

### 93. Synthesen von Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (2-Homobrendan)

von Franz Josef Jäggi<sup>1)</sup>, Peter Buchs<sup>2)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

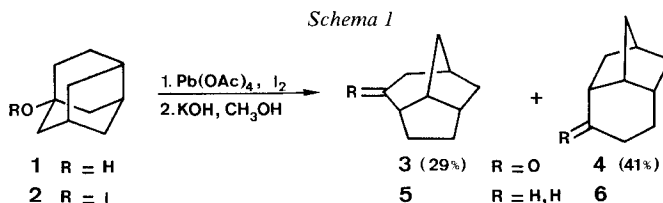
(19. III. 80)

#### Syntheses of Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decane (2-Homobrendane)

##### Summary

Three different approaches to tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decane (**5**) (and derivatives thereof), one of the 19 isomeric hydrocarbons of the 'adamantaneland', are described: 1) Cyclization of properly functionalized bicyclo[3.2.1]octanes as **32** (cyclization), **40** + **42** (thermocyclization) and **44** + **45** (photocyclization); 2) Silver(I)-ion catalyzed rearrangement of 5,7- and 5,10-Dehydroprotoadamantane (**63** and **64**, respectively) yielding tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2- (**39**) and -5-ene (**59**), respectively; 3) Thermal eliminative rearrangement of the 10*endo-p*-toluenesulfonate and -methanesulfonate of protoadamantane (**71** and **72**) and protoadamant-4-ene (**76** and **77**), respectively, yielding tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-ene (**39**) and -2,5-diene (**15**), respectively.

Kürzlich beschrieben *Majerski et al.* [1] die Umlagerung von Protoadamantan-6-ol (**1**) zu den tricyclischen Ketonen **3** und **4** (durch Hypojodit-Thermolyse von **2** und anschliessende Cyclisierung); *Wolff-Kishner*-Reduktion der Ketone führte zu den beiden Kohlenwasserstoffen Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**5**)<sup>3)</sup> und Tricyclo[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]decan (**6**)<sup>4)</sup>. Diese Mitteilung veranlasst uns, über unsere eigenen



<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von *Franz Josef Jäggi*, Nr. 6566, ETHZ 1980.

<sup>2)</sup> Teil der Diplomarbeit von *Peter Buchs*, ETHZ Wintersemester 1975/76.

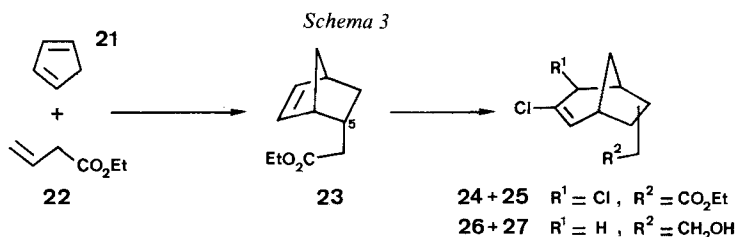
<sup>3)</sup> 2-Homobrendan, 1,6-Methanoperhydroinden.

<sup>4)</sup> 4-Homobrendan, 2*endo*,6*endo*-Trimethylenbornan, 2,4-Methanoperhydro-1*H*-inden.

<sup>5)</sup> **2** und **6** sind zwei Vertreter des «Adamantanlands», einer Gruppe von 19 isomeren C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Kohlenwasserstoffen [2].

Arbeiten betreffend Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**5**) und Derivate zu berichten<sup>6)</sup>. Drei verschiedene Zugänge sollen im folgenden beschrieben werden.

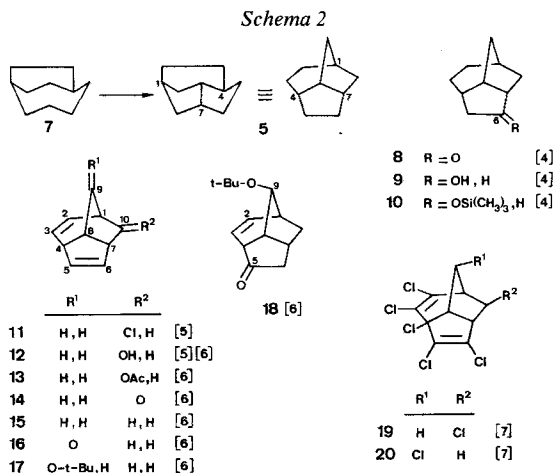
**1. Cyclisierungen.** - Als Ausgangsverbindungen zur Untersuchung verschiedener Cyclisierungsmöglichkeiten (Cyclialkylierung, Thermocyclisierung und Photocyclisierung) wurden geeignete Bicyclo[3.2.1]heptan-Derivate hergestellt. [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien (**21**) an Vinyllessigsäure-äthylester (**22**) bei 170°



ergab mit hoher Stereoselektivität (89% *endo*-Addukt) zu 50% **23**<sup>7)</sup>. Dichlorcarben-Addition nach *Mąkosza* [8] führte zu einem (1:1)-Gemisch der Dichloride **24** + **25**<sup>7)</sup> und anschließende Reduktion sowohl der Alkylchlorid-, als auch der Ester-Funktion zum Gemisch der Alkohole **26** + **27**<sup>7)</sup>. Diese dienten als Schlüsselverbindungen für die weiteren Umsetzungen.

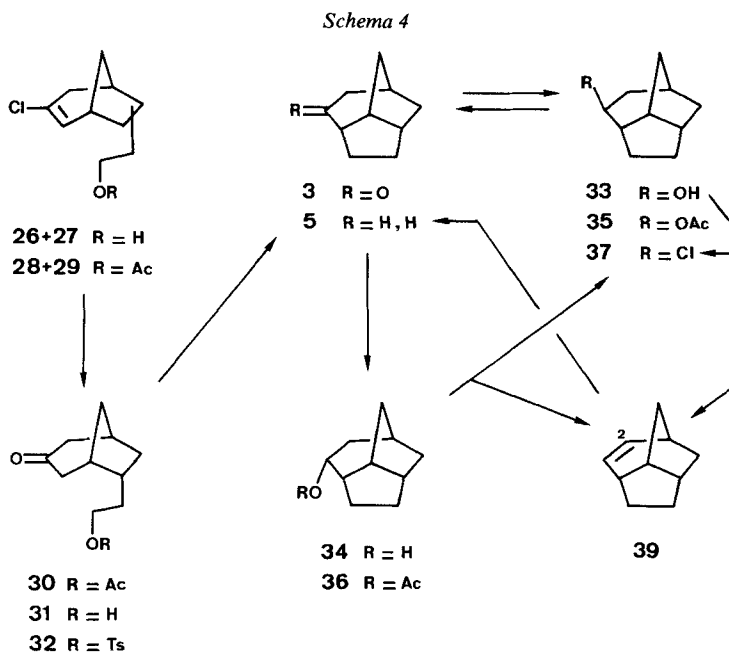
a) *Cyclialkylierung.* Behandlung des Gemisches der Verbindungen **28** + **29** (nach Acetylierung von **26** + **27** mit Acetylchlorid) mit konz. Schwefelsäure und anschließende basische Hydrolyse des nicht isolierten Acetoxkyetons **30** lieferte 76% **31**. Umsetzung des entsprechenden *p*-Toluolsulfonates **32** führte unter Cyclialkylierung zu Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan-3-on (**3**)<sup>8)</sup> (59% bzw. 88% bez. Umsatz); Reduktion von **3** nach *Wolff-Kishner* ergab den Kohlenwasserstoff **5**<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> Der Kohlenwasserstoff **5** wurde erstmals von *Petrov et al.* [3] durch Dehydrocyclisierung von Bicyclo[4.2.2]decan (**7**) hergestellt. Weitere bekannt gewordene Derivate sind **8**-**20**.



<sup>7)</sup> Die nachfolgenden Umsetzungen erforderten keine Isomerentrennung.

<sup>8)</sup> Für **3** und **5** vgl. auch [1].



Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von Keton **3** führte zu einem (1:2)-Gemisch der *exo*- und *endo*-Alkohole **33** und **34**, die beide auch als Acetate **35** und **36** charakterisiert wurden. Oxydation von **33** mit Pyridiniumchlorochromat ergab wiederum Keton **3**. Sowohl **33** wie auch **34** wurden mit Thionylchlorid zum Chlorid **37**<sup>9)</sup> umgewandelt, wobei als Nebenprodukt auch Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en (**39**) gebildet wurde<sup>10)</sup>.

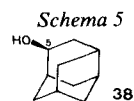
b) *Thermocyclisierung*. Eine weitere Möglichkeit der Cyclisierung zum Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan-Gerüst war die Thermolyse in Dioxan bei 200° im Bombenrohr der Sulfonsäureester **40**+**41** (aus dem Alkoholgemisch **26**+**27** (1:1)); bei unvollständigem Umsatz wurde als Hauptprodukt, neben Olefin **43**, Vinylchlorid **42**, isoliert. <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse der nicht umgesetzten *p*-Toluolsulfonate **40**+**41** zeigte, dass eines der beiden bevorzugt reagiert hatte. Dechlorierung von **42** mit aktivem Magnesium [9] führte zu 78% zum C(2),C(3)-Olefin **39**<sup>11)</sup>, welches durch katalytische Hydrierung in den gesättigten Kohlenwasserstoff **5** übergeführt wurde.

c) *Photocyclisierung*. Für die Herstellung von an der Äthanbrücke (C(5),C(6)) funktionalisierten Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decanen wurde eine Cyclisierungsmethode angewendet, welche es ermöglichte, die in den Schlüsselverbindungen **26**+**27** vorhandene Sauerstoff-Funktion in den tricyclischen Produkten beizubehalten. So

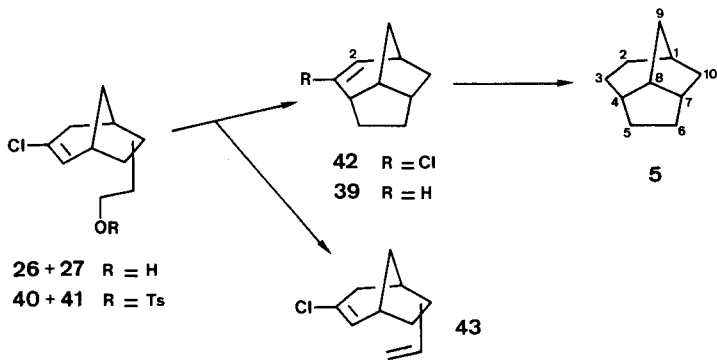
<sup>9)</sup> **37** ist u. a. auch ein Produkt der Solvolyse von *Sendo*-Protoadamantanol (**38**) (vgl. Fussnote 1).

<sup>10)</sup> Für weitere Zugänge zu **39**, vgl. Kap. 1b, 2 und 3.

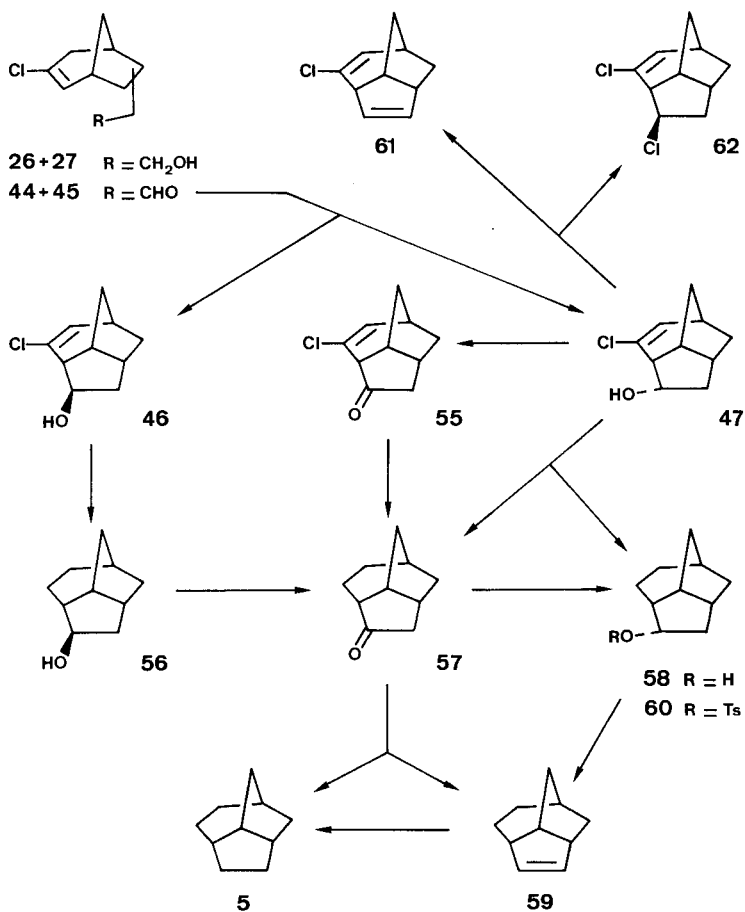
<sup>11)</sup> Für weitere Zugänge zu **39**, vgl. Kap. 1a, 2 und 3.



Schema 6



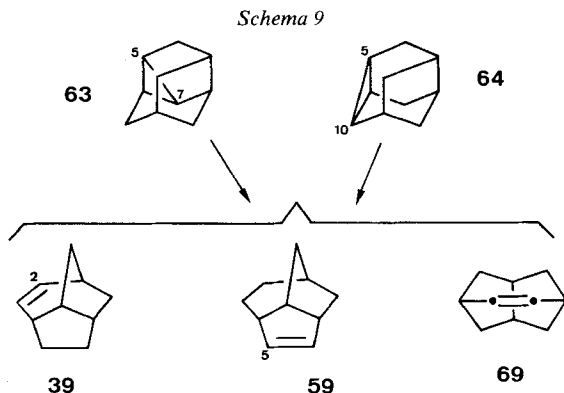
Schema 7



fürte UV.-Bestrahlung des Aldehydgemisches **44** + **45**<sup>12)</sup> in Pentan zu einem (1:3)-Gemisch (22%) der Photocyclisierungsprodukte **46** + **47**, das säulenchromatographisch isoliert und aufgetrennt wurde<sup>13)</sup>. Oxydation von **47** mit Pyridiniumchlorochromat führte zum ungesättigten Chlorketon **55**. Behandlung der drei Verbindungen **46**, **47** und **55** mit Wasserstoff in Anwesenheit von Pd/CaCO<sub>3</sub> lieferte aus **46** *exo*-Alkohol **56**, aus **47** ein (2:1)-Gemisch von Keton **57** und *endo*-Alkohol **58** sowie aus **55** das Keton **57**. Letzteres war auch durch Oxydation von **56** zugänglich und wurde mit Lithiumaluminiumhydrid stereoselektiv zu **58** reduziert. Umsetzung von **57** nach *Wolff-Kishner* ergab zu 50% die Titelverbindung **5**, nebst 8% Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-5-en (**59**)<sup>14)</sup>. Das Cycloolefin **59** konnte auch direkt ausgehend vom Alkohol **58** durch Behandeln mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin ( $\rightarrow$  **60**) und anschliessende Eliminierung mit Kalium-*t*-butoxid in Dimethylsulfid erhalten werden. Katalytische Hydrierung von **59** lieferte den gesättigten Kohlenwasserstoff **5**.

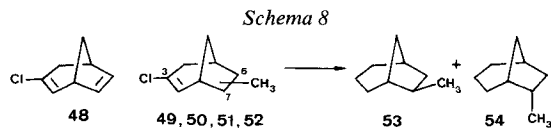
Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung der C(5),C(6)-Doppelbindung bot die Umsetzung von **47** mit Phosphorpentachlorid in Äther. Es entstanden das Dien **61** und das *5exo*-Chlorid **62** im Verhältnis 2:3.

**2. Silber(I)-Ionenkatalysierte Umlagerungen.** - Die beiden einfach ungesättigten Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decane **39**<sup>15)</sup> und **59**<sup>16)</sup> liessen sich in guten Ausbeuten durch



<sup>12)</sup> Die Aldehyde **44** + **45** wurden wegen ihrer Instabilität unmittelbar vor der photochemischen Weiterbehandlung aus dem (1:1)-Alkoholgemisch **26** + **27** durch Pyridiniumchlorochromat-Oxydation hergestellt.

<sup>13)</sup> Als Nebenprodukte konnten 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**48**) [10] sowie vier isomere Methylbicyclo[3.2.1]octenylchloride **49**-**52** gas-chromatographisch isoliert werden. Letztere ergaben bei katalytischer Hydrierung die gesättigten Kohlenwasserstoffe **53** und **54** [11].



<sup>14)</sup> Für einen andern Zugang zu **59**, vgl. Kap. 2.

<sup>15)</sup> Für weitere Zugänge zu **39**, vgl. Kap. 1a, 1b, 2 und 3.

<sup>16)</sup> Für einen andern Zugang zu **59**, vgl. Kap. 1c.

Behandlung sowohl von 5,7-Dehydroprotoadamantan **63**<sup>17)</sup>, als auch von 5,10-Dehydroprotoadamantan (**64**)<sup>18)</sup> mit Silberperchlorat<sup>19)</sup> in siedendem Benzol erhalten. Umsetzung von **63** führte zu einem Gemisch von 78% **39**, 6% **59**, 6% **69**<sup>20)</sup> und 7,5% eines nicht weiter untersuchten Olefins. Dieselben Produkte, jedoch in einem anderen Verhältnis, ergab die Umlagerung von **64** zu 55% **39**, 4% **59** und 34% **69**.

**3. Thermische Umlagerung unter Eliminierung.** - Als einen weiteren Zugang zu Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en (**39**)<sup>21)</sup> erwies sich die Pyrolyse bei ca. 400° des *p*-Toluolsulfonates **71** [17] bzw. Methansulfonates **72** von 10endo-Protoadamantanol (**70**) [17]. Als Nebenprodukte wurden Protoadamantan (**73**) und Adamantan (**74**) isoliert (vgl. *Tab.*).

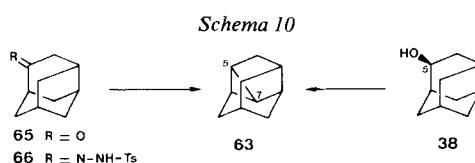
Tabelle. Pyrolyse der *p*-Toluol- und Methansulfonate **71**, **72**, **76** und **77**

Ver-such	Reak-tant	Temp. [°]	Druck [Torr]	Dauer [Std.]	Filter-watte mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlenwasserstoffe					
						Aus-beute %	proz. Zusammensetzung <sup>a)</sup>				
						15	39	73	74	78	
1	<b>71</b>	400	0,1	6	ja	67	-	52	-	48	-
2	<b>71</b>	400	0,07	6,5	ja	66	-	35	-	65	-
3	<b>71</b>	400	0,2	6	nein	45	-	20	-	80	-
4	<b>72</b>	400	0,01 <sup>b)</sup>	4	ja	48	-	58	4	38	-
5	<b>76</b>	400	0,15	6	nein	43	95	-	-	5	-
6	<b>76</b>	400	0,5	0,5	ja	20	100	-	-	-	-
7	<b>76</b>	425	0,5	0,25	nein	18	100	-	-	-	-
8	<b>77</b>	400	0,15	6,5	ja	54	63	-	-	-	37
9	<b>77</b>	400	0,1	5,5	ja	25	60	-	-	-	40

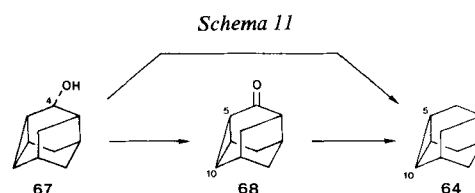
<sup>a)</sup> Gas-chromatographisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Ohne N<sub>2</sub>-Strom.

<sup>17)</sup> **63** wurde erstmals 1974 von *Majerski et al.* [12] durch Pyrolyse des Tosylhydrazons **66** von Protoadamantan-5-on (**65**) erhalten. Wir erhielten **63** auch zu >40% als Hauptprodukt bei Behandlung von Protoadamantan-5endo-ol (**38**) mit Phosphorpentachlorid (vgl. Fussnote 1).



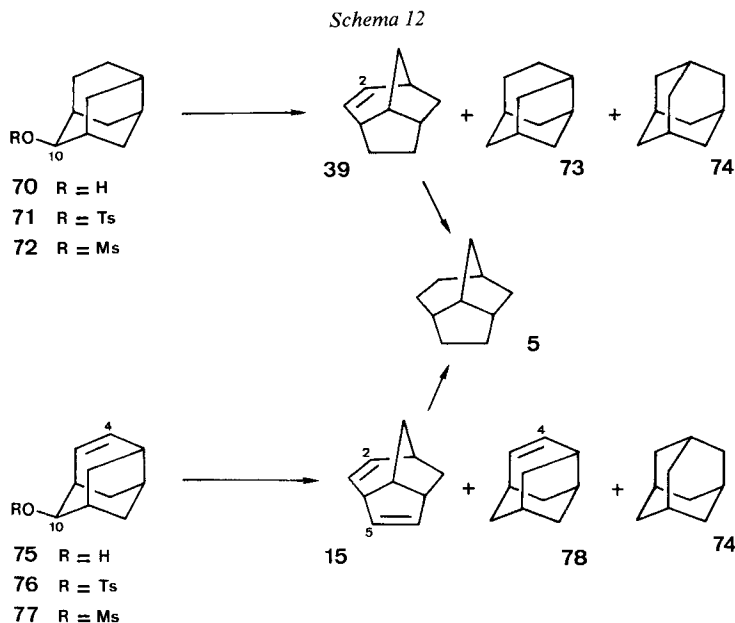
<sup>18)</sup> Verbindung **64** ist z.B. ausgehend von **67** [13] [14] durch Hydrogenolyse oder durch Oxydation zum Keton **68** gefolgt von Reduktion, zugänglich.



<sup>19)</sup> Über Silber(I)-Ionenkatalysierte Umlagerungen von Verbindungen mit gespannten  $\sigma$ -Bindungen, vgl. [15] und die dort zitierten Literaturstellen.

<sup>20)</sup> Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]dec-9-en (**69**), auch 9-Homonoradamant-9-en benannt, wurde kürzlich auch von *Majerski et al.* [16] beschrieben. Über eigene unabhängige Zugänge zu Tricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decanen werden wir in einer späteren Mitteilung berichten (vgl. auch Fussnote 1).

<sup>21)</sup> Für andere Zugänge zu **39**, vgl. Kap. 1a, 1b und 2.



In analoger Weise führten die Pyrolysen des (4-Protoadamanten-10endo-yl)-*p*-toluolsulfonates **76** [14] bzw. -methansulfonates **77** zum Diolefin **15** [6] (vgl. *Tab.*). Als Nebenprodukte wurden Protoadamant-4-en (**78**) [18] und bei einem Versuch (Nr. 5) auch wenig Adamantan (**74**) gebildet.

Wie **39** (Schema 5) wurde auch Dien **15** durch katalytische Hydrierung ins gesättigte Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**5**) übergeführt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [19] sowie folgende Ergänzungen: *IR.-Spektren* in CCl<sub>4</sub> (falls nicht anders erwähnt). - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren in CDCl<sub>3</sub> (falls nicht anders erwähnt). - Aufnahmebedingungen (Probenzuführung/Temperatur des Einlaßsystems) bei *Massenspektren (MS)*: A: RMU-6M (indirekt/200°); B: RMU-6M (direkt/Temp.angabe); C: RMU-6D (indirekt/200°); D: RMU-6D (direkt/Temp.angabe). - *GC.-Analyse*: A: 10% SE30; B: 10% Apiezon L; C: UCON HB 5100; D: 17% Polyäthylenglykol 1540. - *Aufarbeitung von LiAlH<sub>4</sub>-Reduktionen*: Zugabe von *Celite* und unter Kühlung Zutropfen von ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (ca. 600 µl/250 mg LiAlH<sub>4</sub>). - *Oxydation mit Pyridiniumchlorochromat*: Das Reagens wird unter Rühren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (filtriert an Alox B(I)) suspendiert und der Alkohol in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT. zugetropft. Aufnahme in Äther, Waschen 1-2mal mit 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-, 3mal mit verd. HCl-, 1mal mit 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und 1mal mit ges. NaCl-Lösung.

*Herstellung von Sendo-Carbäthoxymethyl-norbornen (23).* Ein Gemisch aus 61 g (0,535 mol) Vinylelessigsäure-äthylester (**22**), 34,7 g (0,526 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien (**21**) und 2,5 g Hydrochinon wurden im Autoklav unter Rühren langsam auf 168° erwärmt und 7 Std. weiterge-

rührt. Fraktionierte Destillation (58°/0,35 Torr) lieferte 48 g (0,267 mol, 50%) **23**. - GC.-Analyse (C) und <sup>1</sup>H-NMR. zeigten 89% **23** im *endo/exo*-Epimerengemisch. - IR.: 3450w, 3140w, 3065m, 1730s, 1445m, 1372s, 1338m, 1293m, 1253m, 1168s, 1135m, 1032s, 718s, 707w, 656w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,54 (*d* × *d* × *d*, *J*<sub>endo,exo</sub> = 12 sowie 2*J* = 4 und 2, *Hendo*-C(6)); 0,9-2,7 (*m*, 6H); 1,24 (*t*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)*endo*-C(2')); 2,80 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ≈ 9, H-C(1) und H-C(4)); 4,04 (*qa*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)*endo*-C(2')); 5,90 und 6,12 (je *d* × *d*, *J*<sub>2,3</sub> = 5,5, *J*<sub>1,2</sub> bzw. *J*<sub>3,4</sub> = 3, H-C(2) und H-C(3)). - MS. (A): 180 (3, *M*<sup>+</sup>), 135 (5), 115 (34), 107 (10), 91 (9), 79 (11), 77 (7), 73 (7), 67 (10), 66 (100), 41 (9), 39 (10); C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = 180.

*Umsetzung von 23 mit Dichlorcarben.* Zu einem gut gerührten Gemisch von 400 g 50proz. NaOH-Lösung, 270 ml Chloroform und 300 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid wurden bei 3° eine Lösung von 22,7 g (0,126 mol) **23** in 100 ml CHCl<sub>3</sub> getropft. Unter langsamer Aufwärmung auf RT. wurde 18 Std. weitergerührt. Unter Kühlen mit Eiswasser wurden 150 ml CHCl<sub>3</sub> und 400 ml H<sub>2</sub>O zugegeben, die organische Phase 2mal mit Eiswasser gewaschen und eingedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstands lieferte 28,7 g (0,109 mol, 86%) eines (1:1)-Gemisches der Dichloride **24**+**25** (Sdp. 160-165°/0,02 Torr). - IR.: 1737s, 1630m, 1447m, 1376m, 1348w, 1302m, 1265m, 1177s, 1096w, 1060m, 1030m, 960m, 935w, 886m, 850w, 698m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-2,9 (*m*, 9H); 1,26 und 1,27 (2*t*, *J* je 6,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-C(2')); 4,0-4,5 (*m*, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-C(2') und H-C(4)); 6,07 und 6,20 (2*d*, *J*<sub>1,2</sub> = 6,5 und 7, H-C(2)). - MS. (A): 264 (4), 262 (6, *M*<sup>+</sup>), 229 (33), 227 (100), 219 (9), 217 (14), 201 (3), 199 (9), 191 (11), 183 (6), 181 (16), 155 (7), 153 (21), 147 (9), 141 (5), 139 (14), 127 (8), 125 (16), 117 (16), 115 (32), 113 (51), 103 (7), 91 (15), 88 (17), 87 (13), 79 (9), 78 (10), 77 (65), 73 (9), 66 (10), 51 (12), 45 (8), 43 (10), 41 (22), 39 (14); C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 262.

*Reduktion der Dichloride 24+25 mit LiAlH<sub>4</sub>.* Es wurden 24 g (91,43 mmol) eines Gemisches von **24**+**25** in 1000 ml Äther mit 11,2 g (294 mmol) LiAlH<sub>4</sub> während 24 Std. bei 32° behandelt. Übliches Aufarbeiten lieferte 16 g (85,79 mmol, 93,8%) **26**+**27** (Verhältnis nach <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum *ca.* 1:1) als leicht gelbliches Öl. - IR.: 3640m, 3340br. m, 3050w, 1643s, 1447m, 1432m, 1380w, 1356m, 1330w, 1309w, 1117w, 1038s, 960m, 888m, 840m, 685s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-2,8 (*m*, 11H); 1,50 (*s*, HO*endo*-C(2')); 3,64 und 3,66 (2*t*, *J* je 7,5, 2*Hendo*-C(2')); 5,87 und 6,00 (2*d*, *J*<sub>1,2</sub> je 7,5, *w*<sub>1/2</sub> je ≈ 5 und 4, H-C(2)). - MS. (A): 188 (11), 186 (33, *M*<sup>+</sup>), 170 (5), 168 (15), 153 (4), 151 (13), 141 (7), 139 (14), 133 (45), 128 (13), 127 (16), 126 (33), 119 (13), 117 (11), 115 (33), 114 (26), 113 (92), 112 (41), 107 (6), 105 (32), 103 (10), 100 (14), 93 (21), 91 (89), 79 (100), 77 (100), 67 (26), 66 (32), 65 (20), 56 (22), 55 (24), 53 (14), 51 (17), 41 (31), 39 (26), 31 (12), 29 (8); C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO = 186.

*Herstellung von *endo*-(2-Hydroxyäthyl)-bicyclo[3.2.1]octan-3-on (31).* Es wurden 4,04 g (21,72 mmol) eines Gemisches von **26**+**27** in wenig Äther bei RT. mit 2,5 ml Acetylchlorid versetzt und 90 Min. unter Rückfluss gehalten (→**28**+**29**). Nach Abkühlen auf 0° und Zugabe von 30 g auf -2° vorgekühlter konz. Schwefelsäure, wurde 12 Min. unter Kühlung mit Eiswasser gerührt, auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Waschen der organischen Phase mit 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Eindampfen unter reduziertem Druck lieferten 4,2 g gelbliches Öl (**30**), das 5 Std. in 260 ml einer 0,12M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O 5:1) bei RT. gerührt wurde. Abdestillieren des CH<sub>3</sub>OH, Sättigung des wässrigen Rückstands mit NaCl, kontinuierliche Extraktion mit CHCl<sub>3</sub> und Chromatographie des Rohextrakts an 110 g Kieselgel in Äther lieferten 2,77 g (16,49 mmol, 76%) **31** als farbloses Öl. - IR.: 3645w, 3420br. s, 1710s, 1453m, 1414m, 1352m, 1220m, 1077m, 1048s, 987w, 927w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-1,2 und 1,1-2,8 (2*m*, 2H und 12H); 3,62 (*t*, *J* je 7, 2*Hendo*-C(2')). - MS. (A): 168 (26, *M*<sup>+</sup>), 150 (6), 124 (31), 109 (17), 107 (16), 95 (100), 93 (26), 82 (13), 81 (33), 80 (26), 79 (24), 77 (9), 69 (10), 68 (16), 67 (34), 55 (27), 53 (13), 43 (11), 41 (39), 39 (20); C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = 168.

*Herstellung von *endo*-(2-Tosyloxyäthyl)-bicyclo[3.2.1]octan-3-on (32).* Die Lösung von 500 mg (2,98 mmol) **31** in 6 ml trockenem Pyridin wurde bei 15° mit 710 mg (3,74 mmol) Tosylchlorid versetzt und unter Rühren innert 145 Min. langsam auf RT. erwärmt. Das Gemisch wurde in Äther aufgenommen, 3mal mit HCl- und 1mal mit 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und i.R.V. eingedampft. Chromatographie an 55 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:2 lieferte 804 mg (2,50 mmol, 84%) **32**. - IR.: 3040w, 1715s, 1600m, 1493w, 1460m, 1413m, 1370s, 1350w, 1307m, 1290w, 1210w, 1188s, 1177s, 1097m, 1076w, 1045w, 1020w, 960s, 878s, 662s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-1,1 und 1,1-2,7 (2*m*, 2H und 11H); 2,46 (*s*, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>-C(2')*endo*); 3,92 und 4,05 (2*t*, (1:4), *J* je 6, 2*Hendo*-C(2')); 7,25-7,45 und 7,65-7,85 (2*m*, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>-C(2')*endo*). - MS. (A): 322 (3, *M*<sup>+</sup>), 210 (1), 186 (10),



151 (12), 142 (22), 124 (10), 121 (32), 119 (96), 117 (100), 107 (18), 95 (59), 93 (29), 91 (22), 84 (17), 82 (27), 81 (35), 79 (18), 67 (30), 55 (22), 53 (11), 47 (20), 43 (14), 41 (33), 39 (17), 35 (9), 32 (4);  $C_{17}H_{22}O_4S = 322$ .

*Cyclisierung von  $\delta$ endo-(2-p-Toluolsulfonyloxyäthyl)-bicyclo[3.2.1]octan-3-on (32)*. Zu einer Suspension von 9 g 60proz., 3mal mit trockenem Pentan gewaschener NaH-Dispersion in 150 ml an Alox bas. getrocknetem Dioxan wurden bei 70° unter Argon und unter Rühren innert 4 Std. 3,26 g (10,12 mmol) **32** in mehreren Portionen gegeben. Unter Eiskühlung wurden 20 ml  $CH_3OH$  zuge tropft, Wasser zugegeben, mit Äther extrahiert und die organische Phase i.RV. bei RT. eingedampft. Das Rohprodukt lieferte nach Chromatographie an 220 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 1,063 g (32,5%) Reaktant (**32**) und 900 mg (6,00 mmol, 59%) Keton **3** [1]. Eine Probe **3** wurde bei 60°/0,05 Torr sublimiert. Smp. 125°. - IR.: 3395w, 1703s, 1462w, 1450m, 1407m, 1345m, 1323w, 1300w, 1212m, 1104m, 1040w, 970w, 945w. -  $^1H$ -NMR.: 1,0-2,8 (m, 13 H); 1,22 (d,  $J = 13$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 4$ , 1 H). -  $^{13}C$ -NMR.: 32,56, 33,51, 34,58, 41,49 und 49,00 (5t, C(2), C(5), C(6), C(9) und C(10)); 33,76, 41,20, 45,92 und 55,99 (4d, C(1), C(4), C(7) und C(8)); 216,66 (s, C(3)). - MS. (A): 150 (100,  $M^+$ ), 121 (20), 117 (14), 108 (39), 107 (83), 106 (51), 104 (12), 95 (40), 94 (27), 93 (33), 91 (26), 81 (65), 80 (63), 79 (86), 77 (24), 67 (70), 53 (21), 41 (39), 39 (36);  $C_{10}H_{14}O = 150$ .

*Reduktion von **3** zu Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**5**) [1] [3] (nach Wolff-Kishner)*. Eine Lösung von 16 mg (0,106 mmol) **3** in 5 ml Diäthylenglykol und 1,5 ml Hydratnhydrat sowie 730 mg pulverisiertes KOH wurden im Heckmann-Kolben 30 Min. bei 120° gerührt, wobei die Manschette gekühlt wurde. Die Temperatur wurde langsam auf 210° erhöht, wobei  $N_2$ -Entwicklung einsetzte und das Produkt in den Kühler sublimierte. Nach 1 Std. wurde das Gemisch abgekühlt und zusammen mit Destillat und Sublimat in Pentan aufgenommen, 2mal mit Wasser und je 1mal mit verd. HCl- und NaCl-Lösung gewaschen und über eine Vigreux-Kolonne eingedampft. Sublimation (80°/20 Torr) des Rückstands lieferte 6,3 mg (0,046 mmol, 43%) **5**. Smp. 132-134°. - IR.: 1468s, 1456s, 985w, 954w, 930w, 896w, 870w. -  $^1H$ -NMR.: 0,6-2,5 (m). -  $^{13}C$ -NMR.: 22,72, 29,99, 32,21, 32,61, 32,76 und 40,76 (6t, C(2), C(3), C(5), C(6), C(9) und C(10)); 33,36, 37,23, 42,15 und 45,77 (4d, C(1), C(4), C(7) und C(8)). - MS. (A): 136 (100,  $M^+$ ), 121 (53), 108 (29), 107 (44), 95 (34), 94 (50), 93 (36), 91 (11), 81 (29), 80 (51), 79 (60), 77 (16), 67 (45), 53 (12), 41 (23), 39 (18);  $C_{10}H_{16} = 136$ .

*Reduktion von Keton **3** mit  $LiAlH_4$* . Behandlung von 920 mg (6,13 mmol) **3** mit 976 mg (25,7 mmol)  $LiAlH_4$  in 100 ml Äther (3 Std. unter Rückfluss), übliches Aufarbeiten, Eindampfen über eine Vigreux-Kolonne und Chromatographie an 90 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 lieferten 251 mg (1,65 mmol, 27%) **33** und 559 mg (3,68 mmol, 60%) Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan-3endo-ol (**34**), Smp. 141-142° (nach Sublimation bei 80°/0,01 Torr). - IR.: 3625m, 3470br. w, 1468m, 1453m, 1240w, 1068w, 1046s, 1020w, 980w, 969m, 950w, 929w. -  $^1H$ -NMR.: 0,87 (d,  $J = 12$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 6$ , 1 H); 1,0-2,7 (m, 15 H); 1,21 (m,  $w_{1/2} \approx 10$ , HOendo-C(3)); 3,95 (m,  $w_{1/2} \approx 22$ , Hexo-C(3)). - MS. (A): 152 (11,  $M^+$ ), 134 (100), 123 (11), 121 (20), 119 (22), 108 (44), 107 (15), 106 (18), 105 (22), 95 (11), 93 (30), 92 (48), 91 (26), 84 (12), 81 (25), 80 (57), 79 (64), 77 (17), 70 (37), 67 (66), 66 (20), 57 (13), 55 (16), 53 (11), 45 (12), 43 (29), 41 (19);  $C_{10}H_{16}O = 152$ .

*Oxydation von Alkohol **33***. Die Lösung von 95 mg (0,625 mmol) **33** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wurde mit 530 mg (2,46 mmol) Pyridiniumchlorochromat 2 Std. bei RT. gerührt. Übliches Aufarbeiten und Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 lieferten 88 mg (0,586 mmol, 90%) **3**.

*Herstellung von 3exo-Acetoxy-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**35**)*. Durch Acetylieren des Alkohols **33**. - IR.: 1737s, 1467m, 1454m, 1440w, 1382m, 1370s, 1326w, 1302w, 1246s, 1204w, 1192w, 1167w, 1157w, 1137w, 1125w, 1068s, 1025s, 972m, 957m, 913w, 897w. -  $^1H$ -NMR.: 0,92 (d,  $J = 12$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 6$ , 1 H); 1,2-2,5 (m, 13 H); 1,92 (s,  $(CH_3COO)_{exo}$ -C(3)); 4,58 (t  $\times$  d,  $J_{2exo,3endo}$  und  $J_{3,4endo}$  je 5,  $J_{2endo,3endo} = 2,5$ , Hendo-C(3)). - MS. (A): 152 (5), 135 (15), 134 (100), 119 (19), 105 (14), 93 (20), 92 (45), 91 (20), 81 (10), 80 (25), 79 (25), 77 (9), 67 (14), 55 (6), 53 (5), 43 (37), 41 (13), 39 (8);  $C_{12}H_{18}O_2 = 194$ .

*Herstellung von 3endo-Acetoxy-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]decan (**36**)*. Durch Acetylieren des Alkohols **34**. - IR.: 1737s, 1472m, 1458w, 1387w, 1372s, 1307w, 1245s, 1212w, 1202w, 1184w, 1112w, 1077w, 1038s, 990w, 978m, 942m, 910w, 895w. -  $^1H$ -NMR. ( $CCl_4$ ): 0,89 (d,  $J = 12$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 6$ , 1 H); 1,1-2,7 (m, 13 H); 1,89 (s,  $(CH_3COO)_{endo}$ -C(3)); 4,80 (d  $\times$  d  $\times$  d,  $J_{2endo,3exo} = 10,5$ ,  $J_{2exo,3exo}$  und  $J_{3exo,4} = 8$  und 6, Hexo-C(3)). - MS. (A): 152 (7), 135 (14), 134 (100), 119 (17), 105 (15), 93 (19), 92 (41), 91 (19), 81 (11), 80 (24), 79 (26), 77 (10), 67 (15), 55 (7), 53 (5), 43 (60), 41 (16), 39 (8);  $C_{12}H_{18}O_2 = 194$ .

**Behandlung von 33 mit Thionylchlorid.** Bei  $-10^\circ$  wurden 28 mg (0,184 mmol) **33** mit 1 ml  $\text{SOCl}_2$  versetzt und dieses Gemisch 3 Tage bei RT. stehengelassen. Übliches Aufarbeiten und gaschromatographische (A) Auftrennung lieferte im Verhältnis 1:10 das Olefin **39** und das Chlorid **37**, welches im rohen Gemisch zu 96% neben ca. 8 weiteren Chloriden vertreten war.

**Daten von 3-oxo-3-chlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>6,8</sup>]decan (37).** - IR.: 1462m, 1458s, 1352w, 1323w, 1312m, 1304m, 1250m, 1226w, 1198m, 1050w, 1036w, 960m, 954m, 925w, 889s, 840m, 702s, 660m, 640w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,95 (d,  $J=13$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 5$ , 1 H); 1,1-2,5 (m, 13 H); 3,81 (m,  $w_{1/2} \approx 23$ , Hendo-C(3)). - MS. (A): 172 (3), 170 (11,  $M^+$ ), 136 (10), 135 (100), 134 (61), 121 (8), 119 (13), 108 (22), 107 (39), 105 (11), 93 (38), 92 (48), 91 (27), 81 (24), 80 (40), 79 (71), 77 (26), 67 (42), 55 (7), 53 (11), 51 (8), 41 (24), 39 (22);  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}=170$ .

**Daten von Tricyclo[5.2.1.0<sup>6,8</sup>]dec-2-en (39).** Smp.  $80^\circ$ . - IR.: 3020m, 1638w, 1448m, 1387w, 1342w, 1306w, 1275w, 1250w, 1152w, 967w, 942w, 852m, 703s, 687w. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,2-2,8 (m, 12 H); 5,26 ( $d \times d$ ,  $J_{2,3}=9,5$ ,  $J_{3,4}=3,5$ , ferner  $J \approx 1$ , H-C(3)); 5,95 ( $d \times d$ ,  $J_{2,3}=9,5$ ,  $J_{1,2}=7$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 3$ , H-C(2)). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 32,41, 33,30, 35,29 und 44,91 (4t, C(5), C(6), C(9) und C(10)); 34,64, 40,04, 44,07 und 46,15 (4d, C(1), C(4), C(7) und C(8)); 128,56 und 135,15 (2d, C(2) und C(3)). - MS. (A): 134 (45,  $M^+$ ), 119 (30), 106 (21), 105 (30), 93 (30), 92 (87), 91 (100), 80 (44), 79 (97), 78 (43), 77 (68), 67 (25), 66 (19), 65 (26), 63 (12), 53 (18), 51 (24), 41 (41), 39 (53);  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}=134$ .

**Behandlung von 28 mg (0,184 mmol) 34 mit Thionylchlorid 34** wie bei **33** und GC.-Auftrennung (A) lieferten im Verhältnis 1:4 Olefin **39** und Chlorid **37**; letzteres war im rohen Gemisch zu 86% neben ca. 10 anderen Isomeren vertreten (analytische GC.: SF 96, 20 m).

**Reduktion von 26 mg (0,19 mmol) 39** in 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit ca. 100 mg 10% Pd/C 20 Std. unter Wasserstoff, Filtration durch *Celite* und Kugelrohrdestillation (56°/40 Torr) lieferten 21 mg (0,15 mmol, 81%) **5**.

**Herstellung von 3-Chlor-6-endo- und 7-endo-(2-p-toluolsulfonyloxyäthyl)-bicyclo[3.2.1]oct-2-en (40+41).** Die Lösung von 1,05 g (5,63 mmol) eines (1:1)-Gemischs von **26+27** in 12 ml trockenem Pyridin wurde bei  $15^\circ$  mit 1,20 (6,35 mmol) Tosylchlorid versetzt und unter Rühren innert 150 Min. langsam auf RT. erwärmt. Aufarbeiten mit Äther und Chromatographie an 150 g Kieselgel in Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1 gefolgt von Pentan/Äther 1:1 lieferten 1,42 g (4,17 mmol, 74%) **40+41** im Verhältnis von ca. 1:1 (nach  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum) sowie 75 mg (0,40 mmol, 7%) Reaktanten **26+27**. - IR.: 3045w, 1642m, 1598m, 1493w, 1447w, 1432w, 1370s, 1308w, 1290w, 1210w, 1190s, 1179s, 1120w, 1100m, 1040m, 1020w, 965m, 930m, 905w, 892w, 878w, 690m, 663s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,8-2,8 (m, 11 H); 2,41 (s,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)\text{endo-C}(2')$ ); 3,98 und 4,05 (2t,  $J$  je 7, 2 Hendo-C(2')); 5,70 und 5,93 (2d,  $J=6$  und 7,  $w_{1/2}$  je  $\approx 5$ , H-C(2)); 7,2-7,4 und 7,65-7,85 (2m,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)\text{endo-C}(2')$ ). - MS. (A): 340 (1,  $M^+$ ), 250 (2), 173 (18), 170 (16), 168 (49), 155 (12), 139 (12), 133 (42), 126 (25), 117 (7), 115 (18), 113 (45), 105 (24), 93 (17), 91 (100), 79 (40), 77 (47), 69 (12), 67 (14), 65 (27), 55 (18), 51 (9), 41 (24);  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClO}_3\text{S}=340$ .

**Thermolyse von 40+41.** Erwärmung von 670 mg (197 mmol) eines ca. (1:1)-Gemischs von **40+41** in 8 ml Dioxan im Bombenrohr (20 Std. auf  $200^\circ$ ), Aufarbeiten mit Äther, Waschen mit 5proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (1mal) und  $\text{H}_2\text{O}$  (2mal), Eindampfen über eine *Vigreux*-Kolonnen und Chromatographie an 27 g Kieselgel in Pentan/Äther 6:1 lieferten 255 mg (0,75 mmol, 38%) Reaktanten **40+41**<sup>22)</sup> sowie 124 mg (0,735 mmol, 37%) eines Gemischs von mindestens 5 verschiedenen  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ -Verbindungen. Die Chloride **42** (zu 62% im Isomerengemisch) und **43** (zu 24% im Isomerengemisch) wurden mittels präp. GC. (A,  $157^\circ$ ) isoliert.

**Daten von 3-Chlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>6,8</sup>]dec-2-en (42).** - IR.: 3050w, 1633s, 1457w, 1448s, 1358m, 1332m, 1322w, 1308m, 1281w, 1242w, 1192w, 1158m, 1130w, 1027s, 1003w, 976m, 957s, 917s, 902m, 872m, 835m, 695s, 667w, 638m. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1,0-2,8 (m, 12 H); 5,93 (d,  $J_{1,2}=7,5$ , H-C(2)). - MS. (C): 170 (15), 168 (49,  $M^+$ ), 133 (67), 126 (42), 113 (32), 112 (38), 105 (15), 92 (22), 91 (100), 79 (32), 77 (34), 67 (49), 56 (10), 51 (11), 44 (16), 41 (13), 39 (13);  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}=168$ .

**Daten von 3-Chlor-6-endo- bzw. 7-endo-vinyl-bicyclo[3.2.1]oct-2-en (43).** - IR.: 3080w, 1830w, 1640s, 1448m, 1435w, 1422w, 1357m, 1332w, 1043s, 1000m, 963m, 940w, 917s, 895m, 840m, 693s, 640m. -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1,4-3,0 (m, 9 H); 4,7-5,1 (m, 2 Hendo-C(2')); 5,4-6,0 (m, Hendo-C(1') und

<sup>22)</sup> Eines der beiden Isomeren wurde zu ca. 5:1 angereichert:  $^1\text{H-NMR.}$ : 4,04 (t,  $J=7$ ) und 5,93 (d,  $J=7$ ) intensiver als 3,98 (t,  $J=7$ ) und 5,70 (d,  $J=6$ ).

H-C(2)). - MS. (C): 170 (6), 168 (62,  $M^+$ ), 133 (15), 126 (12), 115 (34), 114 (24), 113 (100), 112 (35), 105 (10), 92 (19), 91 (38), 79 (61), 77 (49), 67 (12), 56 (14), 51 (10), 44 (27), 41 (11), 39 (13);  $C_{10}H_{13}Cl=168$ .

*Dechlorierung von 42 mit aktivem Mg.* Die Lösung von 47 mg (0,28 mmol) **42** in 20 ml THF wurde mit 49 mg (2 mmol) aktivem Mg [9] 2 Std. unter Rückfluss erwärmt und 2 Tage bei RT. gerührt. Übliches Aufarbeiten und Gas-Chromatographie (A, 157°) lieferten bei vollständigem Umsatz 30 mg (0,22 mmol, 78%) **39**.

*UV-Bestrahlung von 3-Chlor-6-endo- und Tendo-(2-oxoäthyl)-bicyclo[3.2.1]oct-2-en (44 + 45).* Die Lösung von 2,60 g (13,9 mmol) eines ca. (1:1)-Gemischs der beiden Alkohole **44 + 45** in 300 ml  $CH_2Cl_2$  wurde 1 Std. bei RT. mit 10 g Pyridiniumchlorochromat gerührt. Nach üblichem Aufarbeiten mit Äther und vorsichtigem Eindampfen i.R.V. bei RT. wurde das Rohprodukt in Pentan aufgenommen und in einem Zirkulationsgefäß (1100 ml) hinter Pyrexglas mit einer 80 W Hg-Lampe bestrahlt. Nach 40 Std. und wiederholtem Reinigen des Pyrexringes von schwerlöslichen Zersetzungsprodukten konnte durch DC. kein Reaktant mehr nachgewiesen werden. Nach Eindampfen über eine Vigreux-Kolonnen wurde der Rückstand an 80 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 chromatographiert: es wurden 2 Fraktionen gesammelt. Präp. GC. (A, 108°) der 1. Fraktion lieferte 72 mg (0,51 mmol, 3,6%, Retentionszeit 16 Min.) **48** sowie 108 mg (0,69 mmol, 5%, Retentionszeiten 33,5 und 36,5 Min.) eines Gemischs von je 2 epimeren 3-Chlor-6-methyl-bicyclo[3.2.1]oct-2-enen und 3-Chlor-7-methyl-bicyclo[3.2.1]oct-2-enen (**49-52**)<sup>23</sup>. Die beiden Epimerengemische wurden getrennt in je 4 ml Methanol mit je 33 mg 5% Pd/CaCO<sub>3</sub> bei RT. hydriert. Filtrieren an wenig Kieselgel, Zugabe von Pentan, 3maliges Waschen mit Wasser und Eindampfen über eine Vigreux-Kolonnen lieferten je ein (1:1)-Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe **53** und **54**, die mittels GC. (A, 88°) getrennt wurden.

Die 2. Fraktion wurde an 90 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$  150:1 chromatographiert und lieferte 406 mg (2,20 mmol, 16%) **47** sowie 139 mg (0,75 mmol, 5,5%) **46** als kristalline Verbindungen.

*Daten von 3-Chlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5-exo-ol (46).* Smp. 64,5°. - IR.: 3630s, 3490-3380br. m, 3050w, 1635s, 1447s, 1380w, 1337s, 1240w, 1104w, 1050s, 1038m, 1000s, 985w, 960m, 930m, 909s, 897w, 872w, 838m, 703s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-3,0 (m, 8 H); 1,68 (m,  $w_{1/2} \approx 3$ , HOexo-C(5)); 2,80 (d,  $J_{4,8} = 5$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 3$ , H-C(4)); 3,03 (m,  $w_{1/2} \approx 15$ , H-C(8)); 4,53 (d,  $J_{5endo,6endo} = 5$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 3$ , Hendo-C(5)); 6,11 (d,  $J_{1,2} = 7,5$ , H-C(2)). - MS. (A): 186 (16), 184 (43,  $M^+$ ), 166 (5), 149 (43), 140 (25), 138 (36), 131 (70), 121 (18), 113 (49), 105 (53), 91 (39), 79 (76), 77 (100), 70 (27), 65 (18), 57 (18), 51 (26), 54 (35), 41 (31), 39 (34);  $C_{10}H_{13}ClO = 184$ .

*Daten von 3-Chlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5-endo-ol (47).* Smp. 74,5°. - IR.: 3605s, 3050w, 1630s, 1453m, 1408m, 1377w, 1322w, 1283m, 1238m, 1209w, 1185m, 1162m, 1090s, 1027s, 990w, 976w, 953w, 907s, 878w, 857w, 837w, 702m, 667w, 633m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,1-2,8 (m, 9 H); 2,07 (m,  $w_{1/2} \approx 10$ , HOendo-C(5)); 2,94 (d  $\times$  d,  $J_{4,5exo} = 5,5$ ,  $J_{4,8} = 5$ , H-C(4)); 4,23 (d  $\times$  d  $\times$  d,  $J_{5exo,6endo} = 10,5$ ,  $J_{5exo,6exo} = 7$ ,  $J_{4,5exo} = 5,5$ , Hexo-C(5)); 6,37 (d,  $J_{1,2} = 7,5$ , H-C(2)). - MS. (A): 186 (15), 184 (44,  $M^+$ ), 149 (41), 140 (25), 138 (36), 131 (70), 121 (17), 113 (46), 105 (56), 91 (35), 79 (65), 77 (100), 70 (23), 65 (17), 57 (17), 51 (26), 43 (24), 41 (25), 39 (30);  $C_{10}H_{13}ClO = 184$ .

*Daten von 3-Chlor-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (48) [10].* - IR.: 3165w, 3065s, 1630s, 1585w, 1450m, 1425m, 1348m, 1332s, 1302m, 1275m, 1270m, 1198m, 1170w, 1132w, 1104m, 1030s, 987w, 957s, 947w, 920w, 913w, 887m, 850w, 772m, 695m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,68 (d,  $J_{8syn,8anti} = 9$ , H<sub>syn</sub>-C(8)); 1,87 (d  $\times$  t,  $J_{8syn,8anti} = 9$ ,  $J_{1,8anti}$  je 5, Hanti-C(8)); 2,01 (d,  $J_{4endo,4exo} = 17,5$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 3$ , Hendo-C(4)); 2,56 (d  $\times$  d  $\times$  d,  $J_{4endo,4exo} = 17,5$ ,  $J_{4exo,5} = 5,5$ ,  $J_{2,4exo} = 2$ , Hexo-C(4)); 2,7-2,95 (m,  $w_{1/2} \approx 13$ , H-C(1) und H-C(5)); 5,80 und 6,26 (2d  $\times$  d,  $J_{6,7} = 5,5$ ,  $J_{1,7}$  bzw.  $J_{5,6}$  je 3, H-C(6) und H-C(7)); 6,12 (d,  $J_{1,2} = 7$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 5$ , H-C(2)). - MS. (A): 142 (9), 140 (28,  $M^+$ ), 125 (6), 112 (8), 105 (100), 103 (18), 79 (29), 77 (30), 65 (5), 63 (5), 51 (16), 39 (12);  $C_8H_9Cl = 140$ .

<sup>23</sup>) Das Gemisch **49-52** wurde paarweise mittels GC. getrennt. Alle 4 Isomeren waren zu gleichen Anteilen im Gemisch vorhanden (aus GC. und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum). Methylsignale im <sup>1</sup>H-NMR.: 0,88, 0,98, 1,01 und 1,07 (4d). - MS. (A): 158 (9), 156 (27,  $M^+$ ), 141 (2), 127 (11), 121 (14), 115 (35), 113 (100), 100 (13), 93 (14), 91 (25), 80 (42), 79 (64), 77 (68), 65 (14), 51 (17), 41 (13), 39 (23);  $C_9H_{13}Cl = 156$ .

*Daten von 6exo-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan (53)* [11]. - IR.: 1463 $m$ , 1453 $m$ , 1377 $w$ , 1086 $w$ , 890 $w$ , 876 $w$ , 670 $w$ . -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,90 ( $d$ ,  $J_{6\text{endo},\text{CH}_3\text{exo}-\text{C}(6)}=7$ ,  $\text{CH}_3\text{exo}-\text{C}(6)$ ); 0,9-2,3 ( $m$ , 13 H). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 19,48, 32,34, 32,65, 36,72 und 38,78 (5 $t$ , C(2), C(3), C(4), C(7) und C(8)); 23,53 ( $q_a$ ,  $\text{CH}_3\text{exo}-\text{C}(6)$ ); 35,97, 36,46 und 42,88 (3 $d$ , C(1), C(5) und C(6)).

*Daten von 6endo-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan (54)* [11]. - IR.: 1455 $s$ , 1380 $m$ , 1355 $w$ , 1090 $w$ , 1078 $w$ , 1040 $w$ , 1008 $w$ , 875 $w$ . -  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,8-2,3 ( $m$ , 13 H); 1,03 ( $d$ ,  $J_{6\text{exo},\text{CH}_3\text{endo}-\text{C}(6)}=6,5$ ,  $\text{CH}_3\text{endo}-\text{C}(6)$ ). -  $^{13}\text{C-NMR.}$ : 14,79 ( $q_a$ ,  $\text{CH}_3\text{endo}-\text{C}(6)$ ); 19,33, 27,52, 32,84, 36,17 und 41,14 (5 $t$ , C(2), C(3), C(4), C(7) und C(8)); 35,28, 36,27 und 39,34 (3 $d$ , C(1), C(5) und C(6)).

*Herstellung von 3-Chlor-tricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]dec-2-en-5-on (55)*. Die Lösung von 124 mg (2,6 mmol) **47** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 90 Min. bei RT. mit 560 mg (2,6 mmol) Pyridiniumchlorochromat gerührt. Übliches Aufarbeiten lieferte **55** in quantitativer Ausbeute. - IR.: 3480 $w$ , 3050 $w$ , 1743 $s$ , 1630 $m$ , 1443 $m$ , 1406 $m$ , 1378 $w$ , 1332 $m$ , 1320 $w$ , 1310 $m$ , 1297 $w$ , 1275 $w$ , 1220 $w$ , 1178 $w$ , 1158 $m$ , 1130 $m$ , 1055 $w$ , 1028 $m$ , 998 $w$ , 978 $w$ , 942 $w$ , 913 $m$ , 875 $w$ , 842 $m$ , 697 $m$ . -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,2-3,2 ( $m$ , 10 H); 6,41 ( $d$ ,  $J_{1,2}=8$ , H-C(2)). - MS. (A): 184 (15), 182 (45,  $M^+$ ), 154 (9), 147 (7), 119 (15), 115 (36), 113 (100), 112 (27), 105 (19), 100 (26), 91 (24), 77 (86), 65 (11), 51 (20), 41 (20), 39 (24);  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}=182$ .

*Herstellung von Tricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]decan-5exo-ol (56)*. Die Lösung von 121 mg (0,656 mmol) **46** in 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde mit 130 mg 5proz. Pd/ $\text{CaCO}_3$  über Nacht unter Wasserstoff gerührt. Filtration an wenig Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Eindampfen über eine Vigreux-Kolonnen und Chromatographie an 14 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 lieferten 65 mg (0,43 mmol, 65%) **56**. Eine Probe davon wurde bei 70°/0,02 Torr sublimiert. Smp. 113,4-114,5°. - IR.: 3625 $s$ , 3360 $br.m$ , 1453 $m$ , 1240 $w$ , 1100 $w$ , 1067 $w$ , 1050 $w$ , 1038 $m$ , 1018 $m$ , 983 $m$ , 936 $w$ , 920 $w$ , 893 $w$ . -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,8-2,8 ( $m$ , 14 H); 1,42 ( $m$ ,  $w_{1/2}\approx 3$ , HOexo-C(5)); 4,04 ( $m$ ,  $w_{1/2}\approx 10$ , Hendo-C(5)). - MS. (B, 95°): 152 (23,  $M^+$ ), 134 (99), 119 (21), 108 (64), 105 (20), 92 (48), 79 (100), 70 (50), 66 (56), 55 (25), 41 (57), 39 (42);  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}=152$ .

*Herstellung von Tricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]decan-5-on (57)*. - a) *Durch Reduktion von 55*. Die Lösung von 107 mg (0,586 mmol) **55** in 4 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde über Nacht bei RT. mit 125 mg 5proz. Pd/ $\text{CaCO}_3$  unter Wasserstoff gerührt. Filtration durch wenig Kieselgel in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Eindampfen über eine Vigreux-Kolonnen und Sublimation (45°/1 Torr) des Rückstands lieferten 80 mg (0,53 mmol, 91%) **57**. Smp. 115-117°. - IR.: 3460 $w$ , 1730 $s$ , 1452 $m$ , 1408 $m$ , 1340 $w$ , 1320 $w$ , 1306 $w$ , 1270 $m$ , 1245 $w$ , 1215 $w$ , 1189 $w$ , 1153 $m$ , 1130 $m$ , 1030 $w$ , 982 $w$ , 935 $w$ , 910 $w$ , 887 $w$ , 860 $w$ . -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,7-2,9 ( $m$ ). - MS. (A): 150 (94,  $M^+$ ), 133 (11), 122 (11), 108 (30), 104 (20), 93 (32), 91 (22), 81 (75), 80 (100), 79 (97), 77 (27), 67 (32), 66 (31), 65 (13), 53 (25), 51 (11), 41 (38), 39 (39);  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}=150$ .

b) *Durch Oxydation von 56*. Eine Lösung von 60 mg (0,39 mmol) **56** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 2 Std. bei RT. mit 300 mg (1,4 mmol) Pyridiniumchlorochromat gerührt. Übliches Aufarbeiten lieferte quantitativ Keton **87**.

c) *Aus 47*. Eine Lösung von 125 mg (0,68 mmol) **47** in 4 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde über Nacht mit 140 mg 5proz. Pd/ $\text{CaCO}_3$  hydriert. Aufarbeiten und Chromatographie an 14 g Kieselgel in Pentan/Äther 3:1 lieferten 60 mg (0,40 mmol, 59%) **57** sowie 29 mg (0,19 mmol, 28%) **58**.

*Herstellung von Tricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]decan-5endo-ol (58)*. Die Lösung von 121 mg (0,807 mmol) Keton **57** in 12 ml Äther wurde mit 110 mg (2,9 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  3½ Std. unter Rückfluss erwärmt. Übliches Aufarbeiten lieferte quantitativ **58**, Smp. 115,5-116,5° (nach Sublimation bei 70°/0,2 Torr). - IR.: 3625 $s$ , 3350 $br.m$ , 1470 $w$ , 1453 $m$ , 1173 $w$ , 1100 $w$ , 1072 $w$ , 1067 $s$ , 1028 $w$ , 1018 $m$ . -  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,9-2,6 ( $m$ , 14H); 1,58 ( $m$ ,  $w_{1/2}\approx 4$ , HOendo-C(5)); 4,20 ( $m$ ,  $w_{1/2}\approx 20$ , Hexo-C(5)). - MS. (A): 152 (15,  $M^+$ ), 134 (89), 119 (20), 108 (49), 105 (20), 92 (55), 79 (100), 77 (28), 70 (43), 67 (47), 66 (55), 55 (20), 41 (44), 39 (31);  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}=152$ .

*Herstellung von Tricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]dec-5-en (59)*. Eine Mischung von 127 mg (0,835 mmol) **58**, 5 ml trockenem Pyridin und 189 mg (0,99 mmol) Tosylchlorid wurde 65 Std. bei RT. gerührt. Zugabe von Äther, Waschen mit verd. HCl- (3mal) und 5proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (2mal), Eindampfen und Chromatographie an 25 g Kieselgel in Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1 gefolgt von Pentan/Äther 1:1 lieferten neben 36 mg (28%) Reaktant **58** 73,5 mg (0,25 mmol, 30%) *Sendo-p-Toluolsulfonyloxytricyclo[5.2.1.0 $^{4,8}$ ]decan (60)*, welches über Nacht in 6 ml abs. DMSO mit 300 mg (2,7 mmol) frisch sublimiertem *t*-BuOK bei RT. gerührt wurde. Das Gemisch wurde in Pentan aufgenommen, 6mal mit Wasser gewaschen und über eine Vigreux-Kolonnen eingedampft. Destillation (80°/30 Torr) des

Rückstands im Kugelrohr lieferte 11,1 mg (0,083 mmol, 10% bez. **58**) **59** als wachsartige Substanz. - IR.: 3050s, 1612m, 1450s, 1357m, 1337w, 1300w, 1160w, 974m, 887w, 708m, 657w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,8-2,0, 2,1 und 2,4-3,0 (3m, 8H, 1H( $w_{1/2} \approx 17$ ) und 3H); 5,37 und 5,81 (2m,  $w_{1/2} \approx 10$  und 11,  $J_{5,6} = 5$ , H-C(5) und H-C(6)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 22,01, 26,95, 30,12 und 41,82 (4t, C(2), C(3), C(9) und C(10)); 33,98, 42,88, 44,83 und 47,00 (4d, C(1), C(4), C(7) und C(8)); 132,46 und 136,04 (2d, C(5) und C(6)).

*Reduktion von 57 nach Wolff-Kishner.* Aus 62 mg (0,413 mmol) **57** resultierten 28,5 mg (0,209 mmol, 50%) **5**, welches zu ca. 8% das Olefin **59** enthielt, wie GC.- (A, 108°) und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopische Analysen ergaben.

*Reduktion von 59.* Behandlung von 25 mg (0,18 mmol) **59** in 2 ml CH<sub>3</sub>OH mit 10proz. Pd/C unter leichtem H<sub>2</sub>-Überdruck ergab quantitativ **5**.

*Umsetzung von 47 mit PCl<sub>5</sub>.* Die Lösung von 32 mg (0,17 mmol) **47** in 10 ml Äther wurde 1 Std. bei RT. mit 90 mg (0,43 mmol) PCl<sub>5</sub> gerührt. Übliches Aufarbeiten und Trennung durch GC. (A, 193°) lieferten 60% **61** + **62** im molaren Verhältnis 2:3.

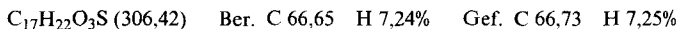
*Daten von 3-Chlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (61).* - IR.: 3050m, 1637s, 1608m, 1458w, 1446m, 1347s, 1337s, 1320m, 1302w, 1282w, 1263w, 1247w, 1203w, 1183m, 1110w, 1093w, 1047m, 1037s, 1020m, 1007w, 985m, 970s, 941m, 924s, 902s, 870m, 690s. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,40 (d,  $J_{10endo,10exo} = 13$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 6$ , Hendo-C(10)); 1,45-1,95 (m, 2 H-C(9) und Hexo-C(10)); 2,50 (m,  $w_{1/2} \approx 16$ , H-C(1)); 2,6-3,1 (m, H-C(7) und H-C(8)); 3,12 (d × d,  $J_{4,8} = 6$ ,  $J_{4,5} = 3$ , H-C(4)); 5,7-6,0 (m, H-C(6)); 5,86 (d,  $J_{1,2} = 7,5$ , H-C(2)); 6,05 (d × d,  $J_{5,6} = 5,5$ ,  $J_{4,5} = 3$ , H-C(5)). - MS. (A): 168 (12), 166 (37, M<sup>+</sup>), 151 (9), 131 (100), 129 (13), 115 (17), 103 (6), 91 (27), 77 (12), 51 (10), 39 (9); C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl = 166.

*Daten von 3,5exo-Dichlor-tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en (62).* - IR.: 3045w, 1635s, 1465w, 1449s, 1342s, 1328s, 1311m, 1300m, 1283s, 1240m, 1193w, 1168w, 1158w, 1097w, 1042s, 1030w, 1017s, 990w, 981s, 942s, 910s, 897m, 880m, 846m, 710s, 680s, 643w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,3-3,1 (m, 8H); 2,96 (d,  $J_{4,8} = 5$ ,  $w_{1/2}$  je  $\approx 4$ , H-C(4)); 3,19 (m,  $w_{1/2} \approx 15$ , H-C(8)); 4,52 (d,  $J_{5endo,6endo} = 5,5$ , Hendo-C(5)); 6,05 (d,  $J_{1,2} = 7,5$ , H-C(2)). - MS. (A): 204 (31), 202 (48, M<sup>+</sup>), 169 (33), 167 (100), 139 (20), 131 (86), 127 (27), 125 (54), 113 (50), 112 (42), 105 (29), 91 (50), 79 (33), 77 (65), 66 (18), 65 (19), 55 (17), 51 (22), 41 (14), 39 (22); C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub> = 202.

*Umlagerung von 5,7-Dehydroprotoadamantan (63) mit AgClO<sub>4</sub>.* Die Lösung von 72 mg (0,54 mmol) **63** in 5 ml Benzol wurde 15 Std. mit 25 mg (0,12 mmol) AgClO<sub>4</sub> unter Rückfluss erwärmt. Hierauf war der Umsatz vollständig (GC., 5% NPGS, 113°) und verd. HCl-Lösung wurde zugesetzt. Extrahieren mit Äther, Waschen mit Wasser und Eindampfen über eine Vigreux-Kolonnen lieferten folgende Produkte: **39** (78%), **59** (6%), **69** (6%) sowie drei weitere Verbindungen (7,5%, 2%, 0,5%). Die prozentualen Verhältnisse wurden mittels GC. (VM III/II Plur 64, 20 m) im direkten Vergleich mit authentischen Proben ermittelt. Präparativ (5% NPGS, 113°) konnten **39** einerseits sowie **59** und **69** andererseits aus dem Gemisch isoliert und durch IR.-Spektroskopie identifiziert werden.

*Umlagerung von 5,10-Dehydroprotoadamantan 64 mit AgClO<sub>4</sub>.* Die Lösung von 200 mg (1,49 mmol) **64** in 20 ml Benzol wurde mit 50 mg (0,24 mmol) AgClO<sub>4</sub> unter Rückfluss gerührt. Alle 24 Std. wurden weitere 50 mg AgClO<sub>4</sub> hinzugegeben. Nach 7 Tagen war der Umsatz vollständig (GC., 5% NPGS). Analoges Aufarbeiten wie oben lieferte **39** (55%), **59** (4%), **69** (34%) sowie weitere Verbindungen (2% und 2%, gleiche Retention wie Verbindungen der Umlagerung von **63** mit AgClO<sub>4</sub>). Nach Sublimation (80°/20 Torr) des Rohprodukts wurden die Olefine **39**, **59** und **69** u.a. mittels <sup>13</sup>C-NMR.-Spektroskopie im Gemisch nachgewiesen.

*Herstellung von 10endo-p-Toluolsulfonyloxy-protoadamantan (71).* Aus 809 mg (5,3 mmol) **70** in 7 ml abs. Pyridin resultierten 1,62 g (99%) *p*-Toluolsulfonat **71**. Smp. 93°. - IR.: 3035w, 2940s, 2873m, 1602w, 1498w, 1465m, 1449w, 1401w, 1372s, 1346m, 1307m, 1289w, 1188s, 1176s, 1100m, 1073w, 1044w, 1027w, 1020w, 1010w, 988m, 957s, 950m, 930s, 907s, 869s, 846s, 704w, 681m, 670s, 655m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,0-3,0 (m, 14H); 2,44 (s, (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)); 4,65 (d × d,  $J_{6,10exo} = 5,5$  und  $J_{1,10exo} = 3$ , Hexo-C(10)); 7,2-7,4 und 7,6-7,9 (2m, (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)). - MS. 306 (1, M<sup>+</sup>), 173 (1,5), 155 (3), 151 (1,5), 134 (100), 119 (20), 105 (14), 91 (45), 79 (21), 67 (14), 55 (6), 41 (12).



*10endo-Methansulfonyloxy-protoadamantan (72).* Aus 515 mg (3,4 mmol) **70** und 0,8 ml (1,1 g, 9,6 mmol) Mesylchlorid in 6 ml abs. Pyridin resultierten 564 mg (88%) **72**, Smp. 84°. - IR.: 2935s, 2865s, 1465m, 1449w, 1418w, 1368s, 1342s, 1253w, 1219w, 1175s, 1141w, 1095w, 1073w, 1034w,

1027w, 991m, 968s, 949s, 925s, 903s, 867m, 848s, 657w. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,1-2,5 (m, 14 H); 3,02 (s, (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)); 4,84 (d × d, J<sub>6,10exo</sub> = 6 und J<sub>1,10exo</sub> = 4, Hexo-C(10)). - MS.: 230 (0,1, M<sup>+</sup>), 149 (13), 134 (100), 119 (43), 105 (30), 91 (65), 79 (84), 67 (52), 55 (22), 41 (52).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S (230,33) Ber. C 57,38 H 7,88% Gef. C 57,35 H 7,95%

10endo-p-Toluolsulfonyloxy-protoadamant-4-en (76). Aus 481 mg (3,2 mmol) 75 und 1,08 g (5,7 mmol) Tosylchlorid in 5 ml abs. Pyridin resultierten 920 mg (94%) 76, Smp. 87-88°. - IR.: 3042w, 2950s, 2875m, 1640w, 1499w, 1458w, 1374s, 1355m, 1309w, 1294w, 1230w, 1213w, 1193s, 1182s, 1104m, 1100m, 1024w, 999m, 990w, 952s, 945s, 920s, 906m, 870s, 709m, 698s, 685m, 668s. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,6-2,0 und 2,2-2,9 (2m, 6 H und 4 H); 2,47 (s, (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)); 4,65 (d × d, J<sub>6,10exo</sub> = 6 und J<sub>1,10exo</sub> = 4, Hexo-C(10)); 5,91 und 6,25 (2m, u.a. je J<sub>4,5</sub> = 8 und J<sub>3,4</sub> = 7, H-C(4) und H-C(5)); 7,2-7,4 und 7,7-7,9 (2m, (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)). - MS.: 304 (3, M<sup>+</sup>), 173 (2,5), 157 (4), 155 (5,5), 149 (13), 132 (100), 121 (28), 117 (33), 104 (16), 91 (92), 79 (30), 77 (17), 67 (15), 65 (17), 57 (5), 54 (10), 61 (5,5), 41 (14).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>S (304,41) Ber. C 67,09 H 6,62% Gef. C 67,04 H 6,71%

10endo-Methansulfonyloxy-protoadamant-4-en (77). Aus 507 mg (3,3 mmol) 75 und 0,6 ml (825 mg, 7,2 mmol) 415 Mesylchlorid in 6 ml abs. Pyridin resultierten nach Destillation (56°/0,04 Torr), 575 mg (75%) 77. - IR.: 3040w, 2870m, 1640w, 1473w, 1457m, 1447w, 1417w, 1367s, 1339s, 1297w, 1279w, 1226w, 1173s, 1096w, 995w, 968m, 936s, 916s, 870m, 852m, 701m, 689m. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,3-2,1 und 2,2-3,1 (2m, 10 H); 2,95 (s, (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)endo-C(10)); 4,72 (d × d, J<sub>6,10exo</sub> = 6 und J<sub>1,10exo</sub> = 3,5, Hexo-C(10)); 5,95-6,4 (m, H-C(4) und H-C(5)). - MS.: 228 (4, M<sup>+</sup>), 149 (4), 132 (74), 121 (9), 117 (74), 104 (30), 91 (100), 83 (1), 79 (45), 77 (26), 71 (3), 67 (16), 57 (6), 54 (11), 51 (6), 41 (18).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (228,31) Ber. C 57,88 H 7,07% Gef. C 57,89 H 7,08%

Pyrolysen von 71, 72, 76 und 77. - Allgemeines. Die Apparatur bestand aus einem Pyrexglasrohr (50 × 1,2 cm), welches auf einer Länge von 16 cm mit einer Heizspirale umwickelt war. Der geheizte Teil des Glasrohrs wurde mit Glaswatte gestopft, die in einigen Experimenten mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>24</sup> überzogen worden war. Der Reaktant (meist ca. 450 mg) wurde in ein aus Alu-Folie bestehendes Schiffchen gegeben, welches zuerst in den kalten Teil des Rohrs geschoben und nach Erreichen des gewünschten Vakuums von aussen mit einem Magneten in Richtung des geheizten Bereichs verschoben wurde. Dies erlaubte, die Substanz in den ungefähren Bereich ihrer Sublimationstemperatur<sup>25</sup> zu bringen. Die geheizte Zone selbst wurde zwischen 300 und 450° bei 1 Torr mit Hilfe eines Thermoelements geeicht. Im allgemeinen wurden die Pyrolysen unter einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom ausgeführt.

Nach beendigter Pyrolyse wurde das Pyrolysat mit Pentan herausgespült, die Lösung weitgehend über eine Vigreux-Kolonnen eingengt und der Rückstand jeweils an Alox B in Pentan abfiltriert. Die Reaktionsbedingungen sowie die proz. Produktverteilung der einzelnen Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt.

#### Bedingungen zur Bestimmung der Produktverhältnisse

Pyrolyse von 71: GC. (B: 100°/145).  
 Pyrolyse von 72: GC. (A: 100°/150).  
 Pyrolyse von 76: GC. (A: 130°/150).  
 Pyrolyse von 77: GC. (A: 138°/150).

Daten von Tricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (15). - IR.: 3052m, 3028m, 2935s, 2860s, 1658w, 1636w, 1607w, 1454w, 1443m, 1377w, 1342m, 1317w, 1296w, 1216m, 1038w, 1025w, 1011w, 981w, 970m, 950w, 931w, 909w, 848m, 703s, 666m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,5-1,9 (m, 2 H-C(9) und 2 H-C(10)); 2,44 und 2,6-3,5 (2m, 1 H und 3 H, H-C(1), H-C(4), H-C(7) und H-C(8)); 5,64 (d × d, J<sub>2,3</sub> = 9,

<sup>24</sup>) Die Watte wurde in ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung getaucht und über Nacht bei 120° im Trockenschrank getrocknet.

<sup>25</sup>) Für die einzelnen Reaktanden wurden folgende günstige Sublimationsbedingungen gefunden: 71 (105°/0,01 Torr), 72 (58°/0,6 Torr), 76 (110°/0,04 Torr) und 77 (80°/0,1 Torr).

$J_{3,4}=4$ , H-C(3)); 5,7-6,3 (*m*, H-C(2), H-C(5) und H-C(6)). -  $^{13}\text{C}$ -NMR.: 33,73 und 33,95 (2*t*, C(9) und C(10)); 36,80, 46,95, 47,18 und 48,38 (4*d*, C(1), C(4), C(7) und C(8)); 131,78, 135,13, 136,19 und 136,87 (4*d*, C(2), C(3), C(5) und C(6)). - MS.: 132 (73,  $M^+$ ), 117 (100), 115 (29), 104 (22), 91 (54), 76 (69), 67 (11), 65 (14), 54 (49), 51 (15), 41 (7);  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}=132$ .

*Reduktion von Dien 15*. Die Lösung von 110 mg (0,8 mmol) **15** in 3 ml abs.  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde mit ca. 100 mg 5proz. Pd/C versetzt und bei RT. unter leichtem  $\text{H}_2$ -Überdruck gerührt. Der Katalysator wurde durch *Celite* abfiltriert und die Lösung weitgehend über eine *Vigreux*-Kolonnen eingengt. Die Isolierung von **5** erfolgte mittels präp. GC. (A: 115°/110).

Für die Durchführung von Elementaranalysen danken wir Herrn *D. Manser* (mikroanalytisches Laboratorium der ETHZ), für die Aufnahme von NMR.-Spektren *Frl. B. Brandenburg* sowie Herrn *K. Hilbrunner* (Leitung Prof. *J. F. M. Oth*) und für die Aufnahme von Massenspektren *Frau L. Golewski* (Leitung Prof. *J. Seibl*). Unser Dank gilt auch Herrn *E. Hungerbühler* für seine wertvolle Mitarbeit (SS 1976) bei der Synthese der Titelverbindung *via* Cyclialkylierung (Kap. 1a).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Z. Majerski & J. Janjatović*, *Tetrahedron Letters* 1979, 3977.
- [2] a) *H. W. Whitlock, Jr. & M. W. Siefken*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4929 (1968); b) *E. M. Engler, M. Färcaşiu, A. Sevin, J. M. Cense & P. v. R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5769 (1973); c) *R. C. Fort, Jr.*, 'Adamantanes. The Chemistry of Diamond Molecules', M. Dekker, Inc., New York, N.Y. 1976.
- [3] *S. G. Pozdnikina, O. E. Marozowa & A. A. Petrov*, *Neftekhimiya* 13, 21 (1973).
- [4] *L. A. Spurlock & K. P. Clark*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5349 (1972).
- [5] *A. de Meijère, O. Schallner, C. Weitemeyer & W. Spielmann*, *Chem. Ber.* 112, 908 (1979).
- [6] *H. Bos, G. Ellen, G. W. Klumpp & J. J. Vrielink*, *Tetrahedron Letters* 1973, 5203.
- [7] *S. Gäb, H. Parlar & W. P. Cochrane*, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1.
- [8] *M. Mąkosza & M. Wawrzyniewicz*, *Tetrahedron Letters* 1969, 4659.
- [9] *R. D. Riecke & S. E. Bales*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1775 (1974).
- [10] *R. C. De Selms & C. M. Combs*, *J. org. Chemistry* 28, 2206 (1963).
- [11] *I. A. Matveeva, I. M. Sokolova, T. I. Pekhh & A. A. Petrov*, *Neftekhimiya* 15, 641 (1975).
- [12] *D. Skare & Z. Majerski*, *Chem. Commun.* 1974, 1000.
- [13] *H.-G. Capraro*, Dissertation ETHZ Nr. 5816, 1976.
- [14] *H.-G. Capraro & C. Ganter*, *Helv.* 59, 97 (1976).
- [15] *L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot & J. F. Blount*, *J. Amer. chem. Soc.* 102, 643 (1980).
- [16] *Z. Majerski, S. Djigaš & V. Vinković*, *J. org. Chemistry* 44, 4064 (1979).
- [17] *M. Tichý, L. Kniežo & J. Hapala*, *Tetrahedron Letters* 1972, 699; *idem*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 40, 3862 (1975).
- [18] *M. L. Sinnott, H. J. Storesund & M. C. Whiting*, *Chem. Commun.* 1969, 1000; *C. A. Cupas, W. Schumann & W. E. Heyd*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3237 (1970); *R. M. Black & G. B. Gill*, *Chem. Commun.* 1970, 972; *J. Boyd & K. H. Overton*, *ibid.* 1971, 211; *B. D. Cuddy, D. Grant & M. A. McKervey*, *J. chem. Soc.* 1971, 3173.
- [19] *P. Buchs & C. Ganter*, *Helv.* 63, 866 (1980).