

## Oxymercurierung von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen

Ekkehard Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 7. Oktober 1974

Die Oxymercurierung von Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan in Methanol ergibt Norcaranyl- und Norpinanyl-Quecksilberverbindungen, die sich mit Natriumborhydrid demercurieren lassen. Auf Grund der gefundenen Substituenteneffekte, des Lösungsmiteleinflusses und der Stereochemie der Produkte erhält man Hinweise auf den Reaktionsmechanismus.

### Oxymercuration of Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes

The oxymercuration of tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanes in methanol generates norcaranyl- and norpinanyl-mercury compounds, which are demercuriated by sodium borohydride. Based on the stereochemistry of products and the effect of substituents and solvents a reaction mechanism is proposed.

Ein gespanntes und somit auch sehr reaktionsfähiges Molekülgerüst liegt im Bicyclo[1.1.0]butan vor, es sind verschiedene Additionsreaktionen an seine Derivate beschrieben<sup>1-4</sup>). Einen speziellen Typ von Bicyclo[1.1.0]butanen stellt das Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**) dar, ein überbrücktes Bicyclo[1.1.0]butan, das sich in seinen Reaktionen weitgehend wie Bicyclo[1.1.0]butan verhält<sup>1-4</sup>). So sollte auch die Oxymercurierung von **1** im Vergleich zu der substituierten Bicyclo[1.1.0]butane<sup>5</sup>) gewisse Analogien zeigen. Ein Vergleich der Oxymercurierung substituierten Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane sollte Hinweise auf den Mechanismus der Oxymercurierung geben.

### 1. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**1**)

#### In Tetrachlorkohlenstoff

Setzt man **1** in Tetrachlorkohlenstoff mit Quecksilberacetat um<sup>6</sup>), so entsteht praktisch quantitativ ein farbloses Öl, aus dem man in 80 proz. Ausbeute die Organoquecksilberverbindung **2a** durch langsames Auskristallisieren rein isolieren kann. Die Mutterlauge enthält **3a**, **4a** und noch etwas **2a** (Angaben über die prozentuale Zusammensetzung

<sup>1</sup>) K. B. Wiberg, *Advan. Alicycl. Chem.* **2**, 185 (1968), dort weitere Lit.

<sup>2</sup>) H. K. Hall, C. D. Smith, E. P. Blanchard, S. C. Cherkofsky und J. B. Sieja, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 121 (1971).

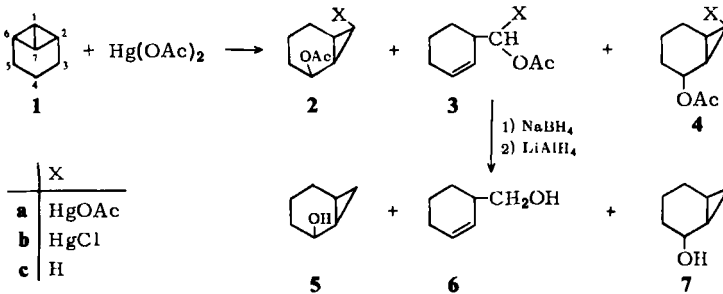
<sup>3</sup>) K. B. Wiberg und G. Szeimies, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970).

<sup>4</sup>) <sup>4a</sup>) P. G. Gassman und T. J. Atkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4597 (1971). — <sup>4b</sup>) M. Sakai und S. Masamune, ebenda **93**, 4610 (1971). — <sup>4c</sup>) W. G. Dauben und A. J. Kielbania, ebenda **94**, 3669 (1972). — <sup>4d</sup>) P. G. Gassman und F. J. Williams, ebenda **94**, 7733 (1972). — <sup>4e</sup>) L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Allen, ebenda **94**, 7761 (1972). — <sup>4f</sup>) L. A. Paquette und G. Zon, ebenda **96**, 203, 224, 215 (1973), dort jeweils weitere Lit.

<sup>5</sup>) Siehe E. Müller, *Chem. Ber.* **108**, 1394 (1975), vorstehend.

<sup>6</sup>) E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1203.

ergeben sich aus der Demercurierung mit Natriumborhydrid, s. u.). **2a** ist stabil an der Luft, gegen Wasser oder Methanol und läßt sich mit Natriumchloridlösung in die entsprechende HgCl-Verbindung **2b** überführen.



Die Konstitution von **2a** folgt u. a. aus ihrem NMR-Spektrum und der Demercurierung mit Natriumborhydrid und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zur bekannten Verbindung **5**<sup>7)</sup>. Es ist bekannt<sup>8)</sup>, daß die Demercurierung mit Natriumborhydrid eine radikalische Reaktion ist, bei der keine ionischen Umlagerungen wie 1,2-Alkylverschiebungen eintreten. Die Konfiguration des Kohlenstoffatoms, an dem die Substitution stattfindet, kann sich jedoch ändern<sup>8)</sup>. Aus der Bildung von **5** aus **2a** bzw. **2b** mit Natriumborhydrid/Lithiumaluminiumhydrid kann man somit auf das gleiche Norbornenyl-Gerüst in **2a** bzw. **2b** schließen. Die Stereochemie an C-7 in **2a** bzw. **2b** läßt sich aus dem NMR-Spektrum herleiten. Die Kopplungskonstante des Triplets für 7-H (in **2a**  $\tau = 8.85$ ,  $J = 9$  Hz, in **2b**  $\tau = 8.75$ ,  $J = 8.5$  Hz) entspricht einer *cis*-Kopplung am Dreiring<sup>9)</sup>, 7-H muß daher *exo*-ständig sein.

Bei der Demercurierung von **2a** mit Natriumbordeuterid/Lithiumaluminiumhydrid ist im Produkt **5** lt. NMR-Spektrum das Deuterium an C-7 zu mehr als 86% *exo*-ständig, bei der Demercurierung mit Natriumamalgam/NaOD hingegen ausschließlich *endo*-ständig. Da für Demercurierungen mit Natriumamalgam Substitution unter Retention gefunden wurde<sup>10)</sup>, ist die Bildung von an C-7 *endo*-deutertem **5** bei der Amalgam-Reduktion eine weitere Stütze für die *endo*-Stellung des Quecksilberrestes in **2a** bzw. **2b**.

Setzt man das gesamte, aus **1** und Quecksilberacetat entstandene Gemisch von **2a/3a/4a** mit Natriumborhydrid und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid um, so ergibt die gaschromatographische Bestimmung **5**, **6** und **7** im Verhältnis ca. 97.9:2: max. 0.2. **6** läßt sich nach gaschromatographischer Abtrennung durch Analysendaten sowie NMR-Spektrum charakterisieren. Da bei der Reaktion mit Natriumborhydrid/Lithiumaluminiumhydrid **5** aus der Quecksilberverbindung **2a**, ferner **6** aus **3a** und **7** aus **4a** entstanden sein müssen, kann man aus der Zusammensetzung des Gemischs **5/6/7** auf die prozentuale

<sup>7)</sup> W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 468 (1963); W. G. Dauben und W. T. Wipke, J. Org. Chem. **32**, 2976 (1967); K. B. Wiberg und A. H. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 63 (1968).

<sup>8)</sup> G. M. Whitesides und J. S. Filippo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6611 (1970).

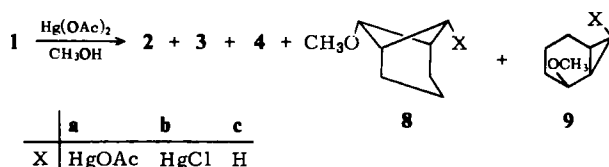
<sup>9)</sup> H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 105, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1965.

<sup>10)</sup> F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. **37**, 4341 (1972); H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8665 (1973).

Zusammensetzung der ursprünglichen Quecksilberverbindungen **2a**, **3a** und **4a** schließen (ca. 97.9:2.0: max. 0.2). Führt man die Reaktion von **1** mit Quecksilberacetat statt in Tetrachlorkohlenstoff in Acetonitril aus, so erhält man **2a**, **3a** und **4a** im Verhältnis 91.5:7.0:1.5.

#### In Methanol

Bei der Oxymercurierung von **1** in einem nucleophilen Lösungsmittel wie Methanol findet man neben Verbindungen mit Norcaran-Gerüst (**2**, **3a**, **4a**, **9a**) außerdem die Norpinanverbindung **8a**.



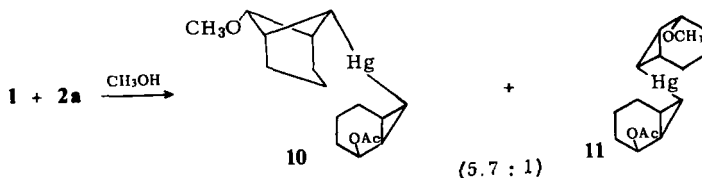
Aus dem Reaktionsgemisch, das man durch Zugabe von festem Quecksilberacetat zur Lösung von **1** in Methanol erhält, läßt sich **8a** durch fraktionierende Kristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff in ca. 40proz. Ausbeute als farblose Kristalle rein erhalten; mit Natriumchloridlösung kann man **8a** in die entsprechende HgCl-Verbindung **8b** umwandeln. Die bei der Kristallisation von **8a** zurückbleibende Mutterlauge enthält noch etwas **8a**, ferner die Verbindungen **2a**, **3a**, **4a** und **9a**. Die Zusammensetzung des Gemischs läßt sich bestimmen durch GC nach der Demercurierung mit Natriumborhydrid und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu **5**, **6**, **7**, **8c** und **9c** (Verhältnis 16.3:1.2:1.5:49.3:31.7).

Der Strukturbeweis für Verbindung **8c**, die bei der Demercurierung von **8a** mit Natriumborhydrid rein anfällt, gründet sich u. a. auf das NMR-Spektrum: das Triplett bei  $\tau = 6.54$  ( $J = 5.5$  Hz) ist dem 6-H zuzuordnen und kommt durch *cis*-Kopplung des *exo*-ständigen 6-H mit den beiden Brückenkopfprotonen zustande; bei *endo*-ständigem 6-H wäre ein Dublett infolge Fernkopplung mit 7-H zu erwarten<sup>11</sup>. Im NMR-Spektrum der Quecksilberverbindung **8b** erscheinen sowohl das 6-H ( $\tau = 6.43$ ) wie das 7-H ( $\tau = 7.40$ ) als Triplett mit  $J = 5.5$  Hz. Habitus und Kopplungskonstante sind ebenfalls nur mit der *exo*-Stellung von 6-H und der *anti*-Stellung von 7-H vereinbar.

Die Oxymercurierung von **1** liefert somit einen einfachen Syntheseweg von in 6-Stellung substituierten Norpinanverbindungen. Norpinan-6-ol und das entsprechende Acetat sind zwar schon bekannt<sup>11</sup>, die bisherige Synthese ist aber sehr mühevoll.

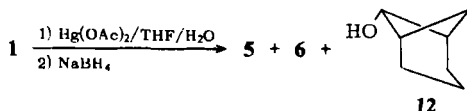
Führt man die Reaktion von **1** mit Quecksilberacetat in Methanol derart aus, daß man Quecksilberacetat in Methanol gelöst zur Lösung von **1** gibt, so findet man außer den oben erwähnten Verbindungen zusätzliche Produkte des Typs **10** und **11**, die sich durch Weiterreaktion von **8** und **9** mit noch vorhandenem **1** bilden. Ebenso setzt sich reines, isoliertes **2a** mit **1** in Methanol zu einem Gemisch der Quecksilber-Bisaddukte **10** und **11** (im Verhältnis 5.7:1) um.

<sup>11</sup> K. B. Wiberg und B. A. Hess, J. Org. Chem. 31, 2250 (1966).



### In Wasser/Tetrahydrofuran

Die Oxymercuration von **1** läßt sich auch in Wasser/Tetrahydrofuran (1 : 1) durchführen. Das nach Demercurierung mit Natriumborhydrid und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstehende Gemisch besteht aus Norcaranol (**5**), (2-Cyclohexenyl)methanol (**6**) und Norpinanol (**12**) im Verhältnis 16.5 : 1 : 7.5.

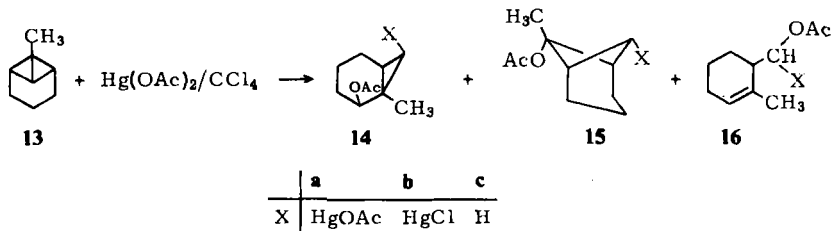


Ähnlich wie Quecksilberacetat reagieren auch andere Quecksilberverbindungen unter bestimmten Bedingungen mit Bicyclo[1.1.0]butanen. So erhält man aus **1** mit Quecksilberchlorid in Methanol die Organoquecksilberverbindungen **8b** und **9b** (im Verhältnis 1 : 1.5), wenn man durch vorherige Zugabe von Natriummethylat dafür sorgt, daß die normalerweise durch Quecksilberchlorid/Methanol als acides Medium ausgelöste Protonierung<sup>12)</sup> von **1** unterbunden wird. Analog liefert auch die Umsetzung von **1** mit Quecksilberchlorid in Wasser/Tetrahydrofuran mit etwas Natriumhydroxid nach der anschließenden Demercurierung mit Natriumborhydrid **5** und **12** (im Verhältnis 7.3 : 1).

## 2. 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan

Um Einblick in den Reaktionsmechanismus der Oxymercuration von Bicyclo[1.1.0]butanen zu gewinnen und um die Frage nach der Abhängigkeit des Mengenverhältnisses Norpinanyl-/Norcaranyl-Verbindung zu klären, wurden substituierte Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane der Oxymercuration unterworfen.

1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**13**) ergibt bei der Oxymercuration in Tetrachlorkohlenstoff ein Gemisch der Quecksilberverbindungen **14a**, **15a** und **16a**. Nach Umsetzung mit Natriumchlorid zu den HgCl-Verbindungen **14b**, **15b** und **16b** ist aus dem Gemisch durch Kristallisation **14b** rein erhältlich. Die Zusammensetzung des Gemischs kann man nach der Demercurierung mit Natriumborhydrid zu **14c**, **15c** und **16c** durch GC-Analyse zu 5.5 : 1 : 1.2 ermitteln.



<sup>12)</sup> E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1201.

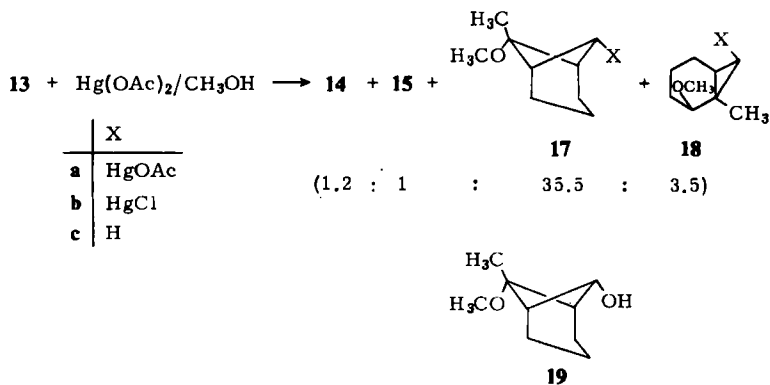
Das NMR-Spektrum von **14b** ähnelt dem von **2b**. In **14b** ist der Quecksilberrest ebenfalls *endo*-ständig, zu erkennen an der Kopplungskonstanten von 9 Hz (*cis*-Kopplung<sup>9)</sup>) des Dubletts bei  $\tau = 8.98$  für das 7-H. Die Stellung der Methylgruppe, die somit in 7-Position ausgeschlossen ist, an C-1 ergibt sich aus dem Habitus des Multipletts bei  $\tau = 4.68$  für das zum Acetatrest geminale Proton: er ist bei **14b** einfacher als bei der unsubstituierten Verbindung **2b**.

Die Verbindungen **14c**, **15c** und **16c** lassen sich gaschromatographisch trennen, ihre Konstitutionen mittels NMR-Spektren bestimmen.

**14c** weist im NMR bei  $\tau = 9.35-9.78$  ein Multiplett für 2 Cyclopropanprotonen (7-H) und ein Singulett bei  $\tau = 8.90$  für die Methylgruppe auf. Aus diesen Daten und dem Habitus des Multipletts bei  $\tau = 4.97$  für das zum Acetatrest geminale Proton (analog wie bei **14b**, s. o.) kann man auf die Stellung der Methylgruppe an C-1 schließen. Die *endo*-Stellung der Acetoxygruppe ergibt sich daraus, daß für die beiden 7-H nur ein Multiplett im Bereich  $\tau = 9.35-9.78$  auftritt. Nach Untersuchungen von Dauben<sup>7)</sup> weisen in 2-Stellung *endo*-substituierte Norcarane im NMR-Spektrum ein gemeinsames Multiplett bei  $\tau = 9.3-9.8$  für beide Cyclopropanprotonen an C-7 auf, in 2-Stellung *exo*-substituierte Norcarane zeigen dagegen für diese Protonen eine Separierung in 2 Multipletts bei  $\tau = \text{ca. } 9.0-9.6$  und  $\text{ca. } 9.8-10.2$ .

Auf Grund fehlender Signale für Cyclopropan- und Olefin-Protonen im NMR-Spektrum und des Auftretens eines Multipletts bei  $\tau = 7.60$  für die beiden Brückenkopfprotonen ergibt sich zusammen mit der Herstellungsweise für **15c** ein Norpinan-Gerüst. Da man kein Signal für ein zur Acetoxygruppe geminales Proton und ein Singulett bei  $\tau = 8.45$  für die Methylgruppe findet, muß diese zur Acetoxygruppe geminal sein; die *endo*-Stellung der Acetoxygruppe ist nicht streng bewiesen, sie wird analog zu **8c** formuliert.

Das NMR-Spektrum von **16c** weist ein Multiplett bei  $\tau = 4.53$  für nur 1 olefinisches Proton und ein Multiplett bei  $\tau = 6.00$  für 2 zum Acetatrest geminale Protonen auf. Die Methylgruppe muß sich somit entweder in C-2- oder C-3-Position (an der Doppelbindung) befinden, auf Grund der Herstellungsweise kommt nur die 2-Stellung in Frage.

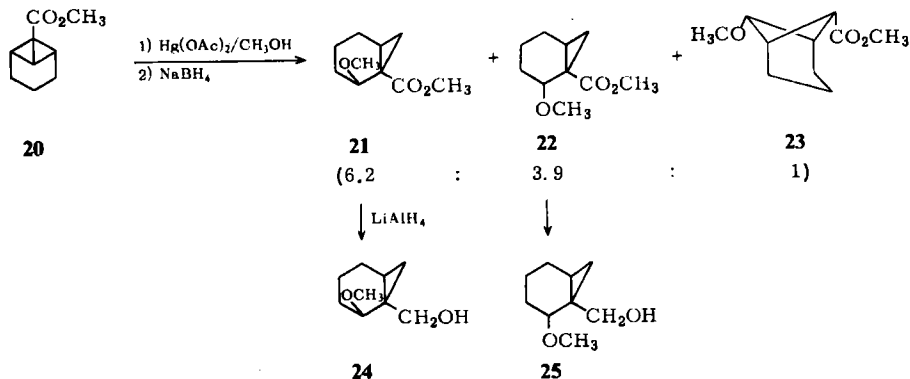


Umsetzung von **13** mit Quecksilberacetat in Methanol ergibt die Organoquecksilberacetate **14a**, **15a**, **17a** und **18a**; nach Umwandlung mit Natriumchlorid in die entsprechenden Organoquecksilberchloride erhält man aus dem Gemisch **17b** in 75proz. Ausbeute als farblose Kristalle, die Konstitutionsbestimmung mittels NMR-Spektrum

geschieht nach den gleichen Kriterien wie bei **15c** und **8b**. Nach Demercurierung des gesamten Gemischs von **14b**, **15b**, **17b** und **18b** mit Natriumborhydrid findet man **14c**, **15c**, **17c**, **18c** und **19** (im Verhältnis 1.2 : 1 : 35.5 : 3.5 : 1.2), die sich mittels präp. Gaschromatographie (PGC) abtrennen lassen. Zur Konstitutionsbestimmung gelten die gleichen Kriterien wie bei den Acetaten (s. o.).

### 3. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester (**20**)

Im Gegensatz zu **13** bildet **20** mit Quecksilberacetat in Methanol überwiegend Norcanderivate (**21** und **22**) und kaum Norpinanverbindung (**23**).



Die Position der Methoxycarbonylgruppe in **21** und **22** an C-1 ergibt sich aus den gleichen Kriterien wie für die methylsubstituierten Verbindungen **18** bzw. **14** bereits dargelegt; zusätzlich schließt ein Vergleich der NMR-Spektren mit denen der unabhängig dargestellten 7-Methoxycarbonyl-Verbindungen diese Position der Methoxycarbonylgruppe in **21** und **22** aus. Die Bestimmung der Stereochemie der Methoxygruppe läßt sich anhand von NMR-Spektren der aus **21** bzw. **22** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen Alkohole **24** bzw. **25** treffen. Im Spektrum von **24** erscheinen die beiden 7-Protonen als 1 gemeinsames Multipllett bei  $\tau = 9.55$ , bei **25** hingegen erkennt man deutlich 2 voneinander abgesetzte Multiplets bei  $\tau = 9.54$  und  $9.92$ . Anhand der von *Dauben* gefundenen Kriterien<sup>7)</sup> (s. o.) ist also **24** die *endo*- und **25** die *exo*-Verbindung.

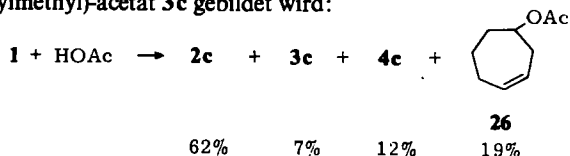
Eine Norpinan-Struktur für **23** folgt u. a. aus dem Fehlen von Signalen für Cyclopropan- und Olefinprotonen im NMR-Spektrum, die *exo*-Stellung von 6-H und die *anti*-Stellung von 7-H leiten sich ab aus der Multiplizität und Kopplungskonstanten (s. o.) der Triplets bei  $\tau = 6.58$  ( $J = 6$  Hz) und  $7.70$  ( $J = 6$  Hz) für diese Protonen.

### Diskussion der Ergebnisse

Während die Umsetzung von „einfachen“, d. h. bicyclischen, Bicyclo[1.1.0]butanen mit Essigsäure oder Methanol/ $\text{H}^+$  zu einem Gemisch von Cyclobutyl-, Cyclopropylcarbinyl- und Homoallyl-Verbindungen führt<sup>3, 13)</sup>, entstehen aus **1** mit  $\text{H}^+$  nur Norcaranyl- und keine Norpinanyl-Verbindungen<sup>3)</sup>. Beim Nacharbeiten der von *Wiberg*<sup>3)</sup> beschriebenen

<sup>13)</sup> *W. G. Dauben, J. H. Smith und J. Saltiel, J. Org. Chem.* **34**, 261 (1969); *K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Cinla, D. S. Connor, P. Schertler und J. Larinish, Tetrahedron* **21**, 2749 (1965).

Umsetzung von **1** mit Essigsäure fanden wir, daß neben den beschriebenen Verbindungen *endo*- und *exo*-Norcaranylacetat **2c/4c** und Cycloheptenylacetat **26** außerdem auch (2-Cyclohexenylmethyl)-acetat **3c** gebildet wird:



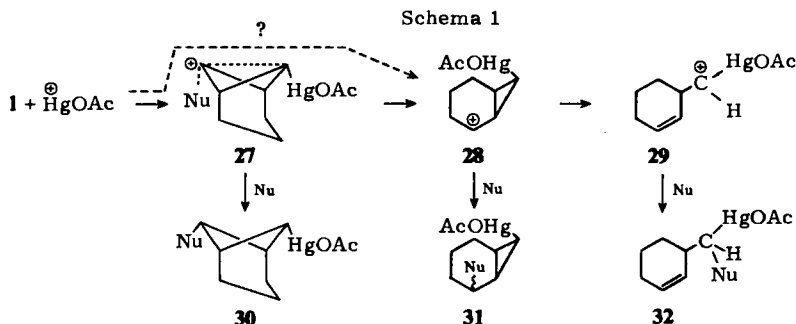
Alle Versuche, bei Solvolysereaktionen von in 6-Stellung substituierten Norpinanverbindungen ein intermediäres 6-Norpinanyl-Kation zu in 6-Stellung substituierten Norpinanverbindungen abzufangen<sup>14)</sup>, sind bisher gescheitert; das 6-Norpinanyl-Kation lagert sich offenbar sehr schnell in das 2-Norcaranyl-Kation um. Es ist daher überraschend, daß sich bei der Oxymercurierung von **1** Norpinanylderivate isolieren lassen.

Da das Lösungsmittel bei der Oxymercurierung von **1** eine wesentliche Rolle spielt, wurde folgende Meßreihe durchgeführt, um den durch die Polarität des Lösungsmittels bedingten Einfluß auszuschalten: Setzt man **1** mit Quecksilberacetat jeweils in Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrahydrofuran um, dem wechselnde Mengen Methanol zugesetzt sind und untersucht (mittels NMR) das Verhältnis **8a**:**9a**, so nimmt mit steigender Methanolkonzentration die relative Menge an **8a** stark zu, siehe Tab. 1.

Tab. 1. Verhältnis **8a**/**9a** bei der Umsetzung von **1** mit Quecksilberacetat, jeweils in 15 ml Lösungsmittel und x g Methanol

in Tetrachlorkohlenstoff		in Tetrahydrofuran	
x	<b>8a</b> / <b>9a</b>	x	<b>8a</b> / <b>9a</b>
0.1 g	0.16 : 1	0.1 g	ca. 0.07 : 1
0.2 g	0.28 : 1	0.2 g	0.07 : 1
0.4 g	0.35 : 1	0.4 g	0.14 : 1
0.8 g	0.42 : 1	1.0 g	0.16 : 1
		2.5 g	0.25 : 1

Zur Deutung dieser Ergebnisse sind zwei mechanistische Alternativen denkbar: A) Bildung der Produkte nach Art von Schema 1 über ionische bzw. kryptoionische Zwischenstufen, wobei sicher keine freien Ionen sondern eher Ionenpaare vorliegen werden, B) direkte, konzertierte Bildung von **30** und **31** aus **1**.

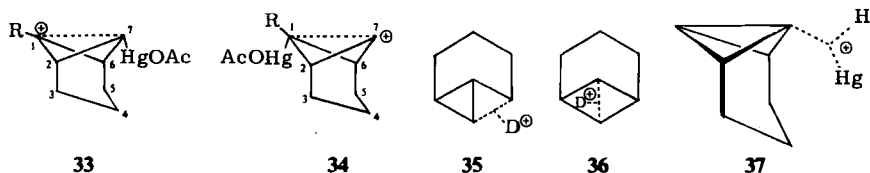


<sup>14)</sup> K. B. Wiberg und B. A. Hess, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3015 (1967).

Im ersten Fall (A) bildet sich nach Schema 1 durch elektrophilen Angriff von  $^{\oplus}\text{HgOAc}$ <sup>15)</sup> 27, das sich in 28 und dieses wiederum zu 29<sup>16)</sup> umlagern kann. Die Ringöffnung des Hg-substituierten 2-Norcaranyl-Kations 28 ergibt im Gegensatz zu der des 2-Norcaranyl-Kations<sup>3)</sup> selbst nur Cyclohexenylmethyl- (32) und keine Cycloheptenyl-Verbindung. Mit Nucleophilen ( $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{OAc}^-$ ) reagieren 27, 28 und 29 zu den stabilen Produkten 30, 31 und 32. Ein Abfangen von 27 zu 30 läßt sich nur mit starkem Nucleophil (Methanol) bzw. in Lösungsmittelgemischen mit hoher Konzentration an Nucleophil erreichen. Dies spricht für eine primäre Reaktion von 1 zur Zwischenstufe 27, die sich bei genügend langer Lebensdauer in 28 umlagern kann.

Das Ergebnis läßt sich aber auch nach Mechanismus B durch parallel ablaufende Reaktionen von 1 zu 30 und zu 31 erklären, wobei zur Bildung von 30 ein starkes Nucleophil erforderlich ist. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den Mechanismen kann nicht getroffen werden.

Bei in 1-Stellung substituierten Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen kann Quecksilberacetat an C-1 oder C-7 angreifen. Im Falle der Methylverbindung ergibt sich aus der Struktur der Reaktionsprodukte (Stellung der Methylgruppe), daß nur der sterisch günstigere Angriff am unsubstituierten Brückenkopfkohlenstoffatom (C-7) erfolgt. Ein nach Mechanismus A zu formulierendes Norpinanyl-Kation 33 ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) wird durch die Methylgruppe so stark stabilisiert, daß bei der Oxymymercurierung selbst mit dem schwachen Nucleophil Acetat in Tetrachlorkohlenstoff 13%, in Methanol sogar 82,9% Norpinan-Verbindung entsteht. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester wird von Quecksilberacetat zu 91% an C-7 und zu 9% an C-1 angegriffen. Das beim Angriff an C-7 zu formulierende Kation 33 ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ist durch die Methoxycarbonylgruppe destabilisiert, man findet daher in diesem Fall nur Norcaranyl-Verbindung; das beim Angriff an C-1 entstehende Kation 34 ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ist dagegen nicht destabilisiert; das Reaktionsprodukt, das sich durch Angriff an C-1 bildet, besitzt vollständig das Norpinangerüst.



Für die Reaktionen von  $\text{H}^+$  mit Cyclopropanen wurden protonierte Cyclopropane als Zwischenstufen vorgeschlagen<sup>17)</sup>. Olah<sup>18)</sup> konnte zeigen, daß Bicyclo[1.1.0]butane nur Kanten- und keine Eckenprotonierung eingehen. Da aus 1 mit  $\text{D}^+$  spezifisch in 7-Stellung *endo*-deuterierte Norcaranylverbindungen entstehen<sup>3)</sup>, läßt sich ableiten, daß von den beiden nach Olah möglichen Kantenprotonierungsprodukten 35 und 36 nur 35 gebildet wird (36 würde in 7-Stellung *exo*-deuteriertes Produkt liefern).

<sup>15)</sup> Oxymymercurierungen werden gewöhnlich als elektrophiler Angriff von  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  oder  $^{\oplus}\text{HgOAc}$  unter Ausbildung Hg-substituierter Kationen und anschließender Reaktion mit einem Nucleophil formuliert, siehe W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev.* 3, 61 (1968).

<sup>16)</sup> Metall-Carboniumionen bzw. Metall-Carbenkomplexe wie z. B. 29 wurden schon – allerdings ohne direkten Nachweis – bei der metallkatalysierten Umlagerung von 1 formuliert, siehe Lit.<sup>4)</sup>

<sup>17)</sup> C. C. Lee, *Progr. Phys. Org. Chem.* 7, 129 (1970); C. H. DePuy, *Fortschr. Chem. Forsch.* 40, 73 (1973).

<sup>18)</sup> G. A. Olah, C. L. Jevell, D. P. Kelley und R. D. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 146 (1972).



Bei der Oxymercurierung von **1** müssen andere Verhältnisse bezüglich der Zwischenstufen vorliegen als bei der Protonierung. Die Bildung von **8a** läßt sich auf Grund der Stereochemie (der Quecksilberrest ist *syn*-ständig) nicht über kantenmercurierte Zwischenprodukte analog den Kationen **35** und **36** erklären: **35** würde Norcaranyl- und **36** nur *anti*-Hg-substituierte Norpinanylverbindung liefern. Wir schlagen daher eckenmercuriertes<sup>19)</sup> Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan **37** als Zwischenstufe für die Bildung von **8a** vor, wobei sich das Quecksilber von der *syn*-Seite genähert hat.

Herrn Dr. Röttele danke ich für Aufnahmen von 100-MHz-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren Varian A 60- oder Jeol JNM-MH 100-Gerät (TMS als innerer Standard), IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 421, GC-Trennung: Varian Aerograph S 700 oder 90 P.

Die Ausgangsverbindungen **1**<sup>20)</sup>, **13**<sup>21)</sup> und **20**<sup>4)</sup> sowie **9c**<sup>3)</sup> wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit Literaturwerten bzw. authent. Proben wurden folgende Verbindungen identifiziert: **2c**<sup>3,7)</sup>, **4c**<sup>3,7)</sup>, **5**<sup>7)</sup>, **7**<sup>7)</sup>, **9c**<sup>3)</sup>, **12**<sup>11)</sup>.

**2-Acetoxy norcaran-7-ylquecksilberacetat (2a)**: Zu 0.94 g (10 mmol) **1** in 30 ml CCl<sub>4</sub> gibt man 3.18 g (10 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub>, schüttelt 15 min, filtriert und engt das Filtrat ein. Beim Abkühlen auf -10°C kristallisiert **2a** aus. Ausb. 3.30 g (80%), farblose Kristalle, Schmp. 96°C.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 4.55 (m, 1 H, O-CH-); 7.92 (s, 3 H, C-OAc); 8.07 (s, 3 H, HgOAc); 8.4-9.0 (m, 8H); 8.85 (t, J = 9 Hz, 1 H, -Hg-CH-). - IR: 1720, 1570 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>HgO<sub>4</sub> (412.8) Ber. C 32.00 H 3.90 Gef. C 31.64 H 3.99

Bei der Herstellung von **2a** bleiben nach Einengen der Mutterlauge 0.80 g (20%) farbloses Öl zurück, das (neben **2a**) **3a** enthält. Der Vergleich des NMR-Spektrums des Gemischs mit dem von **2a** ergibt die folgenden charakteristischen Signale für **3a**: τ = 4.0-4.6 (m); 5.08 (d, J = 5.5 Hz); 7.15 (m).

**2-Acetoxy norcaran-7-ylquecksilberchlorid (2b)**: 0.50 g **2a**, wie oben dargestellt, werden in 10 ml Methanol gelöst, mit 10 ml gesättigter, wäbr. NaCl-Lösung geschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. extrahiert man den Rückstand mit CCl<sub>4</sub> und destilliert von der Lösung das CCl<sub>4</sub> ab: 0.46 g farblose Kristalle, Schmp. 77°C.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 4.55 (m, 1 H, -O-CH-); 7.90 (s, 3 H, C-OAc); 8.40 (m, 8H); 8.75 (t, J = 8.5 Hz, 1 H, -Hg-CH-).

**Umsetzung von 1 mit Hg(OAc)<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> und Demercurierung**: Man verfährt wie bei der Darstellung von **2a**, gibt aber zum gesamten, in 10 ml THF gelösten Reaktionsprodukt bei 0°C die Lösung von 0.8 g NaBH<sub>4</sub> in 20 ml 1.5 N NaOH. Nach 10 min Rühren extrahiert man mit Äther, gibt zu der Ätherlösung bei 0°C langsam 0.4 g LiAlH<sub>4</sub> und erhitzt dann 30 min unter Rückfluß. Danach wird vorsichtig das überschüssige LiAlH<sub>4</sub> mit Wasser zersetzt, die Ätherphase abgetrennt und der Äther abdestilliert: 0.76 g (70%) farblose Flüssigkeit, die nach GC-Analyse (2 m Carbowax 130°C) aus **5**<sup>7)</sup>, **6** und **7**<sup>7)</sup> (im Verhältnis ca. 97.8 : 2 : ca. 0.2) besteht. Reines **2a** analog umgesetzt ergibt reines **5**. **6** läßt sich durch präp. GC-Trennung rein isolieren.

<sup>19)</sup> Eckenmercurierte neben kantenmercurierten Cyclopropanen wurden von *DePuy* vorgeschlagen, vgl. l. c.<sup>17)</sup>.

<sup>20)</sup> *W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merrit*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961); *E. T. Marquis und P. D. Gartner*, Chem. Commun. 1966, 726.

<sup>21)</sup> *G. L. Closs und L. E. Closs*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2022 (1963).

(2-Cyclohexenyl)methanol (**6**): Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.35$  (m, 2H); 6.55 (d,  $J = 6$  Hz, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ); 7.6–8.7 (m, 8H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (112.2) Ber. C 74.92 H 10.79 Gef. C 74.73 H 10.80

Umsetzung von **1** mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Methanol: Zu 0.94 g (10 mmol) **1** in 20 ml absol. Methanol gibt man 3.18 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  und zieht nach 5 min Rühren das Lösungsmittel i. Vak. ab: 4.05 g (99%) farbloses Öl. Nach Zugabe von wenig  $\text{CCl}_4$  kristallisiert 1.0 g **8a** aus. Eine bessere Abtrennung wird erzielt, wenn man das gesamte Öl, in Methanol gelöst, mit wäbr. NaCl-Lösung wie oben umsetzt und aus  $\text{CCl}_4$  1.60 g (45%) **8b** auskristallisieren läßt.

6-Methoxynorpinan-7-ylquecksilberacetat (**8a**): Farblose Kristalle, Schmp. 131–132°C. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.4$  (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}-$ ); 6.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.00 (s, 3H, OAc).

6-Methoxynorpinan-7-ylquecksilberchlorid (**8b**): Farblose Kristalle, Schmp. 126°C. — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.43$  (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}-$ ); 6.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.16 (m, 2H, Brückenkopf); 7.40 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $\text{Hg}-\text{CH}-$ ); 8.14 (m, 6H).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClHgO}$  (361.2) Ber. C 26.61 H 3.63 Gef. C 26.68 H 3.66

Nach Einengen der Mutterlauge aus **8b** bleibt ein Öl zurück, das hauptsächlich aus **9b** besteht. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.00$  (m, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}-$ ); 6.65 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 8.82 (t,  $J = 9$  Hz, 1H,  $-\text{Hg}-\text{CH}-$ ).

Demercuriert man das gesamte, aus **1** und  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Methanol erhaltene Gemisch der Organoquecksilberacetate mit  $\text{NaBH}_4$  wie oben und reduziert anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$ , so isoliert man 1.1 g (91%) farblose Flüssigkeit, die sich durch PGC in folgende Verbindungen auftrennen läßt (2 m Carbowax, 130°C, 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ): **8c** (49.3%, 3.7 min), **9c** (31.7%, 5.3 min), **5** (16.3%, 21.0 min), **7** (1.5%, 24.5 min), **6** (1.2%, 26.5 min).

6-Methoxynorpinan (**8c**): Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.54$  (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}-$ ); 6.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.65 (m, 2H, Brückenkopf); 8.00–8.75 (m, 8H).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (126.2) Ber. C 76.12 H 11.18 Gef. C 75.98 H 11.01

Bildung von Bisaddukten aus **1** und  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ : Zu 0.19 g (2 mmol) **1** in 10 ml Methanol gibt man die Lösung von 0.63 g (2 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in 30 ml Methanol. Nach 5 min Rühren und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man praktisch quantitativ ein farbloses Öl, das im NMR-Spektrum neben den Signalen für **8a** und **9a** Singulets für Methoxygruppen bei  $\tau = 6.68$  und 6.82 aufweist. 0.41 g (1 mmol) **2a** und 0.094 g (1 mmol) **1** werden in 20 ml Methanol 5 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt 0.47 g (98%) farbloses Öl zurück, nach dem NMR-Spektrum **10** und **11** im Verhältnis 5.7:1. Das Gemisch ist analysenrein, eine Auftrennung gelingt nicht. NMR ( $\text{CCl}_4$ ): Signale für **10**:  $\tau = 6.62$  (t,  $J = 5$  Hz,  $\text{O}-\text{CH}-$ ); 6.82 (s,  $\text{OCH}_3$ ); 7.42 (m, Brückenkopf). — Signale für **11**:  $\tau = 6.68$  (s,  $\text{OCH}_3$ ); 9.50 (t,  $J = 9$  Hz,  $\text{Hg}-\text{CH}-$ ). — Signale für **10** und **11**:  $\tau = 4.68$  (m,  $-\text{CH}-\text{OAc}$ ); 8.00 (s, OAc); 8.00–8.90 (m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{HgO}_3$  (479.0) Ber. C 42.63 H 5.47 Gef. C 42.43 H 5.60

Umsetzung von **1** mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Wasser/THF: 0.94 g (10 mmol) **1** in 20 ml Wasser/THF (1:1) werden mit 3.18 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  5 min geschüttelt, dann wie beschrieben mit  $\text{NaBH}_4$  demercuriert und anschließend mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Nach Destillation bei 5 Torr/55–60°C Badtemp. erhält man 0.6 g (55%) farblose Flüssigkeit. Auftrennung durch PGC (2 m QF, 120°C, 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ) ergibt **12**<sup>(1)</sup> (30%, 4.3 min), **5** (66%, 5.1 min) und **6** (4%, 3.8 min).

Umsetzung von **1** mit  $\text{HgCl}_2$ : Zu 0.47 g (5 mmol) **1**, gelöst in 10 ml Methanol mit 0.20 g Natrium-methylat, gibt man 1.36 g (5 mmol)  $\text{HgCl}_2$ , zieht nach 5 min Rühren das Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahiert mit Pentan 1.30 g (71%) farbloses Öl von **8b** und **9b**, nach NMR-Spektren identisch mit dem oben beschriebenen Präparat. Zu 0.94 g (10 mmol) **1** in 20 ml THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1)

mit 0.4 g Natriumhydroxid gibt man 2.71 g (10 mmol)  $\text{HgCl}_2$  und demercuriert nach 10 min Rühren wie oben mit  $\text{NaBH}_4$ . Durch Destillation bei 5 Torr/55–60°C Badtemp. erhält man 0.70 g farblose Flüssigkeit (65%), deren Auftrennung durch PGC (2 m QF, 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ) liefert 12 (12.0%, 4.3 min) und 5 (88.0%, 5.1 min).

*Umsetzung von 13 mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in  $\text{CCl}_4$ :* 1.00 g (10 mmol) **13** in 10 ml  $\text{CCl}_4$  werden mit 3.18 g (10 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  5 min geschüttelt und nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnehmen in Methanol mit NaCl-Lösung wie oben beschrieben umgesetzt. Aus  $\text{CCl}_4$  kristallisieren 2.5 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 115°C aus (**14b**).

*2-Acetoxy-1-methylnorcaran-7-ylquecksilberchlorid (14b):* NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.68$  (m, 1H, O–CH–); 7.88 (s, 3H, OAc); 8.40 (m, 7H); 8.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 8.98 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, Cyclopropan).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClHgO}_2$  (403.3) Ber. C 29.78 H 3.75 Gef. C 29.44 H 3.83

Reduktion des gesamten aus **13** und  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in  $\text{CCl}_4$  entstandenen Gemischs mit  $\text{NaBH}_4$  wie oben und Auftrennung der erhaltenen Flüssigkeit (1.45 g (85%)) durch PGC (2 m Carbowax, 110°C, 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ) ergibt **15c** (13.0%, 11 min), **14c** (71.3%, 14.5 min), **16c** (15.7%, 23 min).

*2-endo-Acetoxy-1-methylnorcaran (14c):* Farblose Flüssigkeit. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.97$  (m, 1H, –O–CH–); 8.00 (s, 3H, OAc); 8.0–9.35 (m, 7H und 3H); 8.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 9.35–9.78 (m, 2H, Cyclopropan-7-H).

*6-endo-Acetoxy-6-exo-methylnorpinan (15c):* Farblose Flüssigkeit. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 7.60$  (m, 2H, Brückenkopf); 8.02 (s, 3H, OAc); 8.02–8.72 (m, 8H und 3H); 8.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

*(2-Methyl-2-cyclohexenylmethyl)-acetat (16c):* Farblose Flüssigkeit. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.53$  (m, 1H); 6.00 (m, 22H, –O– $\text{CH}_2$ –, diastereotop); 7.80 (m, 1H); 7.95–8.60 (m, 6H und 3H); 8.03 (s, 3H, OAc).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59

**14c** Gef. C 71.41 H 9.64

**15c** Gef. C 71.39 H 9.72

**16c** Gef. C 70.90 H 9.81

*Umsetzung von 13 mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in Methanol:* Man verfährt wie oben, jedoch in Methanol als Lösungsmittel, und erhält 3.6 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 107°C (**17b**).

*6-endo-Methoxy-6-exo-methylnorpinan-7-ylquecksilberchlorid (17b):* NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.78$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.13 (t,  $J = 5.5$  Hz, 1H,  $\text{Hg}-\text{CH}-$ ); 7.42 (d,  $J = 5.5$  Hz, 2H, Brückenkopf); 8.05 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 8.60 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Demercurierung des gesamten aus **13** und Quecksilberacetat in Methanol erhaltenen Gemischs in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{NaBH}_4$  wie oben liefert 1.6 g (94%) farblose Flüssigkeit. Die Auftrennung durch PGC ergibt **17c** und **18c** (86.0%, 3.5 min (lt. NMR **17c**: **18c** = 91:9)), **15c** (2.2%, 10.5 min), **14c** (2.7%, 12 min), **19** (2.7%, 24.5 min).

*6-endo-Methoxy-6-exo-methylnorpinan (17c):* Farblose Flüssigkeit. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.88$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.84 (m, 2H, Brückenkopf); 8.00–8.82 (m, 8H und 3H); 8.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); zusätzlich in 9% Intensität Signale von **18c**:  $\tau = 6.70$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 8.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 9.40–9.80 (m, 2H, Cyclopropan-7-H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.20 H 11.74

*7-syn-Hydroxy-6-endo-methoxy-6-exo-methylnorpinan (19):* Farblose Flüssigkeit. – NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 5.82$  (t,  $J = 6$  Hz, 1H, –O–CH–); 6.77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.57 (m, 2H, Brückenkopf); 8.04 (m, 4H); 8.38 (m, 2H); 8.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). – MS:  $m/e$  139 ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ ), 107 ( $\text{M}^+ - \text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (156.0) Ber. C 69.20 H 10.33 Gef. C 69.53 H 10.31

Umsetzung von **20** mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ : 0.30 g (2 mmol) **20** in 20 ml Methanol werden mit 0.62 g (2 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  10 min gerührt. Nach Absaugen des Lösungsmittels i. Vak. und Demercurierung mit Natriumborhydrid wie oben trennt man die entstandene farblose Flüssigkeit (ca. 0.34 g = 95%) durch PGC (2 m Carbowax, 150°C, 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ): **21** (56%, 75 min), **22** (35%, 90 min) und **23** (9%, 95 min).

**2-endo-Methoxynorcaran-1-carbonsäure-methylester (21)**: Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 5.60$  (m, 1H, —O—CH—); 6.40 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 6.80 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 8.20–8.50 (m, 3H); 8.50–8.90 (m, 5H); 9.05 (m,  $J = 4.5$  und 6 Hz).

**2-exo-Methoxynorcaran-1-carbonsäure-methylester (22)**: Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.08$  (m, 1H, —O—CH—); 6.40 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 6.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.7–9.0 (m, 7H); 9.12 (m,  $J = 4.5$  und 9 Hz, 1H, 7-*exo*-H); 9.41 (m,  $J = 4.5$  und 4.5 Hz, 1H, 7-*endo*-H).

**7-syn-Methoxynorpinan-6-endo-carbonsäure-methylester (23)**: Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.35$  (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ); 6.58 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, —O—CH—); 6.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.30 (m, 2H, Brückenkopf); 7.70 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, —CH— $\text{CO}_2$ ); 8.2–8.8 (m, 6H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (184.2) Ber. C 65.19 H 8.76 Gef. \*) C 65.34 H 8.70

\*) für Gemisch **21/22/23**

Gibt man zur ätherischen Lösung von **21** bzw. **22** 0.2 g  $\text{LiAlH}_4$ , erhitzt ca. 30 min unter Rückfluß, hydrolysiert vorsichtig mit Wasser, trennt die ätherische Lösung ab und destilliert den Äther, so erhält man quantitativ den entsprechenden Alkohol **24** bzw. **25**.

**2-endo-Methoxynorcaran-1-methanol (24)**: Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.28$  (m, 1H, —CH— $\text{OCH}_3$ ); 6.50 (d,  $J = 11$  Hz, 1H, —O—CH—, diastereotop); 6.94 (d,  $J = 11$  Hz, 1H, —O—CH—, diastereotop); 6.52 (s, 1H, OH); 6.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 8.0–9.2 (m, 7H); 9.55 (m, 2H).

**2-exo-Methoxynorcaran-1-methanol (25)**: Farblose Flüssigkeit. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.30$  (m, 1H, —O—CH—); 6.47 (d,  $J = 11$  Hz, 1H, —O—CH—, diastereotop); 6.96 (d,  $J = 11$  Hz, 1H, —O—CH—, diastereotop); 6.66 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 7.20 (s, 1H, OH); 7.8–9.2 (m, 7H); 9.54 (m,  $J = 4.5$  und 9 Hz, 1H, 7-*exo*-H); 9.92 (m,  $J = 4.5$  und 10 Hz, 1H, 7-*endo*-H).

Umsetzung von **1** mit Essigsäure: Zu 10 g Eisessig gibt man bei  $-80^\circ\text{C}$  3.00 g **1**, läßt langsam auf-tauen und destilliert anschließend bei  $60-65^\circ\text{C}/9$  Torr 4.4 g (98%) farblose Flüssigkeit. PGC-Trennung (2 m Carbowax,  $130^\circ\text{C}$ , 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ) ergibt 1) Gemisch **26** + **3c** (26.0%, 20 min), 2) **2c** (62%, 25 min), 3) **4c** (12.0%, 30 min). Nach Abtrennung von **26** und **3c** sowie anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther lassen sich die entstandenen Alkohole durch PGC unter den gleichen Bedingungen trennen: 3-Cyclohepten-1-ol (73.5%, 21 min), **6** (26.5%, 25 min).

[413/74]