

DIE ISOMEREN BICYCLO[4.2.1]NONEN-(3)-OLE-(2) UND BICYCLO[4.2.1]-NONANOLE-(2)¹

HORST SADLO und WOLFGANG KRAUS*

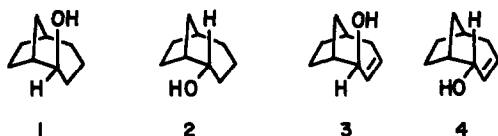
Chemische Institute der Universitäten Tübingen und Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Deutschland

(Received in Germany 12 July 1977; Received in the UK for publication 9 December 1977)

Zusammenfassung—Die Darstellung von *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (3) und (4) sowie von *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(2) (1) und (2) aus 3,3-Dihalotricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonyl-Derivaten wird beschrieben. Über die Konfiguration der Allylalkohole 3 und 4 wird die Konfiguration der gesättigten Verbindungen 1 und 2 eindeutig festgelegt.

Abstract—The preparation of *exo* and *endo* bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (3) and (4), and the preparation of *exo* and *endo* bicyclo[4.2.1]nonanol-(2) (1) and (2) from 3,3-dihalotricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonyl derivatives is described. On the basis of the configuration of the allylic alcohols 3 and 4 the configuration of the saturated compounds 1 and 2 has been unequivocally determined.

Die Konfiguration der Bicyclo[4.2.1]nonan-ole-(2) (1) und (2), die bei der Solvolyse von Cycloocten-(4)-yl-(1)-methyl- und Bicyclo[3.3.1]nonyl-(2)-sulfonaten entstehen,^{2,3} konnte bisher nur auf indirektem Wege über die Solvolyse der entsprechenden Sulfonate und die Analyse der Reaktionsprodukte unter der Voraussetzung abgeleitet werden, dass der Siebenring eine Sesselkonformation einnimmt.⁴ Mit der gezielten Darstellung der Allylalkohole 3 und 4, über die im folgenden berichtet werden soll, haben wir eine Möglichkeit gefunden, die Struktur der gesättigten Alkohole 3 und 2 eindeutig zuzuordnen.



Exo- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (3) und (4)

Bicyclo[3.2.1]octen-(2)^{5,6} wurde mit Bromoform und Natronlauge in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid⁷ zum *exo*-3,3-Dibromtricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5a) umgesetzt. Hieraus erhielten Jefford und Mitarb.⁸ mit Silbernitrat in siedendem Aceton/Wasser ein Gemisch von 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo*-ol-(2) (6a) und 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-*exo*-ol-(4) (7) im Verhältnis 3:1. Wir fanden hingegen, dass bei der Umsetzung von (5a) mit Silberperchlorat in Aceton/Wasser 6a und 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-*endo*-ol-(4) (8) im Verhältnis 3:2 entstehen,¹ aber nicht das von Jefford und Mahajan^{8a,8b} beschriebene *exo*-Isomere 7. Ein Gemisch von 6a und 8 erhielten wir im übrigen auch bei der von Jefford^{8b} beschriebenen Hydrolyse von *exo*-2,3-Dibrom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3) mit Silbernitrat in Aceton/Wasser. In siedendem Dioxan/Wasser liefert 5a mit Silberperchlorat ausschliesslich 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo*-ol-(2) (6a). Analog reagiert das aus 3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octen-(2)^{6,9} mit Dibromcarben erhältliche 3,3-Dibrom-4-chlor-

tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5b) unter diesen Bedingungen zum 3-Brom-4-chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo*-ol-(2) (6b). 6a bzw. 6b entstehen aus 5a bzw. 5b auch mit Silbernitrat in Dioxan/Wasser. Beide Alkohole wurden mit Natrium in flüssigem Ammoniak enthalogeniert. Oxidation mit Natriumdichromat¹⁰ ergab Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-on-(2) (9), dessen Struktur durch Hydrierung zum bekannten Bicyclo[4.2.1]nonanon-(2) (10)^{11,12} festgelegt wurde.¹³

Die Thermolyse von 2-Acetoxy-3,3-dichlor-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (11) in Gegenwart von Chinolin ergab, anders als die Thermolyse des entsprechenden 4-Acetoxy-Derivats in Gegenwart von Picolin,^{14,15} nicht das erwartete Chlordienolacetat 12 bzw. Chlorketon 13, sondern überraschend unmittelbar das halogenfreie Enon 9. Diese Enthlogenierung tritt auch bei der Thermolyse von 3,3-Dibrom-2-acetoxy-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan in Chinolin ein.¹

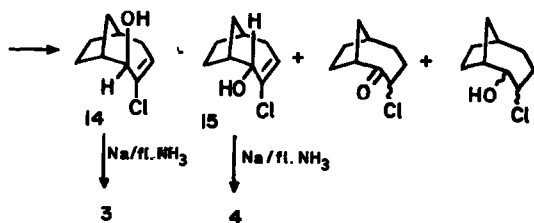
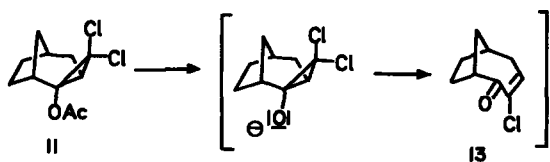
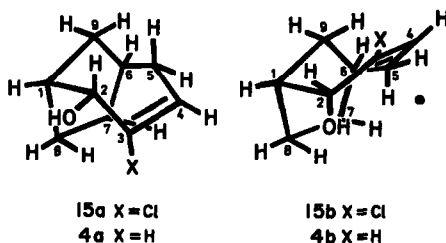
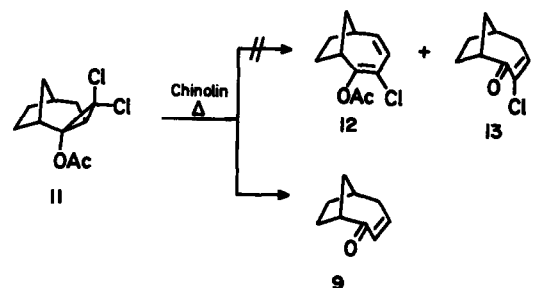
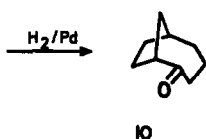
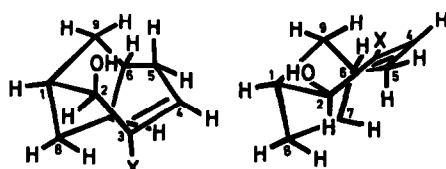
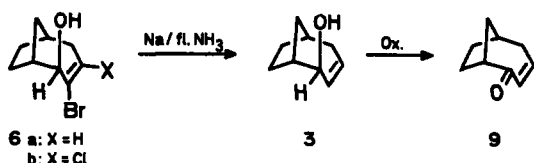
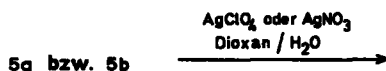
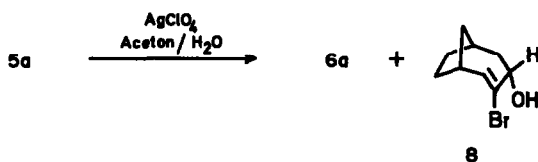
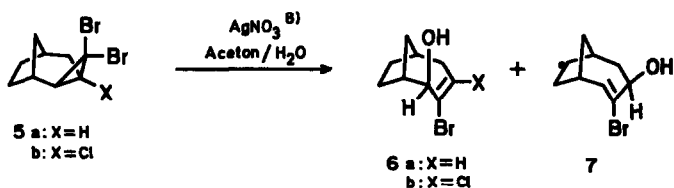
Zur Darstellung von Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*endo*-ol-(2) (4) wurde 3,3-Dichlor-2-acetoxy-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (11) mit Lithiumalanat reaktiv fragmentiert.¹⁶ Hierbei entstand ein Gemisch aus 13% 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo*-ol-(2) (14), 83% 3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*endo*-ol-(2) (15) sowie 6% gesättigter Produkte. Hieraus konnten 14 und 15 mittels Säulenchromatographie an Kieselgel rein erhalten werden. Die Zugehörigkeit zum Bicyclo[4.2.1]nonyl-(2)-System wurde durch Oxidation zu 13 und nachfolgende katalytische Hydrierung zu 10 sichergestellt. Die Reduktion von 15 mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*endo*-ol-(2) (4) neben geringen Mengen 2 und Bicyclo[4.2.1]nonen-(3).

Die Zuordnung der Konfiguration von 14, 15, 3 und 4 erfolgte NMR-spektroskopisch: Für die *exo*-Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ole-(2) (3) und (14) sind zwei Konformationen a und b denkbar, von denen die Sesselkonformationen 3a bzw. 14a bevorzugt eingenommen werden sollten, da in den Wannenkonformationen 3b und 14b alle von den C-Atomen 1 und 2 bzw. 5 und 6 ausgehenden Bindungen *syn*-periplanar angeordnet sind. Die damit verbundene Torsionsspannung ist in 3a und 14a nicht wirksam, insbesondere, wenn die Sessel geringfügig abgeflacht sind.

Diese Überlegungen gelten analog für die *endo*-Alkohole 4 und 15. Auch hier sollten die Sesselkonformationen 4a und 15a gegenüber den Wannenkonformationen 4b und 15b energetisch bevorzugt sein.¹⁷ Das

*Korrespondenz-Autor. Neue Anschrift: Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Germany.

In memoriam William Parker, Professor of Chemistry, University of Stirling, Scotland, dec. 9 May 1977.



90-MHz-¹H-NMR-Spektrum von 14 zeigt im Bereich der olefinischen Protonen ein Multiplett bei $\tau = 4.19$, das Signal für H-2 (*endo*) erscheint als Dublett bei $\tau = 5.81$. Der Kopplungskonstanten $^3J = 4.5$ Hz entspricht ein Torsionswinkel für H-1 und H-2 von annähernd 50° . Einstrahlen der Frequenz der Brückenkopf-Protonen H-1 und H-6 (222.3 Hz) vereinfacht das H-2-Signal zu einem Singulett, welches durch die long-range-Kopplung mit H-9 (*anti*) verbreitert erscheint. Einstrahlen der H-4-Frequenz ruft dagegen keine Veränderung des H-2-Signals hervor. Das H-4-Signal wird beim Einstrahlen der Frequenz von H-2 (375.3 Hz) oder H-1, H-6 (222.3 Hz) ebenfalls nicht nennenswert verändert, lediglich bei der Entkopplung mit der H-5-Frequenz wird die Bandenbreite geringer. Dies deutet darauf hin, dass zwischen H-2 und H-4 keine oder nur eine sehr geringfügige long-range-Kopplung besteht, der Torsionswinkel mithin nur sehr wenig von Null verschieden sein kann,¹⁸ und H-2 folglich die *endo*-Position besetzen muss.

Das NMR-Spektrum des 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*endo*-ols-(2) (15) zeigt für das olefinische Proton H-4 ein Multiplett bei $\tau = 4.25$, welches durch Kopplung mit H-5 (*exo*), H-5 (*endo*) und H-2 (*exo*) hervorgerufen wird. Das H-2-Dublett ist ebenfalls durch long range Kopplung mit H-4 und H-7 (*exo*), zu einem Multiplett aufgespalten. Die long range Kopplung zwischen H-2 und H-4 wurde durch Doppelresonanzmessungen im 90 MHz-¹H-NMR-

Spektrum nachgewiesen: Einstrahlen der Frequenz der Brückenkopf-Protonen H-1, H-6 (246.6 Hz) ergab für H-2 ein schmales Multiplett ($W_{1/2} = 6$ Hz), durch Einstrahlung der H-2-Frequenz (367.2 Hz) vereinfachte sich das H-4-Multiplett zu einem Triplett, während Einstrahlung der H-4-Frequenz (517.5 Hz) für H-2 ein infolge long-range Kopplung mit H-7 (*exo*) schlecht aufgelöstes Dublett ergab. Einstrahlung der H-5-Frequenz (211.5 Hz) schliesslich führte zum Zusammenfallen des H-4-Triplets und darüberhinaus auch zu einer Vereinfachung des H-2-Signals. Aus den NMR Spektren, insbesondere aus der Kopplung H-2-H-4, folgt, dass 15 die OH-Gruppe in der *endo*-Position trägt.

Die NMR-Spektren der enthalogenierten Alkohole 3 und 4 unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, doch konnte mit Hilfe von Doppelresonanzmessungen eine Konfigurationszuordnung getroffen werden. Beim Einstrahlen des H-2-Signals fällt das H-3, H-4-Dublett im Spektrum von 3 zu einer Linie zusammen, während dieses Signal im Spektrum von 4 nahezu unverändert bleibt. Ebenso fällt das H-2-Multiplett von 3 beim Einstrahlen der H-3, H-4-Frequenz zu einem Dublett zusammen, welches infolge long range Kopplung mit H-9 (*anti*) verbreitert erscheint, während das entsprechende Signal von 4 nicht vereinfacht wird. Einstrahlung der Frequenzen von H-1, H-6 verändert hingegen das H-2-Signal von 3 nicht, während bei 4 die Bandenbreite erheblich abnimmt. Aufgrund dieser NMR-Spektren ordnen wir dem Alkohol 3 die *exo*-, dem Alkohol 4 die *endo*-Konfiguration zu.

Exo- und endo-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(2) (1) und (2)

Der *exo*-Alkohol 1 wurde durch Hydrierung von 6a, 6b und 14 über Palladium/Kohle in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Natronlauge erhalten, der *endo*-Alkohol 2 durch Hydrierung von 15. In allen Fällen entstanden Gemische von 1 bzw. 2 mit dem zugrundeliegenden Keton 10, dessen Anteil bei der Hydrierung von 6a, 6b und 14 jeweils 5%, bei der Hydrierung von 15 jedoch 10% betrug.¹⁹ Die Ketonbildung blieb aus, wenn man die Hydrierung in Pentan mit Palladium/Calciumcarbonat als Katalysator durchführte. Die Oxidation der beiden Alkohole lieferte jeweils das zugrundeliegende Keton 10.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Spektrometer aufgenommen, flüssige Substanzen als Film, Feststoffe in CS_2 -Lösung. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit einem Varian Cary 15 in Cyclohexan und Äthanol. Kernresonanzspektren: Varian A 60 A, Varian EM 360, Bruker HFX 90 und HX 90 R, Lösungen in Deutero-chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylsilan als innerer Standard.—Gaschromatographie: F u. M Research Chromatograph Model 810, Perkin-Elmer F 7, Carlo Erba Fractovap 2101 mit FID, Trägergas Stickstoff.—Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3,3-Dibrom-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5a). Zu 15 g Bicyclo[3.2.1]oct-en-2^{5,6} und 220 mg Benzyltriäthylammoniumchlorid in 390 g Bromoform werden unter Aussenkühlung mit Wasser und Rühren 329 g 50-proz. Natronlauge zugetropft. Anschliessend rührt man 94 h bei Raumtemp. weiter, trennt die Phasen, extrahiert 4 mal mit Petroläther (30–50°), wäscht neutral und trocknet über $CaCl_2$. Die Destillation liefert 36.5 g (94%) 5a; Sdp._{0.1} 83°C. $C_9H_{12}Br_2$ (280.0) Ber. Br, 57.1. Gef. Br, 57.2%. IR (CS_2): 3000, 741, 723 cm^{-1} . ¹H-NMR (CCl_4): $\tau = 7.42$ (2H, m, H¹, H⁹); 7.62–9.27 (10H, m, H², H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷).

3,3-Dibrom-4-chlor-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5b). Zu 20 g 3 Chlor-bicyclo[3.2.1]oct-en-2^{5,9} in 180 g Bromoform und 700 mg Benzyltriäthylammoniumchlorid werden 180 g 50-proz. Natron

lauge unter Aussenkühlung tropfenweise zugegeben. Man rührt anschliessend 72 h bei Raumtemp. Der ausgefallene Niederschlag wird abgenutscht, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigte organische Phase werden neutral gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute: 35.3 g (79%) 5b; Sdp._{0.1} 80–90°C. $C_9H_{11}ClBr_2$ (314.5) Ber. C, 34.38; H, 3.53. Gef. C, 34.88; H, 3.60%. ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.43$ (3H, m, H¹, H², H³); 7.57–8.69 (7H, m, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷ *syn*); 8.88 (1H, m, H⁹ *anti*).

Hydrolyse von 5a mit Silberperchlorat in Aceton/Wasser. 9.6 g 3,3-Dibrom-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5a) werden in 250 ccm Aceton/Wasser (4:1) gelöst und unter Rühren mit 9.6 g festem $AgClO_4$ in kleinen Portionen versetzt. Anschliessend rührt man 6 h bei 55°C weiter, saugt das ausgefallene Silbersalz ab, wäscht mit Äther, trennt die Phasen, schüttelt die wässrige Phase mit Äther aus, wäscht neutral und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Entfernen des Äthers hinterbleibt ein braunes Öl. Dessen Destillation ergibt 5.6 g (73%), Sdp._{0.2} 80–85°C, eines Gemisches aus 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo-ol*-(2) (6a) und 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-*endo-ol*-(4) (8) im Verhältnis 6:4 (NMR-spektroskopisch). Die Identifizierung der Substanzen erfolgte nach säulenchromatographischer Trennung an 85 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°) + 5% Äther durch IR- und NMR-spektroskopisch ein Vergleich mit Spektren authentischen Materials.^{26,14}

Hydrolyse von *exo*-2,3-Dibrom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3) mit Silbernitrat in Aceton/Wasser. 5.0 g *exo*-2,3-Dibrom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3) werden in 300 ccm Aceton/Wasser (1:1) in Gegenwart von 5 g $AgNO_3$ über einen Zeitraum von 15 h am Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Silbersalz wird abfiltriert, die Lösung mit Äther extrahiert, nach der Trennung die organische Phase neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Säulenchromatographie [100 g Kieselgel 60 (Merck), Petroläther (30–50°)/Äther (1:1)] und anschliessende Destillation ergab 2.4 g (67%) eines Gemisches aus 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo-ol*-(2) (6a) und 4-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(4)-*endo-ol*-(3) (8) im Verhältnis 8:6 (NMR-spektroskopisch); Sdp._{0.5} 95°C.

3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo-ol*-(2) (6a). (a) 24 g 3,3-Dibromtricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (5a), und 19 g $AgClO_4$ werden über Nacht in 200 ccm Dioxan + 50 ccm Wasser am Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat mehrmals mit Äther extrahiert, die ätherischen Extrakte neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Chromatographie des öligen Rückstands mit Petroläther (30–50°C) + 10% Äther über Kieselgel 60 (Merck) liefert 8 g der Ausgangsverbindung und 6.2 g (49.5%) 6a, Schmp. 57–58°C. (b) 16 g 5a, gelöst in 100 ccm Dioxan/Wasser (4:1), werden mit einer Lösung von 10.4 $AgNO_3$ in 20 ccm Wasser 14 h am Rückfluss gekocht. Das Rohprodukt (11 g) wird mit Petroläther (30–50°C) + 10% Äther an 105 g Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 4.2 g (33.9%) 6a, Schmp. 56–58°C. $C_9H_{13}OBr$ (217.1) Ber. C, 49.79; H, 6.04; Br, 36.80. Gef. C, 49.80; H, 6.04; Br, 36.68%. IR: 1650 cm^{-1} (C=C); NMR (CCl_4): $\tau = 4.00$ (1H, m, H¹); 5.80 (1H, d, J = 4.5 Hz, H²); 7.13–8.79 (10H, m, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹).

3-Brom-4-chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-*exo-ol*-(2) (6b). (a) 32.5 g 5b werden in 400 ccm Dioxan/Wasser (1:1) in Gegenwart von 8 g $AgClO_4$ 7 Tage am Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Silbersalz wird abgesaugt, das Filtrat mehrmals ausgeäthert, die organische Phase mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man an Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°C)/Äther (1:1) und sublimiert i. Vak. Ausbeute: 10.6 g (44%) 6b, Schmp. 75–78°C. (b) 15 g 5b, gelöst in 200 ccm Dioxan/Wasser (1:1), werden 1 Woche in Gegenwart von 8.0 g $AgNO_3$ am Rückfluss gekocht und wie oben aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an 110 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°C)/Äther (1:1) liefert 9.9 g (95%) 6b, Schmp. 75–78°C (nach Sublimation i. Vak., 110°C Ölbadtemperatur). $C_9H_{12}OClBr$ (251.6) Ber. C, 42.97; H, 4.81. Gef. C, 42.84; H, 4.82%. IR (CS_2): 3600, 3490 cm^{-1} (OH), 1028 cm^{-1} (C–O); 1620 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR (CCl_4): $\tau = 5.63$ (1H, d, J = 5.0 Hz, H²); 7.15–8.90 (10H, m, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹).

2-Acetoxy-bicyclo[3.2.1]octen-(2). 37 g Bicyclo[3.2.1]octanon-

(2), 62 g Isopropenylacetat und 2.6 g *p*-Toluolsulfonsäure werden im Ölbad solange auf 150°C erhitzt, bis das entstehende Aceton vollständig über eine Kolonne abdestilliert ist. Das Destillat wird in den Kolben zurückgegossen und das Verfahren nochmals wiederholt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches neutralisiert man mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung, trennt die Phasen, schüttelt mit Äther aus und trocknet über Na₂SO₄. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 45.4 g (91%) 2-Acetoxybicyclo[3.2.1]octen-(2), Sdp.₁₀ 88–90°C. IR (Film): 1760 cm⁻¹ (C=O), 1640 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.00 (1 H, m, H³); 7.92 (3 H, s, CH₃); 7.4–8.8 (10 H, m, H¹, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸). C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C, 72.26; H, 8.49. Gef. C, 72.05; H, 8.42%.
2-Acetoxy-3,3-dichlor-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (11). Zu 46 g 2-Acetoxy-bicyclo[3.2.1]octen-(2), 800 mg Benzyltriäthylammoniumchlorid und 5 ccm Äthanol in 312 g Chloroform tropft man unter Aussenkühlung mit Wasser und Rühren 300 g 50-proz. Natronlauge. Anschliessend wird 78 h bei Raumtemp. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute 52.1 g (75%) 11, Sdp._{0.05} 81–110°C. ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.82–9.03 (11 H, m, H¹, H², H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷); 7.90 (3 H, s, CH₃); C₁₁H₁₄O₂Cl₂ (249.1) Ber. C, 53.03; H, 5.66; Cl, 28.46. Gef. C, 53.27; H, 5.72; Cl, 28.21%.

Exo- und endo-3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (14a) und (15a). Zu einer Suspension von 15 g LiAlH₄ in 250 ccm abs. Äther tropft man 50 g 2-Acetoxy-3,3-dichlor-bicyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (11), gelöst in 150 ccm abs. Äther und rührt 1 h bei Raumtemp. Danach wird das überschüssige LiAlH₄ mit Eiswasser hydrolysiert und der Niederschlag in 10-proz. H₂SO₄ gelöst. Die übliche Aufarbeitung ergibt 28.7 g (83%) eines Gemisches aus 14 und 15. Sdp._{0.5} 72°C. Durch Säulenchromatographie an 360 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°) + 10% Äther erhält man die reinen Isomeren: exo-Alkohol 14: 3.0 g, Schmp. 45–47°C. IR (Film): 3600 cm⁻¹ (OH), 1648 cm⁻¹ (C=C), 1020 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.21 (1 H, m, H⁴); 5.90 (1 H, d, J = 4.5 Hz, H²); 7.13–8.97 (10 H, m, H¹, H³, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹). C₉H₁₃OCl (172.7) Ber. C, 62.61; H 7.59; Cl, 20.53. Gef. C, 62.77; H, 7.48; Cl, 20.51%.—endo-Alkohol 15: 21 g, Sdp._{1.0} 88–89°C. IR (Film): 3590, 3490 cm⁻¹ (O–H), 3030 cm⁻¹ (C–H), 1648 cm⁻¹ (C=C), 1046 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.25 (1 H, m, H⁴); 5.92 (1 H, m, H²); 7.10–8.80 (10 H, m, H¹, H³, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹). C₉H₁₃OCl (172.7) Ber. C, 62.61; H, 7.59; Cl, 20.53. Gef. C, 61.73; H, 7.49; Cl, 20.95%.

3-Chlor-bicyclo[4.2.1]non-3-en-2-on (13), 2.8 g des obigen Gemisches aus 14 und 15 werden in 50 ccm Äther gelöst und mit 5 g Na₂Cr₂O₇ in 50 ccm Wasser + 5 ccm konz. H₂SO₄ 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Destillation liefert 2.4 g (87%) 13, Sdp._{0.3} 82°C. UV (nm) (Cyclohexan): λ_{max} = 247, ε = 5395. IR (Film): 1675 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.18 (1 H, m, H⁴); 6.58–8.81 (10 H, m, H¹, H³, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹). C₉H₁₁OCl (169.6) Ber. C, 63.73; H, 5.94; Cl, 20.90. Gef. C, 63.51; H, 6.07; Cl, 21.25%.

Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (3). (a) Zu 2.5 g Natrium in 150 ccm flüssigem Ammoniak werden 4.5 g 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (6a), gelöst in 40 ccm abs. Äther, getropft und 40 Min. bei –80°C gerührt. Dann versetzt man mit NH₄Cl, verdampft den Ammoniak, versetzt den Rückstand mit Wasser, äthert aus, wäscht die organische Phase neutral und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abziehen des Äthers wird i. Vak. sublimiert: 2.15 g (67%); Schmp. 66–67°C. GC-Analyse (2 m Diglycerol, 136°C, 1.0 kp/cm² N₂): 6% Keton (10), 94% Alkohol (3).—(b) Zu 6 g Natrium in 300 ccm flüssigem Ammoniak tropft man bei –80°C 8.4 g 3-Brom-4-chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (6b), gelöst in 100 ccm abs. Äther. Man lässt 40 Min. reagieren, versetzt mit NH₄Cl und verdampft den Ammoniak. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert, die organische Phase neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels sublimiert man i. Vak. (80°C Ölbadtemp.). Ausbeute: 2.0 g (43%) (3), Schmp. 64–67°C. GC-Analyse (1.5 m Diglycerol, 140°C, 45 ccm N₂/min.): 9.5% nicht identifiziert, 10.5% Keton (10), 80.0% (3). Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petroläther (30–50°) + 10% Äther) kann der Alkohol rein erhalten werden. Schmp. 63–64°C.

C₉H₁₄O (138.2). Ber. C, 78.21; H, 10.21. Gef. C, 78.44; H, 10.34%. IR (CS₂): 3600 cm⁻¹ (O–H), 3010 cm⁻¹ (C–H), 1655 cm⁻¹ (C=C), 1018 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.54 (2 H, m, H², H³); 6.02 (1 H, m, H²); 7.3–8.92 (10 H, m, H¹, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹).

Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-endo-ol-(2) (4). Zu einer Lösung von 7.0 g Natrium in 200 ccm flüssigem Ammoniak tropft man 12.4 g 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-endo-ol-(2) (15) in 50 ccm abs. Äther. Nach 30 Min. Rühren bei –80°C wird mit NH₄Cl versetzt, der Ammoniak verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die organische Phase wird neutral gewaschen und anschliessend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels ergibt die Sublimation i. Vak. bei 90°C Ölbadtemp. 6.4 g (65%) (4), Schmp. 71–72°C. Das Produkt enthält laut gaschromatographischer Analyse (2 m Diglycerol, 136°C, 1.0 kp/cm² N₂): 3% Bicyclo[4.2.1]nonen-(3) und Bicyclo[4.2.1]nonen-(2), 7% endo-Bicyclo[4.2.1]nonan-ol-(2) (2) und 90% Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-endo-ol-(2) (4). Durch präparative Gaschromatographie kann 4 rein erhalten werden. Schmp. 74–75°C. C₉H₁₄O (138.2) Ber. C, 78.21; H, 10.21. Gef. C, 78.40; H, 10.36%. IR (CS₂): 3620 cm⁻¹ (O–H), 3010 cm⁻¹ (C–H), 1659 cm⁻¹ (C=C), 1032 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.58 (2 H, m, H², H³); 5.75 (1 H, m, H²); 7.32–8.82 (10 H, m, H¹, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹).

Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-on-(2) (9). (a) 5 g eines Gemisches aus exo- und endo-Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (3) und (4) in 300 ccm Äther werden tropfenweise mit 6 g Na₂Cr₂O₇ in 20 ccm Wasser + 1 ccm konz. H₂SO₄ versetzt und 12 h gerührt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschliessend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird destilliert: 4.17 g (85%). 9, Sdp._{0.02} 44°C.—(b) 2 g Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol-(2) (3) bzw. (4) werden in 30 ccm Äther gelöst und tropfenweise mit 10 ccm einer wässrigen Lösung aus 2 g Na₂Cr₂O₇ und 2.8 g konz. H₂SO₄ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 1.7 g (85%) 9, Sdp._{0.3} 44°C.—(c) 4 g 2-Acetoxy-3,3-dichlor-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (11) werden unter Stickstoff in 60 ccm trockenem Chinolin unter magnetischem Rühren 24 h auf 180°C erhitzt. Danach giesst man das Reaktionsgemisch in 150 ccm Wasser, säuert die Lösung mit verdünnter H₂SO₄ an, und extrahiert mehrmals mit Äther. Die organische Phase wird 4 mal mit verdünnter H₂SO₄ und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Destillation 0.7 g Reaktionsprodukt, Sdp._{0.5} 58–60°C. Durch Säulenchromatographie an 12 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°) + 5% Äther erhält man daraus 300 mg (14%) Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-on-(2) (9) 95% rein (gaschromatographisch, 2 m Diglycerol, 143°C, 45 ccm N₂/min.). C₉H₁₂O (136) Ber. C, 79.0; H, 8.80; Gef. C, 78.1; H, 8.90. Massenspektrum: m/e = 136 [M⁺]. UV (nm) (Äthanol): λ_{max} = 229, ε = 8743; n_D²⁰ = 1.5232. IR (CS₂): 3030 cm⁻¹ (C–H), 1670 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.74 (1 H, J_{AB} = 14 Hz, H⁴); 4.19 (1 H, J_{AB} = 14 Hz, H²); 6.7–8.7 (10 H, m, H¹, H³, H⁵, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹) ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 206.17 (C-2), 143.09 (C-4), 129.07 (C-3), 52.39 (C-1), 40.19 (C-5), 35.69 (C-6), 33.26, 32.17, 31.26 (C-7, C-8, C-9).

Exo-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(2) (1). (a) 1.8 g 3-Brom-4-chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (6b) werden in 20 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von 20 ccm 1N NaOH über 300 mg Pd/C hydriert. Das aufgearbeitete Produkt wird i. Vak. sublimiert: 500 mg (46%) 1, Schmp. 126–128°C. Der Alkohol ist mit etwas Keton 10 (< 5%) verunreinigt (gaschromatographisch). (b) 4 g 3-Brom-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (6a) werden in 80 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von 100 ccm 1N NaOH über 500 mg Pd/C hydriert. Nach der Aufarbeitung ergibt die Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°C) + 5% Äther und anschliessende Sublimation i. Vak. 2 g (78%) 1, Schmp. 128°C. (c) 600 mg 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-exo-ol-(2) (14) werden in 200 ccm Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 5 ccm n/10 NaOH über einer Spatelspitze Pd/C hydriert. Das Rohprodukt enthält 5% Bicyclo[4.2.1]nonan-ol-(2) (10) (gaschromatographisch, 2 m Diglycerol, 136°C, 1.0 kp/cm² N₂). Die Substanz wird durch Sä-

lenchromatographie an 15 g Kieselgel 60 (Merck) mit Petroläther (30–50°C) + 5% Äther gereinigt und anschliessend *i. Vak.* sublimiert: 300 mg (56%) 1, Schmp. 127°C. IR (CS₂): 3600, 3490 cm⁻¹ (O–H), 1035 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.03–6.50 (1 H, m, H²); 7.34–9.10 (14 H, m, Ring-Protonen). C₉H₁₆O (140.2) Ber. C, 77.09; H, 11.05. Gef. C, 77.13; H, 11.66%.

Endo-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(2) (2). (a) 1 g 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-endo-ol-(2) (15) werden in 30 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von 10 ccm n/10 NaOH über 2 Spatelspitzen Pd/C-Katalysator hydriert. Nach dem Filtrieren werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals ausgeäthert. Die organische Phase wird neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt enthält 10% Bicyclo[4.2.1]nonanon-(2) (10) (gaschromatographisch). Durch Säulenchromatographie an 20 g Kieselgel 60, (Merck) mit Petroläther (30–50°C) + 5% Äther werden 400 mg (45%) gaschromatographisch reines 2, Schmp. 123–125°C, erhalten. (b) 3 g Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-endo-ol-(2) (4) werden in 50 ccm Pentan über 500 mg Pd/CaCO₃ hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 2 h beendet. Gaschromatographische Analyse (2 m Diglycerol, 136°C, 1.0 kp/cm² N₂): 2% Verunreinigung, 91% 2, 7% 4. Die Reinigung durch Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel 60, (Merck) mit Petroläther (30–50°C) + 3% Äther und nachfolgend Petroläther (30–50°C) + 50% Äther liefert 2.0 g (65%) 2, Schmp. 124–125°C. C₉H₁₆O (140.2) Ber. C, 77.09; H, 11.05. Gef. C, 77.32; H, 11.69%. IR (CS₂): 3600, 3490 cm⁻¹ (OH). ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.15–6.60 (1 H, m, H²); 7.40–8.90 (14 H, m, Ring-Protonen).

Bicyclo[4.2.1]nonanon-(2) (10). (a) 2.5 g Bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-on-(2) (9) werden in 55 ccm n-Pentan über 500 mg Pd/CaCO₃ in einer Schüttelente hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand *i. Vak.* sublimiert. 1.8 g (71%) 10, Schmp. 88–90°C. (b) 1.9 g eines Gemisches aus endo- und exo-3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(3)-ol(2) (15) und (14) werden in 20 ccm Tetrahydrofuran in Gegenwart von 0.5 g Natronlauge in 10 ccm Wasser über 200 mg Pd/C-Katalysator hydriert. Nach Filtrieren wird im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase mit Äther und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels ergibt die Sublimation *i. Vak.* bei 90°C Ölbadtemperatur 1.3 g (85%) eines Gemisches von 1 und 2, Schmp. 96°C. 1.0 g des Gemisches wird mit einer Lösung aus 1.0 g Na₂Cr₂O₇ in 5 ccm Wasser + 1.5 ccm konz. H₂SO₄ unter Rühren über Nacht oxidiert. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mehrmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abzug des Äthers wird *i. Vak.* sublimiert. 800 mg 10, Schmp. 85–90°C. Die weitere Reinigung über das Semicarbazon (Schmp. 206°C) und anschliessende Wasserdampfdestillation in Gegenwart von 2n HCl ergibt 300 mg (38%) gaschromatographisch reines Produkt (2 m Diglycerol, 136°C, 1.0 kp/cm² N₂), Schmp. 92–93°C. IR (CS₂): 1700 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.90–8.96 (m).

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem

Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹H. Sadlo, Dissertation, Universität Tübingen (1976).
- ²W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser und M. Hanack, *Tetrahedron Letters* 1705 (1966); M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser und G. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* 703, 44 (1967); W. Rothenwöhler, Dissertation, Universität Tübingen (1967).
- ³H. Felkin, G. LeNy, C. Lion, W. D. K. Macrosson, J. Martin und W. Parker, *Tetrahedron Letters* 157 (1966).
- ⁴W. Parker, persönliche Mitteilung, vgl. A. B. Penrose, Ph. D. Thesis, University of Glasgow (1969).
- ⁵H. Krieger, *Suomen Kemistilehti* B35, 136 (1962).
- ⁶W. Kraus, G. Klein, H. Sadlo und W. Rothenwöhler, *Synthesis* 485 (1972).
- ⁷M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters* 4659 (1969); ⁸M. Makosza und M. Fedorynski, *Bull. Acad. Pol. Sci.* 19, 105 (1971); ⁹E. V. Dehmow, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974), *Angew. Chem. Internat. Edit.* 13, 170 (1974).
- ¹⁰C. W. Jefford, S. N. Mahajan, R. T. Medary, W. Wojnarowski, B. Waegell und K. C. Ramey, *Chem. Commun.* 310 (1967); S. N. Mahajan, Ph.D. Thesis, Temple University, Philadelphia (1966); ¹¹vgl. P. Brun, J. Casanova, C. Leprince und B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 3979 (1974).
- ¹²C. W. Jefford, *Proc. Chem. Soc.* 64 (1963); ¹³W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* 28, 2200 (1963); ¹⁴R. C. De Selms und C. M. Combs, *J. Org. Chem.* 28, 2206 (1963); ¹⁵C. W. Jefford, *Chimia* 24, 357 (1970); ¹⁶C. W. Jefford, J. Gunsher, D. T. Hill, P. Brun, J. Legras und B. Waegell, *Org. Synth.* 51, 60 (1971); ¹⁷C. W. Jefford, U. Burger und F. Delay, *Helv. Chim. Acta* 56, 1083 (1973).
- ¹⁸H. C. Brown, C. G. Garg und Kwang-Ting Liu, *J. Org. Chem.* 36, 387 (1971).
- ¹⁹M. Hartmann, *Z. Chem.* 4, 457 (1964); *Liebigs Ann. Chem.* 724, 102 (1969).
- ²⁰K. H. Baggaley, J. R. Dixon, J. M. Evans und S. H. Graham, *Tetrahedron* 23, 299 (1967).
- ²¹Das Enon 9 ist kürzlich auch auf anderem Wege erhalten worden: D. W. Boerth und F. A. Van-Catledge, *J. Org. Chem.* 40, 3319 (1975).
- ²²G. Klein, Dissertation, Universität Tübingen (1975).
- ²³G. Klein und W. Kraus, *Tetrahedron* 33, 3121 (1977).
- ²⁴W. Kraus, W. Rothenwöhler, H. Sadlo und G. Klein, *Angew. Chem.* 84, 643 (1972); *Angew. Chem. Internat. Edit.* 11, 641 (1972).
- ²⁵Nach N. L. Allinger und W. Szkrybalo, *J. Org. Chem.* 27, 722 (1962), ist die Sesselkonformation des Cycloheptens um 3.93 kcal/Mol stabiler als die Wannenkonformation. Vgl. Lit.²⁶
- ²⁶E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5561 (1964).
- ²⁷Zur Bildung von Ketonen bei der Hydrierung von Allylalkoholen vgl. H. L. Goering, R. W. Greiner und M. F. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1391 (1961).