

## Erste Totalsynthese von (–)-„Alben“<sup>1</sup>

Wolfgang Kreiser\* und Lothar Janitschke

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Ein eingegangen am 3. April 1978

Unterschiedliche Wege zur Synthese von (–)-„Alben“ (2) werden untersucht. Über 2-Norbornanon (5) wird stereospezifisch das tert. Carbinol 8 gewonnen, dessen ionische Cyclisierung zu einem Chlorolefin der mutmaßlichen Struktur 11 führt. Ausgehend von Camphenilone wurden 14 und 16 vergeblich in eine Ringschlußreaktion eingesetzt. Schließlich liefert 20 den erwünschten Tricyclus 21. Baeyer-Villiger-Oxidation hieran ergibt neben 22 überraschenderweise die Carbonsäure 25, die bei der oxidativen Decarboxylierung 2 erbringt. Gleichzeitig führt die Synthese zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Naturstoffs 2 sowie zur Beobachtung einer ungewöhnlichen *endo*-Selektivität für die Nametkin-Umlagerung.

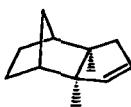
### First Total Synthesis of (–)-“Albene”

By different routes the synthesis of (–)-„albene“ (2) is investigated. The tert. carbinol 8 is produced stereospecifically via 2-norbornanone (5). Ionic cyclisation of the former leads to a chlorolefin the structure of which is presumably shown by 11. Starting with camphenilone, 14 and 16 served in vain for ring closure reactions. Finally, 20 yields the tricyclus 21, which upon Baeyer-Villiger oxidation surprisingly leads to the carboxylic acid 25 and to 22 as well. 25 yields 2 on oxidative decarboxylation. The synthesis is used to determine the absolute configuration of the natural compound 2 and furthermore proves an uncommon *endo*-selectivity for the Nametkin rearrangement.

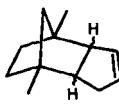
Mit den Ergebnissen der vorstehend beschriebenen Untersuchungen<sup>1)</sup> wird bewiesen, daß die von Šorm<sup>2)</sup> für das tricyclische Olefin „Alben“ abgeleitete Konstitutionsformel 1 nicht zutrifft. Die sich damit ergebende Frage nach der wirklichen Struktur dieses Naturstoffes der Bruttoformel C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> kann man auf der Basis der vorhandenen spektroskopischen Daten auf ein weiteres Isomeres von 1 reduzieren. Da die optische Aktivität des „Albens“ bei der katalytischen Hydrierung verlorengeht und für das so erhältliche „Dihydroalben“ im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lediglich sechs Signale beobachtet werden (zufällige Koinzidenz zweier C-Atome), muß für das letztere eine innermolekulare Symmetrie gefordert werden, d. h. die Chiralität des „Albens“ beruht ausschließlich auf der Anwesenheit der C=C-Doppelbindung im Molekül. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts zogen wir die Alternativstrukturen 2, 3 und 4 in Betracht.



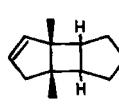
1



2



3

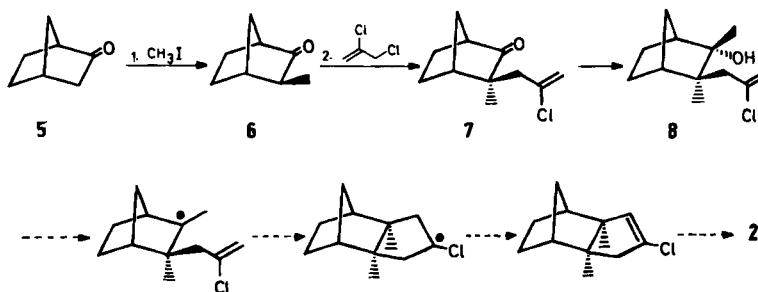


4

Von diesen konnte bei Einbeziehung einiger Abbauergebnisse von Šorm<sup>2)</sup> die Konstitution **2** als die wahrscheinlichste angesehen werden. Wir versuchten darum mit der Synthese dieser Substanz **2**, die Konstitutionsaufklärung von „Alben“ zu beenden.

Ausgehend von dem aus 2-Norbornen bequem zugänglichen<sup>3)</sup> 2-Norbornanon (**5**), hofften wir den Syntheseplan von Reaktionsschema I zu verwirklichen.

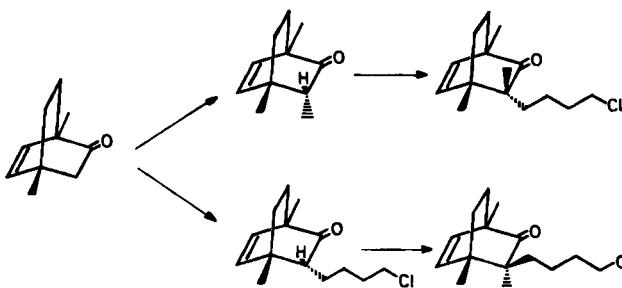
Reaktionsschema I:



In Analogie zu Erfahrungen, die Corey<sup>4)</sup> bei der Darstellung von  $\beta$ -Santalalen gewonnen hatte, durfte man für die Alkylierung von **5** ein hohes Maß an *exo*-Stereospezifität erwarten. Tatsächlich resultiert bei der Behandlung mit Methyljodid und Lithiumdiisopropylamid<sup>5)</sup> in 72% Ausbeute ein einziges Stereoisomeres **6**. Auch die Zweitalkylierung mit 2,3-Dichlor-1-propen liefert – wenngleich dieser Schritt nur mit 45% abläuft – ein stereochemisch einheitliches Material **7**.

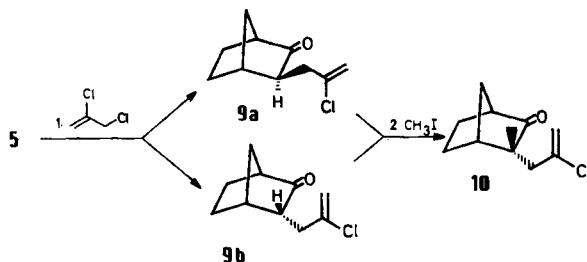
Nach Corey<sup>4)</sup> bedingt die sterische Abschirmung durch die *endo*-ständigen Wasserstoffatome von C-5 und C-6 dieses Prinzip eines *exo*-Angriffs. Dementsprechend lassen sich die unter Lit.<sup>1)</sup> diskutierten Unterschiede bei der Methylierung der dortigen Verbindungen **12** und **14** nach Einführung der Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 deuten. Ganz ähnliche Beobachtungen wurden im hiesigen Arbeitskreis<sup>6)</sup> für die Alkylierung von 1,4-Dimethylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on gemacht (Reaktionsschema II).

Reaktionsschema II:



Die Konfigurationszuordnung ist in diesem Fall nicht gesichert, jedoch ließ sich in Abhängigkeit von der *Reihenfolge* der Alkylierungsschritte<sup>7)</sup> jeweils einheitliches Material gewinnen.

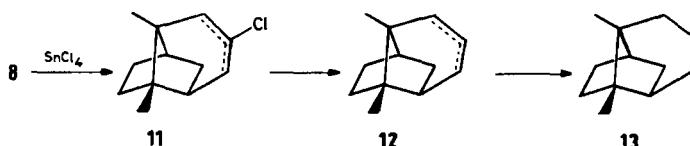
Daß diesen augenscheinlich kinetischen Einflüssen sich thermodynamische überlagern können, wird ersichtlich, wenn die Alkylierungssequenz an **5** vertauscht wird. Unter sonst gleichartigen Reaktionsbedingungen fällt bei der Behandlung von **5** mit 2,3-Dichlor-1-propen ein *exo/endo*-Gemisch **9a, b** (im Verhältnis 43:57) an, das allerdings bei der Zweitalkylierung mit Methyliodid wiederum nur einheitliches **10** erbringt. Dieses **10** wurde derselben Reaktionsfolge wie sein Konfigurationsisomeres **7** unterworfen, um die Stereo-selektivität der späteren Umlagerungen zu überprüfen.



Zur Fortführung des Reaktionsschemas I erfolgte die Methylolithium-Addition an **7** – entsprechend der Erwartung – ausschließlich von der *exo*-Seite. Mit dem stereo-chemisch einheitlichen tert. Carbinol **8** lag nunmehr eine hinreichend aktivierte Zwischen-stufe vor, auf die wir die von *Lansbury*<sup>8)</sup> entwickelte Methode der Chlorolefin-Cyclisierung anwenden wollten.

Bei der Einwirkung von Zinn-tetrachlorid in Pentan auf **8** bei  $-5^{\circ}\text{C}$  ließ sich mit 79% Ausbeute ein tricyclisches Olefin der Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$  isolieren, das sich gemäß  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einheitlich verhielt. (Zwei Singulets für die ang. Methylgruppen bei  $\delta = 0.85$  und  $0.88$ .) Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erwies jedoch, daß ein Gemisch **11** sich nur geringfügig unterscheidender Doppelbindungs-isomerer im Verhältnis 4:1 vorlag. Die reduktive Entfernung des Chloratoms in **11** mit Natriummethyl<sup>9)</sup> gelang glatt in 77% Ausbeute, jedoch hielt man damit keineswegs das erwartete „Alben“ oder „Isoalben“ in den Händen, wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung sofort zeigte: Die Lage der Methylsignale entsprach mit  $\delta = 0.82$  und  $0.84$  nicht den Tieffeldwerten (0.95 und 1.05) dieser Tricyclo-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-ene. Auch auf der Stufe des chlorfreien Materials **12** deutete die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchung auf das Vorliegen eines weiteren Doppelbindungs-isomerer (4:1). Der endgültige Nachweis konstitutions-isomerer Olefine konnte auch hier wiederum mittels katalytischer Hydrierung von **12** erbracht werden. Dabei resultierte als alleiniges Produkt ein einheitlicher Kohlenwasserstoff **13** (Schmp.  $150 - 156^{\circ}\text{C}$ ), der im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum exakt 12 Signale verursachte. Auch **13** verhielt sich in allen Eigenschaften von „Dihydroalben“ und „Dihydroisoalben“ deutlich verschieden. Wenngleich für das Cyclisierungsprodukt **11** die Konstitution des erwarteten 4-Chloralbens eindeutig ausgeschlossen werden konnte, muß der tatsächliche Ablauf der ionischen Ringschlußreaktion Spekulation bleiben.

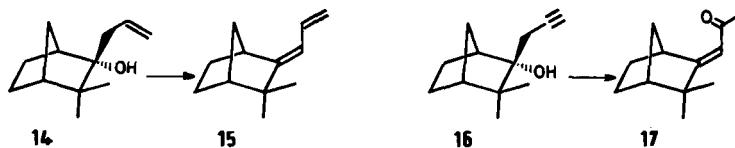
Als Folge eines 1,6-Bindungsbruchs erscheint uns die Formulierung des ursprünglichen Cyclisierungsproduktes  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$  als **11** für diskussionswürdig; insbesondere unter Berücksichtigung von Signallagen und Multiplizitäten der zugehörigen Kernresonanzspektren.



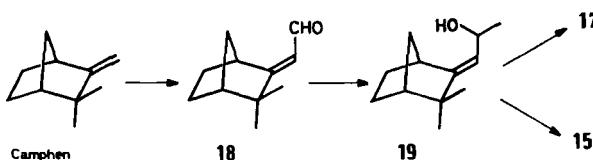
Mit einem solchen Vorschlag sind in gleicher Weise die spektroskopischen Eigenschaften der Folgeprodukte 12 und 13 zwanglos in Einklang zu bringen.

Nachdem mit dem Cyclisierungssystem 8 keine Übereinstimmung der Folgeprodukte mit natürlichem „Alben“ zu erzielen war, sahen wir uns gezwungen, über Camphenilon als Edukt auf das System von Lansbury<sup>10)</sup> auszuweichen. Dieser hatte immerhin eines seiner Folgeprodukte mit Abbaumaterial *natürlichen* „Albens“ identifiziert.

Auf den ersten Blick erscheint Lansburys<sup>10)</sup> Vorgehen nicht zwingend logisch, wenn er an Camphenilon zunächst eine C-5-Komponente addiert und nach erfolgter Chlorolefin-Anellierung zwei Kohlenstoffatome oxidativ entfernt. Wir versuchten demgemäß sein Verfahren zu modifizieren, indem an Camphenilon<sup>11)</sup> Propargyl- oder Allylmagnesiumbromid<sup>12)</sup> angelagert wurde. Die solcherart synthetisierten Carbinole 14 und 16 erbrachten jedoch unter vielfältig variierten Ringschlußbedingungen nicht den erwünschten Tricyclus, vielmehr ließ sich aus 16 unter Einwirkung zahlreicher Protonen- und Lewis-Säuren stets 17 isolieren, während 14 in einigen Fällen neben nicht identifiziertem Material das Dien 15 lieferte.



Für 17 ließ sich der Nachweis der Konstitution mittels unabhängiger Synthese aus (+)-Camphen erbringen.

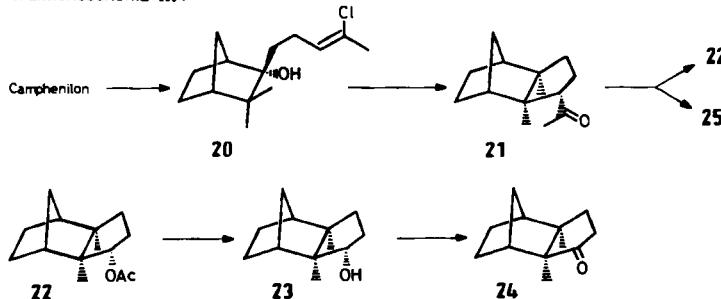


Der bei der Vilsmeier-Formylierung anfallende Aldehyd 18 verhält sich recht oxidationsempfindlich und wird deshalb als Rohprodukt mit Methylolithium zum Allylalkohol 19 umgesetzt. Nach Chromsäure-Oxidation fällt 17 an, das mit der aus 16 stammenden Substanz identifiziert wurde. Beim Versuch, 19 durch Destillation zu reinigen, trat Dehydratisierung zu 15 ein. Die Konfigurationsfestlegung der olefinischen Doppelbindung in den Verbindungen 15, 17–19 folgt einem Vorschlag von Wolinsky<sup>13)</sup> und ist nicht endgültig gesichert (s. aber auch Lit.<sup>14)</sup>).

Nachdem auch diese letzte Abwandlung des Systems von Lansbury<sup>10)</sup> keine tricyclische Relaissubstanz erbracht hatte, versprach die unmittelbare Wiederholung von dessen Reaktionsfolge einen Zugang zum unsymmetrischen tricyclischen Keton 24, auf das wir die vorher<sup>1)</sup> mit Erfolg benutzte Thioenolether-Entschwefelung anzuwenden gedachten.

Unter Vorwegnahme des stereochemischen Ergebnisses<sup>15)</sup> ist in Reaktionsschema III – abweichend von Lansburys Formulierung<sup>10)</sup> – die tatsächlich durchlaufene Synthesesequenz wiedergegeben.

Reaktionsschema III:



Wir setzten das nach *Nickon* und *Lambert*<sup>16)</sup> gewonnene (+)-Camphenilon mit 2-Chlor-5-iod-2-penten über eine „in situ“-Variante<sup>17)</sup> zur Grignard-Reaktion mit Lithiummetall um. Das hier benötigte Dihalogenid ist aus Cyclopropyl-methyl-keton<sup>18)</sup>, kombiniert mit einer Finkelstein-Umsetzung, leicht zugänglich.

An Hand einer von *Newman*<sup>18)</sup> durchgeführten gaschromatographischen Analyse sollte für das Alken ein 10:24-*trans/cis*-Isomerengemisch vorgelegen haben. Für das metallorganische Reagenz war bevorzugt der *exo*-Angriff auf Camphenilon vorauszusagen. Tatsächlich lässt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für das mit 78% Ausbeute gebildete Produkt 20 nur das angegebene Epimere nachweisen, so daß der Anteil des *endo*-Additionsprodukts wohl unter 5% liegt.

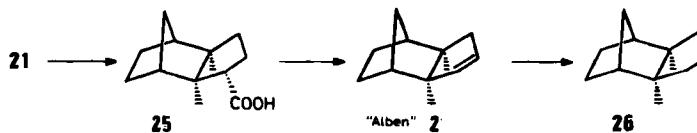
Entsprechend dem Vorgehen von *Lansbury*<sup>10)</sup> überführten wir 20 durch zweistündiges Erhitzen mit 98 proz. Ameisensäure in die tricyclische Acetylverbindung 21. Nach Kugelrohrdestillation fällt dabei 21 in 76% Ausbeute als Öl mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = -17.5^\circ$  an. Das zugehörige 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 179–181°C. Obgleich das Keton 21 fünf Chiralitätszentren aufweist, wird sein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch genau vierzehn Signale gekennzeichnet, somit den stereochemisch einheitlichen Verlauf der Gerüstumlagerung beweisend.

Über die relative Anordnung der Substituenten am Tricyclodecan-Gerüst kann auf der Stufe von 21 noch nichts ausgesagt werden. Die ausführliche Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>19)</sup> beweist für die Folgeprodukte allerdings die *endo*-Lage beider Methylreste. Der Vergleich von 22 mit dem zugehörigen freien Alkohol 23 belegt durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eindeutig eine *cis*-Stellung von Hydroxyl- bzw. Acetatrest mit den beiden Methylsubstituenten. Zusammen mit dem bekannten Verlauf der Baeyer-Villiger-Oxidation unter Konfigurationserhalt folgt hieraus die für 21 angegebene Position der Acetyl-Seitenkette.

Von den beiden Vorschlägen *Lansbury*s zum Abbau der Acyl-Bindung in 21 bevorzugten wir die Baeyer-Villiger-Spaltung. Unter Bedingungen von *Corey*<sup>20)</sup> (Trifluoressigsäure-anhydrid, 80 proz. Wasserstoffperoxid, Eisessig als Lösungsmittel, Eiskühlung) resultierten nach alkalischer Aufarbeitung 25% des Acetats 22 als einheitliches Öl vom Dreh-

wert  $[\alpha]_D^{20} = +6.5^\circ$ . Dessen Verseifung mit wäßrig-ethanolischer Kalilauge gelang in 78% Ausbeute. Der hierbei anfallende ölige Alkohol **23** erwies sich wiederum im NMR als stereochemisch einheitlich und zeigte den Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = -3.1^\circ$ . Die nachfolgende Oxidation mit *Collins-Reagenz*<sup>21)</sup> bestätigte für **24** zwar *Lansbury's* <sup>1</sup>H-NMR-Daten, verlief jedoch mit gänzlich unbefriedigender Ausbeute.

Überraschenderweise förderte eine genaue Untersuchung des alkalischen Auszugs der Baeyer-Villiger-Reaktion als zweites Produkt die kristalline (Schmp. 134–136°C) Carbonsäure **25** zutage. Die Bildungsweise dieser mit 34% sogar als Hauptkomponente anfallenden Substanz läßt sich nicht einfach erklären. Wir neigen gegenwärtig zu der Ansicht, daß – abweichend von den üblichen Regioselektivitätsregeln für die Baeyer-Villiger-Reaktion – infolge sterischer Einflüsse die Spaltung zum weniger hoch substituierten Zentrum eintritt, wobei der hierdurch resultierende Methylester anschließend hydrolysiert wird. Es ist uns allerdings nicht gelungen, einen solchen Methylester zu fassen.



Immerhin bot die unerwartet aufgefundene einheitliche und optisch aktive Carbonsäure **25** ( $[\alpha]_D^{20} = -3.1^\circ$ ) die bequeme Möglichkeit, über eine radikalische Decarboxylierung in einem Schritt zum erwünschten 2,6-Dimethyl-*exo*-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en (**2**) zu gelangen. Unter den Bedingungen von *Grob*<sup>22)</sup> ließen sich nach Behandlung mit Bleitetraacetat und Pyridin in Benzol 27% eines Olefins isolieren, dessen Vergleich mit natürlichem\* „Alben“ eine völlige Übereinstimmung von Schmelzpunkt, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. Abb.) erbrachte. Lediglich im Betrag der optischen Drehung beobachtete man eine kleine Abweichung gegenüber den Werten *Šorms*. In gleicher Weise ließ sich für das achirale Hydrierungsprodukt **26** unserer Synthesefolge der Identitätsnachweis mit „Dihydroalben“ führen.

In die Synthesefolge war ein Camphenilon hoher Enantiomerenreinheit ( $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$ )<sup>16,23)</sup> eingesetzt worden, das aus *d*-Campher über (+)-Camphen<sup>24)</sup> dargestellt worden war. Als Ergebnis der in Reaktionsschema III angegebenen Reaktionssequenz ließ sich das Olefin **2** mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$  isolieren (Lit.<sup>2</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -9.2^\circ$ ). Als Erklärung für den geringeren Betrag der optischen Drehung kommt eine partielle Racemisierung während der Carbonium-Ionen-Umlagerung **20** → **21** in Betracht, doch darf auch die extreme Flüchtigkeit des „Albens“ als Meßfehlerquelle nicht vernachlässigt werden. Auf jeden Fall schafft das signifikante Ausmaß an optischer Aktivität unseres Syntheseprodukts **2** die Möglichkeit, die absolute Konfiguration des „Albens“ zu bestimmen.

Der glückliche Umstand, daß unsere Synthese gleichzeitig eine chemische Korrelation von (–)-„Alben“ mit (+)-Camphenilon – dessen Absolutkonfiguration lange bekannt ist<sup>25)</sup> – herstellt, macht eine Neuinterpretation des Abbauschemas von *Šorm*<sup>2)</sup> im Hinblick auf die geänderte relative Konfiguration des Naturstoffs entbehrlich. Eine

\* Den für die Identifizierung herangezogenen Naturstoff verdanken wir Herrn Dr. K. Vokáč, Prag.

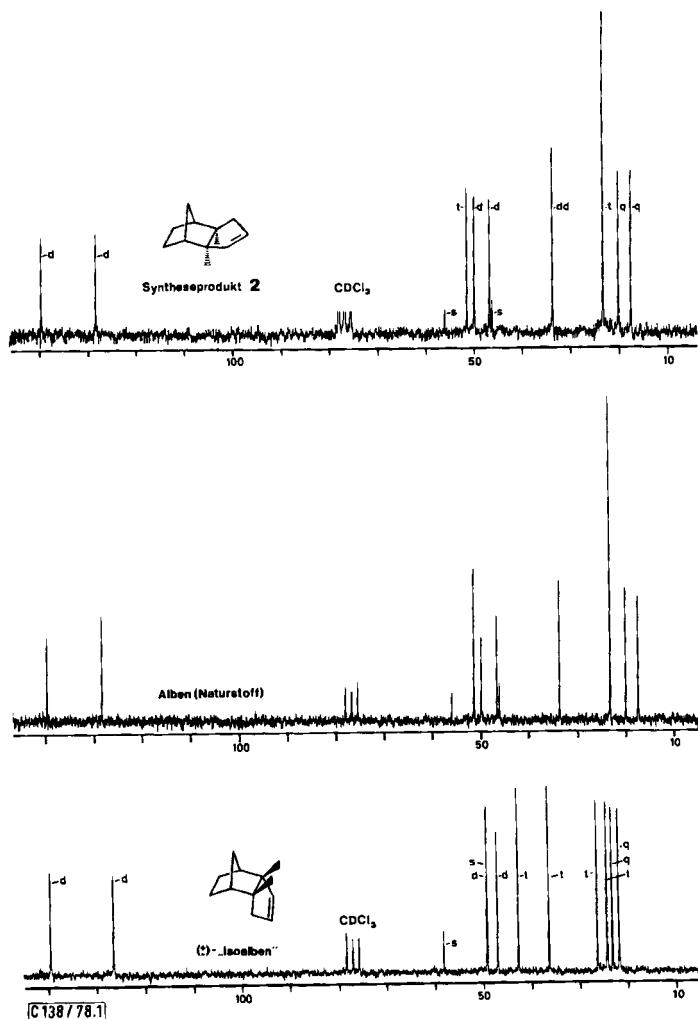


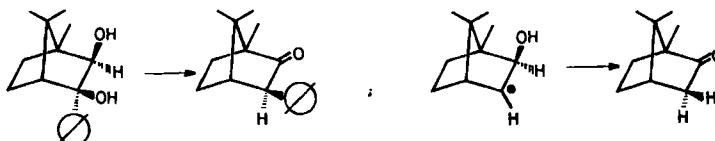
Abb.: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(\pm)$ -„Isoalben“<sup>1)</sup>, synthetischem  $(-)$ -„Alben“ (2) und natürlichem „Alben“

solche zusätzliche Bestimmung der absoluten Konfiguration von  $(-)$ -2 erscheint umso notwendiger, als die beiden Abbauprodukte Šorms in dieser Hinsicht zu gegensätzlichen Ergebnissen führen.



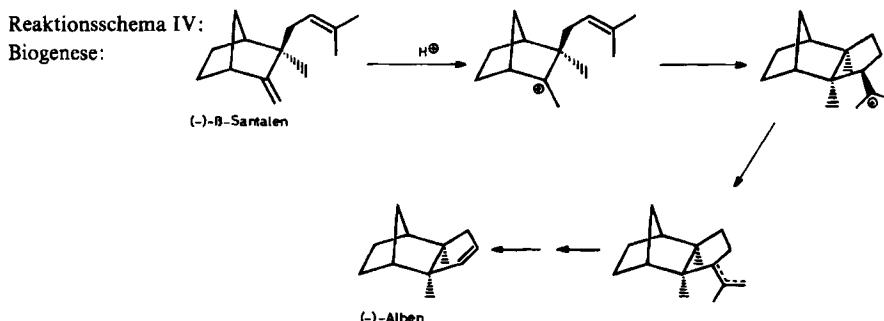
Wir leiten demnach aus  $(+)$ -Camphen die absolute Konfiguration von  $(-)$ -„Alben“ als  $(1R,2R,6R,7S)$ -2,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en ab. Damit entspricht die in dieser Publikation gewählte graphische Darstellung von 2 der Absolutkonfiguration von  $(-)$ -„Alben“.

Von weitreichender reaktionsmechanistischer Bedeutung ist die in Reaktionsschema III angeführte Umlagerung **20** → **21**. Wir haben aus der Kenntnis der gesicherten Endprodukte **1** und **2** die Nametkin-Umlagerung an **20** mit einer *endo*-Wanderung des Methylrestes formuliert. *Lansbury* hatte umgekehrt die wohlbekannte *exo*-Selektivität<sup>26)</sup> der Nametkin-Umlagerung herangezogen, um die Position der Methylreste im Keton **24** als *exo*-ständig anzugeben. Tatsächlich schien er dazu berechtigt zu sein; erfolgt doch beispielsweise die Racemisierung von Camphen über die ausschließliche Wanderung der *exo*-Methylgruppe<sup>14)</sup>. Wir fanden in der Literatur lediglich die Beispiele von *Wilder*<sup>27, 28)</sup>, für die eine *endo*-Wanderung von Wasserstoff nachgewiesen ist.



Somit bieten unsere Ergebnisse das erste Beispiel<sup>28a)</sup> einer *endo*-Alkylverschiebung für die Nametkin-Umlagerung, die hier zudem ganz überwiegend in diesem Sinne abläuft, wie Ausbeute und die mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesene stereochemische Einheitlichkeit des ölichen Primärprodukts **21** verdeutlichen. Das entsprechende Produkt einer *exo*-Methylwanderung konnte man auch nicht in Spuren auffinden.

Von Einfluß ist die neue relative Konfiguration des „Albens“ auch auf die Vorstellung von dessen Biogenese. Als Vorläufer war hier *epi*- $\beta$ -Santalol vorgeschlagen worden<sup>10)</sup>, da jedoch  $\beta$ -Santalol gleichfalls reichlich im Sandelholzöl vorkommt<sup>29)</sup>, machen unsere Ergebnisse eine nur geringfügige Änderung des früher vorgeschlagenen<sup>10)</sup> Biosynthesewegs notwendig. Ohne weitere experimentelle Untersuchungen erscheint die im Reaktionsschema IV skizzierte Sequenz naheliegend.



Vorstehend beschriebene Untersuchungen wurden gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen. L. J. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

## Experimenteller Teil

Für allgemeine Vorbemerkungen, insbesondere „übliche Aufarbeitung“, siehe Lit.<sup>1)</sup>.

**3-exo-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (6):** Aus 4.2 ml Diisopropylamin, 14.2 ml n-Butyllithium (20proz. Lösung in Hexan) und 50 ml absol. Ether wird eine Lösung von Lithiumdiiso-

propylamid gewonnen, zu der man tropfenweise 3.3 g 2-Norbornanon (**5**) in 20 ml Ether fügt, so daß der Ether sanft siedet. Nach 30 min kann man die Mischung von 7.4 ml Methyliodid und 3.2 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid so zusetzen, daß die Siedetemperatur gehalten wird. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Eis und Wasser zersetzt, und nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Material, das über eine Spaltrohrkolonne destilliert wird. Ausb. 2.7 g **6** (72%), Sdp. 179.3 – 182°C.

IR (Film): 1738 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (d; CH<sub>3</sub>).

*3-exo-(2-Chlorallyl)-3-endo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on* (**7**): Unter Stickstoffatmosphäre wird wie bei **6** beschrieben eine Salzlösung aus 23.6 ml Diisopropylamin, 76.8 ml n-Butyllithium und 25 ml THF hergestellt, zu der unter Sieden 21.0 g **6** in 34 ml absol. THF getropft werden. Nach 10 min heftigen Röhrens tropft man dazu 50.4 ml 2,3-Dichlor-1-propen in 17.7 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid. Nach üblicher Aufarbeitung erfolgt die Reinigung über eine Kugelrohrdestillation. Ausb. 15.2 g **7** (45%).

IR (Film): 3083 (C=CH), 1740 (C=O) und 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 (s; *endo*-CH<sub>3</sub>), 2.37 und 2.49 (d; Allyl-H, AB-Spektrum mit J<sub>AB</sub> = 15 Hz), 2.63 und 2.82 (m; 2 Brückenkopf-H), 5.17 und 5.29 (d; 2 Vinyl-H, AB-Spektrum mit J<sub>AB</sub> ≈ 1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.02 (q; C-8), 23.34 (t; C-6\*\*), 24.89 (t; C-5\*\*), 34.80 (t; C-1'), 42.77 (d; C-4), 43.69 (t; C-7\*), 50.01 (d; C-1), 59.50 (s; C-3), 116.62 (t; C-3'), 138.73 (s; C-2') sowie 220.46 (s; C-2). – MS (70 eV, 35°C): m/e = 198 (76%), 200 (M<sup>+</sup>, 25%), 163 (M<sup>+</sup> – Cl, 45%).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClO (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 66.56 H 7.45 Cl 17.71

*3-exo-(2-Chlorallyl)-2-exo,3-endo-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-ol* (**8**): Unter gutem Rühren werden 10.65 g **7** in 100 ml absol. Ether zu einer Lösung von Methylolithium getropft, die aus 24 ml Methyliodid gewonnen worden war. Man erhitzt 48 h unter Rückfluß und zersetzt anschließend bei Eiskühlung mit Methanol. Übliche Aufarbeitung führt zu 7.2 g **8** (63.2%).

IR (Film): 3385 (OH) und 1631 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (s; *endo*-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s; CH<sub>3</sub> gem. zu OH), 2.40 (m; 2 Allyl-H), 5.05 (s; Vinyl-H) und 5.24 (s; Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 18.50 (q; C-9), 21.03 (t; C-6\*\*), 23.97 (t; C-5\*\*), 26.07 (q; C-8), 34.37 (t; C-7), 45.36 (s; C-3), 46.47 (t; C-1'), 44.62 (d; C-4\*), 51.20 (d; C-1\*), 79.45 (s; C-2), 116.01 (t; C-3') sowie 140.82 (s; C-2'). – MS (70 eV, 35°C): m/e = 214 (12%), 216 (M<sup>+</sup>, 4%), 199 (5%), 201 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 2%), 196 (5%), 198 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, 2%), 179 (M<sup>+</sup> – Cl, 19%).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ClO (214.7) Ber. C 67.12 H 8.92 Cl 16.51 Gef. C 67.98 H 9.18 Cl 13.38

*3-exo- und 3-endo-(2-Chlorallyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on* (**9a, b**): Wie bei **6** beschrieben, läßt sich aus 14 ml Diisopropylamin und 50.5 ml n-Butyllithium in 150 ml absol. Ether die Basenlösung herstellen, zu der 11.0 g 2-Norbornanon in 30 ml Ether getropft werden. Nachdem die Mischung 10 min gestanden hat, fügt man eine Lösung von 37 ml 2,3-Dichlor-1-propen in 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid so zu, daß der Ansatz weiter siedet. Man erhitzt 24 h unter Rückfluß, zersetzt darauf mit Methanol unter Eiskühlung und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 11.8 g **9a, b** (64%).

IR (Film): 1741 (C=O) und 1635 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.20 (2 Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.26, 23.86, 25.60, 28.02, 34.71, 35.92, 36.92, 38.18, 38.30, 49.68, 50.46, 51.25, 51.92, 113.43, 113.80, 140.72, 141.11, 217.81, 217.97. Es liegen zwei Isomere im Verhältnis 43:57 (± 3%) vor. – MS (70 eV, 80°C): m/e = 184 (64%), 186 (M<sup>+</sup>, 21%), 149 (M<sup>+</sup> – Cl, 100%).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO (184.7) Ber. C 65.04 H 7.10 Cl 19.20 Gef. C 65.20 H 7.20 Cl 19.40

*3-endo-(2-Chlorallyl)-3-exo-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on* (**10**): Wie bei **6** beschrieben, liefern 9 ml Diisopropylamin, 32 ml n-Butyllithium und 75 ml absol. THF eine Basenlösung, der 11.8 g **9** in 15 ml THF zugesetzt werden. Nach 30 min erfolgt die tropfenweise Zugabe von 17.5 ml Methyliodid derart, daß das THF sanft siedet. Man erhitzt 24 h unter Rückfluß, arbeitet darauf

unter Eiskühlung mit Methanol/Wasser auf und verfährt wie üblich weiter. Die abschließende Kugelrohrdestillation liefert 8.7 g **10** (68.3%). Eine analytische Probe wird durch präp. DSC (Cyclohexan/Essigester = 9:1) gereinigt.

IR (Film): 1742 (C=O) und 1633  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.05 (s;  $\text{CH}_3$ ), 2.40 und 2.56 (d; je 1 H, AB-Spektrum,  $J_{\text{AB}}$  = 15 Hz für Allyl-H), 2.61 (m; 2 Brückenkopf-H), 5.19 (d, t) und 5.25 (AB-Spektrum der Vinyl-H,  $J_{\text{AB}}$   $\approx$  1 Hz,  $J_2$   $\approx$  0.5 Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 18.87 (q; C-8), 23.70 (t; C-6\*\*), 24.27 (t; C-5\*\*), 35.01 (t; C-7\*\*), 41.99 (t; C-1\*\*), 44.65 (d; C-4\*), 49.24 (d; C-1\*), 50.14 (s; C-3), 116.02 (t; C-3'), 139.11 (s; C-2') und 222.3 (s; C-2). – MS (70 eV, 35°C):  $m/e$  = 198 (45%), 200 ( $\text{M}^+$ , 16%), 163 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 26%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}$  (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 66.65 H 7.55 Cl 17.75

*5-Chlor-7,8-dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>3,8</sup>]dec-5-en* (**11**): Man röhrt 3.3 g **8** zusammen mit 16.5 ml Zinntetrachlorid in 50 ml destilliertem Pentan 1 h bei –5°C unter Stickstoffatmosphäre. Darauf wird auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt lässt sich durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne reinigen. Ausb. 2.4 g **11** (79.2%), Sdp. 68–71°C/0.7 Torr.

IR (Film): 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (s;  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (s;  $\text{CH}_3$ ) und 5.43 (s; 1 Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.10 (q; C-12), 16.04 (q; C-11), 29.05 (t; C-9\*\*\*), 34.24 (t; C-10\*\*\*), 35.72 (t; C-2\*\*\*), 41.25 (t; C-4\*\*\*), 43.15 (d; C-1\*\*), 44.18 (s; C-7\*), 49.71 (d; C-3\*\*), 50.34 (s; C-8\*), 129.63 (s; C-5) und 131.54 (d; C-6). – MS (70 eV, 30°C):  $m/e$  = 196 (98%), 198 ( $\text{M}^+$ , 36%), 181 (45%), 183 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 17%), 161 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 87%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$  (196.7) Ber. C 73.27 H 8.71 Cl 18.02 Gef. C 73.40 H 8.85 Cl 18.02

*7,8-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>3,8</sup>]dec-5-en* (**12**): Über Nacht werden 1.1 g **11** zusammen mit 3 g Natrium, 6 ml *tert*-Butylalkohol und 27 ml absol. THF in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird das überschüssige Natrium mit Methanol zersetzt und die Mischung auf Eis gegossen. Man extrahiert mit Pentan und arbeitet wie üblich auf. Nachdem das Pentan über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne vertrieben wurde, gibt man den Rückstand auf eine 10-cm-Trockensäule (Kieselgel für Trockensäulen) und eluiert mit Pentan. Das Lösungsmittel wird erneut über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abgezogen. und bei der Sublimation des festen Rückstandes (geschlossene Apparatur, Normaldruck) resultieren 700 mg **12** (77.2%) vom Schmp. 96–105°C.

IR (KBr): 1638  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (s;  $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s;  $\text{CH}_3$ ) und 5.37 („s“; 2 Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.22 (q; C-12), 16.17 (q; C-11), 29.18 (t; C-9\*\*\*), 33.93 (t; C-10\*\*\*), 35.20 (t; C-2\*\*\*), 36.14 (t; C-4\*\*\*), 43.57 (s; C-7 oder C-8, eines der beiden Signale ist verdeckt), 42.35 (d; C-1\*\*), 49.78 (d; C-3\*\*), 124.04 (d; C-5\*) und 135.20 (d; C-6\*). Folgende wesentlich intensitätsschwächere Signale sprechen für das Vorliegen eines Doppelbindungsisomeren: 15.11, 19.16, 30.35, 34.38, 36.86, 41.97, 44.82, 46.65, 48.31, 48.62, 126.74 (d) und 136.99 (d). – MS (70 eV, 110°C):  $m/e$  = 162 ( $\text{M}^+$ , 22%), 147 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 18%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.80 H 11.27

*7,8-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>3,8</sup>]decan* (**13**): Die Lösung von 260 mg **12** in 20 ml frisch destilliertem Pentan wird mit einer Spatelspitze Palladium-Kohle versetzt. Nach Abkühlen mit flüssiger Luft wird das Gefäß evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt. Man belässt 24 h bei Raumtemp. und erneuert während dieser Zeit mehrfach die Wasserstoffatmosphäre. Danach wird die Lösung durch 4 cm Kieselgel gepreßt zur Entfernung der Palladium-Kohle. Das Pentan wird unter Normaldruck über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Nach Sublimation (Normaldruck, geschlossenes System) resultieren 160 mg **13** (60.9%) in analysenreiner Form. Schmp. 150–156°C.

IR (KBr): 2881  $\text{cm}^{-1}$  (C–H). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (s;  $\text{CH}_3$ ) und 0.71 (s;  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 13.68 (q; C-12), 19.73 (q; C-11), 18.60 (t; C-5), 25.96 („T“; C-10), 31.30 (t; C-2\*\*\*),

31.60 (t; C-4\*\*\*), 32.27 (t; C-6\*\*\*), 35.95 (,T"; C-9), 43.86 (d; C-1\*), 45.37 (d; C-3\*), 44.52 (s; C-7\*\*), 46.49 (s; C-8\*\*). – MS (70 eV, 50°C):  $m/e$  = 164 (M<sup>+</sup>, 26%), 149 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 33%).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.61 H 12.28

**2-exo-Allyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-ol (14):** Aus 22.8 g Magnesiumspänen und 95 ml Allylbromid wird in 940 ml absol. Ether das Grignard-Reagenz hergestellt. Dazu werden 18.5 g (+)-Camphenilon ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +10.7°) in 20 ml Ether getropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung gießt man auf 300 g Eis und setzt solange festes Ammoniumchlorid zu, bis der Hydrolyseniederschlag aufgelöst ist. Die übliche Aufarbeitung erbringt 22.5 g **14** (93%) vom Sdp. 64 – 65°C/0.05 Torr.

IR (Film): 3429 (OH), 3046 (C=CH) und 1640 cm<sup>-1</sup> (C=C). – [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +4.75° (CHCl<sub>3</sub>, c = 0.94). – ORD: Positiver CE. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93 (s; CH<sub>3</sub>), 0.99 (s; CH<sub>3</sub>), 1.45 (s; OH), 2.11 (m; 1 Brückenkopf-H), 2.29 (d; 2 Allyl-H), 4.92 – 5.23 und 5.68 – 6.08 (3 Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 21.33 (t; C-6\*), 21.98 (q; C-9\*\*), 23.96 (t; C-5\*), 26.56 (q; C-8\*\*), 34.51 (t; C-7), 42.22 (t; C-1\*), 43.01 (s; C-3), 47.35 (d; C-4\*\*\*), 50.12 (d; C-1\*\*\*), 79.26 (s; C-2), 119.08 (t; C-3') und 135.59 (d; C-2'). – MS (70 eV, 45°C):  $m/e$  = 180 (M<sup>+</sup>, 11%), 165 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 7%), 162 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, 8%), 139 (M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 4%).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.84 H 11.28

**2-Allylidene-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan (15):** Bei Einwirkung von Protonen- oder Lewis-Säuren auf **14** entsteht u. a. **15**. Quantitativ und rein bildet sich **15** bei der Destillation von **19**. Siedebereich: 48 – 65°C/0.45 Torr.

IR (Film): 3055 (C=CH), 1682 (C=C), 1663 (C=C), 1606 cm<sup>-1</sup> (C=C). – [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +22.4° (CHCl<sub>3</sub>, c = 0.27). – ORD: Positiver CE. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.02 (s; CH<sub>3</sub>), 1.05 (s; CH<sub>3</sub>), 1.89 (m; Brückenkopf-H), 3.00 (m; Brückenkopf-Allyl-H) und 4.82 – 6.65 (m; Vinyl-H, Spektrum höherer Ordnung). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.8 (,T"; C-6\*), 25.6 (q; C-9\*\*), 28.1 (,T"; C-5\*), 28.8 (q; C-8\*\*), 37.3 (t; C-7), 41.9 (d; C-4\*\*\*), 47.9 (d; C-1\*\*\*), 113.0 (t; C-3'), 116.6 (d; C-1'), 134.7 (d; C-2') und 160.5 (s; C-2). – MS (70 eV, 52°C):  $m/e$  = 162 (M<sup>+</sup>, 33%), 147 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 33%).

**3,3-Dimethyl-2-exo-(2-propinyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-ol (16):** Aus 6.1 g Magnesium und 18.9 ml Propargylbromid wird unter Zusatz einer Spur Quecksilber(II)-chlorid in 30 ml absol. Ether das Grignard-Reagenz gewonnen. Dazu fügt man 9.0 g Camphenilon und röhrt weitere 30 min bei Raumtemp., gießt auf 200 ml eisgekühlte gesättigte Ammoniumchloridlösung und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 9.5 g (82%).

IR (Film): 3533 (OH), 3308 (C=CH) und 2120 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (s; CH<sub>3</sub>), 1.05 (s; CH<sub>3</sub>), 2.43 (,T"; CH<sub>2</sub>C≡C).

#### (3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-2-propanon (17)

a) Durch Säurebehandlung von **16**: Bei 1 stdg. Erhitzen von **16** in 98 proz. Ameisensäure, oder bei 5 h Kochen unter Rückfluß in Benzol mit Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure, oder durch Lösen von **16** in einem Gemisch von Phosphorpentoxid/Methansulfonsäure und 2 h Einwirkdauer bei Raumtemp.<sup>30)</sup>; stets bildete sich **17** als einziges Produkt. Daneben wurden noch eine Vielzahl von sauren Bedingungen studiert, die jeweils **17** als Hauptprodukt erbrachten.

b) Durch Oxidation von **19**: Man tropft bei 25°C langsam eine Lösung von 1.5 g **19** in 30 ml Ether zur Mischung von 0.9 g Natriumdichromat, 1.5 ml Schwefelsäure und 7 ml Wasser. Nach 2 h wird wie üblich aufgearbeitet, wobei 0.9 g **17** (61%) resultieren<sup>31)</sup>.

IR (Film): 1695 (α,β-ungesätt. C=O) und 1612 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (s; 6 H von gem. CH<sub>3</sub>), 2.20 (s; Acetyl-CH<sub>3</sub>), 3.91 (m; Allyl-H) und 5.85 (s; Vinyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.26 (t; C-6\*), 25.42 (q; C-12\*\*), 27.63 (t; C-5\*), 28.32 (q; C-11\*\*), 31.21 (q; C-10\*\*), 37.51 (t; C-7\*), 43.67 (d; C-4\*\*\*), 44.26 (s; C-3), 46.79 (d; C-1\*\*\*), 115.86 (d; C-8), 178.15 (s; C-2) und 198.69 (s; C-9). – MS (70 eV, 58°C):  $m/e$  = 178 (M<sup>+</sup>, 64%), 163 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 34%), 135 (M<sup>+</sup> – Acetyl, 28%).

(3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)acetaldehyd (18): Zu einer eisgekühlten Lösung von 27.2 g (+)-Camphen in 100 ml Dimethylformamid werden unter heftigem Rühren 18.4 ml Phosphoroxychlorid so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht 20°C übersteigt. Anschließend wird 3 h auf dem Wasserbad erwärmt und darauf mit Eis hydrolysiert. Fraktionierende Destillation i. Vak. erbringt 17.4 g (53.1%) **18**<sup>32)</sup> vom Sdp. 90–92°C/2 Torr.

IR (Film): 1680 (α,β-ungesätt. CHO), 1645 cm<sup>−1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (s; 6 H von gem. CH<sub>3</sub>), 3.73 (m; Allyl-H), 5.72 (d; Vinyl-H, J ≈ 8 Hz) und 9.90 (d; CHO, J ≈ 8 Hz).

2-(3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-methylethanol (19): Aus 0.56 g Magnesiumspänen und 1.4 ml Methyliodid in 10 ml absol. Ether gewinnt man das Grignard-Reagenz, zu dem 3.0 g **18**, gelöst in 5 ml Ether, unter Rühren getropft werden. Vor der üblichen Aufarbeitung erhitzt man noch 2 h zum Rückfluß und gewinnt so 2.3 g **19** (70%). Das Rohprodukt erweist sich als sehr empfindlich und zersetzt sich bereits beim Versuch der Vakuumdestillation quantitativ zu **15**. Es wird deshalb lediglich durch sein IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakterisiert.

IR (Film): 3375 (OH), 1682 cm<sup>−1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (s; 6 H von gem. CH<sub>3</sub>), 1.15 (d; CH<sub>3</sub> gem. zu OH), 3.00 (m; Brückenkopf-Allyl-H), 3.67 (s; OH), 4.48 (m; 1 H gem. zu OH) und 4.97 (d; Vinyl-H, J ≈ 8 Hz).

#### 2-exo-(4-Chlor-3-pentenyl)-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo-ol (20)

a) Darstellung von *cis/trans*-2-Chlor-5-iod-3-penten: 70 g 2,5-Dichlor-2-penten<sup>18)</sup> werden mit 90 g wasserfreiem, fein gepulvertem Natriumiodid in 730 ml absol. Aceton 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen filtriert man vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und zieht die Hauptmenge des Acetons im Rotationsverdampfer ab. Übliche Aufarbeitung führt zu 84.1 g 2-Chlor-5-iod-2-penten (71%).

IR (Film): 1666 cm<sup>−1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18 (m; Allyl-CH<sub>3</sub>), 2.73 (q; Allyl-CH<sub>2</sub>, J ≈ 7 Hz), 3.10 (t; CH<sub>2</sub>I, J ≈ 7 Hz) und 5.52 (m; Vinyl-H).

b) Darstellung von **20**: Die Lösung von 15 g (+)-Camphenilon ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +71° (EtOH, c = 2.31)) und 28 g 2-Chlor-5-iod-2-penten in 33 ml absol. THF wird unter heftigem Rühren zur eisgekühlten Suspension von 1.7 g Lithium in 30 ml absol. THF getropft. Nach 15 h bei Raumtemp. filtriert man über Glaswolle und arbeitet wie üblich auf. Durch Kugelrohrdestillation werden bei ca. 80°C/0.5 Torr 7.5 g (+)-Camphenilon als erste Fraktion zurückgewonnen. Bei ca. 110°C gehen dann 10.3 g **20** (78%, bezogen auf Umsatz) über. Eine analytische Probe wird mit präp. DSC (Cyclohexan/Essigester 6:1) weiter gereinigt.

IR (Film): 3434 (OH) und 1667 cm<sup>−1</sup> (C=C). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +16.2° (CHCl<sub>3</sub>, c = 3.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (s; gem. CH<sub>3</sub>), 0.92 (s; gem. CH<sub>3</sub>), 2.05 (m; Vinyl-CH<sub>3</sub>) und 5.30–5.66 (m; Vinyl-H). – MS (70 eV, 110°C): m/e = 242 (6%), 244 (M<sup>+</sup>, 3%), 224 (34%), 226 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, 13%).

3-endo-Acetyl-2,6-dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (21): 12.0 g **20** werden in 60 ml 98 proz. Ameisensäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird unter Eiskühlung vorsichtig mit Kalilauge neutralisiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation erbringt bei ca. 70°C/0.5 Torr 7.7 g reines **21** (76%).

IR (Film): 1704 cm<sup>−1</sup> (C=O). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = −17.5° (CHCl<sub>3</sub>, c = 2.79). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.66 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 0.85 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 2.12 (s; Acetyl-CH<sub>3</sub>) und 2.68 (dd; H gem. zu Acetyl). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 15.18 (q; C-12\*), 20.26 (q; C-11\*), 22.49 (t; C-9\*\*), 22.88 (t; C-8\*\*), 24.67 (t; C-10\*\*), 30.68 (q; C-14), 33.86 (t; C-5\*\*), 40.01 (t; C-4\*\*), 47.10 (d; C-7\*\*\*), 47.58 (d; C-1\*\*\*), 50.45 (s; C-6\*\*\*\*), 51.19 (s; C-2\*\*\*\*), 63.94 (d; C-3) und 209.89 (s; C-13). – MS (70 eV, 40°C): m/e = 206 (M<sup>+</sup>, 19%), 191 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 3%), 163 (M<sup>+</sup> – Acetyl).

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 179–181°C.

*3-endo-Acetoxy-2,6-dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (22):* Zu 7.69 g 21, gelöst in 40 ml Eisessig, werden ein Tropfen konz. Schwefelsäure, 11 ml Trifluoressigsäure-anhydrid und 12 ml Wasserstoffperoxid (80proz.) langsam unter Eiskühlung zugetropft. Nach 24 h bei Raumtemp. zersetzt man überschüssige Perverbindingen mit Eisen(II)-sulfat-Lösung, behandelt mit Kalilauge und arbeitet wie üblich auf. Nach Kugelrohrdestillation wird eine analytische Probe durch präp. DSC (Cyclohexan/Essigester 8:1) gereinigt. Ausb. 2.1 g 22 (25.3%).

IR (Film): 1730 cm<sup>-1</sup> (Acetat). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.73 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 0.89 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 2.02 (s; Acetat), 4.84 (dd; CH gem. zu OAc, J<sub>1</sub> ≈ 11 Hz, J<sub>2</sub> ≈ 7 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.94, 20.92, 21.14, 22.73, 22.91, 28.12, 34.61, 36.60, 46.31, 47.45, 49.19 (s; C-6\*), 49.97 (s; C-2\*), 82.39 (d; C-3) und 170.81 (s; C-13). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +6.5° (CHCl<sub>3</sub>, c = 3.09). – ORD: Negativer CE. – MS (70 eV, 55 °C): m/e = 222 (M<sup>+</sup>, 8%), 162 (M<sup>+</sup> – HOAc, 29%), 147 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – HOAc, 23%).

*2,6-Dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3-endo-carbonsäure (25):* Die alkalische Phase des vorstehend beschriebenen Ansatzes wird mit 10proz. Schwefelsäure angesäuert und wie üblich aufgearbeitet. Hierbei resultieren 2.62 g 25 (33.7%) vom Schmp. 134 – 136 °C (Methanol/Wasser).

IR (Film): 3333 (CO<sub>2</sub>H), 1692 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>H). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -3.1° (CHCl<sub>3</sub>, c = 1.99). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 0.87 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 2.18 (s; breit), 2.58 (t; H gem. zu CO<sub>2</sub>H, J ≈ 9 Hz) und 11.08 (s; CO<sub>2</sub>H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.99 (q; C-11), 20.65 (q; C-12), 22.74 (t; C-9\*), 22.80 (t; C-8\*), 25.09 (t; C-10\*), 33.94 (t; C-4\*), 40.52 (t; C-5\*), 46.80 (d; C-1\*\*\*), 47.86 (d; C-7\*\*\*), 49.85 (s; C-2\*\*\*\*), 51.76 (s; C-6\*\*\*\*), 56.06 (d; C-3), 180.81 (C-13). – MS (70 eV, 120 °C): m/e = 208 (M<sup>+</sup>, 26%), 193 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 15%), 190 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, 5%).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.97 H 9.60

*2,6-Dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3-endo-ol (23):* 1.62 g 22 werden über Nacht in 15 ml Ethanol mit 2 ml Wasser und 0.56 g KOH unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird ein Material gewonnen, das über präp. DSC gereinigt wird. Dabei fallen 1.02 g 23 als teilkristalline Substanz an (77.6%).

IR (Film): 3284 cm<sup>-1</sup> (OH). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -3.1° (CHCl<sub>3</sub>, c = 1.16). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.74 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 0.86 (s; ang. CH<sub>3</sub>), 3.80 (dd; H gem. zu OH, J<sub>1</sub> ≈ 6 Hz, J<sub>2</sub> ≈ 11 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.07 (q; C-11), 21.00 (q; C-12), 22.84 (t; C-9\*), 23.03 (t; C-8\*), 34.32 (t; C-10), 31.43 (t; C-4\*\*), 36.31 (t; C-5\*\*), 46.22 (d; C-7\*\*\*), 47.39 (d; C-1\*\*\*), 49.06 (s; C-6\*\*\*\*), 49.95 (s; C-2\*\*\*\*) und 81.39 (d; C-3). – MS (70 eV, 65 °C): m/e = 180 (M<sup>+</sup>, 30%), 165 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 7%), 162 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, 5%), 147 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>, 19%).

*2,6-Dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan-3-on (24):* Man röhrt 0.5 g 23 zusammen mit 5.0 g Pyridiniumchlorochromat-Komplex<sup>21)</sup> in 60 ml absol. Methylenechlorid über Nacht bei Raumtemp. Die Aufarbeitung führt zu 0.3 g wachsartigem 24 (60%).

IR (Film): 1727 cm<sup>-1</sup> (C=O). – [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -16.2° (CHCl<sub>3</sub>, c = 1.66). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (s; CH<sub>3</sub>) und 1.01 (s; CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 15.86 (q; C-12\*), 20.87 (q; C-11\*), 22.42 (t, T\*; C-10\*\*), 23.17 (t, T\*; C-9\*\*), 34.98 (t, T\*; C-8\*\*), 35.82 (t; C-5\*\*), 36.34 (t; C-4\*\*), 45.57 (d; C-7\*\*\*), 46.11 (s; C-6\*\*\*\*), 50.69 (d; C-1\*\*\*) und 56.50 (s; C-2\*\*\*\*). Das Carbonyl-C-Atom C-3 war unter den gegebenen Meßbedingungen nicht auffindbar. – MS (70 eV, 50 °C): m/e = 178 (M<sup>+</sup>, 77%), 163 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 35%).

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 167 – 168 °C.

*2,6-Dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-3-en (2; „Alben“):* Die Lösung von 544 mg 25 in 15 ml trockenem, frisch destilliertem Benzol wird mit 1 ml Pyridin sowie mit 1.4 g Bleitetraacetat versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Dabei setzt spontane Gasentwicklung ein. Nach 2 h filtriert man die erkaltete Lösung vom ausgesunkenen Bleidiacetat ab und wäscht mit absol. Ether nach.

Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser, einmal mit verd. Salzsäure, dreimal mit verd. Natriumcarbonatlösung, erneut zweimal mit Salzsäure sowie abschließend zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

Nach Zusatz von 40 ml frisch destilliertem Ethanol kann nun das Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne entfernt werden (Normaldruck!). Den Rückstand nimmt man mit Wasser und Ether auf und wäscht mehrfach mit Wasser. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird erneut bei Normaldruck und Verwendung einer 30-cm-Vigreux-Kolonne eingeengt (Ölbad, Badtemp. ca.  $60^\circ\text{C}$ ). Bei Sublimation unter Normaldruck resultiert ein Feststoff. Sehr reines Material erhält man, wenn das Rohprodukt vor der Sublimation über eine Trockensäule chromatographiert wird (Kieselgel für Trockensäulenchromatographie). Bei Verwendung von absol. Pentan wird 2 zusammen mit der Laufmittelfront von der etwa 10 cm langen Säule eluiert. Ausb. 114 mg (26.8%), Schmp.  $113 - 115^\circ\text{C}$  (Subl. im zugeschmolzenen Röhrchen, da 2 extrem flüchtig ist).

IR (KBr):  $1629\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$  (s; 6H von  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (t; Allyl-H,  $|J_{5,4} + J_{5,3}| = 4.4\text{ Hz}$ ), 5.26 und 5.56 (dt; Vinyl-H,  $J_{3,4} = 5.5\text{ Hz}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18.09$  (q; C-11), 20.67 (q; C-12), 23.83 (t; C-8 und C-9), 34.23 (dd; C-10), 46.61 (s; C-6), 47.13 (d; C-7\*), 50.36 (d; C-1\*), 51.83 (t; C-5), 56.38 (s; C-2), 128.34 (d; C-4), 139.65 (d; C-3). —  $[\alpha]_D^{20} = -6.5^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 1.17$ ). — MS (70 eV,  $85^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 162$  ( $\text{M}^+$ , 12%), 147 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 36%). Aus dem Verhältnis  $I_{\text{M}^+}/I_{\text{M}^-}/I_{\text{M}^{+2}} = 1000:134:8$  folgt die Summenformel zu  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.75 H 11.19

*2,6-Dimethyl-exo-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan* (26): 20 mg optisch aktives 2 werden mit einer Spatelspitze Palladiumkohle versetzt und das Reaktionsgefäß bei der Temperatur der flüssigen Luft evakuiert. Nach Auffüllen mit Wasserstoff unter Normaldruck beläßt man 24 h bei Raumtemp. und füllt mehrfach Wasserstoff nach. Der optisch inaktive Kohlenwasserstoff kann direkt aus dem Reaktionsgefäß sublimiert werden. Ausb. 16 mg 26 (79.2%), Schmp.  $130 - 131^\circ\text{C}$  (Subl. im zugeschmolzenen Röhrchen).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (s; 6H von  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.58$  (q; C-11 und C-12), 23.03 (t; C-4, C-8 und C-9), 34.10 („T“; C-10), 43.58 (t; C-3 und C-5), 47.75 (d; C-1 und C-7), 48.86 (s; C-2 und C-6).

## Literatur

- 1) W. Kreiser, L. Janitschke, W. Voss, L. Ernst und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112**, 397 (1979), vorstehend.
- 2) K. Vokáč, Z. Samek, V. Herout und F. Šorm, Tetrahedron Lett. **1972**, 1665.
- 3) D. C. Kleinfelter und P. von R. Schleyer, Org. Synth. **42**, 79 (1962).
- 4) E. J. Corey, R. Hartmann und P. A. Vatakencherry, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2611 (1962).
- 5) E. W. Colwin, S. Malchenko, R. A. Raphael und J. S. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 1989.
- 6) W. Haunesser, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig 1975.
- 7) U. Schöllkopf, H.-H. Hausberg, I. Hoppe, M. Segal und U. Reiter, Angew. Chem. **90**, 136 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 117 (1978).
- 8) P. T. Lansbury, Acc. Chem. Res. **5**, 311 (1972).
- 9) P. G. Gassman und P. G. Pape, J. Org. Chem. **29**, 160 (1964).
- 10) P. T. Lansbury und R. M. Boden, Tetrahedron Lett. **1973**, 5017.
- 11) G. Buchbauer, Tetrahedron Lett. **1977**, 7.
- 12) D. F. Schneider und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. C **1967**, 1686.
- 13) W. Vaughan, J. Wolinsky, R. R. Duetgen, S. Grey und F. S. Seichter, J. Org. Chem. **35**, 400 (1970).
- 14) P. C. Moews, J. R. Knoz und W. R. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. **100**, 260 (1978).
- 15) W. Kreiser und L. Janitschke, Tetrahedron Lett. **1978**, 601.
- 16) A. Nickon und J. L. Lambert, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1905 (1966).
- 17) P. J. Pearce, D. H. Richards und N. F. Scilly, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 1655.
- 18) M. S. Newman und G. Kaugars, J. Org. Chem. **31**, 1379 (1966).

- <sup>19)</sup> W. Kreiser, L. Janitschke und L. Ernst, Tetrahedron **34**, 131 (1978).  
<sup>20)</sup> E. J. Corey, Z. Arnold und J. Hutton, Tetrahedron Lett. **1970**, 307.  
<sup>21)</sup> J. C. Collins, W. W. Hess und F. J. Frank, Tetrahedron Lett. **1968**, 3363.  
<sup>22)</sup> C. A. Grob, M. Ohta und A. Weiss, Angew. Chem. **70**, 343 (1958); Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).  
<sup>23)</sup> W. R. Vaughan und R. Perry jr., J. Am. Chem. Soc. **75**, 3168 (1953).  
<sup>24)</sup> W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. **1952**, 4735.  
<sup>25)</sup> J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff und D. Willner, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3986 (1961).  
<sup>26)</sup> D. L. Adams und W. R. Vaughan, J. Org. Chem. **37**, 3906 (1972).  
<sup>27)</sup> A. W. Bushell und P. Wilder jr., J. Am. Chem. Soc. **89**, 5720 (1967).  
<sup>28)</sup> P. Wilder jr. und W.-C. Hsieh, J. Org. Chem. **36**, 2552 (1971). — <sup>28a)</sup> Ann. b. d. Korr. (2.11. 1978); s. a. R. R. Dimmel und W. Y. Fu, J. Org. Chem. **38**, 3778 (1973).  
<sup>29)</sup> D. R. Adams, S. P. Bhatnagar und R. C. Cookson, Phytochemistry **14**, 1459 (1975).  
<sup>30)</sup> P. E. Eaton, G. R. Carlson und J. T. Lee, J. Org. Chem. **38**, 4071 (1973).  
<sup>31)</sup> X. Creary, F. Hudock, M. Keller, J. F. Kerwin jr. und J. P. Dinnocenzo, J. Org. Chem. **42**, 409 (1977).  
<sup>32)</sup> Beilstein, I. Erg.-Werk, Bd. 7, S. 106.

[138/78]