

# DIE ISOMEREN BICYCLO[4.2.1]NONEN-(2)-OL-(4) UND BICYCLO[4.2.1]NONANOLE-(3)<sup>1</sup>

GERHARD KLEIN und WOLFGANG KRAUS\*

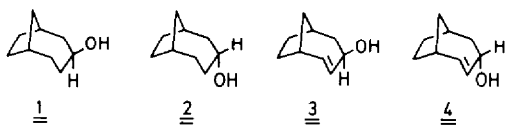
Chemische Institute der Universitäten Tübingen und Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Deutschland

(Received in Germany 29 November 1976)

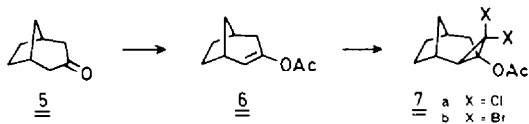
**Zusammenfassung**—Die Darstellung von *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-ol-(4) (3) und (4) sowie von *exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(3) (1) und (2) aus 3,3-Dihalotricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonyl-Derivaten wird beschrieben. Über die Konfiguration der Allylalkohole 3 und 4 wird die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

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

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Solvolyse von Bicyclononan-Derivaten benötigten wir die epimeren Bicyclo[4.2.1]nonanole-(3) (1) und (2), die bei der Solvolyse von Cycloocten-(4)-yl-(1)-methyl- und Bicyclo[3.3.1]nonyl-(2)-sulfonaten als Nebenprodukte gebildet werden.<sup>2</sup> Die beiden Alkohole sind zwar prinzipiell durch Reduktion von Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3)<sup>2-5</sup> zugänglich, doch ist eine Trennung und Strukturzuordnung bisher nicht möglich gewesen. Mit der gezielten Darstellung der Allylalkohole 3 und 4 haben wir nunmehr einen Weg zur Lösung dieses Problems gefunden.

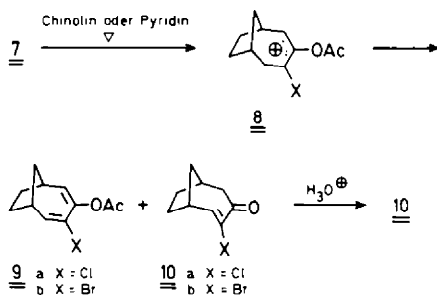


*Exo*- und *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-ol-(4) (3) und (4) Ausgangspunkt zur Darstellung der epimeren Alkohole 3 und 4 war Bicyclo[3.2.1]octanon-(3) (5).<sup>6-8</sup> Dessen Enolacetat (6) wurde mit Chloroform bzw. Bromoform und Natronlauge in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid<sup>9</sup> in die Dihalocarbonaddukte 7<sup>4</sup> übergeführt.

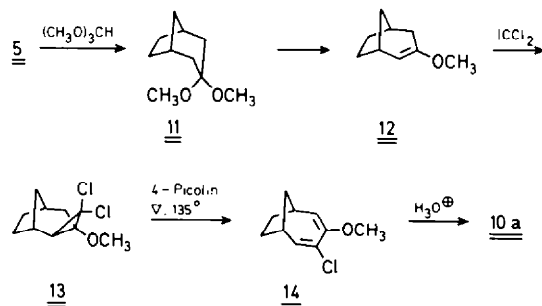


Die Thermolyse von 7a in Chinolin bzw. 7b in Pyridin ergab Gemische der Dienolacetate 9 und der Halogenketone 10 im Verhältnis 70:30 (X = Cl) bzw. 50:50 (X = Br). Im Destillat liessen sich Acetylchinoline NMR-spektroskopisch nachweisen. Die bei der Thermolyse beobachtete Entacylierung war daher vermutlich schon während der Ringöffnung durch Angriff der Base auf das tricyclische Acetat 7 oder mit grösserer Wahrscheinlichkeit auf die kationische Zwischenstufe 8 erfolgt, aber nicht durch Hydrolyse während der Aufarbeitung. Die

Produkte wurden säulenchromatographisch getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die säurekatalysierte Hydrolyse der Gemische aus 9 und 10 ergab die reinen Ketone 10 in Ausbeuten von 50–60% (X = Cl) bzw. 66% (X = Br), bezogen auf 7.



Noch wesentlich bessere Ergebnisse wurden bei der Thermolyse von 3,3-Dichlor-4-methoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan (13) erzielt, welches aus 5 über das Dimethylketal 11 und den Enoläther 12 leicht zugänglich ist. Die Thermolyse<sup>10</sup> von 13 in 4-Picolin und nachfolgende saure Hydrolyse ergab gaschromatographisch reines 10a in einer Gesamtausbeute von 42%, bezogen auf 5.

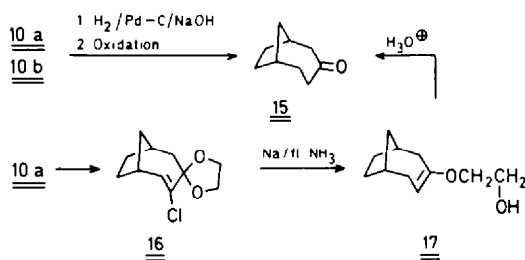


Die Stellung der Carbonylgruppen an C-4 ergab sich aus der katalytischen Hydrierung über Palladium/Kohle in Gegenwart von Natronlauge. Hierbei entstand das bekannte Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (15).<sup>2-5</sup>

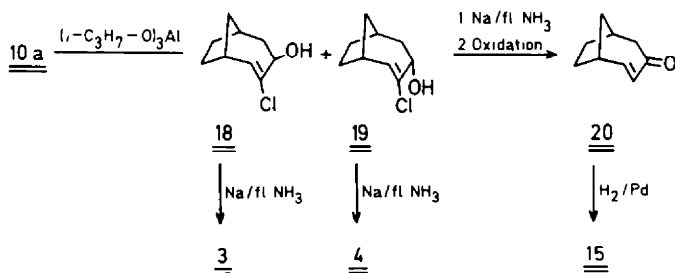
Die Reduktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen mit

\*Neue Anschrift: Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Deutschland.

Natrium in flüssigem Ammoniak führt häufig überwiegend unter 1,4-Addition zu den gesättigten Ketonen.<sup>11</sup> Deshalb wurde **10a** zunächst in das Äthylenketal **16** übergeführt. **16** reagierte jedoch mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Öffnung des Dioxolanringes<sup>12</sup> zum Hydroxyäthylenoläther **17**, dessen saure Hydrolyse wiederum Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**) ergab.

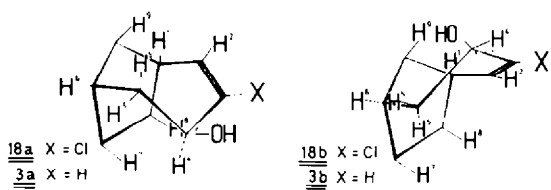


Die Reduktion von **10a** mit Aluminiumisopropylat<sup>†</sup> führte demgegenüber ohne Absättigung der Doppelbindung zu einem Gemisch der stereoisomeren Chlorallylkohole **18** und **19**, die sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak ohne Absättigung der Doppelbindung zu **3** bzw. **4** enthalogenieren liessen. Nachfolgende Oxidation mit Braunstein lieferte Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4) (**20**), dessen Struktur wiederum durch Hydrierung zu Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**) festgelegt wurde.



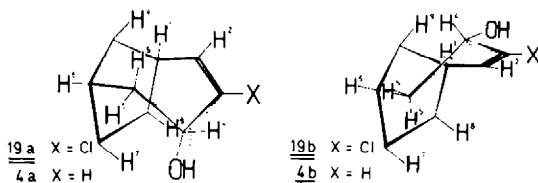
Die säulenchromatographische Trennung der enthalogenierten Allylkohole **3** und **4** war nicht möglich. Dagegen konnten die Chlorallylkohole **18** und **19** durch Chromatographie an Kieselgel ohne Schwierigkeiten rein erhalten werden. Die anschließende Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte **3** und **4**, ebenfalls in reiner Form. Die Zugehörigkeit der Reaktionsprodukte zum Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-yl-(4)-System wurde jeweils durch Oxidation zum Enon **10a** bzw. **20** und Hydrierung zum Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**) gesichert. Die Zuordnung der Konfigurationen von **18**, **19**, **3** und **4** erfolgte NMR-spektroskopisch:

Für die Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-*exo*-yl-(4)-Derivate **18** und **3** sind prinzipiell zwei spannungsarme Konformationen denkbar, nämlich die Twist-Sessel-Konformation **18a** bzw. **3a** und die Twist-Wannenformen **18b** bzw. **3b**.



<sup>†</sup>Über den Verlauf der Reduktion von **10a** werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Am Modell lässt sich erkennen, dass in **18a** und **3a** eine Wechselwirkung zwischen dem *endo*-H-Atom an C-4 und den *endo*-H-Atomen an C-7 sowie, etwas schwächer, an C-8 besteht, die zusammen mit der durch die nicht ideale syn-clinale Anordnung der H-Atome an C-5 und C-6 hervorgerufenen Torsionsspannung eine Erhöhung der Spannungsenergie zur Folge haben sollte. Demgegenüber ist jedoch in den Wannenkonformationen **18b** und **3b** eine erhebliche Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe an C-4 und dem syn-ständigen H-Atom an C-9 zu vermuten. Eine weitere Erhöhung der Spannungsenergie resultiert aus der syn-periplanaren Anordnung des H-Atoms an C-5 (*exo*) und C-6. Es ist daher anzunehmen, dass die *exo*-Alkohole **18** und **3** in einer etwas abgeflachten Twist-Sessel-Konformation vorliegen, in der die Wechselwirkung zwischen *endo*-H-4 und *endo*-H-7 sowie die Torsionsspannung zwischen H-5 und H-6 auf ein Minimum reduziert ist.



Für die *endo*-Alkohole **19** und **4** gelten die gleichen Überlegungen: In den Twist-Sessel-Konformationen **19a**

und **4a** ist neben der Torsionsspannung zwischen H-5 und H-6 mit einer Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und den *endo*-H-Atomen an C-7 und C-8 zu rechnen. Die dadurch bedingte Energieerhöhung kann durch ein Abflachen des Ringes etwas vermindert werden. Die Twist-Sessel-Konformationen **19a** und **4a** dürften daher im Vergleich zu den Wannenkonformationen **19b** und **4b** die niedrigere Energie besitzen, in denen neben der Torsionsspannung zwischen *exo*-H-5 und H-6 eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen *exo*-H-4 und syn-H-9 besteht. Durch ein Abflachen der Wannenkonformationen würden diese Wechselwirkungen nur geringfügig verringert.

Unter diesem Gesichtspunkt war daher zu erwarten, dass die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Konfiguration der Allylkohole erlauben würden. Am Modell lässt sich abschätzen, dass in einer etwas abgeflachten Twist-Sessel-Konformation des 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-2-*endo*-ols-(4) (**19a**) der Torsionswinkel zwischen H-5 (*endo*) bzw. H-5 (*exo*) und H-4 jeweils ungefähr 60° beträgt. Das Signal von H-4 sollte daher in erster Näherung in ein Triplett aufgespalten werden. Der Torsionswinkel zwischen H-2 und H-4 lässt sich zu etwa 15° abschätzen, das Triplett sollte daher durch eine allylische long range Kopplung nicht nennenswert weiter aufgespalten werden.<sup>13</sup> Das 90-MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des bei der Meerwein-Ponndorf-

Reduktion von **10a** als Hauptprodukt entstandenen Chlorallylkohols entspricht diesem Schema: H-4:  $\tau = 5.56$ , t,  $J = 5.0$  Hz; H-2:  $\tau = 3.80$ , d,  $J = 8.75$  Hz. Deshalb wurde dieser Substanz die Struktur des 3 - Chlor - bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *endo* - ols - (4) (**19**) zugeordnet. Das Spektrum zeigte bis zu Temperaturen von 140°C keine Veränderungen, sodass ein Übergang in die Wannenkonformation erst bei noch höheren Temperaturen in Betracht gezogen werden muss.

In der Twist-Sessel-Konformation des 3 - Chlor - bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *exo* - ols - (4) (**18a**) lassen sich für die Torsionswinkel folgende Bereiche abschätzen:  $\angle$  H-5 (*exo*)-H-4 = 200°,  $\angle$  H-5 (*endo*)-H(4) = 70°,  $\angle$  H-2-H-4 = 110°. Man erwartet deshalb eine Aufspaltung des H-4-Signals durch Kopplung mit H-5 (*exo*) und H-5 (*endo*) in ein doppeltes Dublett. Durch allylische long-range-Kopplung mit H-2 sollte jede dieser vier Linien nochmals in ein Dublett aufgespalten werden, sodass für das H-4-Signal insgesamt acht Linien gleicher Intensität resultieren sollten. Das 90-MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aus **10a** in geringerer Menge gebildeten Chlorallylkohols (Abb. 1) erfüllt diese Voraussagen. Deshalb wurde dieser Verbindung die Struktur des *exo*-Isomeren **18** zugeordnet.

Die richtige Zuordnung der Kopplungen wurde durch NMR-Doppelresonanzmessungen sichergestellt. Die sich dabei im Spektrum von **18** ergebenden Veränderungen zeigt Abb. 1.

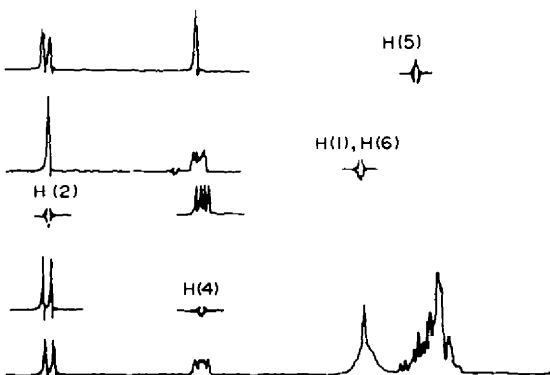


Abb. 1. Entkoppelte 90-MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 3 - Chlor - bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *exo* - ol - (4) (**18**).

Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-4 (407 Hz) vereinfachte sich das H-2-Signal (566 Hz) zu einem Dublett ( $J = 9$  Hz), hervorgerufen durch Kopplung mit H-1. Umgekehrt ergab das 8-Linien-Signal für H-4 beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-2 (566 Hz) 4 Linien gleicher Intensität. Einstrahlung der Frequenz der Brückenkopfprotonen (235 Hz) vereinfachte das Signal für H-2 in ein Dublett ( $J = 2.0$  Hz); ebenso wurde für H-4 durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-5 (175 Hz) ein Dublett ( $J = 2.0$  Hz) erhalten. Damit war sichergestellt, dass es sich bei der long-range-Aufspaltung von H-2 tatsächlich um eine allylische Kopplung mit H-4 und nicht um eine W-Kopplung mit H-9 (*anti*) handelt.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der enthalogenierten Bicyclononole (**3**) und (**4**) unterscheiden sich noch stärker voneinander als die Spektren von **18** und **19**. Das 60 MHz-Spektrum von **3** (Abb. 2) zeigt für H-2 bei  $\tau = 4.05$  ein Signal, welches erwartungsgemäß durch Kopplung mit H-3 ( $J = 12.0$  Hz), H-1 ( $J = 8.5$  Hz) und H-4 ( $J = 2.4$  Hz) in 8 Linien aufspaltet, wobei allerdings zwei Linien zusammenfallen. Das Signal für H-3 ( $\tau = 4.40$ )

zeigt die beiden verbreiterten Teile eines AB-Dubletts ( $J = 12.0$  Hz), welche durch Kopplung mit H-2 entstehen. Die beiden Äste sind durch W-Kopplung mit H-1 ( $J = 1$  Hz) und vicinale Kopplung mit H-4 ( $J = 2.4$  Hz) verbreitert. Die kleine Kopplungskonstante für H-3/H-4 steht mit einem Torsionswinkel von 100–120° in guter Übereinstimmung. Das H-4-Signal bei  $\tau = 5.51$  müsste im Vergleich zu dem entsprechenden 8-Linien-Signal des 3-Chlor-Derivates **18** infolge der nunmehr zusätzlich möglichen Kopplung mit H-3 in 16 Linien gleicher Intensität aufgespalten sein. Da die Kopplungskonstanten  $J_{H-4/H-3}$  und  $J_{H-4/H-2}$  mit 2.4 bzw. 2.6 Hz aber fast identisch sind, kann man nur 10 Linien im Spektrum erkennen. Davon haben 6 Linien die doppelte Intensität. Durch Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-1 ( $\tau = 7.5$ ) verschwindet im Signal von H-2 die vicinale und im Signal von H-3 die W-long-range-Kopplung mit H-1. Die Signale von H-2 und H-3 vereinfachen sich zu einem AB-Quartett ( $J = 12.0$  Hz), wobei der zu H-2 gehörende Teil durch long-range-Kopplung mit H-4 ( $J = 2.6$  Hz) und der zu H-3 gehörende Teil durch vicinale Kopplung mit H-4 ( $J = 2.4$  Hz) jeweils in ein Dublett aufgespalten ist. Wenn die Resonanzfrequenz von H-4 ( $\tau = 5.51$ ) eingestrahlt wurde, vereinfachten sich die Signale von H-2 und H-3 wiederum zu einem AB-Quartett, wobei der zu H-2 gehörende Teil durch vicinale Kopplung mit H-1 ( $J = 8.5$  Hz) und der zu H-3 gehörende Teil durch W-long-range-Kopplung mit H-1 ( $J = 1.0$  Hz) weiter aufgespalten ist.

Das Signal von H-4 wird beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-2 ( $\tau = 4.05$ ) zu einem doppelten Dublett durch Kopplung mit H-5 (*exo*) und H-5 (*endo*) vereinfacht. Die Kopplung mit H-3 macht sich in einer Verbreiterung der vier Linien dieses doppelten Dubletts bemerkbar. Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz von H-5 (*endo*) und H-5 (*exo*) ( $\tau = 8.15$ ) zeigten die Signale der olefinischen Protonen (H-2 und H-3) keine Veränderung, während H-4 nun durch eine vicinale Kopplung mit H-3 ( $J = 24$  Hz) und durch eine long-range-Kopplung mit H-2 ( $J = 2.6$  Hz) aufgespalten ist. Aus den NMR-Spektren folgt also eindeutig, dass Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *exo* - ol - (4) (**3**) ebenso wie der entsprechende 3 - Chlor - *exo* - allylkohol (**18**) in einer Twist-Sessel-Konformation vorliegt.

ABXY-Spektren,<sup>14</sup> wie sie die Alkohole **3** und **4** ergeben, lassen sich nur dann als Spektren erster Ordnung interpretieren, wenn  $J_{AB}$  und  $J_{XY}$  klein gegenüber  $\Delta\tau_{AB}$ ,  $\Delta\tau_{XY}$ ,  $J_{AX}-J_{AY}$  und  $J_{BX}-J_{BY}$  sind. Diese Voraussetzung ist offenbar im *exo*-Isomeren **3** erfüllt, nicht aber im Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *endo* - ol - (4) (**4**), so dass man hier ein NMR-Spektrum erhält (Abb. 2), aus dem die Kopplungskonstanten nicht entnommen werden können.

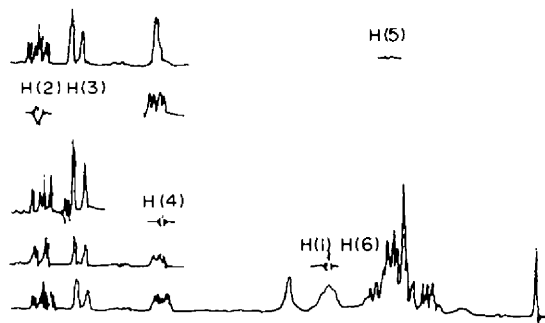


Abb. 2. Entkoppelte 90-MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-*exo*-ol-(4) (**3**).

Aufgrund der oben aufgeführten Modellbetrachtungen ist aber anzunehmen, dass auch **4** in der Sesselkonformation vorliegt.

Ein weiterer Hinweis auf die Stereochemie der Chlorallylkohole **18** und **19** ergab sich aus dem Verhalten bei der Epimerisierung. Aus den oben diskutierten Gründen war zu erwarten, dass **18** mit *exo*-ständiger OH-Gruppe die grössere thermodynamische Stabilität besitzen sollte. Die Gleichgewichtseinstellung mit Aluminiumisopropylat in Isopropanol<sup>15</sup> bestätigte diese Annahme. Allerdings war es notwendig, die Reaktion bei 105°C im Bombenrohr durchzuführen. Nach jeweils 20 Tagen hatte sich von beiden Isomeren her das gleiche *exo/endo*-Verhältnis eingestellt. Der Anteil an **18** betrug in beiden Fällen 64%. Daraus ergeben sich  $K_{exo/endo} = 1.78$  und  $\Delta G = -0.43$  kcal/Mol bei 105°C.

#### Exo- und endo-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(3), (1) und (2)

Die Hydrierung von **3** und **4** sowie von **18** und **19** über Palladium/Kohle in Pentan lieferte jeweils Gemische der gesättigten Alkohole **1** bzw. **2** mit 10% bzw. 28% Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**).<sup>1</sup> Da gesättigte Alkohole von Palladium bei Zimmertemp. im allgemeinen nicht dehydriert werden, muss angenommen werden, dass die Allylkohole am Katalysator eine intramolekulare Wasserstoffübertragung zum Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) eingehen. Goering<sup>16</sup> fand dasselbe Phänomen bei der Hydrierung von Bicyclo[3.2.1]octen - (2) - *exo* - ol - (4) über Palladium/Kohle. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, wurden die Allylkohole (**3**) und (**4**) in die entsprechenden Acetate überführt und diese in Pentan über Palladium/Kohle hydriert. Dabei bildete sich im Fall von Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *exo* - yl - (4) - acetat gaschromatographisch reines Bicyclo[4.2.1]nonan - *exo* - yl - (3) - acetat, während Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - *endo* - yl - (4) - acetat nur zu 60% zu Bicyclo[4.2.1]nonan - *endo* - yl - (3) - acetat hydriert werden konnte. Als Nebenprodukte entstanden Bicyclo[4.2.1]nonan und Essigsäure. Offenbar ist die allylische Acetatbindung im *endo*-Acetat so stark aktiviert, dass sie hydrogenolytisch gespalten werden kann. Mit Pd/CaCO<sub>3</sub> als Katalysator gelang die Hydrierung dagegen ohne Schwierigkeiten. Aus den beiden Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetaten wurden *exo*- bzw. *endo*-Bicyclo[4.2.1]nonanol-(3) (**1**) bzw. (**2**) durch reduktive Spaltung mit LiAlH<sub>4</sub> erhalten. Das auf diese Weise dargestellte Bicyclo[4.2.1]nonan - *exo* - ol - (3) (**1**) war identisch mit dem nach Jefford<sup>5b</sup> durch Hydroborierung von Bicyclo[4.2.1]nonen-(3) erhaltenen Hauptprodukt. Die Oxidation der beiden Isomeren lieferte das zugrundeliegende Keton **15**.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Spektrometer aufgenommen. Flüssigkeiten als Film, Festsubstanzen in CS<sub>2</sub>-Lösung.—Die UV-Spektren wurden in 95-proz Äthanol mit einem Varian Cary 15 aufgenommen.—NMR-Spektren: <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60 A, Varian EM 360, Bruker HFX 90, Lösungsmittel Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 60 und Bruker HFX 90. Gaschromatographie: F & M Research Chromatograph Modell 820 mit FID. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3-Acetoxybicyclo[3.2.1]octen-(2) (**6**). 50 g Bicyclo[3.2.1]octanon-(3) (**5**), 80 g Isopropenylacetat und 1 g Toluolsulfonsäure werden im Ölbad langsam auf 150°C erhitzt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis alles Aceton abdestilliert ist. Nach dem Abkühlen wird das Destillat nochmals zum Reaktionsgemisch gegeben und das Verfahren wiederholt. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral ge-

waschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation *i. Vak.* ergibt 62 g (93%) Enolacetat **6**, Sdp.<sub>10</sub> 84–86°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3040 (=C–H), 1750 (C=O), 1675 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.50$  (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-2), 8.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166) Ber. C, 72.26; H, 8.49. Gef. C, 71.60; H, 8.30.

3,3 - Dichlor - 4 - acetoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan **7a**. 60 g Enolacetat **6**, 220 g Chloroform, 1 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 150 g 50-proz. Natronlauge werden 3 Tage bei Zimmertemp. gerührt. Die braune Suspension wird mit Wasser auf das doppelte verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen, die organische Phase abgetrennt, neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert das Addukt aus. Es wird über Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: 95% Petroläther 30–50° + 5% Äther). Ausbeute: 67 g (75%) **7a**; Schmp. 62–63°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (CS<sub>2</sub>): 3020 (>–H), 1770 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 7.96$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (249) Ber. C, 53.03; H, 5.66; Cl, 28.46. Gef. C, 52.70; H, 5.50; Cl 29.10.

3,3 - Dibrom - 4 - acetoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan (**7b**). Zu einer Lösung von 50 g 3-Acetoxybicyclo[3.2.1]octen-(2) (**6**) und 1 g TEBA in 530 g Bromoform tropft man 170 g 50-proz. Natronlauge und rührt 3 Tage bei Zimmertemp. Danach verdünnt man mit Wasser, saugt von dem unlöslichen Niederschlag ab, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase dreimal mit Chloroform, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und trocknet über Calciumchlorid. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das restliche Bromoform wird bei 40°C mit der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand (braunes Öl) wird über 50 g Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: 97% Petroläther + 3% Äther). Ausbeute 66 g (65%) **7b**. Schmp. 71–72°C. IR (cm<sup>-1</sup>) (CS<sub>2</sub>): 3015 (>–H), 1760 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 7.97$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (338) Ber. C, 39.08; H, 4.17; Br, 47.28. Gef. C, 38.90; H, 4.10; Br, 47.80.

Thermolyse von 3,3 - Dichlor - 4 - acetoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan (**7a**). 40 g **7a** werden in 150 ccm abs. Chinolin 18 h unter magnetischem Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 165°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 600 ccm 20-proz. Schwefelsäure gegossen und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden sechsmal mit 20-proz. Schwefelsäure, anschließend mit Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation *i. Vak.* werden 25 g eines Gemisches erhalten, das nach dem NMR-Spektrum je zur Hälfte aus dem Chlorenon **10a** und 3 - Chlor - 4 - acetoxybicyclo[4.2.1]nonadien - (2,4) (**9a**) besteht. Das Gemisch kann über Kieselgel getrennt werden: Chlordienolacetat **9a**: Elutionsmittel 3% Äther + 97% Petroläther (30–50°C). Ausbeute 12.0 g IR (cm<sup>-1</sup>): 3040 (=C–H), 1760 (C=O), 1650, 1600 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.59$  (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-2), 4.25, (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-5), 7.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl (212) Ber. C, 62.13; H, 6.12; Cl, 16.69. Gef. C, 63.06; H, 6.37; Cl, 16.69. Chlorenon **10a**: Elutionsmittel 10% Äther + 90% Petroläther (30–50°C). Ausbeute 8.5 g (Spektren s.u.).

Thermolyse von 3,3 - Dibrom - 4 - acetoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan (**7b**). 60 g **7b** werden in 250 ccm abs. Pyridin aufgelöst und unter Stickstoff 18 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen giesst man in 700 ccm 20-proz. Schwefelsäure, äthert viermal aus, wäscht die vereinigten Ätherphasen fünfmal mit 20-proz. Schwefelsäure, anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung neutral und trocknet über Natriumsulfat. Die Destillation *i. Vak.* liefert 36 g eines Gemisches, Sdp.<sub>0.2</sub> 80–85°C, aus Bromenon **10b** (30%) und Bromdienolacetat **9b** (70%) (gaschromatographisch, 2 m SE-30, 3% auf Chromosorb W, 150°, 50 ccm N<sub>2</sub>/Min.). Durch Chromatographie an Kieselgel wie oben erhält man das Bromdienolacetat **9b** (IR (cm<sup>-1</sup>): 3035 (=C–H), 1770 (C=O) 1650, 1610 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.36$  (d, J = 8.85 Hz, 1H, H-2), 4.23 (d, J = 8.85 Hz, 1H, H-5), 7.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br (257) Ber. C, 51.38; H, 5.09; Br, 31.08. Gef. C, 51.93; H, 5.33; Br, 31.08. Gef. C, 51.93; H, 5.33; Br, 31.78) und das Bromenon **10b** (s.u.).

3 - Brom - bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - on - (4) (**10b**). 30 g des obigen Gemisches werden in 100 ccm Aceton und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 48 h im Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 500 ccm Wasser gegossen, dreimal ausgeäthert, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Des-

tillation *i. Vak.* ergibt 21 g (66%) Bromenon **10b**, Sdp.<sub>0.1</sub> 80–82°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3015 (=C–H), 1670 (C=O), 1600 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.66$  (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-2). C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>OBr (215) Ber. C, 50.25; H, 5.16; Br, 37.15. Gef. C, 50.80; H, 5.05; Br, 36.82. **10b** liefert bei der Hydrierung über Pd/Kohle in Tetrahydrofuran in Gegenwart von 1*n* Natronlauge und nachfolgender Oxidation mit Natriumdichromat<sup>17</sup> Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**),<sup>2</sup> Schmp. 117–118°C.

Bicyclo[3.2.1]octanon-(3) - 2)- dimethylketal (**11**). 80 g Bicyclo[3.2.1]octanon-(3) (**5**), 270 g Orthoameisensäuretrimethylester, 400 ccm abs. Methanol und 2 g Toluolsulfonsäure werden 16 h unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt und anschliessend 5 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit methanolischer NaOH neutralisiert. Das Methanol und die Ameisensäureester werden am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Destillation des Rückstands *i. Vak.* ergibt 86 g (78%) Ketal **11**, Sdp.<sub>10</sub> 77–79°C. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170) Ber. C, 70.59; H, 10.59. Gef. C, 70.37; H, 10.71. NMR:  $\tau = 6.96$  (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 6.90 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 7.60–7.95 (m, 2H, H-1, H-5), 8.0–8.80 (m, 10H, H-2, H-4, H-6, H-7, H-8).

3-Methoxybicyclo[3.2.1]octen-(2) (**12**). 85 g Ketal **11** und 0.5 g Toluolsulfonsäure werden unter magnetischem Rühren langsam auf 200°C erhitzt und bei dieser Temperatur solange gehalten, bis kein Methanol mehr abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausbeute 63.4 g (92%) Enoläther **12**, Sdp.<sub>10</sub> 60–61°C. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138) Ber. C, 78.26; H, 10.14. Gef. C, 78.32; H, 10.29. IR (cm<sup>-1</sup>): 3015 (=C–H), 1680 (C=C). NMR:  $\tau = 5.21$  (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-2), 6.62 (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 7.30–7.90 (m, 4H, H-1, H-4, H-5), 7.95–8.85 (m, 6H, H-6, H-7, H-8).

3,3-Dichlor-4-methoxytricyclo[4.2.1.0<sup>2,4</sup>]nonan (**13**). Zu 63 g Enoläther **12**, 330 g CHCl<sub>3</sub> und 1.5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid werden 220 g 50-proz. NaOH unter Kühlen zugegeben und 72 h gerührt. Dann wird mit Wasser auf das Doppelte verdünnt, abgeseugt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Chloroform wird bei 50°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Da das Reaktionsprodukt hitzeempfindlich ist, wird der Rückstand ohne Destillation weiterverarbeitet. Rohausbeute 86 g (85%). C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub> (221) Ber. C, 54.32; H, 6.34; Cl, 32.14. Gef. C, 54.12; H, 6.51; Cl, 33.20. NMR:  $\tau = 6.85$  (s, 3H, –OCH<sub>3</sub>), 7.35–8.65 (m, 10H, Ringprotonen), 8.70–9.25 (m, 1H, H-9-anti).

3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4) (**10a**). 84 g **13** und 350 ccm abs. 4-Picolin werden unter Stickstoff 16 h bei 140°C magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen (hierbei fällt das gebildete Picolinhydrochlorid aus) wird in 1500 ccm 20-proz. Schwefelsäure aufgenommen, wobei 5 Min. geschüttelt wird. Dann wird dreimal ausgeäthert, fünfmal mit 20-proz. Schwefelsäure, je einmal mit NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand *i. Vak.* destilliert. Ausbeute 48.5 g (75%) **10a**, Sdp.<sub>0.1</sub> 73.74°C, Schmp. 38–39°C. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>OCl (170.5) Ber. C, 63.36; H, 6.45; Cl, 20.80. Gef. C, 63.30; H, 6.49; Cl, 21.15. IR (cm<sup>-1</sup>): 3010 (=C–H), 1680 (C=O). NMR:  $\tau = 2.94$  (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-2); 6.80–7.60 (m, 4H, H-1, H-5, H-6–8.70 (m, H-7, H-8, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 195.0 (C-4), 147.0 (C-2), 133.8 (C-3), 50.5 (C-5), 40.8 (C-1), 31.4 (C-6), 38.6, 33.9, 29.0 (C-7, C-8, C-9). UV (nm) (Äthanol):  $\lambda = 253$  ( $\epsilon = 10308$ ), 333 ( $\epsilon = 50$ ). Hydrierung von **10a** über Pd/Kohle in Tetrahydrofuran in Gegenwart von 1*n* NaOH und nachfolgende Oxidation mit Natriumdichromat<sup>17</sup> liefert Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**).<sup>2-5</sup>

3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4)-äthylenketal (**16**). 4 g Chlorenon **10a**, 2.25 g Äthylenglykol und 0.02 g Toluolsulfonsäure werden in 30 ccm Benzol gelöst und 48 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die Lösung in Äther aufgenommen, mit 1-proz. Natronlauge glykolfrei, mit Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation liefert 3.5 g eines Gemisches, Sdp.<sub>0.2</sub> 73–77°C, das zu 60% aus dem Ketal besteht und noch 40% nicht umgesetztes Chlorenon enthält. Das Gemisch wird über Kieselgel chromatographiert. Mit 3% Äther + 97% Petroläther (30–50°) lassen sich 1.9 g Äthylenketal **16** eluieren, während mit 10% Äther + 90% Petroläther (30–50°) 1.0 g Chlorenon **10a** isoliert werden können. 3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4)-äthylenketal (**16**): IR (cm<sup>-1</sup>): 3020 (=C–H), 1640 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (ppm):  $\tau = 3.80$  (d, J = 8.75 Hz, 1H, H-2); 5.87–6.20 (m, 4H, Dioxolanring).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl (215) Ber. C, 61.45; H, 7.04; Cl, 16.52. Gef. C, 62.08; H, 6.53; Cl, 17.81.

Enthalogenierung von 3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4)-äthylenketal (**16**) mit Natrium in flüssigem Ammoniak. 1.8 g **16** werden in 10 ccm abs. Äther aufgelöst und unter Stickstoff zu einer Lösung von 1.4 g Natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak unter Rühren bei –80°C zugetropft. Nach 30 Min. wird die Lösung durch Zugabe von Ammoniumchlorid entfärbt und der Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, dreimal ausgeäthert, mit Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das bei der Destillation *i. Vak.* erhaltene Gemisch (0.9 g, Sdp.<sub>0.2</sub> 90–92°C), besteht nach der gaschromatographischen Analyse (1.5 m Diglycerol, 15%, 140°, 40 ml N<sub>2</sub>/Min.) zu 85% aus 3-(2-Hydroxyäthoxy)-bicyclo[4.2.1]nonen-(3) (**17**) und zu 15% aus einer Substanz, die nicht identifiziert wurde. <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5.45$ , (t, J = 4.25 Hz, 1H, H-3); 6.20–6.60 (m, 4H, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O).

Hydrolyse von 3-(2-Hydroxyäthoxy)bicyclo[4.2.1]nonen-(3) (**17**). 0.7 g **17** werden in 10 ccm Methanol und 1 ccm verdünnter Salzsäure 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 50 ccm Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rückstand wird *i. Vak.* sublimiert. Ausbeute: 0.4 g (75%) Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**).<sup>2-5</sup> Schmp. 116–117°C.

Exo- und endo-3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-ol-(4) (**18**) und (**19**). 45 g Chlorenon **10a** werden in 100 ccm abs. Isopropanol gelöst und unter magnetischem Rühren während 4 h zu einer Suspension von 60 g Aluminiumisopropylat in 270 ccm abs. Isopropanol getropft. Gleichzeitig wird über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne das Isopropanol-Aceton-Gemisch mit einer Tropfgeschwindigkeit von 5 Tropfen/Min. abdestilliert. Wenn alles Keton zugegeben ist, wird noch 1 h weiter erhitzt. Dann wird die Hauptmenge des Isopropanols am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 125 g Eis hydrolysiert, in 250 ccm 25-proz. Schwefelsäure aufgelöst und dreimal ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden zweimal mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand *i. Vak.* destilliert. Ausbeute 41.8 g (91%) im Verhältnis 3 (**18**):7 (**19**), (gaschromatographisch: 0.75 m Diglycerol, 15%, 140°, 40 ml N<sub>2</sub>/Min.) Sdp.<sub>0.1</sub> 62–65°C. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>OCl (172.5) Ber. C, 62.63; H, 7.54; Cl, 20.56. Gef. C, 62.58; H, 7.62; Cl, 20.55. NMR:  $\tau = 3.72$  (d, J = 9.0 Hz, 1H, H-2), 5.33–5.65 (m, 1H, H-4), 6.80 (s, 1H, OH), 7.10–7.60 (m, 2H, H-1, H-6), 7.60–8.72 (m, 8H, H-5, H-7, H-8, H-9). Die epimeren Alkohole werden durch Chromatographie des Gemisches (20 g) an Kieselgel erhalten: 3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-endo-ol-(4) (**19**): Elutionsmittel: 2% Äther + 98% Petroläther (30–50°), 11.5 g, Schmp. 57–59°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3600, 3450 (O–H), 3020 (=C–H), 1645 (C=C), 1050 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.80$  (d, J = 8.75 Hz, 1H, H-2), 5.56 (t, J = 5.0 Hz, 1H, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 136.1 (C-2), 135.6 (C-3), 73.3 (C-4), 38.4 (C-1), 35.2 (C-6), 40.6, 38.4, 32.6, 29.0, (C-5, C-8, C-7, C-9). 3-Chlor-bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-exo-ol-(4) (**18**): Elutionsmittel: 10% Äther + 90% Petroläther (30–50°), 5.0 g, Schmp. 41–42°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3600, 3450 (O–H), 1645 (C=C), 1060 (C–O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.85$  (dd, <sup>3</sup>J = 8.75 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, H-2), 5.50 (ddd, <sup>3</sup>H = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J = 5.25 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, H-4); <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 137.0 (C-3), 134.8 (C-2), 70.5 (C-4), 37.6 (C-1), 35.6 (C-6), 40.5, 39.4, 32.3, 29.7, (C-5, C-7, C-8, C-9). Beide Alkohole liefern bei der Oxidation mit Natriumdichromat<sup>17</sup> oder Braunstein<sup>18</sup> das Keton **10a**.

Bicyclo[4.2.1]nonen-(2)-on-(4) (**20**). 10 g 3-Chlorbicyclo[4.2.1]nonen-(2)-ol-(4)-Gemisch (**18** + **19**) werden in 10 ccm abs. Äther bei –75°C unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff zu einer Lösung von 4.1 g Natrium in 150 ccm flüssigem Ammoniak getropft. Dann rührt man noch 20 Min. weiter, versetzt mit Ammoniumchlorid und lässt den Ammoniak abdampfen. Anschliessend nimmt man in Wasser auf, äthert dreimal aus, wäscht mit gesättigter Kochsalzlösung neutral und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Destillation *i. Vak.* ergibt 6.5 g (81%) Alkoholgemisch **3** + **4**, Sdp.<sub>0.1</sub> 55–56°C. Oxidation: (a) mit Braunstein<sup>18</sup> 5.0 g des Gemisches werden in 200 ccm Pentan + 50 ccm Äther gelöst und mit 50 g Braunstein 48 h gerührt. Dann wird vom MnO<sub>2</sub> abfiltriert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Destillation liefert 4.2 g (84%) **20**, Sdp.<sub>10</sub> 99–100°C. (b) mit Natrium-

dichromat:<sup>17</sup> 2.0 g Alkoholgemisch 3 + 4 werden in 20 ccm Äther gelöst und mit 8 ccm einer Lösung von 100 g Natriumdichromat in 500 ccm Wasser + 136 g konz. Schwefelsäure 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend giesst man in 50 ccm Wasser, trennt die Phasen, äthert dreimal aus, wäscht neutral und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Die Destillation liefert 1.6 g (80%) **20**.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  (136) Ber. C, 79.41; H, 8.82. Gef. C, 79.75; H, 8.73. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3030 (=C-H), 1655 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.50$  (B-Teil eines ABX-Spektrums,  $J_{AX} = 12.5$  Hz,  $J_{BX} = 7.5$  Hz, 1H, H-2), 4.21 (A-Teil eines ABX-Spektrums,  $J_{AX} = 12.5$  Hz, 1H, H-3), 6.85–7.90 (m, 10H, Ringprotonen); <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 203.8 (C-4), 149.9 (C-2), 131.7 (C-3), 503 (C-5), 41.7 (C-1), 31.6 (C-6), 39.5, 33.9, 28.8 (C-9, C-7, C-8); UV (nm) (Äthanol):  $\lambda = 224$  ( $\epsilon = 6870$ ), 352 ( $\epsilon = 47$ ). Die Hydrierung von **20** über Pd/CaCO<sub>3</sub> in Pentan liefert 93% Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3).<sup>2-5</sup> Schmp. 118–119°C.

Exo- und endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - ol - (4) (3) und (4). Die reinen epimeren Chloralkohole **18** und **19** werden, wie für das Gemisch beschrieben, mit Natrium in flüssigen Ammoniak enthalogeniert. Exo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - ol - (4) (3): Ausbeute 78%, Schmp. 37.5–38°C.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (138) Ber. C, 78.21; H, 10.21. Gef. C, 78.93; H, 10.52. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3600, 3400 (O-H), 3010 (=C-H), 1650 (C=C), 1040 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.83$  (m, 2H, H-2, H-3), 5.32 (m, 1H, H-4), s. Abb. 2. <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 136.1, 137.2 (C-2, C-3), 69.4 (C-4), 37.3 (C-1 und C-6), 41.4, 41.2, 32.6, 29.7 (C-5, C-7, C-8, C-9). Endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - ol - (4) (4): Ausbeute 71%. Sdp.<sub>0.1</sub> 56–57°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500 (O-H), 3010 (=C-H), 1650 (C=C), 1035 (O-H). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.18$ –4.90 (m, 2H, H-2, H-3), 5.20–5.62 (m, 1H, H-4). <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 133.7, 133.1 (C-2, C-3), 67.8 (C-4), 45.7 (C-5), 40.6 (C-1), 32.2 (C-6), 34.3, 33.6, 31.5 (C-7, C-8, C-9).  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (138) Ber. C, 78.21; H, 10.21. Gef. C, 79.06; H, 10.21. Beide Alkohole liefern bei der Oxidation mit Natriumdichromatlösung<sup>17</sup> gaschromatographisch reines Bicyclo[4.2.1]nonen-(2-on-(4)) (**20**).

Exo- und endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat. 3.0 g exo- bzw. endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - ol - (4) (3) bzw. (4), werden in 35 ccm abs. Pyridin mit 4.2 ccm Acetanhydrid 18 h unter Feuchtigkeitsausschluss magnetisch gerührt. Dann giesst man in Eiswasser und extrahiert dreimal mit Pentan. Die organischen Phasen werden mit kalter, verdünnter Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation i. Vak. ergibt jeweils 3.2–3.3 g (80%) der Acetate, Sdp.<sub>10</sub> 106–107°C. Exo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat:  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180) Ber. C, 73.30; H, 8.95. Gef. C, 73.06; H, 8.89. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020 (=C-H), 1745 (C=O), 1650 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 3.73$ –4.83 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 7.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). Endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat: IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020 (=C-H), 1745 (C=O), 1650 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.12$ –4.85 (m, 3H, H-2, H-3, H-4), 8.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180) Ber. C, 73.30; H, 8.95. Gef. C, 74.37; H, 8.78.

Exo- und endo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetat. 3.0 g exo- bzw. endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat werden in 60 ccm Pentan über 0.3 g Pd/Kohle (10% Pd) in einer Schüttelzelle hydriert. Nach 2 h ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Die übliche Aufarbeitung liefert 2.6 g (86%) exo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetat, Sdp.<sub>12</sub> 112–114°C. Beim endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat beträgt die Wasserstoffaufnahme etwa 150% des theoretischen Wertes. Der Mehrverbrauch wird durch eine hydrogenolytische Abspaltung von Essigsäure verursacht. Die Pentanlösung wird deshalb nach der Hydrierung mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne wird der Rückstand über Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther (30–50°) werden 0.7 g (34%) Bicyclo[4.2.1]nonan (Schmp. 89–90°C) eluiert; mit 5% Äther + 95% Petroläther (30–50°) als Elutionsmittel erhält man 1.6 g (53%) endo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetat. Die Hydrierung von endo - Bicyclo[4.2.1]nonen - (2) - yl - (4) - acetat mit Pd/CaCO<sub>3</sub> als Katalysator liefert nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation i. Vak. 95% endo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetat, Sdp.<sub>10</sub> 109–110°C. Exo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) -

acetat:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (182) Ber. C, 72.49; H, 9.95. Gef. C, 72.38; H, 9.77. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1745 (C=O), 1245 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.90$ –5.40 (m, 1H, H-3), 8.01 (m, 3H, CH<sub>3</sub>). Endo - Bicyclo[4.2.1]nonanyl - (3) - acetat: IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1740 (C=O), 1250 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 4.83$ –5.35 (m, 1H, H-3), 8.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (182) Ber. C, 72.49; H, 9.95. Gef. C, 73.27; H, 10.06.

Exo- und endo - Bicyclo[4.2.1]nanol - (3) (1) und (2). Die Acetate werden mit LiAlH<sub>4</sub> nach der üblichen Methode gespalten. Der nach dem Abziehen des Äthers zurückbleibende feste Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum bei 70°C sublimiert. Ausbeute 90%. Exo - Bicyclo[4.2.1]nanol - (3) (1): Schmp. 88–89°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3600, 3450 (O-H), 1015 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 6.06$ –6.60 (m, 1H, H-3).  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (140) Ber. C, 77.09; H, 11.50. Gef. C, 77.72; H, 11.94. Endo - Bicyclo[4.2.1]nanol - (3) (2): Schmp. 77–78°C.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (140) Ber. C, 77.09; H, 11.50. Gef. C, 76.83; H, 11.42. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3600, 3450 (O-H), 1015 (C-O). <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 6.02$ –6.06 (m, 1H, H-3). Die Oxidation von **1** und **2** mit Natriumdichromat<sup>17</sup> ergibt jeweils reines Bicyclo[4.2.1]nonanon-(3) (**15**).<sup>2-5</sup>

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>G. Klein, Dissertation, Universität Tübingen (1975).
- <sup>2</sup>W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser und M. Hanack, *Tetrahedron Letters*, 1705 (1966); M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser und G. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 44 (1967); W. Rothenwöhler, Dissertation, Universität Tübingen (1967).
- <sup>3</sup>M. Hartmann, *Z. Chem.* **4**, 457 (1964); *Liebigs Ann. Chem.* **724**, 102 (1969).
- <sup>4</sup>W. Kraus, W. Rothenwöhler, H. Sadlo und G. Klein, *Angew. Chem.* **84**, 643 (1972); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 641 (1972).
- <sup>5</sup>C. W. Jefford, S. N. Mahajan, R. T. Medary, W. Wojnarowski, B. Waegell und K. C. Ramey, *Chem. Commun.* 310 (1967); <sup>6</sup>C. W. Jefford, U. Burger und F. Delay, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1083 (1973); <sup>7</sup>S. N. Mahajan, Ph. D. Thesis, Temple University Philadelphia 1966; vgl. P. Brun, J. Casanova, C. Leprince und B. Waegell, *Tetrahedron Letters* 3979 (1974).
- <sup>8</sup>C. W. Jefford, *Proc. Chem. Soc.* **64** (1963); C. W. Jefford, J. Gunsher, D. T. Hill, P. Brun, J. Le Gras und B. Waegell, *Org. Synthesis* **51**, 60 (1971).
- <sup>9</sup>W. Kraus, *Chem. Ber.* **97**, 2719 (1964).
- <sup>10</sup>W. Kraus, G. Klein, H. Sadlo und W. Rothenwöhler, *Synthesis* 485 (1972).
- <sup>11</sup>M. Makosza und Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 4659 (1969); <sup>12</sup>M. Makosza und M. Fedorynski, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **19**, 105 (1971); <sup>13</sup>E. V. Dehmlo, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974).
- <sup>14</sup>W. W. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton, K. Kuncel und R. M. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 321 (1965).
- <sup>15</sup>vgl. D. H. Barton und C. H. Robinson, *J. Chem. Soc.* 3045 (1954).
- <sup>16</sup>Zur Beständigkeit von Ketalen gegenüber Natrium in flüssigem Ammoniak siehe R. L. Augustine, *Reduction, Techniques and Applications in Organic Synthesis*, S. 108, Marcel Dekker, New York (1968).
- <sup>17</sup>Vgl. E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5561 (1964).
- <sup>18</sup>R. J. Abraham und H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).
- <sup>19</sup>E. L. Eliel und R. S. Ro, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5992 (1957).
- <sup>20</sup>H. L. Goering, R. W. Greiner und M. F. Sloan, *Ibid.* **83**, 1891 (1961).
- <sup>21</sup>H. C. Brown, C. G. Garg und Kwang-Ting Liu, *J. Org. Chem.* **36**, 387 (1971).
- <sup>22</sup>O. Mancera, G. Rosencrantz und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* 2190 (1953).