

Rolf Schimpf und Paul Heimbach

## Reaktionen von Al—H- und Al—C-Bindungen mit gespannten Olefinen und 1,5-Dienen

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 11. Februar 1970)



Die Al—H-Addition an Hexadiene-(1,5), die zu Cyclopentylmethylalanan führt<sup>1)</sup>, wurde auf 1,2-dialkyl-substituierte *cis*-4,5-Divinyl-cyclohexene **17** und **21**, *cis*-1,2-Divinyl-cyclohexan (**23**) und *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan (**6**) übertragen. Die Al—H-Abspaltung aus den cyclischen Alanen von **17** und **21** erfolgt glatt zu den Methylen-cyclopentan-Derivaten **20** und **22**. Die cyclischen Alanen aus **6** bilden nur wenig Methylen-Verbindung **12**. Wir führen das auf eine Spannung in der Doppelbindung von **12** zurück. — Der Einfluß einer Baeyer-Spannung in Doppelbindungen auf die Al—H- und Al—C-Addition und -Eliminierung wurde am Beispiel von Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**26**) und Dicyclopentadien (**30**) untersucht.

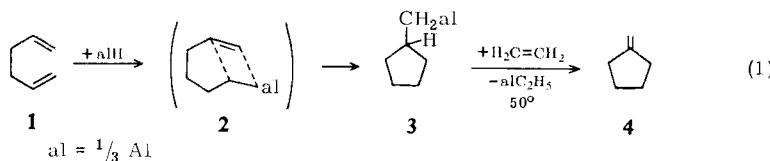
### Reactions of Al—H and Al—C Bonds with Strained Olefins and 1,5-Dienes

The al—H addition to hexa-1,5-dienes, which leads to cyclopentylmethylalanes<sup>1)</sup>, has been extended to 1,2-dialkylsubstituted *cis*-4,5-divinylcyclohexenes **17** and **21**, *cis*-1,2-divinylcyclohexane (**23**) and *cis*-1,2-divinylcyclobutane (**6**). The al—H elimination from the cyclic alanes from **17** and **21** leads to the formation of the methylene derivatives **20** and **22** in high yields. The cyclic alanes derived from **6** yield **12** in only small amounts. This is attributed to strain in the double bond in **12**. — The effect of strain on the al—H and al—C addition and elimination reactions in the double bond system has been studied in the case of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (**26**) and dicyclopentadiene (**30**).



### R<sub>2</sub>Al—H-Addition an *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan

Hexadien-(1,5) (**1**) reagiert nach Ziegler et al.<sup>1,2)</sup> bei der Addition von AlR<sub>2</sub>H unter Ringschluß.



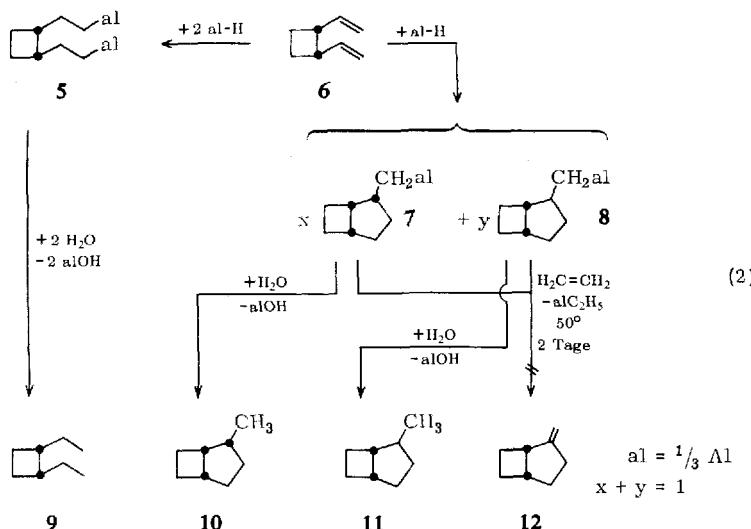
Das intermediär auftretende Alkyl-aluminium **3**, das ein leicht eliminierbares Wasserstoffatom am tertiären C-Atom in  $\beta$ -Stellung zum Metall trägt, zerfällt leicht

<sup>1)</sup> K. Ziegler, Angew. Chem. **68**, 721 (1956).

<sup>2)</sup> R. Rienäcker und G. F. Göthel, Angew. Chem. **79**, 862 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 872 (1967).

unter Abspaltung von al-H und Bildung von Methylenyclopentan (**4**). Das gebildete al-H addiert sich sofort z. B. an gleichzeitig vorhandenes Äthylen.

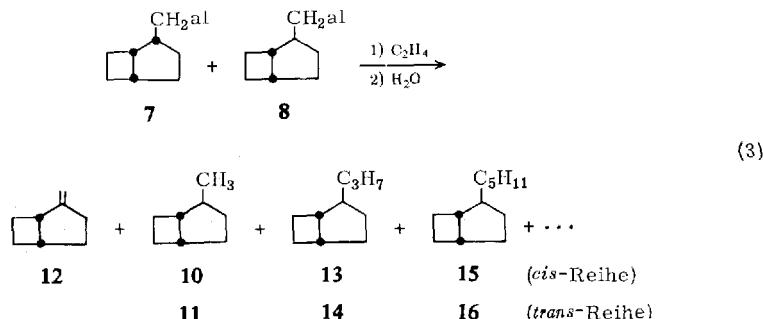
Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen lässt sich *cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan (**6**) nicht in Methylenbicycloheptan **12** gemäß Gleichung (2) verwandeln.



Läßt man äquimolare Mengen von **6** und Diäthylaluminiumhydrid zwei Tage bei 24° miteinander reagieren und hydrolysiert dann das Reaktionsgemisch, so kann man in 89 proz. Ausbeute die erwarteten Methylbicycloheptane **10** und **11** isolieren. Daneben bilden sich noch 9% *cis*-1,2-Diäthyl-cyclobutan (**9**) durch al-H-Addition an beide Vinylgruppen sowie 2% *cis*-2-Äthyl-1-vinyl-cyclobutan durch einfache al-H-Addition ohne nachfolgende Cyclisierung.

Erwärmst man die aus **6** und Diäthylaluminiumhydrid entstehenden Bicycloheptyl-methylalan-Derivate **7** und **8** zwei Tage mit 56 at Äthylen auf 50°, so tritt keine Reaktion ein.

Setzt man **7** und **8** unter verschärften Bedingungen mit Äthylen um (55 at, 35 Stdn. bei 75 bis 85°), so erhält man überwiegend Aufbauprodukte (3):



Die alkylierten Bicycloheptane treten jeweils als *cis-trans*-Isomerenpaare auf und wurden mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie<sup>3)</sup> identifiziert.

Die Zuordnung der Stereoisomeren **10** und **11** wurde auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Isomerengemischen verschiedener Zusammensetzung getroffen. Liegen die beiden Isomeren im Verhältnis von etwa 1:1 vor, erhält man bei  $\tau = 7.3$  ppm ein Multiplett, dessen Integration 1.5 Protonen ergibt. Dies läßt sich so erklären:

Die chemische Verschiebung zeigt an, daß es sich um die tertiären Wasserstoffatome an der Ringverknüpfung handelt. Eines der tert. Protonen des *trans*-Isomeren **11** wird wegen der Abschirmung durch die benachbarte Methylgruppe nach höherem Feld verschoben; nur wenn die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in *trans*-Stellung zur Ringverknüpfung steht, liegt sie auf derselben Seite wie dieses tertiäre H-Atom, das sie dann beeinflussen kann.

Überwiegt das *cis*-Isomere, sollte man daher bei  $\tau = 7.3$  ppm mehr als 1.5 Protonen finden, beim reinen *cis*-Isomeren also 2 Protonen. Überwiegt jedoch das *trans*-Isomere, sollte man weniger als 1.5 Protonen finden.

Bei einem gaschromatographisch bestimmten Isomerenverhältnis von 70:30 erhielten wir für die Integration bei  $\tau = 7.3$  1.3 Protonen ( $1 \times 0.7 + 2 \times 0.3 = 1.3$ ). Danach ist in diesem Gemisch das *trans*-Isomere das Hauptprodukt.

Zwei Tatsachen verdienen es, besonders erwähnt zu werden:

1. Die homologe Reihe der *trans*-Isomeren zeigt im Massenspektrum als charakteristische Masse den Molekülpeak minus 28 Masseneinheiten. Die entsprechenden *cis*-Isomeren spalten bevorzugt ein Bruchstück mit der Masse 29 ab. Ein so deutlicher Unterschied wird bei Stereoisomeren selten beobachtet.

2. Das Verhältnis der *trans*- zu den *cis*-alkylierten Bicycloheptanen nimmt mit wachsender Kettenlänge ab (s. Tab.).

Molverhältnis der *trans*- zu den *cis*-alkylierten Bicycloheptanen (siehe Gleichung (3))

Produkte	<b>11 : 10</b> <sup>*)</sup> C <sub>8</sub>	<b>14 : 13</b> <sup>*)</sup> C <sub>10</sub>	<b>16 : 15</b> <sup>*)</sup> C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>
Molverhältnis	1.95	1.68	1.54	1.46	1.42

<sup>\*)</sup> **11, 14, 16** sind die *trans*-Isomeren.

Die Isomeren **7** und **8** lagen vor der Umsetzung mit Äthylen im Verhältnis 1:1 vor. Neben den Aufbauprodukten wird noch das Methylencyclopantan-Derivat **12** gebildet.

Das mit wachsender Alkylkette abnehmende *trans-cis*-Verhältnis läßt sich folgendermaßen deuten:

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen spaltet das *trans*-Isomere **8** kein al-H ab, sondern reagiert nur mit weiterem Äthylen unter Aufbau der Kette. Lediglich aus dem *cis*-Isomeren **7** entsteht neben Aufbauprodukten das Methylencyclopantan-Derivat **12**.

<sup>3)</sup> G. Schomburg und D. Henneberg, Z. analyt. Chem. **229**, 355 (1967); **236**, 279 (1968); Gas Chromatography **1968**, 45.

Folgende Versuche stützen diese Deutung:

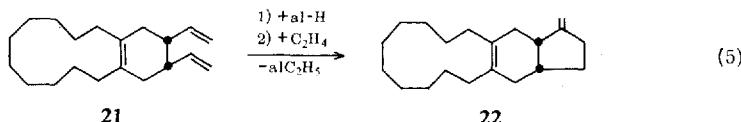
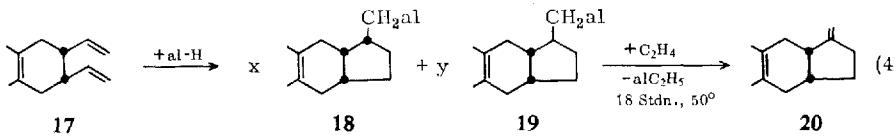
1. Erhitzt man ein 1 : 1-Gemisch von 7 und 8 ohne Äthylen 8 Tage auf 130°, so erhält man nach Hydrolyse 20% mehr *cis*- als *trans*-Isomeres, d. h. ohne Äthylen spaltet unter verschärften Bedingungen auch 8 al-H ab.

2. Addiert man Diäthylaluminiumhydrid an **12** bei 20°, so ergibt sich nach Hydrolyse ausschließlich das *cis*-Isomere **10** (Angriff von der sterisch weniger gehinderten Seite).

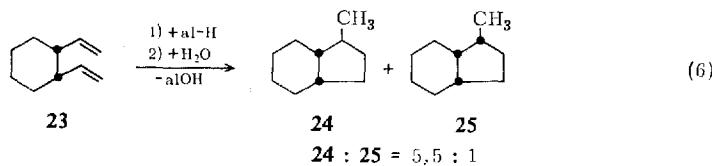
## R<sub>2</sub>Al–H-Addition an *cis*-1,2-Divinyl-cyclohexan-Derivate

Diäthylaluminiumhydrid wurde mit einigen ungespannten *cis*-1,2-Divinyl-cyclohexan-Derivaten umgesetzt, die leicht aus den entsprechenden, katalytisch gebildeten Zehnringen<sup>4,5)</sup> durch Cope-Umlagerung<sup>6)</sup> zu erhalten sind. Das 1,2-Dimethyl-*cis*-4,5-divinyl-cyclohexen-(1) (17) reagiert glatt mit der Aluminiumverbindung. Die weitere Umsetzung mit Äthylen bei 50° unter einem Druck von 70 at ergibt in 90proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Olefin, das erwartete Fünfring-Derivat 20.

Analog verläuft die Reaktion mit der einen zwölfgliedrigen Ring enthaltenden Divinylverbindung **21**<sup>7)</sup>.



Die al-H-Additionsprodukte aus den ungespannten Sechsringen **17** und **21** spalten also leichter als das Alan aus **6** al-H ab und bilden die Methylenverbindungen **20** und **22** in hohen Ausbeuten. Wir führen diese unterschiedliche Reaktivität auf eine Spannung im Bicyclo[3.2.0]heptan-System zurück.



Ein weiterer Unterschied zwischen 6 und den ungespannten Divinylcyclohexan-Derivaten soll am Beispiel des *cis*-1,2-Divinyl-cyclohexans (23) gezeigt werden.

<sup>4)</sup> G. Wilke und P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

5) W. Brenner, P. Heimbach und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 194 (1969).

6) P. Heimbach, *Angew. Chem.* **76**, 859 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 702 (1964).

<sup>7) P. Heimbach und W. Brenner, Angew. Chem. **78**, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 762 (1966).</sup>

Während sich bei **6** die *cis-trans*-Isomeren **10** und **11** im Molverhältnis 1 : 1 bilden, überwiegt bei der entsprechenden Reaktion von **23** wahrscheinlich das *trans*-Isomere **24** (zur Zuordnung siehe exp. Teil).

Es erschien uns daher interessant, die al-H-Addition und -Eliminierung bei gespannten und spannungsfreien Olefinen vergleichend zu untersuchen.

## Reaktionen gespannter Olefine

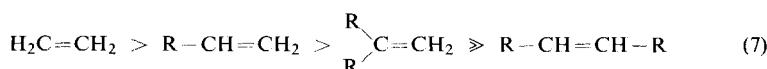
### a) al-H- und al-C-Additionen an Bicyclohepten

Die Spannung in Olefinen lässt sich aus thermochemischen Daten abschätzen. So zeigen z. B. die Hydrierwärmen von Cyclohexen (27.1 kcal/Mol) bzw. *cis*- und *trans*-Buten-(2) (28.5 und 27.5 kcal/Mol), daß die Doppelbindung im Cyclohexen ungespannt ist.

Als Modellsubstanz für ein gespanntes Olefin erschien das Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**26**) besonders geeignet, denn hier beträgt allein die der Spannung der Doppelbindung entsprechende Energiedifferenz über 6 kcal/Mol. (Der Gesamtspannung des Olefins entsprechen 19 kcal/Mol<sup>8)</sup>.)

Die Additions geschwindigkeit von al-H an cyclische *cis*-Olefine ist von der Ringgröße abhängig<sup>9)</sup>: Das Maximum liegt beim Cyclobuten, das Minimum beim Cyclohexen und Cyclodecen. Dieser Befund kann zum Teil auf die je nach Ringgröße verschiedenen Spannungen der Doppelbindung zurückgeführt werden.

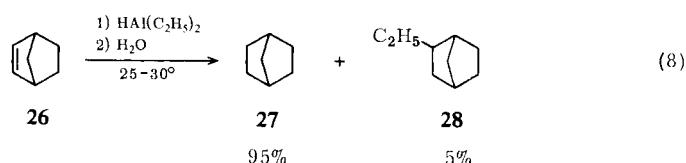
Für die al-H-Addition an unterschiedlich substituierte offenkettige Olefine stellten Ziegler und Mitarbb.<sup>9)</sup> folgende Reaktivitätsreihe fest:



In einem Konkurrenzversuch konnten wir zeigen, daß sich nach 3 Stdn. bei 22° acht mal soviel al-H an Bicyclohepten **26** wie an Hexen-(1) anlagert. Die Olefine wurden dabei gemeinsam im Molverhältnis 1 : 1 mit einem Unterschluß von al-H umgesetzt.

Gemäß der allgemeinen Reaktivitätsfolge sollte das Bicyclohepten als 1,2-disubstituiertes Olefin jedoch langsamer reagieren als das  $\alpha$ -Olefin Hexen-(1).

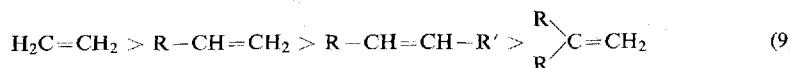
Andererseits findet man bei der Umsetzung von **26** mit Diäthylaluminiumhydrid im Molverhältnis 1 : 1 schon bei Temperaturen um 25° al-C-Addition:



<sup>8)</sup> N. S. Zefirov und V. J. Sokolov, Russian Chem. Rev. **36**, 87 (1967).

<sup>9)</sup> K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 (1954).

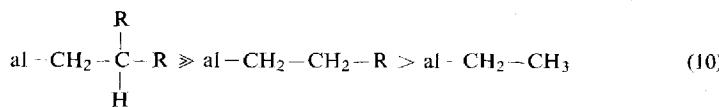
Für die Reaktionsgeschwindigkeit der al-C-Addition an Olefine fanden *Ziegler* und Mitarb.<sup>10)</sup> folgende Reihe abnehmender Reaktivität:



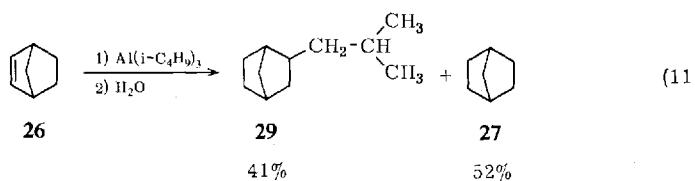
In einem Konkurrenzversuch hatten sich wiederum bei 80° nach einer Stde. 3.5 mal soviel al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> an Bicyclohepten **26** wie an Decen-(1) angelagert, nachdem wir die Olefine im Molverhältnis 1 : 1 mit einem Unterschub von Triäthylaluminium versetzt hatten.

Auch bei der al-C-Addition durchbricht also das gespannte Olefin die allgemeine Gesetzmäßigkeit. Während normalerweise für die Addition von al-C-Bindungen an Äthylen Temperaturen von 100° erforderlich sind, lagert sich Triäthylaluminium schon bei 20° an Bicyclohepten **26** an. Läßt man eine benzolische Lösung von Triäthylaluminium und **26** im Molverhältnis 1 : 3.4 14 Tage bei 20° stehen und hydrolysiert dann, so erhält man, bezogen auf die vorhandenen Al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Bindungen, Äthylbicycloheptan **28** in 50proz. Ausbeute. Dieser Versuch zeigt besonders deutlich die hohe Reaktivität des *gespannten Olefins*, denn bei Raumtemperatur finden normalerweise nur al-H-Additionen statt.

Für die Umkehrung der Bildungsreaktionen von Aluminiumalkylen aus Olefinen, d. h. für die Abspaltung von al-H, gilt die Reaktivitätsreihe:



Ein Wasserstoffatom am tertiären C-Atom in β-Stellung zum Metall ist leichter eliminierbar als ein sekundäres und dieses wiederum leichter als ein primäres. Triisobutylaluminium z. B. reagiert normalerweise mit Olefinen bei den erforderlichen Temperaturen erst nach Abspaltung von Isobuten. Es war daher interessant zu untersuchen, ob das Triisobutylaluminium sich an überschüssigem **26** anlagern läßt.



Zwar fanden wir nach Hydrolyse 52% Bicycloheptan **27**, aber immerhin auch 41% Isobutyl-bicycloheptan **29**. Außerdem entstanden zu 7% zwei isomere 2,2'-Binorbornane.

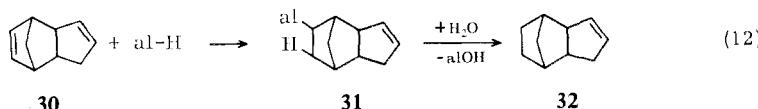
Unabhängig von uns stellten kürzlich *Marcus* und Mitarb.<sup>11)</sup> ebenfalls **29** aus Triisobutylaluminium und **26** dar, jedoch bei 100° und nur in etwa 10proz. Ausbeute. Das Olefin wurde zum Alkyl-aluminium getropft, während wir das Bicyclohepten vorlegten.

<sup>10)</sup> *K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll und W. R. Kroll*, Liebigs Ann. Chem. **629**, 121 (1960).

<sup>11)</sup> *E. Marcus, D. L. Mac Peek und S. W. Tinsley*, Amer. Pat. 3 373 214 (12. 3. 1968), C. A. **68**, P 95396 z (1968).

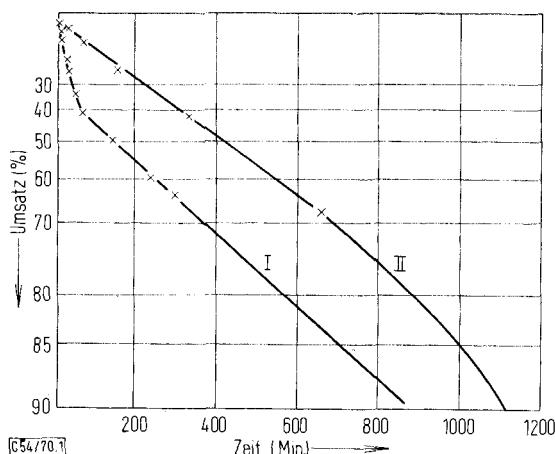
### b) al-H- und al-C-Additionen an Dicyclopentadien

Die erhöhte Reaktionsbereitschaft gespannter Olefine erkannte schon *Martin*<sup>12)</sup>. Er zeigte, daß sich Dicyclopentadien (30) selektiv hydrieren läßt, wenn man es mit Diäthylaluminiumhydrid im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt und anschließend hydrolysiert.



Ferner untersuchte er die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der al-H-Addition an verschiedene Olefintypen bei 64°, indem er die Volumenkontraktion einer Mischung von Diäthylaluminiumhydrid und Olefin als Funktion der Zeit auftrug. Er verwendete Mischungen von Olefin:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} = 4.4 : 1$ , um sich einer pseudomonomolekularen Reaktion zu nähern.

Dabei ergaben sich folgende Zeit-Umsatz-Kurven (Abbild.).



Umsatz (aus der Volumenkontraktion) gegen die Zeit bei der Reaktion von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$  mit Dicyclopentadien (I) und Cyclopenten (II) (Molverhältnis  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ : Olefin = 1:4.4<sup>12)</sup>)

Je steiler die Kurve, desto größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer echten pseudomonomolekularen Reaktion müßte man in halblogarithmischer Darstellung eine Gerade erhalten, wie beim Cyclopenten recht gut erfüllt. Der anomale Kurvenverlauf beim Dicyclopentadien kommt nach unseren Versuchen folgendermaßen zustande:

Bei der Nacharbeitung zeigte sich, daß sich das al-H vollkommen umgesetzt hatte und die vorhandenen al-Äthyl-Gruppen sich überraschenderweise zu 68 % an die gespannte Doppelbindung des in großem Überschuß vorhandenen Dicyclopentadiens addiert hatten.

<sup>12)</sup> *H. Martin*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1952.

Der steile Abfall der Kurve I entspricht der  $\alpha\text{I}-\text{H}$ -Addition an die reaktivere Doppelbindung des Dicyclopentadiens, während der weniger steile Kurvenast im wesentlichen durch die analoge  $\alpha\text{I}-\text{C}$ -Addition bestimmt wird.

Aus dem parallelen Verlauf der beiden Kurven ergibt sich, daß das gespannte Olefin mit Äthyl -al etwa ebenso schnell reagiert wie Cyclopenten mit al-H, d. h. der Unterschied zwischen al-H-Addition und al-C-Addition ist nahezu aufgehoben, wenn man al-H an ungespannte und al-C an stark gespannte Olefine addiert.

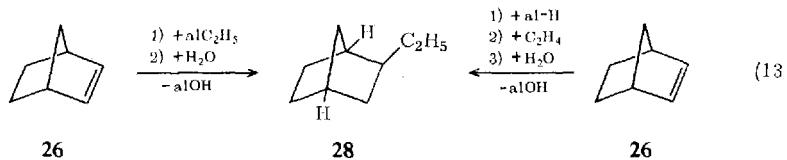
### c) Der stereochemische Ablauf

Ein bisher nicht angesprochenes Problem ist der stereochemische Ablauf der  $\alpha$ -H- und  $\alpha$ -C-Addition an Bicyclohepten **26** und Dicyclopentadien (**30**). Folgende Tatsachen sind bekannt:

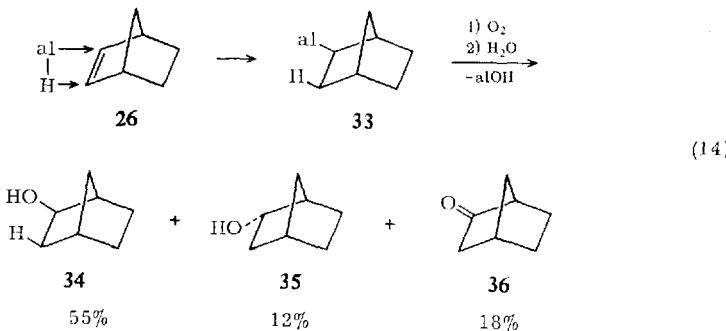
1. Metall-Wasserstoff-Bindungen lagern sich normalerweise im Sinne einer *cis*-Addition an ungesättigte Systeme an.

2. Nach Alder<sup>13)</sup> erfolgt *cis*-Addition vornehmlich von der *exo*-Seite an das Bicyclo[2.2.1]hepten-System. So führt z. B. Umsetzung von Borwasserstoff mit Bicyclohepten und anschließende Oxydation mit alkalischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung nur zum *exo*-Norborneo<sup>14)</sup>.

Auch al-H- und al-C-Bindungen addieren sich im Sinne einer *cis*-Addition von der *exo*-Seite, wie die in Gleichung (13) zusammengefaßten Versuche zeigen.

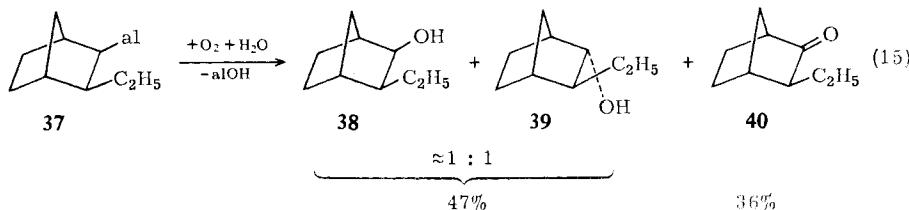


Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Konfiguration von 2-*exo*-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptan (28). Die Stellung des Aluminiums in den Alanen 33 und 37 lässt sich durch Oxydation mit Sauerstoff und Hydrolyse zu den entsprechenden Alkoholen nicht nachweisen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Gleichungen (14) und (15) wiedergegeben.



<sup>13)</sup> K. Alder und H. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 601, 138 (1956).

14) H. C. Brown und G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2544 (1961).

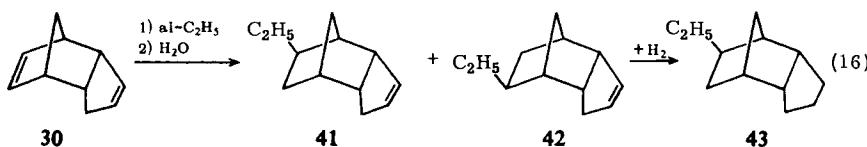


Überraschend ist, daß sich neben höheren Anteilen von Ketonen **36** und **40** auch die entsprechenden *endo*-Alkohole **35** und **39** in größerer Menge bilden, was auf den ersten Blick mit einer *cis*-Addition von der *exo*-Seite her im Widerspruch steht. Die *endo*-Alkohole **35** und **39** werden wahrscheinlich aber aus den Ketonen **36** und **40** gebildet.

So erhält man bei der Umsetzung von Bicycloheptanon **36** mit Äthoxydiäthylaluminium überwiegend *endo*-Norborneol (**35**)<sup>14a)</sup>. Während der Reaktion entsteht Äthylen, das durch Analyse des Gasgemisches massenspektrometrisch nachgewiesen wurde. Die Reduktion von Keto-Verbindungen mit Alkylmetall-Verbindungen ist mehrfach beschrieben, z. B. I. c.<sup>15, 16)</sup>.

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat in saurer Lösung wurden die Alkohole **34** und **35** sowie **38** und **39** in dasselbe Keton **36** bzw. **40** übergeführt, die *exo*-Alkohole **34** und **38** als 3,5-Dinitro-benzoate und die Ketone **36** und **40** als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert.

Durch Umsetzung von Triäthylaluminium mit Dicyclopentadien (**30**) und anschließende Hydrolyse erhält man zwei Alkylierungsprodukte stets im Molverhältnis 2.3 : 1. *de Kock* und *Veermans*<sup>17)</sup> konnten die beiden Isomeren wahrscheinlich nicht trennen. Da Dicyclopentadien durch die Lage der Doppelbindung im ungespannten Fünfring zwangsläufig dissymmetrisch ist, lag es nahe, daß die beiden Isomeren sich lediglich durch die Stellung der Äthylgruppe relativ zur Doppelbindung unterschieden. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß man nach Hydrierung nur ein Produkt (**43**) erhielt.



Welche der beiden Komponenten überwiegt, läßt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Olefine **41** und **42** ohne aufwendige Analyse nicht entnehmen.

<sup>14a)</sup> *R. Schimpf*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1969.

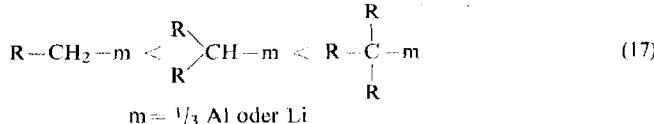
<sup>15)</sup> *H. Meerwein*, *G. Hinz*, *H. Majert* und *H. Sönke*, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 226 (1937).

<sup>16)</sup> *S. Pasynkiewicz* und *E. Sliwa*, *J. organomet. Chem.* **3**, 121 (1965).

<sup>17)</sup> *R.-J. de Kock* und *A. Veermans*, *Makromolekulare Chem.* **95**, 179 (1966).

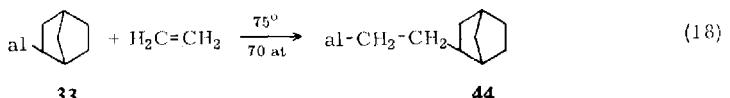
d) Reaktion von Bicycloheptyl-al mit Äthylen

Für die Reaktivität von Alkylaluminium-Verbindungen<sup>18)</sup> gegenüber Äthylen gilt ebenso wie bei Organolithium-Verbindungen<sup>19)</sup> folgende Reaktivitätsskala:



Die höhere Reaktivität von Dialkylaluminium-Verbindungen kann jedoch in den meisten Fällen nicht genutzt werden, da diese Verbindungen zu leicht  $\text{al}-\text{H}$  abspalten. Bei der Addition von Diäthylaluminiumhydrid an Bicyclohepten **26** entsteht aber eine sekundäre Organoaluminium-Verbindung, die wegen der Spannung im entstehenden Olefin wesentlich stabiler ist. Bei dieser Verbindung sollte sich die höhere Reaktivität der sekundären  $\text{al}-\text{C}$ -Bindung gegen Äthylen nachweisen lassen.

Wir wählten möglichst milde Bedingungen für die Aufbaureaktion ( $75^\circ$  statt der sonst üblichen  $100^\circ$ ), damit die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit voll zum Zuge kommen konnte.



Da nach einem Aufbauschritt eine mono-Alkyl-aluminium-Verbindung normaler Reaktivität entsteht, sollte dieser erste Schritt aus der sonst üblichen Statistik herausfallen, d. h. auf Grund der erhöhten Reaktionsbereitschaft der sek. Organo-Al-Verbindung sollte eine gewisse Selektivität zu erwarten sein.

Bei einer statistischen Verteilung bleibt die Wahrscheinlichkeit, ein Äthylen aufzunehmen, für alle al-C-Bindungen während der gesamten Reaktion gleich. Die Verteilung der Alkylgruppen im Aufbauprodukt entspricht daher dem Poissonschen Gesetz.<sup>20)</sup>

$$x_p = \frac{n^p \cdot e^{-n}}{p!} \quad (19)$$

Darin bedeutet  $x_p$  den Molenbruch der al-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>p</sub>-R-Gruppen im Gemisch der mittleren Zusammensetzung al-[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-R;  $n$  ist die durchschnittliche Molzahl Äthylen, die mit einem Mol al-R reagiert hat;  $p$  gibt die Zahl der Äthylen-Einheiten in den einzelnen Ketten an.

Bei einer statistischen Verteilung ergäbe sich für den ersten Aufbauschritt ( $p = 1$ ) bei  $n = 1$  ein Wert von 36,8% ( $x_n = 0,368$ ).

Wir fanden jedoch bei  $n = 36.8/35.8 = 1.03 \approx 1$  und  $p = 1$  (Äthylbicycloheptan) einen Wert von  $21.6/35.8 = 60.4\%$ . Damit wird die erhöhte Reaktivität der sekundären al-C-Bindung sowie die erwartete Selektivität des ersten Aufbauschrittes experimentell bestätigt.

<sup>18)</sup> *H. Lehmkuhl*, Liebigs Ann. Chem. 719, 40 (1968).

19) P. D. Bartlett, S. Friedman und M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1771 (1953).

<sup>20</sup> H. Wesslau, Liebigs Ann. Chem. **629**, 198 (1960).

Herrn Professor Dr. K. Ziegler und Herrn Professor Dr. G. Wilke danken wir vielmals für die jederzeit gewährte großzügige Förderung. Den Herren Dr. E. G. Hoffmann, Dr. D. Henneberg und Dr. G. Schomburg sowie deren Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren und insbesondere der zahlreichen Gaschromatogramme.

## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche mit aluminiumorganischen Verbindungen wurden unter Argon durchgeführt.

Benzol und Toluol wurden über Natrium-Kalium-Legierung getrocknet.

*cis*-1,2-Divinyl-cyclobutan (**6**) wurde am Nickel-tri-(*o*-biphenylyl)-phosphit-Katalysator dargestellt<sup>21)</sup>. Die übrigen eingesetzten Sechsringverbindungen<sup>22)</sup> standen uns aus unserem Arbeitskreis zur Verfügung.

Die verwendeten Organo-Al-Verbindungen reinigten wir vor dem Einsatz durch Destillation. Der Reinheitsgrad ließ sich durch Gasanalyse nach Hydrolyse ermitteln.

Bei allen NMR-Spektren wurde TMS als innerer Standard verwendet.

Die Ausbeuten wurden auf isolierte Produkte bezogen, d. h. die Aufarbeitungsverluste (etwa 2–8 %) sind in den Ausbeuten nicht berücksichtigt.

1) *cis*- und *trans*-2-Methyl-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**10**) und (**11**): 15.8 g (146 mMol) **6** wurden mit 16.5 ccm = 13.3 g (154 mMol) *Diäthylaluminiumhydrid* 2 Tage bei 24° stehengelassen. Die *Alane* ließ man zur Hydrolyse unter Rühren zu einem Gemisch von Äther und wässr. *Salzsäure* tropfen. Die organische Phase wurde neutral gewaschen und getrocknet. Die gaschromatographische Analyse der Hydrolyseprodukte ergab: 1.26 g *cis*-1,2-Diäthyl-cyclobutan (**9**) (9 %); 0.26 g *cis*-2-Äthyl-1-vinyl-cyclobutan (2 %); 5.67 g **10** (43 %); 6.17 g **11** (46 %). Umsatz an **6**: 89 %.

Durch fraktionierte Destillation wurden **10** und **11** als Gemisch rein gewonnen: Sdp. 130 bis 131°;  $n_D^{20}$  1.4528.

$C_8H_{14}$  (110.2) Mol.-Gew. 110 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1370/cm ( $CH_3$ ).

Vom Isomerengemisch (52 : 48) konnten durch die Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie die Massenspektren der beiden Isomeren getrennt aufgenommen werden.

NMR eines 1 : 1-Gemisches von **10** und **11** (in Substanz):  $\tau$  = 9.23 [1.5H] d, 9.07 [1.5] d, 8.8–7.6 [9.5] m, 7.3 ppm [1.5] m.

NMR eines 30 : 70-Gemisches von **10** und **11** (in Substanz) [aus Versuch 2) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert]:  $\tau$  = 9.25 [2.1H] d, 9.10 [0.9] d, 8.8–7.6 [9.7] m, 7.3 ppm [1.3] m.

2) 2-Methylen-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**12**) und 2-Alkyl-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptane (**10**, **11**, **13**–**16**): Zu 67.8 g (627 mMol) **6** wurden bei 20° 69 ccm (645 mMol) *Diäthylaluminiumhydrid* getropft. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Tagen Reaktionszeit bei 20° wurde überschüssiges **6** (7.7 g, 71.4 mMol) i. Vak. abgezogen, entsprechend einem Umsatz von 89 %.

<sup>21)</sup> P. Heimbach und W. Brenner, Angew. Chem. **79**, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 800 (1967).

<sup>22)</sup> W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner und F. Thömel, Angew. Chem. **81**, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 753 (1969).

Eine Probe, 6.8 g (63 mMol) ursprünglich eingesetztem **6** entsprechend, wurde der Reaktionslösung entnommen, wie in Versuch 1) hydrolysiert und aufgearbeitet: 0.616 g **9** (9%); 2.78 g **11** (44%); 2.99 g **10** (47%).

Die Hauptmenge, 53.3 g (493 mMol) ursprünglich eingesetztem **6** entsprechend, wurde mit 79.7 g Toluol in einen 500-ccm-Autoklaven gefüllt und nach Aufpressen von 55 at Äthylen 35 Stdn. auf 75–85° erhitzt. Nach Entnahme aus dem Autoklaven wurden das Lösungsmittel und die gebildeten Olefine bei 1 Torr bis zu einer Badtemp. von 45° abgezogen und die *Alane* wie üblich hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert (es wurden nur die aus **6** entstandenen Produkte berücksichtigt und nicht die Aufbauprodukte aus  $\text{alC}_2\text{H}_5$ ):

8.7 g **12** (17%); 2.8 g unbekannte Verbindung (4.2%); 2.78 g **9** (5.1%); 15.4 g **11** und **10** [*trans/cis* = 1.95] (28.9%); 1.73 g *cis*-1-Äthyl-2-butyl-cyclobutan (?) (2.5%); 15.2 g 2-*trans*-*Propyl*- (**14**) und 2-*cis*-*Propyl*-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**13**) [1.68] (22.8%); 11.8 g 2-*trans*-*Pentyl*- (**16**) und 2-*cis*-*Pentyl*-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**15**) [1.54] (14.7%); 2.7 g 2-*Heptyl*-bicyclo[3.2.0]heptan [1.46] (2.9%); 2.46 g 2-*Nonyl*-bicyclo[3.2.0]heptan [1.42] (2.3%).

Die höheren Aufbauprodukte **13**–**16** wurden nicht isoliert, sondern durch die Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie identifiziert. Die gefundenen Molekulargewichte sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen. Die alkylierten Bicyclo[3.2.0]heptane liegen als *cis-trans*-Isomere vor. Die homologe Reihe der *cis*-Isomeren ist im Massenspektrum durch die Massenzahl M = 29 und die Reihe der *trans*-Isomeren durch die Massenzahl M = 28 charakterisiert.

**12** wurde durch präparative Gaschromatographie rein gewonnen (Säule 6 m, Durchmesser 20 mm, stationäre Phase SE 30, Trägermaterial Embacel, Temperatur 115°, 2.2 atü Stickstoff, Detektor FID), Sdp. 130°;  $n_D^{20}$  1.4738.

$\text{C}_8\text{H}_{12}$  (108.2) Mol.-Gew. Gef. 108 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1650, 875/cm (C=CH<sub>2</sub>).

NMR (in Substanz):  $\tau$  = 8.7–8.2 [4H] m mit Schwerpunkt bei 8.3; 8.2–7.5 [3] m mit Schwerpunkt bei 7.6; 7.5–6.9 [3] m mit Schwerpunkt bei 7.1; 5.33 [1] d, 5.24 ppm [1] d.

Bei der Destillation unter Normaldruck isomerisierte sich **12** wahrscheinlich zu 2-*Methyl*-*cis*-bicyclo[3.2.0]hepten-(2), Ausb. 24%.

IR des Destillats: Neue Banden bei 1370 (CH<sub>3</sub>), 805/cm (C=C).

3) 3,4-Dimethyl-7-methylen-cis-bicyclo[4.3.0]nonen-(3) (**20**): 84 g (0.52 Mol) 1,2-Dimethyl-cis-4,5-divinyl-cyclohexen-(1) (**17**) wurden in 100 ccm Benzol 24 Stdn. mit 47.4 g (0.55 Mol) Diäthylaluminiumhydrid erhitzt. Das Reaktionsgemisch erhitzte man in einem Autoklaven unter 70 at Äthylen 18 Stdn. auf 50° und erhielt nach Hydrolyse und Destillation 76 g **20** (90%), Sdp. 0.0001 43–45°;  $n_D^{20}$  1.5020.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (162.3) Mol.-Gew. Gef. 162 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1655, 875/cm (C=CH<sub>2</sub>).

NMR (in Substanz):  $\tau$  = 8.7–8.3 [8H] m mit Schwerpunkt bei 8.42; 8.3–7.3 [8] m mit Schwerpunkt bei 8.1 und 7.7; 5.25 ppm [2] d.

4) 15-Methylen-cis-tricyclo[10.7.0.0<sup>14,18</sup>]nonadecen-(1/12) (**22**): 16 g (59 mMol) **21**<sup>7)</sup> wurden mit 5.2 g (60 mMol) Diäthylaluminiumhydrid 5 Tage auf 50° erhitzt. Das Reaktionsprodukt verdünnte man mit 100 ccm Benzol und erhitzte es in einem 200-ccm-Autoklaven nach Aufpressen von 25 at Äthylen 18 Stdn. auf 50°, hydrolysierte anschließend und destillierte. Ausb. 15 g (94%), Sdp. 0.0001 120–140°;  $n_D^{20}$  1.5273.

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  (272.5) Mol.-Gew. Gef. 272 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1655, 873/cm ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

NMR (in Substanz):  $\tau = 8.8-8.3$  [18 H] m mit Schwerpunkt bei 8.64; 8.2-7.5 [12] m mit Schwerpunkt bei 7.95 und 7.7; 5.3 ppm [2] 2 d.

5) *trans- und cis-7-Methyl-cis-bicyclo[4.3.0]nonan* (**24** und **25**): 25 g (184 mMol) *cis-1,2-Divinyl-cyclohexan* (**23**) in 10 ccm Benzol erhitzte man 23 Stdn. mit 22 ccm *Diäthylaluminiumhydrid* (205 mMol) auf 50°. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1): 17.5 g **24** (83%), 3.27 g **25** (15%).

Die beiden Isomeren ließen sich durch präparative Gaschromatographie isolieren (Säule 6 m, Durchmesser 20 mm, stationäre Phase Apiezon M, Trägermaterial Embacel, Temperatur 140°, 2.0 atü Stickstoff, Detektor FID).

**24**: Sdp.<sub>40</sub> 87°;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4664.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (138.2) Mol.-Gew. Gef. 138 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1372/cm ( $\text{CH}_3$ ).

NMR (in Substanz):  $\tau = 9.07$  [3 H] d; 8.9-7.9 ppm [15] m mit Schwerpunkten bei 8.6 und 8.15.

**25**:  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4694.

IR (in Substanz): 1372/cm ( $\text{CH}_3$ ).

NMR (in Substanz):  $\tau = 9.11$  [4 H] d; 8.9-7.7 ppm [14] m mit Schwerpunkt bei 8.5.

Die Konfigurationen von **24** und **25** ließen sich anhand ihrer NMR-Spektren nicht einwandfrei zuordnen. Stereochemische Modellbetrachtungen und die gaschromatographisch ermittelten Retentionsindices sprechen für die angegebenen Konfigurationen.

6) *Konkurrenzversuch zur al-H-Addition an Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**26**) und Hexen-(1):* Zu einer Lösung von 3.6 g (38 mMol) **26** und 3.3 g (39 mMol) Hexen-(1) in 8.6 g Benzol ließ man bei 22° innerhalb von 15 Min. 3.17 g (37 mMol) *Diäthylaluminiumhydrid* tropfen. Nach 3 Stdn. bei 22° wurde die Lösung hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert: 2.63 g (28 mMol) **26**, 0.99 g (10 mMol) *Bicyclo[2.2.1]heptan* (**27**), 3.18 g (38 mMol) Hexen-(1), 0.11 g (1.3 mMol) *n-Hexan*. Der Umsatz an **26** entspricht 10 mMol **27** (27%), der Umsatz an Hexen-(1) 1.3 mMol *n-Hexan* (3.3%).

7) *Konkurrenzversuch zur al-C-Addition an **26** und Decen-(1):* 3.0 g (32 mMol) **26** und 4.1 g (29 mMol) Decen-(1) wurden in 8.4 g Toluol mit 1.25 g (10.9 mMol) *Triäthylaluminium* 1 Stde. bei 80° umgesetzt und wie in Versuch 6) aufgearbeitet: 2.36 g (25.1 mMol) **26**, 0.843 g (6.8 mMol) 2-exo-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptan (**28**), 3.85 g (27.5 mMol) Decen-(1), 0.3 g (1.8 mMol) 2-Äthyl-decan. Umsatz an **26**: 21%, Umsatz an Decen-(1): 6%.

8) 2-exo-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptan (**28**): 8.2 g (87 mMol) **26** und 2.9 g (25.4 mMol) *Triäthylaluminium* ließ man in 8.3 g Benzol 14 Tage bei 20° stehen und arbeitete dann wie in Versuch 1) auf: 4.24 g (34 mMol) **28**, das sind 49%, bezogen auf die vorhandenen al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Bindungen. Sdp.<sub>50</sub> 67°;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4551 (Lit.<sup>23)</sup>: Sdp.<sub>50</sub> 67°;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4555).

9) 2-exo-Isobutyl-bicyclo[2.2.1]heptan (**29**): 19.8 g (211 mMol) **26** erhitzte man auf 80° und tropfte innerhalb von 3 Stdn. 11.8 g (59.6 mMol) *Triisobutylaluminium* zu. Nach weiteren 3 Stdn. bei 80° wurde wie in Versuch 1) aufgearbeitet: 4.7 g (49 mMol) **27** (52%); 5.8 g (38.2 mMol) **29** (41%); 0.60 g (6.3 mMol) 2,2'-Binorbornan (7%). Umsatz an **26**: 94 mMol, das sind 57%, bezogen auf die anfangs vorhandenen al-C-Bindungen.

<sup>23)</sup> K. Alder und H. J. Ache, Chem. Ber. **95**, 503 (1962).

29: Sdp.<sub>20</sub> 82–83.5°;  $n_D^{20}$  1.4566 (98 proz.) (Lit.<sup>11</sup>);  $n_D^{20}$  1.4534.

Aus einem ähnlichen Versuch ließen sich zwei isomere 2,2'-Binorbornane gewinnen, die im Verhältnis von etwa 1:1 vorlagen (siehe auch l. c.<sup>11</sup>), Sdp.-0.15 61°.

$C_{14}H_{22}$  (190.3) Mol.-Gew. Gef. 190 (massenspektrometrisch)

Aus Äthanol ließ sich ein Isomeres rein gewinnen: Schmp. 68–69°.

10) *al-H-Addition an Dicyclopentadien* (30): 5.4 g (41 mMol) 30 und 0.80 g (9.3 mMol) *Diäthylaluminiumhydrid* wurden in einer Ampulle in den Dampfraum über siedendem Methanol (Sdp. 64.5°) gebracht<sup>12</sup>. Nach 20 $\frac{1}{2}$  Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet: 1.16 g (8.65 mMol) *Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decen-(3)* (32) (~100%), 1.9 g (11.75 mMol) Äthyl-Derivate 41 und 42 (~68%) (s. unten). Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten al-H- bzw. al-C-Bindungen.

11) *Oxydation von Bicycloheptyl-al* (33): Zu einer Lösung von 34.2 g (364 mMol) 26 in 38 g Benzol tropfte man 51.6 g (364 mMol) *Diisobutylaluminiumhydrid*. Nach 18 Stdn. bei 20° erwärme man noch 26 Stdn. auf 46°, verdünnte dann mit etwa 100 ccm Benzol und oxydierte zunächst mit einem Preßluft-Argon-Gemisch, dann nur mit Preßluft und schließlich mit reinem *Sauerstoff*. Nach 5 Stdn. hydrolysierte man die Lösung und arbeitete sie wie in Versuch 1) auf: 7.25 g *Bicyclo[2.2.1]heptanon-(2)* (36) (18%), 22.3 g *exo-Norborneol* (34) (55%), 5.04 g *endo-Norborneol* (35) (12%) (die Ausbeuten beziehen sich auf eine Bicycloheptyl-al-Bindung).

Identifizierung der Reaktionsprodukte:

34: *3,5-Dinitro-benzoat*, Schmp. 104–105° (Lit.<sup>24</sup>): 105°.

34 und 35 zeigen übereinstimmende Massenspektren, siehe l. c.<sup>25</sup>.

34 und 35 ließen sich mit *Kaliumdichromat* in saurer Lösung zum gleichen Keton 36 oxydieren.

36: *2,4-Dinitro-phenylhydrazone*: Schmp. 128–129° (Lit.<sup>26</sup>): 129.5–130.5°.

12) *3-exo-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptanon-(2)* (40) sowie *exo- und endo-3-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptanol-(2)* (38) und (39): Zu einer Lösung von 26.4 g (281 mMol) 26 in 20 ccm Benzol ließ man 16.6 g (146 mMol) *Triäthylaluminium* tropfen und erhitzte dann 18 Stdn. auf 70°. Anschließend wurde die Lösung wie in Versuch 11) oxydiert und aufgearbeitet: 14.15 g 40 (36%); 8.5 g 38 oder 39 (22%) und 9.75 g 39 oder 38 (25%) (die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Bicyclohepten).

Identifizierung der Reaktionsprodukte:

Die Alkohole 38 und 39 wurden mit *Kaliumdichromat* in saurer Lösung zum Keton 40 oxydiert. 40: Sdp.<sub>10</sub> 68–70°;  $n_D^{20}$  1.4701.

$C_9H_{14}O$  (138.2) Mol.-Gew. Gef. 138 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1740 (C=O), 1377/cm (CH<sub>3</sub>).

NMR (in Substanz):  $\tau$  = 9.02 [3 H] t, 8.8–8.0 [9] m mit Schwerpunkten bei 8.55 und 8.15; 7.67 ppm [2] m.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Schmp. 180–181°.

38:  $C_9H_{16}O$  (140.2) Mol.-Gew. Gef. 140 (massenspektrometrisch)

<sup>24</sup>) K. Alder und H. F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **543**, 1 (1940).

<sup>25</sup>) T. Goto und A. Tatematsu, Tetrahedron [London] **22**, 2213 (1966).

<sup>26</sup>) H. Kwart und L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4072 (1954).

3.5-Dinitro-benzoat: Schmp. 100–101°.

Die Zuordnung der *exo*-Stellung des Alkohols **38** wurde durch Vergleich der NMR-Spektren der 3.5-Dinitro-benzoate von **38** und **34** getroffen.

NMR des 3.5-Dinitro-benzoates von **38** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.06$  [3H] t; 9.0–8.0 [9] m mit Schwerpunkten bei 8.7 und 8.5; 7.8 [1] m; 7.6 [1] m; 4.84 [1] d ( $J = 7$  Hz); 0.87 [2] d; 0.79 ppm [1] t.

NMR des *exo*-Norborneols (**34**) ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 5.0$  ppm ( $J = 6.5$  Hz).

13) 2- und 3-*exo*-Äthyl-2,3-dihydro-dicyclopentadien (**41** und **42**): 167 g (1.27 Mol) **30** wurden mit 49.8 g (437 mMol) *Triäthylaluminium* 51 Stdn. auf 80° erhitzt. Anschließend wurden 42% der Reaktionsmischung wie in Versuch 1) hydrolysiert und aufgearbeitet. Der aliquote Teil enthält 70 g (530 mMol) **30**; 53.1 g **41** oder **42** (70%) und 23.0 g **42** oder **41** (30%). Umsatz an **30**: 93%.

Die beiden Isomeren **41** und **42** liegen im Verhältnis 2.3 : 1 vor. Sdp.<sub>0.5</sub> 27°;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4980.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (162.3) Mol.-Gew. Gef. 162 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1609 (C=C), 1375 ( $\text{CH}_3$ ), 732/cm (–CH=CH–, *cis*).

NMR (in Substanz):  $\tau = 9.2$  [3+1H] t+m; 9.0–8.3 [6] m mit Schwerpunkt bei 8.6; 8.2–7.3 [5] m mit Schwerpunkten bei 7.9 und 7.5; 7.04 [1] m; 4.54 [1] m; 4.42 ppm [1] m.

14) 2-*exo*-Äthyl-tetrahydro-dicyclopentadien (**43**): 8.6 g (53 mMol) der beiden Isomeren **41** und **42** (2.3 : 1) wurden mit 1.3 g *Raney-Nickel* bei 20° und Normaldruck hydriert.  $\text{H}_2$ -Aufnahme 1193 ccm (53.2 mMol = 100%), Ausb. 8.7 g (53 mMol) **43** (100%); Sdp.<sub>0.2</sub> 33°;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4907.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  (164.3) Mol.-Gew. Gef. 164 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1375/cm ( $\text{CH}_3$ ).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 9.16$  (3+1H) t+m, 9.0–8.3 [12] m mit Schwerpunkt bei 8.46; 8.12 [1] m; 7.93 [1] m; 7.65 ppm [2] m.

15) 2-*exo*-Alkyl-bicyclo[2.2.1]heptane: Zu einer Lösung von 69.4 g (738 mMol) **26** in 65.2 g Benzol ließ man bei 25° 64.2 g (746 mMol) *Diäthylaluminiumhydrid* tropfen. Nach 22 Stdn. bei 25° erwärmte man noch 18 Stdn. auf 30°.

a) *Hydrolyse*: 13.6 g der obigen Lösung, die 4.74 g (50.5 mMol) **26** entsprachen, wurden wie in Versuch 1) hydrolysiert und aufgearbeitet: 3.96 g **27** (95%); 0.29 g **28** (5%). Umsatz an **26**: 94%.

b) *Umsetzung mit Äthylen*: Die verbleibende Reaktionslösung, die noch 64.7 g (688 mMol) ursprünglich eingesetztem **26** entsprach, erhitzte man in einem 500-ccm-Autoklaven unter 70 at Äthylen (etwa 75 g) 31/2 Stdn. auf 75°. Nach Abkühlen auf 20° betrug der Druck noch 35 at. Man preßte erneut Äthylen auf (67 at) und erhitzte weitere 5 Stdn. auf 75°. Ein aliquoter Teil, 3.9 g (42 mMol) **26** enthaltend, ergab nach der Hydrolyse folgende Produktverteilung (es wurden nur die Bicycloheptan-Derivate betrachtet, die durch al-H-Addition im ersten Schritt gebildet wurden; al-C-Addition ~2 mMol). Aufarbeitungsverluste ~9%.

	[mMol]	aufgenommenes Äthylen [mMol]
Bicyclo[2.2.1]heptan ( <b>27</b> )	7.16	20.0 %
2-Äthyl-bicyclo[2.2.1]heptan ( <b>28</b> )	21.6	60.3 %
2-Butyl-bicyclo[2.2.1]heptan	5.9	16.5 %
2-Hexyl-bicyclo[2.2.1]heptan	1.14	3.2 %
	35.80	36.82

*2-exo-Butyl-bicyclo[2.2.1]heptan*: Sdp.<sub>14</sub> 82.5–83°;  $n_D^{20}$  1.4582.

$C_{11}H_{20}$  (152.3) Mol.-Gew. Gef. 152 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1375/cm ( $CH_3$ ).

NMR (in Substanz):  $\tau$  = 9.3–8.3 [18H] t+m mit Schwerpunkten bei 9.12 und 8.77; 8.06 [1] m; 7.84 ppm [1] m.

*2-exo-Hexyl-bicyclo[2.2.1]heptan* wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert (Säule 6 m, Durchmesser 25 mm, stationäre Phase Carbowax 20 M, Trägermaterial Embacel, Temperatur 140°, 1.7 atü Stickstoff).  $n_D^{20}$  1.4611 (97–98 proz.).

$C_{13}H_{24}$  (180.3) Mol.-Gew. Gef. 180 (massenspektrometrisch)

IR (in Substanz): 1376 ( $CH_3$ ), 720/cm (–[ $CH_2$ ]<sub>4</sub>–).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 9.3–8.3 [22H] t+m mit Schwerpunkten bei 9.12 und 8.76; 8.07 [1], 7.85 ppm [1].

[54/70]