

- [24] *A. E. Gillam & E. S. Stern*, 'An introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry', *E. Arnold Ltd.*, London, 1955.
- [25] *L. E. Sutton* (Edit.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publications No. 11 and 18, The Chemical Society, London 1958, 1965.
- [26] *J. A. Pople & D. L. Beveridge*, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill Book Company, New York 1970; *H. Fischer & H. Kollmar*, *Theoret. chim. Acta* **13**, 213 (1969).
- [27] *L. Hoffmann & R. A. Olofson*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 943 (1966); *R. Hoffmann, Ch. Levin & R. A. Moss*, *ibid.* **95**, 629 (1973).
- [28] *P. Bischof & E. Heilbronner*, *Helv.* **53**, 1677 (1970).

## 98. Die Cyclopropylcarbinyll-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung. I. Teil. Synthese von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol, *endo*- und *exo*- Tricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol und *exo*-Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-7-ol

von Manfred Geisel, Cyril A. Grob, Werner Santi und Werner Tschudi

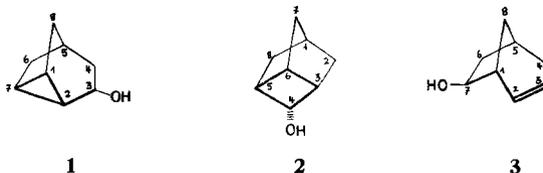
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. II. 73)

**Summary.** Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol (**1**) and its 4-isomer **7** were obtained by hydroboration of tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene (**5**). The former alcohol **1** is quantitatively converted to the isomeric alcohol *exo*-bicyclo[3.2.1]oct-2-en-7-ol (**3**) by treatment with aqueous acid.

Photolysis of 1-diazo-3-(cyclopent-3-enyl)-propan-2-one (**12c**) gave a high yield of tricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-one (**10a**). Reduction of the latter ketone produced a mixture of *endo*- and *exo*-tricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol **2** and **9**, respectively. Oxidation of these secondary alcohols with silver carbonate in benzene furnished a mixture of the ketone **10a** and the lactone **14** of 6-hydroxybicyclo[2.1.1]heptane-2-carboxylic acid. The latter is thought to be formed by oxydation of the hydrate of the strained ketone **10a**.

Die im Titel genannten sekundären Alkohole enthalten eine Cyclopropylcarbinyll- (**1**), eine Cyclobutyl- (**2**) oder Homoallyl-Gruppierung (**3**)<sup>1)</sup>, welche jeweils durch ein gleiches Gerüst von vier Kohlenstoffatomen fixiert ist. Wegen ihrer geometrisch definierten Struktur eignen sich Derivate dieser Alkohole besonders gut zum Studium der Umlagerungen, welche für Verbindungen dieses Strukturtyps charakteristisch sind und denen wir früher in der Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe begegnet sind [1].



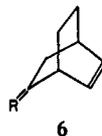
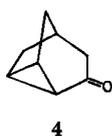
Nach heutiger Auffassung treten bei diesen Umlagerungen dieselben oder ähnliche kationische Zwischenstufen auf, was sich vor allem in der Bildung gleicher oder ähnlicher Produktgemische äussert. Über die Zahl und Natur dieser Zwischenstufen gehen die Meinungen freilich auseinander<sup>2)</sup>. In Anbetracht der noch im Gange be-

<sup>1)</sup> In den Formeln durch dicke Striche hervorgehoben.

<sup>2)</sup> Für Literaturübersichten vgl. [2].

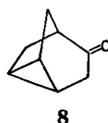
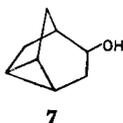
findlichen Kontroverse schien eine gründliche Untersuchung von Derivaten der Alkohole **1**, **2** und **3** angezeigt. In dieser ersten Mitteilung wird die Herstellung dieser Verbindungen beschrieben. Im anschliessenden II. Teil wird über den Verlauf und die Geschwindigkeit der Umlagerungen berichtet. In einer späteren Mitteilung wird schliesslich auf den Mechanismus der Umlagerungen sowie auf die Natur der Zwischenstufen eingegangen.

Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol (**1**) wurde erstmals von *Sauers et al.* [3] beschrieben. Sie stellten den Alkohol durch Reduktion des entsprechenden, ebenfalls bekannten, Ketons **4** [4] her. Wir erhielten den Alkohol **1** durch Hydroborierung des früher von uns beschriebenen Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ens (**5**) [5]. Die Herstellung dieses Olefins durch baseninduzierte Zersetzung des Tosylhydrazons **6a** von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (**6b**) konnte zudem wesentlich verbessert werden<sup>3)</sup>.

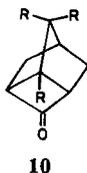
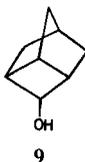


- a) R = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NHN  
 b) R = O

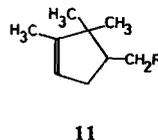
Bei der Hydroborierung des Olefins **5** entstand neben **1** der ebenfalls bekannte isomere Alkohol **7** [3] [6], welcher durch Chromatographie an Silicagel von **1** abgetrennt wurde. Die Oxydation des Alkohols **1** mit Mangandioxid ergab das oben erwähnte, stark hygroskopische Keton **4**, dessen IR.-Absorption bei 1690 cm<sup>-1</sup> und dessen UV.-Absorptionsmaximum bei 199 nm (log ε 3,89) in Äthanol für die Konjugation des Cyclopropanringes mit der Carbonylgruppe sprachen. Die Oxydation des isomeren Alkohols **7** mit Chrom-Schwefelsäure in Aceton führte zu einem unkonjugierten Keton (ν<sub>C=O</sub> 1717 cm<sup>-1</sup> in CS<sub>2</sub>), welches mit der von *Lumb & Whitham* [6] beschriebenen Verbindung **8** identisch war<sup>4)</sup>. Für die Herstellung grösserer Mengen des Cyclopropylcarbinols **1** ist die Reduktion des tricyclischen Ketons **4** vorzuziehen.



Mit HCl in 70proz. wässrigem Dioxan lagert sich der Alkohol **1** quantitativ in *exo*-Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-7-ol (**3**) um. Dieser von *Sauers et al.* [3] auf relativ umständ-



- a) R = H  
 b) R = CH<sub>3</sub>



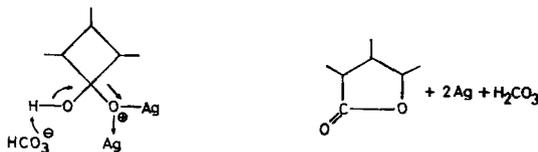
- a) R = COCHN<sub>3</sub>  
 b) R = CH=C=O

<sup>3)</sup> Vgl. exp. Teil.

<sup>4)</sup> Diese Autoren [6] geben allerdings ein IR.-Absorptionsmaximum bei 1730 cm<sup>-1</sup> (in CS<sub>2</sub>) an.



bekanntem Lacton **14** der 6-Hydroxybicyclo[2.1.1]heptan-2-carbonsäure [11]. Die Lactonbildung scheint vom Wassergehalt des Reagens beeinflusst zu werden und nimmt zu, wenn Wasser zugesetzt wird. Das Keton selbst wird durch feuchtes Reagens langsamer zum Lacton oxydiert als die Alkohole. Die Oxydation eines Alkohols zum Lacton mit Silbercarbonat scheint noch nie beschrieben worden zu sein. Vermutlich setzt sich das bei der Oxydation gebildete Wasser (aus  $H_2CO_3$ ) mit dem Keton **10a** zum Hydrat **13a** um, welches wie folgt durch Silbercarbonat oxydiert wird:



Die oben vorweggenommene Zuordnung der Konfiguration der beiden Alkohole **2** und **9** stützt sich auf ihre NMR.-Spektrn. Aus dem am Modell gemessenen Dihederwinkel zwischen dem Wasserstoffatom an C(4) und den äquivalenten Wasserstoffatomen an C(3) und C(5) von ca.  $20^\circ$  im *endo*-Alkohol **2** und ca.  $100^\circ$  im *exo*-Alkohol **9** ergibt die *Karplus*-Gleichung Kopplungskonstanten von ca. 6 Hz bzw. ca. 1 Hz. Da das NMR.-Spektrum des bei der Reduktion vorwiegend gebildeten Alkohols eine Tripletttaufspaltung von 6 Hz aufweist, jenes des epimeren Alkohols nur ein etwas verbreitetes Singulett zeigt, können die obigen Zuordnungen als gesichert gelten.

Verschiebungsreagentien wie Europium(III)-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octandionat ( $Eu(fod)_3$ ) bewirken eine besonders ausgeprägte Auftrennung der Protonenresonanzen im NMR.-Spektrum der Alkohole **2** und **9**, was eine vollständige Analyse der Signale ermöglichte [12]. In der Tab. sind die chemischen Ver-

Tabelle. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm) im 100-MHz-Spektrum von **2** und **9** in  $CCl_4$  mit und ohne Zusatz von  $Eu(fod)_3$

	Stellung des Protons	Signal	Zugesetzte Mol-Äqu. $Eu(fod)_3$		
			0,0	0,2	0,4
<i>endo</i> -Alkohol <b>2</b>	C(1)	<i>s</i> , 1H	2,36	3,20	3,71
	C(2), C(8) <i>endo</i>	<i>d</i> , 2H	1,92	4,16	5,47
	C(2), C(8) <i>exo</i>	<i>m</i> , 2H	1,25	2,28	2,92
	C(3), C(5)	<i>g</i> , 2H	2,36	3,68	4,55
	C(4)	<i>t</i> , 1H, $J = 6$ Hz	4,09	7,18	9,09
	C(6)	<i>s</i> , 1H*	2,36	3,10	3,55
	C(7)	<i>s</i> , 2H	1,36	1,99	2,35
	OH	<i>s</i> , 1H*	2,72	15,8	20
<i>exo</i> -Alkohol <b>9</b>	C(1)	<i>s</i> , 1H	2,40	2,65	2,78
	C(2), C(8)	<i>m</i> , 4H	1,55	2,08	2,40
	C(3), C(5)	<i>t</i> , 2H	2,18	3,70	5,48
	C(4)	<i>s</i> , 1H	3,55	5,90	9,02
	C(6)	<i>s</i> , 1H*	3,25	4,52	6,16
	C(7)	<i>s</i> , 2H	1,36	1,80	2,21
	OH	<i>s</i> , 1H*	3,25	12,7	20

\* breites Signal

schiebungen im 100 MHz-Spektrum der beiden Alkohole nach steigenden Zusätzen von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  angegeben.

Der Umstand, dass die Verschiebung der C(2) und C(8) *endo*-Protonen beim *endo*-Alkohol **2** bedeutend grösser ist als beim *exo*-Alkohol **9** (vgl. Tab.) spricht für die obige Zuordnung, denn das Europium-Atom ist diesen Protonen im ersten Fall näher als im zweiten. Beim Proton an C(6) sind die Verhältnisse umgekehrt.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuchnummer 5283.2 und 2.267.70) sowie von der Firma *CIBA-GEIGY AG*, Basel, unterstützt.

### Experimenteller Teil<sup>6)</sup>

Die Smp. wurden, wenn nicht anders vermerkt, auf einem *Koflerblock*, diejenigen leichtflüchtiger Substanzen in einem gut gerührten Ölbad in verschlossener Kapillare (verschl. Kap.) bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb  $200^\circ \pm 1^\circ$ , darüber  $\pm 2^\circ$ . Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte mit einem *Varian-A-60*, die UV.-Spektren mit einem *Beckmann-UV-Spektrometer* Mod. DK 2 durch Herrn *K. Aegerter*. Die chemische Verschiebung ist in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als interner Standard ( $\delta = 0$ ) angegeben.

Die gas-chromatographischen Analysen wurden mit folgenden Säulen durchgeführt: A: 20% Siliconöl auf Chromosorb W, B: 10% Carbowax 20M auf Chromosorb W, C: 20% Carbowax 20M auf Chromosorb G.

Die präparative Trennung von Substanzgemischen mittels Gas-Chromatographie erfolgte auf einem Aerograph 700 Autoprep der Firma *Varian Aerograph* (Säule D: 10% Carbowax 20M auf Chromosorb W 6 ml/cm).

Die Elementaranalysen wurden von Herrn *E. Thommen* ausgeführt.

*p-Toluolsulfonylhydrazon* von *Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on* (**6a**). Das nach Lit. [5] hergestellte *Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on* (**6b**) vom Smp.  $79\text{--}80^\circ$  (verschl. Kap.) ergab das Tosylhydrazon **6a** in 88proz. Ausbeute (Lit. [5] 89%). Aus Äthanol weisse Nadeln Smp.  $224\text{--}225^\circ$  (Lit. [5] Smp.  $223\text{--}224^\circ$ ).

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en* (**5**). 912 mg NaH (50proz. Dispersion in Öl) (18,9 mmol) wurden mit abs. Tetrahydrofuran (THF) gewaschen und in einem trockenen 500 ml Zweihalskolben mit Rückflussteiler, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer unter trockenem  $\text{N}_2$  in 210 ml frisch über  $\text{LiAlH}_4$  destilliertem THF suspendiert. Bei Raumtemp. wurden 5 g (17,2 mmol) trockenes Tosylhydrazon **6a** in einer Portion zugegeben, wobei sofort lebhaftes  $\text{H}_2$ -Entwickeln einsetzte. Nach ca. 5 Min. begann das Natrium-Salz des Tosylhydrazons als weisser, voluminöser Niederschlag auszufallen. Nach einer Reaktionsdauer von 1 Std. (keine sichtbare  $\text{H}_2$ -Entwicklung mehr) wurde die Lösung während 30 Min. unter leichtem Rückfluss gehalten und darauf das Lösungsmittel über den Rückflussteiler abdestilliert. Weitere Trocknung des Salzes erfolgte über Nacht bei Raumtemp. am Hochvakuum.

Die Pyrolyse des Natrium-Salzes erfolgte im gleichen Gefäss. Dieses wurde über zwei auf  $-78^\circ$  gehaltene Kühlfallen und einen Trockenturm (KOH-Perlen) mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Das Gefäss wurde im Ölbad auf  $165^\circ$  bei 12 Torr erhitzt, wobei das Olefin **5** in die Kühlfallen destillierte. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Std. bei  $165^\circ/12$  Torr destillierte kein *Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en* mehr über. Ein weiterer, geringerer Anteil von **5** wurde bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf  $180^\circ$  erhalten.

Das Gas-Chromatogramm (Säule B,  $87^\circ$ , He 25 ml/Min.) der in der Kühlfalle kondensierten kristallinen Substanz zeigte ausser dem Olefin **5** ca. 2% einer unbekannt Substanz mit kürzerer Retentionszeit an. Ausbeute 70% (Lit. [5] 71%).

*Hydroborierung* von *Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en* (**5**). Als Generator für die Entwicklung von Diboran diente ein 50 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr, Magnetrührer und Destillationsaufsatz. Letzterer wurde über ein Glasrohr mit einer Glasfritte verbunden, die in einem Zweihalskolben in die Lösung des Olefins **5** in abs. THF eintauchte. THF und Diglyme

<sup>6)</sup> Unter Mitwirkung von Herrn *Rolf Bielmann*.

wurden unmittelbar vor der Verwendung über  $\text{LiAlH}_4$ , Bortrifluorid-äthylätherat über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Im Generator wurden 373 mg (9,9 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 10 ml Diglyme vorgelegt und 3,55 g (25 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat in 10 ml Diglyme im Verlauf einer Std. zugetropft. Das Diboran wurde unter schwachem  $\text{N}_2$ -Strom in die Lösung von 1,07 g (10,1 mmol) **5** in 15 ml THF eingeleitet und die Lösung eine weitere Std. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Überschüssiges Diboran wurde darauf durch tropfenweise Zugabe von Wasser zerstört, die Tetrahydrofuranlösung mit 6 ml 3N NaOH versetzt und die Boranderivate unter Rühren und Kühlung im Wasserbad mit 6 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert. Nach 1,5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung auf 30 ml Eiswasser gegossen und 3mal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und über eine Vigreux-Kolonnen eingengt. Der farblose, halbkristalline Rückstand ergab nach einmaligen Umkristallisieren aus Pentan 1,2 g (96%) des Isomerenmischens von **1** und **7**, Smp. 125–135° (verschl. Kap.) im Verhältnis 1,3:1 (nach Gas-Chromatogramm (Säule B, 120°, He 25 ml/Min.)).

*Präparative Trennung des Gemisches der Alkohole 1 und 7.* 1,2 g des Isomeren-Gemisches wurden an 105 g Kieselgel (Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit einem Gemisch von Petroläther/Äther 3:2 aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen von 40 ml wurden gas-chromatographisch kontrolliert, einheitliche Fraktionen vereinigt und über eine 30 cm Vigreuxkolonne eingengt. Fraktionen 10–16 enthielten 353 mg des Alkohols **7**, Smp. 140–141,5°, Fraktionen 17 und 18 153 mg eines Gemisches von **1** und **7**. Fraktionen 19–28 enthielten 526 mg Alkohol **1**, Smp. 136–138°.

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol (1).* Der aus Fraktion 19–28 erhaltene Alkohol **1** ergab nach Sublimation bei 70°/13 Torr analysenreines Produkt vom Smp. 136–138° (verschl. Kap.) (Lit. [3] Smp. 135–137°), das mit einer nach [3] hergestellten Probe identisch war. – IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 3035  $\text{cm}^{-1}$  (Dreiring) starke Banden bei 2930, 2860, 990  $\text{cm}^{-1}$ , mittlere Banden bei 1080, 1070, 1062, 956, 900  $\text{cm}^{-1}$  (Lit. [3] IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 3660  $\text{cm}^{-1}$  (OH), starke Banden bei 1075, 980, 955  $\text{cm}^{-1}$ ). – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): Komplexe Absorption bei  $\delta = 0,8\text{--}2,05$  ppm (11 H), Multiplett mit Zentrum bei  $\delta = 4,15$  ppm [HCO-Proton].

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,52 H 9,94%

*p-Nitrobenzoat von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol (1).* Das *p*-Nitrobenzoat von **1** wurde in abs. Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in 10proz. Überschuss hergestellt. Nach 48 Std. bei 0° wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen, wobei das *p*-Nitrobenzoat sofort auskristallisierte: Aus Petroläther gelbe Nadeln vom Smp. 82–83° (Lit. [3] Smp. 78,5–80° (ohne übereinstimmende Analyse)). Ausbeute: 85%.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_4$  (273,29) Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,13% Gef. C 65,81 H 5,57 N 5,03%

*2,4-Dinitrobenzoat von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol (1).* Aus 778 mg (6,26 mmol) des Alkohols **1** und 1,777 g (7,70 mmol) 2,4-Dinitrobenzoylchlorid wurden nach 2maliger Kristallisation aus Äther 1,78 g (85%) farblose, seidig glänzende Nadeln erhalten, Smp. 106–107°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$  (318,29) Ber. C 56,60 H 4,43 N 8,80% Gef. C 56,75 H 4,71 N 8,83%

NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 8,86–8,40 (*m*, 2H) und 8,17–7,85 (*m*, 1H) Aryl-H; 5,42 (*m*, 1H) CH–O; 2,2–1,0 (*m*, 10H).

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-on (4).* a) Aus **1**. 100 mg (0,793 mmol) des Alkohols **1** wurden in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1,5 g aktivem  $\text{MnO}_2$  [13] während 7½ Std. bei Raumtemp. geschüttelt. Die Lösung wurde über Celit filtriert und bei Raumtemp. und 11 Torr. sorgfältig eingengt. Es wurden 90 mg (91,5%) des stark hygroskopischen Ketons **4** erhalten, das nach Gas-Chromatogramm (Säule B, 140°, He 25 ml/Min.) nur Spuren des Ausgangsalkohols enthielt und das bei –78° aus Pentan kristallin erhalten wurde. Die Kristalle zerflossen bei ca. –7°. Zweimalige Destillation im Kugelrohr bei 100°/11 Torr ergab analysenreines Keton **4**,  $n_D^{25}$  1,5078 (Lit. [4]  $n_D^{25}$  1,5074).

IR.-Spektrum (Film): 3035 (Dreiring C–H), 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) (Lit. [4] IR.-Spektrum: 3030 (Dreiring C–H), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)). – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): In Übereinstimmung mit der Lit. [4] zeigte das Spektrum nur komplexe Absorption bei 1,4–2,35 ppm (keine Absorption bei tieferem Feld). – UV.-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{Cyclohexan}}$  192 nm ( $\log \epsilon$  3,979);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  199 nm ( $\log \epsilon$  3,89).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,39 H 8,35%

b) Aus **12c**. 105 mg (0,7 mmol) Diazoketon **12c** wurden mit 135 mg wasserfreiem Kupfersulfat in 33 ml Cyclohexan 15 Std. unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Der nach Filtration und

Eindampfen im Vakuum bei 20° resultierende ölige Rückstand ergab nach Kurzwegdestillation bei 80°/11 Torr 43 mg eines Gemisches von 74% des Ketons **4** und 21% des Ketons **10a**, sowie 5% nicht identifiziertes Material.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon von 4.* Aus Äthanol rote Nadeln Smp. 211–212°. (Lit. [4] Smp. 210–211°; [3] Smp. 211–212°). Misch-Smp. mit nach [3] hergestellter Substanz: keine Depression.

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-4-ol (7).* Das nach der Trennung des Isomerengemisches an Silicagel erhaltene Produkt ergab nach Sublimation bei 70°/13 Torr. analysereinen Alkohol **7** Smp. 140–141,4° (verschl. Kap.) (Lit. [6] Smp. 123,5–124,5°; Lit. [3] 136–138°; Lit. [14] 140–141°). – *IR.-Spektrum* (CCl<sub>4</sub>): 3610 cm<sup>-1</sup> (OH), 3030 cm<sup>-1</sup> (Dreiring C–H), starke Banden bei 2920, 2860, 1082 (C–O); 1057, 977, 960, 928, 905 cm<sup>-1</sup>, schw. Bande bei 1165 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,42 H 9,96%

*p-Nitrobenzoat von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-4-ol (7).* Darstellung wie für **1**. Aus Petroläther gelbe, klebrige Nadeln, Smp. 97–97,5°, Ausbeute 93%.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub> (273,29) Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,13% Gef. C 66,11 H 5,65 N 5,13%

*p-Toluolsulfonsäure von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-4-ol (7).* 324 mg (2,6 mmol) **7** wurden in 3 ml abs. Pyridin gelöst und bei 0° 550 mg (2,9 mmol) reinstes Tosylchlorid zugegeben. Nach 48 Std. bei 0° wurde das überschüssige Tosylchlorid mit wenigen Tropfen Wasser zerstört und die Reaktionslösung auf 10 ml Eiswasser gegossen. Durch Animpfen konnte das Tosylat direkt aus der wässrigen Lösung kristallin erhalten werden. Aus Äther/Pentan feine, farblose Nadeln vom Smp. 51,5–52,5° (Lit. [3] Öl, keine weiteren Angaben), welche sich beim Stehenlassen bei Raumtemp. zersetzen.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S (278,37) Ber. C 64,73 H 6,52 S 11,52% Gef. C 64,44 H 6,47 S 11,36%

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-4-on (8).* Die Oxydation von **7** erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode [5]. Das Gas-Chromatogramm des Rohprodukts (Säule B, 140°, He 25 ml/Min.) zeigte neben dem Keton **8** wenig Ausgangsalkohol. Nach der Destillation im Kugelrohr (100°/11 Torr) kristallisierte das stark hygroskopische Keton. Ausbeute 76,5%. Aus Pentan umkristallisiert und bei Raumtemp./11 Torr getrocknet: Smp. 51–53° (verschl. Kap.) (Lit. [3] Smp. 52–54°). – *IR.-Spektrum* (CS<sub>2</sub>): 3035 cm<sup>-1</sup> (Dreiring C–H); 1717 cm<sup>-1</sup> (C=O). (Lit. [6] *IR.-Spektrum* (CS<sub>2</sub>): 3060 cm<sup>-1</sup>, 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O); sämtliche Banden um 10–15 cm<sup>-1</sup> gegenüber den von uns gemessenen Werten hypochrom verschoben). – *NMR.-Spektrum* (CCl<sub>4</sub>): 0,85–2,05 (*m*, 7H); 2,42 (*d*, 2H, *J* = 3 Hz); 2,1–2,53 (*m*, 1H). – *UV.-Spektrum* (Cyclohexan) Endabsorption bei 190 nm ( $\epsilon$  1550).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,48 H 8,33%

*2,4-Dinitrophenylhydrazon von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-4-on (8).* Aus Äthanol hellrote Nadeln, Smp. 192,5–193° (Lit. [6] Smp. 194,5–195°, [3] 190–190,5°).

*Cyclopenten-3-yl-essigsäure (12a)* wurde nach *Lee & Wong* [8] hergestellt. Destillation bei 99–100°/2 Torr ergab 15,27 g (91,5%) ([8] 87%) farblose Flüssigkeit,  $n_D^{23}$  1,4642, Sdp. 92–94°/2 Torr. Das Produkt erstarrte bei –10°.

*Cyclopenten-3-yl-acetylchlorid (12b).* Zu 1,834 g (14,56 mmol) **12a** wurden bei 0° innert 10 Min. 16,6 g (140 mmol) Thionylchlorid unter starkem Rühren getropft. Nach dem Erwärmen auf 20° wurde während 4 Std. weitergerührt und das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. 2,063 g (98%) gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch,  $n_D^{23}$  = 1,4742, das ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde.

*NMR.-Spektrum* (CCl<sub>4</sub>): 5,68 (*s*, 2H) Vinyl-H; 2,92 (*s*, 2H) –CH<sub>2</sub>COCl; 2,9–1,8 (*m*, 5H). Keine COOH-Resonanz bei 11,77 ppm.

*1-Diazo-3-(cyclopent-3-enyl)-propan-2-on (12c).* Zu einer Lösung von 1,902 g (13,15 mmol) des rohen Säurechlorides **12b** in 20 ml abs. Äther wurden innert 20 Min. 140 ml einer ätherischen Diazomethanlösung enthaltend ca. 70 mmol CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei –15° getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 0° gerührt, dann filtriert und das klare Filtrat ohne Erwärmung im Vakuum eingedampft. 1,97 g (100%) gelbe Flüssigkeit von süßlichem Geruch,  $n_D^{23}$  = 1,5184. – *IR.-Spektrum* (Film): 3060, 2930, 2855, 2115 (N=N), 1640 (C=O), 1445, 1370, 1350, 1310, 1180, 1140, 1050, 960, 690 cm<sup>-1</sup>. – *NMR.-Spektrum* (CCl<sub>4</sub>): 5,62 (*s*, 2H) Vinyl-H; 5,25 (*s*, 1H) –CHN<sub>2</sub>; 2,37 (*s*, 2H) –CH<sub>2</sub>–CO–; 3,0–1,7 (*m*, 5H).

*Tricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-on (10a).* 756 mg (5,05 mmol) Diazoketon **12c** in 100 ml Pentan wurden während 14 Std. mit einer 80 Watt Hg-Leuchtstofflampe *Philips* HPL-N 57'235-E/73 mit

Yttriumvanadat-Leuchtstoff bestrahlt. Die Lösung wurde eingeeignet und über eine Säule (15 g neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, Hexan) filtriert. Vorsichtiges Eindampfen unter vermindertem Druck ergab 488 mg (79%) farblosen, festen Rückstand von 96% Reinheit (gas-chromatographisch bestimmt, Säule B, 120°). Sublimation bei 65°/10 Torr ergab analysenreines Keton **10a** vom Smp. 88–93°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,89 H 8,32%

IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 3020, 2965, 2910, 2855, 1830, 1770, 1700, 1450, 1315, 1260, 1225, 1130, 1045, 1010, 985, 950  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 3,03 (m, 2H) C(3,5); 2,82 (m, 1H) C(6); 2,66 (d, 1H) C(1); 1,98 (zwei d, 4H) C(2), C(8); 1,74 (t, 2H) C(7).

b) mit Silberoxid. 193 mg (1,29 mmol) Diazoketon **12c** wurden mit 20 mg Silberoxid in 4 ml gereinigtem Dioxan 16 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum bei 20° und Kurzwegdestillation bei 100°/11 Torr im besten Fall 100 mg halbkristallines Material, das nach Gas-Chromatogramm (Säule B) zu 95% aus Keton **10a** bestand.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus Äthanol orangefarbene Kristalle, Smp. 196–197°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (302,29) Ber. C 55,63 H 4,67 N 18,53% Gef. C 55,57 H 4,68 N 18,60%

Reduktion von Tricyclo[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-on (**10a**). a) mit  $\text{LiAlH}_4$ : 488 mg (4,00 mmol) Keton wurden in 60 ml abs. Äther während 12 Std. mit 700 mg (17,5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  gerührt. Vorsichtige Hydrolyse mit 2,8 ml 4proz. wässriger NaOH-Lösung, Filtration, Trocknung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen unter vermindertem Druck ergaben 448 mg (90%) eines farblosen, kristallinen Gemisches von *endo*-Alkohol-**2** und *exo*-Alkohol **9** im Verhältnis 8:1 (gas-chromatographisch bestimmt, Säule C, 130°).

b) mit Platin und Wasserstoff: 2,00 g (16,0 mmol) rohes Keton **10a** wurden in 20 ml Methanol gelöst und über Platin während 2 Std. bei 20° hydriert. Die Wasserstoffaufnahme blieb weit unter dem theoretischen Wert. Neben 16% eines Gemisches der beiden Alkohole **2** und **9** wurden 84% eines wesentlich leichter flüchtigen Produktes erhalten. Destillation im Kugelrohr bei 96–97°/60 Torr ergab 0,71 g (29%) eines farblosen Öls,  $n_D^{23}$  1,4656. Nach IR.- und NMR.-Spektrum sowie nach Elementaranalyse handelte es sich dabei um das Dimethylketal **13b** des Ketons **10a**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168,24) Ber. C 71,43 H 9,50% Gef. C 71,32 H 9,84%

IR.-Spektrum (Film): 1050, 1095, 1130, 1140  $\text{cm}^{-1}$  (Acetal-OCH<sub>3</sub>).

NMR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ): 3,05 (d, 6H) OCH<sub>3</sub>; 2,6–2,1 (m, 4H) C(1), C(3), C(5), C(6); 2,1–0,9 (m, 6H) C(2), C(7), C(8).

Um die Ketalisierung zu verhindern, wurden 300 mg (2,46 mmol) Keton **10a** in einem Gemisch von 40 ml Methanol und 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  während 24 Std. in einem Parr-Apparat bei 20° und 5 Atm.  $\text{H}_2$ -Druck über Platin hydriert. Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Extraktion mit Äther, Trocknen der Ätherphase und vorsichtiges Eindampfen ergaben 240 mg (79%) eines Gemisches von 67% *endo*-**2** und 33% *exo*-Alkohol **9**.

c) Reduktion nach Meerwein-Ponndorf: Eine Lösung von 538 mg (4,41 mmol) Keton **10a** in 40 ml abs. 2-Propanol wurde mit 2,8 g (13,6 mmol) Aluminiumisopropylat versetzt und während 18 Std. so unter Rückfluss gekocht, dass das in der Reaktion entstandene Aceton mit einem Teil des 2-Propanols abdestilliert. Die Aluminiumverbindung wurde durch Zugabe von 25 ml 2N NaOH-Lösung gelöst und das Alkoholgemisch mit Äther extrahiert. Trocknen der ätherischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und vorsichtiges Eindampfen ergaben 550 mg (100%) eines Gemisches von 68% *endo*- und 32% *exo*-Alkohol neben ca. 1% unreaktiertem Edukt.

Wurden 237 mg (1,94 mmol) Keton **10a** in 20 ml abs. 2-Propanol mit 0,2 ml Aceton und 1,30 g (6,0 mmol) Aluminiumisopropylat während 168 Std. bei 87° im Bombenrohr erwärmt, so resultierten 250 mg (100%) eines Gleichgewichtsgemisches von 88% *endo*- und 12% *exo*-Alkohol.

d) Mit Raney-Nickel in 2-Propanol: 1,80 g (14,75 mmol) über Alox gereinigtes Keton **10a** wurden in 100 ml abs. 2-Propanol über 3 g Raney-Nickel während 13 Std. bei 80° und 30 Atm.  $\text{H}_2$ -Druck hydriert, wie üblich aufgearbeitet und über eine Säule von 100 g Kieselgel (Merck 70–325 mesh) mit Hexan/Äther 3:2 chromatographisch aufgetrennt. Die Fraktionen zu 35 ml wurden mittels Dünnschichtchromatographie untersucht (Hexan/Äther 3:2). Aus den Fraktionen 13–19 wurden zunächst 83 mg (4%) unreaktiertes Keton **10a** erhalten; Fraktionen 20–35 enthielten 1152 mg (63%) *endo*-Alkohol **2** (Smp. 168–171°) während aus den Fraktionen 37–50 total 415 mg (23%) *exo*-Alkohol **9** (Smp. 55–70°) isoliert werden konnten.

endo-*Tricyclo*[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol (**2**). Der *endo*-Alkohol aus obigem Versuch wurde durch Sublimation bei 75°/10 Torr nochmals gereinigt. Farblose Nadeln, Smp. 170–171°.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124,19) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,13 H 9,79%

*IR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3635, 3600–3100, 3000, 2960, 2905, 2870, 1470, 1448, 1400, 1335, 1268, 1240, 1110, 1052, 1030, 975, 943 cm<sup>-1</sup>. – *NMR*-Spektrum: vgl. Tab. S. 1049.

2,4-Dinitrobenzoat von endo-*Tricyclo*[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol (**2**). Aus 480 mg (3,87 mmol) *endo*-Alkohol und nach 3maliger Umkristallisation aus Hexan 905 mg (74%) gelbe Blättchen, Smp. 88,5–90°.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (318,30) Ber. C 56,60 H 4,43 N 8,80% Gef. C 56,65 H 4,51 N 8,74%

*NMR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 8,58 (*d*, 1H) Aryl-C(3); 8,42 (zwei *d*, 1H) Aryl-C(5); 7,90 (*d*, 1H) Aryl-C(6); 5,05 (*m*, 1H) CH–O; 2,85–2,35 (*m*, 4H) –CH; 1,95–1,00 (*m*, 4H) C(2), C(8); 1,45 (*s*, 2H) C(7).

exo-*Tricyclo*[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol (**9**). Der durch Säulenchromatographie aus dem Hydrierungsgemisch isolierte *exo*-Alkohol **9** vom Smp. 55–70° wurde noch 2mal bei –70° aus Pentan kristallisiert. Nach Sublimation bei 60°/12 Torr Smp. 102–103°.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124,19) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,52 H 9,90%

*IR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3625, 3600–3100, 3000, 2960, 2905, 2870, 1450, 1470, 1385, 1320, 1270, 1240, 1133, 1097, 1048, 990, 940 cm<sup>-1</sup>. – *NMR*-Spektrum, vgl. Tab. S. 1049.

2,4-Dinitrobenzoat von exo-*Tricyclo*[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol (**9**). Aus 345 mg (2,78 mmol) *exo*-Alkohol und nach 3maliger Umkristallisation aus Hexan/Äther 650 mg (73%) gelbliche Plättchen, Smp. 91–93°.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (318,30) Ber. C 56,60 H 4,43 N 8,80% Gef. C 56,83 H 4,51 N 8,96%

*NMR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 8,45 (*d*, 1H) Aryl-C(3); 8,25 (zwei *d*, 1H) Aryl-C(5); 7,70 (*d*, 1H) Aryl-C(6); 4,38 (*s*, 1H) CH–O; 3,00 (*t*, 1H) C(6); 2,5–2,1 (*m*, 3H) C(1), C(3), C(5); 1,65 (breites *s*, 4H) C(2), C(8); 1,38 (*s*, 2H) C(7).

exo-*Bicyclo*[3.2.1]oct-2-en-7-ol (**3**). Eine Lösung von 3,20 g (25,8 mmol) des Alkohols **1** in 170 ml dest. Dioxan wurde mit 25 ml konz. Salzsäure und 50 ml Wasser versetzt und während 16 Std. auf 60° erwärmt. Verdünnen mit 220 ml Wasser, Extraktion mit Äther, neutral waschen, trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und vorsichtiges Eindampfen im Vakuum-Rotationsverdampfer ergaben 3,20 g (100%) **3** von 97proz. Reinheit. Einmaliges Ausfrieren aus Pentan und Sublimation bei 75°/10 Torr ergab 2,30 g (72%) reines Produkt vom Smp. 49–50° (Lit. [3] Smp. 45–46,5°). Der Alkohol war mit einer nach [3] hergestellten Probe identisch.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,35 H 9,88%

*IR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3620, 3400 (breit), 3030, 2940, 2900, 2840, 1640, 1435, 1305, 1240, 1170, 1140, 1125, 1075, 1060, 1030, 1005, 950, 910 (cm<sup>-1</sup>). – *NMR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 5,75 (*t*, 1H); 5,38 (*d*, 1H); 4,19 (*d*, 1H) CH–O; 2,75 (*s*, 1H) OH; 2,6–2,1 (*m*, 3H); 2,1–1,5 (*m*, 4H); 1,55 (*d*, 1H).

*p*-Nitrobenzoat von exo-*Bicyclo*[3.2.1]oct-2-en-7-ol (**3**). Aus 580 mg (4,68 mmol) Alkohol **3** und 1,020 g (5,50 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid wurden nach 2maligem Ausfrieren aus Pentan 1,04 g (82%) gelbliche Nadeln erhalten, Smp. 115–117°.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (273,29) Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,13% Gef. C 65,72 H 5,78 N 4,96%

*NMR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 8,20 (*s*, 4H) Aryl-H; 5,8 (*d*, 1H) C(2); 5,53 (*t*, 1H) C(3); 5,25 (*t*, 1H) CH–O; 2,7–1,5 (*m*, 8H).

2,4-Dinitrobenzoat von exo-*Bicyclo*[3.2.1]oct-2-en-7-ol (**3**). Aus 914 mg (7,36 mmol) Alkohol **3** und 2,00 g (8,69 mmol) 2,4-Dinitrobenzoylchlorid wurden nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan 2,03 g (88%) gelbliche Nadeln, Smp. 100–102°, erhalten.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (318,29) Ber. C 56,60 H 4,43 N 8,80% Gef. C 56,38 H 4,57 N 9,07%

*NMR*-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 8,59 (zwei *d*, 2H) Aryl-C(5), C(6); 8,00 (*d*, 1H) Ar-C(3); 6,15–5,5 (*m*, 2H) C(2), C(3); 5,38 (*t*, 1H) CH–O; 2,75–2,45 (*s*, 2H); 2,45–2,20 (*s*, 1H); 2,20–1,50 (*m*, 5H).

Oxydation der Alkohole **2** und **9** mit Silbercarbonat. a) mit trockenem Silbercarbonat: 45 mg (0,36 mmol) *endo*-Alkohol **2** wurden mit 2,2 g frisch hergestelltem Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Cclit [10] (ca. 11facher Überschuss) in 10 ml abs. Benzol während 6 Std. unter starkem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum bei 20° eingedampft. Der Rückstand bestand aufgrund des

Gas-Chromatogramms (Säule C) aus 71% Keton **10a** sowie aus 29% Lacton **14**, das mit einer authentischen Probe [11] identisch war. Der *exo*-Alkohol **9** ergab dasselbe Resultat.

b) *mit feuchtem Silbercarbonat*: 35 mg (0,28 mmol) *endo*-Alkohol **2** wurden mit 1,7 g des obigen Reagens, welches mit 70 mg Wasser vermischt worden war, versetzt und in 8 ml Benzol während 14 Std. wie oben zur Reaktion gebracht. Die Analyse des Produktes ergab 69% Lacton **14** und 31% Keton **10a** neben 7% Ausgangsmaterial.

Wurden 50 mg (0,4 mmol) Keton **10a** in 12 ml Benzol mit 2,2 g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -Celit, das mit 85 mg Wasser versetzt worden war, während 18 Std. wie oben erhitzt, so resultierte ein Produkt, welches 88% Ausgangsmaterial **10a** nebst 12% Lacton enthält.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Gagneux & C. A. Grob, *Helv.* **42**, 1753 (1959); C. A. Grob & J. Hostynek, *ibid.* **46**, 2209 (1963).
- [2] K. B. Wiberg, B. A. Hess & A. J. Ashe in «Carbonium Ions», herausgegeben von G. A. Olah & P. v. R. Schleyer, Vol. III, S. 1295; Wiley Interscience, New York 1972; M. Hanack & H. J. Schneider, *Angew. Chemie* **79**, 709 (1967); S. Winstein & E. M. Kosower, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4399 (1959); P. v. R. Schleyer & G. W. Van Dine, *ibid.* **88**, 2321 (1966); C. D. Poulter, E. C. Friedrich & S. Winstein, *ibid.* **92**, 4274 (1970); G. A. Olah *et al.*, *ibid.* **94**, 146 (1972).
- [3] R. R. Sauers, J. A. Beisler & H. Feilich, *J. org. Chemistry* **32**, 569 (1967).
- [4] W. R. Moore, W. R. Moser & J. E. La Prade, *J. org. Chemistry* **28**, 2200 (1963).
- [5] C. A. Grob & J. Hostynek, *Helv.* **46**, 1676 (1963).
- [6] G. T. Lumb & G. W. Whitham, *Tetrahedron* **21**, 500 (1965).
- [7] P. Yates & A. G. Fallis, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2493.
- [8] C. C. Lee & E. W. C. Wong, *Tetrahedron* **21**, 539 (1965).
- [9] C. J. V. Scanio & D. L. Lichei, *Tetrahedron Letters* **1972**, 1363.
- [10] M. Fétizon & M. Golfier, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **267**, 900 (1968); *Tetrahedron Letters* **1972**, 4445.
- [11] K. Alder & G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 197 (1934).
- [12] The Use of Chemical Shift Reagents in NMR., *Perkin Elmer NMR. Quarterly* **1** (1971).
- [13] J. Attenburrow *et al.*, *J. chem. Soc.* **1952**, 1104.
- [14] J. A. Berson, R. G. Bergmann, G. M. Clarke & D. Wege, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3236, 3238 (1968).

## 99. Die Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung

### II. Teil. Produkte und Geschwindigkeit der Umlagerung von Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ol-, *endo*- und *exo*-Tricyclo-[3.2.1.0<sup>3,6</sup>]octan-4-ol- und *exo*-Bicyclo[3.2.1.]oct-2-en-7-ol-Derivaten

von Manfred Geisel, Cyril A. Grob, Werner Santi und Werner Tschudi

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(15. II. 73)

*Summary.* Solvolyses of the 2,4-dinitrobenzoates of the cyclopropylcarbinol **1a**, the cyclobutanol **2a** and the homoallylic alcohol **3a** in buffered 70% aqueous dioxane lead to the same product mixture consisting of 78% cyclopropylcarbinol **1a** and 22% homoallylic alcohol **3a**. Approximately the same product mixture is obtained when the homoallylic chloride **3b** and the cyclopropylcarbinyl *p*-nitrobenzoate **1c** are solvolyzed. A common cationic intermediate is indicated in these kinetically controlled rearrangement reactions. Under conditions of thermodynamic control only homoallylic products are formed.

The 2,4-dinitrobenzoates **1d** and **2d** react  $7.2 \times 10^3$  and 7.7 times, respectively, as fast as the homoallylic isomer **3d**. Since the homoallylic chloride **3b** reacts ca.  $10^6$  times as fast as its saturated