

Desaminierungsreaktionen, 23¹⁾

Umlagerungen von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Derivaten

Wolfgang Kirmse* und Karl-Heinz Wahl

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

Eingegangen am 13. März 1974

Der Zerfall der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-diazonium-Ionen **20** (*exo*) und **22** (*endo*) wurde untersucht, um die Nachbargruppenbeteiligung von Cyclopropan-Resten bei Desaminierungsreaktionen aufzuklären. Im Gegensatz zur Solvolyse des entsprechenden Sulfonats **49** erhielten wir aus **20** keine Produkte, die auf eine Beteiligung des Cyclopropanrings hinweisen. Direkte Substitution unter Konfigurationserhaltung war die Hauptreaktion von **20**, während bei **22** Wagner-Meerwein-Umlagerung vorherrschte. Die *endo*-Konfiguration des Hauptprodukts **25** aus **22** muß auf die Cyclopropylcarbinyl-Struktur des umgelagerten Kations **56** zurückgeführt werden. Die Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-diazonium-Ionen **57** (*endo*) und **69** (*exo*) unterschieden sich in ihrem Verhalten erheblich von den gesättigten Analogen. **57** lieferte fast ausschließlich tetracyclische Produkte (z. B. **58**). **69** bevorzugte die 5,6-Verschiebung von C-4, die zu einem Allyl-Kation **78** führt, ging aber teilweise auch in Produkte vom Typ **58** über.

Deamination Reactions, 23¹⁾

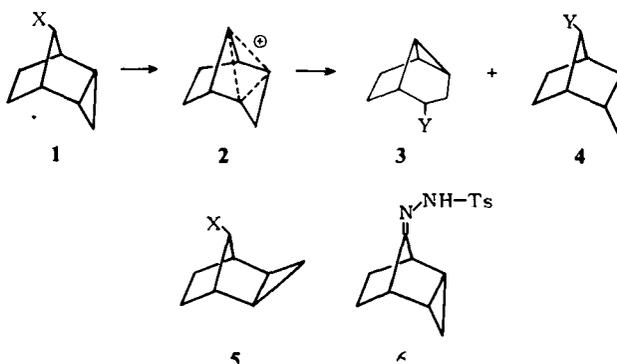
Rearrangements of Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane Derivatives

The decomposition of tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane-6-diazonium ions **20** (*exo*) and **22** (*endo*) has been studied to elucidate the effect of neighbouring cyclopropyl in deamination reactions. In contrast to the solvolysis of the corresponding sulfonate **49** no products indicating participation of the cyclopropane ring were obtained from **20**. Direct displacement with retention of configuration was the major reaction of **20** whereas Wagner-Meerwein rearrangement predominated with **22**. The *endo*-configuration of the major product **25** obtained from **22** must be attributed to the cyclopropylcarbinyl structure of the rearranged cation **56**. The tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-ene-6-diazonium ions **57** (*endo*) and **69** (*exo*) differed substantially in behavior from their saturated analogues. **57** produced tetracyclic products (e. g., **58**) almost exclusively. **69** preferred the 5,6-shift of C-4, leading to an allyl cation **78**, but also showed some leakage to products of the type of **58**.

Der Zerfall aliphatischer Diazonium-Ionen bedarf wegen seiner geringen Aktivierungsenergie der Unterstützung durch Nachbargruppen weit weniger als die Solvolyse von Sulfonsäureestern oder Halogeniden. Das Studium von Nachbargruppen-Effekten ist daher besonders geeignet, Stickstoff als Abgangsgruppe näher zu charakterisieren. Wir berichten hier über eine derartige Untersuchung an Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Derivaten.

¹⁾ 22. Mittel.: J. Alberti, R. Siegfried und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 1974, im Druck.

Als eindrucksvolles Beispiel einer Cyclopropan-Beteiligung ist die Solvolyse von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-8-yl-Derivaten in die Literatur eingegangen²⁻⁴). Die *endo-anti*-Verbindungen **1** solvolysieren ca. 10¹²mal rascher als die *exo-anti*-Isomeren **5**; die Struktur der Hauptprodukte **3** und die Stereochemie der Nebenprodukte **4** sind ebenfalls in Einklang mit einem delokalisierten Kation **2** als Zwischenstufe.



Die Bildung von **3** (Y = OCH₃) als Hauptprodukt und von **4** (Y = OCH₃) als Nebenprodukt bei der Thermolyse des Tosylhydrazons **6** in Gegenwart von CH₃OH/CH₃ONa⁵) weist darauf hin, daß die Reaktionen des Diazonium-Ions **1** (X = N₂[⊕]) in ähnlicher Weise durch den Cyclopropanring als Nachbargruppe gesteuert werden. Wir haben uns mit dem homologen Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-System befaßt in der Erwartung, dort eine unterschiedliche Nachbargruppen-Beteiligung bei Desaminierung und Solvolyse anzutreffen.

Synthese von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Derivaten

Wir führten unsere Untersuchungen mit *exo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Derivaten aus, die durch Dien-Synthese aus Cycloheptatrien zugänglich sind. Mit Acrylnitril im Autoklaven erhält man ein Produktgemisch, das *exo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*- und -*endo*-carbonitril (**7**) etwa im Verhältnis 1:1 enthält⁶). Durch Destillation an einer Spaltrohrkolonne konnten wir das *endo*-Nitril abtrennen; das *exo*-Isomere war jedoch auf diesem Weg nicht rein zu erhalten. Mit Wasserstoffperoxid in schwach alkalischer Lösung wurde das *endo*-Nitril **7** in das Säureamin **8** umgewandelt und hieraus durch *Hofmann*-Abbau das Amin **9** erhalten. Durch Chlorierung von **7** (*exo-endo*-Gemisch) mit Phosphorpentachlorid und anschließende Hydrolyse mit Kalilauge in Dimethylsulfoxid gewinnt man Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-on (**11**)⁷). Die Doppelbindung konnte in **9** und **11** katalytisch hydriert werden, ohne daß hierbei der Cyclopropan-Ring angegriffen wurde.

²) H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1953 (1967).

³) M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1954 (1967).

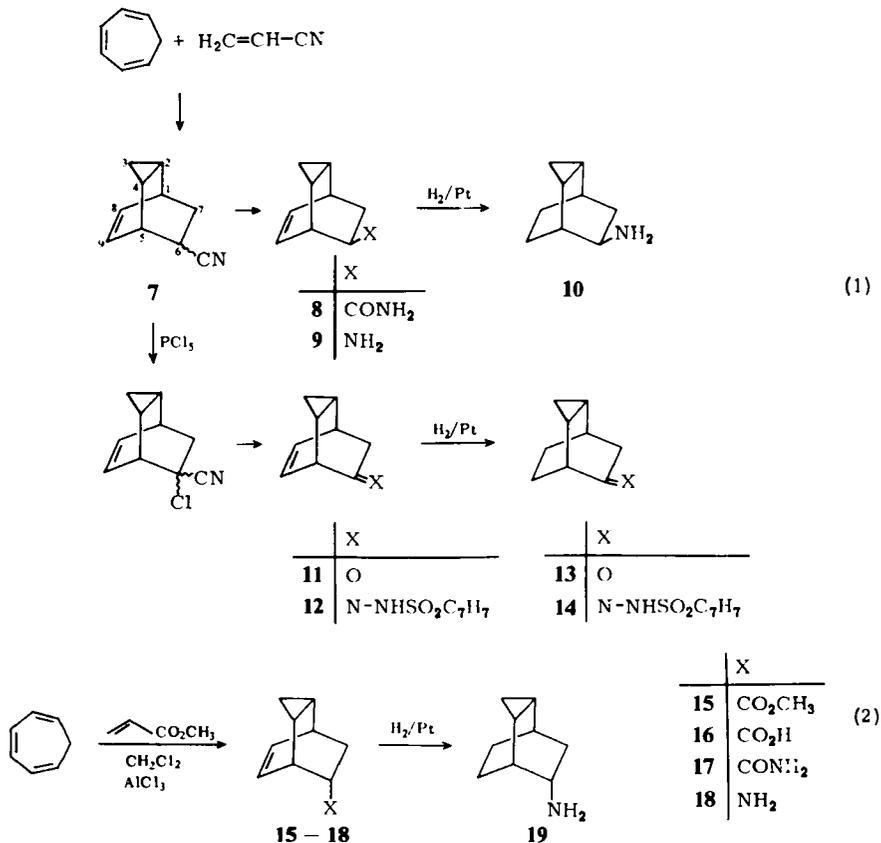
⁴) J. S. Haywood-Farmer und R. E. Pincock, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3020 (1969).

⁵) P. K. Freeman, R. S. Raghavan und D. G. Kuper, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5288 (1971).

⁶) D. Belluš, G. Helferich und C. D. Weis, Helv. Chim. Acta **54**, 463 (1971).

⁷) P. K. Freeman, D. M. Balls und D. J. Brown, J. Org. Chem. **33**, 2211 (1968).

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*-carbonsäure-methylester (**15**) ist durch Aluminiumchlorid-katalysierte Diels-Alder-Reaktion von Cycloheptatrien mit Acrylsäure-methylester zugänglich⁶⁾. Über die Zwischenstufen **16** und **17** wurden hieraus die *exo*-Amine **18** und **19** erhalten. **15** erfuhr durch Natriummethylat Epimerisierung zu einem Gemisch *exo:endo* = 70:30. Durch Veresterung der Carbonsäure **16** haben wir jedoch gezeigt, daß die Verseifung **15** → **16** ohne Epimerisierung (< 0.5%) verlief.

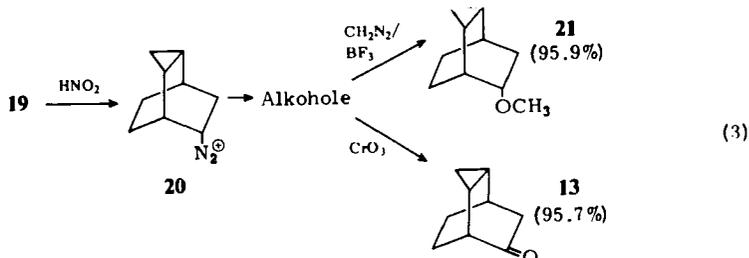


Zerfall von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-diazonium-Ionen

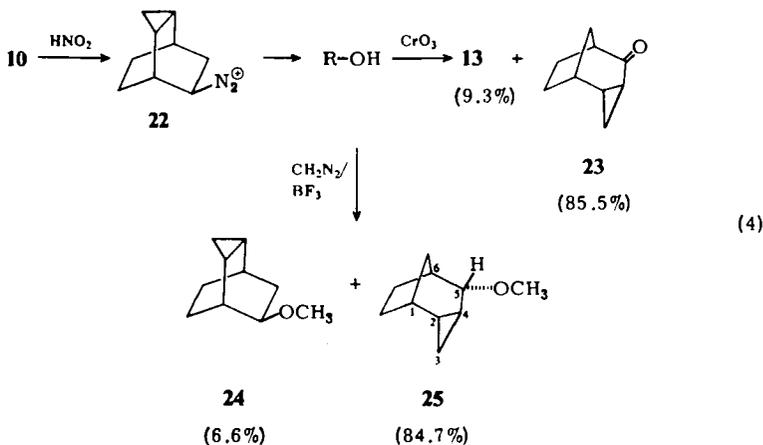
Die Desaminierung der Amine **10** bzw. **19** erfolgte mit Natriumnitrit in verdünnter Perchlorsäure (pH 3–4). Da sich die entstehenden Alkohole gaschromatographisch schlecht trennen ließen, wurden die Produktgemische teils mit Diazomethan/Bortrifluorid veräthert, teils mit Chromsäure zu den Ketonen oxidiert. Gemische von Methyläthern erhielten wir auch durch Belichtung des Tosylhydrazons **14** in Methanol/Natriummethylat. Bei dieser photochemischen Variante⁸⁾ der Bamford-Stevens-Reaktion bildet sich zunächst die Diazoverbindung, welche durch Methanol zum Diazonium-Ion (*exo:endo*-Gemisch) protoniert wird. Alternativ belichteten wir **14** in Natronlauge und oxidierten die entstandenen Alkohole mit Chromsäure.

⁸⁾ W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

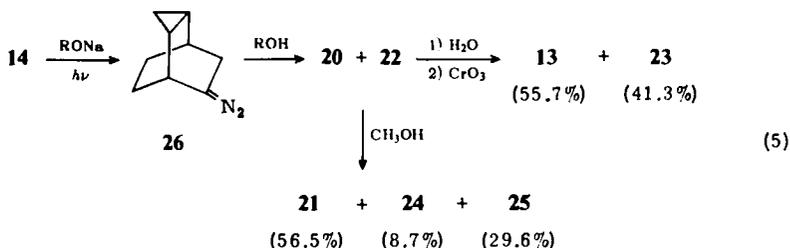
Besonders übersichtlich verlief die Desaminierung des *exo*-Amins **19**. Als Hauptprodukt wurde nach Verätherung 6-*exo*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan (**21**) (95.9%) bzw. nach Oxidation *exo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-on (**13**) (95.7%) erhalten. Ein Nebenprodukt (4.1% bei Verätherung, 4.3% bei Oxidation) konnte nicht aufgeklärt werden. **21** wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparats (s. u.) identifiziert.



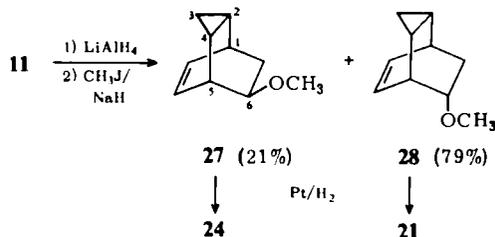
Die analoge Umsetzung des *endo*-Amins **10** ergab neben wenig 6-*endo*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan (**24**) vorwiegend 5-*endo*-Methoxy-*endo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (**25**) bzw. die entsprechenden Ketone **13** und **23**. Auch hier konnte ein weiteres Produkt (8.7% bei Verätherung, 5.2% bei Oxidation) nicht aufgeklärt werden.



Unsere Ergebnisse mit dem Tosylhydrazon **14** (Gl. 5) weisen erwartungsgemäß auf eine Produktbildung aus den beiden Diazonium-Ionen **20** und **22** hin, wobei **20** nur schwach überwiegt. Die Präferenz des 6-Diazo-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonans (**26**) für eine *endo*-Protonierung ist demnach wenig ausgeprägt.



Vergleichspräparate der Äther **21** und **24** stellten wir aus **11** her. Die Reduktion mit Lithiumalanat und anschließende Verätherung mit Methyljodid/Natriumhydrid ergab *endo*- und *exo*-6-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en (**27** und **28**) im Verhältnis 1:3.7. Diese Äther ließen sich durch PGC trennen und wurden anschließend katalytisch hydriert. Die Zuordnung ergibt sich aus den Mengenverhältnissen bei der Reduktion und aus der geringeren Abschirmung von 6-H im NMR-Spektrum von **28**.



Erste Hinweise auf die Struktur von **25** gaben die Spektren des entsprechenden Ketons **23**. Während das NMR-Spektrum eine Cyclopropan-CH₂-Gruppierung unterhalb $\delta - 1$ ppm erkennen ließ, deutete $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ eine Konjugation von Carbonylgruppe und Cyclopropan-Ring an. Die Konfiguration von **25** konnte nur durch Synthese aller möglichen 5-Methoxytricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonane geklärt werden, die in den folgenden Formelschemata skizziert ist.

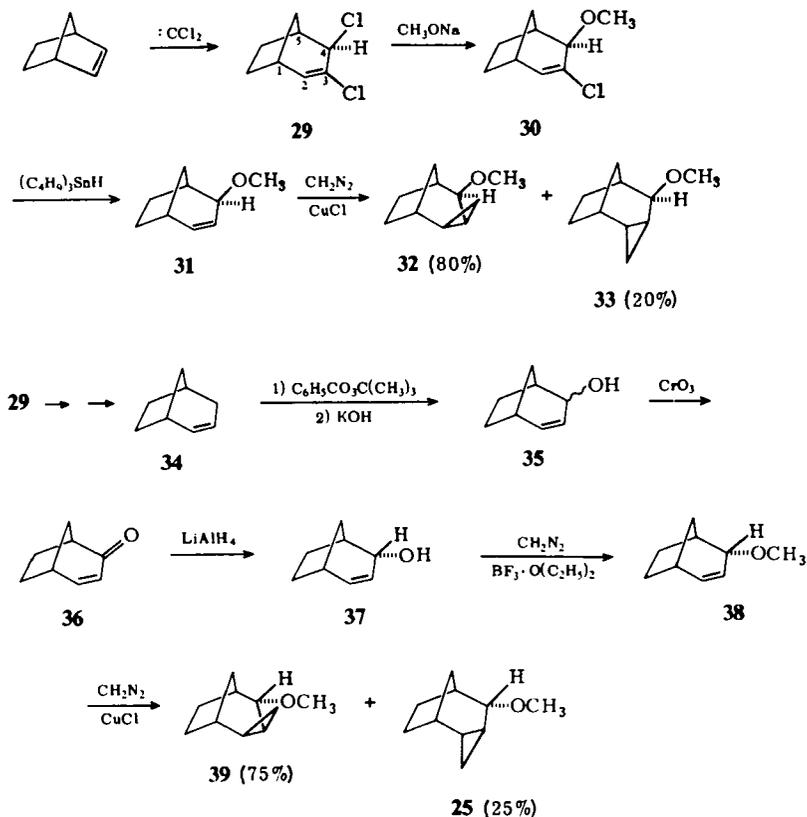
Die *exo*-Stellung des 4-Cl in **29** ist gesichert⁹⁾; die Ähnlichkeit der NMR-Spektren von **29** und **30**, insbesondere der 4,5-Kopplung von ca. 3 Hz, legt für **30** die *exo*-Stellung der Methoxygruppe nahe. Die reduktive Entfernung des 3-Cl aus **30** gelang nur mit Tributylzinnhydrid; die häufig verwendete Reduktion mit Natrium in *tert*-Butylalkohol oder flüssigem Ammoniak führte unter gleichzeitiger Spaltung des Allyläthers zu **34**. Die Methylenierung von **31** mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid ergab zwei Produkte im Verhältnis 4:1; dem Hauptprodukt schreiben wir die Struktur des 5-*exo*-Methoxy-*exo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonans (**32**) zu.

In die Reihe der 4-*endo*-Derivate führte die Reduktion des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ons (**36**), das aus **34** nach dem Verfahren von Goering¹⁰⁾ erhalten wurde. Das durch Verätherung des Rohprodukts **37** gewonnene **38** enthielt 10% des *exo*-Isomeren **31**, von dem es durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnte. Für das Hauptprodukt der Methylenierung von **38** wird wieder die *exo*-Struktur **39** angenommen.

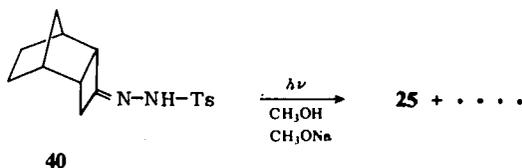
Während die beschriebenen Synthesen die Konfiguration der Methoxygruppe zweifelsfrei festlegen, beruht die Zuordnung der Cyclopropan-Konfiguration auf der Annahme einer bevorzugten *exo*-Methylenierung von **31** und **38**. Diese Annahme wird gestützt durch das analoge Verhalten des Bicyclo[3.2.1]oct-2-ens, dessen Methylenierung *exo*- und *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan im Verhältnis 2.2:1 ergab. Die isomeren Tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonane waren bereits auf anderem Wege dargestellt

⁹⁾ W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. La Prade, J. Org. Chem. **28**, 2200 (1963); R. C. De Selms und C. M. Combs, ebenda **28**, 2206 (1963); C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2183 (1965).

¹⁰⁾ H. L. Goering und U. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3753 (1964); H. L. Goering, R. W. Greiner und M. F. Sloan, ebenda **83**, 1391 (1961).



worden¹¹⁾. Ferner erhielt *Miller*¹²⁾ **25** als Hauptprodukt der Belichtung des Tosylhydrazons **40** in Methanol/Natriummethylat. In diesem Fall ist die *endo*-Stellung des Cyclopropanrings durch das Ausgangsmaterial vorgegeben.



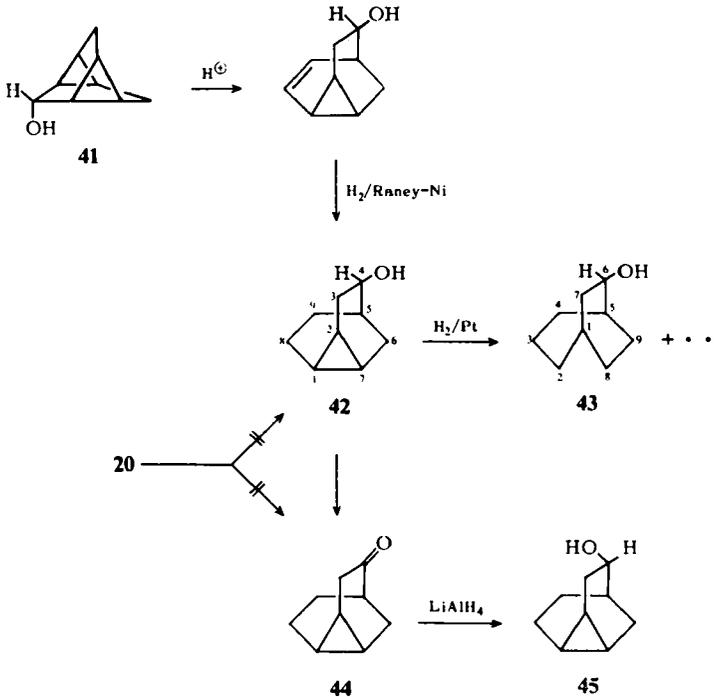
Im Hinblick auf eine Beteiligung des Cyclopropanrings an den Reaktionen von **20** war zu prüfen, ob sich Tricyclo[3.2.2.0^{2,7}]nonan-Derivate unter den Reaktionsprodukten befanden. *Musso*¹³⁾ erhielt durch säurekatalysierte Umlagerung von Triaster-

¹¹⁾ C. W. Jefford, D. Kirkpatrick und F. Delay, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8905 (1972); C. W. Jefford, U. Burger und F. Delay, Helv. Chim. Acta **56**, 1083 (1973).

¹²⁾ R. D. Miller, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch R. D. Miller und D. L. Dolce, Tetrahedron Lett. **1973**, 4403.

¹³⁾ U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, Angew. Chem. **79**, 152 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 176 (1967); H. Musso, Angew. Chem. **80**, 290 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 306 (1968), und unveröffentlichte Ergebnisse.

anol (**41**) und schonende Hydrierung Tricyclo[3.2.2.0^{2,7}]nonan-4-*endo*-ol (**42**), dessen Konfiguration durch weitere Hydrierung zum bekannten Bicyclo[3.2.2]nonan-6-*exo*-ol (**43**)¹⁴ festgelegt wurde. Der epimere Alkohol **45** wurde durch Reduktion des Ketons **44** erhalten. Durch gaschromatographischen Vergleich stellten wir fest, daß sich weder **42** und **45** noch (nach Oxidation) **44** unter den Produkten der Desaminierung von **10**, **14** und **19** befanden.



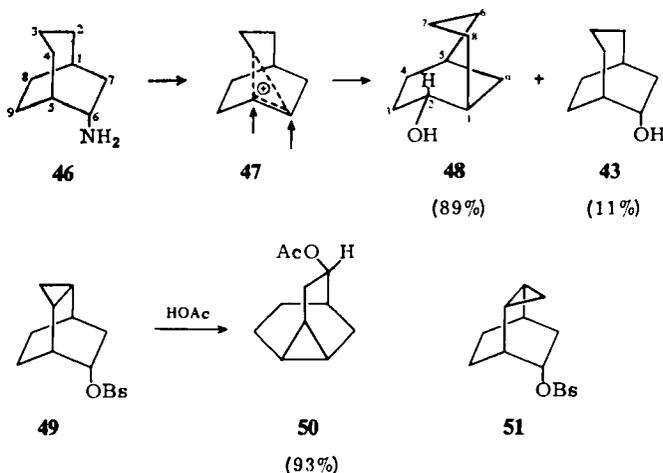
Diskussion der Ergebnisse

Die stereoisomeren Diazonium-Ionen **20** und **22** liefern völlig verschiedene Produkte; es ist offensichtlich, daß sie nicht über die (gemeinsame) Zwischenstufe eines Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonyl-Kations reagieren. Beteiligt sich der Cyclopropanring am Zerfall des *exo*-Diazonium-Ions **20**? Zur Beantwortung dieser Frage ist ein Vergleich mit der Desaminierung von Bicyclo[3.2.2]non-6-*exo*-ylamin (**46**)¹⁴ und mit der Solvolyse von *exo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-*exo*-ol-brombenzolsulfonat (**49**)¹⁵ aufschlußreich.

46 unterscheidet sich von **19** nur durch das Fehlen der C-2—C-4-Bindung. Das Hauptprodukt **48** der Desaminierung von **46** entsteht durch Alkylverschiebung. Es

¹⁴ M. Hartmann, Liebigs Ann. Chem. **729**, 8 (1969).

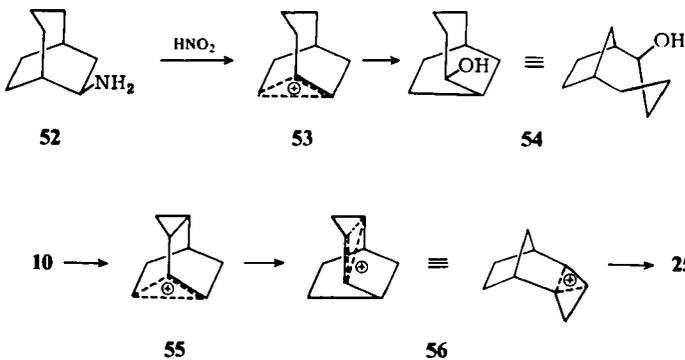
¹⁵ Y. E. Rhodes und P. E. Schueler, unveröffentlicht; P. E. Schueler, Dissertation, New York University 1972.



wandert ausschließlich die Brücke in *trans*-Stellung zur Abgangsgruppe. Die stereospezifische Substitution an C-5 und C-6 in **46** entspricht einer Nachbargruppen-Beteiligung von C-4, die durch eine verbrückte Zwischenstufe **47** dargestellt werden kann. Die stereospezifische Bildung von **21** ist *kein* Hinweis auf eine Nachbargruppen-Beteiligung des Cyclopropanrings, da **43** ebenso stereospezifisch gebildet wird. Andererseits verhindert der Cyclopropanring die Bildung eines **48** analogen Produktes aus **19**, obwohl Cyclopropyl zumindest bei Pinakolon-Umlagerungen leichter wandert als Alkyl¹⁶⁾. Man kann diesen Effekt als Stabilisierung des entstehenden p-Orbitals an C-6 durch den Cyclopropanring deuten, doch sind auch andere Erklärungen denkbar. Viel eindeutiger als **19** und **46** unterscheiden sich **19** und **49** in ihrem Solvolyse-Verhalten. **49** reagiert ca. 70mal rascher als die *endo*-Verbindung **51** und liefert das tricyclische Acetat **50** als Hauptprodukt¹⁵⁾. Hier ist eine Beteiligung des Cyclopropanrings unverkennbar. Wir finden damit in der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Reihe tatsächlich einen abgestuften Nachbargruppen-Effekt des Cyclopropanrings je nach Abgangsgruppe: deutlich ausgeprägt im Sulfonsäureester **49**, kaum erkennbar im Diazonium-Ion **20**.

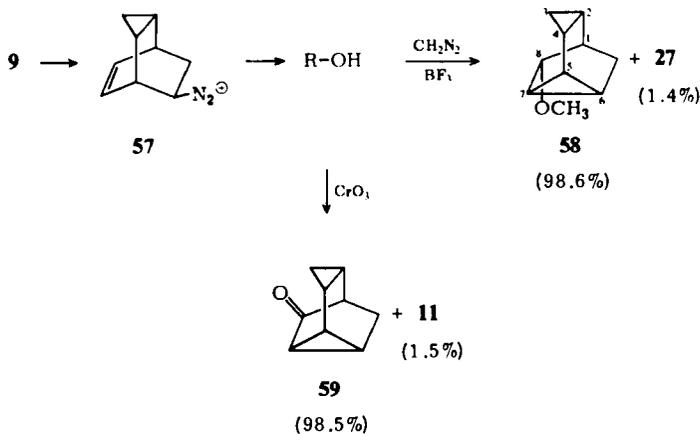
Die Produktbildung aus dem *endo*-Amin **10** erfolgt wie bei der Desaminierung von Bicyclo[3.2.2]non-6-*endo*-ylamin (**52**) vorwiegend unter Wanderung von C-9. Die Produkte **25** und **54** unterscheiden sich jedoch in der Konfiguration der OR-Gruppe. Während diese bei **54** entsprechend der Abschirmung von C-5 durch die wandernde Gruppe (alternativ: verbrücktes Ion **53**) *exo*-Stellung einnimmt, hat **25** *endo*-Konfiguration. Eine mögliche Erklärung bietet der rasche Übergang von **55** in das Bicyclobutonium-Ion **56**, dessen Konfiguration den *endo*-Angriff des Nucleophils erzwingt. Da **56** aus **40** direkt hervorgehen kann, wird damit auch die Bildung von **25** aus **40** verständlich.

¹⁶⁾ T. Shono, K. Fujita, S. Kumai, T. Watanabe und I. Nishiguchi, Tetrahedron Lett. 1972, 3249.



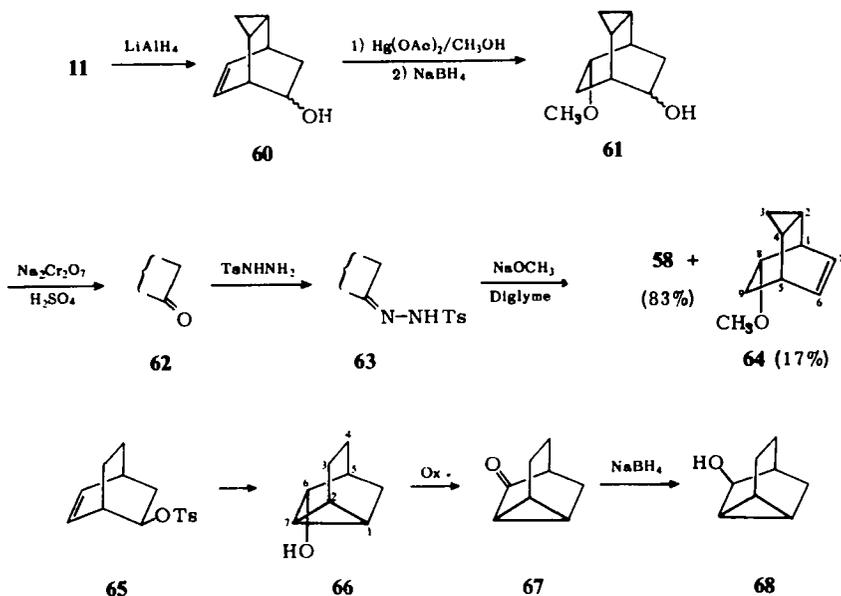
Zerfall von Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-diazonium-Ionen

Die ungesättigten Amine **9** und **18** sowie das Tosylhydrazon **12** wurden unter den gleichen Bedingungen umgesetzt wie die entsprechenden Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-Derivate. Die Desaminierung des *endo*-Amins **9** ergab nach Verätherung 8-*exo*-Methoxy-*endo*-tetracyclo[4.2.1.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**58**) (98.6%) und 6-*endo*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en (**27**) (1.4%). Durch Oxidation der Desaminierungsprodukte wurden die entsprechenden Ketone **59** (98.5%) und **11** (1.5%) erhalten.



Die NMR-Spektren von **58** und **59** zeigten keine Signale im Bereich olefinischer Protonen. Zur weiteren Sicherung der tetracyclischen Struktur wurde **58** auf folgendem Weg synthetisiert: Methoxymercurierung des Alkohols **60** (*exo/endo*-Gemisch) und anschließende Reduktion mit Natriumborarat führte zum Methoxyalkohol **61**, der ohne Isolierung zum Keton **62** oxidiert wurde. **62** war nach NMR und GC einheitlich, so daß die Einführung der Methoxygruppe stereospezifisch und regiospezifisch verlaufen muß. Zur Regiospezifität sei auf die Methoxymercurierung des 2-*exo*-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-5-ens verwiesen¹⁷⁾, die zu 92% an C-5 und zu 8% an C-6 erfolgt.

¹⁷⁾ P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4725 (1970).



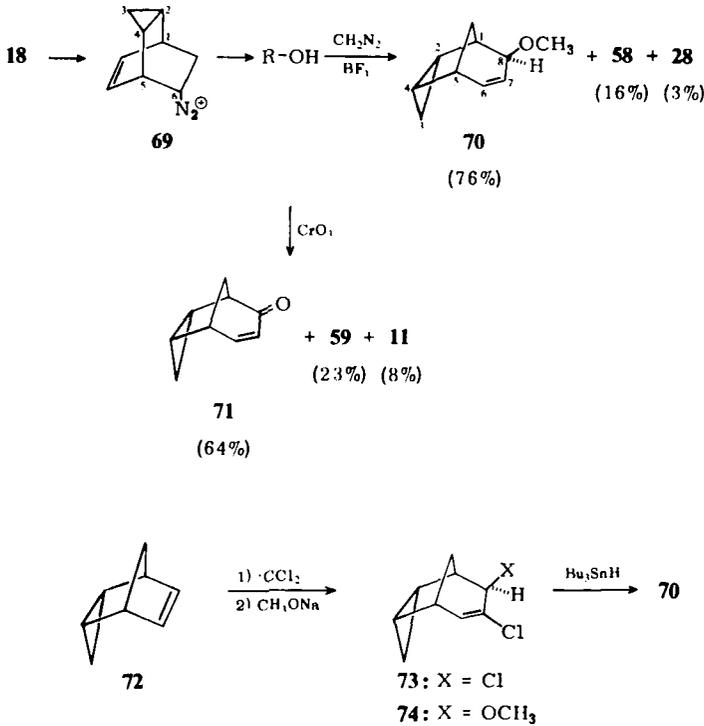
Das Tosylhydrazon **63** des Ketons **62** lieferte unter *Bamford-Stevens*-Bedingungen durch Carben-Einschiebung **58** als Hauptprodukt neben 8-*anti*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (**64**). Die *exo*-Stellung der Methoxygruppe in **58** wird durch die Synthese nicht bewiesen; sie ergibt sich jedoch aus dem NMR-spektroskopischen Vergleich mit entsprechenden Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-Derivaten.

Le Bel und *Huber*¹⁸⁾ erhielten durch Solvolyse von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-*exo*-ol-tosylat (**65**) den Alkohol **66**, dessen Konfiguration an C-6 durch Hydrierung des Cyclopropanrings festgelegt wurde. Durch Oxidation von **66** zum Keton **67** und dessen Reduktion mit Natriumborant stellten sie den epimeren Alkohol **68** her. Während im NMR-Spektrum von **68** 6-H als dd mit $J = 5.3$ und 4.3 Hz erscheint, zeigen **66** und seine Derivate 6-H als Singulett. Letzteres finden wir auch bei **58** und schließen daher auf die *exo*-Stellung der Methoxygruppe.

58 entstand auch bei der Desaminierung des *exo*-Amins **18** mit 16% Ausbeute. Als Hauptprodukt erhielten wir aus **18** 8-*exo*-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en (**70**) (76%); ferner fanden wir 3% 6-*exo*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en (**28**) und 5.5% eines nicht identifizierten Äthers. Die Zusammensetzung der durch Oxidation des Desaminierungsgemischs erhaltenen Ketone unterscheidet sich in diesem Fall etwas von der Produktverteilung der Äther und hängt von den Oxidationsbedingungen ab (s. exp. Teil). Zur Sicherung der Konstitution wurde **70** aus *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**72**) synthetisiert. Die Reaktionsfolge über die Zwischenstufe **73** und **74** entspricht der Darstellung von **31** aus Norbornen.

Die Belichtung des Tosylhydrazons **12** in Methanol/Natriummethylat oder in Natronlauge mit anschließender Chromsäure-Oxidation ergab Produktgemische, die auf ein Vorwiegen des *exo*-Diazonium-Ions **69** hinweisen (s. exp. Teil). Auch hier

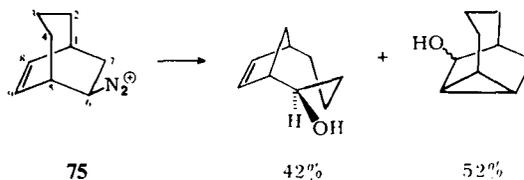
¹⁸⁾ N. A. LeBel und J. E. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3193 (1963).



fanden wir kleine Anteile an nicht identifizierten Produkten, die mit denen aus der Desaminierung von **18** übereinstimmten. Um auszuschließen, daß diese Produkte unter Beteiligung des Cyclopropanrings entstanden waren, wurde das Ketongemisch aus **12** bzw. **18** katalytisch hydriert und dann gaschromatographisch mit **44** verglichen. **44** befand sich nicht unter den hydrierten Ketonen.

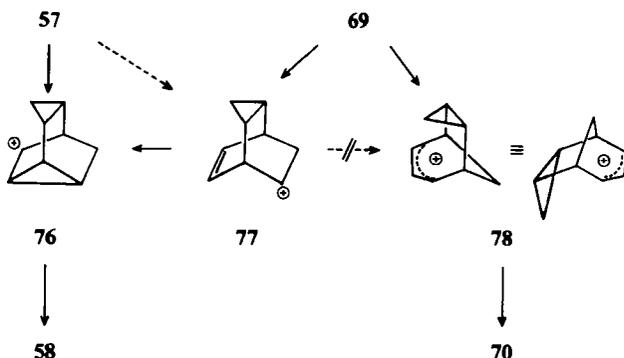
Diskussion der Ergebnisse

Das Verhalten der Diazonium-Ionen **57** und **69** unterscheidet sich erheblich von dem der gesättigten Analogen **22** bzw. **20**. Die im *endo*-Diazonium-Ion **22** vorherrschende *Wagner-Meerwein*-Umlagerung unterbleibt bei **57** völlig zugunsten einer Beteiligung der Doppelbindung. **57** übertrifft in dieser Hinsicht auch das Bicyclo-[3.2.2]non-8-en-diazonium-Ion **75**, das Ringschluß und *Wagner-Meerwein*-Umlagerung in etwa gleichem Umfang eingeht¹⁴). Am Molekülmodell ist beim Übergang von **75** zu **57** eine Verkleinerung des Abstandes C-6- C-9 und des Winkels C-6-C-5-C-9 zu erkennen, die den beobachteten Effekt erklären könnte.



Die stereoselektive Substitution des tetracyclischen Kations **76** könnte man einer sterischen Hinderung des Lösungsmittel-Angriffs durch den Cyclopropanring zuschreiben. Diese Deutung wird jedoch durch das analoge Verhalten des Bicyclo[2.2.2]-oct-5-en-2-ol-tosylats (**65**) unwahrscheinlich. Kürzlich wurde darauf hingewiesen, daß Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octyl-Kationen (Vorstufe von **66**) ihre maximale Stabilisierung in einer nicht-ebenen Konformation erreichen und daher stereoselektiv substituiert werden¹⁹⁾. Diese Erklärung dürfte auch auf **76** anwendbar sein.

Die Bildung von **58** bzw. **59** aus dem *exo*-Diazonium-Ion **69** wird durch ein Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-yl-Kation (**77**) als Zwischenstufe ermöglicht. Hauptreaktion von **69** ist die Verschiebung des C-4 von C-5 nach C-6, eine Umlagerung, die bei **20** nicht stattfindet, jedoch bei **69** durch die Ausbildung des Allyl-Kations **78** begünstigt wird.



Experimenteller Teil

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-carbonitril (**7**)⁶⁾: 92 g (1 mol) Cycloheptatrien, 70.5 g (1.33 mol) Acrylnitril und 1.0 g 4-*tert*-Butylbrenzcatechin wurden im Autoklaven 24 h auf 180°C erhitzt⁶⁾ und das Produktgemisch i. Vak. an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 95.6 g (66%) 6-*exo/endo*-Gemisch, Sdp. 72–76°C/0.2 Torr. Bei erneuter Destillation über eine Spaltrohr-Kolonne wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1) bis 79°C/2 Torr, 2) 79–81°C/2 Torr, 3) 82–83°C/2 Torr. Nach GC (50-m-Kapillarsäule 12 G 3, belegt mit Polypropylenglycol, 130°C, 1.3 ml N₂/min) erwies sich Fraktion 2) als reines *endo*-**7** (Retentionszeit 12.3 min) (10.9 g); Fraktion 3) und Destillationsrückstand enthielten *exo*-**7** (Ret.-Zeit 15.4 min).

endo-**7**: IR (Film): 3050, 3010, 2940, 2880, 2240, 1620, 1455, 1375, 1310, 1265, 1240, 1190, 1165, 1100, 1090, 1050, 925, 890, 840, 815, 775, 730, 705 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = –0.05 ppm m (2H), 0.70–1.30 m (2H), 1.60 m (2H), 2.15 m (1H), 2.75 m (2H), 5.80 m (2H).

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*endo*-carboxamid (**8**): 10.9 g (75 mmol) *endo*-**7**, 30 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, 40 ml Äthanol und 3 ml 6 N NaOH wurden 3 h unter Rühren auf 40–50°C erwärmt. Nach Neutralisation mit verd. Schwefelsäure und Zugabe von 300 ml Wasser destillierte man das Äthanol ab. Beim Abkühlen kristallisierte **8** aus. Ausb. 7.1 g (58%), Schmp. 160–161°C (aus Wasser).

¹⁹⁾ R. D. Bach, J. H. Siefert, M. T. Tribble, R. A. Greengard und N. A. LeBel, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8182 (1973).

IR (KBr): 3380, 3190, 3050, 3000, 2940, 1660, 1630, 1450, 1410, 1315, 1295, 1250, 1130, 1090, 1030, 1000, 985, 960, 920, 840, 820, 745, 720, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.85 H 8.28 N 8.15

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-endo-amin (9): Zu einer Suspension von 7.1 g (43.5 mmol) **8** in 30 ml Wasser tropfte man unter Eiskühlung und starkem Rühren eine Hypobromit-Lösung aus 9.1 g (57 mmol) Brom, 11.2 g (0.28 mol) Natriumhydroxid und 80 ml Wasser. Sobald die Gelbfärbung längere Zeit andauerte, saugte man von nicht umgesetztem **8** ab und erwärmte die wäbr. Lösung 2 h auf 70°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. sättigte man mit Natriumcarbonat, schüttelte mit Äther aus und destillierte nach Abziehen des Äthers i. Vak. Ausb. 3.8 g (65%), Sdp. 93°C/13 Torr.

IR (Film): 3350, 3280, 3040, 3000, 2930, 2860, 1595, 1450, 1440, 1375, 1310, 1240, 1175, 1100, 1035, 965, 910, 850, 810, 755, 725, 705 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$ (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.88 H 9.56 N 10.38

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-endo-amin (10): 5 g (37 mmol) **9** wurden in 50 ml Essigester mit Adams-Katalysator bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert und nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Ausb. 3.6 g (59%), Sdp. 92°C/11 Torr, Schmp. 75–78°C.

IR (CCl_4): 3360, 3370, 3000, 2900, 2870, 1610, 1470, 1450, 1380, 1360, 1260, 1100, 1060, 1030, 980, 970, 940, 890, 870 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (137.2) Ber. C 78.77 H 11.02 N 10.21 Gef. C 78.92 H 11.00 N 10.24

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-on-tosylhydrizon (12): Zu 13.4 g (0.1 mol) Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-on (**11**)⁷⁾ in 100 ml Methanol tropfte man bei 0°C 18.6 g (0.1 mol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 400 ml 2 N H_2SO_4 , rührte noch 4 h unter Eiskühlung, saugte ab, wusch gründlich mit Wasser und kristallisierte nach dem Trocknen aus Methanol um. Ausb. 22 g (73%), Schmp. 206–207°C.

IR (KBr): 3210, 3050, 3010, 2940, 1650, 1595, 1490, 1400, 1335, 1290, 1185, 1165, 1090, 1020, 960, 935, 910, 835, 820, 770, 735, 720, 705 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (302.4) Ber. C 63.55 H 6.00 N 9.26 Gef. C 63.99 H 6.04 N 9.31

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-on (13): Katalytische Hydrierung von **11** (wie für **9** beschrieben) ergab **13**, Sdp. 130°C/6 Torr, Schmp. 116–117°C, nach GC (25-m-Kapillarsäule 10 G 10, belegt mit Siliconöl, 120°C, 1.3 ml N_2 /min) einheitlich.

IR (CCl_4): 3080, 3020, 2960, 2940, 2880, 1725, 1480, 1450, 1410, 1350, 1320, 1275, 1260, 1215, 1205, 1190, 1160, 1100, 1075, 1035, 1010, 980, 950, 920, 900, 880, 830 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.35 H 8.82

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-on-tosylhydrizon (14): Nach der Vorschrift für **12** erhielt man **14** mit 82% Ausb., Schmp. 189–190°C (Zers.) (aus Methanol/Wasser). Das IR-Spektrum (KBr) war dem von **12** ähnlich, jedoch fehlte die intensive Bande bei 935 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (304.4) Ber. C 63.13 H 6.62 N 9.20 Gef. C 63.65 H 6.77 N 9.41

*exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*-carbonsäure (16)*: 71.4 g (0.4 mol) Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*-carbonsäure-methylester (**15**)⁶⁾ tropfte man zu 24 g (0.6 mol) Natriumhydroxid in 400 ml Methanol, rührte 12 h bei Raumtemp., gab 500 ml Wasser zu, zog das Methanol i. Vak. ab, klärte die wäbr. Lösung mit Aktivkohle und fällte **16** durch Ansäuern aus. Nach Trocknen über Phosphorpentoxid 30.0 g (46%), Schmp. 65–66°C.

IR (KBr): 3050, 3000, 2940, 1690, 1415, 1380, 1315, 1285, 1260, 1230, 1160, 1040, 1010, 930, 895, 840, 820, 765, 705 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3 , TMS extern): δ — 0.12 ppm m (2H), 0.95 m (2H), 1.78 m (2H), 2.60–3.40 m (3H), 5.80 m (2H), 10.1 s (1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 72.76 H 7.30

Veresterung von **16** mit Diazomethan ergab **15**, das nach GC (25-m-Kapillarsäule 10 G 10, 130°C, 1.3 ml N₂/min) <0.5% *endo*-Ester (Ret.-Zeit 10.8 min) enthielt (Ret.-Zeit von **15** 11.6 min). Ein Gemisch von *endo*- und *exo*-Ester (30:70) wurde durch 12 h Kochen von **15** mit 2 N NaOCH₃ erhalten.

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*-carboxamid (**17**): Zu 16.4 g (0.1 mol) **16** und 0.1 ml Dimethylformamid in 30 ml Benzol tropfte man bei Raumtemp. 13 g (0.12 mol) Thionylchlorid, erhitzte bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß und destillierte i. Vak. Ausb. an Carbonylchlorid 17.0 g (93%), Sdp. 122°C/13 Torr.

17.0 g (93 mmol) Carbonylchlorid tropfte man unter Rühren und Eiskühlung zu 300 ml konz. Ammoniak-Lösung, saugte nach 3 h ab und kristallisierte aus Wasser um. Ausb. 6.2 g (41%) **17**, Schmp. 158–159°C.

IR (KBr): 3400, 3200, 3060, 3000, 2980, 2880, 1650, 1620, 1450, 1400, 1365, 1330, 1300, 1280, 1250, 1230, 1130, 1040, 1010, 940, 895, 845, 820, 760, 700 cm⁻¹.

C₁₀H₁₃NO (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.75 H 8.28 N 8.79

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-*exo*-amin (**18**): Wie für **9** beschrieben, wurden aus 6.5 g (40 mmol) **17** 1.5 g (28%) **18**, Sdp. 93–95°C/12 Torr, erhalten. — IR (Film): 3350, 3280, 3040, 3000, 2930, 2860, 1580, 1450, 1380, 1300, 1260, 1240, 1100, 1075, 1040, 985, 890, 845, 820, 780, 745, 710 cm⁻¹.

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.85 H 9.70 N 10.35

Wegen der geringen Ausbeute an **18** wurde auch der Curtius-Abbau in der Modifikation von *Weinstock*²⁰ auf die Carbonsäure **16** angewandt, jedoch mit mäßigem Erfolg (18.5% Ausb.).

exo-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-*exo*-amin (**19**): Katalytische Hydrierung von **18** nach den Angaben für **10** ergab das gesättigte *exo*-Amin **19** mit 84% Ausb., Sdp. 93–95°C/15 Torr, Schmp. 77–79°C

IR (CCl₄): 3370, 3080, 3000, 2980, 1660, 1610, 1480, 1455, 1385, 1360, 1350, 1315, 1275, 1230, 1220, 1160, 1100, 1070, 1030, 985, 960, 910, 865 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): Während in den ungesättigten Aminen **9** und **18** 6-H zusammen mit den Brückenkopf-Protonen 1- und 5-H erscheint, ist 6-H in den gesättigten Aminen bei δ = 2.83 (**19**) bzw. 2.60 ppm (**10**) zu erkennen. Die übrigen Signale sind wenig charakteristisch.

Desaminierung der Amine: Zu 10 mmol Amin in 20 ml Wasser gab man 2 N HClO₄, bis ein pH-Wert von 3.5 erreicht war (Glaselektrode). Nun tropfte man bei 20°C langsam 0.76 g (11 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser zu und hielt den pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 2 N HClO₄ konstant. Nach beendeter Gasentwicklung (ca. 4 h) wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt; die Ätherauszüge wusch man mit Wasser und Kochsalz-Lösung, trocknete über Natriumsulfat und engte an einer Vigreux-Kolonne ein.

Zu einem Teil der ätherischen Lösung gab man drei Tropfen Bortrifluorid-Ätherat und versetzte bei 0°C mit einem Überschuß äther. Diazomethan-Lösung. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Einengen wurde durch GC bzw. PGC aufgearbeitet.

Ein weiterer Teil des Produktgemischs in Äther wurde 2 h mit einem ca. fünffachen Überschuß von Natriumdichromat in 2 N H₂SO₄ bei 0°C gerührt (2 Phasen!). Nach Waschen bis zu neutraler Reaktion, Trocknen und Einengen wurden die Ketone gaschromatographisch untersucht.

²⁰ J. *Weinstock*, J. Org. Chem. **26**, 3511 (1961).

Belichtung der Tosylhydrazone

a) 30 mmol Tosylhydrazon und 5.4 g (0.1 mol) Natriummethylat in 150 ml Methanol wurden mit einer Quecksilberdampf-Lampe Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) mit Quarzglas-Kühlmantel bei 20°C bis zum Ende der Stickstoffentwicklung belichtet. Man verdünnte mit dem dreifachen Volumen Wasser, schüttelte dreimal mit Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach Einengen wurden die entstandenen Methyläther durch GC analysiert bzw. abgetrennt.

b) 30 mmol Tosylhydrazon und 4.0 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Wasser wurden wie oben belichtet und aufgearbeitet (zunächst ausfallendes Natriumsalz wurde durch Rühren verteilt und ging allmählich in Lösung). Die anfallende äther. Lösung von Alkoholen wurde wie bei der Desaminierung methyliert oder oxidiert.

Desaminierungsprodukte aus 10, 14 und 19: GC: 50-m-Kapillarsäule 12 G 10 (belegt mit Siliconöl), 1.3 ml N₂/min.

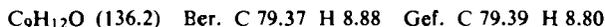
X	Äther (110°C)			Ketone (120°C)		
	25	21	24	13	23	
Ret.-Zeit (min)	23.1	24.2	24.6	25.2	21.9	25.5
10 + HNO ₂ (%)	8.7	84.7	—	6.6	9.3	85.5 ^{a)}
19 + HNO ₂ (%)	4.1	—	95.9	—	95.7	— ^{b)}
14 /hv/NaOCH ₃ (%)	5.2	29.6	56.5	8.7		
14 /hv/NaOH (%)					55.7	41.3 ^{c)}

a) 5.2% eines unbekanntes Ketons, Ret.-Zeit 33 min.

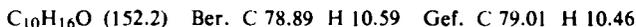
b) 4.3% eines unbekanntes Ketons, Ret.-Zeit 24 min.

c) 3.0% eines unbekanntes Ketons, Ret.-Zeit 16.5 min.

Die Ketone **13** und **23** konnten durch PGC (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 170°C, 120 ml He/min) getrennt werden; man erhielt aus **14** ca. 15% **13** (identisch mit dem oben beschriebenen Präparat) und ca. 10% *endo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan-5-on (**23**). — IR (CCl₄): 3080, 3020, 2950, 2880, 1695, 1480, 1455, 1345, 1330, 1300, 1245, 1235, 1200, 1150, 1140, 1110, 1040, 1010, 970, 960, 940, 920, 885, 875, 835 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.56–0.92 ppm m (2H), 1.00–1.95 m (8H), 2.45 m (2H).



Aus der Desaminierung von **10** wurde nach Methylierung und PGC (Säule wie bei **23**, 160°C, 100 ml He/min) *5-endo*-Methoxy-*endo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (**25**) mit ca. 25% Ausb. isoliert (Synthese s. u.). — IR (Film): 3070, 3000, 2930, 2880, 2820, 1460, 1370, 1305, 1195, 1155, 1100, 1030, 1000, 950, 910, 890, 830 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.10–0.50 ppm m (2H), 0.60–0.95 m (2H), 1.00–1.75 m (6H), 2.05–2.65 m (2H), 3.23 s (3H), 3.67 t (*J* = 6 Hz, 1H).



6-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en (**27** und **28**): Aus 13.4 g (0.1 mol) **11** erhielt man durch Reduktion mit 1.14 g (0.03 mol) Lithiumalanat in 140 ml Äther und übliche Aufarbeitung 10.8 g (79%) *exo*-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-ol (*exo/endo*-Gemisch). Der Alkohol wurde in 100 ml Dimethoxyäthan mit 9.6 g Natriumhydrid (50proz. in Mineralöl) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropfte man 100 ml Methyljodid zu, erhitze 4 h unter Rückfluß, versetzte mit 250 ml Eiswasser und schüttelte dreimal mit Äther aus. Nach

Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers wurde der Rückstand bei 0.1 Torr destilliert und durch PGC getrennt (6-m-Säule mit 20% Carbowax-Nitroterephthalat auf Chromosorb W, 180°C, 120 ml He/min).

endo-Äther **27** (21%, Ret.-Zeit 34 min): IR (Film): 3050, 3000, 2940, 2860, 2820, 1440, 1375, 1350, 1290, 1270, 1245, 1215, 1180, 1105, 1050, 1040, 1010, 985, 925, 910, 885, 845, 815, 725, 710 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.0$ ppm m (2H), 1.05 m (2H), 1.28–1.97 m (2H), 2.55–3.10 m (2H), 3.15–3.47 m (1H), 3.38 s (3H), 5.74 m (2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.85 H 9.44

exo-Äther **28** (79%, Ret.-Zeit 40.5 min): IR (Film): 3050, 3000, 2940, 2860, 2820, 1440, 1385, 1355, 1300, 1240, 1215, 1205, 1185, 1105, 1050, 1010, 975, 940, 890, 845, 820, 750, 715 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.05$ ppm m (2H), 0.50–1.23 m (2H), 1.83 m (2H), 2.48–3.05 m (2H), 3.12 s (3H), 3.43 m (1H), 5.63 m (2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Gef. C 79.87 H 9.28

6-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan (**24** und **21**): Hydrierung von **27** und **28** mit Adams-Katalysator in Äther ergab die gesättigten Verbindungen, die durch PGC (Säule wie oben, 150°C, 100 ml He/min) gereinigt wurden.

endo-Äther **24** (Ret.-Zeit 59.5 min): IR (Film): 3070, 3000, 2910, 2870, 2810, 1450, 1370, 1260, 1225, 1205, 1195, 1175, 1095, 1030, 1010, 1000, 960, 835, 810, 720 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.18$ –0.65 ppm m (2H), 0.70–1.65 m (6H), 1.70–2.20 m (4H), 3.15 s (3H), 3.40 m (1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.87 H 10.42

exo-Äther **21** (Ret.-Zeit 52.0 min): IR (Film): 3070, 3000, 2910, 2890, 2820, 1475, 1455, 1370, 1350, 1280, 1220, 1205, 1125, 1095, 1030, 1015, 1005, 980, 895, 830, 800, 760 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.25$ –0.95 ppm m (4H), 1.05–1.57 m (4H), 1.62–2.17 m (4H), 3.12 s (3H), 3.42 m (1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Gef. C 78.83 H 10.59

5-exo-Methoxytricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (**32** und **33**): 73 g (0.41 mol) 3,4-*exo*-Dichlorbicyclo[3.2.1]oct-2-en (**29**)⁹⁾ tropfte man zu 43.5 g (0.8 mol) Natriummethylat in 500 ml Methanol und erhitzte 48 h unter Rückfluß. Das Methanol wurde weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und i. Vak. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 62.3 g (87.5%) 3-Chlor-4-*exo*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (**30**), Sdp. 80°C/5 Torr.

IR (Film): 3040, 2960, 2870, 2820, 1640, 1450, 1370, 1340, 1310, 1295, 1190, 1165, 1140, 1100, 1050, 990, 960, 950, 900, 865, 845, 725 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): $\delta = 1.00$ bis 2.05 ppm m (6H), 2.50 m (2H), 3.12 d ($J = 3.5$ Hz, 1H), 3.20 s (3H), 5.95 d ($J = 6.5$ Hz, 1H).

8.6 g (50 mmol) **30** und 16.0 g (55 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid erhitzte man unter Stickstoff auf 140°C und gab alle 12 h 50 mg Azobis(isobutyronitril) zu. Nach 48 h tropfte man weitere 16.0 g Tri-*n*-butylzinnhydrid zu und hielt noch 3 Tage bei 140°C. Die flüchtigen Produkte, Sdp. 67–80°C/5 Torr, wurden über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und durch PGC getrennt: 4-m-Säule mit 20% Carbowax 20 auf Chromosorb W, 170°C, 130 ml He/min. Das Destillat bestand aus 34% **30**, Ret.-Zeit 51 min, und 66% 4-*exo*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (**31**), Ret.-Zeit 37 min.

IR (Film): 3020, 2960, 2860, 2810, 1450, 1390, 1340, 1300, 1190, 1095, 1075, 1040, 970, 940, 890, 875, 755, 700 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): $\delta = 0.9 - 1.9$ ppm m (6H), 2.46 m (2H), 3.17 t ($J = 5$ Hz, 1H), 3.37 s (3H), 5.45 ddd ($J = 10, 4.5$ und 2.0 Hz, 1H), 6.0 dd ($J = 10, 6.5$ Hz, 1H).

Dieses Präparat war identisch mit einer Probe, die aus Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-*exo-ol*¹⁰ mit Methyljodid/Natriumamid erhalten wurde.

In 1.0 g **31** und 0.1 g Kupfer(I)-chlorid leitete man unter Rühren mit einem Stickstoffstrom Diazomethan, das aus 30 g Nitrosomethylharnstoff, 200 g 50proz. Kalilauge und 50 ml Decalin bereitet wurde. Nach Aufnehmen in Äther und Abfiltrieren des Katalysators trennte man das Produktgemisch durch PGC (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 160°C, 100 ml He/min): **31** (34%, Ret.-Zeit 20.3 min), Decalin (13.5%, 24.8 min), unbekannter Äther (3.5%, 29.2 min), **32** (39.5%, 43.7 min), **33** (9.5%, 48.3 min).

5-exo-Methoxy-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (32): IR (Film): 3070, 2960, 2880, 2810, 1460, 1365, 1340, 1305, 1295, 1220, 1190, 1180, 1095, 1060, 1020, 975, 960, 940, 920, 905, 885, 870, 830, 800 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.15 - 0.43$ ppm m (2H), 0.55–1.0 m (2H), 1.05–2.38 m (8H), 3.15 s (3H), 3.23 m (1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.75 H 10.55

5-exo-Methoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (33): IR (Film): 3070, 3000, 2960, 2860, 2810, 1450, 1380, 1360, 1300, 1200, 1190, 1160, 1090, 1020, 965, 920, 885, 870, 845, 820, 720 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = 0.18 - 1.82$ ppm m (10H), 2.00–2.50 m (2H), 3.15 m (1H), 3.25 s (3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Gef. C 78.87 H 10.51

5-endo-Methoxytricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (25 und 39): 2 g (16 mmol) Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-*endo-ol* (**37**)^{10,21} in 20 ml Äther versetzte man mit 5 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat und anschließend mit äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Einengen trennte man *4-endo-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en* (**38**) durch PGC ab (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 160°C, 130 ml He/min, Ret.-Zeit 20.0 min).

IR (Film): 3020, 2920, 2859, 2800, 1445, 1385, 1335, 1300, 1190, 1095, 1050, 1025, 950, 925, 840, 810, 730 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): $\delta = 1.17 - 2.05$ ppm m (6H), 2.13–2.58 m (2H), 3.12 s (3H), 3.85 m (1H), 5.18 m (1H), 5.75 m (1H).

38 wurde nach der Vorschrift für **31** mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid umgesetzt. PGC (Säule wie bei **31**, 130°C, 80 ml He/min) ergab 75% **39** (Ret.-Zeit 97 min) und 25% **25** (112 min).

5-endo-Methoxy-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (39): IR (Film): 3060, 3000, 2930, 2870, 2820, 1460, 1380, 1370, 1300, 1210, 1165, 1100, 1015, 980, 950, 940, 910, 890, 870, 840, 820 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS extern): $\delta = -0.05 - 0.25$ ppm m (2H), 0.30–0.90 m (2H), 1.00–2.35 m (8H), 3.08 s (1H), 3.21 s (3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.81 H 10.57

5-endo-Methoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nonan (25) entsprach in allen Eigenschaften dem aus der Desaminierung von **10** abgetrennten Produkt (Spektren und Analyse s. dort).

Desaminierungsprodukte aus 9, 12 und 18: GC der Äther: 50-m-Kapillarsäule 12 G 10 (belegt mit Siliconöl), 100°C, 1.3 ml N_2 /min. Ketone: 50-m-Kapillarsäule 12 G 3 (belegt mit Polypropylenglycol), 150°C, 1.3 ml N_2 /min.

²¹) R. R. Sauer, R. A. Parent und H. M. How, Tetrahedron **21**, 2907 (1965).

	27	28	Äther 70		58	X	11	X	Ketone 71	59
Ret.-Zeit	25.5	27.4	28.5	31.4	33.5	43.5	50.1	55.2	60.2	
9 + HNO ₂ (%)	1.4	—	—	98.6	—	1.5	—	—	98.5	
18 + HNO ₂ (%)	—	2.8	75.7	16.0	5.5	8.3	5.0	64.0	22.7 ^{a)}	
						5.9	3.2	79.4	11.5 ^{b)}	
12/hv/ NaOCH ₃ (%)	3.7	17.8	34.9	21.5	14.4 ^{c)}					
12/hv/NaOH (%)	0.6	5.1	57.7	25.2	8.5 ^{d)}					

^{a)} Oxidation mit Natriumdichromat/Schwefelsäure.

^{b)} Oxidation mit Chromsäure/Pyridin.

^{c)} Drei weitere, nicht identifizierte Produkte nach 24.0 min (4.7%), 24.9 min (1.5%) und 26.7 min (1.5%).

^{d)} Ein weiteres, nicht identifiziertes Produkt nach 24.0 min (2.9%).

Aus der Belichtung von **12** in NaOH wurden nach Oxidation die Ketone **71** und **59** durch PGC abgetrennt (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 130°C, 110 ml He/min).

endo-Tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-7-en-6-on (71): IR (CCl₄): 3080, 3040, 3010, 2960, 2880, 1690, 1455, 1380, 1330, 1300, 1285, 1240, 1230, 1190, 1150, 1070, 1050, 1040, 1020, 1010, 830 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.75 ppm m (2H), 1.66–1.98 m (2H), 2.13 m (2H), 2.83 m (2H), 5.83 dd (*J* = 10 und 1.5 Hz, 1H), 6.71 ddd (*J* = 10, 8 und 1.5 Hz, 1H).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.40 H 7.58

endo-Tetracyclo[4.2.1.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-8-on (59): IR (CCl₄): 3070, 3010, 2980, 2940, 2870, 1730, 1450, 1370, 1300, 1270, 1210, 1185, 1150, 1125, 1035, 960, 940, 870, 850 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.05–0.65 ppm m (2H), 1.18 m (2H), 1.45–2.32 m (6H).

C₉H₁₀O (134.2) Gef. C 80.45 H 7.58

Das durch Belichtung von **12** in Methanol/Natriummethylat erhaltene Äther-Gemisch wurde in Methanol bei –78°C mit Ozon behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid/Ameisensäure war nur noch **58** nachweisbar, das durch PGC rein isoliert wurde (6-m-Säule mit 20% Carbowax-Nitroterephthalat auf Chromosorb W, 180°C, 120 ml He/min, Ret.-Zeit 39 min).

8-exo-Methoxy-endo-tetracyclo[4.2.1.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (58): IR (Film): 3080, 3010, 2980, 2940, 2930, 2900, 2860, 2820, 1460, 1390, 1370, 1325, 1300, 1200, 1170, 1115, 1110, 1070, 1045, 1030, 1020, 975, 960, 950, 890, 865, 810, 785, 740, 700 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.10 ppm m (2H), 0.85 m (2H), 1.22 m (3H), 1.46 s (1H), 1.65–2.22 m (2H), 3.12 s (3H), 3.30 s (1H).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.89 H 9.35

Aus der Desaminierung von **18** mit anschließender Methylierung wurde das Hauptprodukt **70** durch PGC abgetrennt (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 130°C, 100 ml He/min, Ret.-Zeit 65.6 min).

8-exo-Methoxy-endo-tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en (70): IR (Film): 3030, 3000, 2940, 2820, 1635, 1450, 1390, 1350, 1330, 1300, 1290, 1245, 1210, 1190, 1130, 1090, 1050, 1040, 1030, 1015, 960, 950, 910, 890, 860, 840, 790, 765, 720, 695 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.45–1.10 ppm m (2H), 1.50 m (2H), 1.80 m (2H), 2.30–2.83 m (2H), 3.08 m (1H), 3.38 s (3H), 5.73 m (2H).

C₁₀H₁₄O (150.2) Gef. C 79.78 H 9.39

Synthese von 58: 8.1 g (60 mmol) Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-8-en-6-ol (*exo/endo*-Gemisch, siehe Darstellung von **27** und **28**), 47.6 g (0.15 mol) Quecksilber(II)-acetat und 75 ml Methanol wurden 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Bei 0°C tropfte man 18 g (0.45 mol) Natriumhydroxid in 150 ml Wasser und anschließend 18 g Natriumhydroxid und 3.6 g (95 mmol) Natriumboranat in 150 ml Wasser zu. Man dekantierte vom ausgefallenen Quecksilber, schüttelte dreimal mit je 150 ml Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und engte im Rotationsverdampfer ein. Den Rückstand (**61**) löste man in 20 ml Aceton, tropfte bei 0°C 1.2 g Natriumdichromat und 1.5 ml konz. Schwefelsäure in 15 ml Wasser zu und rührte 12 h bei Raumtemp. Nach Verdünnen mit Wasser, dreimaligem Ausschütteln mit Äther, Waschen, Trocknen und Einengen der Ätherauszüge wurde *8-anti-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-on* (**62**) durch PGC isoliert (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 180°C, 140 ml He/min, Ret.-Zeit 42 min); Ausb. 1.2 g (12%).

IR (Film): 3080, 3020, 2960, 2820, 1725, 1460, 1405, 1380, 1340, 1325, 1300, 1275, 1220, 1190, 1170, 1125, 1090, 1065, 1045, 990, 940, 930, 900, 880, 860, 810, 750 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 0.43 - 0.95$ ppm m (2H), 0.98 – 1.40 m (2H), 1.50 – 2.70 m (6H), 3.12 s (3H), 3.32 m (1H).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.24 H 8.61

Zu 1.0 g (7.3 mmol) **62** in 15 ml Methanol tropfte man 1.4 g (7.5 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid in 40 ml 2 N H₂SO₄, rührte bei Raumtemp. 12 h, saugte ab, wusch mit Wasser, trocknete i. Vak. und reinigte durch Umfällen aus Chloroform/Pentan. Ausb. 0.8 g (40%) *8-anti-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-6-on-tosylhydrazon* (**63**), Schmp. 195°C (Zers.).

IR (KBr): 3210, 3030, 3000, 2940, 2890, 2820, 1600, 1400, 1340, 1295, 1170, 1095, 1025, 940, 920, 820, 770, 750, 670 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃, TMS extern): $\delta = 0.68$ ppm m (2H), 1.00 – 1.65 m (2H), 1.80 – 2.90 m (6H), 2.53 s (3H), 3.10 m (1H), 3.14 s (3H), 7.55 m (4H).

C₁₇H₂₂N₂O₃S (334.4) Ber. C 61.05 H 6.63 N 8.38 Gef. C 61.21 H 7.00 N 8.55

0.8 g (2.4 mmol) **63** in 5 ml Diglyme wurden bei 150°C zu einer Suspension von 0.4 g (7.4 mmol) Natriummethylat in 5 ml Diglyme getropft. Die Produkte destillierte man zusammen mit Methanol und Diglyme (5 ml) während der Reaktion ab. Das Destillat verdünnte man mit Wasser, schüttelte mit Äther aus, wusch die Ätherauszüge fünfmal mit Wasser (Entfernen von Diglyme), trocknete, engte ein und isolierte die Produkte durch PGC (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52, 140°C, 100 ml He/min): **58** (83%, Ret.-Zeit 39.5 min) und *8-anti-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en* (**64**) (17%, Ret.-Zeit 35.2 min).

64: IR (Film): 3080, 3050, 3020, 2940, 2890, 2820, 1460, 1380, 1360, 1260, 1220, 1190, 1125, 1100, 1070, 1030, 990, 950, 850, 820, 760, 700 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): $\delta = 0.50 - 1.25$ ppm m (4H), 1.60 – 2.00 m (2H), 2.50 – 2.95 m (2H), 3.13 s (3H), 3.30 m (1H), 6.35 m (2H).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.87 H 9.35

Die Spektren von **58** waren identisch mit denen des Präparats aus der Belichtung von **12** (s. o.).

Synthese von 70: 31.8 g (0.3 mol) *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**72**)²², 57 g (0.32 mol) Natriumtrichloracetat, 40 ml Diglyme und 200 ml Tetrachloräthan erhitzte man unter Rückfluß bis zum Ende der CO₂-Entwicklung (ca. 3 h). Man goß in 500 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, schüttelte sie dreimal mit Wasser aus, trocknete über Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und fraktionierte i. Vak. Bei 96 – 110°C/6 Torr ging Hexachlorcyclopropan über (aus Methanol Schmp. 104 – 105°C), bei 110 – 120°C/

6 Torr folgte 7,8-*exo*-Dichlor-endo-tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en (**73**), Ausb. 7.1 g (12.5%), das noch mit wenig Hexachlorcyclopropan verunreinigt war und zur Analyse durch PGC (4-m-Säule mit 25% Siliconöl SE 52, 170°C, 120 ml He/min) gereinigt wurde.

NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.65–1.10 ppm m (2H), 1.73 m (2H), 2.15 m (2H), 2.85 m (2H), 4.05 d (J = 2 Hz, 1H), 5.95 d (J = 8 Hz, 1H).

C₉H₁₀Cl₂ (189.1) Ber. C 57.17 H 5.32 Cl 37.51 Gef. C 57.35 H 5.27 Cl 37.39

6.0 g (32 mmol) **73** (Rohprodukt), 2.5 g (0.46 mol) Natriummethylat und 50 ml Methanol erhitzte man 24 h unter Rückfluß, destillierte das Methanol weitgehend ab, versetzte den Rückstand mit Wasser und schüttelte mit Äther aus. Nach Waschen, Trocknen und Einengen der Ätherphase trennte man durch PGC (Bedingungen wie bei **73**). Neben Hexachlorcyclopropan (26 min), nicht umgesetztem **73** (78 min) und zwei unbekanntem Substanzen (69 und 107 min) erschien als Hauptprodukt nach 60 min 7-Chlor-8-*exo*-methoxy-endo-tricyclo[3.3.1.0^{2,4}]non-6-en (**74**), Ausb. ca. 15%.

IR (Film): 3070, 3040, 3020, 2950, 2940, 2890, 1630, 1450, 1360, 1325, 1290, 1240, 1190, 1140, 1090, 1040, 1015, 1000, 960, 930, 900, 885, 870, 790, 745, 710, 690 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS extern): δ = 0.70–1.15 ppm m (2H), 1.70 m (2H), 2.03 m (2H), 2.75 m (2H), 3.15 d (J = 2 Hz, 1H), 3.55 s (3H), 5.95 d (J = 8 Hz, 1H).

C₁₀H₁₃ClO (184.7) Ber. C 65.04 H 7.09 Cl 19.21 Gef. C 64.98 H 7.24 Cl 19.34

0.4 g (2.2 mmol) **74** und 2.9 g (10 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid erhitzte man 4 Tage auf 100°C, wobei zweimal täglich 20 mg Azobis(isobutyronitril) zugesetzt wurden. Man nahm in Äther auf, schüttelte dreimal mit Wasser aus, trocknete über Natriumsulfat, entfernte den Äther im Rotationsverdampfer und gewann aus dem Rückstand die flüchtigen Anteile durch Kurzweg-Destillation bei 100–120°C/0.2 Torr. Durch PGC (Bedingungen wie bei **73**) isolierte man nicht umgesetztes **74** (50%, Ret.-Zeit 60 min) und **70** (50%, Ret.-Zeit 31 min). Die Spektren von **70** waren identisch mit denen des Präparats aus der Desaminierung von **18** (s. o.).

22) G. L. Closs und K. D. Krantz, J. Org. Chem. **31**, 638 (1968).