

Zur Reaktion von Camphen mit unterchloriger Säure*

Synthesen in der Isocamphanreihe, 23. Mitt.¹

Gerhard Buchbauer^a, Susanne Freudenreich^{a,2}, Christine Hampl^{a,3},
Ernst Haslinger^b und Wolfgang Robien^b

^a Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 4. Oktober 1983. Angenommen 9. November 1983)

Syntheses in the Isocamphane Series, XXIII. The Reaction of Camphene with Hypochlorous Acid

The reaction of hypochlorous acid and camphene (**1**) has been investigated. Products are 10-Chloroisoborneol, 2-*exo*-10-Dichlorobornane and 10-Chloro-2-*exo*-hydroxyisocamphane which have been isolated in crystalline form. 10-*syn*- and 10-*anti*-Chlorocamphene could be obtained from an oily fraction.

(Keywords: 10-Chloroisoborneol; 2-*exo*-10-Dichlorobornane; 10-Chloro-2-*exo*-hydroxyisocamphane; *syn*- and *anti*- ω -Chlorocamphene; ¹H-NMR; ¹³C-NMR; NOE)

Einleitung

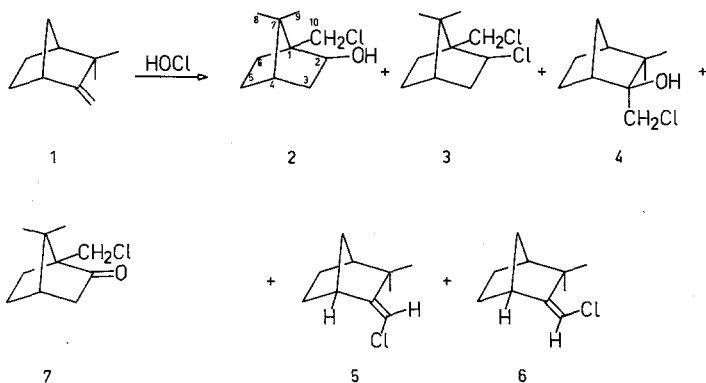
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Oxidation von Camphen (**1**)^{4,5} untersuchten wir auch die Einwirkung von unterchloriger Säure auf **1**, da darüber in der Literatur⁶ widersprüchliche Angaben gemacht wurden. So behaupteten Henderson et al.⁷, daß **1** mit kalter, wäßriger HOCl fast quantitativ zu Camphenchlorhydrin [C₁₀H₁₆(OH)Cl] reagiert und ordneten dieser kristallinen Verbindung die Formel des Chlorisoborneols zu. Slawinski⁸ dagegen erhielt ein Gemisch von Verbindungen, das sich durch Destillation unter vermindertem Druck in einen festen und einen flüssigen Anteil zerlegen ließ.

* Herrn Prof. Dr. U. Schmidt mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Das feste Reaktionsprodukt soll nach den Angaben dieses Autors aus den beiden Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$ und $C_{10}H_{16}(OH)Cl$ bestehen, die wohl oberflächlich durch Kristallisation aus Methylalkohol getrennt, aber sonst nicht völlig rein erhalten werden konnten. Auch über die Zusammensetzung des flüssigen Anteils herrscht noch Unklarheit. Wir haben deshalb die Reaktion von **1** mit HOCl wiederholt und versucht, die Reaktionsprodukte zu charakterisieren und ihre Struktur aufzuklären.

Ergebnisse und Diskussion

Das durch Einwirken von wäßriger HOCl auf eine Lösung von Camphen in Aceton erhaltene Reaktionsgemisch wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat fraktioniert destilliert. Der kristalline Rückstand bestand aus drei Komponenten, die durch mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie getrennt werden konnten. Die Strukturen der isolierten Verbindungen (**2**, **3**, **4**) wurden durch spektroskopische Untersuchungen, sowie durch chemische Nachweise charakterisiert. Das gleiche gilt für die aus dem flüssigen Anteil (= Destillat) erhaltenen Produkte (*E*)-10-Chlorcamphen (**5**) und (*Z*)-10-Chlorcamphen (**6**).



2

Im Infrarotspektrum der aus der Zone I der präparativen Schichtchromatographie* gewonnenen weißen Kristalle ist bei 3500 cm^{-1} eine OH-Bande zu sehen, ebenso im ^1H -NMR-Spektrum bei 2,1 ppm ein Signal, das nach D_2O -Austausch verschwindet. Das Massenspektrum

* Anmerkung: Zone I: der Startzone benachbart; Zone III: von der Startzone am weitesten entfernt; Zone II: zwischen Zone I und III liegend.

beweist das Vorhandensein von Chlor, laut Elementaranalyse erhält man die Summenformel $C_{10}H_{17}ClO$. Da im 1H -NMR-Spektrum bei 4,0 ppm mit der Intensität von 1 H ein Signal gefunden wird, dessen Verschiebung der eines Carbinolprotons entspricht, muß hier ein sekundärer Alkohol vorliegen, weshalb alle Verbindungen mit Camphen- und Isocamphangerüst ausgeschlossen werden können.

Bei 76,5 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich ein in ein Dublett aufgespaltenes Signal, das einem tertiären Kohlenstoffatom entspricht und dem Carbinol-C zugeordnet wird⁹⁻¹¹.

Es dürfte sich daher bei dieser Substanz entweder um ein Bornyl- oder um ein Isobornylderivat handeln. Auch die anderen spektroskopischen Daten sprechen für diese beiden Strukturen. In Analogie zu Lit.⁹ kann das die Chlormethylgruppe tragende C-Atom dem Singulett bei tieferem Feld zugeordnet werden, während das die geminale Dimethylgruppe tragende C_7 bei höherem Feld erscheint. Von den vier Triplets ist die Zuordnung von C_5 und C_6 untereinander entweder bei 26,7 oder 30,3 ppm zu treffen, während die beiden anderen Triplets dem dem Carbinol-C benachbarten C_3 und dem halogenträgenden C_{10} durch die größeren Restkopplungen im off-resonance entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden können.

Im 250-MHz 1H -NMR-Spektrum erscheinen die zwei Protonen des halogenträgenden C_{10} als AB-System bei 3,47 und 3,90 ppm, beide Signale durch die geminale Kopplung (12 Hz) untereinander aufgespalten. Das Proton am C_2 wird bei 4,02 ppm gefunden und ist durch seine Nachbarschaft zu den zwei Protonen des C_3 zu einem dublettiierten Dublett aufgespalten. Die beiden CH_3 -Gruppen am C_7 werden bei 0,87 und 1,07 ppm gefunden und durch Messung des NOE-Effektes von CH_3 -9 nach H_3 -*exo* auch ihre chemische Verschiebung geklärt: Die der OH-Gruppe räumlich benachbarte CH_3 -Gruppe tritt bei tieferem Feld (1,07 ppm) in Resonanz und die weiter entfernte bei 0,87 ppm. Das Brückenkopfproton am C_4 wird bei 1,85 ppm gefunden; die Form des Signals ist charakteristisch für diese Art von Brückenkopfprotonen⁵. Die Konfiguration an C_2 wurde schließlich mittels Verschiebungs-Reagens geklärt.

Im Massenspektrum wird als Molekülpeak M^+ das Dehydratisierungsprodukt bei m/e 172 gefunden. Diese Dehydratisierung wäre ohne Umlagerung des Moleküls nicht möglich und ist dadurch ein weiteres Beweiselement für die Struktur von **2**. Außerdem zeigt dieses Fragment noch das für chlorhaltige Verbindungen typische Intensitätsverhältnis von 3 : 1. Abspaltung des Halogens führt zum Fragment m/e 135, Verlust der Methylgruppe zu m/e 120, bzw. liefert weiterer Abbau dieses 8,9,10-Trinorbornanskelettes die typischen Bruchstücke bei m/e 108, 95, 93, 81 und 67.

Oxidation von **2** mit Pyridiniumchlorochromat¹⁹ lieferte den erwarteten 10-Chlorcampher (**7**) und somit einen weiteren Beweis für die Struktur von 10-Chlorisoborneol (**2**).

3

Auch bei der Analyse der Substanz aus der Zone III wurde nach dem Ausschließverfahren vorgegangen. Nachdem im IR-Spektrum keine OH-Bande mehr gefunden wird, das Massenspektrum wieder wie bei Zone I die typische Isotopenverteilung für Chlor zeigt und laut Elementaranalyse der Substanz die Summenformel $C_{10}H_{16}Cl_2$ zukommt, kann es sich nur mehr um eine Dichlorverbindung handeln.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind kaum Unterschiede gegenüber Verbindung **2** zu erkennen, mit der einzigen Ausnahme, daß ein Dublett bei 64,3 ppm gefunden wird. Es muß hier also ebenfalls ein tertiäres C-Atom vorhanden sein, das neben dem Chloratom noch ein Proton trägt.

Ein weiterer Beweis für die Struktur von **3** ergibt sich aus dem 250-MHz 1H -NMR-Spektrum, das ebenfalls große Ähnlichkeit mit jenem des 10-Chlorisoborneols (**2**) aufweist. Die beiden Protonen am C_{10} erscheinen bei 3,52 und 3,95 ppm, wieder durch eine geminale Kopplung (11 Hz) aufgespalten. Das Proton am C_2 erscheint bei 4,17 ppm und ist durch den Einfluß der Protonen am C_3 zu einem dublettiierten Dublett aufgespalten. Auch die Verschiebungswerte der beiden CH_3 -Gruppen in diesem Spektrum (0,92 und 1,17 ppm) sind vergleichbar mit jenen von **2**. Nach diesen Ergebnissen, den Daten anderer Autoren^{12,13} und auf Grund der Kenntnis der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung kann man für die Verbindung aus Zone III die Strukturformel **3**, nämlich 2-*exo*-10-Dichlorbornan, festlegen.

4

Im IR-Spektrum der Substanz aus Zone II der präparativen DC ist bei 3500 cm^{-1} eine OH-Bande zu sehen; das Massenspektrum beweist das Vorhandensein von Chlor.

Durch Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums dieser Substanz mit jenem von **2** sind wesentliche Unterschiede zu erkennen, die auf ein anderes Grundskelett als das des Bornans schließen lassen. So sind die Quartetts der beiden CH_3 -Gruppen von **2** bei hohem Feld sehr knapp nebeneinander (ca. bei 20 ppm) zu finden, während im Falle von **4** ein Signal nach wesentlich tieferem Feld verschoben ist (25,35 ppm). Liegen die Triplets im Spektrum von **2** relativ nahe beieinander und nur die Dubletts ziemlich weit entfernt, so sind in diesem Fall die Signale der CH_2 -Gruppen bei 51, 34, 24 und 23 ppm — also eher weit auseinandergezogen — zu sehen; die Dubletts dagegen müssen von zwei sehr ähnlichen tertiären Kohlenstoffen stammen, da sie in unmittelbarer Nähe bei

ungefähr 48 und 50 ppm gefunden werden. Somit liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Verbindung **4** nicht um ein Umlagerungsprodukt, sondern um eines der vier möglichen Camphenchlorhydrine handeln könnte.

Nach Lit.⁹⁻¹¹ müßte eine Struktur der Formel $R-CH_2-OH$ im Bereich von 60–65 ppm ein Triplett zeigen. Wohl wird ein derartiges Signal bei 51 ppm gefunden, doch liegt dieses dem Resonanzbereich einer Struktur $R-CH_2-Cl$ (ungefähr 45 ppm) viel näher. Daraus folgt, daß die Hydroxylgruppe nur mehr an einem Kohlenstoff, der keine Protonen mehr trägt, gebunden sein kann. Als Bestätigung dafür wird bei 80 ppm ein Singulett gefunden. Im 1H -NMR-Spektrum finden sich bei tieferem Feld lediglich die Signale des chloresubstituierten C_{10} bei 3,67 und 3,83 ppm, beide Signale durch eine geminale Kopplung (10 Hz) untereinander aufgespalten. Bei 1,77 ppm ist ein Signal mit der Intensität von einem H zu sehen; es kann in Analogie zu Lit.⁵ dem Brückenkopfproton C_4-H zugeordnet werden. Das Proton am anderen Brückenkopf erfährt infolge stärkerer Entschirmung durch die räumlich benachbarten Heteroatome eine paramagnetische Verschiebung nach 2,15 ppm. In den Bereich von 2,07–2,20 ppm fallen auch die Signale des Protons am Sauerstoff und des *syn*-ständigen Wasserstoffs an C_7 . Die C_7 -Brückenvasserstoffe des Norbornanskeletts werden normalerweise bei 1–1,3 ppm gefunden, bei der entsprechenden Entschirmung einer räumlich nahen funktionellen Gruppe ist jedoch eine Tieffeldverschiebung in den Bereich von 2 ppm möglich^{5,14,15}.

Auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse stehen nur mehr die beiden epimeren Chlorhydrine zur Diskussion. Eine Unterscheidung der beiden Epimeren und eine genaue Zuordnung der 1H -NMR-Signale der beiden Methylgruppen (0,97 und 1,06 ppm) gelang mittels NOE-Messung: Sättigung der Resonanz der *exo*-Methylgruppe ergab *Overhauser*-Effekte bei den Resonanzen der Protonen H_4 und H_7 -*syn*. Die *endo*-Methylgruppe bei 0,97 ppm zeigte dagegen hauptsächlich einen NOE mit den beiden Protonen der Chlormethylengruppe, daneben auch noch mit H_4 und H_5 -*endo*, was bedeutet, daß sich in räumlicher Nähe der *endo*-Methylgruppe die Chlormethylengruppe befindet, womit die OH-Funktion am C_2 zwangsweise *exo* stehen muß.

Diese Behauptung kann außerdem durch Einsatz von Verschiebungs-Reagenzien erhärtet werden. Dabei beginnt die dem Komplexierungszentrum näherliegende *exo*-ständige Methylgruppe früher und rascher nach tieferem Feld zu wandern als CH_3 -*endo*. Gleichzeitig beginnen sich auch die Signale im Bereich 2,07–2,20 ppm zu verschieben, während das Signal bei 1,77 ppm sich nur wenig bewegt. Das bestätigt ebenfalls die bereits getroffene Zuordnung der Signale und somit die Struktur von 10-Chlor-2-*exo*-hydroxyisocamphan (**4**).

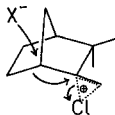
5 und 6

Im IR-Spektrum der zunächst GC-reinen Substanz ist keine OH-Bande, dafür aber bei 3050 cm^{-1} eine schwache olefinische C—H-Valenzschwingung zu finden; das Massenspektrum läßt auf das Vorhandensein von einem Chloratom schließen. Im ^1H -NMR-Spektrum wäre bei Vorliegen von Struktur **5** oder **6** nur ein Singulett mit der Intensität 1 H im Bereich 4,5–6 ppm zu erwarten. Es wurden allerdings zwei Signale bei 5,55 und 5,80 ppm, beides Singulets in einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1 gefunden. Da auch die anderen Signale doppelt und im selben Intensitätsverhältnis auftreten, folgt daraus, daß 2 Verbindungen vorhanden sein müssen. So sind die Singulets der beiden Methylgruppen des Hauptprodukts bei 1,05 und 1,07, die des Nebenprodukts bei 1,24 und 1,28 zu sehen. Das Signal des Protons am zur Doppelbindung benachbarten tertiären C_1 findet man bei 3,17 bzw. 2,68 ppm und das H am zweiten Brückenkopffatom tritt bei 1,94 bzw. 1,88 ppm in Resonanz, wobei jeweils die erstgenannten Werte dem Hauptprodukt zukommen.

Im Kapillar-GC konnte eine weitere Auftrennung sichtbar gemacht werden, und zwar ebenfalls in einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1. Im Massenspektrum wird das Molekülion bei m/e 170 gefunden, wobei das Intensitätsverhältnis von 3 : 1 wieder für die Anwesenheit von Chlor spricht. Es treten auch die Fragmente m/e 155, 141 und 135 durch Abspaltung der Methylgruppen bzw. von Chlor auf. Daneben sind wieder die charakteristischen Spaltprodukte des Grundskeletts zu sehen.

Die Frage, welche der beiden Verbindungen **5** oder **6** nun als Haupt- und welches als Nebenprodukt vorliegt, kann durch Messung eines Kern-Overhauser-Effekts geklärt werden. Struktur **5** wurde als Hauptprodukt nachgewiesen, da bei Sättigung der Resonanzen der beiden geminalen Methylgruppen ein NOE bei der Resonanzfrequenz des olefinischen Protons eintritt: Dies beweist die *E*-Konfiguration des Cl an der Doppelbindung und somit die Struktur von 10-*syn*-Chlorcamphen [(*E*)-10-Chlorcamphen, **5**].

Auf gleiche Art und Weise kann beim zweiten flüssigen Produkt durch NOE die räumliche Nähe des olefinischen Protons und des Wasserstoffatoms am C_1 bewiesen werden, wodurch Struktur **6** dem Nebenprodukt [10-*anti*-Chlorcamphen, (*Z*)-10-Chlorcamphen] zugeordnet werden muß¹⁶.



Die Verbindungen **2** und **3** sind aus **1** sicherlich durch *Wagner-Meerwein*-Umlagerung des primär gebildeten Kations **8** entstanden: Je nachdem ob als X^- ein OH^- oder ein Cl^- eintritt erhält man stereospezifisch 10-Chlorisoborneol (**2**) oder 2-*exo*-10-Dichlorbornan (**3**). Wenn OH^- an C_2 des Kations **8** angelagert wird, entsteht das Chlorhydrin **4**. Da dieses sehr leicht dehydratisiert wird (siehe auch Lit.¹⁷), ist die Bildung der beiden Chloreamphene **5** und **6** auf diesem Weg leicht zu erklären.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung des WM 250 NMR-Spektrometers im Rahmen des Projekts Nr. 4009. Der Firma *Dragoco*, Wien-Liesing, sei für ihr wohlwollendes Interesse gedankt.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Modell-Nr. 237 aufgenommen. NMR-Spektren sind entweder auf einem Varian T 60-Spektrometer oder auf einem Bruker-WM-250-Gerät aufgenommen worden. *TMS* wurde als innerer Standard verwendet, die δ -Werte sind in ppm angegeben. Herrn Dr. A. *Nikiforov* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren auf einem Varian MATCH 7-Spektrographen (70 eV) sowie für die Registrierung von GC-MS-Kopplungsspektren. Für GC-Analysen sei Herrn G. *Zinsberger* gedankt. Die präparativen DC-Trennungen erfolgten auf Fertigplatten der Fa. *Merck* (KGF 60 F₂₅₄, 2 mm, 20 × 20, Artikel-Nr. 5717). Schmelzpunkte wurden auf dem „Electrothermal“[®]-Schmelzpunktsapparat bestimmt und sind nicht korrigiert. Unterchlorige Säure wurde wie unter Lit.¹⁸ beschrieben hergestellt.

Reaktion von Camphen (**1**) mit HOCl

20,4 g (0,15 mol) **1** wurden in wenig Aceton gelöst und mit wäßriger HOCl portionsweise versetzt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde mit wäßriger, angesäuerter KI-Lösung überprüft und anschließend das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Nach Isolierung der organischen Phase wurde diese im Kugelrohr bei einem Vakuum von 0,12 Torr destilliert. Zwischen 30° und 90° gingen 9 g flüssiges Produkt über. Aus dem gelben, öligen Rückstand (6 g) konnten 3,5 g weiße Kristalle gewonnen werden. Diese Kristalle wurden durch mehrfache und wiederholte DC und Säulenchromatographie (Fließmittel: *n*-Hexan: Ethylacetat = 90 : 10) in die Komponenten **2**, **3** und **4** getrennt.

10-Chlorisoborneol (**2**)

Weiße Kristalle nach Sublimation bei 120° unter Normaldruck. Schmp. 124–126°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}$ (188,69). Ber. C 63,60 H 9,08 Cl 18,76.
Gef. C 63,85 H 8,87 Cl 18,56.

IR (KBr): 3 500 cm^{-1} (OH).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,89 (s, 3 H), 1,07 (s, 3 H), 2,05 (m, 1 H), 3,47 und 3,90 (2 H, AB-System, $J = 12$ Hz), 4,00 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 53,6 (s, C_1), 76,5 (d, C_2), 39,4 (t, C_3), 46,4 (d, C_4), 30,3 und 26,7 (2 t, C_5 und C_6), 47,8 (s, C_7), 20,7 (q, C_8), 20,1 (q, C_9), 46,1 (t, C_{10}).

MS (m/e): 172 (5,5), 170 (16), 135 (42), 120 (35), 109 (52), 108 (100), 95 (49), 94 (43), 91 (22).

10-Chlorcampher (7)

Zu einer Suspension von 0,334 g (1,99 mmol) Pyridiniumchlorochromat¹⁹ und 0,033 g (0,4 mmol) Natriumacetat in 2 ml trockenem CH_2Cl_2 wurden 0,250 g (1,33 mmol) **2** in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst zugegeben. Nach 2 h wurde mit der fünffachen Menge Diethylether versetzt, abdekantiert, über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde durch Sublimation gereinigt. Ausb. 0,224 g (90%). Schmp. 129° (Lit.²⁰ 131–132°), IR (CCl_4): 1740 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,95 (s, 3 H), 1,10 (s, 3 H), 3,57 und 3,76 (AB-System, 2 H, $J = 12$ Hz), 2,37 (m, 1 H), 1,86 (d, 1 H).

MS (m/e): 188 (1,5), 186 (4,8), 109 (21), 108 (77), 107 (23), 95 (21), 93 (18), 81 (23).

2-exo-10-Dichlorbornan (3)

Schmp. 92–93°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (207,13). Ber. C 57,98 H 7,78 Cl 34,23.

Gef. C 58,13 H 7,80 Cl 33,98.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,89 (s, 3 H), 1,17 (s, 3 H), 2,05 (m, 1 H), 3,47 und 3,90 (AB-System, 2 H, $J = 11$ Hz), 4,18 (m, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 54,3 (s, C_1), 64,3 (d, C_2), 41,9 (t, C_3), 47,7 (d, C_4), 33,0 und 26,5 (2 t, C_5 und C_6), 48,8 (s, C_7), 21,1 (q, C_8), 20,4 (q, C_9), 45,8 (t, C_{10}).

MS (m/e): 172 (14), 170 (45), 135 (48), 121 (27), 95 (100), 93 (47), 81 (59), 79 (41), 67 (26).

10-Chlor-2-exo-hydroxyisocamphan (4)

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}$ (188,68). IR (CCl_4): 3500 cm^{-1} (OH).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 0,97 (s, 3 H), 1,06 (s, 3 H), 1,77 (m, 1 H), 2,07 (m, 1 H), 2,15 (m, 1 H), 3,67 und 3,83 (AB-System, $J = 10$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CDCl_3): 48,9 (d, C_1), 80,6 (s, C_2), 44,6 (s, C_3), 50,3 (d, C_4), 23,8 und 22,9 (2 t, C_5 und C_6), 34,4 (t, C_7), 25,4 (q, C_8), 22,1 (q, C_9), 51,3 (t, C_{10}).

MS (m/e): 190 (0,2), 188 (0,8), 152 (49), 139 (17), 137 (36), 120 (33), 109 (89), 105 (41), 69 (58).

(E)-8-Chlor-3,3-dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan (5)

(Z)-8-Chlor-3,3-dimethyl-2-methylenbicyclo[2.2.1]heptan (6)

Das Destillat des Reaktionsproduktes von **1** mit HOCl, das durch Kugelrohrdestillation erhalten wurde, bestand aus den beiden Verbindungen **5** und **6** im Verhältnis 3 : 1 (Gaschromatographische Analyse).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) des Gemisches (Integrationsverhältnis = 3 : 1): Hauptmenge (**5**): 1,05 (s, 3 H), 1,07 (s, 3 H), 1,94 (m, 1 H), 3,17 (m, 1 H), 5,55 (s, 1 H).

Nebenmenge (**6**): 1,24 (s, 3 H), 1,28 (s, 3 H), 1,88 (m, 1 H), 2,68 (m, 1 H), 5,88 (s, 1 H).

Literatur

- ¹ 22. Mitt.: *Buchbauer G., Wolczik A.*, Monatsh. Chem. **114**, 1237 (1983).
- ² Teil der Diplomarbeit von *Freudenreich S.*, Universität Wien 1983.
- ³ Teil der Diplomarbeit von *Hampl Ch.*, Universität Wien 1983.
- ⁴ *Buchbauer G., Vitek R., Hirsch M. C., Kurz Ch., Cech B., Vas E. M.*, Monatsh. Chem. **113**, 1433 (1982).
- ⁵ *Buchbauer G., Haslinger E., Robien W., Vitek R.*, Monatsh. Chem. **114**, 113 (1983).
- ⁶ *Simonsen J.*, The Terpenes, 2nd ed., Vol. II., S. 309 ff. Cambridge University Press. 1957.
- ⁷ *Henderson G., Heilbron J. H., Howie M.*, J. Chem. Soc. **105**, 1367 (1914).
- ⁸ *Slawinski V.*, Bull. Acad. Sci. Cracow **1905**, 491; zitiert nach Lit.⁶.
- ⁹ *Lippmaa E., Pekk T., Belikova N., Bobyleva A. A., Kalinichenko A. N., Ordubadi M. D., Plate A. F.*, Org. Magn. Resonance **8**, 74 (1976).
- ¹⁰ *Werstiuk N. H., Taillefer R., Bell R. A., Sayer B. G.*, Can. J. Chem. **50**, 2146 (1972).
- ¹¹ *Brouwer H., Stothers J. B., Tan C. T.*, Org. Magn. Resonance **9**, 360 (1977).
- ¹² *Jennings B. H., Herschbach G. B.*, J. Org. Chem. **30**, 3902 (1965).
- ¹³ *Richey H. G., jr., Grant J. E., Garbacik Th. J., Dull D. C.*, J. Org. Chem. **30**, 3909 (1965).
- ¹⁴ *Tori K., Ueyama M., Tsuji T., Matsumura H., Tanida H., Iwamura H., Kushida K., Nishida T., Satoh S.*, Tetrahedron Lett. **1974**, 327.
- ¹⁵ *Mihailović M. Lj., Milosavljević S., Jeremić D., Milovanović J.*, Org. Magn. Resonance **9**, 229 (1977).
- ¹⁶ *Grover S. H., Stothers J. B.*, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4331 (1969).
- ¹⁷ *Buchbauer G.*, Monatsh. Chem. **109**, 289 (1978).
- ¹⁸ *Gilman H.*, Organic Syntheses Coll Vol. I, 158 (1948).
- ¹⁹ *Corey E. J., Suggs J. W.*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.
- ²⁰ *Henderson G. G., Mair J. A.*, J. Chem. Soc. **123**, 1157 (1924).