

302. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

4. Mitteilung¹⁾

**Dampfdrücke, thermodynamische Mischungsfunktionen und
Brechungsindizes der binären Systeme Tetrahydrofuran-
Diäthyläther und Methanol-Tetrahydrofuran bei 25°**

von **H. Arm, D. Bánkay, R. Schaller** und **M. Wälti**

(15. X. 66)

Im Rahmen von Untersuchungen über organische Mischphasen [1] wurden die Totaldampfdrücke P und die Mischungswärmen \bar{H}^E der Systeme Tetrahydrofuran (THF)-Diäthyläther (Ä) und Methanol (M)-Tetrahydrofuran bei 25° gemessen und die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien (\bar{G}^E) und Entropie-terme ($T \cdot \bar{S}^E$) bei dieser Temperatur daraus berechnet.

1. *Reinigung und Reinheit der verwendeten Substanzen.* – 1.1. *Tetrahydrofuran:* 2 kg THF *purum* (FLUKA AG) wurden 5 Std. unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid gekocht und dann über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit: $\geq 99,9\%$ (Gas-Chromatographie).

1.2. *Diäthyläther* (Ph. H. V.-Qualität) wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid unter Zusatz von Natriumdraht wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit: $\geq 99,9\%$.

1.3. *Methanol:* In 21 Methylalkohol absolut, acetonfrei (FLUKA AG) wurden 25 g Na aufgelöst. Dann wurde wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit: $\geq 99,8\%$.

2. *Mess- und Rechenmethoden.* – 2.1. Die *Totaldampfdrücke* (s. Tab. 1 und Fig. 1 bzw. Tab. 6 und Fig. 3) wurden mit dem früher [1 a] beschriebenen Isoteniskop gemessen. Die Tabellen 2 bzw. 7 enthalten die bei verschiedenen Molenbrüchen $x_{\text{Ä}}$ bzw. x_{THF} gemessenen n_{D}^{25} -Werte, die für die Erstellung von Eichkurven benutzt wurden. Mit Hilfe der Eichkurven kann im System THF-Ä $x_{\text{Ä}}$ auf $\pm 0,007$, im System M-THF x_{THF} auf $\pm 0,003$ genau bestimmt werden.

2.2. Die *Partialdrücke* der Mischungen bei 25° (Tab. 3 und Fig. 1, bzw. Tab. 8 und Fig. 1) wurden aus den Totaldampfdrücken nach BOISSONNAS [2] graphisch integriert.

2.3. Die *Aktivitätskoeffizienten* f_i (Tab. 3 bzw. Tab. 8) wurden berechnet nach der Formel

$$f_i = p_i/x_i \cdot p_{0i}$$

(p_i = Partialdruck, x_i = Molenbruch, p_{0i} = Dampfdruck der reinen Komponente, mit i = THF, Ä oder M).

2.4. Die *mittleren molaren freien Zusatzenthalpien* \bar{G}^E (Tab. 3 bzw. Tab. 8) wurden berechnet nach der Formel

$$\bar{G}^E = R \cdot T (x_{\text{Ä}} \cdot \ln f_{\text{Ä}} + x_{\text{THF}} \cdot \ln f_{\text{THF}}) \text{ bzw.}$$

$$\bar{G}^E = k (x_{\text{Ä}} \cdot \log f_{\text{Ä}} + x_{\text{THF}} \cdot \log f_{\text{THF}}), \text{ mit}$$

$$k = 1363,6 \quad [\text{cal. Mol}^{-1}].$$

¹⁾ 1. bis 3. Mitteilung: [1 a] bis [1 c].

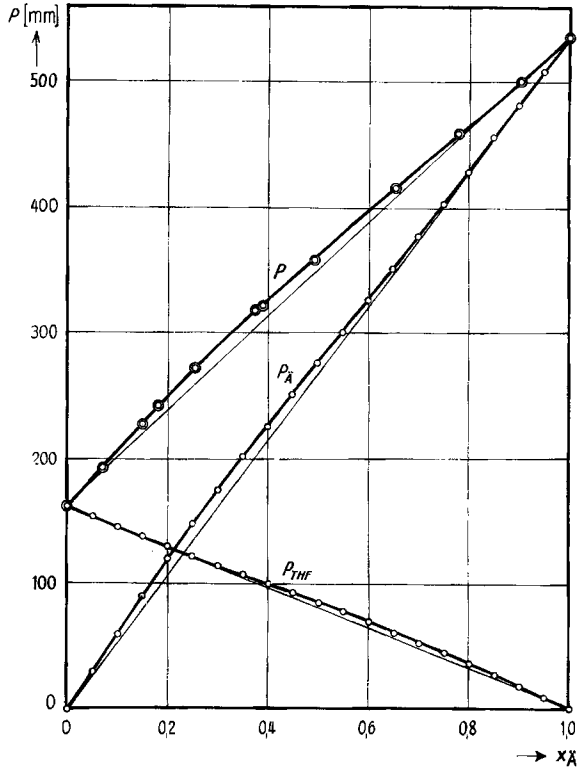


Fig. 1. Totaldampfdrücke (P) und Partialdrücke (p) des Systems THF-A bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A
 ⊙ experimentelle, ○ berechnete Werte

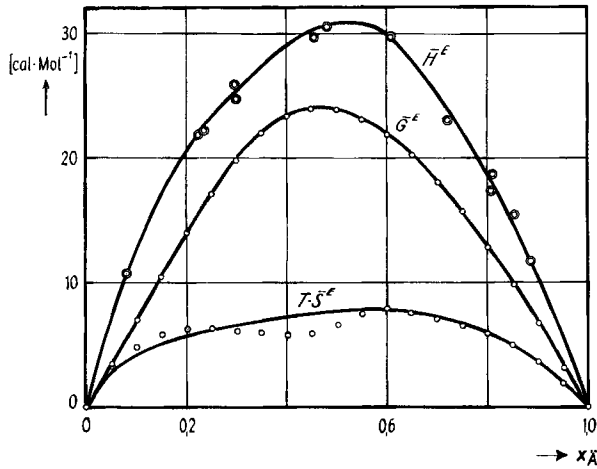


Fig. 2. Mischungswärmen (\bar{H}^E), mittlere molare freie Zusatzenthalpien (\bar{G}^E) und Entropieterme ($T\bar{S}^E$) des Systems THF-A bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A
 ⊙ experimentelle, ○ berechnete Werte

2.5. Die *Mischungswärmen* \bar{H}^E (Fig. 2 bzw. Fig. 4) wurden mit dem in [1 b] beschriebenen Mischungs kalorimeter bestimmt, und zwar beim System THF-Ä entweder direkt durch Vermischen der beiden Komponenten (Tab. 4, oberer Teil) oder indirekt durch weiteres Verdünnen einer Mischung mit einer der Komponenten (Tab. 4, unterer Teil). Im zweiten Fall wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\bar{H}^E = \frac{\Delta H + \Delta H'}{n_A + n_{\text{THF}}},$$

(ΔH = gemessene Enthalpie beim Herstellen der Ausgangsmischung, $\Delta H'$ = gemessene Enthalpie beim Verdünnungsprozess, n_A , n_{THF} = Molezahlen von Ä, bzw. THF in der verdünnten Mischung.)

Beim System M-THF wurde nur die direkte Bestimmung angewendet.

2.6. Die *Entropieterme* $T \cdot \bar{S}^E$ (Tab. 5 bzw. Tab. 10) wurden als Differenz $\bar{H}^E - \bar{G}^E$ graphisch mit Hilfe der Figuren 2 bzw. 4 ermittelt. Die beiden Maxima der $T \cdot \bar{S}^E$ -Kurve in Fig. 2 sind infolge der relativ hohen Fehler der einzelnen Punkte nicht signifikant.

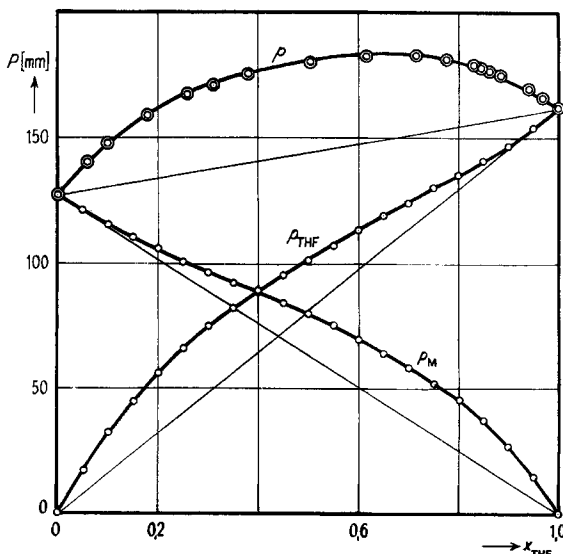


Fig. 3. Totaldampfdrücke (P) und Partialdrücke (p) des Systems M-THF bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

⊗ experimentelle, ○ berechnete Werte

3. System Tetrahydrofuran-Äther.

Tabelle 1. Totaldampfdrücke P von THF-Ä-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A

x_A	P	[mm]	x_A	P	[mm]
0,000	162,02 ± 0,05		0,387 ± 0,007	320,9 ± 0,7	
0,068 ± 0,007	191,9 ± 0,7		0,494 ± 0,007	358,1 ± 0,7	
0,148 ± 0,007	227,3 ± 0,7		0,655 ± 0,007	415,7 ± 0,7	
0,180 ± 0,007	241,5 ± 0,7		0,781 ± 0,007	458,8 ± 0,7	
0,254 ± 0,007	271,2 ± 0,7		0,906 ± 0,007	500,7 ± 0,7	
0,375 ± 0,007	318,1 ± 0,7		1,000	535,90 ± 0,05	

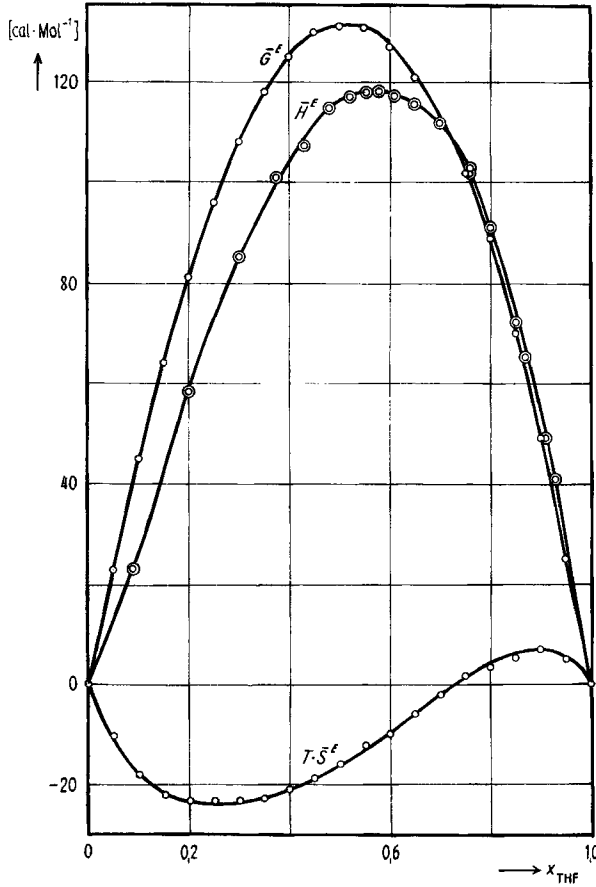


Fig. 4. Mischungswärmen (\bar{H}^E), mittlere molare freie Zusatzenthalpien (\bar{G}^E) und Entropieterme ($T \cdot \bar{S}^E$) des Systems M-THF bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}
 ⊙ experimentelle, ○ berechnete Werte

Tabelle 2. Brechungsindizes n_D^{25} von THF-A-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A

x_A	n_D^{25}	x_A	n_D^{25}
0,0000	1,4048 ± 0,0002	0,5002 ± 0,0001	1,3755 ± 0,0004
0,0736 ± 0,0001	1,4002 ± 0,0004	0,6566 ± 0,0001	1,3667 ± 0,0004
0,2308 ± 0,0001	1,3908 ± 0,0004	0,7883 ± 0,0001	1,3600 ± 0,0004
0,2486 ± 0,0001	1,3895 ± 0,0004	0,8562 ± 0,0001	1,3568 ± 0,0004
0,3268 ± 0,0001	1,3857 ± 0,0004	0,8774 ± 0,0001	1,3552 ± 0,0004
0,3488 ± 0,0001	1,3838 ± 0,0004	0,9320 ± 0,0001	1,3523 ± 0,0004
0,3830 ± 0,0001	1,3820 ± 0,0004	1,0000	1,3492 ± 0,0002
0,4420 ± 0,0001	1,3789 ± 0,0004		

Tabelle 3. *Partialdrücke p , Aktivitätskoeffizienten f und mittlere molare freie Zusatzenthalpien \overline{G}^E von THF- \bar{A} -Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A*

x_A	p_A	p_{THF}	f_A	f_{THF}	\overline{G}^E [cal.Mol ⁻¹]
0,00	0,0	162,02 ± 0,05	1,131 ± 0,015*)	1,000 ± 0,005	0
0,05	30,2 ± 0,7	153,9 ± 0,7	1,127 ± 0,015	1,000 ± 0,005	3,5 ± 0,5
0,10	60,4 ± 0,7	145,8 ± 0,7	1,127 ± 0,013	1,000 ± 0,005	7,1 ± 0,8
0,15	90,3 ± 0,7	137,8 ± 0,7	1,123 ± 0,010	1,001 ± 0,005	10,6 ± 1,1
0,20	119,5 ± 0,7	129,9 ± 0,7	1,115 ± 0,009	1,003 ± 0,005	14,0 ± 1,4
0,25	147,5 ± 0,7	122,3 ± 0,7	1,101 ± 0,008	1,007 ± 0,005	17,1 ± 1,8
0,30	175,1 ± 0,7	114,7 ± 0,7	1,089 ± 0,006	1,011 ± 0,006	19,8 ± 2,1
0,35	200,7 ± 0,7	107,5 ± 0,7	1,070 ± 0,005	1,021 ± 0,006	21,9 ± 2,4
0,40	225,0 ± 0,7	100,2 ± 0,7	1,054 ± 0,004	1,031 ± 0,007	23,3 ± 2,7
0,45	250,8 ± 0,7	92,9 ± 0,7	1,040 ± 0,003	1,042 ± 0,008	23,9 ± 3,0
0,50	275,8 ± 0,7	85,3 ± 0,7	1,029 ± 0,003	1,053 ± 0,009	23,8 ± 3,3
0,55	300,9 ± 0,7	77,5 ± 0,7	1,021 ± 0,002	1,063 ± 0,011	23,1 ± 3,2
0,60	326,3 ± 0,7	69,5 ± 0,7	1,015 ± 0,002	1,073 ± 0,013	21,9 ± 3,0
0,65	351,7 ± 0,7	61,4 ± 0,7	1,010 ± 0,001	1,083 ± 0,016	20,2 ± 2,9
0,70	377,3 ± 0,7	53,1 ± 0,7	1,006 ± 0,001	1,092 ± 0,020	18,1 ± 2,8
0,75	403,1 ± 0,7	44,7 ± 0,7	1,003 ± 0,001	1,102 ± 0,024	15,7 ± 2,6
0,80	429,1 ± 0,7	36,0 ± 0,7	1,001 ± 0,001	1,111 ± 0,030	12,9 ± 2,5
0,85	455,5 ± 0,7	27,2 ± 0,7	1,000 ± 0,001	1,118 ± 0,036	9,9 ± 2,4
0,90	482,0 ± 0,7	18,2 ± 0,7	1,000 ± 0,001	1,122 ± 0,043	6,8 ± 2,2
0,95	509,0 ± 0,7	9,0 ± 0,7	1,000 ± 0,001	1,115 ± 0,050	3,2 ± 2,1
1,00	535,90 ± 0,05	0,0	1,000 ± 0,001	1,125 ± 0,050*)	0

*) extrapolierter Wert.

 Tabelle 4. *Mischungswärmen \overline{H}^E von THF- \bar{A} -Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A . (ΔH = gemessene Enthalpie)*

Best.	Vers. Nr.	Menge [g] \bar{A}	THF	x_A	ΔH [cal]	\overline{H}^E [cal.Mol ⁻¹]
direkt	1	2,86971	0,36076	0,8855 ± 0,0001	0,517	12 ± 1
	2	2,19837	0,49592	0,8118 ± 0,0001	0,683	19 ± 1
	3	1,24409	0,47133	0,7196 ± 0,0001	0,533	23 ± 1
	4	0,79938	0,93114	0,4556 ± 0,0001	0,702	30 ± 1
	5	0,48023	1,09835	0,2980 ± 0,0001	0,535	25 ± 1
	6	0,40140	1,27123	0,2352 ± 0,0001	0,512	22 ± 1
	7	0,35957	3,23947	0,0790 ± 0,0001	0,535	11 ± 1

	Vers. Nr.	Nr. der Ausgangsmischung	zugesetzte Menge [g] \bar{A}	THF	x_A	$\Delta H'$ [cal]	\overline{H}_E [cal.Mol ⁻¹]
indirekt	8	2	0,65265	—	0,8480 ± 0,0001	0,022	16 ± 2
	9	3	0,74266	—	0,8040 ± 0,0001	0,048	17 ± 2
	10	5	0,57720	—	0,4832 ± 0,0001	0,365	30 ± 2
	11	10	0,69221	—	0,6074 ± 0,0001	0,250	30 ± 2
	12	4	—	0,92415	0,2952 ± 0,0001	0,243	26 ± 2
	13	12	—	0,82310	0,2250 ± 0,0001	0,099	22 ± 2

Tabelle 5. Entropieterme $T \cdot \overline{SE}$ in [cal. Mol⁻¹] für THF-Ä-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{\text{Ä}}$

$x_{\text{Ä}}$	$T \cdot \overline{SE}$	$x_{\text{Ä}}$	$T \cdot \overline{SE}$	$x_{\text{Ä}}$	$T \cdot \overline{SE}$	$x_{\text{Ä}}$	$T \cdot \overline{SE}$
0,00	0	0,25	6 ± 3	0,50	6 ± 4	0,75	6 ± 4
0,05	4 ± 2	0,30	6 ± 3	0,55	7 ± 4	0,80	6 ± 4
0,10	5 ± 2	0,35	6 ± 3	0,60	7 ± 4	0,85	5 ± 3
0,15	6 ± 2	0,40	6 ± 4	0,65	8 ± 4	0,90	4 ± 3
0,20	6 ± 2	0,45	6 ± 4	0,70	7 ± 4	0,95	2 ± 3
						1,00	0

4. System Methanol-Tetrahydrofuran

Tabelle 6. Totaldampfdrücke P von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

x_{THF}	P [mm]	x_{THF}	P [mm]
0,000	127,04 ± 0,05	0,776 ± 0,003	181,6 ± 0,3
0,062 ± 0,003	140,3 ± 0,3	0,828 ± 0,003	179,5 ± 0,3
0,102 ± 0,003	147,5 ± 0,3	0,844 ± 0,003	178,2 ± 0,3
0,180 ± 0,003	158,7 ± 0,3	0,848 ± 0,003	177,9 ± 0,3
0,260 ± 0,003	167,2 ± 0,3	0,855 ± 0,003	177,3 ± 0,3
0,260 ± 0,003	167,2 ± 0,3	0,855 ± 0,003	177,9 ± 0,3
0,310 ± 0,003	171,3 ± 0,3	0,860 ± 0,003	177,0 ± 0,3
0,377 ± 0,003	175,6 ± 0,3	0,886 ± 0,003	175,2 ± 0,3
0,504 ± 0,003	180,5 ± 0,3	0,938 ± 0,003	169,8 ± 0,3
0,616 ± 0,003	182,5 ± 0,3	0,967 ± 0,003	166,2 ± 0,3
0,714 ± 0,003	182,3 ± 0,3	1,000	162,02 ± 0,05

Tabelle 7. Brechungsindizes n_{D}^{25} von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

x_{THF}	n_{D}^{25}	x_{THF}	n_{D}^{25}
0,0000	1,3263 ± 0,0002	0,5242 ± 0,0001	1,3806 ± 0,0002
0,0645 ± 0,0001	1,3359 ± 0,0002	0,5864 ± 0,0001	1,3847 ± 0,0002
0,1291 ± 0,0001	1,3446 ± 0,0002	0,6158 ± 0,0001	1,3866 ± 0,0002
0,1686 ± 0,0001	1,3492 ± 0,0002	0,6902 ± 0,0001	1,3908 ± 0,0002
0,2277 ± 0,0001	1,3557 ± 0,0002	0,6981 ± 0,0001	1,3912 ± 0,0002
0,2412 ± 0,0001	1,3572 ± 0,0002	0,7641 ± 0,0001	1,3945 ± 0,0002
0,3624 ± 0,0001	1,3686 ± 0,0002	0,9300 ± 0,0001	1,4020 ± 0,0002
0,4057 ± 0,0001	1,3721 ± 0,0002	1,0000	1,4049 ± 0,0002
0,4985 ± 0,0001	1,3790 ± 0,0002		

Tabelle 8. *Partialdrücke p , Aktivitätskoeffizienten f und mittlere molare freie Zusatzenthalpien \bar{G}^E von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}*

x_{THF}	p_{THF}	p_{M}	f_{THF}	f_{M}	\bar{G}^E [cal.Mol ⁻¹]
0,00	0	127,04 ± 0,05	2,307 ± 0,022*)	1,000 ± 0,002	0
0,05	17,3 ± 0,3	120,7 ± 0,3	2,136 ± 0,020	1,000 ± 0,002	23 ± 2
0,10	31,9 ± 0,3	115,3 ± 0,3	1,970 ± 0,019	1,009 ± 0,003	45 ± 2
0,15	44,5 ± 0,3	110,3 ± 0,3	1,833 ± 0,017	1,021 ± 0,003	64 ± 2
0,20	55,8 ± 0,3	105,3 ± 0,3	1,723 ± 0,015	1,036 ± 0,003	81 ± 2
0,25	65,8 ± 0,3	100,6 ± 0,3	1,623 ± 0,013	1,056 ± 0,003	96 ± 2
0,30	74,4 ± 0,3	96,2 ± 0,3	1,531 ± 0,011	1,082 ± 0,004	108 ± 2
0,35	81,9 ± 0,3	92,1 ± 0,3	1,445 ± 0,009	1,115 ± 0,004	118 ± 2
0,40	88,6 ± 0,3	88,0 ± 0,3	1,368 ± 0,007	1,155 ± 0,004	125 ± 2
0,45	94,7 ± 0,3	84,0 ± 0,3	1,299 ± 0,005	1,202 ± 0,004	130 ± 2
0,50	100,7 ± 0,3	79,6 ± 0,3	1,243 ± 0,004	1,254 ± 0,005	131 ± 2
0,55	106,7 ± 0,3	74,9 ± 0,3	1,197 ± 0,004	1,310 ± 0,007	131 ± 2
0,60	112,7 ± 0,3	69,6 ± 0,3	1,159 ± 0,003	1,370 ± 0,010	127 ± 2
0,65	118,7 ± 0,3	63,9 ± 0,3	1,127 ± 0,003	1,437 ± 0,012	121 ± 2
0,70	124,2 ± 0,3	57,8 ± 0,3	1,095 ± 0,003	1,517 ± 0,014	112 ± 2
0,75	129,8 ± 0,3	51,7 ± 0,3	1,068 ± 0,003	1,629 ± 0,017	102 ± 2
0,80	135,2 ± 0,3	45,4 ± 0,3	1,043 ± 0,002	1,788 ± 0,019	89 ± 2
0,85	140,8 ± 0,3	37,1 ± 0,3	1,022 ± 0,002	1,948 ± 0,021	70 ± 2
0,90	147,2 ± 0,3	26,6 ± 0,3	1,010 ± 0,002	2,096 ± 0,024	49 ± 2
0,95	153,9 ± 0,3	14,6 ± 0,3	1,000 ± 0,002	2,291 ± 0,026	25 ± 2
1,00	162,02 ± 0,05	0	1,000 ± 0,002	2,576 ± 0,028*)	0

*) extrapolierter Wert.

Tabelle 9. *Mischungswärmen \bar{H}^E von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF} (ΔH = gemessene Enthalpie)*

Menge [g] M	THF	x_{THF}	ΔH [cal]	\bar{H}^E [cal.Mol ⁻¹]
1,74200	0,38438	0,0893 ± 0,001	1,369	23 ± 1
1,31305	0,75470	0,2034 ± 0,001	3,002	58 ± 1
1,82708	0,80230	0,3012 ± 0,001	3,138	85 ± 1
0,81798	1,09848	0,3737 ± 0,001	4,095	101 ± 1
0,82518	1,39872	0,4296 ± 0,001	4,839	107 ± 1
0,82137	1,70326	0,4796 ± 0,001	5,644	115 ± 1
0,81734	1,99957	0,5209 ± 0,001	6,236	117 ± 1
0,81572	2,30130	0,5563 ± 0,001	6,778	118 ± 1
0,81140	2,53414	0,5812 ± 0,001	7,109	118 ± 1
0,68004	2,42166	0,6128 ± 0,001	6,424	117 ± 1
0,60484	2,52587	0,6499 ± 0,001	6,221	116 ± 1
0,50540	2,61865	0,6972 ± 0,001	5,816	112 ± 1
0,37134	2,62746	0,7585 ± 0,001	4,906	102 ± 1
0,36705	2,62481	0,7606 ± 0,001	4,925	103 ± 1
0,31122	2,76940	0,7982 ± 0,001	4,374	91 ± 1
0,27310	3,49630	0,8505 ± 0,001	4,086	72 ± 1
0,23560	3,50770	0,8687 ± 0,001	3,659	65 ± 1
0,21080	4,98109	0,9131 ± 0,001	3,683	49 ± 1
0,17072	4,97402	0,9283 ± 0,001	3,063	41 ± 1

Tabelle 10. Entropieterme $T \cdot \overline{S}^E$ in [cal. Mol⁻¹] von M-THF-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

x_{THF}	$T \cdot \overline{S}^E$	x_{THF}	$T \cdot \overline{S}^E$	x_{THF}	$T \cdot \overline{S}^E$	x_{THF}	$T \cdot \overline{S}^E$
0,00	0	0,25	-23 ± 3	0,50	-16 ± 3	0,75	+2 ± 3
0,05	-10 ± 3	0,30	-23 ± 3	0,55	-12 ± 3	0,80	+3 ± 3
0,10	-18 ± 3	0,35	-23 ± 3	0,60	-10 ± 3	0,85	+5 ± 3
0,15	-22 ± 3	0,40	-21 ± 3	0,65	-6 ± 3	0,90	+7 ± 3
0,20	-23 ± 3	0,45	-19 ± 3	0,70	-2 ± 3	0,95	+5 ± 3
						1,00	0

Herrn Prof. SIGNER danken wir herzlich für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

SUMMARY

The total vapor pressures and the heats of mixing of the systems tetrahydrofurane-diethyl ether, and methanol-tetrahydrofurane were measured at 25°C. The index of refraction was used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, and entropy functions were calculated.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) H. ARM *et al.*, Helv. 48, 1772 (1965); b) H. ARM, Helv. 45, 1551 (1962); c) *idem*, Helv. 45, 1803 (1962).
[2] CH. G. BOISSONNAS, Helv. 22, 541 (1939).

303. Die Solvolyse von *exo*- und *endo*-3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octan

von C. A. Grob und A. Weiss

(29. X. 66)

Für eine Untersuchung, über welche in einem anderen Zusammenhang berichtet worden ist [1], wurden die Reaktionsgeschwindigkeits(RG)-Konstanten der Solvolyse der 3-*exo*- und 3-*endo*-Chlor-bicyclo[3.2.1]octane **1a** und **2a** benötigt. Diese in der Literatur noch nicht beschriebenen Chloride leiten sich von den entsprechenden 3-Hydroxy-Derivaten **1b** und **2b** ab, welche neuerdings durch stereoselektive Reduktion [2] des bekannten Bicyclo[3.2.1]octan-3-ons (**3**) [3] erhältlich sind.

Die Umsetzung der Alkohole **1b** und **2b** mit Thionylchlorid oder mit Chlorwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen führte jeweils zu einem Gemisch von mehr als zwei Chloriden nebst dem Olefin **4**. Somit rufen diese Reagenzien eine Umlagerung hervor, wie sie öfters bei sekundären Alkoholen beobachtet wird [4]. Diese Neben-