

Umlagerungen 3-substituierter Norbornandiazonium-Ionen

Rainer Siegfried

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

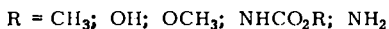
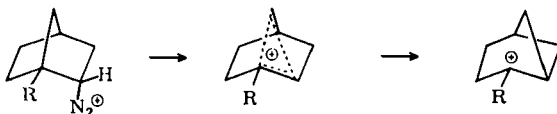
Eingegangen am 24. Oktober 1973

3-Oxonorbornan-2-*endo*-diazonium-Ionen (**1**), erzeugt durch sauer katalysierte Zersetzung von 3-Diazonorcampher (**5**) in alkoholischen Lösungen, ergaben *endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-**3** und Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate **4**, deren Menge von der Nucleophilie des eingesetzten Lösungsmittels abhängig ist. Dies läßt das 7-verbrückte Ion **2** als Zwischenstufe vermuten, welches auch bei der Desaminierung des 3,3-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazons (**16**) in alkalischen Lösungen eine entscheidende Rolle spielt, wie die Bildung der Produkte **3** und **4** beweist. Bei der alkalischen Desaminierung des 3,3-Dimethoxy-5-norbornen-2-on-tosylhydrazons (**32**) in Methanol ist jedoch die Homoallylumlagerung zum Kation **34** produktbestimmend.

Rearrangements of 3-Substituted Norbornanediazonium Ions

3-Oxonorbornane-2-*endo*-diazonium ions (**1**), generated by acid-catalyzed decomposition of 3-diazonorcamphor (**5**) in alcoholic solutions, produce derivatives of *endo*-bicyclo[2.2.1]heptane **3** and bicyclo[3.1.1]heptane derivatives **4**, varying with the nucleophilicity of the solvent. This suggests the 7-bridged ion **2** as intermediate, which plays also an important part in the deamination of 3,3-dimethoxynorcamphor tosylhydrazone (**16**) in alkaline solutions as shown by the formation of **3** and **4**. In the alkaline deamination of 3,3-dimethoxy-5-norbornen-2-on tosylhydrazone (**32**) in methanol the homoallylic ion **34** is dominating.

Wagner-Meerwein-Umlagerungen von Norbornan-2-*endo*-diazonium-Ionen unter Beteiligung der 1—7-Bindung zum Bicyclo[3.1.1]heptan-System (Norpinyl-System) beobachtet man, wenn in 1-Stellung des Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüsts elektronenspendende Substituenten vorhanden sind, da hierdurch eine Stabilisierung des Norpinyl-Kations erreicht wird^{1,2)}.

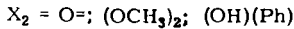
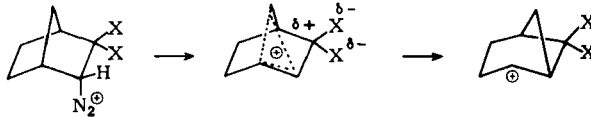


1) W. Kirmse, G. Arend und R. Siegfried, *Angew. Chem.* **82**, 174 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 165 (1970).

2) W. Kirmse und R. Siegfried, *Chem. Ber.* **105**, 2754 (1972).

Zusätzliche Donatorsubstituenten in der 7-Stellung erhöhen den Anteil der Umlagerung beträchtlich^{3,4)}.

Führt man jedoch elektronenziehende Substituenten in das Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst ein, so muß dies in der 3-Stellung geschehen, um zu einer Beteiligung der 1–7-Bindung bei der Umlagerung zu führen^{5–7)}. Die treibende Kraft der Umlagerung besteht hierbei in einer Trennung der benachbarten positiven Ladungen.



Die vorliegende Arbeit berichtet über den Einfluß elektronenziehender Substituenten in der 3-Stellung des Norbornyl-Systems.

Es wurden die sauer katalysierte Zersetzung von 3-Diazonorcampher (**5**) in Alkoholen verschiedener Nucleophilie sowie die Desaminierungen von 3,3-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazon (**16**), 7,7-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazon (**19**) und 3,3-Dimethoxy-5,6-dehydronorcampher-tosylhydrazon (**32**) in alkalischen Lösungen untersucht.

3-Oxonorbornan-2-diazonium-Ionen

Die sauer katalysierte Zersetzung des Diazonorcamphers **5** in wäßriger Lösung wurde bereits von *Yates et al.*^{5,6)} untersucht. Wir erzeugten 3-Oxonorbornan-2-diazonium-Ionen **1** + **11** durch Zersetzung von **5** mit Perchlorsäure in Alkoholen. Als Lösungsmittel unterschiedlicher Nucleophilie wurden 2,2,2-Trifluoräthanol, Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol verwendet. Die Produktverhältnisse zeigt Tab. 1.

Wir deuten die Ergebnisse folgendermaßen: Die Protonierung des 3-Diazonorcamphers (**5**) aus der sterisch weniger behinderten *exo*-Position führt zum *endo*-Diazonium-Ion **1**, welches unter Abspaltung von Stickstoff in das nichtklassische 1–7-verbrückte Norbornyl-Kation **2** übergeht⁸⁾. Aufgrund der Orbitalüberlappung führt die Reaktion mit dem Lösungsmittel zur Bildung der *endo*-Verbindungen **3** und **4**. Für das nichtklassische Kation **2** spricht das hohe *endo/exo*-Verhältnis der Produkte **3/6**, welches durch einen direkten S_N2-Angriff des Lösungsmittels auf das Diazonium-Ion **1** möglicherweise sogar noch verringert wird.

Nach unserer Meinung ist diese S_N2-Substitution zumindest in Methanol und Trifluoräthanol überwiegend für die Bildung von **6** verantwortlich, da dieses Produkt ja sonst nur über das nichtklassische Ion **12** gebildet werden kann, hier jedoch eine

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

⁴⁾ *W. Kirmse* und *G. Arend*, Chem. Ber. **105**, 2746 (1972).

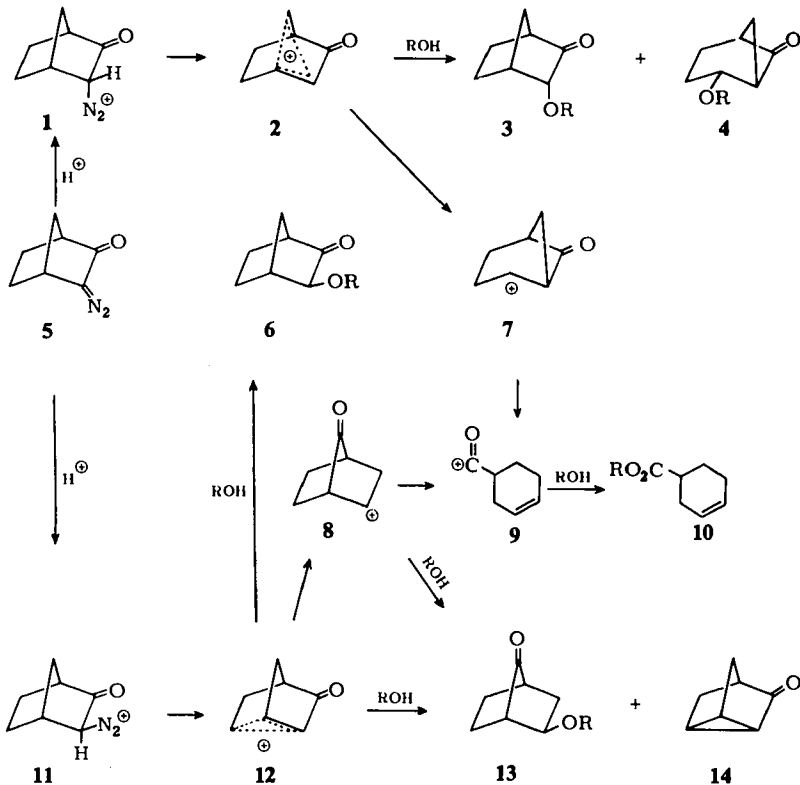
⁵⁾ *P. Yates* und *R. J. Crawford*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1561 (1966).

⁶⁾ *R. A. Blattel* und *P. Yates*, Tetrahedron Lett. **1972**, 1073.

⁷⁾ *C. J. Collins*, *V. F. Raaen*, *B. M. Benjamin* und *J. T. Glover*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3940 (1967).

⁸⁾ *W. Kirmse* und *R. Siegfried*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6564 (1968).

deutliche Bevorzugung von Produkt 13 aus sterischen und elektronischen Gründen auftreten sollte. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Desaminierung von 16 gestützt.



Tab. 1. Zersetzungen von 5 mit Perchlorsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Produktverteilung (%) ^{a)}					14	Sonst.
	3	4	6	10	13		
CH ₃ OH	43.1	31.3	9.3	13.5	2.3	0.5	—
CH ₃ CH ₂ OH	34.3	41.3	2.8	19.5	1.9	0.2	—
(CH ₃) ₂ CHOH	32.1	32.5	1.5	28.6	3.1	0.1	2.1
(CH ₃) ₃ COH	29.9	28.0	0.3	38.4	2.9	—	0.3
CF ₃ CH ₂ OH	25.3	12.0	7.0	55.5	0.2	—	—

a) Relative Ausbeuten.

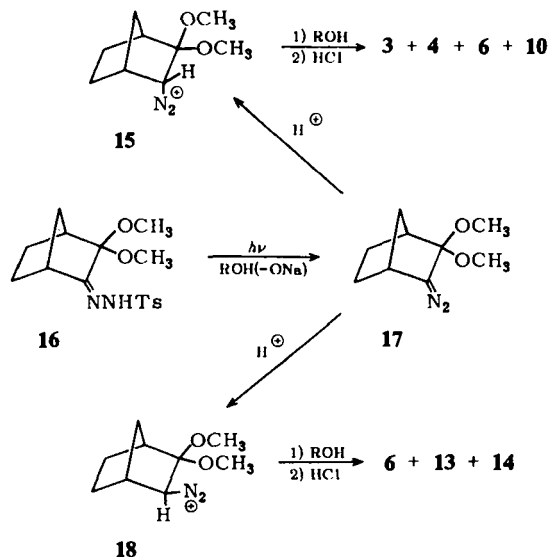
Betrachtet man in Tab. 1 die von Methanol nach Trifluoräthanol zunehmende Menge an 10 und die abnehmenden Mengen der Produkte 3 und 4, so läßt dies folgende Erklärung zu: Je größer die Lebensdauer des nichtklassischen Ions 2 wird, umso wahrscheinlicher wird seine Umlagerung zum klassischen Norpinyl-Kation 7,

das sich vorwiegend durch Ringöffnung zum Carboxonium-Ion **9** und anschließende Substitution zum 3-Cyclohexen-1-carbonsäureester **10** stabilisiert. Eine ähnliche Abhängigkeit der Produktverteilung von der Nucleophilie des Lösungsmittels fand *Winstein*⁹⁾ bei Norbornen-7-yl-Kationen. Nach seiner Erklärung liegt bei guten Nucleophilen der Übergangszustand der Reaktion nahe beim Kation, so daß dessen Ladungsverteilung produktbestimmend wird. Bei schlechteren Nucleophilen liegt der Übergangszustand näher am Produkt, so daß dessen Stabilität (Ringspannung) Einfluß gewinnt.

Die scheinbar geringere Nucleophilie von Isopropylalkohol und *tert*-Butylalkohol gegenüber Methanol scheint in unserem Fall in sterischen Wechselwirkungen begründet zu sein. Die Bildung des 3-Cyclohexen-1-carbonsäureesters **10** und damit des Carboxonium-Ions **9** über das Diazonium-Ion **11** und das klassische Kation **8** ist aufgrund der bei der Desaminierung von 7,7-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazon (**19**) erhaltenen Ergebnisse wenig wahrscheinlich.

3,3-Dimethoxynorbornan-2-diazonium-Ionen

Die Belichtung von 3,3-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazon (**16**) in alkalischer Lösung¹⁰⁾ ergibt durch Protonierung der Diazoverbindung **17** die Diazonium-Ionen **15** und **18**. Diese zerfallen nach dem bei der Zersetzung von 3-Diazonorcampher (**5**) diskutierten Mechanismus. Die Produktverteilung der Photolysen geht aus Tab. 2 hervor. Dabei wurden die gebildeten Methoxy-Acetale aus Gründen der Identifizierung mit halbkonzentrierter Salzsäure zu den Methoxy-Ketonen hydrolysiert.



⁹⁾ A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3133, 3135 (1966).

¹⁰⁾ W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

Tab. 2. Photolysen von **16** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Produktverteilung (%) ^{a)}						
	3	4	6	10	13	14	Sonst.
CF ₃ CH ₂ OH/(-ONa)	14.6	27.8	3.7	18.8	27.2	2.2	—
CH ₃ OH/(-ONa)	9.9	35.4	5.5	3.7	25.8	10.3	7.9

^{a)} Relative Ausbeuten.

Die alkalische Desaminierung von **16** in Methanol/Methylat unterscheidet sich von der sauer katalysierten Zersetzung des Diazonorcamphers **5** in Methanol in folgender Weise: Die Protonierung der Diazoverbindung **17** erfolgt nicht mehr ausschließlich aus der *exo*-Position, was eine Folge der sperrigen Methoxy-Gruppen sein muß. Daraus resultiert eine erhöhte Bildung des Produktes **13**.

Die Bildung des 3-Cyclohexen-1-carbonsäureesters **10** nimmt in Methanol/Methylat stark ab, was auf die hohe Nucleophilie des Methylat-Ions zurückzuführen ist. Das Norbornyl-Kation **2** wird also fast quantitativ abgefangen, so daß die Umlagerung zum Norpinyl-Kation **7** und damit die Esterbildung nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Gleichzeitig stellt man eine Verschiebung des Lösungsmittelangriffs am Kation **2** fest. Das Verhältnis der Produkte **4/3** ist bei der alkalischen Desaminierung von **16** etwa viermal größer als bei der sauren Zersetzung von **5** in Methanol. Wir erklären diese Unterschiede mit sterischen Wechselwirkungen in den α -Methoxy-Acetalen.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir noch einmal die Möglichkeit der Bildung des 3-Cyclohexen-1-carbonsäureesters **10** über das 6—1-verbrückte nichtklassische Norbornyl-Kation **12** bzw. **23**. Diese Kationen sollten durch Ladungsdelokalisierung über C-2 nicht stabilisiert werden, da durch die Substituenten in der 3-Stellung eine partiell positive Ladung am C-3 induziert wird. Die Umlagerung der nichtklassischen Kationen **12** bzw. **23** in die klassischen Ionen **8** bzw. **24** sollte daher energetisch begünstigt sein.

Da bei der alkalischen Desaminierung von **16** in Methanol/Methylat das Kation **24** mit etwa 40% zur Bildung der Produkte beiträgt, sollte auch die Bildung von **10** stark erhöht sein, wenn sich **23** über **24** in ein Dimethoxy-Analoges des Kations **9** umwandeln würde. Dies ist in Methanol/Methylat nicht der Fall. In Trifluoräthanol/Trifluoräthylat wird jedoch wieder eine größere Menge 3-Cyclohexen-1-carbonsäureester **10** gefunden.

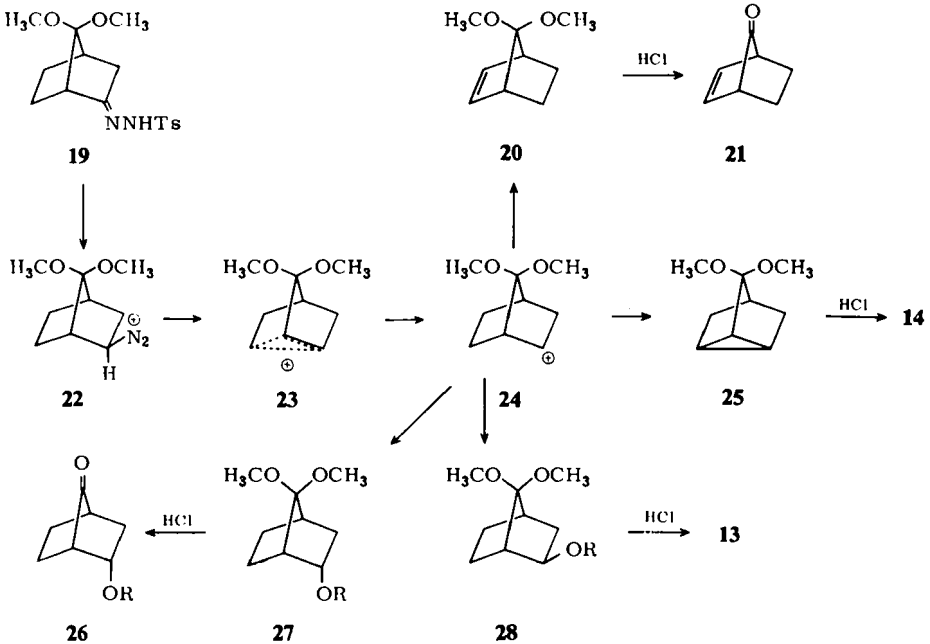
7,7-Dimethoxynorbornan-2-diazonium-Ionen

Um zwischen der Esterbildung über die Kationen **7** oder **8** zu unterscheiden, wurde das Diazonium-Ion **22** durch alkalische Desaminierung des 7,7-Dimethoxynorcampher-tosylhydrazons (**19**) erzeugt. Die Ergebnisse der Photolysen zeigt Tab. 3. Auch hier wurden die Acetale nach der Hydrolyse mit Säure als Methoxy-Ketone identifiziert.

Das fast völlige Fehlen des 3-Cyclohexen-1-carbonsäureesters **10** zeigt, daß das Ion **24** keine Ringöffnung zum Dimethoxy-Analogen des Kations **9** eingehen kann und somit die Esterbildung über ein klassisches Norpinyl-Kation vom Typ **7** erfolgen

Tab. 3. Photolysen von **19** in verschiedenen Lösungsmitteln

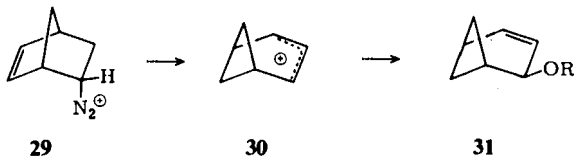
Lösungsmittel	Produktverteilung (%) ^{a)}				Sonst.
	10	13	14	21	
CF ₃ CH ₂ OH (-ONa)	0.5	52.9	37.2	0.4	9.0
CH ₃ OH (-ONa)	0.1	41.4	47.7	3.4	7.4

^{a)} Relative Ausbeuten.

muß. Das völlige Fehlen des *endo*-Produktes **26** veranlaßte uns zur ausschließlichen Formulierung des *exo*-Diazonium-Ions **22**. Produkt **13**, welches von *Gassman*¹¹⁾ bei der Solvolyse von 7,7-Dimethoxy-*endo*-norbornyl-*p*-toluolsulfonat gefunden wurde, trat bei uns erst nach der Hydrolyse der Methoxy-Acetale auf. Auch diese Tatsache spricht für die Bildung des Diazonium-Ions **22**.

3,3-Dimethoxy-5-norbornen-2-diazonium-Ionen

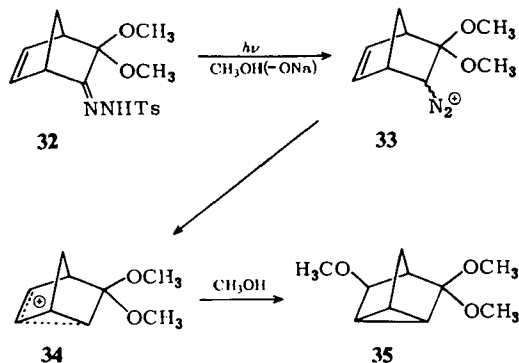
In einer früheren Arbeit²⁾ über 5-Norbornen-2-diazonium-Ionen **29** konnten wir in geringem Umfang (1.3%) eine Umlagerung in das Norpinenyl-System **31** nachweisen.



¹¹⁾ P. G. Gassman und J. L. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2429, 2433.

Wir erklärten diese Umlagerung mit der Stabilisierung des Norpinenyl-Kations **30** durch Allyl-Mesomerie. Es war nun von Interesse, diese Allyl-Stabilisierung mit dem Einfluß von zwei Methoxy-Substituenten in der 3-Position zu kombinieren. Sollten sich beide Einflüsse addieren, so sollte das zu einer Erhöhung der Umlagerung in das Bicyclo[3.1.1]heptan-System führen.

Wir erzeugten daher 3,3-Dimethoxy-5-norbornen-2-diazonium-Ionen **33** durch Belichtung des Tosylhydrazons **32** in Methanol/Methylat.



Wir isolierten Verbindung **35** mit einer Ausbeute von 66% (Relativausb. 92%). Die restlichen 8% bestanden aus acht verschiedenen Substanzen, unter denen sich nach Hydrolyse mit Säure und katalyt. Hydrierung keines der bisher identifizierten Methoxy-Ketone befand. Die Identifizierung von **35** erfolgte nach Wolff-Kishner-Reduktion des Methoxy-Ketons zum Nortricyclyl-methyläther.

Es zeigte sich, daß die Homoallyl-Umlagerung¹²⁾ zum Kation **34** die treibende Kraft dieser Umlagerung zum Produkt **35** darstellt. Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivate werden nicht gebildet.

Herrn Prof. Dr. *W. Kirmse* danke ich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung und Diskussion dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden unter dem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt und korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 257. ¹H-NMR-Spektren: Varian S-60A mit TMS als innerem Standard.

Gaschromatogramme, analytisch: Perkin-Elmer F20B mit Kapillarsäulen und 0.8 ml N_2/min als Trägergas; Präparativ: Wilkens 90P mit 6 m Säulen mit 9.5 mm Durchmesser und Helium als Trägergas.

Präparative Zersetzung von 3-Diazonorcampher (5) mit Perchlorsäure in Methanol: 9.2 g (68 mmol) **5**¹³⁾ in 100 ml absol. Methanol werden unter Rühren tropfenweise mit methanolischer Perchlorsäure (hergestellt aus 10 ml absol. Methanol + 20 Tropfen 70proz. Perchlorsäure) bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung versetzt. Danach zieht man die Haupt-

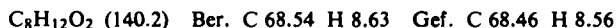
¹²⁾ J. D. Roberts, C. C. Lee und W. Saunders jr., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3034 (1955).

¹³⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und T. H. Colby, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4001 (1961).

menge des Methanols am Rotationsverdampfer ab und verdünnt den Rückstand mit 200 ml Wasser. Die wäßr. Phase wird dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Da unter den Reaktionsbedingungen teilweise eine Acetalisierung der gebildeten Methoxy-Ketone eintritt, werden die vereinigten Ätherauszüge mit 20 ml halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Es wird mit NaHCO_3 entsäuert, mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer hinterbleibt ein gelbes Öl, welches i. Vak. destilliert wird: 8.5 g (90%), Sdp. 87–120°C/15 Torr. Eine sorgfältige Fraktionierung ist nicht erforderlich, da die vollständige Trennung nur gaschromatographisch auf 20% Carbowax auf Chromosorb W, 170°C, 120 ml Helium/min, gelingt. Retentionszeiten: 14 14.0, 10 18.6, 6 29.0, 3 40.3, 13 52.0, 4 66.5 min.

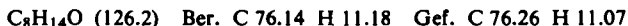
Die Produkte 3, 6 und 10 stimmten sowohl mit ihren IR- als auch NMR-Spektren mit authent. Vergleichsproben überein. Von 13 wurde wegen der geringen Ausbeute nur das IR-Spektrum verglichen.

Die Identifizierung von 4 wurde sowohl anhand der spektroskopischen Daten — IR (Film): 1780 (C=O), 1100 cm^{-1} (C—OCH₃). — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 5.98$ (m, 1H), 6.75 (s, OCH₃), 6.75–7.20 (m, 2H, Brückenköpfe), 7.70–8.75 (m, 6H),



als auch durch Wolff-Kishner-Reduktion zum 2-Methoxybicyclo[3.1.1]heptan erbracht: 1.04 g (6.70 mmol) 4 werden mit 1.20 g (38.6 mmol) Hydrazin und 1.60 g (29.6 mmol) KOH in 10 ml Triglycol nach Wolff-Kishner reduziert. Nach gaschromatographischer Abtrennung auf Siliconöl 20% SE 52 bei 100°C, 80 ml He/min, wurden 280 mg (30%) 2-Methoxybicyclo[3.1.1]heptan erhalten.

IR (Film): 2940; 2860; 2820; 1450; 1370; 1205; 1100; 970; 885 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 6.49$ (m, 1H), 7.68 (s, OCH₃), 7.43–8.60 (m, 9H), 1.02 (unsym. t 1H). Die spektroskopischen Daten waren identisch mit dem aus 2-Norpinanol¹⁴⁾ und Diazomethan dargestellten Vergleichsäther.



Analytische Zersetzungen von 5: 140 mg (1.00 mmol) 5 in 5 ml des jeweiligen absol. Alkohols werden, wie bei der präp. Zersetzung von 5 in Methanol beschrieben, umgesetzt. Die entstehenden Produkte wurden mit Ausnahme der Methoxy-Verbindungen nicht auf unabhängigem Wege synthetisiert, sondern nur aufgrund ihrer Retentionszeiten und Mengenverhältnisse zugeordnet.

Die analytische gaschromatographische Trennung erfolgte auf einer 50-m-Kapillarsäule 12 G 3 (Polypropylenglycol), 130°C. Die Retentionszeiten gibt Tab. 4 wieder.

Tab. 4. Retentionszeiten der Zersetzungsprodukte von 5 mit Perchlorsäure

Lösungsmittel	Retentionszeiten (min)					
	14	10	6	3	13	4
CH ₃ OH	10.5	12.0	15.0	16.4	23.1	27.4
C ₂ H ₅ OH	10.5	14.9	18.1	21.9	28.7	31.4
(CH ₃) ₂ CHOH	10.5	16.2	19.7	23.8	29.8	34.8
(CH ₃) ₃ COH	--	17.6	22.7	30.0	37.6	43.7
CF ₃ CH ₂ OH	--	10.1	12.9	15.1	24.3	28.2

¹⁴⁾ K. Crychtol, H. Musso und J. F. M. Oth, Chem. Ber. 105, 1798 (1972).

2-endo-Hydroxy-3-endo-methoxybicyclo[2.2.1]heptan: 15 g (0.12 mol) rohes *endo,endo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diol¹⁵⁾ werden in 50 ml absol. Äther gelöst und mit 10 Tropfen Borfluorid-Ätherat versetzt. Dazu gibt man aus 16 g (0.15 mol) Nitrosomethylharnstoff hergestelltes äther. Diazomethan. Man entsäuert mit festem K₂CO₃ und zieht den Äther am Rotationsverdampfer ab. Der gelbe ölige Rückstand wird destilliert. Ausb. 4.0 g (23%), Sdp. 83–90°C/14 Torr. Als Rückstand hinterbleibt unumgesetztes Diol, welches erneut eingesetzt werden kann. Die gaschromatographische Analyse auf einer 25-m-Kapillarsäule 10 G 3 (Polypropylenglycol), 120°C, ergibt ein Produktgemisch von 80% *2-endo-Hydroxy-3-endo-methoxybicyclo[2.2.1]heptan*, 15% *endo,endo-2,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan* und 5% des isomeren *exo,endo-2,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptans*. Die präparative Trennung gelingt auf 20% Carbowax auf Chromosorb W, 175°C, 100 ml He/min.

IR (Film): 3520 (OH), 2950, 2850, 2830 (CH), 1450, 1385, 1350, 1245, 1130, 1100 (C–OCH₃), 1070, 985, 790 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.22 (dd, 1H, J₁ = 4.5, J₂ = 9.5 Hz), 6.66 (dd, 1H, J₁ = 4.5, J₂ = 9.5 Hz), 6.68 (s, OCH₃), 7.46 (s, OH), 7.55–7.90 (m, 2H, Brückenköpfe), 8.20–9.00 (m, 6H).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.44 H 9.95

3-endo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on (3): 1.4 g (4 mmol) abgetrenntes *2-endo-Hydroxy-3-endo-methoxybicyclo[2.2.1]heptan* werden nach *Doering* et al.¹⁶⁾ mit Pyridin-SO₃ und Triäthylamin in DMSO oxidiert. Ausb. 720 mg (51%) nach gaschromatographischer Trennung auf 20% Carbowax auf Chromosorb W, 175°C, 120 ml He/min.

IR (Film): 2980, 2880, 2830, 1755 (C=O), 1450, 1300, 1205, 1130 (C–OCH₃), 1080, 1035, 995, 940, 910, 850, 770, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.50 (d, 1H), 6.40 (s, OCH₃), 7.25 (mc, 1H, Brückenkopf), 7.50 (mc, 1H, Brückenkopf), 7.80–8.70 (m, 6H).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.39 H 8.60

2-exo-Hydroxy-3-exo-methoxybicyclo[2.2.1]heptan: 6.9 g (54 mmol) *exo,exo*-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diol¹⁷⁾ werden, wie oben beschrieben, mit Diazomethan veräthert. Ausb. 3.26 g (43%), Sdp. 80–97°C/13 Torr. Die gaschromatographische Trennung analog 3 ergab 20% *exo,exo-2,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan* als Nebenprodukt.

IR (Film): 3520 (OH), 2960, 2875, 2830, 1450, 1385, 1290, 1145, 1100 (C–OCH₃), 1040, 990, 845, 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.64 (s, OCH₃), 6.85 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 7.20 (s, OH), 7.90 (m, 2H, Brückenköpfe), 8.20–9.20 (m, 6H).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.90 H 9.89

3-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on (6): 2.9 g (27.5 mmol) *2-exo-Hydroxy-3-exo-methoxybicyclo[2.2.1]heptan* werden wie bei 3 oxidiert. Ausb. 2.3 g (60%), Sdp. 77°C/13 Torr.

IR (Film): 2960, 2880, 2830, 1750 (C=O), 1450, 1260, 1185, 1115, 1100 (C–OCH₃), 1075, 1040, 905, 800, 755 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.77 (s, OCH₃), 7.18 (d, 1H), 7.65 (m, 1H, Brückenkopf), 7.72 (m, 1H, Brückenkopf), 7.80–8.85 (m, 6H).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.62 H 8.73

2-exo-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-7-on (13): In eine Lösung von 500 mg 70proz. Perchlorsäure in 50 ml absol. Methanol tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 40 g (0.37 mol) Norbornenepoxid¹⁸⁾ in 50 ml absol. Methanol. Nach beendetem Zutropfen

¹⁵⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

¹⁶⁾ J. R. Parikh und W. v. E. Doering, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5505 (1967).

¹⁷⁾ K. B. Wiberg und K. A. Saegebarth, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2824 (1957).

¹⁸⁾ H. M. Walborsky und D. F. Loncrini, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5399 (1954).

rührt man noch 1 h. Überschüss. Perchlorsäure wird mit festem K_2CO_3 zerstört. Nach Abfiltrieren des K_2CO_3 zieht man das Methanol am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird fraktioniert. Fraktion I Ausb. 33 g (62%), Sdp. 78–100°C/13 Torr, Fraktion II 17 g (33%), Sdp. 100–125°C/13 Torr.

Fraktion I besteht hauptsächlich aus 2-*exo*-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-7-*syn*-ol, während Fraktion II die isomere *anti*-Verbindung als Hauptprodukt enthält. Als Strukturbeweis kann gelten, daß aus beiden Isomeren bei der Oxidation dasselbe Keton **13** entsteht.

2.9 g (20 mmol) 2-*exo*-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-7-*syn*-ol (Fraktion I) werden analog **3** oxidiert. Ausb. 1.9 g (68%) **13**, auf Siliconöl 20% SE 30, 150°C, 80 ml He/min, getrennt.

IR (Film): 2940, 2880, 2830, 1840, 1780 (C=O), 1480, 1360, 1215, 1140, 1095 (C–OCH₃), 1055, 980, 950, 890, 710 cm⁻¹. -- ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.45 (t, 1H), 6.75 (s, OCH₃), 7.80 bis 8.70 (m, 6H).

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.52 H 8.59

2-*endo*-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-7-on (**26**) wurde auf dem von *Meinwald*¹⁹⁾ beschriebenen Weg durch Photolyse von Norcampher in Methanol und Oxidation des entstehenden Alkohols synthetisiert.

Photolyse von 3,3-Dimethoxynorcampher-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**16**): 20 g (0.12 mol) 3,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on²⁰⁾ und 22.5 g (0.12 mol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin werden in 250 ml absol. Methanol gelöst und zur Katalyse der Reaktion mit 5 ml Pyridin versetzt. Man rührt über Nacht und fällt dann das Tosylhydrazon durch Zugabe von Wasser aus. Ausb. 28.5 g (63%), Schmp. 87–89°C (Zers.) (aus verd. Methanol).

$C_{16}H_{22}N_2O_4S$ (338.4) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 Gef. C 56.72 H 6.52 N 8.47

338 mg (1.0 mmol) **16** und 1.2 mmol Natriummethylat wurden in 5 ml Methanol in einem Quarz-Ringgefäß mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) 1 h bei 20°C belichtet. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert mit 20 ml Äther. Der Ätherauszug wird zweimal mit 2 ml halbkonz. Salzsäure geschüttelt. Danach wird entsäuert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Zur gaschromatographischen Analyse engt man den Äther auf etwa 2–3 ml ein. Die Gaschromatographiebedingungen entsprechen den bei **5** angegebenen. Retentionszeiten siehe Tab. 4.

Eine analoge Belichtung wurde mit 174 mg (0.51 mmol) **16** und 0.58 mmol Natrium-2,2,2-trifluoräthylat in 5 ml 2,2,2-Trifluoräthanol ausgeführt.

Photolyse von 7,7-Dimethoxynorcampher-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**19**): 2.1 g (12.2 mmol) 7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on²¹⁾ werden analog **16** mit 2.2 g (12.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 20 ml Methanol umgesetzt. Ausb. 1.45 g (35%), Schmp. 182–184°C (Zers.) (aus verd. Methanol).

$C_{16}H_{22}N_2O_4S$ (338.4) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 Gef. C 56.94 H 6.57 N 8.17

174 mg (0.51 mmol) **19** werden mit 0.55 mmol Natriummethylat in 5 ml Methanol bzw. 0.56 mmol Natrium-2,2,2-trifluoräthylat in 5 ml 2,2,2-Trifluoräthanol analog **16** belichtet. Gaschromatographiebedingungen siehe bei **5**. Retentionszeiten gibt Tab. 4 wieder.

Photolyse von 3,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**32**): 5.0 g (0.03 mol) 3,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on²¹⁾ und 5.2 g (0.03 mol) *p*-Toluolsul-

¹⁹⁾ J. *Meinwald* und R. A. *Chapman*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3225 (1968).

²⁰⁾ P. G. *Gassman* und J. L. *Marshall*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2829 (1966).

²¹⁾ H. D. *Scharf* und W. *Küsters*, Chem. Ber. **105**, 564 (1972).

fonylhydrazin werden analog **16** in 80 ml absol. Methanol umgesetzt. Ausb. 7.7 g (76%), Schmp. 90–92°C (Zers.) (aus verd. Methanol). Die Substanz kristallisiert mit Kristallwasser und ist nicht ohne Zersetzung wasserfrei zu erhalten.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt neben der OH-Bande (3550 cm^{-1}) eine stark verschobene NH-Bande (3470 cm^{-1}), was auf Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen sein muß. Beim Versuch, das Kristallwasser bei 50°C über KOH zu entfernen, tritt zwar Zersetzung ein, doch verschwinden die Banden bei 3550 und 3470 cm^{-1} . Gleichzeitig tritt jetzt eine neue NH-Bande bei 3200 cm^{-1} auf, welche der normalen Lage der NH-Schwingung in Tosylhydrazonen entspricht.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (354.4) Ber. C 54.23 H 6.26 N 7.91 Gef. C 53.82 H 6.13 N 8.24

3.50 g (11.3 mmol) 3,3-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazon werden mit 11.3 mmol Natriummethylat in 40 ml absol. Methanol bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung belichtet. Dann zieht man das Methanol am Rotationsverdampfer ab und verdünnt mit 100 ml Wasser. Die wäßr. Phase wird dreimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherauszüge mit Na_2SO_4 wird der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird präparativ gaschromatographisch auf Siliconöl 20% SE 52, 170°C, 100 ml He/min, getrennt. Ausb. 1.4 g (66%).

IR (Film): 3060, 2930, 2820, 1450, 1355, 1320, 1230, 1195, 1145, 1090, 1060, 970, 845, 830, 805 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 6.32$ (mc, 1H), 6.81 (s, OCH_3), 6.84 (s, OCH_3), 6.90 (s, OCH_3), 8.03 (s, 1H), 8.37 (s, 2H), 8.64 (s, 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.24 H 8.66

Auf Grund der spektroskopischen Daten erschien die Struktur **35** wahrscheinlich, die folgendermaßen bewiesen wurde:

1.4 g (7.5 mmol) des aus der Photolyse von **32** erhaltenen Hauptproduktes werden in 20 ml Äther gelöst und mit 1 ml konz. Salzsäure geschüttelt. Nach Entsäuern mit NaHCO_3 wird der Äther getrocknet. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer erhält man ein Öl, welches mit 1.2 g Hydrazin (38.6 mmol), 1.6 g (29.6 mmol) KOH in 5 ml Triglycol nach Wolff-Kishner reduziert wird. Nach der präp. gaschromatographischen Abtrennung auf Siliconöl 20% SE 52, 120°C, 70 ml He/min, wurden 385 mg (41%) Nortricyclmethyläther erhalten, wie die Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit einer authent. Vergleichsprobe²²⁾ ergab.

²²⁾ G. T. Youngblood, C. D. Trivette, Jr., und P. Wilder, Jr., J. Org. Chem. **23**, 684 (1958).