

Elektrophile Alkylierungen von Norbornen – Synthese 7-substituierter Norbornene

Rudolf Pock, Herbert Klein und Herbert Mayr*

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

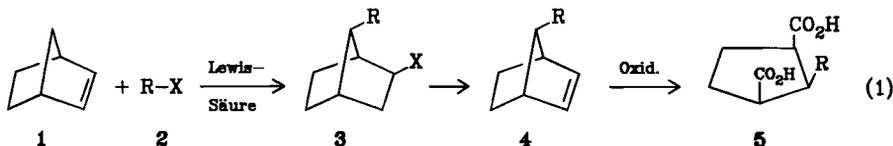
Eingegangen am 12. August 1985

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

Electrophilic Alkylations of Norbornene – Syntheses of 7-Substituted Norbornenes

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

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

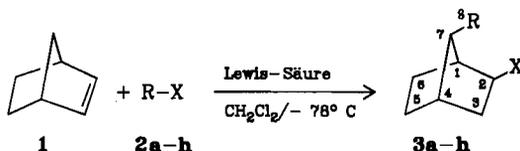


1. Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an Norbornen

a) Reaktionsprodukte

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

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



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

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

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

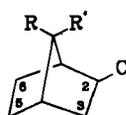
α -Phenylethylchlorid (**2a**) ist die am wenigsten reaktive Verbindung, die sich mit Norbornen sauber zu einem 1:1-Produkt umsetzen ließ. *tert*-Butylchlorid und Adamantylchlorid, die sich bei vergleichbaren Reaktionen als weniger aktive Alkylierungsmittel erwiesen haben³⁾, ergaben mit Norbornen komplexe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

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

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

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

Schema 1

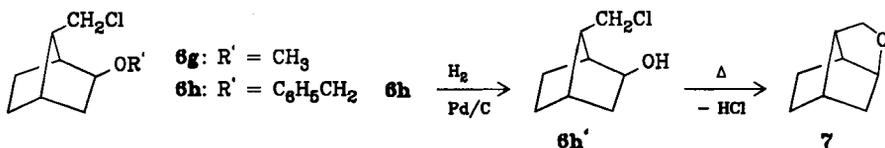
		R	R'	C-2	C-3	C-5	C-6
		H	CH ₃	59.3	41.0	29.4	27.9
		CH ₃	H	63.1	44.8	25.6	24.1

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

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8 ^{a)}	Sonstige
3a^{b)}	46.44 46.44	61.46 61.70	41.62 41.75	38.75 39.29	29.26 29.32	27.72 27.97	58.05 58.40	36.22 37.26	21.42, 21.78 (CH ₃), 125.57, 125.82 (C _p), 126.82, 127.42, 128.06, 128.27 (C _o , C _m), 147.58 (C _i)
3b	50.87	61.40	41.80	40.10	29.15	27.94	47.68	26.69	17.87 (CH ₃), 25.78 (CH ₃), 124.22, 131.08 (d, s, -CH=C(CH ₃) ₂)
3c	48.42	61.46	41.65	39.41	29.21	27.73	55.33	46.69	125.77, 125.89 (C _p), 127.56, 128.14, 128.29 (C _o , C _m), 144.48, 144.97 (C _i)
3f	52.78	61.58	41.77	40.07	29.15	27.82	47.51	33.19	55.09 (OCH ₃), 113.58 (C _m), 129.59 (C _o), 134.57 (C _i), 157.56 (C _p)
3g	50.56	61.22	41.67	38.74	28.75	28.07	47.24	71.21	58.84 (OCH ₃)
3h	47.17	61.24	41.63	38.73	28.72	28.01	50.50	68.75	73.12 (CH ₂ -Ph), 127.43 (C _p), 127.67, 128.27 (C _o , C _m), 138.65 (C _i)
6g	42.20	84.76	36.97	37.88	28.88	25.72	52.72	44.42	56.34 (OCH ₃)
6h	42.51	82.75	37.31	37.89	28.86	25.70	52.81	44.54	70.86 (CH ₂ -Ph), 127.40 (C _p), 127.51, 128.33 (C _o , C _m), 138.66 (C _i)

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

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

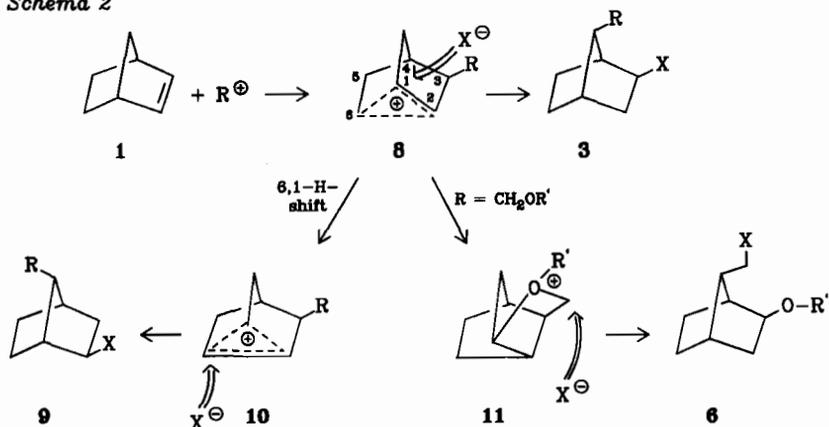


Das Vorliegen eines ähnlichen Substitutionsmusters in den Verbindungen **3** und **6** folgt aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2), die sich im wesentlichen in der chemischen Verschiebung von C-2 und dem an C-7 befindlichen Methylenkohlenstoff (C-8) unterscheiden. Da NMR-Verschiebungsexperimente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

b) Reaktionsmechanismus

Bei elektrophilen Additionen an Norbornen wurden im allgemeinen Produktgemische beobachtet. Lediglich Elektrophile, die stark zur Verbrückung neigen, addieren sich, ohne daß eine Gerüstumlagerung eintritt: Quecksilber- und Thalliumacetat liefern durch *syn*-Addition *exo*-2,3-disubstituierte Norbornane⁸⁾ während Arylsulfonylchloride bevorzugt in einer *anti*-Addition *exo*-2-Sulfonyl-*endo*-3-chlornorbornane⁹⁾ ergeben. Die Verbrückungstendenz der Halogene reicht nicht aus, um Gerüstumlagerungen zu verhindern; bei der Bromierung und Chlorierung entstehen als Hauptprodukte 2,7-Dihalogennorbornane und 3-Halogen-nortricyclane¹⁰⁾. Die Produkte der Protonen-katalysierten Halogenwasserstoff- und Alkohol-Additionen lassen sich schließlich über intermediäre 2-Norbornylkationen (Schema 2, $\text{R} = \text{H}$) deuten, die vom Nucleophil an C-1 oder C-2 angegriffen werden können¹¹⁾.

Schema 2

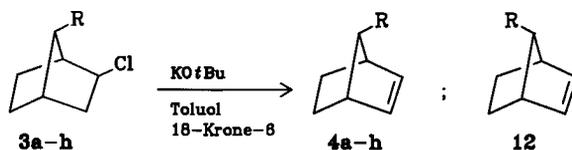


Schema 2, das die Entstehungsweise der von uns isolierten Reaktionsprodukte deutet, unterstreicht die Analogie zwischen den elektrophilen HX - und den Lewis-Säure-katalysierten RX -Additionen. Wie bei den HX -Additionen entsteht auch hier zunächst das Norbornylkation **8**; anders als bei den H^+ -Additionen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

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

2. Darstellung und Charakterisierung 7-substituierter Norbornene

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



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

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

^{a)} ≙ Kohlenstoff an C-7.

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

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

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

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

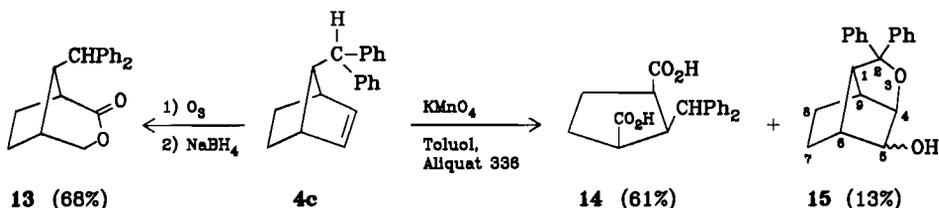
R	C-1, C-4	C-2, C-3	C-5, C-6	C-7
(4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_2\text{CH}$ e	1.77	-4.42	3.47	1.74
(C_6H_5) $_2\text{CH}$ c	1.77	-4.41	3.47	1.76
(C_6H_5)(CH_3)CH a ^{a)}	1.67	-4.66	3.46	1.79
CH_3 ^{b)}	1.8	-5.4	4.1	1.4

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

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

3. Oxidationen

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



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

4. Schlußfolgerungen

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

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

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

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

Experimenteller Teil

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.01 H 6.22

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

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

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

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.14 H 6.95

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

eine Lösung von 1.00 g (12.4 mmol) **2g** in 20 ml CH₂Cl₂ getropft und nach 10 h wie üblich aufgearbeitet. Vakuumdestillation (85–118°C (Bad)/2.9 KPa) ergab 1.37 g (63%) eines Gemisches aus **3g** und **6g** (78:22). Präparative Mitteldruckchromatographie (LiChroprep Si 60, 15–25 µm, Petrolether (40–60°C): Diethylether = 98:2, 12.5 ml/min) ergab 211 mg (10%) **6g** mit Retentionszeit 23 min und 790 mg (36%) **3g** mit Retentionszeit 38 min als farblose Flüssigkeiten.

3g: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.04–1.27 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.49–1.79 (m; 2H, 5,6-H_{exo}), 1.95 (X-Teil eines ABX-Systems, J_{AX} + J_{BX} = 14.7 Hz; 1H, 7-H), 2.04–2.09 (m; 2H, 3-H), 2.33 (mc; 1H, 4-H), 2.40 (br. d, J = 4.1 Hz; 1H, 1-H), 3.38 (s; 3H, OCH₃), 3.66 und 3.70 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 9.7 Hz, J_{AX} = 6.1 Hz, J_{BX} = 8.6 Hz; 2H, OCH₂), 3.90 (br. dd, J = 7.3 Hz, J = 4.8 Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/z = 176, 174 (11%, 35%, M⁺), 145 (3), 144 (31), 143 (9), 142 (99), 139 (35), 138 (20), 116 (18), 114 (40), 107 (80), 106 (65), 97 (81), 93 (76), 91 (49), 81 (45), 80 (84), 79 (100), 78 (67), 77 (43), 71 (61), 67 (64).

6g: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.98–1.18 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.54–1.71 (m; 4H, 3-H, 5,6-H_{exo}), 1.96 (X-Teil eines ABX-Systems, J_{AX} + J_{BX} = 15.4 Hz; 1H, 7-H), 2.30 (mc; 1H, 4-H), 2.38 (br. d, J = 3.5 Hz; 1H, 1-H), 3.27 (s; 3H, OCH₃), 3.32 (br. dd, J = 5.6 Hz, J = 3.6 Hz; 1H, 2-H), 3.75 und 3.80 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 14.5 Hz; 2H, CH₂Cl).

C₉H₁₅ClO (174.7) Ber. C 61.89 H 8.66 Cl 20.30 **3g**: Gef. C 61.77 H 8.58 Cl 20.48
6g: Gef. C 61.94 H 8.54 Cl 20.34

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

4g: ¹H-NMR (CCl₄, 60 MHz): δ = 0.77–1.13 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.47–1.97 (m; 3H, 5,6-H_{exo}, 7-H), 2.70 (br. s; 2H, 1-H, 4-H), 3.20 (s und m; 5H, CH₂-O-CH₃), 5.83 (mc; 2H, 2-H, 3-H).

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

syn-7-(Benzyloxymethyl)-exo-2-chlornorbornan (3h) und exo-2-Benzyloxy-syn-7-(chlormethyl)norbornan (6h): Zu 3.62 g (38.5 mmol) **1**, 3.55 g (26.0 mmol) ZnCl₂ und 4.25 ml (41.0 mmol) Ether in 60 ml CH₂Cl₂ wurde bei –78°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 4.04 g (25.8 mmol) **2h** in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 24 h wurde die Lösung auf konz. wäbr. Ammoniaklösung gegossen und aufgearbeitet. Zweimalige Vakuumdestillation (80–106°C (Bad)/10 Pa) ergab 4.46 g (69%) eines Gemisches aus **3h** und **6h** im Verhältnis 79:21. Durch präp. Mitteldruckchromatographie über Kieselgel (LiChroprep Si 60, 15–25 µm, Petrolether (40–60°C): Ether = 99:1, 12.5 ml/min) konnten die Addukte getrennt werden. Retentionszeiten: **6h**: 22 min, **3h**: 45 min.

3h: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.00–1.40 (m; 2H, 5,6-H_{endo}), 1.50–1.80 (m; 2H, 5,6-H_{exo}), 2.04–2.06 (m; 3H, 3-H, 7-H), 2.41 (mc; 1H, 4-H), 2.43 (br. d, J = 4 Hz; 1H, 1-H), 3.68–3.84 (m; 2H, CH₂O), 3.89 (br. t; J = 6.1 Hz; 1H, 2-H), 4.52 und 4.56 (AB-System, J = 11.9 Hz; 2H, CH₂Ph), 7.20–7.40 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z = 252, 250 (0.1%, 0.4%, M⁺), 214 (6), 213 (7), 170 (1), 161 (2), 160 (3), 159 (6), 156 (2), 155 (1), 145 (2), 143 (6), 130 (6), 129 (3), 123 (16), 108 (35), 107 (40), 105 (18), 93 (52), 92 (100), 91 (95), 80 (43), 79 (55), 77 (31).

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

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

6h: Gef. C 71.60 H 7.68

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

Lanthaniden-Verschiebungsexperimente mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ wurden in der früher beschriebenen Weise¹⁹⁾ durchgeführt. Für die einzelnen Protonen erhält man folgende Verschiebungsgradienten $\Delta\delta/\Delta(\text{mol Eu}(\text{fod})_3/\text{mol } \mathbf{6h}')$: 5,6- H_{endo} : 3.68, 5,6- H_{exo} : 2.46, 3- H_{exo} : 11.7, 3- H_{endo} : 6.22, 7-H: 5.25, 1-H: 10.6, 4-H: 4.26, 8-H: 9.96, 8-H': 9.09, 2-H: 17.6, OH: 68.1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[188/85]