

Wolfgang Kirmse und Rainer Siegfried

Desaminierungsreaktionen, 16¹⁾

Umlagerungen 1-substituierter Norbornyldiazonium-Ionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)²⁾

(Eingegangen am 27. März 1972)

Norbornyldiazonium-Ionen, erzeugt durch Photolyse von Norcampher-tosylhydrazon (2) in alkalisch-protischen Lösungsmitteln, gaben keine Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate und lieferten nur geringe Mengen an *endo*-Norbornylderivaten. Dies schließt ein 7-verbrücktes Ion 14 als Zwischenstufe aus, das bei der Photolyse von Norpinanon-(2)-tosylhydrazon (7) eine wichtige Rolle spielt. Verschiedene Substituenten fördern die Umlagerung von Norbornyldiazonium-Ionen in die Bicyclo[3.1.1]heptan-Reihe. Mesomeriestabilisierung einer positiven Ladung an C-1 war weniger wirksam als Elektronendruck auf die Bindung C-1–C-7. Optimale Ergebnisse wurden mit 1-Amino-norcampher-tosylhydrazon (39) erzielt, das 28% Norpinanon-(2) (45) ergab.

Deamination Reactions, 16¹⁾

Rearrangements of 1-Substituted Norbornyldiazonium Ions

Norbornyldiazonium ions, generated by photolysis of norcamphor tosylhydrazone (2) in alkaline protic media, did not produce derivatives of bicyclo[3.1.1]heptane and afforded only minor amounts of *endo*-norbornyl derivatives. This excludes intervention of a 7-bridged ion 14 which plays an important part in the photolysis of norpinan-2-one tosylhydrazone (7). Various substituents induce rearrangement of norbornyldiazonium ions to the bicyclo[3.1.1]heptane series. Mesomeric stabilization of a positive charge at C-1 was shown to be less efficient than electron donation to the C-1–C-7 bond. Optimal results were obtained with 1-aminonorcamphor tosylhydrazone (39), which yielded 28% of norpinan-2-one (45).

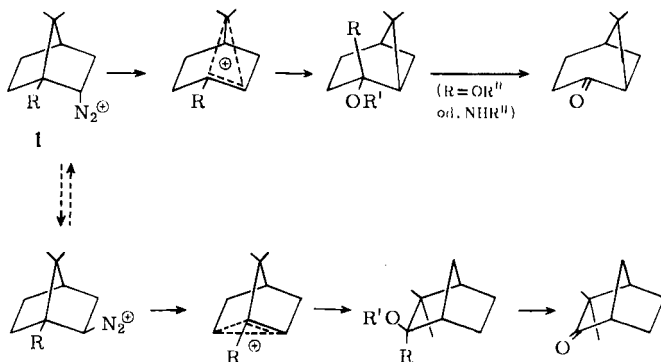
Der Zerfall 1-substituierter Apobornyldiazonium-Ionen (1) in alkalischer Lösung liefert Derivate des Bicyclo[3.1.1]heptans neben Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten^{1,3)}. Die Wanderung von C-7 von C-1 nach C-2 wird durch Elektronendonatoren in der 1-Stellung des Bornylsystems stark gefördert¹⁾. Wir deuten diese Umlagerung als Synchron-Reaktion des *endo*-Diazonium-Ions 1.

Die vorliegende Arbeit berichtet über analoge Untersuchungen an Norbornyldiazonium-Ionen, die den Einfluß der *gem*-Dimethylgruppe an C-7 klären sollen.

¹⁾ 15. Mittel.: W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. 105, 2746 (1972), vorstehend.

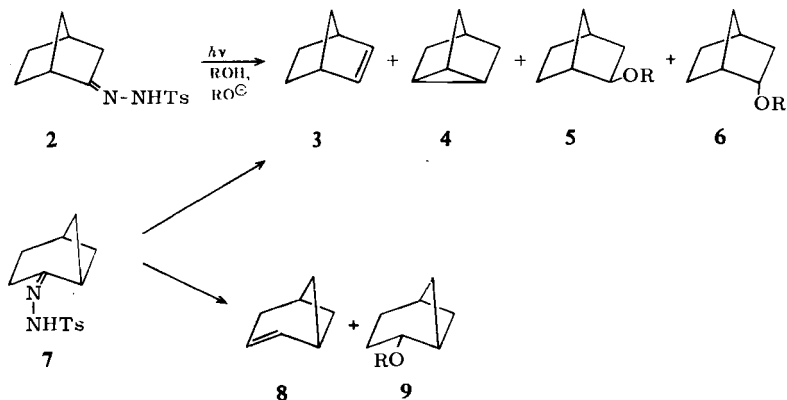
²⁾ Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

³⁾ W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. 105, 2738 (1972) (14. Mittel.).



Norbornyl-(2)-diazonium-Ionen

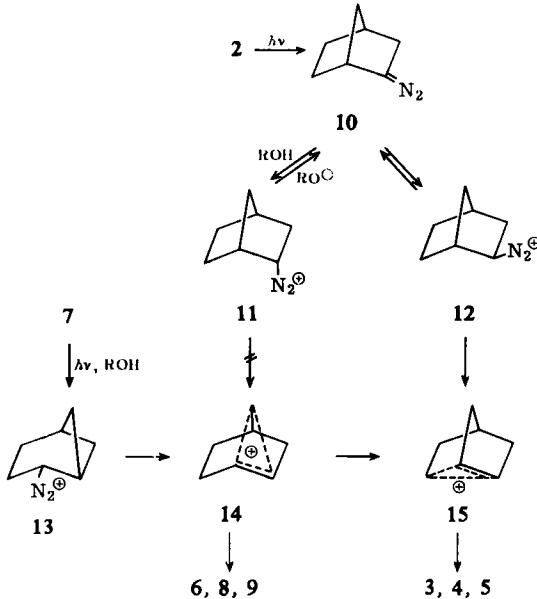
Wie in den vorausgehenden Arbeiten^{1,3)} wurden Norbornyldiazonium-Ionen durch Photolyse von Norcampher-tosylhydrazon in alkalischer Lösung erzeugt. Als protische Lösungsmittel unterschiedlicher Nucleophilie wurden Trifluoräthanol, Wasser/Dimethoxyäthan (4 : 6) und Äthanol verwendet. Die Produktverhältnisse zeigt Tab. 1; in keinem Fall wurden Norpinanol-(2) oder seine Äther gefunden. Die starke Zunahme der Eliminierungsprodukte Nortricyclen (4) und Norbornen (3) mit abnehmender Acidität des Lösungsmittels ist u. a. durch Carben-Reaktionen des Diazonorbornans (10) zu erklären. Das *exo/endo*-Verhältnis des Norborneols und seiner Äther (5/6) ist vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig; sehr ähnliche Werte wurden bei der Desaminierung von *endo*-Norbornylamin in Eisessig erhalten⁴⁾.



Instruktiv ist ein Vergleich mit der Photolyse des Norpinanon-(2)-tosylhydrazons (7)⁵⁾. Diese Reaktion liefert die Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate 8 und 9 und zeigt ein stark lösungsmittelabhängiges Verhältnis 5/6. Das zur Erklärung dieser Befunde

⁴⁾ E. J. Corey, J. Casanova jr., P. A. Vatakencherry und R. Winter, J. Amer. chem. Soc. **85**, 169 (1963); J. A. Berson und A. Remanick, ebenda **86**, 1749 (1964).

postulierte 7-verbrückte Ion **14** kann bei den Umsetzungen von **2** keine wesentliche Rolle spielen; im Gegensatz zu **1** kommt es nicht zu einem Synchron-Zerfall des *endo*-Diazonium-Ions **11**. Die geringen Mengen an **6** dürften direkt aus den Diazonium-Ionen **11** und **12** durch Ionenpaar- oder S_N2 -Prozesse hervorgehen⁴⁾.



Tab. 1. Photolyse von **2** und **7**⁵⁾ in alkalischer Lösung

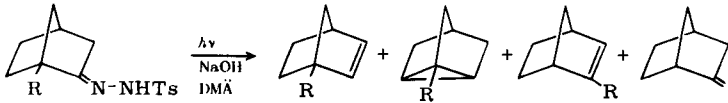
| Reaktion | Produktverteilung (%) | | | | | 9 | Sonst. ^{a)} |
|--|-----------------------|------|------|------|------|------|----------------------|
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | | |
| 2 , CF ₃ CH ₂ OH (–ONa) | — | 0.9 | 95.6 | 3.5 | — | — | — |
| 2 , DMÄ/NaOH | 0.1 | 5.9 | 89.5 | 4.5 | — | — | — |
| 2 , C ₂ H ₅ OH (–ONa) | 1.9 | 55.6 | 40.6 | 1.9 | — | — | — |
| 7 , CF ₃ CH ₂ OH (–ONa) | 0.9 | 31.3 | 51.1 | 10.3 | — | 4.6 | 1.8 |
| 7 , DMÄ/NaOH | 0.1 | 6.3 | 50.4 | 38.1 | 0.6 | 2.2 | 1.2 |
| 7 , C ₂ H ₅ OH (–ONa) | 0.7 | 12.6 | 20.9 | 24.5 | 11.9 | 11.4 | 18.0 |

a) Vorwiegend Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan.

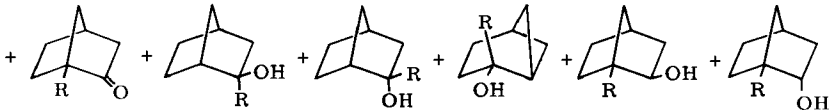
1-Methyl- und 1-Phenyl-norbornyldiazonium-Ionen

Belichtung der Tosylhydrazone **16a** und **b** in Dimethoxyäthan(DMÄ)/Natronlauge ergab die Produkte **17–26**, die gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden. Mit steigender Alkalikonzentration wurde bei **16a** eine Zunahme der Eliminierungsprodukte **17–20** beobachtet; das Verhältnis der Substitutionsprodukte **22–26** wurde nicht wesentlich verändert.

⁵⁾ W. Kirmse und R. Siegfried, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6564 (1968).



| | | | | | |
|------------|-----------------------------------|------|------|-------|------|
| 16a | R = CH ₃ | 0, 1 | 2, 1 | 0, 7 | 1, 3 |
| b | R = C ₆ H ₅ | Spur | 9, 6 | 15, 7 | - |

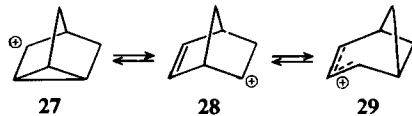


| | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| R = CH ₃ 1, 3 | 79, 5 | - | 7, 5 | 1, 6 | 5, 9 |
| R = C ₆ H ₅ 2, 5 | 69, 3 | 0, 5 | 1, 9 | 0, 3 | 0, 2 |

In beiden Reihen erfolgt in bescheidenem Ausmaß Umlagerung zu Bicyclo[3.1.1]-heptan-Derivaten (**24**), bei **16a** etwa viermal häufiger als bei **16b**. Für eine erfolgreiche 1.2-Verschiebung von C-7 muß daher die Stabilisierung des umgelagerten Norpinyl-Kations von geringerer Bedeutung sein als die Elektronendonator-Eigenschaften des 1-Substituenten (R = C₆H₅ stabilisiert eine positive Ladung in α -Stellung infolge Benzylmesomerie besser als R = CH₃, zeigt jedoch einen -I-Effekt). Für die Beteiligung verbrückter Ionen des Typs **14** spricht auch das hohe Verhältnis **26/25**. Die Ausbeute an **24** aus **16a** ist höher als die Ausbeute an Pinylderivaten aus Campher-tosylhydrazon³). Berücksichtigt man aber die Ringöffnung zu Terpinyl-Derivaten in der Bornan-Reihe, die bei **16a** völlig fehlt, so ergibt sich doch eine starke Begünstigung des Synchron-Zerfalls von **1** durch die Methylgruppen an C-7.

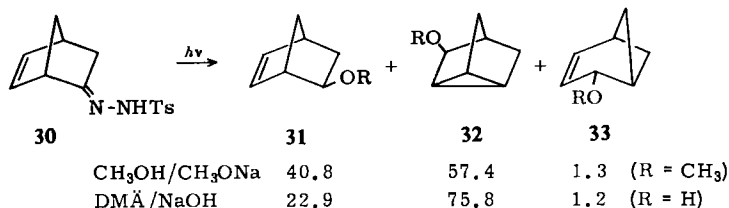
Norbornen-(5-yl)-(2)-diazonium-Ionen

Das Norbornenyl-Kation **28** hat — in klassischer Schreibweise — folgende Möglichkeiten der Umlagerung:



Das Norpinenyl-Kation **29** ist gegenüber dem Norpinyl-Kation durch Allylmesomerie stabilisiert. Ähnlich wie bei **16b** wird hierdurch die 1.2-Verschiebung von C-7 nur wenig gefördert: die Belichtung des Norbornenon-tosylhydrazons (**30**) in Methanol/Natriummethylat oder Dimethoxyäthan/Natronlauge ergab nur 1.2 bis 1.3% an Norpinenylderivaten (**33**), die durch katalytische Hydrierung zu den entsprechenden Norpinanderivaten identifiziert wurden. Neben den Substitutionsprodukten **31**–**33** fanden wir Spuren Norbornadien, Norbornen und Nortricyclen.

Das Verhältnis **31/32** nimmt offensichtlich mit steigender Nucleophilie des Lösungsmittels zu (auch Erhöhung der Methylat-Konzentration in Methanol bewirkte

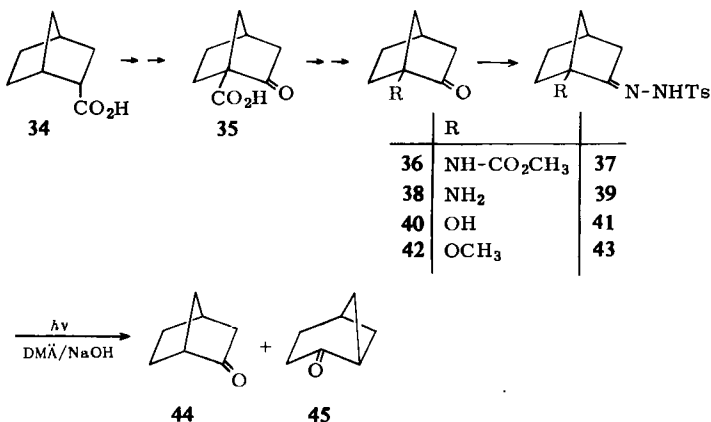


einen leichten Anstieg). Damit setzt sich eine Tendenz fort, die schon bei der Desaminierung von *endo*-2-Amino-norbornen-(5) in H₂O/HBF₄ (7% **31**) und Eisessig (17% **31**) beobachtet wurde⁶⁾.

Eine ähnliche Abhängigkeit der Produktverteilung von der Nucleophilie des Solvens fand *Winstein*⁷⁾ bei Norbornenyl-(7)-Kationen. Nach seiner Erklärung liegt bei guten Nucleophilen der Übergangszustand der Reaktion nahe beim Ausgangsmaterial = Kation, so daß dessen Ladungsverteilung produktbestimmend wird. Bei schlechteren Nucleophilen liegt der Übergangszustand näher am Produkt, so daß dessen Stabilität (Ringspannung) Einfluß gewinnt.

Norbornyldiazonium-Ionen mit N- und O-Funktionen in 1-Stellung

Schlüsselsubstanz zur Darstellung der Verbindungen **36**–**43** war 2-Oxo-bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-(1) (Norketopinsäure) (**35**), die aus *endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-(2) (**34**) durch Bromierung, Umlagerung, Hydrolyse und Oxidation zugänglich ist⁸⁾. Durch Curtius-Abbau von **35** erhielten wir **36** und **38**; Desaminierung von **38** mit Schwefelsäure/Natriumnitrit ergab **40**, und Methylierung von **40** mit Bariumhydroxid/Dimethylsulfat **42**. Die Belichtung der entsprechenden Tosylhydrazone lieferte Norcampher (**44**) und Norpinanon (**45**) als einzige Reaktionsprodukte in einer Gesamtausbeute von 85–95%. Über das Verhältnis **44/45** in Abhängigkeit von R und Basenkonzentration unterrichtet Tab. 2.



⁶⁾ J. D. Roberts, C. C. Lee und W. H. Saunders jr., J. Amer. chem. Soc. **77**, 3034 (1955).

⁷⁾ A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3133, 3135 (1966).

⁸⁾ W. R. Vaughn, R. Caple, J. Csapilla und P. Scheiner, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2204 (1965).

Tab. 2. Photolyse von **37**, **39**, **41** und **43** in Natronlauge (20°)

| | Produktverteilung (%) | | |
|-------------------------------|-----------------------|------|------|
| | 44 | 45 | |
| 37 , 0.1 <i>n</i> NaOH | 94.8 | 5.2 | |
| | 0.2 <i>n</i> NaOH | 93.2 | 6.8 |
| | 0.5 <i>n</i> NaOH | 91.5 | 8.5 |
| | 1.0 <i>n</i> NaOH | 89.0 | 11.0 |
| | 2.0 <i>n</i> NaOH | 88.0 | 12.0 |
| 39 , 0.1 <i>n</i> NaOH | 71.8 | 28.2 | |
| | 0.5 <i>n</i> NaOH | 71.0 | 29.0 |
| | 1.0 <i>n</i> NaOH | 72.7 | 27.3 |
| 41 , 0.2 <i>n</i> NaOH | 84.2 | 15.8 | |
| | 0.5 <i>n</i> NaOH | 85.9 | 14.1 |
| | 1.0 <i>n</i> NaOH | 87.3 | 12.7 |
| | 1.5 <i>n</i> NaOH | 86.0 | 14.0 |
| 43 , 2.0 <i>n</i> NaOH | 94.0 | 6.0 | |

Die Resultate der Tab. 2 gehen den Ergebnissen mit 1-substituierten Apobornyl-diazonium-Ionen (**1**) parallel¹⁾, jedoch waren die Ausbeuten an Bicyclo[3.1.1]heptan-derivaten mit **1** stets höher als in der Norbornanreihe. Methylgruppen an C-7 erhöhen demnach die Umlagerungsbereitschaft der C-1—C-7-Bindung deutlich. Eine verbrückte Zwischenstufe vom Typ **14** trägt diesem Befund Rechnung. Die Wirkungsweise der verschiedenen 1-Substituenten wurde bereits eingehend diskutiert¹⁾. Die Solvolyse des 1-Methoxy-*endo*-norborneol-(2)-[*p*-brom-benzolsulfonats] ergab **83** bis 95% **44** und 5–9% **45**⁹⁾. Diese Produktverteilung ist mit der aus **43** erhaltenen vergleichbar und zeigt, daß auch mit einer schlechteren Abgangsgruppe keine völlig synchrone Reaktion erzwungen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Photolyse von *Norcampher-p*-toluolsulfonylhydrazon (**2**): 280 mg (1 mMol) **2**¹⁰⁾ und 120 mg (3 mMol) Natriumhydroxid in 6 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan und 4 ccm Wasser wurden in einem Quarz-Ringgefäß mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) 2 Stdn. bei 20° belichtet. Man verdünnte mit 100 ccm Wasser, sättigte mit Kochsalz und schüttelte mit 10 ccm Äther aus. Nach Trocknen des Ätherauszugs über Natriumsulfat wurde durch Destillation über eine Kolonne bis auf ca. 1 ccm eingeeengt und gaschromatographisch analysiert: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 110°, 0.95 ccm N₂/Min.; Retentionszeiten: **3** 5.2, **4** 5.4, **5** (R = H) 22.6, **6** (R = H) 23.7 Min. **9** (R = H) erscheint unter diesen Bedingungen nach 25.8 Min., es war nicht vorhanden.

Analoge Belichtungen wurden mit 1.5 mMol **2** und 3 mMol Natriumäthylat in 10 ccm Äthanol sowie mit 1.5 mMol **2** und 3 mMol Natriumtrifluoräthylat in 10 ccm Trifluoräthanol

⁹⁾ Y. Lin und A. Nickon, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3496 (1970).

¹⁰⁾ D. G. Farnum, J. org. Chemistry **28**, 871 (1963).

ausgeführt. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde mit 3 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt. Gaschromatographische Analyse: 100-m-Kapillarsäule 7 G 3 (Polypropylenglykol), 50°, 0.9 ccm N₂/Min.; Retentionszeiten: 3 21.4, 4 24.0, 5 (R = C₂H₅) 130.2, 5 (R = CF₃CH₂) 138.6, 6 (R = C₂H₅) 127.8, 6 (R = CF₃CH₂) 136.0 Min.

5 und 6 (R = C₂H₅) wurden durch Äthylierung von *exo*- und *endo*-Norborneol mittels Natriumamid/Äthyljodid mit 57 bzw. 64% Ausb. dargestellt. Sdp. beider Isomeren: 70°/20 Torr.

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₉ H ₁₆ O (140.2) | Ber. C 77.09 | H 11.50 |
| 5 (R = C ₂ H ₅) | Gef. C 77.24 | H 11.57 |
| 6 (R = C ₂ H ₅) | Gef. C 77.44 | H 11.46 |

Die Trifluoräthyläther 5 und 6 (R = CF₃CH₂) konnten nicht auf unabhängigem Weg dargestellt werden und wurden auf Grund ihrer Mengenverhältnisse und Retentionszeiten zugeordnet.

Photolyse von 1-Methyl-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (16a): 1–1.5 mMol 16a¹¹⁾ wurden mit der doppelten bzw. fünffachen Menge NaOH in 6 ccm Dimethoxyäthan und 4 ccm Wasser belichtet und aufgearbeitet, wie für 2 beschrieben. Die Produktverteilung war von der Basenkonzentration unabhängig. Gaschromatographische Analyse: 100-m-Kapillarsäule 7 G 3, 55°, 0.9 ccm N₂/Min.; Retentionszeiten: 17a¹²⁾ 26.3, 18a¹¹⁾ 28.2, 19a¹²⁾ 33.2, 20¹³⁾ 40.4 Min.; bei 80°, sonst gleiche Bedingungen: 21a¹¹⁾ 84.2, 22a¹⁴⁾ 127.6, 24a 142.0, 25a¹¹⁾ 163.0, 26a¹⁵⁾ 169.8 Min.

2-Methyl-norpinanol-(2) (24a) wurde aus *Norpinanon-(2)*¹⁶⁾ und *Methylmagnesiumbromid* in üblicher Weise (Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung) dargestellt und durch präparative Gaschromatographie (Varian Aerograph, Säule 1 × 300 cm mit 20% Polyäthylenglykol auf Chromosorb P, 160°, 90 ccm H₂/Min.) und Sublimation gereinigt. Ausb. ca. 30%, Schmp. 40° (sehr flüchtig, daher Schwierigkeiten bei der Analyse).

| | | | | |
|--|--------------|---------|--------------|---------|
| C ₈ H ₁₄ O (126.2) | Ber. C 76.14 | H 11.18 | Gef. C 74.96 | H 10.98 |
|--|--------------|---------|--------------|---------|

Photolyse von 1-Phenyl-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (16b): 0.83 g (4.5 mMol) *1-Phenyl-norcampher*¹⁷⁾, 0.83 g (4.6 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*, 15 ccm Methanol und 5 Tropfen konz. Salzsäure wurden 15 Stdn. gerührt, das ausgefallene 16b wurde abgesaugt und zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (89%), Schmp. 220 bis 221°.

| | | | | | | |
|---|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ S (354.4) | Ber. C 67.78 | H 6.26 | N 7.91 | Gef. C 67.90 | H 6.32 | N 8.12 |
|---|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|

0.15 g (0.42 mMol) 16b wurden in einer Lösung von 30 mg (1.3 mMol) Natrium in 6 ccm Dimethoxyäthan und 4 ccm Wasser belichtet; Aufarbeitung wie für 2 beschrieben. Gaschromatographische Analyse: 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 150°, 1.0 ccm N₂/Min.; Retentionszeiten: 17b¹⁸⁾ 15.0, 18b¹⁸⁾ 15.9, 19b¹⁸⁾ 18.6, 25b¹⁷⁾ 41.8, 22b¹⁹⁾ 48.2, 23b¹⁸⁾ 53.6, 21b¹⁷⁾ 57.2, 24b 59.6, 26b¹⁷⁾ 66.8 Min.

11) J. H. Hammons, E. K. Probasco, L. A. Sanders und E. J. Whalen, J. org. Chemistry 33, 4493 (1968).

12) H. Krieger, Suomen Kemistilehti B 38, 260 (1965), C. A. 64, 11101 (1966).

13) H. C. Brown und K. T. Liu, J. Amer. chem. Soc. 89, 466 (1967).

14) H. C. Brown, J. H. Kawakami und S. Ikegami, J. Amer. chem. Soc. 89, 1525 (1967).

15) S. Beckmann und R. Mezger, Chem. Ber. 89, 2738 (1956).

16) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. 100, 3614 (1967).

17) D. C. Kleinfelter und P. v. R. Schleyer, J. org. Chemistry 26, 3740 (1961).

18) D. C. Kleinfelter und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 83, 2329 (1961).

19) H. C. Brown, F. J. Chloupek und M.-H. Reil, J. Amer. chem. Soc. 86, 1246 (1961).

Ein Vergleichspräparat von **24b** wurde aus *Norpinanon-(2)*¹⁶⁾ und *Phenylmagnesiumbromid* dargestellt; es konnte weder durch präparative Gaschromatographie noch durch Säulenchromatographie gereinigt werden, erschien jedoch unter obigen GC-Bedingungen einheitlich.

Photolyse von Norbornen-(5)-on-(2)-p-toluolsulfonylhydrazon (30): 2.5 g (23 mMol) *Norbornen-(5)-on-(2)*²⁰⁾ und 4.5 g (24 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid* in 15 ccm trockenem *Pyridin* ließ man 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen, goß in 150 ccm Eiswasser und brachte das ölig abgeschiedene **30** durch Anreiben in der Kälte zur Kristallisation. Ausb. 5.0 g (87%), Schmp. 189–190° (aus Äthanol).

C₁₄H₁₆N₂O₂S (276.4) Ber. C 60.62 H 5.82 N 10.10 Gef. C 60.66 H 5.85 N 10.33

0.3 g (1.1 mMol) **30** wurden in einer Lösung von 0.1 g (4.4 mMol) *Natrium* in 6 ccm Dimethoxyäthan und 4 ccm *Wasser* belichtet; Aufarbeitung wie für **2** beschrieben. Gaschromatographische Analyse: 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 110°, 0.95 ccm N₂/Min.; Retentionszeiten: **31** (R = H)²¹⁾ 19.9, **32** (R = H)²²⁾ 22.5 Min.; **33** wird wahrscheinlich durch **32** verdeckt. Nach Hydrierung mit *Adams-Katalysator* in Pentan: **5** (R = H) 21.0, **32** (R = H) 22.5, *Norpinanol-(2)*²³⁾ 24.0 Min.

Belichtungen in *Methanol* wurden nach den Angaben für **2** ausgeführt; analoge Aufarbeitung. Gaschromatographische Analyse: 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 45°, 0.95 N₂/Min.; Retentionszeiten: **31** (R = CH₃)²⁴⁾ 29.2, **32** (R = CH₃)²⁵⁾ 43.3, **33** (R = CH₃) 48.4 Min.; nach Hydrierung mit *Adams-Katalysator* in Pentan: **5** (R = CH₃) 35.5, **32** (R = CH₃) 43.3, **9** (R = CH₃) 49.3 Min.

Vergleichpräparate von **5** und **9** (R = CH₃) wurden durch Methylierung der entsprechenden Alkohole mit Natriumamid/Methyljodid dargestellt.

Tab. 3. Photolyse von **30** (1.5 mMol) in 10 ccm *Methanol* (20°)

| NaOCH ₃ (mMol) | Produktverteilung ^{a)} | | | (R = CH ₃) |
|------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|------------------------|
| | 31 | 32 | 33 | |
| 3 | 40.8 | 57.4 | 1.3 | |
| 5 | 46.5 | 51.3 | 1.7 | |
| 7 | 48.6 | 49.7 | 1.3 | |
| 9 | 45.9 | 52.2 | 1.3 | |
| 11 | 45.6 | 52.3 | 1.3 | |

^{a)} Ferner Kohlenwasserstoffe (*Norbornadien*, *Norbornen*) 0.1–0.5%.

1-Methoxycarbonylamino-norcampher (36): Zu 12.6 g (0.08 Mol) *Norketopinsäure (35)*⁸⁾ in 20 ccm *Aceton* tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 9.2 g (0.09 Mol) *Triäthylamin* in 80 ccm *Aceton* und nach 20 Min. 9.6 g (0.1 Mol) *Chlorameisensäure-methylester* in 30 ccm *Aceton*. Nach 1 Stde. bei 0° gab man 9.4 g (0.14 Mol) *Natriumazid* in 30 ccm *Wasser* hinzu, rührte eine weitere Stde., goß in 400 ccm Eiswasser, schüttelte viermal mit je 50 ccm *Toluol* aus und trocknete die vereinigten *Toluol*-Auszüge über *Magnesiumsulfat*. Zur Thermolyse

²⁰⁾ S. J. Cristol und P. K. Freeman, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4427 (1961).

²¹⁾ J. D. Roberts, E. R. Trumbull jr., W. Bennett und R. Armstrong, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3123 (1950).

²²⁾ L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2919 (1956).

²³⁾ K. Grychtol, H. Musso und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **105**, 1798 (1972).

²⁴⁾ J. S. McConaghy jr. und J. J. Bloomfield, *J. org. Chemistry* **33**, 3425 (1968).

²⁵⁾ G. T. Youngblood, C. D. Trivette jr. und P. Wilder jr., *J. org. Chemistry* **23**, 684 (1958).

des *Säureazids* tropfte man die Toluol-Lösung in einen auf 90° erhitzten Kolben mit absteigendem Kühler (Aceton destilliert ab). Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wurde das Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 100 ccm Methanol gelöst und 60 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Methanols wurde der Rückstand bei 1–2 Torr destilliert und das erstarrende Destillat aus Petroläther (Sdp. 60–70°) umkristallisiert. Ausb. 8.0 g (55%), Schmp. 62–64°.

$C_9H_{13}NO_3$ (183.2) Ber. C 59.00 H 7.15 N 7.65 Gef. C 58.71 H 7.12 N 7.80

1-Methoxycarbonylamino-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (37): 2.3 g (13 mMol) 36, 2.8 g (15 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*, 15 ccm Methanol und 5 Tropfen mit *Chlorwasserstoff* gesättigtes Methanol wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene 37 wurde abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (93%), Schmp. 174–176°.

$C_{16}H_{21}N_3O_4S$ (351.4) Ber. C 54.69 H 6.02 N 11.96 Gef. C 54.55 H 6.10 N 12.26

Jeweils 0.5 mMol 37 wurden in 10 ccm *Natronlauge* der in Tab. 2 angegebenen Konzentration belichtet. Man gab Nortricyclanon als inneren Standard zur Ausbeute-Bestimmung hinzu, schüttelte mit 3 ccm Pentan aus und analysierte die Auszüge gaschromatographisch: 50-m-Kapillarsäule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 120°, 0.95 ccm N_2 /Min.; Retentionszeiten: 44 12.1, 45¹⁶ 16.1 Min.; Ergebnisse in Tab. 2.

1-Amino-norcampher-hydrochlorid (38·HCl): Das durch Curtius-Abbau aus 8.5 g (55 mMol) *Norketopinsäure* (35) wie bei 36 erhaltene *Isocyanat* wurde mit 100 ccm 2*n* HCl 60 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man entfernte die Salzsäure am Rotationsverdampfer, trocknete den Rückstand über Phosphorpentoxid und Natriumhydroxid i. Vak. und kristallisierte anschließend dreimal aus Methanol/Essigester um. Ausb. 2.7 g (30%), farblose Kristalle, Schmp. 203–205°.

$C_7H_{12}NO[Cl]$ (161.6) Ber. C 51.99 H 7.48 N 8.67 Gef. C 51.65 H 7.58 N 8.42

1-Amino-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (39): 0.54 g (3.3 mMol) 38·HCl, 0.54 g (3.3 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid*, 10 ccm Methanol und 5 Tropfen gesättigte methanol. *Salzsäure* wurden 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 10 ccm Wasser gelöst. Man gab tropfenweise 2*n* NaOH bis zur starken Trübung hinzu, nach Zusatz von 3–4 ccm Äther und kräftigem Reiben begann 39 auszukristallisieren. Die rasch anfallende Hauptmenge war analysenrein; bei langem Stehenlassen schied sich weiteres, weniger reines Produkt ab. Ausb. 0.71 g (74%), Schmp. 152–154°.

$C_{14}H_{19}N_3O_2S$ (293.3) Ber. C 57.32 H 6.53 N 14.33 Gef. C 57.17 H 6.50 N 13.86

Belichtung und Analyse der Reaktionsprodukte folgten den Angaben für 37; Ergebnisse in Tab. 2.

1-Hydroxy-norcampher (40): Zu 6 g (37 mMol) 38·HCl und 10 ccm 2*n* H_2SO_4 in 250 ccm Wasser wurden bei Raumtemp. 3.0 g (42 mMol) *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser getropft. Nach dem Ende der Stickstoff-Entwicklung (3 Stdn.) sättigte man die Reaktionslösung mit Kochsalz, extrahierte 72 Stdn. kontinuierlich mit Äther, trocknete die Ätherauszüge über Magnesiumsulfat und entfernte den Äther am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende gelbe Öl gab bei der Säulenchromatographie an Kieselgel (0.08 mm) mit Äther/Petroläther (Sdp. 30–40°) (9 : 1) als letzte Fraktion 2.7 g (55%) 40, das durch Sublimation weiter gereinigt wurde. Schmp. 128–130°.

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.23 H 7.76

1-Hydroxy-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (41): Zu 0.55 g (4.5 mMol) **40** in 5 ccm trockenem *Pyridin* gab man portionsweise 0.80 g (4.5 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid* und rührte 12 Stdn. bei 40–50°. Durch Verdünnen mit Wasser wurde **41** abgeschieden, abgesaugt, mit wenig verd. Salzsäure gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (53%), Schmp. 159–160° (Zers.).

$C_{14}H_{18}N_2O_3S$ (294.3) Ber. C 57.13 H 6.17 N 9.52 Gef. C 57.05 H 6.23 N 9.64

Belichtung und Analyse der Reaktionsprodukte folgten den Angaben für **37**; Ergebnisse in Tab. 2.

1-Methoxy-norcampher-p-toluolsulfonylhydrazon (43): 0.52 g (4 mMol) **40**, 1.32 g (8.6 mMol) *Bariumoxid*, 1.26 g (4 mMol) *Bariumhydroxid* und 5 ccm Dimethylformamid versetzte man mit 2.5 ccm *Dimethylsulfat*. Nach kurzer Zeit trat Wärmeentwicklung auf, und nach 12 Stdn. Rühren bei Raumtemp. hatte sich eine klare Lösung gebildet. Man gab 2 ccm konz. Ammoniak zu, goß in 50 ccm Wasser und schüttelte mehrfach mit Äther aus. Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand von *1-Methoxy-norcampher (42)* und Dimethylformamid wurde in 10 ccm Methanol aufgenommen, mit 0.72 g (4 mMol) *p-Toluolsulfonsäurehydrazid* und 5 Tropfen methanol. *Salzsäure* versetzt und 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene **43** wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (20%), Schmp. 158 bis 160° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2O_3S$ (308.3) Ber. C 58.43 H 6.54 N 9.09 Gef. C 58.48 H 6.55 N 8.98

Belichtung und Analyse der Reaktionsprodukte folgten den Angaben für **37**; Ergebnisse in Tab. 2.

[107/72]