

# KURT ALDER, KARL HEIMBACH und RENATE REUBKE

## Über den sterischen Verlauf der Addition von Acrylnitril an cyclische Diene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 18. April 1958)

Der sterische Verlauf der Anlagerung von Cyclopentadien und Cyclohexadien an Acrylnitril wird untersucht. Beide Vorgänge sind wenig stereospezifisch. Die *endo-exo*-isomeren Addukte entstehen in einem Mengenverhältnis von 60:40 im ersten und etwa 50:50 im zweiten Falle. Sie lassen sich durch Feindestillation trennen und zeigen in ihren IR-Spektren charakteristische Unterschiede, die hinreichen, um Gemische quantitativ in ihrer Zusammensetzung festzulegen.

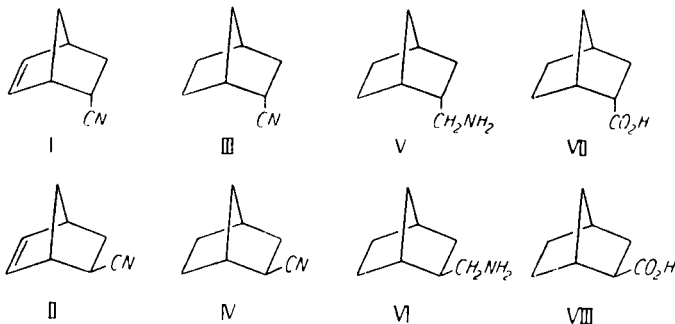
### 1. CYCLOPENTADIEN UND ACRYLNITRIL

Die vorliegende Mitteilung knüpft an eine etwas ältere<sup>1)</sup> an, in der die Addition von Cyclopenta- und Cyclohexadien-(1.3) an Acrylnitril beschrieben wurde. Die zuerst genannte Anlagerung geht freiwillig unter Selbsterwärmung vor sich und verläuft mit hohen Ausbeuten (95%). Ihr sterischer Verlauf wurde bis jetzt nicht untersucht. Eine unverkennbare Unschärfe in den Siededaten (84–89°/13 Torr) hat uns veranlaßt, die Präparate der Feindestillation i. Vak. zu unterwerfen. Dabei hat sich gezeigt, daß das Addukt dadurch in zwei annähernd gleich große Fraktionen zerlegt werden kann:

1. Sdp.<sub>12</sub> 80.5°, farblose Flüssigkeit
2. Sdp.<sub>12</sub> 88.0°, niedrigschmelzende campherartige Masse.

Die beiden Fraktionen stellen die *endo-exo*-isomeren Addukte I und II vor.

Die katalytische Hydrierung der beiden Stereoisomeren I und II führt — je nach den angewendeten Bedingungen — zum *endo*- bzw. *exo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptan (III bzw. IV) oder zum *endo*- bzw. *exo*-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V bzw. VI). Die beiden stereoisomeren primären Amine bilden den Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen (s. die nachfolgende Untersuchung).



<sup>1)</sup> K. ALDER, H. KRIEGER und H. WEISS, Chem. Ber. 88, 144 [1955].

Die konfigurative Zuordnung des niedriger siedenden Anteiles zur *exo*- (II), die des anderen zur *endo*-Reihe (I) folgt aus dem Ergebnis der vorsichtigen Verseifung. Diese liefert, an den hydrierten Addukten III und IV durchgeführt, Derivate der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), die sich im ersten Falle von ihrer *endo*- (VII) und im zweiten von ihrer *exo*-Form (VIII) ableiten. Sie liegen in ihren Konfigurationen fest<sup>2)</sup>.

Die *endo-exo*-isomeren Addukte I und II zeigen in ihren IR-Spektren Unterschiede, die groß und charakteristisch genug sind, um die Zusammensetzung ihrer Gemische spektroskopisch festzustellen. So beträgt das Mengenverhältnis der beiden Stereoisomeren I und II in dem bei Raumtemperatur erhaltenen Addukt 60 Teile *endo*- zu 40 Teilen *exo*-Form.

Die Möglichkeit, durch IR-spektroskopische Methoden eine Analyse von *endo-exo*-isomeren Gemischen durchzuführen, erleichtert auch ein Studium der Frage, ob und wie sich die Zusammensetzung solcher Gemische mit der Additionstemperatur ändert. Versuche in dieser Richtung ergaben, daß im vorliegenden Falle das Mengenverhältnis der beiden Stereoisomeren über einen relativ weiten Temperaturbereich praktisch unabhängig von der Additionstemperatur ist. Erst oberhalb 110° lassen sich Abweichungen im Sinne einer Abnahme der *endo*- und einer Zunahme der *exo*-Form feststellen, und auch diese sind nur geringfügig. Selbst bei einer Additionstemperatur von 180° verschiebt sich das Verhältnis nur um etwa 5% zugunsten der *exo*-Form.

Überdies haben wir auch die Frage geprüft, wieweit solche Verschiebungen im Mengenverhältnis der Stereoisomeren der Ausdruck einer verschiedenen Temperaturabhängigkeit der beiden sterisch möglichen Additionsverläufe sind oder inwieweit sie die Folge einer nachträglichen Umlagerung fertig gebildeter Addukte vorstellen.

Wir haben uns davon überzeugt, daß die Isomeren I und II erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen thermisch umgelagert werden können. So war z. B. 40stdg. Erhitzen der *endo*-Verbindung I auf 180° erforderlich, um nachweisbare Mengen des *exo*-Isomeren II entstehen zu lassen. Das Ergebnis unserer Umlagerungsversuche stellt sicher, daß bei der Destillation des Adduktes von Cyclopentadien und Acrylnitril i. Vak. keine Änderung des Mengenverhältnisses der beiden Isomeren durch thermische Umlagerung eintritt.

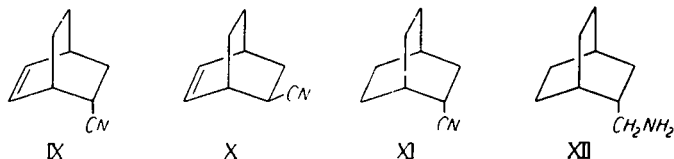
## 2. CYCLOHEXADIEN-(1.3) UND ACRYLNITRIL

Die verbesserte Methode zur Trennung und zur Charakterisierung von *endo-exo*-Isomeren mit einem hinreichenden Grade von Flüchtigkeit haben wir auf die Addukte von Cyclohexadien-(1.3) und Acrylnitril übertragen. Auch diese Addition ist, wenn man von ihrer sterischen Eigenart absieht, bereits beschrieben<sup>1)</sup> als ein Vorgang, der sich beim Erhitzen der Komponenten im Autoklaven auf 120° mit guter Ausbeute abspielt und zu einem Addukt führt, das nach älteren Angaben<sup>1)</sup> bei 104–106°/12 Torr siedet und in der Vorlage erstarrt (Schmp. 58°).

Wir haben Präparate dieser Provenienz durch Feindestillation in zwei Anteile vom Sdp.<sub>12</sub> 100° (Schmp. 52–53°) und vom Sdp.<sub>14</sub> 114° (Schmp. 66°) zerlegt. Der zuerst genannte stellt die *exo*- (X), der andere die *endo*-Form (IX) vor. Die Zuordnung ergibt sich aus der Analogie der IR-Spektren (s. folgenden Absatz) zu denen der Addukte I

<sup>2)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 514, 216 [1934].

und II der Cyclopentadien-Reihe, deren Konfiguration durch Zurückführung auf die Säuren VII und VIII gesichert ist.



Die beiden stereoisomeren Addukte IX und X entstehen hier nach dem Ergebnis der spektroskopischen Analyse in annähernd gleicher Menge. Bei der Absättigung ihrer Doppelbindung durch katalytische Hydrierung liefern beide erwartungsgemäß das gleiche gesättigte Nitril XI, da in ihren Hydrierungsprodukten der Unterschied von *endo*- und *exo*-Form zufolge der höheren Symmetrie entfällt. Auch das bei der katalytischen Hydrierung unter energischen Bedingungen aus den Addukten IX und X entstehende Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XII) existiert nur in einer sterischen Variante.

### 3. SPEKTROSKOPISCHE BEOBACHTUNGEN

Wir haben uns bei der Zerlegung der anfallenden Adduktgemische durch Destillation und der Bestimmung der Mengenverhältnisse, in denen die *endo-exo*-isomeren Produkte bei den Additionen bzw. Umlagerungsreaktionen entstehen, in weitem Maße spektroskopische Hilfsmittel nutzbar gemacht. So erwies sich z. B. eine Kontrolle des Verlaufs der Feindestillation mittels IR-Spektren als notwendig, da unsere Erfahrung zeigt, daß lediglich die Beobachtung von Siedepunkt und Brechungsindex, wie in vielen Fällen, so auch hier keine Gewähr für die Reinheit und Identität verschiedener gewonnener Fraktionen liefert.

Die Spektren des *endo*- und des *exo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) (I bzw. II) sind zwar im Gebiet der CH-, CN- und C=C-Valenzschwingungen praktisch gleich, jedoch im Gebiet zwischen 7 und 15  $\mu$  besitzen beide Spektren nur eine einzige Bande, die in Frequenz und Spitzenintensität annähernd übereinstimmt. Besonders in dem Gebiet von 10–15  $\mu$  sind in beiden Spektren Banden vorhanden, die eine genügende Intensität und einen so großen Abstand von benachbarten Banden im gleichen Spektrum und in dem des korrespondierenden Isomeren besitzen, daß man sie nicht nur zu qualitativen, sondern auch zu recht genauen quantitativen Bestimmungen heranziehen kann. Wir verwandten die Banden bei 13.24  $\mu$  im *endo*- und bei 11.70 und 12.85  $\mu$  im *exo*-Produkt.

Völlig analog liegen die Verhältnisse bei den isomeren Addukten IX und X des Cyclohexadiens an Acrylnitril. Dort waren es vor allem die Banden bei 11.02 bzw. 11.74  $\mu$  im *endo*- und von 11.90 bzw. 12.90  $\mu$  im *exo*-Produkt, welche die günstigsten Voraussetzungen für unsere Messungen mitbrachten.

Interessant in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß auch die Wagging-schwingungen der *endo-exo*-isomeren Addukte von Acrylnitril und Cyclopentadien unterschiedliche Frequenzen besitzen, und zwar ist die Frequenz der Wagging-schwingung des *endo*-Produktes höher als diejenige des entsprechenden *exo*-Produktes.

Diese Tatsache ordnet sich in eine Kette von Erfahrungen ein, die wir beim Studium der IR-Spektren von *endo-exo*-isomeren 2- bzw. 2.3-substituierten Bicyclohepten-(5)-Derivaten machen konnten. Danach zeichnet sich als Regelmäßigkeit ab, daß es von der Art des Substituenten abhängt, welcher von zwei *endo-exo*-isomeren Bicyclohepten-(5)-Abkömmlingen die höherfrequente Waggingschwingung besitzt. Die Substituenten lassen sich also in zwei Gruppen ordnen: in die eine gehören alle die Substituenten in 2- bzw. 3-Stellung des Bicyclohepten-Systems, bei denen die *endo*-Isomeren die höherfrequente Waggingschwingung besitzen, und in die andere solche, bei denen das Umgekehrte der Fall ist. Wir haben bisher gefunden, daß in die erste Gruppe die verschiedenartigsten Substituenten wie  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CHO}$  und auch in 2.3-Stellung ankondensierte Ringsysteme gehören, während sich in die zweite im Rahmen unserer bisherigen Erfahrung nur die Carboxylgruppe und ihre Derivate, wie Ester und Anhydride, einfügen.

Wir sind z. Zt. darum bemüht, zu prüfen, welchen Gültigkeitsbereich diese Regelmäßigkeit besitzt, und zu untersuchen, ob sich eine Beziehung zwischen der Größe und Richtung dieses Effekts und anderen bekannten Eigenschaften der Substituenten herstellen läßt. In diesem Zusammenhang interessiert uns auch die Frage, inwieweit eine entsprechende Gesetzmäßigkeit bei *syn-anti*-isomeren Bicyclohepten-Derivaten \*) gültig ist. Eine solche Beziehung zwischen der Frequenz der Waggingschwingung und der Stellung des Substituenten wäre von großem Wert, da sie bei Kenntnis beider Isomere auch in den Fällen eine Zuordnung zur *endo*- bzw. *exo*-Reihe (*syn*- bzw. *anti*-Reihe) ermöglichen würde, in denen dies mittels der bisher angewendeten chemischen Methoden (Ringschlußreaktionen, kinetische Messungen) nicht möglich bzw. auf Grund damit verknüpfter Umlagerungen unsicher ist.

Die oben angeführte Regelmäßigkeit haben wir, vorbehaltlich einer experimentellen Prüfung, zur Zuordnung der beiden isomeren 2-Cyan-bicyclo-[2.2.2]-octene (IX und X) verwendet. Wir schreiben auf Grund der Tatsache, daß es die höherfrequente Waggingschwingung besitzt, dem höhersiedenden Produkt die *endo*-Konfiguration zu.

#### 4. AUSBLICK

Das Ergebnis unserer Untersuchungen zeigt, daß die Fähigkeit der Nitrilgruppe, sterisch zu orientieren, nur schwach entwickelt ist. Das ist um so bemerkenswerter, als sie in ihrer aktivierenden, d. h. die dienophile Natur der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung fördernden Wirkung hinter der Carbonylgruppe nicht zurücksteht. Wenn man noch berücksichtigt, daß die Acetoxygruppe eine geringe aktivierende, jedoch relativ gute dirigierende Wirkung zeigt, so folgt, daß sterisch dirigierende und aktivierende Wirkungen des Substituenten eines Philodiens nicht parallel zu gehen brauchen.

Die in dieser Untersuchung angewandten methodischen Fortschritte berechtigen zu der Erwartung, daß ihr Ausbau einen Zugang eröffnet zu einem bisher noch kaum betretenen Gebiet. Fast alles, was heute über den sterischen Verlauf der Dien-Synthese bekannt ist, erstreckt sich auf die Additionen der Philodiene vom Typus der Malein-

\*) „*syn*“ bzw. „*anti*“ bezeichnet die relative Lage eines Substituenten in 7-Stellung in Bezug auf die Bicyclohepten-Doppelbindung.

säure<sup>3)</sup> und der Chinone<sup>4)</sup>. Ihre Addukte sind gewöhnlich durch ein hervorragendes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und geben die Gewähr für ihre sterische Einheitlichkeit. Bei ihnen ist die räumliche Lage der Doppelbindung zu den Carbonylgruppen verhältnismäßig leicht und sicher festzulegen, und dadurch sind konfigurative Entscheidungen exakt zu fällen.

Anders ist die Situation bei monosubstituierten Philodienen, wie Acrylsäure und ihren Derivaten, Acrolein, Vinylchlorid, Vinylacetat, Allylalkohol usw. Ihre Addukte sind gewöhnlich flüssige oder relativ niedrig schmelzende Produkte. Es kann daher kaum wundernehmen, daß hier nur in vereinzelt begünstigten Fällen, etwa für die Additionen der Acrylsäure<sup>5)</sup> oder für diejenige des Vinylacetats<sup>6)</sup>, Angaben vorliegen.

Mit der Anwendung der oben genannten Methoden auf weitere Fälle dieser Art sind wir beschäftigt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Förderung dieser und der nachfolgenden Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Cyclopentadien und Acrylnitril

*endo-* und *exo-*2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I, II): Die Darstellung des Adduktgemisches erfolgt, wie früher<sup>1)</sup> bereits beschrieben, durch Reaktion von Cyclopentadien mit der in Anteilen zugegebenen äquivalenten Menge Acrylnitril. Die Mischung wird während der Reaktion gekühlt und nach der Zugabe des Acrylnitrils 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Sdp. des Adduktgemisches 81–88°/12 Torr; Ausb. 90–95 % d. Th. Zur Trennung der Isomeren wird über eine Füllkörperkolonne<sup>7)</sup> (ca. 30–35 theoret. Böden) i. Vak. destilliert.

Die niedriger siedende Fraktion stellt die *exo*-Verbindung II vor, die bei der ersten Destillation im Siedebereich von 80.0–85.0°/12 Torr übergeht und noch *endo*-Verbindung I enthält. Durch wiederholte Destillation über die Kolonne erhält man das reine *exo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (II) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 80.5°.  $d_4^{20}$  1.0065;  $n_D^{20}$  1.4862.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N (119.2)	Ber. C 80.63	H 7.61	N 11.76
	Gef. C 80.51, 80.57	H 7.82, 7.75	N 11.83, 11.70

IR-Banden<sup>8)</sup>:  $\nu_{\text{C-H}}$  3085 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{-CN}}$  2240 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}$  1572 cm<sup>-1</sup>,  $\omega$  711 cm<sup>-1</sup>.

Als zweite Fraktion erhält man bei der Destillation das *endo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5) (I). Es siedet bei 88.0°/12 Torr und stellt eine niedrig schmelzende, campherartige Substanz dar.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N (119.2)	Ber. C 80.63	H 7.61	N 11.76
	Gef. C 80.50, 80.72	H 7.65, 7.71	N 11.91, 11.63

IR-Banden:  $\nu_{\text{C-H}}$  3085 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{-CN}}$  2235 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}$  1570 cm<sup>-1</sup>,  $\omega$  723 cm<sup>-1</sup>.

<sup>3)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 1 [1934].

<sup>4)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **501**, 247 [1933].

<sup>5)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 197 [1934]; J. D. ROBERTS, E. R. TRUMBULL JR., W. BENNETT und R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3116 [1950]; C. D. VER NOOY und C. S. RONDESTVEDT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3583 [1955].

<sup>6)</sup> S. WINSTEIN und D. TRIFAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1147 [1952].

<sup>7)</sup> 50-cm-Normag-Kolonne, gefüllt mit V4A-Doppelwendel.

<sup>8)</sup> Es handelt sich nur um eine Auswahl der charakteristischen Banden wichtiger Gruppen des Moleküls. Die vollständigen IR-Spektren sämtlicher beschriebener Verbindungen erscheinen gleichzeitig in der DMS-Kartei, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße).

Die Bestimmung des Mengenverhältnisses der *endo-exo*-Isomeren wird IR-spektroskopisch vorgenommen. Die 2mal destillierte *exo*-Verbindung II ist durch ca. 1 % *endo*-Verbindung I verunreinigt; die für die folgenden Versuche verwendete *endo*-Verbindung enthielt maximal ca. 5 % *exo*-Verbindung II.

*exo*-Reihe

*exo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptan (IV): Die *exo*-Verbindung II wird in methanol. Lösung bei 1 Atm. mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Man erhält das *exo*-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptan (IV) in quantitat. Ausb. als eine campherartige Substanz, die schon bei Handwärme schmilzt und sich im Wasserbad bei Normaldruck sublimieren läßt.

$C_8H_{11}N$  (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56  
Gef. C 79.20, 79.16 H 9.29, 9.33 N 11.59, 11.38

Das *exo*-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (VI) erhält man durch Druckhydrierung in ammoniakhaltiger Lösung<sup>1)</sup>. VI siedet bei 67–68°/12 Torr, Ausb. 89 g (90 % d. Th.).  $d_4^{20}$  0.9405,  $n_D^{20}$  1.4866.

$C_8H_{15}N$  (125.2) Ber. C 76.74 H 12.08 N 11.19  
Gef. C 76.80, 76.67 H 12.20, 12.18 N 11.08, 11.36

Die entsprechende Benzoylverbindung schmilzt bei 118°.

$C_{15}H_{19}NO$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11  
Gef. C 78.57, 78.70 H 8.43, 8.46 N 6.16, 6.25

Das Hydrochlorid des Amins VI erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von 25 g Amin in 250 ccm Äther. Es wird i. Vak. über Kaliumhydroxyd und Paraffinöl getrocknet. Ausb. quantitativ.

*exo*-Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (VIII): In ein Gemisch aus 15 g des gesättigten *exo*-Nitrils (IV), 30 ccm absol. Methanol und 50 ccm absol. Äther leitet man bei 0° in einem Abstand von 24 Stdn. 2mal bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach weiteren 24 Stdn. wird aufgearbeitet. Man gießt die saure Lösung langsam auf 300 g Eis und läßt zur vollständigen Umsetzung des Imido-esters über Nacht stehen. Auf der wäßr. Lösung scheidet sich eine organische Schicht ab, die abgetrennt und mit den Ätherauszügen der wäßr. Schicht vereinigt wird. Die äther. Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Methylester (entspr. VIII) i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 78–79°, Ausb. 17.7 g (92 % d. Th.).

Eine Probe der salzsauren, methanol. Lösung war 2 Tage der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, wobei sich mit 1–2-proz. Ausbeute das Säureamid (entspr. VIII) bildete. Es wurde aus Chloroform umkristallisiert und i. Vak. sublimiert. Schmp. 182° (Lit.<sup>2)</sup>: 187 bis 188°).

Das Anilid der Säure VIII wird aus dem entsprechenden Ester nach einer Vorschrift von D. V. N. HARDY<sup>9)</sup> dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Sublimieren (100°/1 Torr) schmilzt das so erhaltene Anilid bei 130° (Lit.<sup>2)</sup>: 130°).

$C_{14}H_{17}NO$  (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51  
Gef. C 78.08, 78.11 H 8.07, 8.03 N 6.65, 6.59

Die *exo*-Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (VIII) erhält man aus ihrem Ester durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge<sup>2)</sup>. Sie löst sich sehr leicht in Petroläther, aus dem sie durch Abkühlen auf –50° wieder abgeschieden wird. Durch Sublimation i. Vak.

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1936, 398.

(70°) läßt sie sich rein erhalten. Schmp. 56–57°<sup>2)</sup>. Im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>5)</sup> zeigt sie keine Depression des Schmps.

$C_8H_{12}O_2$  (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.82, 68.78 H 8.79, 8.76

*endo-Reihe*

*endo-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptan (III)*: Das *endo-Addukt I* wird in gleicher Weise hydriert, wie es bei dem entsprechenden *exo-Nitril II* beschrieben ist. Das *endo-2-Cyan-bicyclo-[1.2.2]-heptan (III)* siedet bei 86°/12 Torr und erstarrt beim Abkühlen sofort. Durch Sublimation i. Vak. wird es gereinigt und stellt eine campherartige Substanz vom Schmp. 51° (in geschl. Kap.) vor. Ausb. quantitativ.

$C_8H_{11}N$  (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56  
Gef. C 79.02, 79.27 H 9.26, 9.21 N 11.38, 11.64

*Amid und Methylester der endo-Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (VII)*: 25 g des gesättigten *endo-Nitrils III* werden, wie bei der *exo-Verbindung IV* beschrieben, in den entspr. Ester übergeführt. Dabei scheidet sich beim Eingießen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in 300 ccm eiskaltes Wasser sofort das *Amid der endo-Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2) (entspr. VII)* in weißen Kristallen ab, die abgesaugt werden. Ausb. 3.6 g (12% d. Th.). Schmp. 206° (aus Wasser) (Lit.<sup>2)</sup>: 205–206°).

$C_8H_{13}NO$  (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06  
Gef. C 69.20, 69.04 H 9.39, 9.47 N 9.93, 10.01

Nach 48 Stdn. wird das Filtrat ausgeäthert, die äther. Lösung entsäuert, getrocknet und fraktioniert. Man erhält 16 g (50% d. Th.) des *endo-Esters (entspr. VII)*, Sdp.<sub>12</sub> 80–82°.

Das *Anilid der Säure VII* schmilzt bei 148° (aus Methanol/Wasser) (Lit.<sup>2)</sup>: 151°).

$C_{14}H_{17}NO$  (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51  
Gef. C 78.23, 78.01 H 8.11, 8.09 N 6.52, 6.30

*endo-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V)*: Durch Druckhydrierung<sup>1)</sup> des gesättigten *Nitrils III* erhält man die entsprechende *endo-Aminomethyl-Verbindung V*. Sdp.<sub>12</sub> 71°, Ausb. 85–90% d. Th.,  $d_4^{20}$  0.9468,  $n_D^{20}$  1.4872.

$C_8H_{15}N$  (125.2) Ber. C 76.74 H 12.08 N 11.19  
Gef. C 76.60, 76.54 H 12.10, 11.98 N 11.05, 11.09

Die V entsprechende *Benzoylverbindung* zeigt den Schmp. 99–100° (aus Methanol/Wasser).

$C_{15}H_{19}NO$  (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11  
Gef. C 78.50, 78.41 H 8.42, 8.45 N 6.51, 6.38

Das Hydrochlorid von V wird in gleicher Weise gewonnen, wie bei der entsprechenden *exo-Verbindung VI* beschrieben.

*Additionen bei –10°, 30°, 110° und 150°*

Zu einer Lösung von 50 g frisch destilliertem *Cyclopentadien* in 100 ccm Toluol läßt man die berechnete Menge *Acrylnitril* (40 g) in 30 Min. zutropfen. Wenn die Zugabe des *Acrylnitrils* beendet ist, wird die Mischung noch 6 Stdn. bei Reaktionstemperatur gerührt. Man erhält die Addukte durch Destillation i. Vak.

*Addition bei 180°*

Durch 6stdg. Erhitzen von 100 g *Dicyclopentadien*, 80 g *Acrylnitril* und 200 ccm Benzol auf ca. 180° im Autoklaven erhält man 117 g (63% d. Th.) Addukt.

Daneben isoliert man in einer Ausbeute von 21 g (15 % d. Th.) ein höhersiedendes Produkt (Sdp.<sub>12</sub> 155–160°), das zum Teil erstarrt. Schmp. 76–78° (aus Ligroin). Nach der Analyse handelt es sich um ein Addukt aus 2 Moll. Cyclopentadien und 1 Mol. Acrylnitril.

$C_{13}H_{15}N$  (185.3) Ber. C 84.28 H 8.16 N 7.56  
Gef. C 84.46, 84.46 H 8.32, 8.22 N 7.56, 7.73

Additionstemp.	Ausb. in % d. Th.	Prozentuale Zusammensetzung	
		<i>endo</i> -	<i>exo</i> -Verb.
–10°	93	59	41
30°	92	59	41
20° ohne Lösgsm.	93	59	41
110°	88	54	46
150°	70	55	45
180° m. Lösgsm. i. Autokl.	65–75	55	45 (40–45)

Je eine Probe der reinen *endo*- (I) und eine der reinen *exo*-Verbindung (II) werden unter Rückfluß auf 180° erhitzt. Dabei werden in größeren Zeitabschnitten Proben entnommen, in denen das Mengenverhältnis der Isomeren I und II IR-spektroskopisch bestimmt wird. Nach 120stdg. Erhitzen wird der Rest der Substanz zur Abtrennung der Zersetzungsprodukte i. Vak. destilliert und das IR-Spektrum des Destillats zur Gehaltsbestimmung aufgenommen. Die Gehaltsbestimmung der Adduktgemische erfolgt durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit Gemischen bekannter Zusammensetzung.

Eingesetzte Verbindung	Temp. °C	Dauer in Stdn.	Ausb. in % d. Th.	Prozentualer Anteil	
				<i>endo</i> -	<i>exo</i> -Verb.
<i>endo</i> -Verb.	150	10	95	100	–
	150	10	90	85	15
	200	5			
	180	36			
	180	48	quantitat.	93	7
	180	120	65	56	44
<i>exo</i> -Verb.	180	36	quantitat.	–	100
	180	48	quantitat.	6	94
	180	120	70	35	65

## 2. Cyclohexadien-(1.3) und Acrylnitril

*endo*- und *exo*-2-Cyan-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) (IX, X): Die Darstellung von 2-Cyan-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5) erfolgt durch Addition von Acrylnitril an Cyclohexadien-(1.3) bei 120° im Autoklaven während 12 Stdn.<sup>1)</sup> Das Additionsprodukt läßt sich bei der Destillation über eine Füllkörperkolonne von 50 cm Länge in die beiden stereoisomeren Verbindungen IX und X zerlegen, die sich durch ihre IR-Spektren und ihre Sdpp. deutlich voneinander unterscheiden. Die *endo*-*exo*-Isomeren liegen im Adduktgemisch in einem Mengenverhältnis von etwa 1:1 vor.

*endo*-Verbindung IX: Sdp.<sub>14</sub> 114°, Schmp. 66° (geschl. Kap.).

$C_9H_{11}N$  (133.2) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52  
Gef. C 81.03, 81.31 H 8.40, 8.45 N 10.35, 10.43

IR-Banden:  $\nu_{C-H}$  3080  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CN}$  2248  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  1652, 1624  $cm^{-1}$ ,  $w$  711  $cm^{-1}$ .



*exo*-Verbindung X: Sdp.<sub>12</sub> 100°, Schmp. 52–53° (geschl. Kap.).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N (133.2) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52  
Gef. C 81.20, 81.00 H 8.46, 8.33 N 10.53, 10.68

IR-Banden:  $\nu_{\text{C-H}}$  3082 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{-CN}}$  2245 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}$  1635, 1618 cm<sup>-1</sup>,  $\omega$  694 cm<sup>-1</sup>.

Die beiden ungesättigten Nitrile IX und X gehen bei der Hydrierung in das gesättigte Nitril XI über. Da zu den folgenden Reaktionen nur hydrierte Verbindungen verwendet werden, kann man das ungetrennte Additionsprodukt als Ausgangsmaterial verwenden.

*2-Cyan-bicyclo-[2.2.2]-octan (XI)*<sup>1)</sup>: Das Additionsprodukt wird in absol. Methanol mit Platin als Katalysator bei 1 Atm. hydriert. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das *2-Cyan-bicyclo-[2.2.2]-octan (XI)* krist. zurück und wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 107°. Ausb. quantitativ. Ein Teil wird aus wenig Ligroin umkristallisiert und bei 70° i. Vak. sublimiert. Schmp. 128°.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36  
Gef. C 79.97, 79.79 H 9.75, 9.84 N 10.42, 10.53

Das *2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XII)* erhält man durch Druckhydrierung von XI<sup>1)</sup>. Die Ausb. ist bei vollständiger Hydrierung fast quantitativ. Sdp.<sub>12</sub> 90–91°,  $d_4^{20}$  0.9608,  $n_D^{20}$  1.4990.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N (139.2) Ber. C 77.63 H 12.31 N 10.06  
Gef. C 77.55, 77.75 H 12.41, 12.24 N 10.27, 10.10

Das entsprechende *Hydrochlorid* erhält man wie bei VI beschrieben.