

Offene und verbrückte Zwischenstufen, 2¹⁾

Zum Auftreten überbrückter Zwischenstufen bei der Bromierung von Norbornenderivaten

Bernd Giese

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 5. November 1973

Bei der *exo*-Bromierung der Norbornen-*endo,cis*-dicarbonsäurederivate **3** treten der *geschwindigkeitsbestimmende* und der *produktbestimmende* Schritt zeitlich nacheinander auf. Für die Zwischenstufe wird aus kinetischen und stereochemischen Daten das nicht-klassische Ion **6** wahrscheinlich gemacht. Verhindern 7-ständige Methylgruppen die Ausbildung des dreigliedrigen Ringes, dann konkurriert die radikalische Bromanlagerung an die Olefine erfolgreich mit dem Ionenangriff.

Open and Bridged Intermediates, 2¹⁾

The Occurrence of Bridged Intermediates in the Bromination of Norbornene Derivatives

In the *exo*-bromination of the norbornene-*endo,cis*-dicarboxylates **3** the *rate determining* and the *product determining* steps occur one after another. The kinetic and stereochemical experiments are best explained by the non classical ion **6** as an intermediate. Methyl groups in position 7 prevent the development of the three-membered ring and the radical bromination successfully competes with the ionic reaction.

Das Konzept der überbrückten Zwischenstufen wurde zur Interpretation des sterischen und reaktionskinetischen Ablaufs vieler über Kationen erfolgenden Additions-, Umlagerungs und Substitutionsreaktionen ausgearbeitet²⁾. Obwohl die Existenz überbrückter Ionen bei sterisch stark gehinderten Systemen³⁾ oder in schwach nucleophilen Lösungsmitteln²⁾ anhand einiger Beispiele sehr wahrscheinlich gemacht wurde, so ist die Frage ihres Auftretens bei der elektrophilen Addition an Olefine vielfach umstritten⁴⁾. Seit einigen Jahren sind die bei der Bromierung von Olefinen auftretenden Zwischenstufen Gegenstand intensiver Untersuchungen. Dabei wurde aus dem Anteil der *trans*-Addition⁵⁾, dem sek. Deuterium-Isotopeneffekt^{6,7)} und der Analyse der thermochemischen und kinetischen Daten⁸⁾ auf den Grad der Verbrückung geschlossen.

¹⁾ B. Giese, Chem. Ber. 107, 808 (1974), vorstehend.

²⁾ G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).

³⁾ J. Strating, J. H. Wiering und H. Wynberg, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 907.

⁴⁾ P. B. D. de la Mare und R. Bolton, Electrophilic Additions to Unsaturated Systems, 1. Aufl., Elsevier Publ., Amsterdam 1965.

⁵⁾ G. Heublein und H. Lauterbach, J. Prakt. Chem. 311, 91 (1969).

⁶⁾ C. L. Wilkins und T. W. Regulski, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6016 (1972).

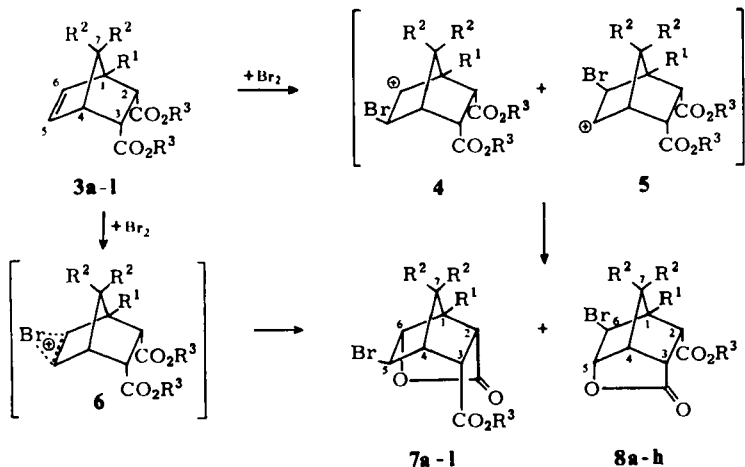
⁷⁾ D. B. Denney und N. Tunkel, Chem. Ind. (London) 1959, 1383.

⁸⁾ K. Yates und R. S. McDonald, J. Org. Chem. 38, 2465 (1973).



In dieser Arbeit soll aus der sterischen Wechselwirkung der Bromatome mit benachbarten Substituenten die Struktur der Zwischenstufe bestimmt werden.

Definitionsgemäß unterscheidet sich die überbrückte Spezies **1** von dem offenen Isomeren **2** durch die räumliche Anordnung von Br in dem C—C-Bindungsgerüst. In der ersten Publikation dieser Serie¹⁾ wurde gezeigt, daß die damit verbundene unterschiedliche sterische Abstoßung ein geeignetes Maß zur Unterscheidung der nicht-klassischen Ionen **6** von ihren klassischen Isomeren **4** und **5** darstellt.



	R ¹	R ² , R ²	R ³
a	CH ₃	CH ₂ -CH ₂	H
b	CH ₃	CH ₂ -CH ₂	CH ₃
c	CH ₃	H, H	H
d	CH ₃	H, H	CH ₃
e	CH ₃	CH ₃ , CH ₃	H
f	CH ₃	CH ₃ , CH ₃	CH ₃
g	C ₂ H ₅	H, H	H
h	C ₂ H ₅	H, H	CH ₃
i	i-C ₃ H ₇	H, H	H
j	i-C ₃ H ₇	H, H	CH ₃
k	t-C ₄ H ₉	H, H	H
l	t-C ₄ H ₉	H, H	CH ₃

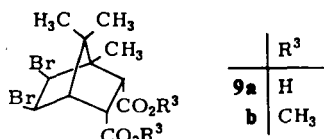
Werden bei der ionischen Bromierung der Olefine **3** die offenen Zwischenstufen **4** und **5** durchlaufen, dann läßt die Abstoßung zwischen Br und R¹ in **5** ein Lacton-

gemisch $7/8 > 1$ erwarten. Erfolgt der Reaktionsabschluß dagegen aus dem überbrückten Ion **6** heraus, dann sollte wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen Br und $R^1 = CH_3$ das Produktverhältnis $7/8 = 1$ beobachtet werden¹⁾.

Die Schlüsselsubstanzen der Synthese waren die aus substituierten Cyclopentadienen und Maleinsäureanhydrid gebildeten Diels-Alder-Addukte, die durch Solvolyse in die Dicarbonsäuren und anschließende Behandlung mit Diazomethan in die Dicarbonester umgewandelt wurden. Die Strukturbestimmung der Ausgangssubstanzen **3a–l** sowie der Reaktionsprodukte **7a–l** und **8a–h** gelingt durch Auswerten der Kernresonanzspektren¹⁾ (s. Tab. 5 und 7).

A. Stereochemie der Additionsreaktionen

Der bei 20°C in unpolaren Lösungsmitteln ausgeführte *exo*-Angriff von Brom an die Norbornene **3a–l** lieferte die in Tab. 1 zusammengestellten Isomergemische, deren Zusammensetzung NMR-spektroskopisch und bei $R^3 = CH_3$ zusätzlich auch gaschromatographisch bestimmt wurde. Unter den angegebenen Bedingungen



entstanden als einzige Produkte die *trans*-Bromlactone **7** und **8**. Allein die an C-7 methylierten Olefine **3e** und **f** gaben daneben in einer von den Reaktionsbedingungen abhängigen Addition die Dibromide **9a** und **b** (s. Abschnitt C).

Tab. 1. Verhältnis der durch Bromierung der Norbornene **3a–l** entstandenen Bromlactone **7/8**

Norbornen	Lösungsmittel	Produktverhältnis 7/8
3a	A, B, C, E, F	1.0
b	A, B, C, D, E	1.0
c	A, B, C, E, F	1.4
d	A, B, C, D, E	1.2
e	C, D, E	2.1
f	D, E	2.0
g	A, B, C, E	3.4
h	A, B, C, D, E	3.5
i	A, E	≥ 20.0
j	A, D, E	25.0
k	A, B, E	≥ 100.0
l	A, D, E	≥ 200.0

A = Chloroform, B = Diäthyläther, C = Dioxan, D = Methanol, E = Acetonitril, F = Wasser.

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß ein für das Auftreten der symmetrisch überbrückten Zwischenstufe **6** gefordertes Isomerenverhältnis von 1.0 gemessen wurde, wenn das Norbornansystem mit einem Cyclopropanring an C-7 spiroartig verknüpft

ist. Die Wasserstoffatome dieses Dreirings sind auf die olefinischen Kohlenstoffatome C-5 und C-6 gerichtet, so daß die Doppelbindungsmittle in **3a** und **b** für den Bromangriff offen bleibt.

Schirmt in **3e** und **f** eine *syn*-Methylgruppe an C-7 das Zentrum der Doppelbindung ab, dann muß die Addition direkt an einem der olefinischen Kohlenstoffatome erfolgen, ohne daß verbrückte dreigliedrige Übergangszustände durchlaufen werden können⁹⁾: Das Isomerenverhältnis der Bromlactone **7e/8e** bzw. **7f/8f** erreichte den Wert 2.1 bzw. 2.0 (s. Tab. 1). Dieses Produktverhältnis ist Ausdruck der unterschiedlichen sterischen Abstoßung bei der Bildung der offenen Zwischenstufen **4** und **5** und stimmt überraschend genau mit den Ergebnissen der Substitutionsreaktionen der Dibromide **9** überein¹⁾.

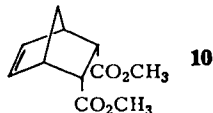
Die Bromierung des Olefins **3c** bzw. **d**, das an C-7 keinen Substituenten trägt, lieferte die Bromlactone in einem Verhältnis, das nur geringfügig von 1.0 abweicht (s. Tab. 1). Wurde der Methylsubstituent am Brückenkopf C-1 durch die Äthylgruppe ersetzt, dann stieg das Produktverhältnis **7g/8g** bzw. **7h/8h** auf 3.4 bzw. 3.5 an. Für $R^1 = \text{Isopropyl}$ erreichte das Bromlactongemisch den Wert 25. Bei der Bromierung von **3l** ($R^1 = \text{tert-Butyl}$) war mit einer Nachweisgrenze von 0.5% **8l** im Gaschromatogramm nicht mehr festzustellen.

Die Alkylgruppen an C-1 besitzen also einen ausgeprägten dirigierenden Einfluß und bestimmen weitgehend die Regioselektivität der *exo*-Bromanlagerungen an die Olefine **3**.

B. Kinetik der Additionsreaktionen

Mit Ausnahme von **3e** und **f**, deren ionische Additionsreaktionen erst nach mehreren Tagen abgeschlossen waren, erfolgte die Bromierung der Norbornenderivate **3** so rasch, daß bei einer Vereinigung verdünnter Lösungen die Halogenfarbe augenblicklich verschwand. Es wurden deswegen nur die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten nach der Methode der Konkurrenzkinetik gemessen, wobei die Konzentrationsbestimmung gaschromatographisch durchgeführt werden konnte.

Die kinetischen Daten zeigen, daß beim Übergang vom Olefin **3d**, das am Brückenkopf eine Methylgruppe trägt, zum *tert*-Butylderivat **3l** eine geringfügige Erhöhung der relativen Bromierungsgeschwindigkeit um den Faktor 1.3 auftrat (s. Tab. 2). Das methylierte Olefin **3d** reagierte seinerseits nur 1.2 mal rascher als der unsubstituierte Norbornendicarbonester **10**. Die im Vergleich zu **3d** erhöhte Reaktivität von **3b** weist darauf hin, daß der an C-7 spiroartig angebrachte Cyclopropanring den Bromangriff weniger behindert als die Methylengruppe selbst.



Die kinetischen Messungen lehren, daß für $R^2 = \text{H}$ und $R^3 = \text{CH}_3$ die Bromierungsgeschwindigkeit der Olefine **3** vom Alkylsubstituenten R^1 am Brückenkopfatom nur sehr wenig beeinflusst wird.

⁹⁾ H. C. Brown, J. Kawakami und K. T. Liu, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2209 (1973).

Tab. 2. Relative Bromierungsgeschwindigkeiten der Norbornendicarbonester in Methanol bei 25°C

Norbornen	rel. Bromierungsgeschwindigkeit
10	1.0
3d	1.2
h	1.2
j	1.4
b	1.5
l	1.6

C. Konkurrenz zwischen ionischer und radikalischer Bromierung

Eine Überraschung bot die sehr langsame Bromierung der in 7-Stellung methylierten Norbornene **3e** und **f**, die in Chloroform ausschließlich die *cis*-Dibromide **9a** bzw. **b** lieferten (s. Tab. 3, Zeile 1 und 5). Mit steigender Polarität der Lösungsmittel sank der Anteil der *cis*-Dibromide zugunsten der *trans*-Bromlactone **7e** und **8e** bzw. **7f** und **8f**, die in Acetonitril als einzige Produkte nachweisbar waren (s. Tab. 3, Zeile 4 und 8).

Tab. 3. Anteil der *cis*-Addition zu **9a, b** bei der Bromierung der 1,7,7-Trimethylnorbornenderivate **3e** und **f**

Verbindung	Lösungsmittel	% <i>cis</i> -Addition	
		ohne Bestrahlung	mit Bestrahlung
3e	Chloroform	≥98	
	Dioxan	85	
	Methanol	≤ 2	83
	Acetonitril	≤ 2	
3f	Chloroform	≥99	
	Dioxan	≥99	
	Methanol	15	97
	Acetonitril	≤ 1	

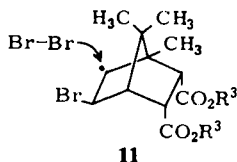
Das Verhältnis der zu den monobromierten und dibromierten Verbindungen führenden Konkurrenzreaktionen war nicht nur vom Solvens, sondern auch von der nucleophilen Nachbargruppe abhängig. So erhielt man im Vergleich zum Olefin **3e**, das zwei *endo*-Carbonsäuregruppen in Position 2 und 3 trägt, bei der Bromierung von **3f** mit den weniger nucleophilen Estergruppen als Abfänger einen größeren Anteil an *cis*-Dibromiden.

Drastisch änderte sich der Reaktionsverlauf unter Bestrahlung in Methanol bei -15°C:

a) Betrug die Halbwertszeit der Bromierung von **3f** bzw. **e** in Methanol ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur etwa einen Tag bzw. vier Stunden, so war die Photoreaktion schon nach einer Stunde völlig abgeschlossen.

b) Der Anteil der *cis*-Additionsprodukte stieg sprunghaft von 15 auf 97% bzw. von unter 2 auf 83% an (s. Tab. 3, Zeile 7 und 3).

Das Anwachsen der *trans*-Bromlactone mit steigender Polarität des Lösungsmittels und erhöhter Nucleophilie der Abfängergruppe sowie die überwiegende Bildung der *cis*-Dibromide beim Bestrahlen weist auf einen mit der ionischen Reaktion konkurrierenden radikalischen Reaktionsweg hin: Die ionischen Zwischenstufen **4** und **5** werden von der Nachbargruppe unter Bildung der monobromierten Produkte abgefangen, wogegen die radikalische Zwischenstufe **11** in einer Kettenreaktion unter



externem *exo*-Angriff zu den dibromierten Verbindungen reagiert. Daß die Ausbeute der Bromlactone von der Nucleophilie der Carboxygruppen abhängt, weist darauf hin, daß die ionische Bromierung hier entweder reversibel ist oder in einer synchronen Reaktion unter Beteiligung der nucleophilen Nachbargruppe erfolgt.

D. Diskussion

Die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt, daß die Bromierung der Norbornene **3a**–**1** in jedem Fall von einem *exo*-Angriff eingeleitet wird. Um so bemerkenswerter ist der nur geringe Effekt eines Brückenkopfsubstituenten R^1 auf die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Tab. 2). Eine ähnlich geringe Abstufung fanden kürzlich *Yates* und *McDonald*⁸⁾ bei der ionischen Bromierung von *cis*-2-Buten, *cis*-Diisopropyläthylen und *cis*-Di-*tert*-butyläthylen.

Im Gegensatz zum fehlenden Einfluß auf die Additions geschwindigkeit bestimmt der Brückenkopfsubstituent R^1 entscheidend die Regioselektivität der Reaktion. Während aus **3d** ($R^1 = CH_3$) die Bromlactone **7d** und **8d** im Verhältnis 1.2:1.0 entstanden (s. Tab. 1), erfolgte die Addition an das *tert*-Butylderivat **31** regiospezifisch unter ausschließlicher Bildung des Isomeren **71** (Tab. 1). Die Bedeutung raumerfüllender Alkylgruppen für die Regioselektivität der elektrophilen Addition ist bekannt und wurde z. B. zur Deutung der *Anti*-*Markownikoff*-Anlagerung an die unsymmetrische Doppelbindung des *tert*-Butyläthylens vorgeschlagen^{10,11)}.

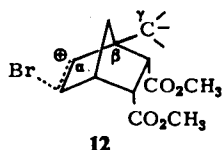
Der hier beschriebene, unterschiedliche Effekt eines β -Alkylsubstituenten (R^1) in kinetischen und sterischen Messungen zeigt, daß der *geschwindigkeitsbestimmende* nicht mit dem *produktbestimmenden* Schritt zusammenfällt. Die nahezu unveränderte Reaktionsgeschwindigkeit muß ihre Ursache in der fehlenden Abschirmung des Alkylsubstituenten R^1 auf das angreifende Brom haben. Obwohl in dem klassischen Ion **4** kein sterischer Druck von R^1 auf das entfernte Bromatom an C-5 ausgeübt wird, ist das Auftreten des Carbenium-Ions **4** und auch seines Isomeren **5** im Reaktionsgeschehen sehr unwahrscheinlich: Sollten durch Annäherung an die olefinischen Kohlenstoffatome die klassischen Ionen **4** und **5** im *geschwindigkeitsbestimmenden* Schritt gebildet und damit gleichzeitig das Produktverhältnis **7/8** festgelegt

¹⁰⁾ D. R. Dalton, V. P. Dutta und D. C. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5498 (1969).

¹¹⁾ G. M. Beverly und D. R. Hogg, J. C. S. Chem. Commun. **1966**, 138.

werden, dann muß das *tert*-Butylderivat **31**, das nur ein Bromlacton liefert und deshalb nur an einem C-Atom attackiert werden könnte, etwa halb so schnell reagieren wie der unsubstituierte Norbornendicarbonester **10** mit den zwei gleichwertigen Angriffsorten. Tatsächlich addierte sich Brom aber 1.6mal rascher an **31** als an **10** (s. Tab. 2, Zeile 1 und 6).

Die Berechnung der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten für den direkten Angriff auf die olefinischen Kohlenstoffatome aus den stereochemischen und kinetischen Daten zeigt, daß eine γ -Methylgruppe das sich ausbildende Carbenium-Ion **12** stärker



stabilisieren sollte, als ein β -Methylsubstituent (s. Tab. 4). Dies widerspricht jedoch sowohl den experimentellen Ergebnissen¹²⁾ als auch den theoretischen Berechnungen¹³⁾.

Tab. 4. Partielle Bromierungsgeschwindigkeit für den Angriff auf die olefinischen Kohlenstoffatome von **3**, berechnet aus den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten und den Produktverhältnissen

Brückenkopfsubstituent R ¹	Partielle Reaktionsgeschwindigkeit für den Angriff an		Relative Bromierungsgeschwindigkeit	Verhältnis der Produkte 7/8
	C-5	C-6		
H	0.50	0.50	1.0	1.0
CH ₃	0.65	0.55	1.2	1.2
CH ₂ CH ₃	0.93	0.27	1.2	3.5
CH(CH ₃) ₂	1.3	0.07	1.4	25.0
C(CH ₃) ₃	1.6	0.00	1.6	≥200.0

Eine rasche Umlagerung der klassischen Ionen **4** und **5** vor dem *produktbestimmenden* Schritt steht ebenfalls im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen. Anstelle des von 1.0 nur wenig abweichenden Bromlactongemisches (s. Tab. 1, Zeilen 1 bis 4) erwartet man bei der Addition an **3a–d** einen Wert von etwa 2.0. Dies fordert das Bromlactonverhältnis von ungefähr 2.0

a) bei der ionischen Bromierung der in 7-Stellung methylierten Olefine **3e** und **f** (s. Tab. 1, Zeile 5 und 6), die aus sterischen Gründen nicht in der Doppelbindungsmittelpunkt, sondern an den olefinischen Kohlenstoffatomen direkt angegriffen werden⁹⁾ und

b) bei der Substitutionsreaktion der Dibromide **9**, die annähernd die mikroskopisch reversible Reaktion der über klassische Ionen ablaufenden Bromaddition darstellt¹¹⁾.

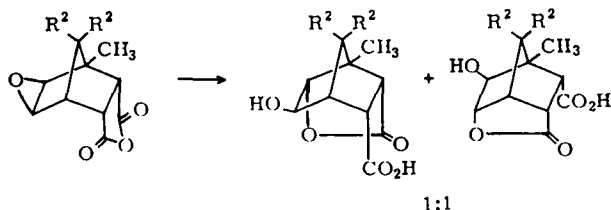
Die gleichen kinetischen und stereochemischen Argumente sprechen auch gegen eine synchrone Bromlactonbildung. Gut vereinbar sind diese Daten jedoch mit dem Auftreten des nicht-klassischen Ions **6**. Es wird im *geschwindigkeitsbestimmenden*

¹²⁾ F. P. Lossing und G. P. Semeluk, Can. J. Chem. **48**, 955 (1970).

¹³⁾ L. Radom, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5935 (1972).

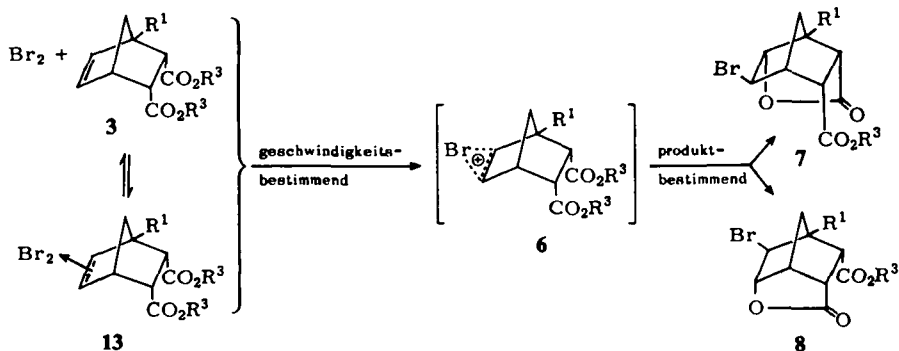
Schritt gebildet und reagiert im *produktbestimmenden* Schritt zu den isomeren Bromlactonen 7 und 8. Die sehr geringe Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation von R^1 erfolgt in der normalen Größenordnung¹³⁾. Die Einführung einer β -Methylgruppe erhöht die Bromierungsgeschwindigkeit um den gleichen Faktor (1.2) wie zwei bis drei γ -Methylsubstituenten (s. Tab. 4, Spalte 4). Außerdem wird der Bromangriff erleichtert, wenn die Doppelbindungsmitte nach Verknüpfung eines Spirocyclopropanringes an C-7 für die zentrale Anlagerung offen bleibt (s. Tab. 2, Zeile 2 und 5). Die 7,7-Dimethylverbindung, in der sich eine dreigliedrige, verbrückte Zwischenstufe nicht ausbilden kann⁹⁾, reagiert dagegen drastisch langsamer.

Die Regioselektivität stimmt ebenfalls mit dem Erwartungswert überein: Wie das in einer säurekatalysierten Epoxidringöffnung gebildete 1:1-Isomerengemisch fordert¹⁾, erhielt man bei der Abfangreaktion verbrückter Strukturen für $R^1 = \text{CH}_3$



ein Produktverhältnis von etwa 1.0, das bei der Bromierung von 3 auf 2.0 anstieg, wenn Methylgruppen an C-7 den Angriff auf die Doppelbindungsmitte unterbinden (s. Tab. 1).

Möglicherweise wird vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bromolefin-Komplex 13 gebildet, der in anderen Systemen nachgewiesen wurde¹⁴⁾ und dessen Auftreten nach halbempirischen MO-Berechnungen energiegunstig sein soll¹⁵⁾.



Die entscheidende Zwischenstufe bei der ionischen Bromierung der Norbornene 3 ist das verbrückte, nicht-klassische Ion 6. Verhindert eine 7-ständige Methylgruppe in 3 die Ausbildung des verbrückten Ions 6⁹⁾, dann müssen entweder die klassischen Carbenium-Ionen 4 und 5 durchlaufen werden, oder es erfolgt eine synchrone Brom-

¹⁴⁾ J. E. Dubois und F. Garnier, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3961.

¹⁵⁾ B. Nelander, *Theor. Chim. Acta* **25**, 382 (1972).

lactonbildung unter gleichzeitigem Angriff der elektrophilen Brom- und der nucleophilen Carboxylgruppe auf die Doppelbindung. Damit geht eine drastische Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit einher. Außerdem treten die Produkte von Radikalreaktionen auf, die in wenig polaren Lösungsmitteln oder beim Bestrahlen der ionischen Reaktion völlig den Rang ablaufen (s. Tab. 3). Die radikalische Bromaddition wird also weniger von 7-ständigen Methylgruppen beeinflusst als die ionische Reaktion. Im Gegensatz zur Bevorzugung des nicht-klassischen Ions **6** vor seinen klassischen Isomeren **4** und **5** scheint die Dreizentrenbindung zur Stabilisierung von Radikalen geringer ins Gewicht zu fallen. Damit im Einklang steht der bisher noch nicht zweifelsfrei geführte Beweis für die Existenz nicht-klassischer Radikale¹⁶⁾.

Weitere Untersuchungen sollen Aufklärung darüber geben, von welchen Faktoren die Existenz und die Stabilität offener und verbrückter Ionen bzw. Radikale abhängt.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: in CDCl_3 -Lösung unter Zusatz von 2–5% CD_3SOCD_3 , Varian A-60, Tetramethylsilan als interner Standard; IR-Spektren: Beckman-5a-Gerät; gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer F 20, 15proz. SE-30-Säule von 2 m Länge. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1-Alkyl-5-norbornen-2,3-endo,cis-dicarbonsäure-dimethylester 3b, d, f, h, j und l: Die aus substituierten Cyclopentadienen und Maleinsäureanhydrid gebildeten Diels-Alder-Addukte wurden zu den schon beschriebenen Dicarbonensäuren verseift^{17–21)}, die mit Diazomethan nahezu quantitativ die Dicarbonester lieferten (physikalische Daten und Analysen s. Tab. 5 und 6).

Bromlactone 7a–l und 8a–h: Zur Bestimmung der in Tab. 1 angegebenen Produktgemische wurden jeweils 0.5 mmol der Norbornene **3a–l** mit der äquimolaren Menge Brom in 1 proz. Lösung bei Raumtemp. versetzt. Die Rückstände der eingeengten Lösungen wurden direkt NMR-spektroskopisch und im Falle der Ester zusätzlich gaschromatographisch bestimmt. Die Flächenfaktoren der isomeren Bromlactonester wichen von 1.0 nicht ab, wie anhand der Isomeren **7d** und **8d** gezeigt wurde. Die Darstellung der isomerenfreien 5-Bromlactone gelang, wenn die Bromierung in Grammansätzen durchgeführt wurde und die erhaltenen Gemische so häufig aus Äther/Aceton umkristallisiert wurden (in der Regel 3mal), bis die Verbindungen einheitlich waren. Aus der Mutterlauge des Gemisches **7c/8c** konnte außerdem nach Veresterung mit Diazomethan der reine 6-Bromlactonester **8d** erhalten werden. Die physikalischen Daten und die Analysenwerte stehen in den Tabellen 7 und 8.

Kinetische Experimente: Die Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgte nach dem Prinzip der Konkurrenzkinetik²²⁾. In zwei unabhängigen Messungen wurden jeweils definierte Mengen von etwa 0.5 mmol zweier gaschromatographisch ein-

16) L. Kaplan, *Bridged Free Radicals*, 1. Aufl., Marcel Dekker Inc., New York 1972.

17) K. Alder und E. Windemuth, *Liebigs Ann. Chem.* **543**, 35 (1939).

18) K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock, *Chem. Ber.* **93**, 1888 (1960).

19) K. Alder und H.-J. Ache, *Chem. Ber.* **95**, 503 (1962).

20) R. Riemschneider, A. Reisch und H. Horak, *Monatsh. Chem.* **91**, 805 (1960).

21) R. Riemschneider, E. Reichelt und E.-B. Grabitz, *Monatsh. Chem.* **91**, 812 (1960).

22) K. Schwelik, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

Tab. 5. τ - und J -Werte (in Hz) der Norbornendicarbonsäureester bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard

Verbindung	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	CCH_3	OCH_3	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$
3b	d 6.95	dd 6.44	t 7.41	dd 3.66	dd 3.82	s 9.02	s 6.32, s 6.36	10.5	3.8	3.0	5.3
d	d 6.99	dd 6.52	m 6.85	dd 3.73	dd 3.92	s 8.62	s 6.30, s 6.35	10.6	3.5	2.8	5.5
f	d 6.85	dd 6.43	t 7.26	dd 3.80	dd 3.99	s 8.87	s 6.33, s 6.40	10.2	3.4	3.0	5.2
h	d 6.93	dd 6.54		dd 3.70	d 3.89		s 6.34, s 6.38	10.5	3.2	3.1	5.8
j	d 6.73		m 6.87	dd 3.69	d 3.88	d 8.95	s 6.35, s 6.41	10.0		2.8	5.7
l	m 6.50-6.62		m 6.88	dd 3.60	d 3.77	s 9.02	s 6.37, s 6.39			2.9	5.8

Tab. 6. Physikalische Daten und Elementaranalysen der Norbornester

	-2,3- <i>endo,cis</i> -dicarbonsäure- dimethylester	Schmp. bzw. Sdp./Torr (°C)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
3b	1-Methyl-5-norbornen-7-spiro- cyclopropan-	51-52	1741	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.3)	Ber. 67.18 7.52 Gef. 66.85 7.35
3d	1-Methyl-5-norbornen-	31-32	1735	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3)	Ber. 64.28 7.19 Gef. 64.40 7.35
3f	1,7,7-Trimethyl-5-norbornen-	84-86/0.2	1740	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3)	Ber. 66.65 7.99 Gef. 66.58 7.73
3h	1-Äthyl-5-norbornen-	97-99/0.2	1732	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3)	Ber. 65.53 7.61 Gef. 65.75 7.52
3j	1-Isopropyl-5-norbornen-	100-104/0.1	1730	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3)	Ber. 66.65 7.99 Gef. 66.24 7.97
3l	1- <i>tert</i> -Butyl-5-norbornen-	71-73	1732	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (266.3)	Ber. 67.65 8.32 Gef. 67.32 8.33

Tab. 7. τ - und J -Werte (in Hz) der Bromlactone bei 60 MHz in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ mit TMS als innerem Standard

Verbindung	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	CCH ₃	OCH ₃	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{2,6}$	$J_{5,7\beta}$	$J_{6,7\beta}$
7b	dd 7.41	dd 6.58	d 7.67	s 5.29	t 5.24	s 8.95	s 6.24	10.6	3.4		1.1		
d	d 7.73	dd 6.68	m 7.17	d 5.38	s 5.35	s 8.57	s 6.28	10.8	3.6			1.8	
f	dd 7.44	dd 6.43	d 7.37	s 5.47	d 5.22	s 8.59	s 6.22	10.6	3.7		1.2		
h	d 7.36	dd 6.67	m 7.13	d 5.37	s 5.28		s 6.35	10.5	3.4			2.0	
i	d 7.27	dd 6.76	m 7.15	d 5.22	s 5.14	d 8.93		10.8	3.2			2.1	
j	d 7.39	dd 6.77	m 7.19	d 5.33	s 5.28	d 8.95	s 6.29	10.7	3.5			2.0	
k	d 7.17	dd 6.73	m 7.20	d 5.18	s 5.17	s 8.93		10.8	3.1			2.3	
l	d 6.95	dd 6.60	m 7.19	d 5.23	s 5.04	s 8.92	s 6.23	10.9	3.2			2.3	
8ba)		m 6.80-7.23		d 4.83	s 5.17	s 9.05	s 6.24			5.1			
d		m 6.62-7.06		d 4.85	d 5.20	s 8.65	s 6.24			5.0			2.4
fa)				d 4.87	s 5.09	s 8.73	s 6.22			5.1			
ha)				d 4.86	d 5.18		s 6.23			4.9			2.2

a) Im Isomerengemisch vermessen.

Tab. 8. Physikalische Daten und Elementaranalysen der Bromlactone

Verbindung	Schmp. (°C)	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H
7b 5- <i>exo</i> -Brom-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methylnorbornan-7-spirocyclopropan-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -carb lactone	131—133	1720, 1781	$C_{13}H_{15}BrO_4$ (315.2)	Ber. 49.54 4.79 Gef. 49.94 5.04
7d 5- <i>exo</i> -Brom-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	178—181	1732, 1797	$C_{11}H_{13}BrO_4$ (289.1)	Ber. 45.69 4.53 Gef. 45.96 4.77
7f 5- <i>exo</i> -Brom-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1,7,7-trimethyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	122—126	1722, 1785	$C_{13}H_{17}BrO_4$ (317.2)	Ber. 49.23 5.40 Gef. 49.22 5.00
7h 1-Äthyl-5- <i>exo</i> -brom-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	132—135	1725, 1787	$C_{12}H_{15}BrO_4$ (303.2)	Ber. 47.54 4.99 Gef. 47.86 5.03
7i 5- <i>exo</i> -Brom-3- <i>endo</i> -carboxyl-isopropyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	168—172 (Zers.)	1678, 1792	$C_{12}H_{15}BrO_4$ (303.2)	Ber. 47.54 4.95 Gef. 47.68 5.13
7j 5- <i>exo</i> -Brom-1-isopropyl-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	129—131	1726, 1782	$C_{13}H_{17}BrO_4$ (317.2)	Ber. 49.23 5.40 Gef. 49.51 5.52
7k 5- <i>exo</i> -Brom-1- <i>tert</i> -butyl-3- <i>endo</i> -carboxyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	189—194 (Zers.)	1685, 1795	$C_{13}H_{17}BrO_4$ (317.2)	Ber. 49.23 5.40 Gef. 48.83 5.44
7l 3- <i>exo</i> -Brom-1- <i>tert</i> -butyl-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	134—137	1727, 1784	$C_{14}H_{19}BrO_4$ (331.2)	Ber. 50.77 5.78 Gef. 50.89 5.81
8d 6- <i>exo</i> -Brom-2- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methyl-3,5- <i>endo</i> , <i>cis</i> -norbornan carb lactone	141—142	1732, 1779	$C_{11}H_{13}BrO_4$ (289.1)	Ber. 45.69 4.53 Gef. 45.52 4.26

heitlicher Norbornendiester auf 10.0 ml mit absol. Methanol verdünnt und mit ungefähr 0.5 mmol Brom bei 25°C versetzt. 2.5 mmol frisch dest. Brom wurden für jede Messung in einem 5-ml-Meßkolben genau eingewogen und mit Methanol aufgefüllt. Hiervon wurden 1.0 ml mittels einer Vollpipette für die kinetischen Experimente entnommen. 15 min nach Vereinigung der Lösungen verwendete man eine Probe für die gaschromatographische Konzentrationsbestimmung der nicht umgesetzten Norbornendicarbonsäure-dimethylester, wobei Phthalsäure-diäthylester als Standard zur Bestimmung der Flächenfaktoren diente. Bei einer Temperatur von 190°C, bei der keine Zersetzung der Bromlactone auftrat, betrug die Retentionszeit auf einer 2 m langen 15proz. SE-30 Säule zwischen 30 und 60 min. Die gemessenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Photochemische Bromierung: 0.1 mmol der Norbornene **3e** und **f** wurden in 20 ml Methanol und der äquimolaren Menge Brom bei -15°C mit einem 50 Watt Quecksilber-Hochdruckbrenner 1 h bestrahlt. Nach Abziehen des Alkohols blieb ein Gemisch aus den Dibromiden und Bromlactonen zurück, das NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch (für $R^3 = H$ nach Veresterung mit Diazomethan) bestimmt wurde (s. Tab. 3).

5,6-exo,cis-Dibrom-1,7,7-trimethyl-2,3-endo,cis-norbornandicarbonsäure-dimethylester (9b): 2.52 g (10.0 mmol) **3f** in 50 ml Chloroform wurden mit 1.76 g (11.0 mmol) Brom versetzt und 7 d bei Raumtemp. belassen. Danach engte man das Lösungsmittel weitgehend ein und erhielt nach Umkristallisation aus Äther/Aceton 3.66 g (89%) farblose Kristalle, die bei 120–121°C schmolzen.

IR (KBr): C=O 1716 cm^{-1} . — NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{SOCD}_3$): CCH₃ s τ 8.49, s 8.77 und s 9.02; OCH₃ s 6.32; 2- und 3-H m 6.60–6.89; 4-H d 7.42; 5- und 6-H d 4.88 und d 5.05; $J_{3,4} = 3.5$, $J_{5,6} = 7.2$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_4$ (412.1) Ber. C 40.80 H 4.89 Gef. C 40.80 H 4.97

[414/73]