C-7), 74.39 (2 s; C(OH)), 125.31, 125.52, 126.70, 127.97 (jeweils d; Aromaten-C), 134.09, 134.97 (2 d; C-3), 141.57, 142.90, 143.09 (jeweils d; C-5, C-6), 144.81, 145.69 (2 s; Aromaten-C), 163.23 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 212$ (31%, M^+), 169 (37), 147 (32), 131 (21), 105 (44), 91 (48), 77 (39), 66 (67), 43 (100).

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.87 H 7.60 **1e**: Gef. C 84.60 H 7.83

2e: Gef. C 84.68 H 7.96

6. α, α -Dimethyl-1-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanmethanol (**1f**): Man erhielt mit 3.48 g (60.0 mmol) Aceton 6.94 g (77%) **1f** als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 85°C/12 Torr. – IR (Film): 3400 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.11$ (s; 6H, CH₃), 1.53 (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.85 (enges m; 1H, OH), 1.97 (m; 2H, 3-H₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.29$ (d), 15.72 (d), 18.22 (d), 24.43 (d), 26.58 (d), 26.80 (q; CH₃), 27.11 (q; CH₃), 32.01 (t; C-3), 37.59 (s; C-1), 69.44 (s; C(OH)). – MS (70 eV): $m/e = 150$ (27%, M^+), 135 (21), 117 (28), 107 (32), 91 (64), 79 (32), 66 (100).

7. α, α -Dimethyl-2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienmethanol (**2f**): Man erhielt nach Vorschrift A. 2. b) aus 1.50 g (10.0 mmol) **1f** nach 6 h 1.31 g (87%) **2f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80°C/12 Torr. – IR (Film): 3400 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.28$ (s; 6H, CH₃), 1.94 (t, $J = 1.5$ Hz; 2H, 7-H₂; m; 1H, OH), 3.51 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.27 (m; 1H, 3-H), 6.75 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 27.93$ (q; CH₃), 27.99 (q; CH₃), 49.92, 50.64 (2 d; C-1, C-4), 70.51 (s; C(OH)), 73.30 (t; C-7), 132.76 (d; C-3), 142.87, 143.39 (2 d; C-5, C-6), 164.71 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 150$ (31%, M^+), 135 (19), 91 (37), 66 (87), 43 (100).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 **1f**: Gef. C 80.01 H 9.59

2f: Gef. C 79.75 H 9.67

8. α, α -Diphenyl-1-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptanmethanol (**1g**): Mit 10.92 g (60.0 mmol) Benzophenon isolierte man nach dem Umkristallisieren des Rohmaterials aus Ether/Pentan oder Cyclohexan 11.52 g (70%) **1g** als fast farblose Nadeln vom Schmp. 81–83°C. – IR (KBr): 3450 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12$ (m; 1H, 2-H), 1.54 (m; 4H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m; 2H, 3-H₂), 2.42 (m; 1H, OH), 7.05 (m; 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.33$, 17.29, 18.26, 25.20, 27.35 (5 d; C-2, C-4, C-5, C-6, C-7), 31.80 (t; C-3), 37.44 (s; C-1), 78.69 (s; C(OH)), 126.79, 126.97, 127.18, 127.58, 127.94 (5 d; Aromaten-C), 145.27 (s; Aromaten-C). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (39%, M^+), 209 (31), 169 (37), 142 (24), 105 (100), 91 (25), 77 (50), 66 (19).

9. α, α -Diphenyl-2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienmethanol (**2g**): Man erhielt nach Vorschrift A. 2. b) aus 2.74 g (10.0 mmol) **1g** 2.25 g (82%) **2g** vom Sdp. 135°C/0.001 Torr, das durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan weiter gereinigt wurde. Die farblosen, quaderförmigen Kristalle schmolzen bei 47–48°C. – IR (KBr): 3475 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.97$ (enges m; 2H, 7-H₂), 2.11 (m; 1H, OH), 3.34 (m; 1H), 3.54 (m; 1H), 6.08 (d mit Feinstruktur, $J = 4$ Hz; 3-H), 6.58 (t, $J = 2$ Hz; 2H, 5-H, 6-H), 7.21 (s; 5H, Aromaten-H), 7.24 (s; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 50.13$, 51.85 (2 d; C-1, C-4), 72.72 (t; C-7), 79.90 (s; C(OH)), 126.97, 127.82 (jeweils d; Aromaten-C), 138.51, 142.08, 143.02 (3 d; C-3, C-5, C-6), 144.78, 144.90 (2 s; Aromaten-C), 162.38 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (22%, M^+), 105 (53), 91 (16), 77 (30), 43 (100).

$C_{20}H_{18}O$ (274.4) Ber. C 87.56 H 6.61 **1g**: Gef. C 87.54 H 6.49

2g: Gef. C 87.35 H 6.51

10. 1-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**1h**)

a) Man erhielt nach der allgemeinen Vorschrift mit 25.0 g (176 mmol) frisch destilliertem Methyljodid bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne 7.01 g (50%) **1h** vom Sdp. 28°C/15 Torr.

b) Man bereitete nach Vorschrift B. a) aus 20.0 g (217 mmol) **1a** eine Suspension von **1b** in Hexan und tropfte unter guter Eiskühlung aus einem auf –20°C gekühlten Tropftrichter 16.7 g

(176 mmol) Methylbromid in 30 ml Ether zu. Nach 4 h arbeitete man wie unter a) auf. Die Destillation lieferte 6.70 g (48%) **1h**.

c) Man erzeugte **1b** nach Vorschrift B. b) und gab aus einem auf -20°C gekühlten Tropftrichter unter Rühren und Eiskühlung des Reaktionsgefäßes 18.0 g (190 mmol) Methylbromid zu. Nach dem Auftauen versetzte man mit 70 ml Wasser, trennte ab, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml Ether und trocknete die organischen Auszüge über MgSO_4 . Die destillative Aufarbeitung lieferte über eine 10-cm-Vigreuxkolonne 5.41 g (68%) **1h** bei $50-52^{\circ}\text{C}/60$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s; 3H, CH_3), 1.43 (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.98 (m; 2H, 3-H₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.93$ (d), 14.68 (d), 16.87 (q; CH_3), 22.83 (d), 22.93 (d), 24.28 (s; C-1), 30.76 (d), 31.95 (t; C-3). – MS (70 eV): $m/e = 106$ (38%, M^+), 105 (26), 91 (100), 66 (59).

11. 2-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2h**): Wie unter A. 2. b) beschrieben, gewann man aus 1.06 g (10.0 mmol) **1h** nach 4.5 h 0.87 g (82%) **2h**³² als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $25^{\circ}\text{C}/15$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.87$ (d, $J = 2$ Hz; 3H, CH_3), 1.98 (m; 2H, 7-H₂), 3.24 (m; 1H, 1-H), 3.51 (m; 1H, 4-H), 6.10 (m; 1H, 3-H), 6.72 (m; 2H, 5-H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.99$ (q; CH_3), 50.25, 54.84 (2 d; C-1, C-4), 73.44 (t; C-7), 133.74, 141.93, 143.69 (3 d; C-3, C-5, C-6), 154.31 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 106$ (29%, M^+), 91 (45), 66 (100).

C_8H_{10} (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 **1h**: Gef. C 90.43 H 9.75

2h: Gef. C 90.01 H 9.24

12. 1-(Methylthio)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**1i**): Man erhielt mit 20.0 g (212 mmol) Dimethyldisulfid und 130 mmol **1b** rohes **1i**, das sich beim Versuch der Destillation teilweise zu 2-(Methylthio)norbornadien (**2i**) umlagerte. Die Ausbeute eines Gemisches, das **1i** und **2i** etwa im Verhältnis 1:1 enthielt ($^1\text{H-NMR}$), betrug 10.0 g (55%). Durch fraktionierende Destillation wurden 4.20 g eines 9:1-Gemisches von **1i** und **2i** abgetrennt. **1i** wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das MS und die Überführung in **2i** charakterisiert. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.53-1.75$ (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.05 (m; 2H, 3-H₂), 2.17 (s; 3H, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 138$ (35%, M^+), 91 (50), 66 (100).

13. 2-(Methylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2i**): Man gewann nach Vorschrift A. 2. b) aus 1.38 g (10.0 mmol) eines 9:1-Gemisches von **1i** und **2i** nach 1 h 1.08 g (78%) **2i** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $67^{\circ}\text{C}/12$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.05$ (m; 2H, 7-H₂), 2.23 (s; 3H, CH_3), 3.41 (m; 1H, 1-H), 3.60 (m; 1H, 4-H), 5.94 (m; 1H, 3-H), 6.76 (m; 2H, 5-H, 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.28$ (q; CH_3), 50.48, 54.71 (2 d; C-1, C-4), 71.87 (t; C-7), 127.35, 140.68, 143.40 (3 d; C-3, C-5, C-6), 153.82 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 138$ (71%, M^+), 123 (48), 91 (65), 66 (100).

14. 1-(Trimethylsilyl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**1j**): Mit 130 mmol **1b** und 21.6 g (200 mmol) Trimethylsilylchlorid gewann man 11.7 g (55%) **1j**, das als farblose Flüssigkeit bei $53^{\circ}\text{C}/12$ Torr überging. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $i\text{-CHCl}_3$ als Standard): $\delta = -0.03$ (s; 9H, CH_3), 1.24–1.57 (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.09 (m; 2H, 3-H₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.28$ (q; CH_3), 12.66 (s), 14.21 (d), 14.69 (d), 19.14 (d), 21.98 (d), 27.71 (d), 32.78 (t; C-3). – MS (70 eV): $m/e = 164$ (9%, M^+), 149 (10), 123 (4), 121 (7), 98 (2), 91 (2), 83 (28), 73 (65), 66 (100).

15. 2-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2j**): Man erhielt, wie unter A. 2. b) beschrieben, aus 1.64 g (10.0 mmol) **1j** nach 4.5 h 1.35 g (82%) **2j**³³ als farblose, zur Polymerisation neigende Flüssigkeit vom Sdp. $51^{\circ}\text{C}/12$ Torr (Lit.³³): $58.5-59.5^{\circ}\text{C}/18$ Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; $i\text{-CHCl}_3$): $\delta = 0.10$ (s; 9H, CH_3), 1.92 (m; 2H, 7-H₂), 3.60– $\bar{3}$.82 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.70 (m, 2H), 7.03 (m; 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.95$ (q; CH_3), 51.98, 53.32 (2 d; C-1, C-4),

74.08 (t; C-7), 142.24, 143.05, 153.17 (3 d; C-3, C-5, C-6), 155.55 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 164 (16%, M^+), 149 (12), 123 (3), 121 (6), 91 (2), 83 (17), 73 (60), 66 (100).

$C_{10}H_{16}Si$ (164.3) Ber. C 73.09 H 9.81 1j: Gef. C 72.47 H 9.63
2j: Gef. C 72.80 H 9.78

16. *Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester (1k)*: Man setzte 130 mmol **1b** und 18.9 g (200 mmol) frisch destillierten Chlorameisensäure-methylester nach der allgemeinen Vorschrift um, schüttelte die vereinigten organischen Phasen jedoch nur mit Wasser aus. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ und nach Abziehen der Lösungsmittel und von TMEDA erhielt man nach zweimaliger Destillation über eine Vigreuxkolonne bei 25–26°C/0.05 Torr 6.70 g (22%) **1k** als farblose, leicht süßlich riechende Flüssigkeit. Im Rückstand blieb viel Polymeres³⁴. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.53–1.74 (m; 2H), 1.89–2.06 (m; 1H), 2.13 (m; 2H), 2.17–2.50 (m; 2H), 3.62 (s; 3H, CH_3). – MS (70 eV): m/e = 150 (33%, M^+), 135 (16), 119 (35), 91 (100), 66 (40), 65 (25), 59 (20), 39 (16).

17. *Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (2k)*: Man gewann nach Vorschrift A. 2. b) aus 1.50 g (10.0 mmol) **1k** nach 6 h 1.17 g (78%) **2k**³⁵ vom Sdp. 28°C/0.1 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.13 (m; 2H, 7- H_2), 3.70 (s; 3H, CH_3), 3.67–3.96 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.57–6.98 (breites m; 2H), 7.55–7.67 (m; 1H). – MS (70 eV): m/e = 150 (28%, M^+), 135 (19), 119 (15), 91 (70), 66 (100).

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 1k: Gef. C 71.67 H 7.02
2k: Gef. C 72.28 H 6.59

18. *1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (11)*

a) Man setzte entsprechend der allgemeinen Vorschrift b) 340 mmol **1b** (Vorschrift B. a)) und 100 g (520 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid um und gewann 18.1–23.7 g (42–55%) **11** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 66–67°C/40 Torr bzw. 34–35°C/12 Torr. Mit 92.0 g (520 mmol) Benzolsulfonylchlorid erhielt man analog 21.5 g (50%) **11**.

b) Man bereitete nach Vorschrift B. b) 225 mmol **1b** in Hexan und tropfte die Suspension unter Eiskühlung und Rühren zu 57.2 g (300 mmol) frisch umkristallisiertem³⁶ *p*-Toluolsulfonylchlorid in 150 ml Ether. Nach 2 h bei Raumtemp. gab man 200 ml Wasser zu, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 80 ml Ether. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Auszüge über $MgSO_4$ entfernte man die Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreuxkolonne. Die Destillation des Rückstands an einer Spaltrohrkolonne lieferte bei 66–67°C/40 Torr 7.40–9.10 g (26–32%) **11**. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.56–2.24 (mehrere sich überlagernde m mit starker Feinstruktur; 7H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.04 (d, J_{13C-1H} = 187.5 Hz; C-6), 23.65, 24.92 (2 d, J_{13C-1H} = 188.0 Hz bzw. 190.5 Hz; C-5, C-7), 26.97 (d, J_{13C-1H} = 167.5 Hz; C-4), 31.23 (t, J_{13C-1H} = 133.0 Hz; C-3), 31.73 (d, J_{13C-1H} = 170.5 Hz; C-2), 45.77 (s; C-1). – MS (70 eV): m/e = 126, 128 (39%, M^+), 100, 102 (32), 91 (100), 66 (31).

19. *2-Chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (21)*: Man erhielt nach Vorschrift A. 2. b) aus 6.32 g (50.0 mmol) **11** nach 3 h 5.98 g (95%) **21** als schwach gelbliche, luft- und lichtempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 56°C/40 Torr. **21**³⁷ wurde durch Destillation über eine Mikrosplaltrohrkolonne weiter gereinigt. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.15 (m; 2H, 7- H_2), 3.37 (m; 1H, 1-H), 3.60 (m; 1H, 4-H), 6.35 (m; 1H, 3-H), 6.79 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 50.48, 56.56 (2 d; C-1, C-4), 73.45 (t; C-7), 134.52, 141.40, 143.02 (3 d; C-3, C-5, C-6), 149.02 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 128, 126 (33%, M^+), 102, 100 (27), 91 (100), 66 (27), 65 (22).

C_7H_7Cl (126.6) Ber. C 66.42 H 5.57 11: Gef. C 66.29 H 5.62
21: Gef. C 66.05 H 5.51

20. *1-Bromotetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1m)*: Man setzte 130 mmol **1b** und 47.0 g (200 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid³⁸⁾ (frisch umkristallisiert aus Ether/Pentan) nach der allgemeinen Vorschrift um, arbeitete jedoch auf wie für **1k** beschrieben. Die mehrfache Destillation ergab bei 56°C/12 Torr 5.82 g (26%) der reinen, farblosen, tränenreizenden Flüssigkeit **1m**, die unter Licht- und Luftausschluß im Kühlschrank wenige Tage haltbar war. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48–2.28 (mehrere sich überlagernde m mit starker Feinstruktur; 7H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.00 (d), 24.48 (d), 25.09 (d), 27.13 (d), 31.55 (t; C-3), 32.37 (d), 34.19 (s; C-1). – MS (70 eV): *m/e* = 172, 170 (22%, M⁺), 146, 144 (15), 91 (100), 81, 79 (5), 66 (50), 65 (44), 63 (12).

21. *2-Brombicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2m)*: Wie unter A. 2. b) beschrieben, gewann man aus 1.71 g (10.0 mmol) **1m** nach 2.5 h 1.06 g (62%) **2m**³⁷⁾ als farblose, sehr licht- und luftempfindliche, rasch polymerisierende Flüssigkeit vom Sdp. 52°C/15 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95–2.37 (m; 2H, 7-H₂), 3.37–3.70 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.52–6.66 (m; 1H), 6.66–6.92 (m; 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.52, 58.19 (2 d; C-1, C-4), 73.75 (t; C-7), 136.50 (s; C-2), 139.36, 141.54, 142.62 (3 d; C-3, C-5, C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 172, 170 (35%, M⁺), 91 (100).

C₇H₇⁷⁹Br Ber. 169.9731 **1m**: Gef. 169.974 (MS) **2m**: Gef. 169.973 (MS)

D. Nucleophile Austauschreaktionen am 1-Chlorquadricyclan

1. *1-Methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1h)*: Man gab 0.565 g (4.00 mmol) TMP zu 100 ml (120 mmol) Methyllithium in Ether (halogenidfrei, Handelsprodukt) und tropfte unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. in 30 min 5.00 g (39.5 mmol) **11** in 40 ml Ether zu. Nach 2 d gab man unter Eiskühlung langsam 100 ml Wasser zu, versetzte mit 80 ml Ether und trennte ab. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 40 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit je 50 ml 2 N HCl, 2 N NaOH sowie Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 28°C/15 Torr 1.51 g (36%) **1h**, dessen spektroskopische Daten mit denen einer authentischen Probe übereinstimmen (s. unter C. 10).

2. *1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1n)*: Man legte 66.7 ml (100 mmol) BuLi in Hexan und 0.565 g (4.00 mmol) TMP vor, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den festen Rückstand in 60 ml Ether auf. Beim Zutropfen von 5.00 g (39.5 mmol) **11** in 40 ml Ether während 1 h erwärmte sich die Lösung leicht und verfärbte sich rötlich. Man rührte noch 15 h bei Raumtemp., gab unter Eiskühlung 80 ml Wasser zu, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 30 ml Ether. Die organischen Auszüge wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 80–90°C (Bad)/14 Torr 3.63 g (62%) **1n**. Ohne TMP isolierte man 1.17–2.05 g (20–35%) **1n**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75–1.55 (mehrere m mit Maxima bei 0.86, 1.15, 1.40; 14H), 1.94 (m; 2H, 3-H₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.41 (d), 14.10 (q; CH₃), 17.51 (d), 18.21 (d), 22.63 (t), 24.50 (d), 27.73 (d), 27.96 (s; C-1), 28.69 (t), 29.68 (t), 32.06 (t; C-3). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (16%, M⁺), 105 (39), 91 (57), 66 (100), 65 (7).

3. *2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2n)*: Nach Vorschrift A. 2. b) erhielt man aus 1.48 g (10.0 mmol) **1n** nach 5 h 1.16 g (78%) **2n** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70–80°C (Bad)/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (m; 3H), 1.22–1.34 (m; 6H), 1.92 (t, *J* = 1.5 Hz; 2H, 7-H₂), 3.23 (m; 1H, 1-H), 3.43 (m; 1H, 4-H), 6.07 (m; 1H, 3-H), 6.70 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.94 (q; CH₃), 22.47, 29.46, 31.23 (3 t; CH₂CH₂CH₂CH₃), 50.00, 53.51 (2 d; C-1, C-4), 73.36 (t; C-7), 132.99, 142.19, 143.62 (3 d; C-3, C-5, C-6), 158.77 (s; C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (28%, M⁺), 119 (4), 105 (36), 91 (54), 66 (100).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 **1n**: Gef. C 88.94 H 10.90

2n: Gef. C 88.73 H 10.61

4. *1-sec-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1o)*: Man gab zu 150 ml (105 mmol) *sec*-Butyllithium in Cyclohexan und 0.565 g (4.00 mmol) TMP unter Rühren 4.50 g (35.5 mmol) **11**. Nach 24 h bei Raumtemp. setzte man einen Rückflußkühler auf und erhitzte 4 h auf 90 °C (Bad). Der Ansatz wurde dann wie bei **1n** wäßrig aufgearbeitet. Bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne wurden bei 67 °C/12 Torr 2.05 g (39%) **1o** als Diastereomerengemisch isoliert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.63–1.58 (mehrere sich überlagernde m; 14H), 1.94 (m; 2H, 3-H₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.99 (d), 13.36 (d), 13.43 (d), 15.58 (d), 16.52 (d), 16.75 (d), 18.16 (d), 18.24 (d), 24.24, 25.25, 27.02, 27.21, 28.22, 32.05 (t), 33.03 (s), 33.11 (s), 33.51 (t), 34.05 (t). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (25%, M⁺), 119 (35), 91 (48), 66 (77), 57 (100).

5. *2-sec-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2o)*: Man gewann nach Vorschrift A. 2. b) aus 1.48 g (10.0 mmol) **1o** 1.08 g (73%) **2o** als Diastereomerengemisch vom Sdp. 60–85 °C (Bad)/12 Torr. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.67–1.52 (m; 9H), 1.98 (m; 2H, 7-H₂), 3.25 (m; 1H, 1-H), 3.40 (m; 1H, 4-H), 6.08 (m; 1H, 3-H), 6.67 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 49.75, 51.55 (2 d; C-1, C-4), 73.23 (t; C-7), 132.19, 142.47, 143.37 (3 d; C-3, C-5, C-6), 148.70 (s; C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (33%, M⁺), 119 (34), 91 (48), 66 (100).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.20 H 10.47

6. *1-tert-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1p)*: Man tropfte 4.50 g (35.5 mmol) **11** in 20 ml Pentan zu 100 ml (115 mmol) *tert*-Butyllithium in Pentan und 0.565 g (4.00 mmol) TMP. Man rührte bei Raumtemp. noch 24 h, gab dann mit einer Spritze unter Eiskühlung vorsichtig 10 ml Wasser durch ein Septum zu, versetzte mit weiteren 70 ml Wasser und arbeitete wie bei **1n** auf. Die Destillation lieferte 2.13 g (41%) **1p** bei 62 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (s; 9H, CH₃), 1.41 (m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.88 (m; 2H, 3-H₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.13 (d), 15.65 (d), 16.74 (d), 24.59 (d), 25.01 (d), 27.28 (q, CH₃), 28.54 (s; C(CH₃)₃), 32.26 (t; C-3), 38.27 (s; C-1). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (35%, M⁺), 133 (43), 105 (46), 91 (62), 79 (24), 66 (100), 57 (97).

C₁₁H₁₆ Ber. 148.1252 Gef. 148.127 (MS)

7. *2-tert-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2p)*: Man erhielt nach Vorschrift A. 2. b) aus 1.48 g (10.0 mmol) **1p** nach 6 h 1.20 g (81%) **2p** als farbloses Öl vom Sdp. 70 °C (Bad)/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (s; 9H, CH₃), 1.88 (m; 2H, 7-H₂), 3.42 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.03 (m; 1H, 3-H), 6.70 (m; 2H, 5-H, 6-H). – MS (70 eV): *m/e* = 148 (35%, M⁺), 133 (15), 91 (47), 66 (100).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 **1p**: Gef. C 88.74 H 11.13

2p: Gef. C 88.57 H 10.57

8. *1-Phenyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1q)*: Man legte im 1-l-Dreihalskolben 23.2 g (200 mmol) TMEDA vor und tropfte während 10 min 120 ml (180 mmol) BuLi in Hexan unter kräftigem Rühren zu. Nach weiteren 10 min gab man 600 ml thiophen- und wasserfreies Benzol zur gelben Lösung. Man rührte 3 h bei Raumtemp., zog die Lösungsmittel i. Vak. ab und nahm den rötlich gefärbten Festkörper bei –78 °C in 100 ml THF auf. Nach der Zugabe von 20 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 10 ml THF³⁹⁾ wurden in 30 min 6.32 g (50.0 mmol) **11** in 50 ml THF zuge tropft. Man ließ langsam von –78 °C auf Raumtemp. kommen, rührte noch 15 h und gab dann 150 ml Wasser und 100 ml Ether zu. Die übrige Aufarbeitung erfolgte analog zu **1n**. Das Rohmaterial zeigte folgende Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (breites m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.13 (m; 2H, 3-H₂), 7.28 (m; 5 Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 168 (M⁺).

Bei der Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne (80 °C-Bad) lagerte sich **1q** vollständig zu *2-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2q)* um. Man erhielt bei 51–54 °C/0.04 Torr 2.70 g (32%) als farbloses Öl, das im Kühlschrank unter N₂-Atmosphäre einige Zeit haltbar war. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (m; 2H, 7-H₂), 3.65 (m; 1H, 1-H), 3.89 (m; 1H, 4-H), 6.82 (m; 3H, 3-H, 5-H, 6-H), 7.15–7.45 (m; 5 Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.00, 51.70 (2 d; C-1, C-4),

72.46 (t; C-7), 124.73 (d; 2 Aromaten-C), 126.93 (d, Aromaten-C), 128.48 (d; 2 Aromaten-C), 135.99 (d; Olefin-C), 136.37 (s; Aromaten-C), 142.01, 143.51 (2 d; Olefin-C), 156.99 (s; C-2). – MS (70 eV): $m/e = 168$ (95%, M^+), 167 (68), 102 (25), 91 (11), 66 (100).

$C_{13}H_{12}$ Ber. 168.0939 Gef. 168.094 (MS)

9. *1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1r)*: Man legte in einem Schlenk-Kolben 100 ml (150 mmol) BuLi in Hexan vor, entfernte das Solvens i. Vak. und nahm den Rückstand in 100 ml Ether auf. In 15 min gab man 15.6 g (165 mmol) frisch destilliertes Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan⁴⁰⁾ in 20 ml Ether zu. Man rührte bei Raumtemp. 48 h, brachte den grauen Niederschlag von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium durch Zugabe von 60 ml THF in Lösung und tropfte 6.32 g (50.0 mmol) **11** in 30 ml THF zu. Nach 15 h versetzte man unter Eiskühlung mit 100 ml 2 N NaOH, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 70 ml Ether und trocknete die organischen Auszüge über MgSO₄. Nach Entfernen der Lösungsmittel aus einem 10°C-Bad zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des dunkelgelben Rohöls keine Olefinsignale. Man zog das bis 50°C/0.001 Torr flüchtige Material in eine gekühlte Falle. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß nun kein **1r**, dafür aber 2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2r**) vorlag. Die Ausbeute wurde durch ¹H-NMR-Integration der Olefinbanden gegen CH₂Cl₂ als zugewogenen Standard zu 60% bestimmt. Die Fraktionierung über eine Mikrospaltrohrkolonne lieferte bei 40°C/0.2 Torr 4.15 g (45%) **2r**, das mit einer authentischen Probe¹²⁾ verglichen wurde. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.27$ (m; 1H, 7'-H), 1.37 (enges m; 6H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.92 (t, $J = 2$ Hz; 2H, 7-H₂), 2.59 (m; 2H, 2'-H, 6'-H), 3.16 (m, 1H, 1-H), 3.47 (m; 1H, 4-H), 6.01 (m; 1H, 3-H), 6.57 (m; 2H, 5-H, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 184$ (M^+).

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.24 H 8.76 Gef. C 90.95 H 8.91

3.69 g (20.0 mmol) **2r** wurden in 300 ml wasserfreiem Pentan gelöst und 60 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt (Fa. Normag, TQ 150). Nach dem Abfiltrieren des polymeren Materials und Entfernen des Lösungsmittels gewann man bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne 2.58 g (70%) *1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1r)* als farblose, viskose, außerordentlich luftempfindliche Flüssigkeit. Die thermische Ringöffnung von reinem **1r** erfolgte im NMR-Versuch (C₆D₆) bei 70°C mit einer Halbwertszeit von etwa 3.5 h. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.29$ (enges m; 7H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H), 1.43 (enges m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.95 (enges m; 2H, 3-H₂), 2.24 (m; 2H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.72$ (d; C-7'), 13.02 (d), 17.36 (s; C-1'), 17.84 (d), 19.44 (d), 20.69 (t; C-3', C-5'), 21.23 (t; C-4'), 24.44 (d), 27.44 (s; C-1), 28.35 (d), 31.92 (t; C-3), 42.74 (d; C-2', C-6'). – MS (70 eV): $m/e = 184$ (33%, M^+), 118 (82), 117 (43), 115 (17), 103 (30), 91 (24), 86 (68), 84 (100), 66 (20).

$C_{14}H_{16}$ Ber. 184.1252 Gef. 184.125 (MS)

10. *1-(Ethylthio)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (1s)*

a) Zu 7.10 g (50.0 mmol) TMP oder 5.05 g (50.0 mmol) Diisopropylamin und 6.20 g (100 mmol) Ethanthiol tropfte man unter Eiskühlung und kräftigem magnetischem Rühren 100 ml (150 mmol) BuLi in Hexan. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den Rückstand in 130 ml THF auf. Unter Eiskühlung und Rühren gab man in 30 min 5.00 g (39.5 mmol) **11** in 40 ml THF zu. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte noch 15 h, gab unter Kühlung 70 ml 2 N NaOH vorsichtig zu und arbeitete dann weiter auf, wie für **1n** beschrieben. Die zweimalige Destillation über eine kurze Vigreuxkolonne lieferte 2.74 g (45%) **1s** vom Sdp. 25°C/0.1 Torr.

b) In einem analogen Experiment ohne TMP oder Diisopropylamin fehlte im MS des Rohmaterials der Peak bei $m/e = 152$ (M^+ für **1s**). Man gab zum Rohprodukt 4 mol-% **3** zu, rührte 3 h und zog die flüchtigen Bestandteile i. Vak. in eine gekühlte Falle. Am Gaschromatographen konnte kein Signal mit der Retentionszeit von authentischem 2-(Ethylthio)norbornadien (**2s**) entdeckt werden (6 m, 20% Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemp. 140°C). – ¹H-NMR

(CDCl₃): δ = 1.21–1.76 (mehrere m; 4H), 1.33 (t, J = 7.5 Hz; 3H, CH₃), 1.92 (m; 1H), 2.07 (m; 2H, 3-H₂), 2.63 (q, J = 7.5 Hz; 2H, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.61 (d), 15.56 (q; CH₃), 22.17 (d), 24.82 (d), 25.23 (d), 27.33 (t; CH₂CH₃), 29.28 (s; C-1), 32.01 (t; C-3), 33.62 (d). – MS (70 eV): m/e = 152 (64%, M⁺), 137 (10), 123 (61), 91 (60), 66 (100), 45 (26), 39 (14).

C₉H₁₂S Ber. 152.0660 Gef. 152.066 (MS)

11. 2-(Ethylthio)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2s): Nach Vorschrift A. 2. b) erhielt man aus 1.52 g (10.0 mmol) **1s** nach 2 h 1.20 g (79%) **2s** vom Sdp. 22–25 °C/0.1 Torr. Die thermische Ringöffnung von **1s** erfolgte bei 97 °C mit einer Halbwertszeit von etwa 4 h. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (t, J = 7.2 Hz; 3H, CH₃), 2.03 (m; 2H, 7-H₂), 2.71 (q, J = 7.2 Hz; 2H, CH₂CH₃), 3.39 (m; 1H, 1-H), 3.62 (m; 1H, 4-H), 6.01 (m; 1H, 3-H), 6.72 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.93 (q; CH₃), 26.27 (t; CH₂CH₃), 50.66, 54.80 (2 d; C-1, C-4), 71.74 (t; C-7), 129.43, 140.78, 143.22 (3 d; C-3, C-5, C-6), 151.98 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 152 (64%, M⁺), 137 (28), 91 (60), 66 (100).

C₉H₁₂S (152.3) Ber. C 71.00 H 7.94 **1s**: Gef. C 71.99 H 8.36

2s: Gef. C 71.38 H 7.74

12. 1-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl)aziridin (**11**): Man entfernte von 100 ml (150 mmol) BuLi in Hexan das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den Rückstand bei –78 °C in 60 ml THF auf. Unter Rühren tropfte man zunächst 6.45 g (150 mmol) Aziridin (von KOH destilliert) in 30 ml THF und nach 1 h 6.32 g (50.0 mmol) **11** in 50 ml THF zu. Man ließ langsam auf Raumtemp. kommen, rührte noch 15 h und arbeitete analog der Vorschrift für **1s** auf. Das Rohmaterial enthielt **11**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–2.00 (mehrere breite m; 5H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.78 (s; 4H, NC₂H₄), 1.94 (m; 2H, 3-H₂). – MS (70 eV): m/e = 133 (M⁺).

Bei der Destillation lagerte sich **11** zu 1-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)aziridin (**2t**) um; man erhielt 3.46 g (52%) fast farbloses Öl vom Sdp. 64 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (enges m; 4H, NC₂H₄), 1.97 (m; 2H, 7-H₂), 3.29 (m; 1H, 1-H), 3.47 (m; 1H, 4-H), 5.39 (m; 1H, 3-H), 6.80 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.08 (t; NC₂H₄), 48.34, 52.58 (2 d; C-1, C-4), 72.19 (t; C-7), 116.28 (d; C-3), 141.14, 144.55 (2 d; C-5, C-6), 171.91 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 133 (28%, M⁺), 91 (57), 66 (100).

C₉H₁₁N (133.2) Ber. C 81.16 H 8.32 Gef. C 80.87 H 8.17

13. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**12**) über 1-(Dimethylamino)tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**1u**): Man bereitete wie oben bei –78 °C 150 mmol BuLi in 80 ml THF, gab aus einem gekühlten Tropftrichter 7.20 g (160 mmol) wasserfreies Dimethylamin zu, rührte 1 h und tropfte dann 6.32 g (50.0 mmol) **11** in 40 ml THF zu. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte noch 1 h, gab 100 ml Ether und 100 ml Wasser zu und arbeitete wie üblich auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte die Destillation 3.40 g (63%) **12** vom Sdp. 60–61 °C/15 Torr, das durch IR, ¹H-NMR und MS nach den Angaben in Lit.⁴¹⁾ identifiziert wurde. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **12** schmolz bei 167–169 °C (aus Ethanol; Lit.⁴²⁾ 172–173 °C).

In einem zweiten Experiment verfuhr man wie oben, zog jedoch nach beendeter Reaktion die flüchtigen Bestandteile bei 10 °C/0.001 Torr in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Falle. Man entfernte i. Vak. das Lösungsmittel aus einem 0 °C-Bad. Der Rückstand enthielt neben polymeren Bestandteilen zwei Dimethylamino-Verbindungen. Bei der Behandlung mit **3** verschwanden rasch im ¹H-NMR-Spektrum die Signale einer aliphatischen Komponente (wohl **1u**) zugunsten eines Olefins (wohl 2-(Dimethylamino)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2u**)). Eine Isolierung von **1u** oder **2u** gelang nicht. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (m; 2H, 7-H₂), 2.64 (d; 6H, CH₃), 3.50 (m; 1H), 3.92 (m; 1H), 4.85 (m; 1H, 3-H), 6.80 (m; 2H, 5-H, 6-H).

14. 1-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**2v**): Man gab zu 100 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 80 ml THF³⁹⁾ in 2 h 4.50 g (35.5 mmol) **11** in 50 ml

THF. Nach 15 h gab man vorsichtig 80 ml Wasser und 80 ml Ether zu und arbeitete wie üblich auf. Nach Entfernen der Lösungsmittel lieferte die Destillation neben viel polymerem Rückstand bei 80 °C (Bad)/0.001 Torr 1.23 g (15%) **2v** als farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (s; 6H, CH₃), 1.06 (s; 6H, CH₃), 1.27–1.80 (m; 6H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.97–2.37 (m; 2H, 7-H₂), 3.00 (m; 1H, 1-H), 3.45 (m; 1H, 4-H), 6.07 (m; 1H, 3-H), 6.57–6.88 (m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.07 (t, C-4'), 29.07 (q; CH₃), 29.47 (q; CH₃), 41.45 (t, C-3', C-5'), 49.04 (d; C-1 oder C-4), 54.55 (s; C-2', C-6'), 58.31 (d; C-1 oder C-4), 72.40 (t; C-7), 132.57, 140.75, 143.45 (3 d; C-3, C-5, C-6), 167.87 (s; C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 231 (20%, M⁺), 216 (8), 165 (16), 150 (100), 125 (24).

C₁₆H₂₅N (231.4) Ber. C 83.06 H 10.89 N 6.05 Gef. C 83.59 H 10.91 N 6.19

E. 2,2'-Bi(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl) (7, 8)

a) Aus 1-Quadricyclyllithium (**1b**) und 1-Chlorquadricyclan (**11**): Man bereitete nach Vorschrift B. a) eine Lösung von 165 mmol **1b** in THF und tropfte unter Eiskühlung und kräftigem magnetischem Rühren 6.32 g (50.0 mmol) **11** in 50 ml THF zu. Nach 15 h bei Raumtemp. zog man den größten Teil des Lösungsmittels i. Vak. ab, gab 200 ml Ether und langsam unter Eiskühlung 200 ml 2 N NaOH zu und arbeitete anschließend wie üblich auf. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohöls lieferte keine Hinweise auf **9** oder **10**. Bei 60–100 °C (Bad)/0.0005 Torr gingen 4.10 g (45%) eines gelblichen, viskosen Öls über, das nach dem ¹³C-NMR-Spektrum **7** und **8** etwa im Verhältnis 1:1 enthält. Man nahm das Gemisch in wenig Pentan auf und brachte es bei –78 °C durch Anreiben zur Kristallisation. Das feinkristalline Material wurde abgetrennt und durch vier- bis sechsmaliges Umkristallisieren aus Pentan weiter gereinigt. Die farblosen, luftempfindlichen Kristalle des schwererlöslichen Isomeren **7** sinterten bei 90–91 °C unter schwach gelblicher Verfärbung und ergaben bei 104–105 °C eine klare Schmelze. Aus den Mutterlaugen erhielt man durch wiederholtes Kristallisieren Gemische wechselnder Zusammensetzung von **7** und **8**, die im Bereich von 75–90 °C schmolzen und korrekte Elementaranalysen ergaben.

b) Oxidative Kupplung von 1-Quadricyclyllithium (**1b**): Man gab 165 mmol **1b** in 100 ml THF während 1 h zu einer kräftig gerührten und auf –78 °C gekühlten Lösung von 10.1 g (26.2 mmol des monomeren Komplexes) Tetrakis[iodo(tri-*n*-butylphosphan)kupfer(II)]⁴³ in 70 ml THF. Man ließ die schwarze Reaktionsmischung auftauen, rührte noch 1 h bei Raumtemp. und gab unter erneuter Kühlung auf –78 °C 19.2 g (156 mmol) Nitrobenzol in 50 ml THF während 60 min zu. Nach 1 h ließ man auf Raumtemp. kommen, rührte 12 h und versetzte die Mischung dann vorsichtig mit 100 ml Ether und 200 ml Wasser. Man trennte die wäßrige Phase ab, wusch sie dreimal mit je 100 ml Ether und trocknete die organischen Auszüge über MgSO₄. Dann entfernte man die Lösungsmittel und Nitrobenzol i. Vak.; bei der Kurzwegdestillation des Rückstands gingen bei 60–80 °C (Bad)/0.0005 Torr 4.40 g (30%) **7** und **8** im Verhältnis 3:1 (¹³C-NMR) über. Die weitere Reinigung erfolgte wie unter a).

(1*R*,1'*S*)- bzw. (1*S*,1'*R*)-2,2'-Bi(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl) (**7**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (t; *J* = 1.7 Hz; 4H, 7-H₂, 7'-H₂), 3.55 (m; 4H, 1-H, 4-H, 1'-H, 4'-H), 6.42 (d, *J* = 3.6 Hz; 2H, 3-H, 3'-H), 6.75 (t, *J* = 2 Hz; 4H, 5-H, 6-H, 5'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.10, 51.32 (2 d; C-1, C-1', C-4, C-4'), 71.49 (t; C-7, C-7'), 133.13, 141.51, 143.27 (3 d; C-3, C-3', C-5, C-5', C-6, C-6'), 153.09 (s; C-2, C-2'). – MS (70 eV): *m/e* = 182 (73%, M⁺), 116 (100), 91 (18), 66 (77).

C₁₄H₁₄ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.23 H 7.91

Ber. 182.1096 Gef. 182.111 (MS)

(1*R*,1'*R*)- bzw. (1*S*,1'*S*)-2,2'-Bi(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl) (**8**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (t, *J* = 1.7 Hz; 4H, 7-H₂, 7'-H₂), 3.56 (m; 4H, 1-H, 4-H, 1'-H, 4'-H), 6.43 (m; 2H, 3-H, 3'-H), 6.64 (t; 4H, 5-H, 5'-H, 6-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.10, 51.24 (2 d; C-1, C-1', C-4,

C-4'), 71.49 (t; C-7, C-7'), 132.91, 141.30, 143.17 (3 d; C-3, C-3', C-5, C-5', C-6, C-6'), 153.32 (s; C-2, C-2').

F. Untersuchungen zum Mechanismus der nucleophilen Substitution an 1-Chlorquadracyclan

1. [5-DJ]-1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**14b**) und [7-DJ]-1-n-Butyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**13b**): Man verfuhr zunächst so, wie für **1n** beschrieben, setzte dem Reaktionsgemisch jedoch kein TMP zu. Bei der Aufarbeitung wurden anstelle von Wasser 7.90 g (395 mmol) D₂O zugegeben. Nach 1stdg. Rühren gab man 75 ml Wasser zu und arbeitete wie bei **1n** auf. Die Destillation lieferte bei 54°C/12 Torr 2.10 g (35%) **13b** und **14b**. Das Gemisch wurde nach Vorschrift A. 2. b) in [6-DJ]-2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**18b**) und [3-DJ]-2-n-Butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**19b**) übergeführt. Nach erneuter Kurzwegdestillation bei 70–80°C (Bad)/12 Torr wurde das Verhältnis der Isomeren **18b** und **19b** durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums zu 83:17 bestimmt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (m; 3H), 1.22–1.34 (m; 6H), 1.92 (t, *J* = 1.5 Hz; 2H, 7-H₂), 3.23 (m; 1H, 1-H), 3.43 (m; 1H, 4-H), 6.07 (m; 0.83H; 3-H), 6.70 (m; 1.17H, 5-H, 6-H).

2. 1-n-Butyl-7-methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**13c**) und 1-n-Butyl-5-methyltetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**14c**): Man entfernte von 100 ml (150 mmol) BuLi in Hexan i. Vak. das Solvens und nahm den Rückstand in 100 ml Ether auf. Während 2 h gab man bei Raumtemp. unter Rühren 7.50 g (59.2 mmol) **11** in 50 ml Ether zu. Man rührte noch 15 h; anschließend wurden unter guter Eiskühlung aus einem mit Trockeneis/Aceton auf –25°C gekühlten Tropftrichter 7.50 g (79.0 mmol) Methylbromid in 30 ml Ether zugegeben. Nach 2 h arbeitete man auf, wie für **1n** beschrieben. Die Destillation ergab bei 68–70°C/7 Torr 2.92 g (30%) eines Gemisches von **13c** und **14c**. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.71–2.27 (mehrere m; Maxima bei 0.91, 1.18, 1.36, 1.98). – MS (70 eV): *m/e* = 162 (31%, M⁺), 119 (45), 105 (100), 91 (50), 80 (98), 66 (67).

C₁₂H₁₈ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.67 H 11.16

Das Gemisch von **13c** und **14c** wurde in Benzol gelöst und 6 h bei 185°C gehalten (Vorschrift A. 1. b)). Nach der Destillation blieben 2.22 g (76%) 2-n-Butyl-6-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**18c**) und 2-n-Butyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**19c**) vom Sdp. 80°C (Bad)/12 Torr, die durch präparative GC getrennt wurden (4 m Carbowax 20 M auf Kieselgur; Säulentemp. 120°C). Die Retentionszeiten waren in der Reihenfolge **19c** < **18c**; das Verhältnis von **18c** und **19c** betrug 2:1. 2-n-Butyl-6-methylnorbornadien (**18c**) zeigte folgende Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (m; 3H), 1.28 (m; 4H), 1.81 (d, *J* = 2.3 Hz; 3H, CH₃), 1.90 (m; 2H, 7-H₂), 2.17 (m; 2H), 2.91 (m; 1H, 1-H), 3.27 (m; 1H, 4-H), 6.10 (m; 2H, 3-H, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.94 (q; CH₃), 16.76 (q; CH₃), 22.44, 30.58, 31.20 (3 t; CH₂CH₂CH₂CH₃), 49.76, 58.30 (2 d; C-1, C-4), 72.36 (t; C-7), 133.86, 134.89 (2 d; C-3, C-5), 153.25, 158.23 (2 s; C-2, C-6).

2-n-Butyl-3-methylnorbornadien (**19c**) wurde durch die NMR-Spektren charakterisiert: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.84 (m; 3H), 1.26 (m; 4H), 1.64 (s; 3H, CH₃), 1.83 (enges m; 2H, 7-H₂), 2.03 (m; 2H), 3.13 (enges m; 1-H oder 4-H), 3.22 (enges m; 1-H oder 4-H), 6.70 (enges m; 2H, 5-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.97 (q; CH₃), 14.11 (q; CH₃), 22.37, 27.78, 29.74 (3 t; CH₂CH₂CH₂CH₃), 53.30, 55.29 (2 d; C-1, C-4), 70.80 (t; C-7), 141.84 (d), 142.42 (s), 142.58 (d), 146.05 (s).

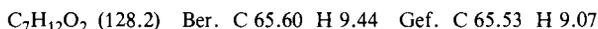
3. 2-n-Butyl-5-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**22c**): Zu 9.10 g (61.4 mmol) **1n** und 5.81 g (50.0 mmol) TMEDA tropfte man bei 60°C 33.3 ml (50.0 mmol) BuLi in Hexan. Man rührte noch 15 h bei Raumtemp., entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und nahm den Rückstand in THF auf. Man tropfte die Lösung unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung zu 14.2 g (150 mmol) Methylbromid in 100 ml Ether, ließ auf Raumtemp. kommen und rührte noch 12 h. Dann gab man 80 ml Wasser zu und arbeitete wie üblich auf (C. b)). Die Destil-

lation lieferte bei 80–85°C/12 Torr 2.03 g (25%) eines Gemisches von **13c**, **14c** und **17c**, das in Benzol gelöst und 6 h bei 185°C gehalten wurde. Nach erneuter Destillation gewann man 1.60 g (79%) **18c**, **19c** und **22c**, die gaschromatographisch getrennt wurden (wie oben beschrieben). Die Reihenfolge der Retentionszeiten war **19c** < **22c** < **18c**; das Produktverhältnis betrug 1:1.7:1. **18c** und **19c** wurden anhand der NMR-Spektren und der Retentionszeiten authentischer Proben identifiziert; **22c** wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum und das MS charakterisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (m; 3H), 1.24 (m; 4H), 1.79 (d, *J* = 2.3 Hz; 3H, CH₃), 1.90 (m; 2H, 7-H₂), 2.13 (m; 2H), 3.08 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.09 (m; 2H, 3-H, 6-H). – MS (70 eV): *m/e* = 162 (34%, M⁺).

4. (–)-*Diisopinocampheylboran* (**27**) in THF: Man legte in einem 6-l-Drehalskolben 182 g (1.28 mol) frisch destilliertes Bortrifluorid-Diethyletherat in 400 ml wasserfreiem Diglyme vor und erzeugte unter kräftigem magnetischem Rühren während 4 h durch Zutropfen von 43.8 g (1.15 mol) NaBH₄ in 1000 ml Diglyme einen annähernd kontinuierlichen Strom von Diboran. Dieser wurde über eine Tauchfritte in eine mit Eis gekühlte und magnetisch gerührte Lösung von 381 g (2.80 mol) (+)-α-Pinen (von CaH₂ destilliert; Sdp. 155°C; α_D²⁵ = +47.1° (rein)) in 800 ml THF geleitet. Die Geschwindigkeit des Gasstroms wurde so eingestellt, daß kein Diboran aus der Apparatur entwich. Gegen Ende des Zutropfens entstand langsam ein farbloser Niederschlag. Man leitete noch 3–4 h N₂ durch beide Lösungen und rührte die Suspension 24 h.

5. (+)-*Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-*exo*-2-ol* (**28**): Man leitete während 10 min einen kräftigen N₂-Strom durch eine Lösung von 165 g (1.79 mol) **2a** in 700 ml THF und tropfte dann unter Rühren die Suspension von **27** in 3 h zu. Nach 24stdg. Rühren wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 108 g (2.70 mol) Natriumhydroxid in 900 ml Wasser so zuge tropft, daß die Innentemp. 8°C nicht überstieg. Man gab, ebenfalls unter guter Eiskühlung, 750 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zu, rührte bei Raumtemp. noch 15 h, nutschte den farblosen Niederschlag ab und wusch mit Ether gut nach. Die organische Phase wurde aus den vereinigten Filtraten und Waschflüssigkeiten abgetrennt, die wäßrige noch fünfmal mit je 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit je 600 ml 2 N HCl sowie Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Aus der wäßrigen Phase konnte *Bicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2,exo-5-diol* (**30**) gewonnen werden. Die Lösungsmittel der organischen Phase wurden am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand über eine 40-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Man erhielt im Vorlauf nicht umgesetztes **2a** und (+)-α-Pinen und in der Hauptfraktion bei 60–100°C/12 Torr 54.9 g (39%) einer Mischung, die etwa im Verhältnis 9:1 **28** und 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-ol enthielt (¹H-NMR). Sie wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

6. *Bicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2,exo-5-diol* (**30**): Die bei der Darstellung von **28** erhaltene wäßrige Phase wurde 3 d im Perforator mit Ether kontinuierlich extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben 7.40 g (9%) des rohen Dialkohols, der aus Toluol/Ether umkristallisiert wurde. Die feinen, farblosen Nadeln schmolzen bei 182.5–183.5°C (Lit.²⁵) 183.5–184.5°C). – IR (Nujol): 3300 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (Pyridin): δ = 1.53 (t, *J* = 3.5 Hz; 4H, 3-H₂, 6-H₂), 1.94 (m; 2H, 7-H₂), 2.36 (m; 2H, 1-H, 4-H), 3.86 (t, *J* = 4.2 Hz; 2H, *endo*-2-H, *endo*-5-H, 5.77 (s; 2H, OH) (Lit.⁴⁴) 1.58, 2.00, 2.40, 3.90, 5.75). – MS (70 eV): *m/e* = 128 (M⁺).



7. (+)-*(1R)-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on* (**12***): Man gab zu 1000 ml wasserfreiem Pyridin langsam unter guter Eiskühlung 112 g (1.12 mol) Chrom(VI)-oxid, wobei ein kräftiger gelber Niederschlag entstand. Man rührte die Suspension 30 min und gab unter Eiskühlung 48.9 g (90% = 44.0 g: 400 mmol **28**) des Gemisches von **28** und Isopinocampheol in 400 ml CH₂Cl₂ auf einmal zu. Man rührte bei Raumtemp. noch 15 h, nutschte den dunklen, voluminösen Niederschlag ab und wusch viermal mit Ether gut nach. Zu den vereinigten Filtraten tropfte man unter Eiskühlung

280 ml konz. Schwefelsäure in 800 ml Wasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und viermal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit je 350 ml 2 N H₂SO₄, 5proz. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ entfernte man die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und zog das flüchtige Material (30.4 g, 70%) i. Hochvak. in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Die mehrmalige Fraktionierung über eine 40-cm-Vigreuxkolonne und eine große Spaltrohrkolonne, bei der 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-on abgetrennt wurde, lieferte bei 60–61°C/15 Torr 12.2 g (28%) **12*** mit $[\alpha]_D^{20} = +605^\circ$ ($c = 1.7641$, CHCl₃) [Lit.²²]; $[\alpha]_D^{28} = +592^\circ$ ($c = 1.7$, CHCl₃), ee 48%] und $n_D^{25} = 1.4839$ (Lit.⁴¹): 1.4840).

8. (1*R*)-5,5-Dichlorbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**29**): 1.20 g (5.76 mmol) frisch gereinigtes PCl₅⁴⁵ wurden im 50°C-Bad unter Rühren in 25 ml CCl₄ gelöst. Nach dem Abkühlen tropfte man 0.480 g (4.44 mmol) (+)-Norbornenon (**12***) in 5 ml CCl₄ zu. Nach 15 h bei Raumtemp. hydrolysierte man unter Eiskühlung das überschüssige PCl₅ mit kleinen Eisstückchen. Man gab 20 ml Wasser zu, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige zweimal mit je 20 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 15 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Entfernen der Lösungsmittel zog man die flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Das Material (1.10 g) enthielt neben **29** auch 2,5-Dichlortricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**31**, **32**) sowie geringe Reste der Lösungsmittel und wurde ohne weitere Reinigung für die Darstellung von **21*** verwendet. Der Siedebereich des Gemisches lag bei 60–84°C/12 Torr (Lit.⁴⁵); 61–64°C/12 Torr für **29**).

31/32 und **29** entstanden etwa im Verhältnis 2:1 (GC, 4 m Carbowax 20 M auf Kieselgur, Säulentemp. 140°C). **29** wurde anhand des MS und des ¹H-NMR-Spektrums⁴⁶ identifiziert.

9. (+)-(1*R*)-2-Chlorbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**21***): 3.00 g eines rohen Gemisches von **29** und **31/32** (ca. 0.68 g (4.2 mmol) **29**) wurden in 150 ml DMSO gelöst und unter magnetischem Rühren zu 5.00 g (45.0 mmol) KO-*t*-Bu in 150 ml DMSO getropft. Nach 1 h gab man 250 ml Wasser zu und extrahierte sechsmal mit je 100 ml Ether. Die organischen Phasen wurden vereinigt und fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ destillierte man das Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreuxkolonne ab. Die Fraktionierung des Rückstandes über eine Drehbandkolonne lieferte 0.42 g (ca. 78%) **21*** vom Sdp. 60°C/40 Torr; $[\alpha]_D^{20} = +45.44^\circ$ ($c = 2.425$, CCl₄). Die Verbindung wurde durch Datenvergleich mit authentischem Material (**21**) identifiziert.

10. (+)-2,5-Dichlortricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**31/32**): Aus 3.00 g eines rohen Gemisches von **29** und **31/32** [ca. 1.40 g (8.59 mmol) **31/32**] erhielt man nach der Chlorwasserstoff-Eliminierung aus **29** neben **21*** einen höhersiedenden Rückstand. Bei der Feinfraktionierung an einer kleinen Spaltrohrkolonne gingen 1.22 g (87%) **31/32** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80–82°C/12 Torr über. Die beiden Diastereomeren lagen nach dem ¹H-NMR-Spektrum (Integration der Signale des 3-H) etwa im Verhältnis 64:36 vor; $[\alpha]_D^{20} = +37.20^\circ$ ($c = 3.00$, CCl₄). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.51–2.52$ (mehrere m, Maxima bei 1.58, 1.68, 1.75, 1.96, 2.13; 7H), 3.86, 4.03 (2 m; 1H; Verhältnis 36:64). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.29, 23.50$ (2 d; C-6), 26.84, 26.96 (2 d; C-2), 31.20, 32.50 (2 t; C-5), 37.62, 39.53 (2 t; C-7), 39.53, 39.92 (2 d; C-4), 42.31, 43.31 (2 s; C-1), 62.82, 64.15 (2 d; C-3). – MS (70 eV): $m/e = 166, 164, 162$ (25%, M⁺), 129, 127 (44), 115, 113 (62), 100 (18), 91 (100), 77 (14), 65 (23).



11. Hydrolyse des (1*R*)-5,5-Dichlorbicyclo[2.2.1]hept-2-ens (**29**): 3.00 g eines rohen Gemisches von **29** und **31/32** (ca. 0.68 g (4.2 mmol) **29**), 0.250 g (6.25 mmol) NaOH, 10 ml Methanol und 7 ml Wasser wurden 13 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO₃-Lösung, Wasser

sowie NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte die zweimalige Destillation über eine Mikrosplattrohrkolonne 0.204 g (45%) **12*** mit $[\alpha]_D^{20} = +577^\circ$ ($c = 1.699$, CHCl_3).

12. (+)-(1*R*)-1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**11***): 2.53 g (20.0 mmol) **21*** wurden in 500 ml Pentan (mehrfach fraktioniert; unter N_2 -Atmosphäre von Natrium destilliert) gelöst und 40 h in einer sorgfältig gereinigten Apparatur mit einer Hg-Hochdrucklampe (Fa. Normag, TQ 150) bestrahlt. Man filtrierte die polymeren Bestandteile ab und entfernte das Lösungsmittel über eine 20-cm-Vigreuxkolonne. Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gegen Dichlormethan als zugewogenen Standard bestimmte Rohausbeute betrug 76%. Bei der Destillation über eine kleine Spaltrohrkolonne erhielt man 1.67 g (66%) **11*** mit $[\alpha]_D^{20} = +39.70^\circ$ ($c = 2.134$, CHCl_3). **11*** wurde durch seine spektroskopischen Daten identifiziert. Der Versuch wurde mehrfach wiederholt.

13. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**12**) aus (+)-(1*R*)-1-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (**11***): Man setzte nach Vorschrift D. 13. 2.53 g (20.0 mmol) **11*** mit Lithiumdimethylamid in THF um und erhielt nach wäßriger Aufarbeitung bei der Destillation 1.28 g (59%) **12**, das für die Drehwertbestimmung zweimal über eine kleine Spaltrohrkolonne destilliert wurde. Die Identifizierung erfolgte anhand einer authentischen Probe; $[\alpha]_D^{20} = +24.43^\circ$ ($c = 1.7870$, CHCl_3).

- 1) Aus der Dissertation O. Baumgärtel, Univ. München, 1982.
- 2) Vorläufige Mittel.: J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3370 (1979).
- 3) C. D. Smith, Org. Synth. **51**, 133 (1971).
- 4) H. Meier in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5a, Teil 1, S. 232, Thieme, Stuttgart 1975.
- 5) Reaktionen am C-3 des Quadricyclans sind allerdings bekannt. Siehe z. B. die Synthese von 3-Quadricyclanon: R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. **727**, 222 (1969), und dort zitierte Lit.
- 6) G. C. Levy, R. L. Lichter und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2nd Edition, S. 74 und 89, Wiley, New York 1980.
- 7) Auch durch Isopropyllithium in Pentan bei 25°C wurde Quadricyclan nicht lithiiert: G. W. Klumpp, M. Kool, M. Schakel, R. F. Schmitz und C. Boutkan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7065 (1979).
- 8) G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.
- 9) G. Szeimies, Chimia **35**, 243 (1981), und dort zitierte Lit.
- 10) Zur Benennung von **4**, **5** und **6**, siehe Lit.²⁾, Zitat 2).
- 11) R. A. Olofson und C. M. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. **95**, 582 (1973).
- 12) H.-G. Zoch, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
- 13) Privatmitteilung von Dr. G. Germain, Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, B-1348 Louvain-la-Neuve.
- 14) Zusammenfassung: G. H. Posner, An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents, S. 113–115, Wiley, New York 1980.
- 15) Das gleiche Verhalten gegenüber Lithiumthiolaten zeigte 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan: J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **1978**, 3683.
- 16) D. S. Kabakoff, J.-C. G. Bünzli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond und J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1510 (1975).
- 17) D. W. Rogers, L. S. Choi, R. S. Girellini, T. J. Holmes und N. L. Allinger, J. Phys. Chem. **84**, 1810 (1980).
- 18) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 19) K. C. Bishop III, Chem. Rev. **76**, 461 (1976), und dort zitierte Lit.
- 20) A. Greenberg und J. F. Liebmann, Strained Organic Molecules, S. 268, und dort zitierte Lit., Academic Press, New York 1978.
- 21) E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3178.
- 22) K. Mislow und J. G. Berger, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1956 (1962).
- 23) D. J. Sandman und K. Mislow, J. Org. Chem. **33**, 2924 (1968).

- 24) D. A. Lightner, J. K. Gawroński und T. D. Bouman, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5749 (1980).
- 25) ^{25a)} H. Krieger, Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. 2, 109 (1961). – ^{25b)} J. Meinwald, J. K. Crandall und P. G. Gassman, Tetrahedron **18**, 815 (1962).
- 26) R. N. McDonald und R. N. Steppel, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5664 (1970).
- 27) O. Baumgärtel, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Chem. Ber. **116**, 2205 (1983), nachstehend.
- 28) G. Wittig und E. Hahn, Angew. Chem. **72**, 781 (1960).
- 29) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3992 (1965).
- 30) H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. **2**, 447 (1964).
- 31) A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. **24**, 2136 (1954) [Chem. Abstr. **50**, 233b (1956)]; W. R. Adams und D. J. Trecker, Tetrahedron **28**, 2361 (1972).
- 32) D. A. Lightner, J. K. Gawronski und T. D. Bouman, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5749 (1980), und dort zitierte Lit.
- 33) C. S. Kraihanzel und M. L. Losee, J. Org. Chem. **33**, 1983 (1968); A. P. Davis und G. H. Whitham, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 639.
- 34) G. Kaupp und H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta **52**, 956 (1969).
- 35) K. Alder, H. Wirtz und H. Koppelberg, Liebigs Ann. Chem. **601**, 138 (1956).
- 36) L. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. I, S. 1180, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney 1967.
- 37) D. I. Davies, J. Chem. Soc. **1960**, 3669; Universal Oil Products Co. (Erf. L. Schmerling), US-Pat. 2905725 (22. Sept. 1959) [Chem. Abstr. **54**, P 2214h (1960)]; Universal Oil Products Co. (Erf. L. Schmerling), US-Pat. 3090817 (21. Mai 1963) [Chem. Abstr. **59**, 11294c (1963)].
- 38) R. Otto und O. v. Gruber, Liebigs Ann. Chem. **142**, 92 (1867).
- 39) U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer und G. Szeimies, Chem. Ber. **114**, 1767 (1981).
- 40) W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961).
- 41) P. D. Barlett und B. E. Tate, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2473 (1956).
- 42) S. J. Cristol und P. K. Freeman, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4427 (1961).
- 43) G. B. Kaufmann und L. A. Teter, Inorg. Synth. **7**, 9 (1963).
- 44) R. T. Hawkins, R. S. Hsu und S. G. Wood, J. Org. Chem. **43**, 4648 (1978).
- 45) Shell Development Co. (Erf. R. E. Lidov), US-Pat. 2635979 (21. Apr. 1953) [Chem. Abstr. **47**, P 6596g (1953)].
- 46) P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

[312/82]