

¹³C-NMR-Spektroskopie: Besondere Hochfeldeffekte in Bicyclo[4.1.1]- und Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan-Systemen (1,3-Cycloheptadien-Effekt) und besondere Tieffeldeffekte in Dihalogebicyclo[2.1.1]hex-2-enen (Cyclopenten-Effekt)

Manfred Christl* und Clemens Herzog¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

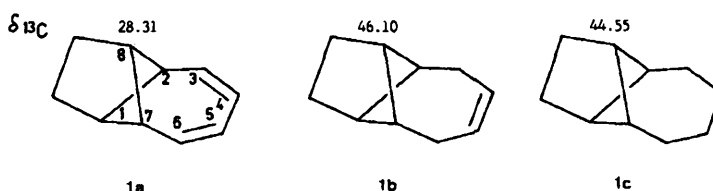
Eingegangen am 2. Mai 1986

Die ¹³C-NMR-Parameter von Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien (**2a**), -oct-3-en (**2b**), -octan (**2c**), -oct-2-en (**2d**), Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-en (**3b**), -octan (**3c**), -oct-3-en (**3d**), *exo*-5,*syn*-6-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (**10a**), -hexan (**10b**), *exo*-5,*syn*-6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hex-2-en (**11a**) und -hexan (**11b**) werden mitgeteilt und mit denen von Modellverbindungen verglichen. **2a** und Octavalen (**3a**) offenbaren im Vergleich zu ihren Di- und Tetrahydroderivaten **2b–d** bzw. **3b–d** ungewöhnliche Abschirmungen der Homoallyl-C-Atome um 8.48–12.71 bzw. 23.92–26.35 ppm. Das Tribromderivat **9** zeigt, daß eines der diastereotopen Bromatome am Vierring die Abschirmung vermindert, das andere diese aber verstärkt. Anhand von **10a**, **11a** und ihren Dihydroderivaten **10b**, **11b** erkennt man ähnlich unterschiedliche Einflüsse der diastereotopen Halogenatome auf die besondere Entschirmung der Homoallyl-C-Atome, die die Einführung der Doppelbindung in das Bicyclo[2.1.1]hexan-System verursacht. Parallel zur besonderen Abschirmung bzw. Entschirmung erfahren die Homoallyl-C-Atome auch charakteristische Änderungen ihrer ¹³C–H-Kopplungskonstanten über eine Bindung.

¹³C NMR Spectroscopy: Special High Field Effects in Bicyclo[4.1.1]- and Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octane Systems (1,3-Cycloheptadiene Effect) and Special Low Field Effects in Dihalogebicyclo[2.1.1]hex-2-enes (Cyclopentene Effect)

The ¹³C NMR parameters of bicyclo[4.1.1]octa-2,4-diene (**2a**), -oct-3-ene (**2b**), -octane (**2c**), -oct-2-ene (**2d**), tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]oct-4-ene (**3b**), -octane (**3c**), -oct-3-ene (**3d**), *exo*-5,*syn*-6-dibromobicyclo[2.1.1]hex-2-ene (**10a**), -hexane (**10b**), *exo*-5,*syn*-6-dichlorobicyclo[2.1.1]hex-2-ene (**11a**) and -hexane (**11b**) are reported and compared to those of model compounds. Relative to their dihydro and tetrahydro derivatives **2b–d** and **3b–d**, respectively, **2a** and octavalene (**3a**) reveal unusual shieldings of the homoallylic carbon atoms by 8.48–12.71 and 23.92–26.35 ppm, respectively. The tribromo derivative **9** shows that the shielding is decreased by one of the diastereotopic bromine atoms at the four-membered ring and increased by the other. By means of **10a**, **11a** and their dihydro derivatives **10b**, **11b**, influences of the diastereotopic halogen atoms are discerned which act in a similarly different way on the unusual deshielding of the homoallylic carbon atoms caused by the introduction of the double bond into the bicyclo[2.1.1]hexane system. Parallel to the special shielding and deshielding, respectively, the homoallylic carbon atoms also experience characteristic alternations of the one bond ¹³C–H coupling constants.

Kürzlich berichteten Sander und Gleiter²⁾ über die bei ungewöhnlich hohem Feld erscheinende Absorption von C-1,8 ($\delta = 28.31$) in Tricyclo[5.3.0.0^{2,8}]deca-3,5-dien (**1a**). Im Vergleich zum Monoen **1b** und zum gesättigten Kohlenwasserstoff **1c** beträgt der Hochfeldeffekt 17.79 bzw. 16.24 ppm. Daß für dieses Phänomen die konformative Fixierung der 1,3-Cycloheptadien-Einheit in der Briefumschlagkonformation notwendig ist, belegten die Autoren durch den Hinweis auf den geringen Unterschied der chemischen Verschiebung von Cycloheptan und der des Homoallyl-C-Atoms von 1,3-Cycloheptadien.



Wir stellen jetzt die ¹³C-NMR-Spektren der zwei zu **1** verwandten Verbindungsserien des Titels (**2** und **3**) sowie die der Dihalogencyclo[2.1.1]hex-2-ene **10a**, **11a** und der -hexane **10b**, **11b** vor.

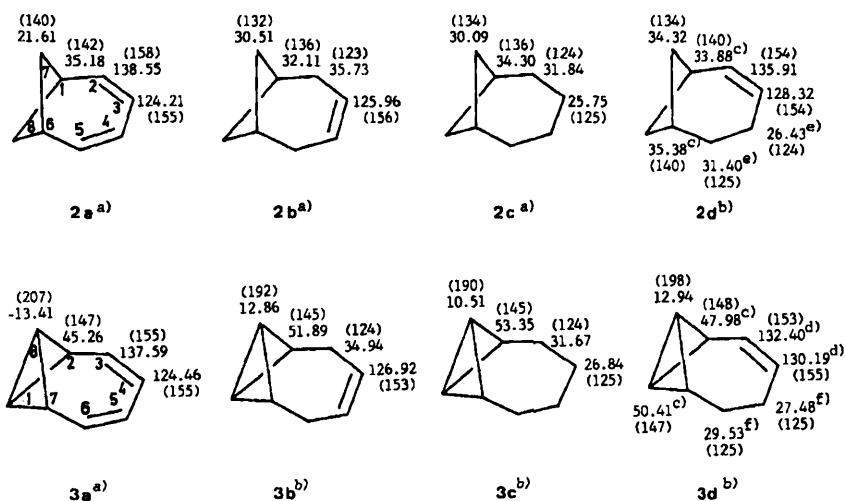
A. Der 1,3-Cycloheptadien-Effekt im Vergleich mit dem Cyclopenten-Effekt

In der Bicyclo[4.1.1]octan-Serie **2** ist die Ethanobrücke von **1** durch zwei H-Atome und in der Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan-Serie **3** durch eine direkte Bindung ersetzt. Die chemischen Verschiebungen von **2a**–**c** sind bereits publiziert³⁾, jedoch war wegen fehlender Information über Kopplungskonstanten eine Zuordnung nicht vorgenommen worden. Wir haben deshalb **2a**–**c** dargestellt, und zwar auf einem neuen Weg, der auch die Synthese von **2d** zuließ⁴⁾. Die protonengekoppelten Spektren legen die entscheidenden Zuweisungen aufgrund der Größe der ¹³C–H-Kopplungskonstanten über eine Bindung nahe. Bei Octavalen (**3a**) war uns die extreme Position des C-1,8-Signals bei hohem Feld aufgefallen⁵⁾. Durch den Aufbau der beiden Dihydroderivate **3b**, **d** und des Tetrahydroderivats **3e**⁶⁾ kann dieser Wert vergleichend beurteilt werden.

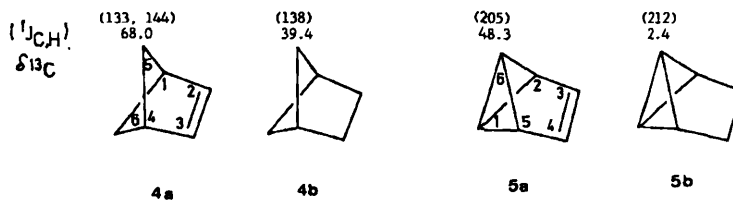
Schema 1 enthält die ¹³C-NMR-Parameter der Reihen **2** und **3**. Der jeweils an der Homoallyl-C-Atom-Resonanz ablesbare besondere Hochfeldeffekt beläuft sich bei **2a** (C-7,8) relativ zu **2b**–**d** auf 8.90, 8.48 bzw. 12.71 ppm und bei **3a** relativ zu **3b**–**d** auf 26.27, 23.92 bzw. 26.35 ppm. Somit ergibt sich bezüglich der Größe des Effektes die Reihenfolge **3** > **1** > **2**, welche Argumente gegen die vorgeschlagene Deutung²⁾ liefert. Ein anisotropes, durch die 1,3-Dien-Einheit verursachtes Magnetfeld mit einer Knotenfläche in der Ebene des π -Systems²⁾ ließe die Reihenfolge **2** > **1** > **3** erwarten, da die Homoallyl-C-Atome in **2a** am besten über dem π -System liegen. In **1a** entfernt die Ethanobrücke C-1,8 von den Doppelbindungen, und dieser Prozeß ist in **3a** durch die direkte Bindung C-1/C-8 weiter fortgeführt. Die erwähnte Anisotropie hat vermutlich ihre Wirkung, jedoch wird diese durch den Beitrag des innerhalb der Serien **1**–**3** variierenden paramagnetischen Abschirmungsterms^{7a)} überdeckt. Schon in den ¹H-NMR-Spektren, wo besagter Term keine Rolle spielt und der Anisotropieeffekt offenliegen sollte, sind

die Unterschiede der Signalpositionen von Belang gering: $\Delta\delta$ von 1,8-H in **1a,c** = 0.94 ppm²⁾; $\Delta\delta$ von *endo*-7,*syn*-8-H in **2a,c** = 0.20 ppm, von *exo*-7,*anti*-8-H in **2a,c** = -0.18 ppm⁴⁾; $\Delta\delta$ von 1,8-H in **3a,c** = -0.04 ppm⁶⁾.

Schema 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und ¹³C-H-Kopplungskonstanten (Hz, Werte in Klammern) von Bicyclo[4.1.1]- (**2**) und Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan-Systemen (**3**)



^{a)} Lösungsmittel C₆D₆. — ^{b)} Lösungsmittel CDCl₃. — ^{c,d)} Zuordnung austauschbar. — ^{e)} Diese Zuordnung basiert auf dem Substituenteneffekt des Bromatoms im 3-Bromderivat⁴⁾. — ^{f)} Diese Zuordnung beruht auf dem Vergleich der Feinstruktur der Signale im protonengekoppelten Spektrum mit denen der entsprechenden Signale des 4-Bromderivats⁶⁾.



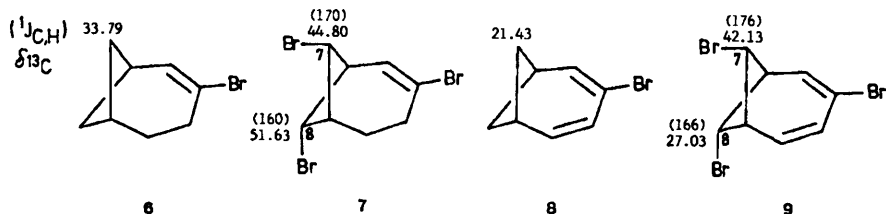
Das Abfallen der ¹³C-NMR-Effekte geht parallel mit der Größe der Spannungsenergie der Vierringe in der Reihe **3** > **1** > **2**. Je höher die Spannungsenergie, desto größer der p-Charakter der Orbitale, die für die CC- σ -Bindungen verantwortlich sind. Damit sollte der besondere Hochfeldeffekt von den Bindungsverhältnissen abhängen. Die gleiche Gesetzmäßigkeit hatten wir schon bei den besonderen Tieffeldefekten erkannt, die sich in den Signalen des Homoallyl-C-Atoms in Cyclopenten⁸⁾, des Homobenzyl-C-Atoms in Indanen⁹⁾, die jeweils in der Briefumschlagkonformation fixiert sein müssen, und von C-3 starrer Bicyclo[3.1.0]hexane^{8,10,11)} und deren 6-Heteroderivaten¹²⁾ in der Sesselform manife-

stieren. Wegen der Verwandtschaft zu den Systemen 2 und 3 seien die wichtigen Daten von Bicyclo[2.1.1]hexen und Benzvalen sowie die ihrer Dihydroderivate anhand der Formeln 4a, b und 5a, b wiederholt.

B. Einflüsse von Halogensubstituenten

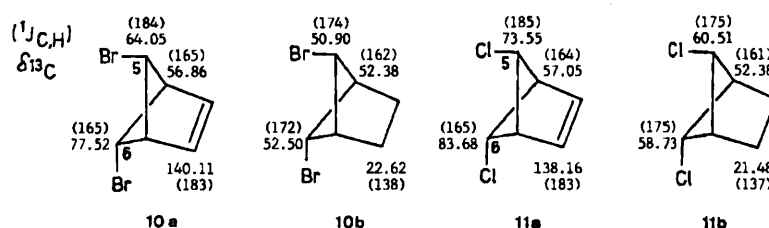
Offenbar im Zusammenhang mit der besonderen Abschirmung in 2a und der besonderen Entschirmung in 4a ergeben sich ungewöhnliche Effekte von Halogensubstituenten an den C-Atomen der eingliedrigen Brücken auf deren chemische Verschiebung. Von den zur Reihe 2 gehörenden Verbindungen stehen als möglichst ähnliche Dibromderivate nur 7⁶⁾ und 9^{5b)} mit einem dritten, einem vinylständigen Bromatom zur Verfügung. Daß dieser Substituent keine unerwarteten Einflüsse entfaltet, möge der Vergleich von 8 mit 6⁴⁾ darlegen: die besondere Abschirmung von C-7, 8 ($\Delta\delta$ 12.36 ppm) in 8 weicht von der in 2a relativ zu 2d (12.71 ppm) kaum ab. Als Abkömmlinge von 4a, b untersuchten wir die *exo*-5,*syn*-6-Dibrom- und *exo*-5,*syn*-6-Dichlorverbindungen 10a, b bzw. 11a, b. Die Absorptionen von C-5, 6 in 10, 11 sowie von C-7, 8 in 7, 9 wurden aufgrund ihrer ¹³C-H-Kopplungskonstanten identifiziert, die wegen der Halogenatome besonders groß ausfallen. Die Zuordnung innerhalb dieser Signalpaare stützen wir auf die besonders große Dublettaufspaltung jeweils einer Bande (ca. 13 Hz bei 7, 9, ca. 18 Hz bei 10, 11) im protonengekoppelten Spektrum. Aus Symmetriegründen muß es sich bei 10, 11 um die Kopplung zu 5-H oder 6-H handeln. Das gleiche Phänomen fanden wir im Spektrum der zu 9 analogen Verbindung ohne vinylisches Bromatom, so daß dort als Partner für die große Fernkopplung nur 7-H oder 8-H in Frage kommen^{5b)}, und diesen Sachverhalt nehmen wir auch für 7, 9 an. Die Partner der vicinalen Kopplungen $J_{C-7,8-H}$ in 7, 9 sowie $J_{C-5,6-H}$ in 10, 11 sind *syn*clinal, jene von $J_{C-8,7-H}$ bzw. $J_{C-6,5-H}$ aber *antiperiplanar* angeordnet. Auf der Basis der Karplus-Conroy-Beziehung ist daher besagte Dublettaufspaltung C-8 in 7, 9 und C-6 in 10, 11 zuzuweisen.

Relativ zu 6 ergeben sich bei 7 als Summeneffekte der beiden Bromatome auf die chemischen Verschiebungen von C-7, 8 11.01 und 17.84 ppm. Diese Werte weichen von der Erwartung nicht allzu weit ab, denn bei Bromcyclobutan wurden α - und γ -Effekt zu 19.9 bzw. -3.6 ppm bestimmt¹³⁾, so daß bei 1,3-Dibromcyclobutan, wenn man die Additivität der Wirkungen der Bromatome voraussetzt, mit einer Tieffeldveränderung des C-1,3-Signals relativ zu dem von Cyclobutan um 16.3 ppm zu rechnen ist. Stellt man aber das Tribromid 9 dem Monobromid 8 gegenüber, so belaufen sich die Bromeffekte auf 20.70 und 5.60 ppm. Im Vergleich mit dem Paar 6/7 verursacht also der 1,3-Cycloheptadien-Effekt eine besonders



große Wirkung der diastereotopen Bromatome auf C-7 (Br *anti*-ständig zum π -System) und eine besonders kleine auf C-8 (Br *syn*-ständig zum π -System).

Ganz anders fallen die Effekte der Brom- bzw. Chloratome in **10a** und **11a** bezogen auf Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (**4a**) aus. Die normalen Verhältnisse entnimmt man den chemischen Verschiebungen der gesättigten Verbindungen **10b** und **11b** relativ zum Wert von **4b**. Während also bei den Übergängen **4b** \rightarrow **10b**, **11b** C-5,6 durch zwei Bromatome um 11.5 bzw. 13.1 ppm und durch zwei Chloratome um 21.1 bzw. 19.3 ppm entschirmt werden, ergeben sich bei **4a** \rightarrow **10a**, **11a** Effekte von -4.0 (Abschirmung!) bzw. 9.5 und 5.6 bzw. 15.7 ppm. Folglich drängt der Cyclopenten-Effekt die normalen Einflüsse der Halogenatome zurück, und zwar besonders stark bei C-5 mit zur Doppelbindung *anti*-orientiertem Halogenatom, so daß in **10a** sogar ein Hochfeldeffekt als Folge der Bromsubstitution resultiert.



Eine andere Betrachtungsweise deckt den unterschiedlichen Einfluß der diastereotopen Halogenatome auf den 1,3-Cycloheptadien- und den Cyclopenten-Effekt auf. Beim Übergang **7** \rightarrow **9** verursacht die Einführung der zweiten Doppelbindung an C-7 eine kleine (2.67 ppm) und an C-8 eine große (24.60 ppm) Abschirmung (vgl. 12.36 ppm bei **6** \rightarrow **8**). Der Vergleich von **10a** mit **10b** ergibt als Konsequenz der Einführung der Doppelbindung an C-5 eine kleine (13.15 ppm) und an C-6 eine große (25.02 ppm) Entschirmung (vgl. 28.6 ppm bei **4b** \rightarrow **4a**). Fast die gleichen Differenzen liefern mit 13.04 und 24.95 ppm die Dichloridivate **11a**, **b**. Jeweils dämpft das zum π -System *anti*-ständige Halogenatom den ungewöhnlichen Effekt massiv, während das *syn*-orientierte diesen verstärkt oder ein wenig schwächt.

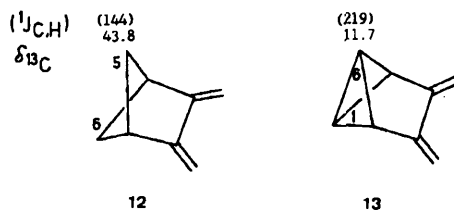
C. ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung

Wie wir schon früher bemerkten⁸⁾, geht die besondere Entschirmung von C-1,6 des Benzvalens (**5a**) mit einer kleineren ^{13}C -H-Kopplungskonstante über eine Bindung (205 Hz) verglichen mit jener von **5b** (212 Hz) einher. Die Daten obiger Verbindungen beweisen, daß Cyclopenten- und 1,3-Cycloheptadien-Effekt generell zu einer Änderung der Kopplungskonstanten der Homoallyl-C-Atome führen.

Die schon publizierten Werte von **4a**, **b**⁹⁾ zeigen die Vergrößerung der einen Kopplung von C-5,6 um 6 Hz und die Verkleinerung der anderen um 5 Hz infolge der Einführung der Doppelbindung in das Bicyclo[2.1.1]hexan-System. In den Halogenderivaten **10a**, **b**, **11a**, **b** ist dieser Trend verstärkt und überdies die Zuordnung möglich. Während sich in **10b**, **11b** die Kopplungskonstanten von C-5,6 kaum unterscheiden, differieren sie in **10a**, **11a** um 19 bzw. 20 Hz, wobei der große

Wert (184, 185 Hz) jeweils C-5 mit zum π -System gewandten Proton zukommt. Wir schlagen die entsprechende Zuordnung auch für **4a** vor.

Eine generelle Vergrößerung der Kopplungskonstanten verursacht die 1,3-Butadienbrücke im Bicyclo[4.1.1]- und Tricyclo[5.1.0.0^{2,8}]octan-System. Ein Unterschied zwischen den Werten der zum π -System *syn*- und *anti*-ständigen Protonen an C-7,8 von **2a** ist im Routinespektrum nicht aufgelöst. Mit 140 Hz liegen diese Kopplungen um 8 bzw. 6 Hz höher als bei **2b–d**. Die Tribromderivate **7,9** bestätigen das Phänomen, weil die unterschiedlichen, zu diastereotopen H-Atomen gehörenden Werte durch die zweite Doppelbindung gleichförmig um 6 Hz angehoben werden. Wohl die gleiche Ursache wie die größere Spannungsenergie von Bicyclobutan relativ zu Cyclobutan haben die größeren Differenzen von 15, 17 bzw. 9 Hz zwischen den Kopplungskonstanten von C-1,8 in **3a** auf der einen und **3b–d** auf der anderen Seite.



Auch in den Bismethylenverbindungen **12**¹⁴⁾ und **13**¹⁵⁾ hat die 1,3-Butadien-Einheit im Vergleich zu **4b** bzw. **5b** eine Vergrößerung der Kopplungen der Homomallyl-C-Atome zur Folge, obwohl die chemischen Verschiebungen zu tieferem Feld verändert sind.

D. Diskussion

Als Ursache für die Entschirmung in starren, sesselförmigen Bicyclo[3.1.0]hexanen^{10–12)}, Cyclopenten (wie **4a**, **5a**)⁸⁾ und Indanen⁹⁾ haben wir die Wechselwirkung zwischen einem energiereichen besetzten Orbital des gespannten σ -Systems, das das entschirmte C-Atom enthält, und einem unbesetzten Orbital geeigneter Symmetrie im anderen Molekülteil – unbesetztes Walsh-Orbital bzw. π^* -Orbital vorgeschlagen. Unsere ursprüngliche, sich auf Rechnungen stützende Meinung¹⁰⁾, daß die Entschirmung auf die mit obiger Orbitalwechselwirkung verbundene Ladungsverschiebung zurückgeht, ließ sich durch Rechnungen mit optimierter Geometrie nicht bestätigen^{16,17)}. Somit dürfte im Rahmen der Theorie der chemischen Verschiebung der Nenner des paramagnetischen Abschirmungsterms^{7a)} entscheidend sein, in den auch die Energie unbesetzter Orbitale eingeht. Entschirmung ließe auf einen im Vergleich zu den Modellverbindungen relativ kleinen Unterschied zwischen den Energien besetzter und unbesetzter Molekülorbitale in bezug auf das betreffende C-Atom schließen. Um dies abzuschätzen, müßten neben obiger Orbitalwechselwirkung noch andere, insbesondere solche von unbesetzten Orbitalen des σ -Systems einbezogen werden.

Die bei 1a–3a beobachtete Abschirmung der Homoallyl-C-Atome sollte von einer relativ zu den Vergleichsverbindungen großen Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen stammen. Durch qualitative Betrachtung ist

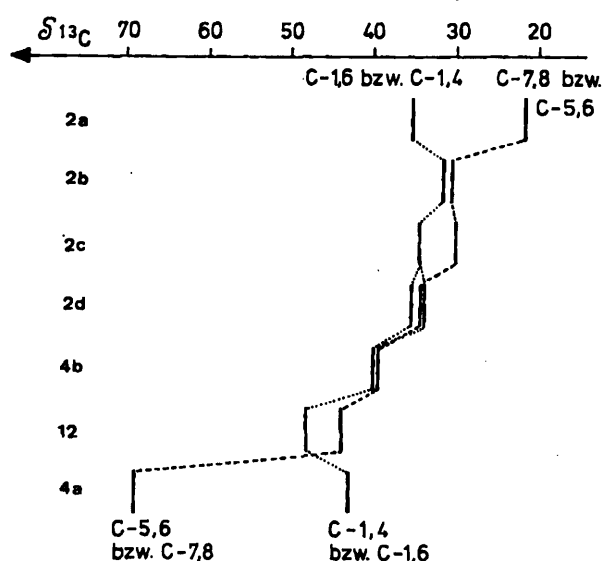


Abb. 1. Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Cyclobutan-C-Atomen in 1,3-überbrückten Derivaten

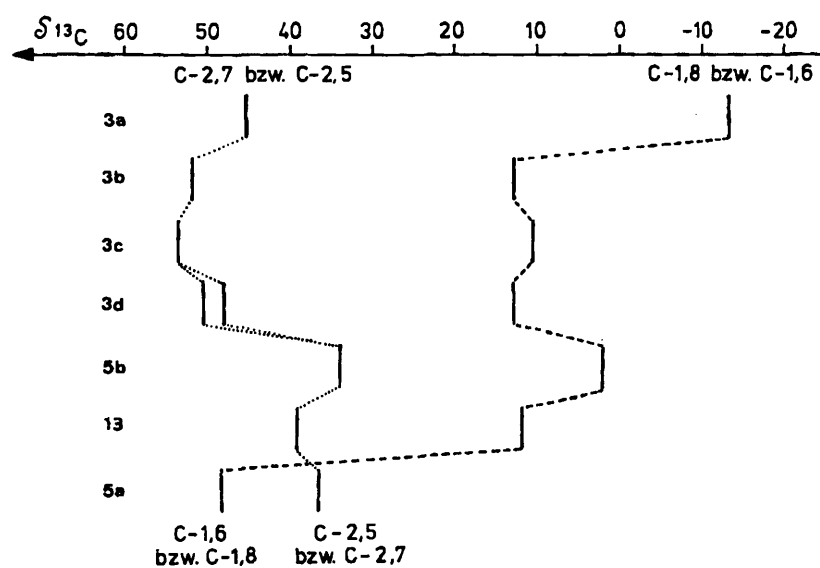


Abb. 2. Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von Bicyclo[1.1.0]butan-C-Atomen in 2,4-überbrückten Derivaten

aber ein solcher Sachverhalt nicht herleitbar. Zur Analyse der Photoelektronenspektren von **2a**–**c**³⁾, **3a**–**d**¹⁸⁾, **4a**, **5a**, **12** und **13**¹⁹⁾ wurden die Wechselwirkungen zwischen den besetzten Orbitalen von Cyclobutan und Bicyclo[1.1.0]butan auf der einen und dem π -System von Ethylen sowie 1,3-Butadien auf der anderen Seite studiert, wobei man die experimentellen Daten sehr gut simulieren konnte. Im Hinblick auf chemische Verschiebungen müßte man allerdings die mit größeren Unsicherheiten behafteten unbesetzten Orbitale berücksichtigen.

Um welche feine Abstimmungen es geht, machen die Signale von C-5,6 und C-1,6 in **12** bzw. **13** deutlich. Obwohl die Symmetrie dieser Verbindungen die gleiche ist wie die von **2a**, **3a**, üben die 1,3-Butadien-Brücken keine Abschirmungen, sondern im Vergleich zu den Modellen **4b**, **5b** Entschirmungen um 4.4 bzw. 9.3 ppm aus. Dieser Unterschied dürfte zwei Ursachen haben: zum einen sind die Orbitalkoeffizienten der terminalen und nichtterminalen C-Atome des 1,3-Butadiens verschieden, und zum zweiten hängt die Energie der Orbitale der gespannten σ -Systeme vom Faltungswinkel des Vierrings ab, was insbesondere bei Bicyclobutan genau studiert worden ist^{19,20)}. Beide Gegebenheiten beeinflussen das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen σ - und π -System. Die Abb. 1 und 2 zeigen den Gang der chemischen Verschiebungen der Cyclobutan- bzw. Bicyclobutan-C-Atome der diskutierten Verbindungen.

Daß mit den besonderen Abschirmungen und Entschirmungen auch Änderungen der ¹³C–H-Kopplungskonstanten über eine Bindung einhergehen, folgt aus der generellen Abhängigkeit dieser Kopplungen vom s-Anteil des betreffenden C-Atom-Hybridorbitals^{7b)}, da die diskutierten Wechselwirkungen Änderungen dieser Größe nach sich ziehen sollten. In den vorliegenden Fällen treten sowohl Vergrößerungen als auch Verkleinerungen der Kopplungskonstanten durch Einführung von Doppelbindungen ein, weshalb der induktive Effekt^{7b)} der π -Systeme als Ursache ausscheidet.

Zu einem wirklichen Verständnis all dieser Effekte wird nur die rigorose Anwendung der Theorie verhelfen, die durch Schindler und Kutzelnigg²¹⁾ entscheidend vorangebracht worden ist. Am Beispiel des Norbornadiens, das einen großen Cyclopenten-Effekt offenbart⁸⁾, wurde bereits demonstriert, daß das neue Verfahren die gemessenen chemischen Verschiebungen gut reproduziert²²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CDCl₃ mit einem Bruker-WM-400-Gerät unter Routinebedingungen gemessen.

Die ¹³C-NMR-Daten von **3a**⁵⁾, **4a**, **b**⁸⁾, **5a**⁸⁾, **5b**²³⁾, **6**⁴⁾, **7**⁶⁾, **8**⁴⁾, **9**^{5b)}, **12**¹⁴⁾ und **13**¹⁵⁾ wurden aus der Literatur übernommen. Die Verbindungen **2a**–**d**⁶⁾, **3b**–**d**⁶⁾, **10a**, **b**²⁴⁾, **11a**²⁴⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

exo-5,syn-6-Dichlorbicyclo[2.1.1]hexan (11b): 1.00 g (6.71 mmol) **11a**²⁴⁾ in 100 ml absol. Essigester wurden hydriert (100 mg PtO₂, 3.5 bar H₂-Druck, 20°C). Nach Ende der H₂-Aufnahme (4 h) filtrierte man den Katalysator ab, engte das Filtrat i. Vak. ein und destillierte aus dem Rückstand bei 70–90°C (Bad)/14 Torr 300 mg (29%) weitgehend reines **11b** als farblose Flüssigkeit; Sdp. bei Redestillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne 45°C/

5 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66 (m; 2-, 3-H_{exo}), 1.90 (m; 2-, 3-H_{endo}), 2.78 (m; 1-, 4-H), 3.73 (s; 5-H), 4.83 (tt, J_{1,6} = 2.6, J_{2endo,6} = 1.3 Hz; 6-H).

C₆H₈Cl₂ (151.0) Ber. C 47.71 H 5.34 Gef. C 47.24 H 5.39

- ¹⁾ Aus der Dissertation C. Herzog, Univ. Würzburg 1986.
- ²⁾ W. Sander und R. Gleiter, Chem. Ber. **118**, 2548 (1985).
- ³⁾ R. Gleiter, P. Bischof, W. E. Volz und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8 (1977).
- ⁴⁾ M. Christl, C. Herzog und R. Nusser, Chem. Ber. **119**, 3059 (1986), voranstehend.
- ⁵⁾ ^{5a)} M. Christl und R. Lang, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4494 (1982). — ^{5b)} M. Christl, R. Lang und C. Herzog, Tetrahedron **42**, 1585 (1986).
- ⁶⁾ M. Christl, C. Herzog und P. Kemmer, Chem. Ber. **119**, 3045 (1986), voranstehend.
- ⁷⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{7a)} S. 78. — ^{7b)} S. 420.
- ⁸⁾ M. Christl und R. Herbert, Org. Magn. Reson. **12**, 150 (1979).
- ⁹⁾ M. Christl und S. Freund, Chem. Ber. **118**, 979 (1985).
- ¹⁰⁾ M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).
- ¹¹⁾ M. Christl und R. Herbert, Chem. Ber. **112**, 2022 (1979).
- ¹²⁾ M. Christl, H. Leininger und E. Brunn, J. Org. Chem. **47**, 661 (1982).
- ¹³⁾ K. B. Wiberg, D. E. Barth und W. E. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4286 (1977).
- ¹⁴⁾ L. Schwager und P. Vogel, Helv. Chim. Acta **63**, 1176 (1980).
- ¹⁵⁾ F. Lanzendörfer und M. Christl, Angew. Chem. **95**, 896 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 871 (1983).
- ¹⁶⁾ Wir danken Prof. Dr. H. Mayr, Medizinische Universität Lübeck, für diese Rechnungen.
- ¹⁷⁾ J. Bridet, M.-T. Bérardin und S. Fliszár, Can. J. Chem. **63**, 2468 (1985).
- ¹⁸⁾ R. Gleiter, P. Bischof und M. Christl, J. Org. Chem. **51**, 2895 (1986).
- ¹⁹⁾ R. Gleiter, P. Bischof, K. Gubernator, M. Christl, L. Schwager und P. Vogel, J. Org. Chem. **50**, 5064 (1985).
- ²⁰⁾ P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller, Tetrahedron **32**, 2769 (1976).
- ²¹⁾ M. Schindler und W. Kutzelnigg, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1360 (1983).
- ²²⁾ J. C. Facelli, A. M. Orendt, A. J. Beeler, M. S. Solum, G. Depke, K. D. Malsch, J. W. Downing, P. S. Murthy, D. M. Grant und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **107**, 6749 (1985).
- ²³⁾ M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).
- ²⁴⁾ R. J. Roth und T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4770 (1972); J. Org. Chem. **45**, 961 (1980).

[90/86]