

Molekulare Umlagerungen, XXVI¹⁾

Ringöffnung durch Desaminierung von substituierten 2-endo-Bicyclo[2.2.1]heptylaminen²⁾

von Clair J. Collins^{*)}, Ben M. Benjamin, Vernon F. Raaen,
Irving T. Glover und Michael D. Eckart

Aus der Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37830,
und dem Department of Chemistry, University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37916

Eingegangen am 27. Februar 1970

Die Desaminierung von 3-endo-Hydroxy-3-phenyl-2-endo-bicyclo[2.2.1]heptylamin (**4**) in Essigsäure/Natriumacetat ergibt Δ^3 -Cyclohexenyl-phenyl-ke-ton (**7**) und die Monoacetate der Diole 2-*exo*-7-*anti*-Dihydroxy-7-phenyl-bicyclo[2.2.1]heptan (**5**) und *cis*-2.6-Dihydroxy-6-*exo*-phenyl-bicyclo[3.1.1]heptan (**6**) sowie fünf andere Produkte. Die Wiederholung der Desaminierung mit Aminen, die Deuterium in der *exo*-5.6-Stellung (**4a**) und in der *exo*-2-Stellung (**4c**) enthalten, ergibt neben den üblichen Reaktionsprodukten Δ^3 -Cyclohexenyl-5.6-*d*₂-phenyl-ke-ton (**7a**) und Δ^3 -Cyclohexenyl-4-*d*-phenyl-ke-ton (**7c**), das in geringer Menge noch Δ^3 -Cyclohexenyl-3-*d*-phenyl-ke-ton (**7d**) enthält. Die Bildung von **7d** ist beweisend für den Vorgang **G** \rightarrow **7**, und damit der Überführung des Pinyli-Ions **D** in das α -Terpineol (**3**) vergleichbar.

Molecular Rearrangements, XXVI¹⁾. Ring Opening on Deamination of Substituted 2-endo-Bicyclo[2,2,1]heptylamines²⁾

Deamination of 3-*endo*-hydroxy-3-phenyl-2-*endo*-bicyclo[2,2,1]heptylamine (**4**) in acetic acid/sodium acetate leads to Δ^3 -cyclohexenyl phenyl ketone (**7**) and monoacetates of the two diols 2-*exo*-7-*anti*-dihydroxy-7-phenylbicyclo[2,2,1]heptane (**5**) and *cis*-2,6-dihydroxy-6-*exo*-phenyl-bicyclo[3,1,1]heptane (**6**) plus five other products. Repetition of the deamination with amine containing deuterium in the *exo*-5,6-positions (**4a**) and in the *exo*-2-position (**4c**) leads to the usual products plus the following respective fractions: 1) Δ^3 -cyclohexenyl-5,6-*d*₂ phenyl ketone (**7a**) and 2) Δ^3 -cyclohexenyl-4-*d* phenyl ketone (**7c**) containing a small proportion of Δ^3 -cyclohexenyl-3-*d* phenyl ketone (**7d**). The formation of **7d** is evidence for the transformation **G** \rightarrow **7** similar to the transformation of the pinyli ion **D** to α -terpineol (**3**).

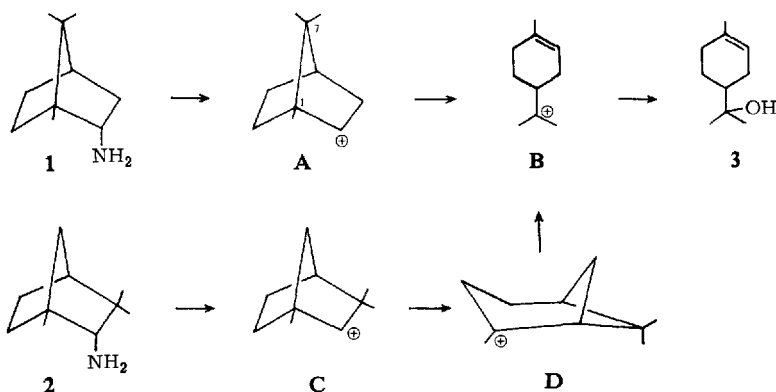
^{*)} Herrn Professor Walter Hückel zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ XXV. Mitteilung: H. Kwart, E. N. Givens und C. J. Collins, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5532 (1969).

²⁾ 2a) Vorgetragen auf einer Sitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Ortsverband Süd-Württemberg, Tübingen, 30. Mai 1969. — 2b) Teil der Dissertation M. D. Eckart, Univ. Knoxville/Tenn. 1968.

Wie Hückel und Mitarbeiter^{3,4)} gezeigt haben, kann bei der Desaminierung von (+)-*endo*-Bornylamin³⁾ (**1**) und von (+)-*endo*-Fenchylamin⁴⁾ (**2**) in Essigsäure neben anderen Produkten (+)- α -Terpineol (**3**) isoliert werden. Dagegen ergeben die entsprechenden *exo*-Verbindungen^{3,4)} unter denselben Desaminierungsbedingungen kein **3**. Die Bildung von **3** aus *endo*-Bornylamin (**1**) ist leicht zu veranschaulichen, da das Bornyl-Kation **A** eine Spaltung zwischen C-7 und C-1 eingehen kann, die zu dem Ion **B** führt. Durch Zusammentritt von **B** mit einem Hydroxyl-Anion wird α -Terpineol (**3**) erhalten.

Die einzige befriedigende Erklärung der Überführung von *endo*-Fenchylamin (**2**) in α -Terpineol (**3**) ist diejenige, nach der sich das Fenchyl-Ion **C** in das Pinyli-Ion **D** umlagert, dessen Ringöffnung zu **B** dann **3** ergibt. Bisher sind jedoch alle Versuche, die Überführung **C** \rightarrow **D** direkt zu beweisen, gescheitert⁵⁻⁷⁾.



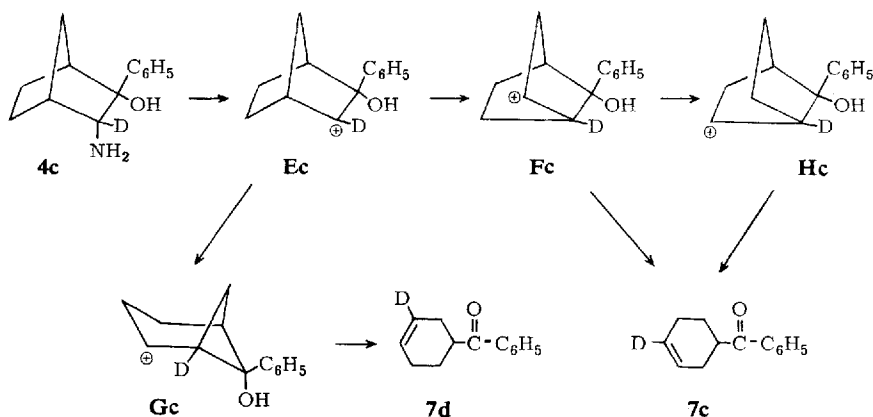
³⁾ W. Hückel und F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. **528**, 57 (1937).

⁴⁾ W. Hückel und U. Ströle, Liebigs Ann. Chem. **585**, 182 (1954); O. Wallach, ebenda **362**, 181 (1908); vgl. auch W. Hückel und H. Wolwoski, Chem. Ber. **80**, 39 (1947).

⁵⁾ Über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung unter 1,2-Verschiebung des C-7 bei einer Bicyclo[2.2.1]heptyl-Verbindung berichteten zuerst P. Yates und R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1561 (1966), bei der Säure-katalysierten Umlagerung von 3-Diazo-norcampher.

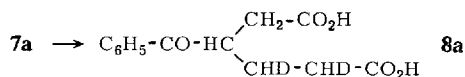
⁶⁾ D. S. Noyce, J. Amer. chem. Soc. **72**, 924 (1950), suchte vergeblich nach einem Beweis für die Pinyli-Zwischenstufe **D** bei der Umlagerung von Campher in 3,4-Dimethyl-acetophenon. Noyce vertrat die Meinung, daß bei der Desaminierung⁴⁾ von *endo*-Fenchylamin (**2**) das α -Terpineol (**3**) über das Pinyli-Ion **D** entstehen müsse.

⁷⁾ Für eine Reihe anderer Umlagerungen, welche ähnlich ablaufen könnten, vgl. O. Manasse und E. Samuel, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 3157 (1897); **35**, 3831 (1902); S. N. Danilov und E. D. Venus-Danilova, J. Russ. Chem. Soc. **62**, 1697 (1930) [C. A. **25**, 1819 (1931)].



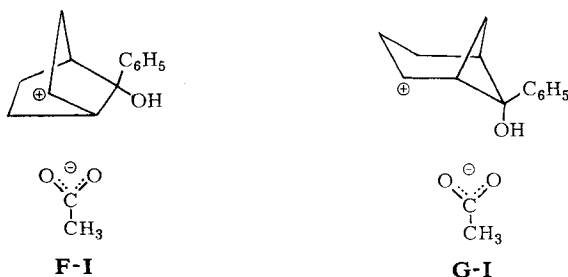
Wir haben deshalb die Desaminierung der beiden Isomeren **4a** und **4c** untersucht, die sich nur durch die Stellung der Deuterium-Atome unterscheiden. Durch die Bestimmung der Deuterium-Verteilung in den entstehenden Deuterium-markierten Proben des Ketons **7** sollte es möglich sein, den relativen Beitrag der Ionen **G** und **F** an der Bildung von **7** festzulegen.

Bei der Desaminierung von 3-Hydroxy-3-*exo*-phenyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-*d*₂-amin (**4a**) in Essigsäure/Natriumacetat kann zwischen den Wegen **Ga** → **7a** oder **Fa** → **7a** nicht unterschieden werden, obwohl **Hb** von **Ea** und **Fa** zu trennen ist. Die Festlegung der Deuterium-Verteilung in dem aus **4c** entstehenden Keton macht es jedoch möglich, zwischen **Ec** und **Fc** bzw. **Hc** als möglichen Vorläufern des Ketons **7** zu unterscheiden. Bei der Desaminierung von **4a** wurde ein Keton **7** erhalten, dessen Deuterium-Verteilung aufgrund des NMR-Spektrums sowohl mit der Struktur **7a** als auch mit der Struktur **7b** vereinbar ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturen ist damit nicht möglich. **7a** wurde deshalb zur Dicarbonsäure **8a** oxydiert und diese ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Dadurch war es möglich, die Lagen seiner beiden Deuterium-Atome in den angegebenen Positionen festzulegen. Ein wesentlicher Beitrag des Ions **Hb** bei der Bildung des Ketons **7** war damit nicht festzustellen.



Der größte Teil des bei der Desaminierung von **4c** entstehenden Ketons ist mit Deuterium in der 4-Stellung des Cyclohexen-Ringes markiert (Struktur **7c**). Aus den NMR-Spektren von **7**, **7a** und **7c** schließen wir jedoch, daß eine geringe Menge des bei der Desaminierung von **4c** entstandenen Ketons, wie in Struktur **7d** angegeben, markiert ist, wodurch bestätigt wird, daß das Ion **G** – zumindest zu einem kleinen

Teil — an der Entstehung von **7** beteiligt ist. Unsere bisher vorliegenden Daten erlauben es nicht, das Verhältnis von **7c** zu **7d** zu bestimmen. Die Untersuchungen darüber werden fortgesetzt. Es erhebt sich noch die Frage, warum das Keton **7** bevorzugt aus dem Ion **F** gebildet wird, während **G** nur zu einem geringen Teil für die Entstehung von **7** verantwortlich zu machen ist. Zur Erklärung schlagen wir versuchsweise vor, daß die Gegen-Ionen der inneren Ionenpaare **F—I** und **G—I** zum Teil die Produkt-Bildung bestimmen können¹⁰⁾.

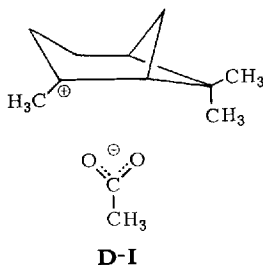


Da das Ausgangsprodukt **4** eine *endo*-Amino-Gruppe enthält, würde aus dem daraus gebildeten Diazoniumacetat durch Verlust des Stickstoffs das Acetoxy-Ion ungefähr in eine Lage kommen, wie es in **F—I** und **G—I** gezeigt wird. Da das Anion in **F—I** für einen Zusammentritt mit der positiven Ladung räumlich nicht günstig angeordnet ist, kann eine Ringöffnung unter Bildung von **7** erfolgreich mit der Entstehung von **5** konkurrieren. Im Ionenpaar **G—I** sollte das Anion jedoch für einen Zusammentritt mit dem Carbonium-Ion unter Bildung von **6** räumlich besonders günstig angeordnet sein (die Acetoxy- und Hydroxyl-Gruppe in **6** nehmen die *syn*-Stellung ein), so daß eine Ringöffnung unter Bildung von **7** nicht mit dem Kationen-Anionen-Zusammentritt zu **6** konkurrieren kann¹¹⁾.

Schließlich bleibt noch zu klären, warum das Ionenpaar **G—I** zu **6** zusammentritt, während es keine Anzeichen dafür gibt, daß sich aus dem Ionenpaar **D—I** Pinol oder Pinen bildet, sondern stattdessen unter Ringöffnung Terpeneol entsteht. Zur Erklärung nehmen wir an, daß **D—I** als tertiäres Kation weniger elektrophil als das sekundäre Kation **G—I** ist und damit die Bereitschaft, mit dem Gegen-Ion zu reagieren, geringer ist, als diejenige, eine Ringöffnung unter Bildung des Ions **B** und damit des Terpeneols **3** einzugehen.

¹⁰⁾ C. J. Collins, V. F. Raaen und M. D. Eckart, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1787 (1970).

¹¹⁾ Wir haben schon früher¹⁰⁾ den Beweis für unsere Annahme geführt, daß die Kontrolle durch das Gegen-Ion in inneren Ionen-Paaren wie **F—I** und **G—I** von ausschlaggebender Bedeutung für den sog. „Memory“-Effekt ist; vgl. J. A. Berson, Angew. Chem. **80**, 765 (1968), und zwar S. 777.



Diese Arbeit ist von der *U. S. Atomic Energy Commission* und der *Union Carbide Corporation* gefördert worden.

Beschreibung der Versuche

3-endo-Hydroxy-3-exo-phenyl-2-endo-norbornylamin (**4**). — Zu einer Kalium-tert.-butanolat-Lösung aus 8.6 g (0.22 Mol) *Kalium* in 280 ccm (2.91 Mol) *tert.-Butylalkohol* werden 2.44 g (0.2 Mol) *Norcampher* und — nach Abkühlen auf 0° (Eisbad) — 24.6 g (0.2 Mol) *Isoamyl-nitrit*¹²⁾ (frisch dargestellt und destilliert) langsam sowie unter leichtem Schütteln zugegeben. Danach schüttelte man noch 20 Min., gab 50 ccm Petroläther (30–60°) zu und schüttelte bei > 0° ab und zu um. Nach 3 Stdn. verdünnte man mit 300 ccm Petroläther (30–60°), extrahierte das Na-Salz des Oxims mit mehreren kleinen Portionen Wasser, wusch die vereinigten wäßrigen Phasen mit Petroläther, kühlte sie auf 0° ab und stellte durch Zufügen von Ammoniumchlorid und verd. Salzsäure pH 7–8 ein. (Der pH-Wert darf nicht unter 7 abfallen, da sonst eine Beckmann-Umlagerung eintritt und das Oxim zerstört wird.) Die leicht alkalische Lösung wurde mehrmals mit kleinen Portionen Äther extrahiert (insgesamt mit 300 ccm); die vereinigten Ätherextrakte wurden über MgSO₄ + NaHCO₃ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel entfernte man über eine Vigreux-Kolonnen i. Vak., die letzten Spuren von tert.-Butanol und Isoamylalkohol durch Erwärmen des Reaktionsproduktes auf 35°/0.5 Torr. Das braune, viskose *3-Oximino-2-oxo-bicyclo[2.2.1]heptan* war so zersetzlich, daß keine Elementaranalyse erhalten werden konnte. Ausbeute 15.81 g (56%).

Die Grignard-Lösung aus 7.00 g (0.29 Mol) *Magnesium* und 40 g (0.255 Mol) *Brombenzol* in absol. Äther wurde langsam zu einer Lösung von 13 g (0.092 Mol) des voranstehenden frisch hergestellten *Oxims* in absol. Äther gegeben, 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 12 Stdn. stehen gelassen. Zur Aufarbeitung versetzte man mit Wasser und Ammoniumchlorid (pH stets größer als 7). Man extrahierte mit Äther, trocknete über MgSO₄ und filtrierte. Die Hauptmenge des Äthers wurde über eine Vigreux-Kolonnen (Wasserbad) abdestilliert. Bevor das Lösungsmittel vollkommen entfernt war, wurden Chloroform und Hexan zugesetzt und dann wurde der Rest des Äthers abdestilliert. Das *2-endo-Hydroxy-2-exo-phenyl-3-oximino-norbornan* kristallisierte im Eisschrank. Ausbeute 2.95 g (20%); Schmp. 138°.

C₁₃H₁₅NO₃ (233.1) Ber. C 71.85 H 6.97 N 6.45 Gef. C 72.14 H 6.99 N 6.39

¹²⁾ F. Litvan und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1997.

Zu einer Suspension von 2.60 g (68.2 mMol) $LiAlH_4$ in 77 ccm absol. Äther wurden 5 g (23 mMol) voranstehendes 2-endo-Hydroxy-2-exo-phenyl-3-oximino-norbornan in 80 ccm Äther gegeben, 6 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Der Hydridüberschuß wurde mit NaOH und Wasser zersetzt, die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und mit Äther unter Rückfluß erhitzt, um Spuren des Amins zu entfernen. Zur Ausfällung des Amin-hydrochlorids wurde in die Ätherlösung des Amins trockenes HCl-Gas geleitet, das Salz abgesaugt und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausbeute 5.04 g (91 %) 3-endo-Hydroxy-3-exo-phenyl-2-endo-norbornylamin-hydrochlorid ($4 \cdot HCl$); Schmp. 200° (Zers.).

$C_{13}H_{18}ClNO$ (239.6) Ber. C 65.1 H 7.57 N 5.84 Gef. C 65.06 H 7.39 N 5.86

Zur Gewinnung des freien Amins wurde das Hydrochlorid mit einer wäßr. Lösung von $NaHCO_3$ erwärmt, mit Äther extrahiert, mit Norit versetzt und nach Trocknen über $MgSO_4$ filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen wurden 4.20 g (98 %) farbloses Amin 4 vom Schmp. 94° gewonnen. Befriedigende Analyseergebnisse sind nicht zu erhalten, da 4 sehr schnell CO_2 aufnimmt.

Desaminierung von 4: Zu 27.89 g (0.138 Mol) 4, 84.21 g (0.05 Mol) wasserfreiem Natriumacetat und 609 g (10.1 Mol) Eisessig wurden innerhalb von 3 Tagen 70.5 g (1.01 Mol) Natriumnitrit in 2-g-Portionen gegeben und zwei Tage stehengelassen. (Während der 5-tägigen Reaktionszeit wurde das Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur gehalten und ab und zu umgeschüttelt.) Man goß auf 250 g Eis + 250 ccm Äther, neutralisierte bei 0° unter starkem Rühren mit 248 g (6.21 Mol) NaOH (als 10proz. wäßr. Lösung), extrahierte mit Äther, trocknete die vereinigten Ätherextrakte über Na_2SO_4 , versetzte mit Kohle, filtrierte, entfernte die Hauptmenge des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonnen i. Vak. und den Rest durch 2stdg. Erwärmen auf 30°/0.5 Torr: 31.53 g Rohprodukt.

Trennung der Desaminierungsprodukte 5–7: 31.5 g Rohprodukt wurden in der kleinstmöglichen Menge Benzol gelöst und über Aluminiumoxid (Säule 2.5×120 cm; 80–200 mesh, Fisher) chromatographiert. Mit *n*-Hexan wurden 5.4 g Δ^3 -Cyclohexenyl-phenyl-keton¹³⁾ (7) erhalten [2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 169.5–170°]. NMR- und IR-Spektrum von 7 waren identisch mit dem einer authent. Probe¹⁴⁾. Die anderen Desaminierungsprodukte wurden durch Äther/Methanol (9:1) gemeinsam eluiert (23.3 g) und durch $LiAlH_4$ in Äther zu 18.6 g Alkohol-Gemisch reduziert. Zur Abtrennung der Diole wurde Aluminiumoxid (80–200 mesh, Fisher) mit Wasser (15 g/l $kg\ Al_2O_3$) von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und 1 Stde. erhitzt (Wasserbad). Das Alkohol-Gemisch wurde in der kleinstmöglichen Menge Benzol gelöst und auf die Säule (2.5×120 cm) von unbehandeltem Al_2O_3 gebracht. Benzol eluierte 1.2 g 3-Phenyl-3-hydroxy-norbornan⁹⁾ vom Schmp. 61°, Äther/Benzol (1:10) eluierte 4.0 g 7-syn-Phenyl-2-exo-7-anti-norbornandiol (5) vom Schmp. 98°⁹⁾. Nach einer Zwischenfraktion wurden mit Äther/Benzol (1:1) 0.6 g 2-endo-Phenyl-2.6-di-exo-norbornandiol⁹⁾ (Schmp. 155°) und mit Äther 3.6 g *cis*-2.6-Dihydroxy-6-exo-phenyl-bicyclo[3.1.1]heptan (6) (Schmp. 84.6–85.8°) erhalten.

$C_{13}H_{17}O_2$ (205.1) Ber. C 76.05 H 8.36 Gef. C 76.43 H 8.03

Drei weitere Komponenten^{8,9)}, die durch Elution mit Methanol/Äther erhalten wurden, werden an anderer Stelle beschrieben.

¹³⁾ C. H. Tilford und M. G. van Campen jr., J. Amer. chem. Soc. **76**, 2436 (1954).

¹⁴⁾ Dargestellt nach der Methode von D. Kazalaukas und G. P. Kugatova-Shemyakina, [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] **1965**, 95 [C. A. **62**, 11700f (1965)].

Darstellung und Desaminierung der Deuterium-markierten Amine 4a und 4c: Die Synthese entsprach derjenigen von **4** mit folgenden Änderungen: a) Der für die Darstellung von **4a** benötigte 5,6-*exo*- d_2 -Norcampher wurde aus 5-Norbornen-2-ol nach Lit.⁹⁾ gewonnen. — b) Zur Synthese von **4c** wurde 2-*endo*-Hydroxy-2-phenyl-3-norbornyloxim mit Lithiumaluminiumdeuterid reduziert. — Die Desaminierungen wurden wie beschrieben ausgeführt.

Deuteriumbestimmung in Δ^3 -Cyclohexenyl-*cis*-5,6- d_2 -phenyl-keton (7a) und in Δ^3 -Cyclohexenyl-4-*d*-phenyl-keton (7c) durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum von 7. — **7:** $\tau = 2.03$ und 2.63 (aromatische Protonen, 2 bzw. 5H), 4.3 (s; olefinische Protonen, 2H), 6.6 (breites Multipllett; C-1-Proton, 1H), 7.5–8.5 (verschiedene Multipletts; Wasserstoffe am Cyclohexen-Ring, 6H). — In der *dideuterierten* Verbindung **7a** ist das Signal, das den Phenyl-Protonen zugeordnet wird, unverändert. Das Signal für die olefinischen Protonen ($\tau = 4.3$) erscheint verändert und geringfügig zu einem Dublett aufgespalten. Es ist daher wegen des Ausfalls einer Kopplungskonstante etwas besser aufgelöst, was darauf hindeutet, daß sich das Deuterium an einem C-Atom in Nachbarschaft zu einer olefinischen Bindung befindet. Für das Wasserstoffatom an C-1 ($\tau = 6.5$) wird eine Kopplung beobachtet; deshalb muß sich ein Deuterium in Nachbarschaft zu diesem H-Atom befinden. Das breite Signal $\tau = 7.5$ –8.5 zeigt nach der Integration den Verlust von zwei H-Atomen an. Die Integration der Signale bestätigt, daß im Molekül noch zwei D-Atome vorhanden sind, die sich weder an den olefinischen Kohlenstoffatomen noch am C-1 des Cyclohexenyl-Rings, sondern in Nachbarstellung zu diesen Positionen befinden. — Das Spektrum des *monodeuterierten* Cyclohexenyl-phenyl-ketons **7c** entspricht dem des nicht-deuterierten Ketons **7**, nur daß noch ein olefinisches Proton vorhanden ist, wie sich durch Integration der olefinischen Signale bei $\tau = 4.3$ zeigen ließ. Durch Spin-Entkopplung des Signals bei $\tau = 4.3$ wird eine Schulter bei $\tau = 7.7$ entfernt, die nach Einstrahlung des C-1-Signals bei $\tau = 6.6$ ebenfalls verschwindet. Dadurch kann festgelegt werden, daß der Peak bei $\tau = 7.7$ durch das C-2-Proton verursacht wird, und daß H-Atome an den benachbarten C-Atomen vorhanden sind. Dadurch wird bestätigt, daß das Deuterium bevorzugt an C-4 auftritt. Eine leichte Veränderung des Peaks bei $\tau = 7.7$ von **7c** deutet auf die Anwesenheit einer geringen Menge Deuterium an C-3.

3-Benzoyl-adipinsäure (8) und 3-Benzoyl-adipin-4,5- d_2 -säure (8a). — Die Oxydation von Δ^3 -Cyclohexenyl-phenyl-keton (**7**) und von Δ^3 -Cyclohexenyl-5,6- d_2 -phenyl-keton (**7a**) wurde nach Lit.¹⁵⁾ ausgeführt, wobei 1 g **7** (bzw. **7a**) 0.6 g reines **8** (bzw. **8a**) ergab; Schmp. 133° (aus Chloroform/Hexan). Der Mischschmelzpunkt von **8** und **8a** ergab keine Depression.

$C_{13}H_{14}O$ (186.1) Ber. C 62.40 H 5.65 Gef. C 62.48 H 5.53

NMR-Spektrum von 8: $\tau = 1.97$ und 2.43 (aromatische Protonen), 6.0 (Wasserstoff an C-3), 7.32, 7.75 und 8.22 (Wasserstoff an C-2, C-5 und C-4). Die Zuordnungen wurden durch Spinentkopplung vorgenommen. — **NMR-Spektrum von 8a:** $\tau = 6.0$ (Deuterium in Nachbarstellung zu C-3), 7.32 (C-2; gegenüber **8** unverändert, 2H), 7.75 und 8.22 (je 1H), 8.22 [Wasserstoff an C-4 koppelt mit dem Wasserstoff an C-3 ($\tau = 6.0$), wie durch Spin-Entkopplung bestätigt wurde]. Während **8** ein Multipllett bei $\tau = 7.75$ zeigt, ergibt das Spektrum von **8a** im wesentlichen ein Dublett. Daraus folgt, daß sich die D-Atome in **8a** in den Positionen 4 und 5 befinden.

¹⁵⁾ R. U. Lemieux und E. von Pudoff, Canad. J. Chem. **33**, 1701, 1710, 1714 (1955).