

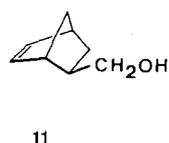
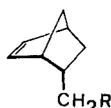
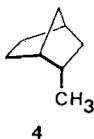
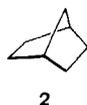
15. Protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bicyclo[2.2.1]heptan- und Bicyclo[2.2.2]octan-Derivaten: Einfluss von Substituenten auf die chemische Verschiebung

von E. Pretsch, H. Immer, C. Pascual, K. Schaffner und W. Simon

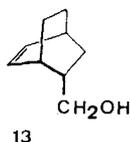
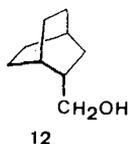
(22. XI. 66)

In neuerer Zeit ist bekannt geworden, dass Alkylsubstituenten die chemische Verschiebung vicinaler Wasserstoffatome in hohem Masse beeinflussen können [1–5]. In der vorliegenden Mitteilung wird über Ergebnisse von Untersuchungen berichtet, die im Hinblick auf die Abklärung der Ursache derartiger Effekte an konformativ starren Ringsystemen vorgenommen wurden. Als geeignete Modelle sind zu diesem Zwecke die Bicyclo[2.2.1]heptane **1** und **2**, das Bicyclo[2.2.2]octen **3** sowie ihre Derivate **4–13**¹⁾ herangezogen worden, die dadurch charakterisiert sind, dass sie in 2-Stellung eine CH₂-R-Gruppe tragen.

Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen von den in 2-*endo*-Stellung substituierten Verbindungen relativ zu den entsprechenden unsubstituierten Vertretern **1**, **2** und **3** geht hervor, dass durch die 2-*endo*-Substitution generell grosse Änderungen in der chemischen Verschiebung von 3-*endo*-H verursacht werden (Tabelle 1 und 2).



- 6 R: OH
7 R: CHO
8 R: COOH
9 R: COOCH₃
10 R: CN



¹⁾ Die Herstellung der mit Ausnahme von **9** bereits anderweitig beschriebenen Verbindungen (vgl. exper. Teil) verdanken wir den Herren Dr. H. P. HAMLOW und P. A. TENTHOREY (Diplomarbeit ETH, Zürich 1965).

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen in CDCl₃ der Protonen der Bicyclo[2.2.1]heptane 1, 2 und 4-11* (ppm relativ zu TMS)


Proton	Verbindung											
	2		1		4	5	6	7	8	9	10	11
	CCl ₄ [6]		CCl ₄ [6]									
2-n, 2-n-CH ₂ , 2-n-CH ₃	0,98	0,94	1,18	1,18	0,85	0,78	3,25 3,35	2,3	2,2	2,2	2,13	-
3-n	0,98	0,94	1,18	1,18	0,55	0,41	0,50	0,59	0,58	0,56	0,62	-
2-x, 2-x-CH ₂	1,63	1,57	1,46	1,49	-	2,02	2,3	-	2,4	2,4	2,4	3,57 3,72
3-x	1,63	1,57	1,46	1,49	1,79	1,84	1,80	1,99	1,96	1,96	2,02	-
5 oder 6	6,02	5,93	-	-	-	5,91	5,96	5,93	5,95	5,93	6,00	6,08
7-a	1,12	1,07	1,18	1,21	-	1,25	1,26	1,30	1,29	1,28	1,31	-
7-b	1,34	1,32	1,18	1,21	-	1,33	1,44	1,45	1,40	1,40	1,51	-
1 oder 4	2,87	2,83	2,19	2,20	-	2,7 2,6	2,9 2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	2,8

Tabelle 2. *Chemische Verschiebungen in CDCl₃ der Protonen der Bicyclo[2.2.2]octane 3, 12 und 13* (ppm relativ zu TMS)


Proton	Verbindung		
	3 [7]	12	13
2-n, 2-n-CH ₂	1,3	3,57	3,17
3-n	1,3	0,98 ²⁾	0,72
2-x	1,5	} 1,3-2,0	1,9
3-x	1,5		1,71
5 oder 6	6,25		6,1
7-a, 8-a	1,5		6,3
7-b, 8-b	1,3		1,4
1, 4	2,49		1,4
			2,5

²⁾ Die Zuordnung dieses Signals ist fraglich.

Tabelle 3. *Temperatur- und Lösungsmittel-Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonen von 2-endo-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (6)* (ppm relativ zu TMS)

Proton	CDCl ₃		CDBr ₃		Aceton		Dimethyl- Pyridin sulfoxid		Benzol 31°
	31°	31°	100°	31°	– 50°	31°	31°		
2- <i>n</i> -CH ₂	3,24	3,18	3,18	3,13	2,99	2,96	3,42	3,23	
	3,38	3,34	3,26	3,29	3,28	3,14	3,61	3,37	
2- <i>x</i>	2,28	2,25	2,3	2,25	2,3	2,16	2,49	2,28	
3- <i>n</i>	0,50	0,47	0,52	0,47	0,38	0,39	0,58	0,46	
3- <i>x</i>	1,80	1,79	1,77	1,77	1,73	1,71	1,80	1,71	
5 oder 6	5,96	5,95	5,84	5,95	5,91	5,93	6,03	5,97	
	6,12	6,12	6,03	6,10	6,07	6,10	6,11	6,02	
7- <i>a</i>	1,26	1,25	1,24	1,25	1,24	1,20	1,30	1,17	
7- <i>b</i>	1,45	1,42	1,41	1,39	1,35	1,32	1,50	1,48	
1 oder 4	2,9	2,9	2,8	2,94	2,91	2,8	3,12	2,99	
	2,8			2,76	2,74		2,72	2,65	

Tabelle 4. *Temperatur- und Lösungsmittel-Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Protonen von 2-endo-Cyanomethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (10)* (ppm relativ zu TMS)

Proton	Flüssig 31°	CDCl ₃		CDBr ₃		Aceton		Dimethyl- Pyridin sulfoxid		Benzol 31°
		31°	– 20°	31°	130°	31°	– 60°	31°	31°	
2- <i>n</i> -CH ₂	2,11	2,13	2,17	2,20	2,14	2,22	2,22	2,22	2,11	1,43
2- <i>x</i> ³⁾	–	2,4	–	–	–	–	–	–	–	–
3- <i>n</i>	0,58	0,62	0,60	0,63	0,61	0,61	0,57	0,53	0,50	0,18
3- <i>x</i>	1,96	2,02	2,02	2,04	2,04	2,02	1,95	1,94	1,82	–
5 oder 6	5,98	6,00	6,01	6,05	6,00	6,08	6,01	5,99	5,91	5,63
	6,22	6,26	6,27	6,30	6,27	6,32	6,24	6,25	6,14	5,88
7- <i>a</i>	1,29	1,31	1,33	1,35	1,34	1,37	1,36	1,33	1,13	0,91
7- <i>b</i>	1,45	1,51	1,51	1,51	1,50	1,47	1,43	1,39	1,35	1,25
1, 4	2,9	2,9	2,9	3,0	2,9	2,9	2,9	2,8	2,7	2,5

Die in Tabelle 3 und 4 für die Hydroxy- bzw. Cyanomethyl-bicycloheptene **6** und **10** in Funktion von Temperatur und Lösungsmittel für die Protonen verschiedener Lage zusammengestellten chemischen Verschiebungen zeigen, dass allgemein die Einflüsse von Lösungsmittel und Temperatur klein sind⁴⁾. Für die gegenüber Deuteriochloroform durch Benzol bzw. Pyridin als Lösungsmittel verursachten Änderungen in der chemischen Verschiebung dürfte grösstenteils das anisotrope Verhalten dieser Lösungsmittel verantwortlich sein.

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass eine Methylgruppe in 2-*endo*-Stellung die chemische Verschiebung des 3-*endo*-Wasserstoffatoms in der gleichen Richtung und Grössenordnung beeinflusst, wie dies für die übrigen untersuchten Substituenten CH₂-R der Fall ist. Relativ zur unsubstituierten Verbindung wird durch diese Methylgruppe das 3-*endo*-H durchwegs abgeschirmt, das 3-*exo*-H ent-

³⁾ Die Zuordnung der chemischen Verschiebung zu diesem Proton ist nicht ohne weiteres möglich.

⁴⁾ Die hier getroffene Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den Protonen verschiedener Lage steht in Übereinstimmung mit derjenigen, die nach Abschluss dieser Arbeit von K. TORI und Mitarbeitern veröffentlicht wurde [6].

schirmt, während das Wasserstoffatom in 1-Stellung nur unbedeutend beeinflusst wird. Mit den heute bekannten Theorien zur Behandlung der chemischen Verschiebung in der Protonenresonanz [8] lassen sich diese Tatsachen quantitativ nicht hinreichend erfassen⁵⁾. Dementsprechend stellte sich die Frage, mit welchen Molekelparametern die Änderungen in den chemischen Verschiebungen in Korrelation gebracht

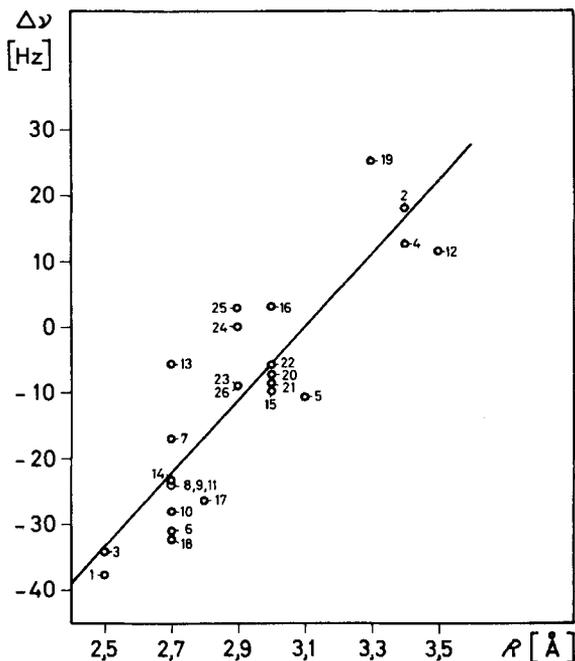


Fig. 1. Korrelation von $\Delta\nu$ mit R für Systeme in welchen C_a und C_b sp^3 -hybridisiert sind und nicht Atome eines Dreiringes darstellen (Fig. 2)

(Die Numerierung der Punkte entspricht der Tabelle 5)

werden können. In Fig. 1 sind die bei 60 MHz gemessenen Änderungen $\Delta\nu = \nu_{CH_2} - \nu_H$ in den chemischen Verschiebungen eines Wasserstoffatoms als Funktion des Abstandes R zwischen Methylgruppe und diesem Wasserstoffatom wiedergegeben, die dann beobachtet werden, wenn ein vicinales Wasserstoffatom (Resonanzfrequenz: ν_H) durch eine Methylgruppe ersetzt wird (Resonanzfrequenz desselben Wasserstoffatoms: ν_{CH_2}). Positive Werte von $\Delta\nu$ werden dementsprechend dann auftreten, wenn durch die Substitution des Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe eine Entschirmung hervorgerufen wird (Fig. 2).

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass sich für sämtliche Systeme, in welchen C_a und C_b (cf. Fig. 2) sp^3 -hybridisiert sind und nicht Atome eines Dreiringes darstellen, eine lineare Beziehung zwischen $\Delta\nu$ und R ergibt (vgl. 1–26 in Tabelle 5). Die Standardab-

⁵⁾ Eine zusammenfassende Behandlung der Ursachen der chemischen Verschiebung in der Protonenresonanz nicht konjugierter organischer Verbindungen befindet sich im Druck [8]. Herrn Dr. R. F. ZÜRCHER danken wir für die Überlassung des Manuskripts.

weichung der Einzelwerte um die lineare Regression von $\Delta\nu$ auf R :

$$\Delta\nu [\text{Hz}] = 55,92 R [\text{\AA}] - 173,51 \text{ (Korrelationskoeffizient: } 0,89)$$

beträgt 7,98 Hz, und jene für die Regression von R auf $\Delta\nu$:

$$R [\text{\AA}] = 0,014 \Delta\nu [\text{Hz}] + 3,06 \text{ (Korrelationskoeffizient: } 0,89)$$

liegt bei 0,13 Å. Diese Standardabweichung von 0,13 Å, die 13% des erfassten Abstandbereiches entspricht, ist vergleichbar mit den Unsicherheiten in der Bestimmung von R , die lediglich durch Vermessen von DREIDING-Modellen [26] erfolgte. Eine zusätzliche Unsicherheit besteht in $\Delta\nu$, da zur Berechnung dieser Grösse oft Daten verschiedener Autoren herangezogen werden mussten⁶⁾. Mit einer nur unbedeutenden,

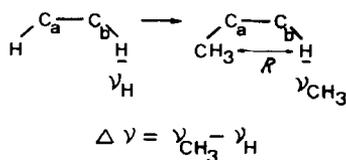


Fig. 2. Änderung $\Delta\nu$ der chemischen Verschiebung eines Wasserstoffatoms durch Einführung einer Methylgruppe

Tabelle 5. Angaben über die in Fig. 1 und 3 verwendeten Parameter⁷⁾

Nr. in Fig. 1 und 3	Verbindung/Bezugsverbindung	Proton	Literatur
1	2- <i>endo</i> -Methyl-bicyclo[2.2.1]heptan		
	Bicyclo[2.2.1]heptan	3- <i>n</i>	
2	<i>do.</i>	3- <i>x</i>	
3	2- <i>endo</i> -Methyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)		
	Bicyclo[2.2.1]hepten	3- <i>n</i>	
4	<i>do.</i>	3- <i>x</i>	
5	<i>do.</i>	1	
6	2- <i>exo</i> -Methyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)		
	Bicyclo[2.2.1]hepten	1	
7	Parameter für den Effekt der äqu. 2-Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des 1 äqu. Protons in Cyclohexanolen	1 äqu	[1]
8	Parameter für den Effekt der äqu. 2-Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des 1 äqu. Protons in Dialkylaminocyclohexanen	1 äqu	[3]
9	Parameter für den Effekt der ax. 2-Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des 1 äqu. Protons in Cyclohexanolen	1 äqu	[1]

⁶⁾ Unsicherheiten bestehen auch in der Wahl der Lösungsmittel. Von den in Fig. 3 wiedergegebenen 57 Werten stammen aus Messungen in Deuteriochloroform: 26, Tetrachlorkohlenstoff: 9, Tetramethylsilan: 5, Schwefelkohlenstoff: 1, unbekanntem Lösungsmitteln: 6, als Flüssigkeit: 6, und schliesslich sind 4 $\Delta\nu$ -Werte auf Grund von Messungen einerseits in Tetrachlorkohlenstoff und andererseits als Flüssigkeit ermittelt worden.

⁷⁾ In den Fällen, in denen der Einfluss mehrerer vicinaler Methylgruppen zu berücksichtigen ist, wurde ein mittlerer Abstand angenommen und die Grösse des beobachteten Effektes durch die Anzahl benachbarter Methylgruppen dividiert.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr. in Fig. 1 und 3	Verbindung/Bezugsverbindung	Proton	Literatur
10	Parameter für den Effekt der äqu. 2-Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des 1 ax. Protons in Cyclohexanolen	1 ax	[1]
11	Parameter für den Effekt der äqu. 2-Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des 1 ax. Protons in Dialkylaminocyclohexanen	1 ax	[3]
12	2- <i>cis</i> -Methyl-4- <i>trans</i> - <i>t</i> -butyl-cyclohexanol (OH äqu.)	1 ax	[1]
13	4- <i>trans</i> - <i>t</i> -Butyl-cyclohexanol	1 ax	[1]
13	3-Methyl-piperidin (CH ₃ äqu.)	2 äqu	[9]
13	4-Methyl-piperidin (CH ₃ äqu.)	2 ax	[9]
14	<i>do.</i>		
15	5,5-Dimethyl-1,3-dithian		
15	2,2-Dimethyl-1,3-dithian	4	[10]
16	Propan		
16	Äthan	1	[11] [12]
17	2- <i>exo</i> -Methyl-6- <i>endo</i> -hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2- <i>endo</i> -carbonsäure-lacton		
17	6- <i>endo</i> -Hydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2- <i>endo</i> -carbonsäure-lacton	1	[13]
18	<i>do.</i>	3- <i>x</i>	[13]
19	<i>do.</i>	3- <i>n</i>	[13]
20	2,2,5,5-Tetramethyl-dioxan-(1,4)		⁸⁾
20	Dioxan-(1,4)	3	[9]
21	4,4-Dimethyl-1-phenyl-cyclohexen-(1)		
21	1-Phenyl-cyclohexen-(1)	3	[14]
22	<i>do.</i>	5	[14]
23	5,5-Dimethyl-pyrrolin-(1)		
23	2-Methyl-pyrrolin-(1)	4	[15]
24	2,4,4-Trimethyl-pyrrolin-(1)		
24	2-Methyl-pyrrolin-(1)	5	[15]
25	<i>do.</i>	3	[15]
26	2,4,4-Trimethyl-pyrrolin-(1)-oxid-(1)		
26	3,3-Dimethyl-pyrrolin-(1)-oxid-(1)	5	[15]
27	3,3-Dimethyl-pyrrolin-(1)-oxid-(1)		
27	Pyrrolin-(1)-oxid-(1)	2	[15]
28	1-Methyl-1-phenyl-cyclopropan		
28	Phenyl-cyclopropan	<i>cis</i> rel. CH ₃	[9]
29	<i>do.</i>	<i>trans</i> rel. CH ₃	[9]
30	2,2-Dimethyl-1-carboxy-cyclopropan		
30	Carboxy-cyclopropan	<i>cis</i> rel. COOH	[16] [17]
31	<i>do.</i>	<i>trans</i> rel. COOH	[16] [17]
32	1,1-Dimethyl-cyclopropan		
32	Cyclopropan	2	[16] [17]
33	2,2,3,3-Tetramethyl-1-brom-cyclopropan		
33	Brom-cyclopropan	1	[5]
34	2,2,3,3-Tetramethyl-1- <i>t</i> -butoxy-cyclopropan		
34	<i>t</i> -Butoxy-cyclopropan	1	[5]
35	2,2,3,3-Tetramethyl-1-acetoxy-cyclopropan		
35	Acetoxy-cyclopropan	1	[5]

⁸⁾ Eigene Messung.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr. in Fig. 1 und 3	Verbindung/Bezugsverbindung	Proton	Literatur
36	2,2,3,3-Tetramethyl-1-benzoyloxy-cyclopropan Benzoyloxy-cyclopropan	1	[5]
37	2,2,3,3-Tetramethyl-1-carbomethoxy-cyclopropan Carbomethoxy-cyclopropan	1	[5]
38	2,2,3,3-Tetramethyl-1-hydroxymethyl-cyclopropan Hydroxymethyl-cyclopropan	1	[5]
39	Propylenoxid Äthylenoxid	<i>cis</i> rel. CH ₃	[9] [18]
40	<i>do.</i>	<i>trans</i> rel. CH ₃	[9] [18]
41	4-Oxo-1,8,8-trimethyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2)	2	
	2-Oxo-1,8,8-trimethyl-bicyclo[3.2.1]octen-(3)	4	
42	2-Brom-4,4-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) 2-Brom-cyclohexen-(2)-on-(1)	3	[19]
43	Parameter für den Effekt einer vicinalen Methylgruppe auf die chemische Verschiebung des olefinischen Protons in substituierten Äthylenen	<i>cis</i> rel. CH ₃	[20]
44	<i>do.</i>	<i>trans</i> rel. CH ₃	[20]
45	1-Methyl-3-brom-bicyclo[3.2.1]octen-(2)	2	
	1-Methyl-3-brom-bicyclo[3.2.1]octen-(3)	4	[21]
46	1-Methyl-3-brom-4-hydroxy-bicyclo[3.2.1]octen-(2)	2	
	1-Methyl-2-hydroxy-3-brom-bicyclo[3.2.1]octen-(3)	4	[21]
47	2-Methyl-butadien-(1,3) Butadien-(1,3)	3	[22] [23]
48	Toluol Benzol	2	[9]
49	1,7-Dimethyl-chrysen Chrysen	2	[24]
50	2-Methyl-furan Furan	3	[25]
51	2-Methyl-thiophen Thiophen	3	[25]
52	3-Methyl-thiophen Thiophen	4	[25]
53	<i>do.</i>	2	[25]
54	2-Methyl-pyrrol Pyrrol	3	[25]
55	N,N-Dimethyl-formamid Formamid	Formyl	
56	N-Methyl-piperazin	2, 3	[9]
57	Aceton Acetaldehyd	α	[9]

nicht signifikanten Erhöhung der Standardabweichung auf 0,16 Å bzw. 8,05 Hz lassen sich sämtliche Verbindungen, für die entsprechende Daten der Literatur zu entnehmen sind, mit einer analogen Regression erfassen (Fig. 3, Tabelle 5). Die entsprechenden Regressionsgeraden sind:

$$\Delta\nu [\text{Hz}] = 39,13 R [\text{Å}] - 125,74 \text{ (Korrelationskoeffizient: } 0,80)$$

und

$$R [\text{Å}] = 0,016 \Delta\nu [\text{Hz}] + 3,11 \text{ (Korrelationskoeffizient: } 0,80).$$

Der $\Delta\nu$ -Wert, der aus Kernresonanzdaten von Äthan und Propan unter Berücksichtigung eines mittleren Abstandes der einen Methylgruppe relativ zu den drei Protonen der zweiten Methylgruppe in der stabilen Konformation von Propan erhalten werden kann, lässt sich zwanglos in die Korrelation einfügen (16 in Fig. 1 und Tabelle 5).

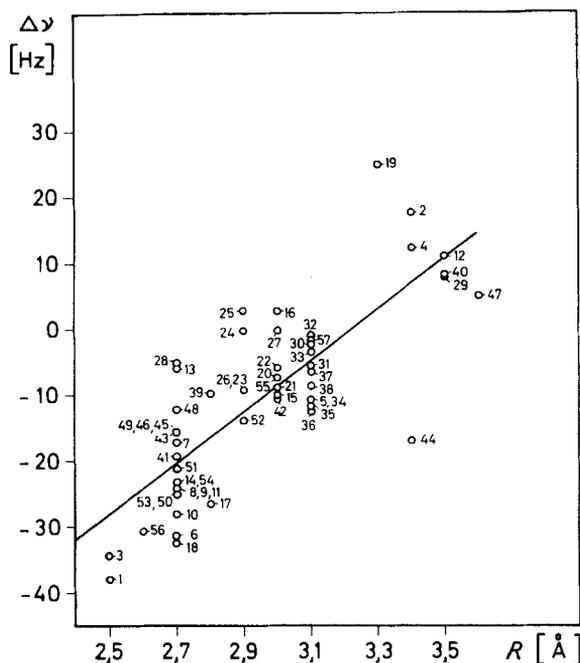


Fig. 3. Korrelation von $\Delta\nu$ mit R für die verschiedensten Verbindungen

Diese linearen Beziehungen ermöglichen als solche keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Mechanismus der beobachteten Effekte. Auf Grund der Tatsache, dass die zur Diskussion stehenden Abstände R im Bereiche der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von Methylgruppe (2,0 Å) und Wasserstoffatom (1,2 Å) stehen [27], lässt sich vermuten, dass VAN-DER-WAALS-Effekte eine wesentliche Rolle spielen. Von BUCKINGHAM, SCHAEFER & SCHNEIDER [28] sind tatsächlich VAN-DER-WAALS-Effekte zur Erklärung einer Entschirmung von Protonen beim Übergang von Gasphase zu Lösungen betrachtet worden. Dieser entschirmende Einfluss des Lösungsmittels soll durch die räumliche Nähe von Substituenten konkurrenziert werden, so dass schliesslich durch die Einführung derartiger Substituenten eine Abschirmung eintritt [8]. Für die durch Einführung der Methylgruppen hervorgerufene Entschirmung des benachbarten Protons (vgl. Fig. 1 und 3) ist jedoch eine plausible Erklärung ausstehend.

Zur genaueren Abklärung der Ursachen dieser Effekte sind eingehende Studien der Temperatur- und Lösungsmittel-Abhängigkeit der Kernresonanzspektren einer Auswahl von Verbindungen angezeigt.

Experimentelles. – 1. Die nachstehenden Verbindungen 4–8 und 10–13 sind in der Literatur beschrieben und wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Präparate waren nach gaschromatographischem Befund (GC.) zu $\geq 98\%$ einheitlich.

2-endo-Methyl-bicyclo[2.2.1]heptan (4). Sdp. 118–120°. GC.: SF-96/103°. [29]: Sdp. 124–125°. 2-endo-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (5). Sdp. 111–113°. GC.: SF-96/103°. [30]: Sdp. 115–116,5°.

2-endo-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (6). Sdp. 82–84°/8 Torr; kristallin < 5°. GC.: SF-96/145°, Carbowax 20M/170°. [31]: Sdp. 92–95°/13 Torr.

2-endo-(2'-Oxo-äthyl)-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (7) [32]. GC.: Carbowax 20M/170°, SE-52/140°, SF-96/135°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 7: Smp. 134–135° (je 3 × krist. aus CH₃OH/H₂O und CH₂Cl₂/CH₃OH).

2-endo-Carboxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (8). Sdp. 134,5–135,5°/8 Torr. [31]: Sdp. 137–139°/12 Torr.

2-endo-Cyanomethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (10). Sdp. 88,5–90,4°/8 Torr. GC.: SF-96/157°. [31]: Sdp. 89–93°/11 Torr.

2-exo-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (11). Sdp. 82–83°/5 Torr. GC.: Carbowax 20M/170°. IR.: ν_{max} = 3340, 2945, 2860, 1080, 1025, 978, 902, 857, 828, 786, 705 cm⁻¹ (in Substanz). [33]: Sdp. 89–90°/11 Torr.

2-endo-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.2]octan (12). Sdp. 105–107°/10 Torr. GC.: SF-96/145°. [34]: Sdp. 116–117°/16 Torr.

2-endo-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.2]octen-(5) (13). Sdp. 103–104°/9 Torr. GC.: SF-96/145° [35]: Sdp. 111°/12 Torr.

2-endo-Carbomethoxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (9). In eine Lösung von 14,35 g 8 in 20 ml Äther wurde CH₂N₂ destilliert, wobei die Reaktionslösung durch externe Kühlung < 10° gehalten wurde. Nach dem Eindampfen im Vakuum verblieben 15,5 g farbloses Öl, das nach der Destillation (Sdp. 84–84,5°/8 Torr) laut GC. (SF-96/161°, SE-52/128°, Carbowax 20M/175°) einheitlich war. IR.: ν_{max} = 2940, 1730, 1430, 1255, 1190, 1170, 720 cm⁻¹ (in Substanz).

C₁₀H₁₄O Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,11 H 8,59%

Die Elementaranalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt.

2. Kernresonanzspektren: Sämtliche Spektren sind mit Hilfe eines Kernresonanzspektrometers Modell A-60 bzw. HA-100 der Firma VARIAN unter Verwendung von Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen worden. Die Geräte sind täglich mit Hilfe einer Lösung von TMS und Benzol (2%) in Tetrachlorkohlenstoff geeicht worden. Für die Bande von Benzol ist bei 60 MHz eine Frequenzverschiebung von 435,5 Hz relativ zu jener von TMS angenommen worden. Die Genauigkeit der mit zwei Dezimalstellen angegebenen chemischen Verschiebungen liegt bei ± 0,02 ppm. Zur Auswertung der Spektren wurden diese als solche erster Ordnung behandelt.

Zur Ausführung eines Teiles dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 sowie 3602) zur Verfügung.

SUMMARY

The influence of substituents on the chemical shifts of protons in bicyclo[2.2.1]-heptanes and bicyclo[2.2.2]octanes is discussed. A linear correlation between the change in chemical shift of a proton, due to a neighbouring methyl group, and the distance between this proton and the methyl group is obtained.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. L. ELIEL, M. H. GIANNI & TH. H. WILLIAMS, *Tetrahedron Letters* 1962, 741.
- [2] N. MÜLLER & W. C. TOSCH, *J. chem. Physics* 37, 1167 (1962).
- [3] H. BOOTH, N. C. FRANKLIN & G. C. GIDLEY, *Tetrahedron* 21, 1077 (1965).
- [4] H. BOOTH, *Tetrahedron* 22, 615 (1966).
- [5] D. T. LONGONE & A. H. MILLER, Privatmitteilung.

- [6] K. TORI, K. AONO, Y. HATA, R. MUNEYUKI, T. TSUJI & H. TANIDA, *Tetrahedron Letters* 1966, 9.
- [7] K. TORI, Y. HATA, R. MUNEYUKI, Y. TAKANO, T. TSUJI & H. TANIDA, *Canad. J. Chemistry* 42, 926 (1964).
- [8] R. F. ZÜRCHER, in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance*, J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, Eds., Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt 1967.
- [9] VARIAN NMR. Spectra Catalogue, Instrument Division of VARIAN Associates, Palo Alto, Calif., USA.
- [10] M. FRIEBOLIN, S. KABUSS, W. MAIER & A. LÜTTRINGHAUS, *Tetrahedron Letters* 1962, 683.
- [11] N. SHEPPARD & J. J. TURNER, *J. molec. Physics* 3, 168 (1960).
- [12] A. G. MORITZ & N. SHEPPARD, *J. molec. Physics* 5, 361 (1962).
- [13] R. M. MORIARTY, H. GOPAL, H. G. WALSH, K. C. RAMEY & D. C. LINI, *Tetrahedron Letters* 1966, 4555.
- [14] E. W. GARBISCH, JR., *J. org. Chemistry* 27, 4243 (1962).
- [15] R. BONNETT & D. E. MCGREER, *Canad. J. Chemistry* 40, 177 (1962).
- [16] D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3218 (1963).
- [17] K. B. WIBERG & B. J. NIST, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2788 (1963).
- [18] J. I. MUSER & R. G. GORDON, *J. chem. Physics* 36, 3097 (1962).
- [19] F. G. BORDWELL & K. M. WELLMAN, *J. org. Chemistry* 28, 2544 (1963).
- [20] C. PASCUAL, J. MEIER & W. SIMON, *Helv.* 49, 164 (1966).
- [21] C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN, J. GUNSHER & B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters* 1965, 2333.
- [22] D. F. KOSTER & A. DANTI, *J. physic. Chemistry* 69, 486 (1965).
- [23] M. L. H. GREEN, L. PRATT & G. WILKINSON, *J. chem. Soc.* 1959, 3753.
- [24] D. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 2325.
- [25] G. S. REDDY & J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 5020 (1961).
- [26] A. S. DREIDING, *Helv.* 42, 1339 (1959).
- [27] *Handbook of Chemistry and Physics* (45th Ed.), Chemical Rubber Publishing Co.
- [28] A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFER & W. G. SCHNEIDER, *J. chem. Physics* 32, 1227 (1960).
- [29] H. PLEDGER, JR., *J. org. Chemistry* 25, 278 (1960).
- [30] H. KWART & L. J. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4552 (1961).
- [31] K. ALDER & E. WINDEMUTH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 71, 1939 (1938).
- [32] C. W. WHITEHEAD, J. J. TRAVERSO, H. R. SULLIVAN & F. J. MARSHALL, *J. org. Chemistry* 26, 2814 (1961).
- [33] K. ALDER & G. STEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 525, 247 (1936).
- [34] K. ALDER, H. KRIEGER & H. WEISS, *Chem. Ber.* 88, 144 (1955).
- [35] K. ALDER, S. HARTUNG & O. NETZ, *Chem. Ber.* 90, 1 (1957).
-