

Über die Natur des Benzonorbornen-2-yl-Kations, II<sup>1)</sup>

## Solvolyse von Isopropyliden-substituierten Benzonorbornen-2-yl-Estern

Junes Ipaktschi<sup>\*)</sup>, Mohammed N. Iqbal<sup>\*</sup> und Dieter Lenoir<sup>\*\*</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>\*</sup>,  
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7, und

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München<sup>\*\*</sup>,  
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 30. Juli 1973

Die epimeren Benzonorborneole **4a** und **6a** sowie **7a** und **8a** werden synthetisiert. Die Solvolysegeschwindigkeit der Tosylate **4b** und **6b** wird in Eisessig, die der 3,5-Dinitrobenzoate **7b** und **8b** in 90proz. Dioxan gemessen. Die Reaktionsprodukte werden in 80proz., mit 2,6-Lutidin gepuffertem Aceton bestimmt. Die epimeren 7-Isopropyliden-Verbindungen **4b** und **6b** solvolytisieren nach einem unterschiedlichen Mechanismus; die *exo*-Verbindung **4b** reagiert ausschließlich mit Beteiligung des Aromaten, die *endo*-Verbindung **6b** mit der der Isopropyliden-Doppelbindung. Die epimeren 3-Isopropyliden-Verbindungen **7b** und **8b** solvolytisieren zu einem gemeinsamen Allyl-Ion **10** als produktbestimmende Zwischenstufe. Das Verhältnis  $k_{exo}/k_{endo}$  wird durch diese Nachbargruppe auf 9 herabgesetzt, welches ein Maß für den sterischen Anteil des sekundären Benzonorbornen-2-yl-Systems ist.

### On the Nature of Benzonorbornen-2-yl Cations, II<sup>1)</sup>

#### Solvolytic of Isopropylidene-substituted Benzonorbornen-2-yl Esters

The 2-epimeric at C-7 and C-3 substituted benzonorbornenols **4a**, **6a**, **7a** and **8a** are synthesized. The rate of solvolysis of the tosylates **4b** and **6b** is measured in acetic acid, that of the 3,5-dinitrobenzoates **7b** and **8b** in 90% dioxane. The solvolysis products are determined in 80% acetone puffed with 2,6-lutidine. The epimeric 7-isopropylidene derivatives **4b** and **6b** solvolyse by a different mechanism; the *exo* derivative **4b** reacts exclusively with assistance of the benzene ring, the *endo* compound by participation of the homoallylic double bond. The epimeric 3-isopropylidene derivatives **7b** and **8b** solvolyse to a common intermediate allylic ion **10**. The  $k_{exo}/k_{endo}$  ratio is reduced to 9 due to the presence of this neighbouring group, which is a measure of the steric factor in the secondary benzonorbornen-2-yl system.

Die großen *exo/endo*-Geschwindigkeits- und Produktverhältnisse bei der Solvolyse der an C-2 epimeren Benzonorbornenyl-Ester<sup>2)</sup> sind bis vor kurzem unterschiedlich interpretiert

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift (zugleich Korrespondenzadresse): Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/L., Lahnberge.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: D. Lenoir, P. v. R. Schleyer und J. Ipaktschi, Liebigs Ann. Chem. **750**, 28 (1971).

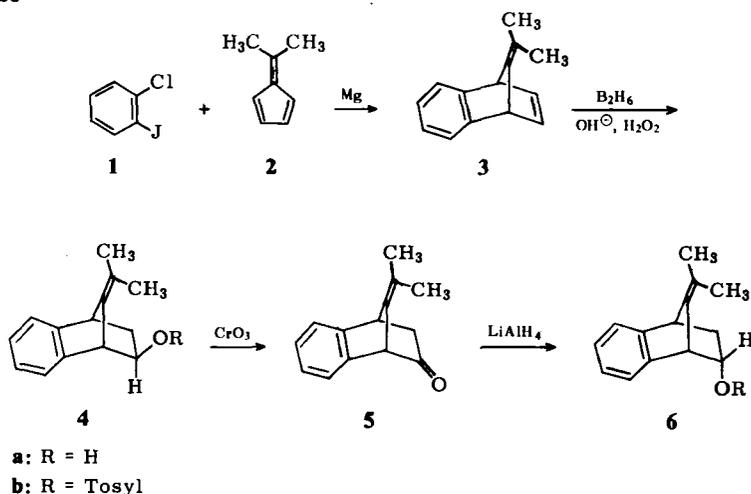
<sup>2)</sup> P. D. Bartlett und W. P. Giddings, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1240 (1960).

worden<sup>3,4,5</sup>). Nach *Winstein et al.*<sup>3</sup>) reagiert die 2-*endo*-Verbindung „normal“ und die 2-*exo*-Verbindung unter anchimerer Beteiligung des Aromaten stark beschleunigt. *Brown et al.*<sup>4</sup>) interpretieren die Ergebnisse aufgrund des „scheinbar“ unveränderten  $k_{exo}/k_{endo}$ -Wertes in der Reihe der sekundären wie der tertiären Benzonorbornen-2-yl-Verbindungen durch sterische Effekte. *Lancelot, Cram* und *Schleyer* gaben eine kritische Übersicht<sup>6</sup>).

Als eine Methode zur Unterscheidung zwischen elektronischen und sterischen Effekten hat sich die Untersuchung des Einflusses von Substituenten in der Nachbarschaft zum Carbonium-Ion bewährt<sup>3,4</sup>). Da die Einführung von Substituenten im Aromatenteil oder an C-2 des Benzonorbornen-2-yl-Systems zu widersprüchlichen Ergebnissen führte<sup>3,4</sup>), haben wir nach geeigneten Nachbargruppen gesucht, die im aliphatischen Teil des Gerüsts aufgrund konjugativer bzw. homokonjugativer Wechselwirkungen zu Änderungen des *exo/endo*-Verhältnisses führen können. Die von uns untersuchte Spirocyclopropylgruppe an C-3 setzte den 15000 betragenden Wert  $k_{exo}/k_{endo}$  in der Reihe der unsubstituierten Verbindungen auf 12 herab<sup>1</sup>). Dieses reduzierte Verhältnis wurde von uns als Maß für den Anteil des im sekundären Benzonorbornen-2-yl-System wirksamen sterischen Effektes angesehen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß einer Isopropyliden-Gruppe an C-7 und C-3 im Benzonorbornen-2-yl-System untersucht; diese Gruppe läßt bei der Bildung des Carbonium-Ions an C-2 eine homoallyl- bzw. allylartige Wechselwirkung erwarten.

## Synthese



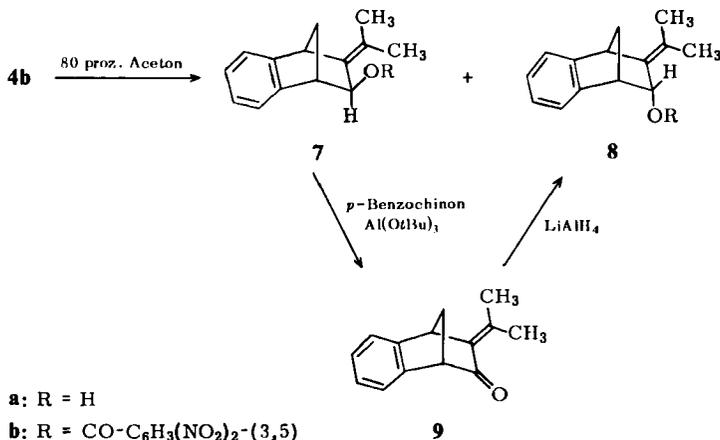
- 3) <sup>3a</sup>) *D. V. Braddon, G. Wiley, J. Dirlam* und *S. Winstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1901 (1968). — <sup>3b</sup>) *J. Dirlam* und *S. Winstein*, ebenda **91**, 5905 (1969). — <sup>3c</sup>) *J. Dirlam* und *S. Winstein*, ebenda **91**, 5907 (1969). — <sup>3d</sup>) *J. Dirlam, A. Diaz, S. Winstein, W. P. Giddings* und *G. Hanson*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3133.
- 4) <sup>4a</sup>) *H. C. Brown* und *G. L. Tritle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1320 (1966); — <sup>4b</sup>) *H. C. Brown* und *G. L. Tritle*, ebenda **90**, 2689 (1968). — <sup>4c</sup>) *H. C. Brown* und *K. T. Lin*, ebenda **91**, 5909 (1969). — <sup>4d</sup>) *H. C. Brown, S. Kegami* und *K. T. Lin*, ebenda **91**, 5911 (1969).
- 5) <sup>5a</sup>) *H. Tanida, H. Ishitobi* und *T. Irie*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2688 (1968). — <sup>5b</sup>) *H. Tanida, H. Ishitobi, T. Irie* und *T. Tsushima*, ebenda **91**, 4512 (1969). — <sup>5c</sup>) *H. Tanida, T. Irie* und *T. Tsushima*, ebenda **92**, 3404 (1970).
- 6) *C. J. Lancelot, D. J. Cram* und *P. v. R. Schleyer*, in *Carbonium Ions*, Herausgeber: *P. v. R. Schleyer* und *G. Olah*, Bd. 3, S. 1347, Wiley Interscience Publ., New York, Sydney und Toronto 1972.

7-Isopropyliden-5,6-benzobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**3**) wurde nach einer modifizierten Methode von *Tanida et al.*<sup>7)</sup> aus *o*-Chlorjodbenzol (**1**) und 6,6-Dimethylfulven (**2**) mit 14proz. Ausbeute dargestellt. Hydroborierung und anschließende Oxidation mit Wasserstoffperoxid von **3** lieferten zu 74% den 2-*exo*-Alkohol **4a**, der mit Chromtrioxid in Aceton in das Keton **5** übergeführt wurde. Die Reduktion von **5** mit Lithiumalanat ergab den 2-*endo*-Alkohol **6a** in 85proz. Ausbeute.

Durch die Lage und das Aufspaltungsbild von 2-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lassen sich die Epimeren **4** und **6** unterscheiden<sup>8)</sup>; **4a** zeigt für 2-H ein doppeltes Dublett bei  $\tau = 6.3$ , während in **6a** 2-H als breites Signal bei  $\tau = 5.5$  erscheint.

Die beiden Alkohole **4a** und **6a** lassen sich nach der üblichen Methode mit Tosylchlorid in Pyridin in ihre Tosylate **4b** und **6b** überführen.

Bei der präparativen Solvolyse von **4b** in 80proz. Aceton erhält man zu 80% 3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-*exo*-ol (**7a**) und zu 8% den *endo*-Alkohol **8a**. Letzterer ließ sich bevorzugt durch Oxidation von **7a** mit Aluminium-*tert*-butylat in Gegenwart von *p*-Benzochinon zum Keton **9** (Ausb. 58%) und anschließende Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> darstellen.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7a** zeigt bei  $\tau = 5.78$  ein Singulett für 2-H<sub>endo</sub>, während im isomeren Alkohol **8a** 2-H<sub>exo</sub> sich durch ein breites Dublett bei  $\tau = 5.17$  zu erkennen gibt.

Beim Versuch, **7a** bzw. **8a** mit Tosylchlorid in Pyridin zu tosylieren, wurde Eliminierung beobachtet; man erhielt nach der Aufarbeitung ausschließlich das Olefin **3**. Die beiden Alkohole **7a** und **8a** wurden daher in ihre weniger reaktiven 3,5-Dinitrobenzoesäureester **7b** und **8b** übergeführt.

### Solvolysen

Die beiden Tosylate **4b** und **6b** wurden in mit Natriumacetat gepuffertem Eisessig, die beiden 3,5-Dinitrobenzoate **7b** und **8b** in 90proz. wässrigem Dioxan solvolysiert. Die Reaktionen 1. Ordnung wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der Ampullen-Technik durch Titration der gebildeten Säure verfolgt (Tab. 1).

<sup>7)</sup> H. Tanida, T. Tusui und H. Ishitobi, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4904 (1964).

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> Siehe hierzu bei P. M. Subramanian, M. T. Emerson und N. A. Le Bel, J. Org. Chem. **30**, 2624 (1965). — <sup>8b)</sup> P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

Zur Produktstudie wurden die Tosylate **4b** und **6b** sowie die 3,5-Dinitrobenzoesäureester **7b** und **8b** während ca. 10 Halbwertszeiten in 80proz. Aceton in Gegenwart von 2,6-Lutidin als Puffer solvolysiert und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch bestimmt (Tab. 2).

Tab. 1. Zusammenfassung der kinetischen Daten der Solvolyse der Verbindungen **4b**, **6b**, **7b** und **8b**

Verbindung	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Reaktionsgeschwindigkeit (s <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	<i>k<sub>exo</sub>/k<sub>endo</sub></i>
<b>4b</b>	HOAc + NaOAc	25.0	7.31 · 10 <sup>-6b)</sup>	22.8	- 5.4	
		30.0	1.42 · 10 <sup>-5b)</sup>			
		50.1 ± 0.1	1.66(±0.02) · 10 <sup>-4</sup>			
		100.0 ± 0.1	2.26(±0.01) · 10 <sup>-2</sup>			
<b>6b</b>	HOAc + NaOAc	25.0	1.29 · 10 <sup>-6b)</sup>	23.6	- 6.3	
		30.0	2.57 · 10 <sup>-6b)</sup>			
		50.0 ± 0.1	3.18(±0.02) · 10 <sup>-5</sup>			
		99.8 ± 0.1	4.97(±0.01) · 10 <sup>-3</sup>			
<b>7b</b>	90proz. Dioxan	25.0	4.93 · 10 <sup>-8b)</sup>	16.6	-36.3	8.9(25°C)
		75.1 ± 0.1	3.32(±0.15) · 10 <sup>-6</sup>			
		99.8 ± 0.1	1.74(±0.1) · 10 <sup>-5</sup>			
<b>8b</b>	90proz. Dioxan	25.0	5.51 · 10 <sup>-9b)</sup>	17.0	-39.2	
		99.8 ± 0.1	2.27(±0.1) · 10 <sup>-6</sup>			
		124.5 ± 0.1	1.01(±0.06) · 10 <sup>-5</sup>			

a) Mittelwert von 2 Messungen.

b) Extrapoliert aus Werten bei höheren Temperaturen.

Tab. 2. Produktverteilung bei der Solvolyse von 7- und 3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-nornbornen-2-yl-Derivaten in siedendem 80proz. Aceton (Gaschromatographie)

Verbindung	% <b>4a</b>	% <b>6a</b>	% <b>7a</b>	% <b>8a</b>	% Olefin <sup>a)</sup>
<b>4b</b>	—	—	83	12	4
<b>6b</b>	—	98	—	—	1
<b>7b</b>	—	—	94	4	2
<b>8b</b>	—	—	85	3	10

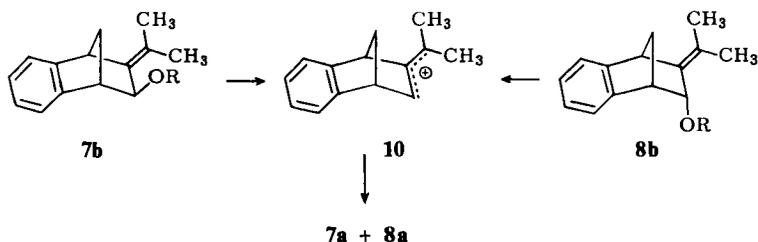
a) Die Olefinkomponenten wurden nicht isoliert. Im Gaschromatogramm erschienen sie stets als 1 Peak mit einer Retentionszeit vergleichbar mit der vom Olefin 3.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. 3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-nornbornen-2-yl-3,5-dinitrobenzoate **7b** und **8b**

Die epimeren Allyl-3,5-dinitrobenzoate **7b** und **8b** ergeben bei der Solvolyse ein ähnliches Verhältnis an Solvolyseprodukten **7a** und **8a** (siehe Tab. 2), was auf eine gemeinsame Zwischenstufe **10** hinweist. Die geringfügigen Unterschiede im Anteil der Solvolyseprodukte können z. B. durch unterschiedliche Ionenpaar-Effekte zustande kommen. Die allylständige Doppelbindung der Isopropylidengruppe hat hier einen dominierenden Einfluß sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Produktverteilung. Für das 2-endo-3,5-Dinitrobenzoat **8b**, das ohne Beteiligung des Aromaten solvolysiert, läßt sich eine durch die Doppelbindung verursachte Geschwindigkeitssteigerung von ca. 3 · 10<sup>5</sup> berechnen<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> Die Solvolysengeschwindigkeit des 3,5-Dinitrobenzoats von **6a** wurde in 90proz. Dioxan bei 99.8°C gemessen:  $k = 2.55 \cdot 10^{-7}$ . Daraus berechnet sich ein Verhältnis Tosylat (in Eisessig)/3,5-Dinitrobenzoat (in 90proz. Dioxan) von  $1.95 \cdot 10^4$ . M. N. Iqbal, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1972.



Wird von zwei verschiedenen Substraten ausgehend die gleiche produktbestimmende Zwischenstufe gebildet, so muß eine lineare Freie Energie-Beziehung erfüllt sein; *Goering* und *Schewene* wandten dieses Prinzip auf Reaktionen mit einer kationischen Zwischenstufe an<sup>10)</sup>. Danach läßt sich bei bekannter Energie der Grundzustände das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und das der Produkte korrelieren. Auch bei unterschiedlichen Ein- und Austrittsgruppen scheint dieses Prinzip näherungsweise erfüllt zu sein, denn in einer Reihe von Fällen ließ sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten mit dem der Produkte korrelieren<sup>1,11)</sup>.

Jeder der beiden Allylalkohole **7a** und **8a** wurde daher mit Aluminium-*tert*-butylat in Isopropylalkohol bei 125°C äquilibriert<sup>12)</sup> und lieferte ein Gleichgewichtsgemisch von 76% *exo*-Alkohol **7a** und 24% *endo*-Alkohol **8a**. Das entspricht  $\Delta G = 0.91$  kcal/mol. Möglicherweise wird der *endo*-Alkohol **8a** infolge sterischer Wechselwirkung zwischen der *endo*-ständigen Methylgruppe an der C-3-Doppelbindung mit der *endo*-OH-Gruppe destabilisiert. Denn die unsubstituierten 2-epimeren Benzonorborneole besitzen die gleiche Grundzustandsenergie<sup>1)</sup>.

Die Anwendung der linearen Freien Energie-Beziehung auf die Solvolyse von **7b** und **8b** (siehe Abb. 1) zeigt, daß der Energieunterschied der Übergangszustände von

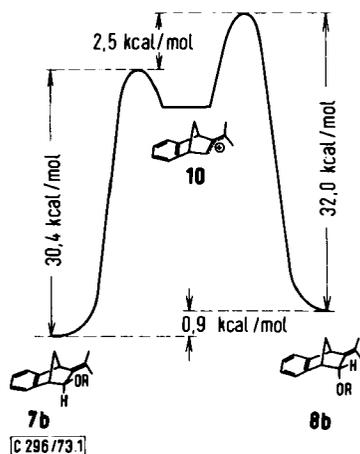


Abb. 1. Lineares Freies Energie-Diagramm (125°C) für die Solvolyse der 3,5-Dinitrobenzoesäureester **7b** und **8b**

<sup>10)</sup> H. L. Goering und C. B. Schewene, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3516 (1965).

<sup>11)</sup> H. C. Brown, Boranes in Organic Chemistry, S. 188, Cornell University Press, Ithaca und London 1972.

<sup>12)</sup> Zur Methode siehe: C. F. Wilcox jr., M. Sexton und M. F. Wilcox, J. Org. Chem. **28**, 1079 (1963).

**7b** und **8b**, berechnet aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, 2,5 kcal/mol beträgt. Aus der Produktverteilung errechnet sich ein Wert von 2,4 kcal/mol, der somit hinreichend mit dem aus der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten übereinstimmt.

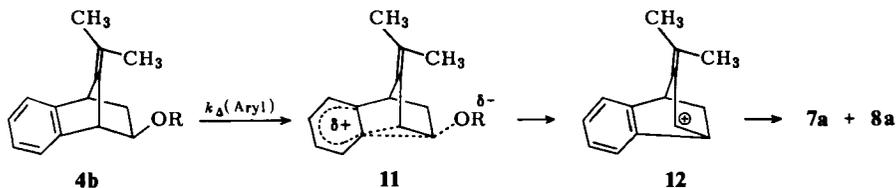
Das Ergebnis zeigt, daß die Existenz einer gemeinsamen Zwischenstufe **10** bei der Solvolyse von **7b** und **8b** sehr wahrscheinlich ist.

Die Behauptung, daß bei der Solvolyse von an C-3 spirocyclopropyl-substituierten<sup>13)</sup> bzw. methylen-substituierten<sup>14)</sup> 2-Norbornyl-Verbindungen ausschließlich *exo*-Solvolyseprodukte entstehen, bedarf daher der Nachprüfung, denn sie verletzen das Prinzip der linearen Freien Energie.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß durch geeignete Nachbargruppen wie eine konjugativ wirkende Cyclopropylgruppe oder eine Isopropylidengruppe an C-3 das große *exo/endo*-Geschwindigkeits- und Produktverhältnis im sekundären Benzonornbornen-2-yl-System um den Faktor von ca. 1000 reduziert wird. Diese Gruppen verhindern die Beteiligung des Aromaten, welche die unsubstituierte *exo*-Verbindung stark beschleunigt. Der Wert  $k_{exo}/k_{endo}$  von 8,9 der Isopropyliden-Verbindungen **7b** bzw. **8b** beruht im wesentlichen auf dem Energieunterschied der Grundzustände. Die Energie des Übergangszustandes in der Reihe der 2-*endo*-Verbindungen übersteigt den der 2-*exo*-Verbindungen um 1,3 bis 1,5 kcal/mol; dieser Wert ist nach unserer Meinung ein Maß für den Anteil des im sekundären Benzonornbornen-2-yl-System wirksamen sterischen Effektes.

## 2. 7-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-yl-tosylate **4b** und **6b**

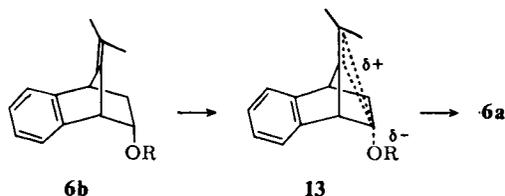
Die epimeren Homoallyl-Tosylate **4b** und **6b** solvolysieren nach verschiedenem Mechanismus, was sich an den unterschiedlichen Solvolyseprodukten zu erkennen gibt (Tab. 2). Das 2-*exo*-Tosylat **4b** reagiert in Eisessig bei 25°C nur etwa 6 mal schneller als das unsubstituierte Benzonornbornen-2-yl-*exo*-tosylat<sup>2,3,4)</sup>; die homoallylständige Doppelbindung an C-7 hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Solvolyse. **4b** muß daher ausschließlich unter Beteiligung des Aromaten nach einem  $k_A$ -Mechanismus solvolysieren. Die Doppelbindung an C-7 hat jedoch einen großen Einfluß auf die Solvolyseprodukte, denn es bilden sich ausschließlich die sich vom umgelagerten Ion **12** abgeleiteten, stabileren Allylalkohole **7a** und **8a**. Entweder repräsentiert **11** nur einen Übergangszustand oder eine sehr energiereiche Zwischenstufe, denn es lassen sich keine von **11** abgeleiteten Produkte nachweisen.



13) 13a) C. F. Wilcox jr. und R. G. Jesaitis, Tetrahedron Lett. 1967, 2567 — 13b) C. F. Wilcox jr. und R. G. Jesaitis, Chem. Commun. 1967, 1046.

14) 14a) C. W. Jefford und W. Wojnarowski, Chem. Commun. 1968, 129 — 14b) C. W. Jefford und W. Wojnarowski, Helv. Chim. Acta 53, 1194 (1970).

Das 2-*endo*-Tosylat **6b** solvolysiert in Eisessig bei 25°C etwa 4000 mal so schnell wie Benzonorboren-2-yl-*endo*-tosylat<sup>2,3,4</sup>; die homoallylständige Doppelbindung zeigt infolge der richtigen positionellen Anordnung, d. h. antiperiplanar zur Austrittsgruppe an C-2, einen großen stabilisierenden Einfluß auf den Übergangszustand bei der Solvolyse von **6b**. Außerdem wird als Solvolyseprodukt von **6b** ausschließlich der nicht umgelagerte Alkohol **6a** isoliert. Man darf das Homoallyl-Kation **13** als Zwischenstufe vermuten, die mit dem Nucleophil unter Retention reagiert<sup>15</sup>.



Die von **4b** bzw. **6b** entstehenden Zwischenstufen **11** bzw. **13** müssen sich nach einem diskreten Mechanismus bilden; wahrscheinlich verhindert eine größere Energiebarriere ihre gegenseitige Umwandlung.

Unsere Ergebnisse entsprechen weitgehend denen von *DePuy* et al.<sup>16a</sup> in der Reihe der 2-epimeren 7-Isopropylidennorboren-2-yl-tosylate. Auch dort wurde für jedes Substrat ein unterschiedlicher Reaktionsweg nachgewiesen<sup>16</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. A. Staab* für seine Unterstützung. Herrn Prof. Dr. *P. v. R. Schleyer* sei für seine Diskussionsbemerkungen gedankt.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian Gerät A-60 aufgenommen (CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, TMS als interner Standard).

**7-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norboren-2-*exo*-ol (4a)**: Zur Suspension von 3.0 g (78 mmol) Natriumborhydrid in 400 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. 36.4 g (0.2 mol) **37**) zugegeben. Anschließend ließ man 14.9 g (ca. 0.1 mol) Bortrifluorid-ätherat in 300 ml absol. Tetrahydrofuran zutropfen und 3 h weiterrühren. Nach der Zugabe von 50 ml einer 3 N NaOH wurde mit 50 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt und weitere 3 h gerührt. Die organische Phase wurde getrennt und die wäßr. Phase zweimal mit 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach der Umkristallisation aus Petroläther (60–70°C) erhielt man 29.6 g (74%) **4a** vom Schmp. 148–149°C.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau$  = 2.7–3.1 (m; 4H), 6.06 (dd; 1H), 6.2–6.4 (m; 2H), 8.0–8.5 (m; 9H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O (200.3) Ber. C 83.94 H 8.04 Gef. C 83.99 H 8.07

***p*-Toluolsulfonat (4b)**: Aus 5.0 g (25 mmol) **4a** und 5.68 g (27 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 50 ml absol. Pyridin bei 0–2°C wurden 5.5 g (62%) **4b** vom Schmp. 75–77°C (aus Petroläther 60–70°C) hergestellt.

<sup>15</sup>) Siehe hierzu *P. D. Bartlett*, *Nonclassical Ions*, S. 354, W. A. Benjamin Inc., New York und Amsterdam 1965.

<sup>16</sup>) <sup>16a</sup>) *C. H. DePuy, I. A. Ogawa und I. C. McDaniel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1668 (1961). — <sup>16b</sup>) *C. F. Wilcox jr. und H. O. Banks*, ebenda **94**, 8231 (1972).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.1-2.78$  (q; 4H), 2.85–2.95 (m; 4H), 5.45 (t; 1H), 6.1 (m; 1H), 6.28 (m; 1H), 7.58 (s; 3H), 8.2–8.35 (m; 2H), 8.35 (s; 3H) und 8.4 (s; 3H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$  (354.3) Ber. C 71.18 H 6.21 S 9.05 Gef. C 71.18 H 6.23 S 8.77

*7-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-on* (**5**): 4.3 g (21 mmol) *exo*-Alkohol **4a** wurden in 200 ml über  $\text{KMnO}_4$  dest. Aceton mit 8.5 ml Chromtrioxid-Lösung (hergestellt nach Lit.<sup>17)</sup>) bei 8–10°C oxidiert. Nach dem Entfernen des Acetons wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Umkristallisation aus Petroläther (40–60°C) und anschließende Sublimation bei 2 Torr lieferten 2.2 g (51%) **5** vom Schmp. 98–99°C.

IR (KBr): 1715 und 1760  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.65-3.0$  (m; 4H), 5.8–5.95 (m; 2H), 7.72 (AB-System,  $J_{\text{AB}} = 13.0$  Hz, 2H), 8.26 (s; 3H) und 8.34 (s; 3H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$  (198.3) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.53 H 7.09

*7-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-endo-ol* (**6a**): 3.0 g (15 mmol) **5** wurden in 200 ml absol. Äther mit 300 mg (8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemp. reduziert. Nach der Aufarbeitung wurde aus Petroläther umkristallisiert. 2.6 g (85%) **6a** vom Schmp. 115.5–116°C.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.4-3.0$  (m; 4H), 5.3–5.75 (m; 1H), 6.07–6.31 (m; 2H), 7.53–7.82 (m; 1H), 8.4 (s; 6H) und 8.92–9.24 (m; 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$  (200.3) Ber. C 83.94 H 8.04 Gef. C 83.68 H 8.11

*p-Toluolsulfonat* (**6b**): Aus 4.0 g (20 mmol) **6a** wurden in 80 ml absol. Pyridin mit 4.6 g (22 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid bei 0°C 4.4 g (62%) **6b** hergestellt. Schmp. 142°C (aus Petroläther 60–70°C).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.12-2.78$  (q; 4H), 2.6–3.2 (m; 4H), 4.7–5.02 (m; 1H), 6.05–5.93 (m; 1H), 6.31 (d; 1H,  $J = 4.0$  Hz), 7.5–7.95 (m; 4H), 8.42 (s; 6H) und 8.83 (dd;  $J = 13.0$  Hz, 1H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$  (354.3) Ber. C 71.18 H 6.21 S 9.05 Gef. C 71.34 H 6.16 S 9.02

*3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-exo-ol* (**7a**) (durch Solvolyse von **4b**): 17.2 g (50 mmol) **4b** wurden in 150 ml 80proz. Aceton 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in Äther aufgenommen, der Auszug mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. Die feste Masse wurde aus Petroläther (40–60°C) umkristallisiert, wobei 8.0 g (80%) **7a** erhalten wurden. Schmp. 100–100.5°C.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.8-3.0$  (m; 4H), 5.78 (s; 1H), 6.12–6.2 (m; 1H), 6.62–6.71 (m; 1H), 7.7–8.15 (AB-System,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.22–8.25 (m; 4H) und 8.3 (s; 3H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$  (200.3) Ber. C 83.94 H 8.04 Gef. C 83.88 H 8.06

Aus der Mutterlauge wurden bei weiterem Einengen und Abkühlen auf ca. –30°C 800 mg (8%) des *endo*-Alkohols **8a** vom Schmp. 86–87°C (aus Pentan) isoliert.

*3,5-Dinitrobenzoat* (**7b**): Aus 2.0 g (10 mmol) **7a** in 40 ml absol. Pyridin mit 3.2 g (14 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden 2.7 g (68%) **7b** vom Schmp. 166–167.5°C (aus Petroläther 90–100°C) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 0.7-0.92$  (m; 3H), 2.45–2.96 (m; 4H), 3.8 (d; 1H), 4.40 (s; 1H), 6.4 (s; 1H), 7.75–7.87 (m; 2H), 8.12 (s; 3H) und 8.44 (s; 3H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  (394.3) Ber. C 63.95 H 4.60 N 7.10 Gef. C 63.66 H 4.91 N 6.97

<sup>17)</sup> W. G. Dauben und H. G. Berezin, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 468 (1963).

**3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-on (9):** 4.0 g (20 mmol) *exo*-Alkohol **7a** wurden in 300 ml absol. thiophenfreiem Benzol mit 10.0 g (40 mmol) Aluminium-*tert*-butylat und 4.0 g (ca. 40 mmol) *p*-Benzochinon (zur Synthese, Fa. Merck) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurden ca. 100 ml verd. Schwefelsäure zugegeben, die Benzolphase abgetrennt, dreimal mit mäßig konzentrierter NaOH-Lösung gewaschen, getrocknet und das Benzol i. Vak. abgezogen. Umkristallisation des Rückstands aus Petroläther (40–60°C) ergab 2.2 g (58%) **9** vom Schmp. 46–47°C.

IR (KBr): 1715 und 1650  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.6\text{--}3.0$  (m; 4H), 5.82 (q; 1H,  $J = 2.0$  Hz), 6.41 (q; 1H,  $J = 1.5$  Hz), 7.4–7.8 (AB-System, 2H,  $J_{\text{AB}} = 9.5$  Hz), 7.89 (s; 3H) und 8.12 (s; 3H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$  (198.3) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.52 H 7.01

**3-Isopropyliden-5,6-benzo-5-norbornen-2-endo-ol (8a):** 6.0 g (30 mmol) **9** wurden analog zu **6a** in 300 ml absol. Äther mit 600 mg (16 mmol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach der Aufarbeitung erhielt man 5.0 g (84%) **8a** vom Schmp. 86–87°C (aus Pentan).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.6\text{--}3.0$  (m; 4H), 5.17 (dd; 1H), 6.02–6.18 (m; 1H), 6.30–6.67 (m; 1H), 7.85–8.45 (m; 8H) und 9.13 (s; 1H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$  (200.3) Ber. C 83.94 H 8.04 Gef. C 83.74 H 7.93

**3,5-Dinitrobenzoat (8b):** Aus 1.5 g (3.5 mmol) *endo*-Alkohol **8a** in 15 ml absol. Pyridin wurden analog zu **7b** mit 2.5 g (11 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 1.4 g (47%) **8b** vom Schmp. 151–153°C (aus Petroläther 40–60°C) hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 0.87\text{--}0.92$  (m; 1H), 1.26 (t; 2H), 2.74–2.95 (m; 4H), 3.82 (d; 1H), 6.0 (s; 1H), 6.2 (s; 1H), 7.8–8.1 (m; 5H) und 8.5 (s; 3H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  (394.3) Ber. C 63.95 H 4.60 N 7.10 Gef. C 63.82 H 4.43 N 6.98

**Äquilibrierung der Alkohole 7a und 8a:** 100 mg (0.5 mmol) **7a** bzw. **8a** wurden zusammen mit 200 mg Aluminiumisopropylat, 2.0 ml Isopropylalkohol und 0.005 ml Aceton in eine Ampulle eingeschmolzen und bei 125°C für mindestens 150 h erhitzt. Dann ließ man unter Eiskühlung 3.0 ml verd. Salzsäure zutropfen und extrahierte die Lösung mehrmals mit Äther. Der Ätherextrakt wurde mit  $\text{KHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in  $\text{CDCl}_3$  aufgelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale bei  $\tau = 5.17$  und 5.78 wurden mehrmals integriert und daraus die Mengenverhältnisse entnommen. Die Zusammensetzung der Mischungen war wie folgt:

- i) aus **7a** 77% **7a** und 23% **8a**,
- ii) aus **8a** 76% **7a** und 24% **8a**.

#### Solvolyse

**Essigsäure:** Käufliche Essigsäure wurde 3 h mit 4%  $\text{KMnO}_4$  unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Die so erhaltene Säure wurde zuerst mit Phosphorpentoxid 3 h und dann nach der Zugabe von 3 Vol.-% Acetanhydrid 12 h unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde über eine Kolonne destilliert. Die Fraktionen zwischen 116–117°C wurden gesammelt und nach Zugabe von 1 Vol.-% Acetanhydrid für die Acetolyse verwendet. Die Säure hatte einen Schmp. von +16.5°C (Lit.<sup>18</sup>) +16.55°C).

**Natriumacetat-Lösung in Essigsäure:** 1.4559 g (ca. 1.47 mmol) Natriumcarbonat (zur Analyse, Fa. Merck) wurden in ca. 100 ml wie oben vorbereiteter Essigsäure aufgelöst.

<sup>18</sup>) W. C. Eichelberger und V. K. Lamer, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3633 (1933).

Nach Zugabe von 1 ml Acetanhydrid wurde 3 h unter Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit Essigsäure auf 250 ml aufgefüllt. Die Konzentration der Lösung an Natriumacetat betrug 0.1098 M.

*Perchlorsäure:* 2.9210 g 70proz. Perchlorsäure wurden nach der Zugabe von 3 ml Acetanhydrid mit Essigsäure (s. oben) aufgefüllt. Die Konzentration der angesetzten Lösung an Perchlorsäure war 0.021 M.

*Dioxan:* Dioxan, das längere Zeit über KOH gestanden hatte, wurde ca. 12 h mit einer genügenden Menge Natrium unter Rückfluß erhitzt und über eine Kolonne destilliert.

*Durchführung der Acetolyse:* Die Acetolyse wurde in geschlossenen Ampullen nach der „infinity titer“-Methode durchgeführt. Es wurden jeweils 25 ml ca. 0.1 M Lösungen der Tosylate angesetzt; manchmal war es erforderlich, die Tosylate durch leichtes Erwärmen in Lösung zu bringen. Ca. 3 ml einer solchen Lösung wurden in Ampullen eingeschmolzen und dann in Thermostaten erwärmt. Der Nullpunkt wurde 3 min nach Temperatur-Ausgleich genommen. Zur Messung der Reaktionskonstante wurden jeweils 1.5 bzw. 2.0 ml Lösung aus einer Ampulle herauspipettiert, mit 20 ml Dioxan verdünnt und nach Zugabe von 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Bromphenolblau in Essigsäure gegen Perchlorsäure titriert. Während der Solvolyse wurden 8 Proben entnommen. Als „unendlich“ wurde die Zeit nach mindestens 10 Halbwertszeiten betrachtet.  $X_t$  war der Verbrauch an Perchlorsäure nach der Zeit  $t$  und  $X_\infty$  der Verbrauch nach unendlicher Zeit. Die Differenz an Perchlorsäureverbrauch wurde logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen und aus der Steigung wurde die Reaktionskonstante berechnet.

Eine Unsicherheit im  $k$ -Wert von  $\pm 5\%$  wirkt sich in der Aktivierungsenthalpie (Tab. 1) in einer Fehlerspanne von  $\pm 0.5$  kcal/mol, in der Aktivierungsentropie in  $\pm 1-2$  Clausius aus.

*Solvolyse in Dioxan/Wasser:* Ca. 0.1 M Lösungen der 3,5-Dinitrobenzoate in 90 Vol.-% Dioxan/Wasser wurden, wie oben beschrieben, in geschlossenen Ampullen im Thermostat erhitzt. Es wurden jeweils 2.0 ml der Lösung entnommen, mit 20 ml absol. Äthanol verdünnt und nach Zugabe von 2-3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung gegen 0.05 N NaOH titriert. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach folgender Gleichung berechnet, wobei  $a$  = Anfangskonzentration des Dinitrobenzoats in mol/Liter,  $x$  = Konzentration der gebildeten Säure oder der verbrauchten Lauge in mol/Liter, bedeuten.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

*Präparative Solvolyse (Produktstudie):* Die Tosylate **4b** und **6b** und die Dinitrobenzoate **7b** und **8b** wurden in 80proz. Aceton im Verhältnis 1:100 (ca. 0.03 M Lösungen) gelöst und in Gegenwart von 2,6-Lutidin für mindestens 10 Halbwertszeiten unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Aceton i. Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. abgedampft. Das so erhaltene Gemisch wurde in einem Kugelrohr bei 0.1-0.3 Torr destilliert und über eine 6 Fuß lange Säule, die mit 10% Methylvinylsilikon auf Chromosorb-P gefüllt war, gaschromatographisch aufgetrennt. Zur quantitat. Auswertung hat man die Peaks durch gleichschenklige Dreiecke umrahmt und deren Fläche berechnet. Die Produktidentifizierung wurde durch Vergleich mit authent. Proben erreicht. Tab. 2 gibt die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wieder.

[296/73]