

Über  $\sigma$ -bindungsverbrückte Carbonium-Ionen, IV<sup>1)</sup>

## Die Solvolyse 2-epimerer 1-substituierter 2-Norbornyltosylate. Interpretation von $k_{exo}/k_{endo}$ -Werten unsubstituierter und substituierter 2-Norbornylverbindungen

Dieter Lenoir

Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 14. November 1974

Die Synthese und Solvolyse der 1-substituierten 2-*exo*-Norbornylbromide 7–12 wird beschrieben. Die Solvolysengeschwindigkeit von 7–10 in 20proz. Äthanol läßt sich durch eine *Hammett-Taft*-Beziehung korrelieren. Die Stammverbindung (2-*exo*-Norbornylbromid) reagiert danach um den Faktor  $10^{2.0}$ , die Methylverbindung 11 um  $10^{3.0}$  die Phenylverbindung 12 um  $10^{2.8}$  beschleunigt, verglichen mit 7–10. Es wird die Synthese und Solvolyse der 2-epimeren 1-Cyan-2-norbornyltosylate 13 und 15 sowie der 1-Methoxycarbonyl-2-norbornyltosylate 14 und 16 beschrieben. Der 376 betragende Wert  $k_{exo}/k_{endo}$  für die Solvolyse der Stamm-Tosylate in 60proz. Äthanol bei 100°C wird durch  $\text{CO}_2\text{Me}$ - auf 25 und durch CN-Substitution auf 3 reduziert. Die Solvolysenprodukte der Tosylate 13–16 wurden in 60proz. Aceton bestimmt. Vom jeweiligen *exo*- und *endo*-Tosylat ausgehend wird ein unterschiedliches Verhältnis an Produkten gebildet, d. h. es existiert in der Reihe der 2-epimeren, substituierten Norbornyltosylate keine gemeinsame Zwischenstufe. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Wertes  $k_{exo}/k_{endo}$  unsubstituierter und 1-substituierter 2-Norbornylverbindungen wird untersucht, die Standard-mechanistischen Kriterien der Norbornylverbindungen 29–31 werden mit denen von zwei Modellsubstraten 32 und 33 verglichen.

### On $\sigma$ -Bridged Carbonium Ions, IV<sup>1)</sup>

Solvolysis of 2-Epimeric 2-Norbornyl Tosylates, Substituted at C-1. Interpretation of  $k_{exo}/k_{endo}$  Values of Unsubstituted and Substituted 2-Norbornyl Compounds

The synthesis and solvolysis of 1-substituted 2-*exo*-norbornyl bromides 7–12 is described. The rates of solvolysis of 7–10 in 20% ethanol can be correlated by applying a *Hammett-Taft* treatment. The parent compound 2-*exo*-norbornyl bromide reacts faster by a factor of  $10^{2.0}$ , the methyl compound 11 by  $10^{3.0}$ , and the phenyl compound 12 by  $10^{2.8}$ , compared with compounds 7–10. Synthesis and solvolysis of the 2-epimeric 1-cyano-2-norbornyl tosylates 13 and 15 and 1-methoxycarbonyl-2-norbornyl tosylates 14 and 16 is described. By these groups the *exo-endo* ratio of 376 found for the parent 2-norbornyl tosylates in 60% ethanol at 100°C is reduced to 25 by  $\text{CO}_2\text{Me}$  substitution and to 3 by CN substitution. Solvolysis products of the tosylates 13–16 are determined in 60% acetone. The ratio of products formed starting from the *exo*-tosylate is different from that obtained from the *endo*-tosylate, which means that there is no common intermediate in the solvolysis of the substituted epimeric 2-norbornyl tosylates. The solvent-dependence of the value  $k_{exo}/k_{endo}$  of unsubstituted and substituted 2-norbornyl compounds is investigated, and the standard-mechanistic criteria of norbornyl compounds are compared with those of the two models 32 and 33.

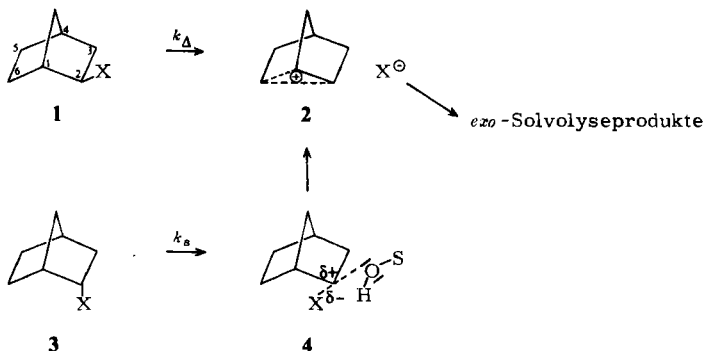
<sup>1)</sup> III. Mittel.: D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1563. Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Habilitationsarbeit D. Lenoir, Techn. Univ. München 1975.

Das 2-Norbornyl-Kation gehört zu der am eingehendsten untersuchten, jedoch umstrittensten Zwischenstufe der organischen Chemie; das zeigt sich an der großen Zahl an Originalarbeiten<sup>2)</sup> und Übersichtsartikeln<sup>3)</sup> zu diesem Thema.

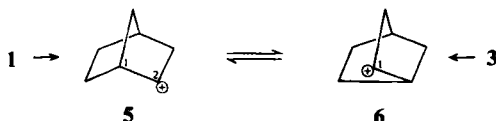
Das in supersauren Lösungsmitteln gebildete, stabile 2-Norbornyl-Kation ist eingehend untersucht worden<sup>4)</sup>, in dieser Arbeit wird das kurzlebige, aus den 2-epimeren 2-Norbornylverbindungen solvolytisch erzeugte Ion studiert.

Die experimentellen Ergebnisse bei der Solvolyse 2-epimerer Norbornylsulfonsäureester – das sind vor allem die großen Werte  $k_{exo}/k_{endo}$  sowie die Bildung von racemischem *exo*-Solvolyseprodukt – sind auf folgende Weise gedeutet worden:

1. Die *exo*-Verbindung **1** (X = Sulfonat) reagiert aufgrund der Beteiligung der C-6/C-1- $\sigma$ -Bindung über einen  $\sigma$ -bindungsdelokalisierten Übergangszustand ( $k_A$ ) beschleunigt zu dem verbrückten Ion **2**, während die isomere 2-*endo*-Verbindung **3** mit Beteiligung des Lösungsmittels SOH ( $k_B$ ) über den energiereicheren Übergangszustand **4** (bzw. Zwischenstufe) reagiert<sup>5)</sup>.



2. Sowohl die *exo*-Verbindung **1** als auch die *endo*-Verbindung **3** solvolysiert zu den klassischen Ionen **5** bzw. **6**, die durch *Wagner-Meerwein*-Umlagerung sehr schnell äquilibrieren können. Während die *exo*-Verbindung „normal“ reagiert, soll die *endo*-Verbindung **3** aufgrund sterischer Hinderung bei Ablösung der Austrittsgruppe X bei der Ionisierung verlangsamt reagieren<sup>3b)</sup>.



Während Alkyl<sup>6)</sup> und Arylsubstituenten<sup>7)</sup> an C-2 im 2-Norbornyl-System zu keiner eindeutigen Lösung des Problems führen, läßt sich die Wirkung einer konjugativ wirkenden Allyl<sup>8)</sup> bzw. Spirocyclopropylgruppe<sup>9)</sup> an C-3 widerspruchslös deuten. Das ca. 300 betragende Verhältnis der

<sup>2)</sup> Siehe hierzu die Zusammenfassung in l. c.<sup>3a)</sup>

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> G. D. Sargent in Carbonium Ions, herausgegeben von G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Bd. 3, S. 1099, sowie die dort zitierten Übersichten, Interscience Publishers, New York, London, Sydney und Toronto 1972. – <sup>3b)</sup> H. C. Brown, Accounts Chem. Res. **6**, 377 (1973). – <sup>3c)</sup> W. Hüchel, Liebigs Ann. Chem. **711**, 1 (1968).

<sup>4)</sup> G. A. Olah, G. Liang, G. D. Mateescu und J. L. Riemenschneider, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8698 (1973), sowie die dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> S. Winstein und D. Trifan, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2953 (1949); **74**, 1147 (1952).

<sup>6)</sup> H. C. Brown und M.-H. Rei, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5004 (1964).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> H. C. Brown und K. Takeuchi, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2691 (1968). – <sup>7b)</sup> K. Takeuchi und H. C. Brown, ebenda **90**, 2693 (1968).

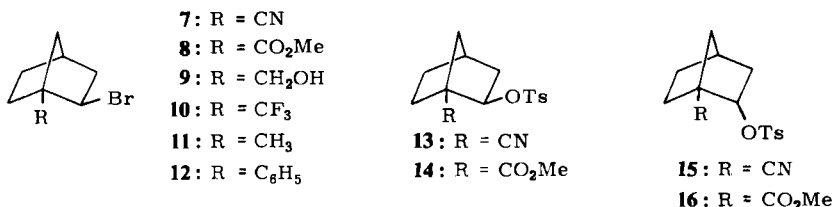
<sup>8)</sup> C. F. Wilcox und R. G. Jesaitis, Chem. Commun. **1967**, 1046.

<sup>9)</sup> C. F. Wilcox und R. G. Jesaitis, Tetrahedron Lett. **1967**, 2567.

Geschwindigkeitskonstanten der Stammverbindungen **1** und **3** wird hierdurch auf 3–4 reduziert, und wir haben diesen Wert als Maß für den sterischen Anteil des Verhältnisses interpretiert<sup>10)</sup>. Ein kürzlich erhobenes Gegenargument, daß bei der Solvolyse dieser Verbindungen das Selektivitätsprinzip nicht erfüllt sein soll<sup>11)</sup>, ist nicht stichhaltig, denn es beruht auf der Benutzung von falschen Vergleichen der Solvolysedaten für die Bezugsverbindungen Cyclohexyl- und Cyclopentyltosylat<sup>12)</sup>.

Eine prinzipiell andere Möglichkeit,  $\sigma$ -Bindungsbeteiligung bei der Solvolyse von 2-Norbornylverbindung zu verhindern, besteht in der Einführung von polaren Substituenten. So wird der Wert  $k_{exo}/k_{endo}$  für die Solvolyse der Brosylate in Eisessig durch eine 6-*exo*-Methoxycarbonylgruppe auf 4.4 reduziert<sup>13)</sup>. Bei der Solvolyse von 2-Norbornyltosylaten mit bestimmten polaren Substituenten an C-7 ist in der Reihe der 2-*endo*-Verbindungen eine Nachbargruppenbeteiligung möglich<sup>14)</sup>. Im Falle der Solvolyse der isomeren 5-Oxo-2-norbornylbrosylate hat man bei der 2-*exo*-Verbindung eine mögliche Beteiligung der  $\Delta^5$ -Enolform zu berücksichtigen<sup>15)</sup>. Wir haben daher 1-Substituenten gewählt, von denen ausschließlich ein polarer Effekt zu erwarten ist. Die Gruppen CN, CO<sub>2</sub>Me, CF<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>OH unterscheiden sich hinreichend in ihren polaren Eigenschaften. Gruppen wie OCH<sub>3</sub><sup>16)</sup>, NH<sub>2</sub> und O-Acetyl<sup>17)</sup> an C-1 führen nämlich zu einer zusätzlichen mesomeren Beteiligung bei der Solvolyse.

In einer vorläufigen Mitteilung haben wir die kinetischen Daten der Solvolyse der 1-substituierten 2-*exo*-Norbornylbromide **7–9** beschrieben<sup>1)</sup>. In dieser Arbeit werden außerdem die Synthese und Kinetik der Trifluormethylverbindung **10** sowie die Methyl- und die Phenylverbindungen **11** und **12** untersucht. Von Interesse ist vor allem auch das Studium der Solvolyse der 2-epimeren 2-Norbornyltosylate **13** und **15** sowie **14** und **16**.



Im Verlauf der Solvolyse dieser Verbindungen ist ein weitgehend unverbrücktes 2-Norbornyl-Kation zu erwarten, was sich u. a. in einer Erniedrigung des Wertes  $k_{exo}/k_{endo}$  ausdrücken sollte.

## Synthese

Die Cyanverbindung **7** ließ sich aus 1-Carbamoyl-2-*exo*-norbornylbromid<sup>18)</sup> durch Behandeln mit Thionylchlorid in 85proz. Ausbeute darstellen, Bromid **9** aus 1-Carboxy-2-*exo*-norbornylbromid<sup>18)</sup> und Diboran in THF (75proz. Ausbeute).

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> D. Lenoir, J. Ipaktschi und P. v. R. Schleyer, Liebigs Ann. Chem. **750**, 28 (1971). –

<sup>10b)</sup> J. Ipaktschi, M. N. Iqbal und D. Lenoir, Chem. Ber. **107**, 1126 (1974).

<sup>11)</sup> H. C. Brown und E. N. Peters, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **71**, 132 (1974).

<sup>12)</sup> P. v. R. Schleyer, Privatmitteil.

<sup>13)</sup> G. W. Oxe und D. Wege, Tetrahedron Lett. **1971**, 457.

<sup>14)</sup> P. G. Gassman, J. L. Marshall und J. G. Macmillan, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6319 (1973), und die dort zitierte Literatur.

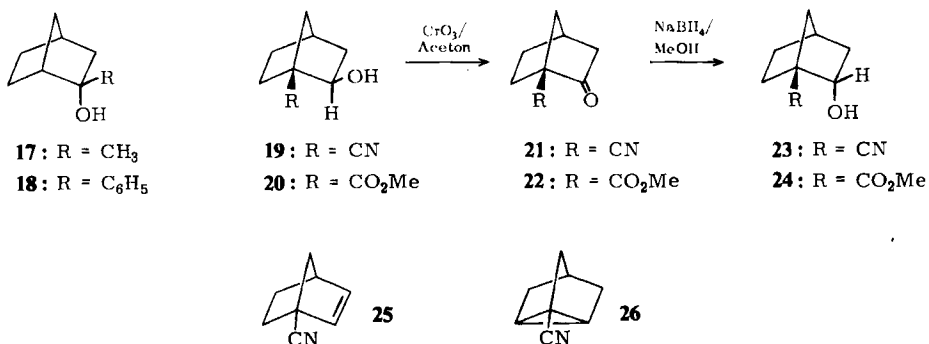
<sup>15)</sup> J. C. Greever und D. E. Gwynn, Tetrahedron Lett. **1969**, 813.

<sup>16)</sup> P. v. R. Schleyer, P. J. Stang und D. J. Raber, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4725 (1970).

<sup>17)</sup> J. W. Wilt und W. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6135 (1968).

<sup>18)</sup> W. R. Boehme, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2762 (1959).

1-Trifluormethyl-2-*exo*-norbornylbromid (**10**) wurde aus 1-Carboxy-2-*exo*-norbornylbromid durch Behandeln mit SF<sub>4</sub> bei 130°C<sup>19)</sup> erhalten (ca. 13proz. Ausbeute). 1-Methyl- und 1-Phenyl-2-*exo*-norbornylbromid (**11** bzw. **12**) wurden in 80proz. Ausbeute aus den entsprechenden tertiären Alkoholen **17** bzw. **18** durch Behandeln mit PBr<sub>3</sub> bei 0°C durch eine leicht erfolgende *Wagner-Meerwein*-Umlagerung erhalten<sup>20)</sup>.



Die zur Darstellung der sekundären Tosylate **13** und **16** notwendigen Alkohole wurden auf folgende Weise hergestellt: Die Hydrolyse der Bromide **7** und **8** in 60proz. mit Lutidin gepufferten, wäßrigen Aceton lieferte die entsprechenden *exo*-Alkohole **19** und **20**. Nur im Falle des Cyanbromids **7** wird neben Substitution mit ca. 20proz. Ausbeute Eliminierung beobachtet; man isoliert durch Destillation eine ca. 1:1-Mischung der Cyanverbindungen **25** und **26**, nachdem man den festen Alkohol **19** weitgehend abgetrennt hat.

Durch Chromsäure-Oxidation der sekundären Alkohole **19** und **20** in Aceton entstehen die Ketone **21** und **22**. Durch Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol bei Raumtemperatur werden bevorzugt die *endo*-Alkohole **23** bzw. **24** gebildet; laut gaschromatographischer Analyse entsteht eine Mischung von *endo*- und *exo*-Alkohol im Verhältnis von ca. 9:1. Dieses Gemisch wurde tosyliert, die stereochemisch einheitlichen *endo*-Tosylate **15** und **16** wurden durch mehrfaches Kristallisieren aus n-Pentan rein erhalten.

Die Darstellung der Tosylate **13**–**16** erfolgte aus den entsprechenden Alkoholen nach der allgemeinen Methode mit Tosylchlorid in Pyridin<sup>21)</sup>.

Die 2-epimeren Alkohole und ihre Ester können anhand ihrer NMR-Spektren unterschieden werden; das 2-*exo*-Wasserstoffatom unterscheidet sich in chemischer Verschiebung und Spinaufspaltung charakteristisch von dem 2-*endo*-Wasserstoffatom<sup>22)</sup>.

## Solvolyse

2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornylbromid sowie die substituierten 2-*exo*-Norbornylbromide **7**–**12** wurden in wäßrigem Äthanol unterschiedlicher Konzentration solvolysiert, in Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

<sup>19)</sup> Zur Methode siehe W. R. Hasek, W. C. Smith und V. A. Engelhard, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 543 (1960).

<sup>20)</sup> Die säurekatalysierte Umlagerung der tertiären Alkohole **17** und **18** ist bekannt<sup>32)</sup>.

<sup>21)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Syntheses, S. 1188, Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

<sup>22)</sup> P. M. Subramanian, M. T. Emerson und N. A. Le Bel, J. Org. Chem. **30**, 2624 (1965); P. Lazlo und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).

Tab. 1. Solvolyse von 2-Norbornylbromiden, Zusammenfassung der kinetischen Daten

-norbornylbromid	Solvens Äthanol	Temp. (°C)	$k^a$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Grad · mol)	$k_{rel}$ (25°C)
2- <i>exo</i> -(1-Br)	80proz.	25.0	$1.10 \cdot 10^{-6}$ b, c)	22.1	-11.6	
	50proz.	25.0	$5.50 \cdot 10^{-5}$	23.1	-0.7	
	20proz.	25.0	$3.10 \cdot 10^{-3}$ b, d)	23.8	9.9	1
2- <i>endo</i> -(3-Br)	50proz.	100.0	$7.68 \cdot 10^{-4}$	20.9	-17.3	
	75.0	75.0	$9.50 \cdot 10^{-5}$			
	25.0	25.0	$5.18 \cdot 10^{-7}$ b)			
1-Methoxycarbonyl-2- <i>exo</i> - (8)	20proz.	25.0	$6.60 \cdot 10^{-6}$ b, d)	21.2	-11.2	$2.1 \cdot 10^{-3}$
	80proz.	25.0	$5.40 \cdot 10^{-10}$ b, e)	24.4	-19.5	
	50proz.	100.5	$1.50 \cdot 10^{-4}$	24.8	-10.1	
1-Cyan-2- <i>exo</i> - (7)	76.4	76.4	$1.40 \cdot 10^{-5}$			
	25.0	25.0	$2.52 \cdot 10^{-8}$ b)			
	25.0	25.0	$1.94 \cdot 10^{-7}$ b, d)	24.6	-6.5	$6.2 \cdot 10^{-5}$
1-Hydroxymethyl-2- <i>exo</i> - (9)	20proz.	25.0	$6.65 \cdot 10^{-10}$ b, d)	25.4	-15.4	$2.1 \cdot 10^{-7}$
	20proz.	25.0	$6.19 \cdot 10^{-6}$ b, d)	21.4	-10.5	$2.0 \cdot 10^{-3}$
	20proz.	120.2	$9.50 \cdot 10^{-4}$	26.8	-4.7	$4.0 \cdot 10^{-6}$
1-Trifluormethyl-2- <i>exo</i> - (10)	100.1	100.1	$1.42 \cdot 10^{-4}$			
	25.0	25.0	$1.25 \cdot 10^{-8}$ b)			
	25.0	25.0	$1.85 \cdot 10^{-4}$			
1-Methyl-2- <i>exo</i> - (11)	80proz.	25.0	$1.85 \cdot 10^{-4}$			101
	50proz.	25.0	$5.65 \cdot 10^{-3}$			
	20proz.	25.0	$9.60 \cdot 10^{-2}$ e)			31
1-Phenyl-2- <i>exo</i> - (12)	80proz.	25.0	$3.3 \cdot 10^{-6}$			2.7
	50proz.	25.0	$1.50 \cdot 10^{-4}$			
	20proz.	25.0	$3.6 \cdot 10^{-3}$ e)			1.2

a) Mittelwert von zwei Messungen, konduktometrisch bestimmt.

b) Berechnet aus Werten bei höheren Temperaturen.

c) I. C. (17).

d) I. C. (1).

e) Berechnet aus den Werten in 80- und 50proz. Äthanol nach der Grunwald-Winstein-Gleichung: E. Grunwald und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 70, 846 (1948).

Tab. 2. Solvolyse von 2-Norbornylsulfonsäureestern, Zusammenfassung der kinetischen Daten

Ausgangsverbindung	Lösungsmittel	Temp. (°C)	$k^a$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Grad · mol)	$k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$
2- <i>exo</i> -Norbornyltosylat (1-O <sub>T</sub> s)	80 proz. Äthanol	25.0	$2.31 \cdot 10^{-4\text{b}}$	20.5	-7.1	582 (25°C)
	60 proz. Äthanol	25.0	$1.55 \cdot 10^{-3\text{b}}$	21.2	-0.5	1000 (25°C)
	97 proz. Trifluor- äthanol	25.0	$4.50 \cdot 10^{-3}$	17.6	-16.1	1040 (25°C)
2- <i>endo</i> -Norbornyltosylat (3-O <sub>T</sub> s)	80 proz. Äthanol	25.0	$3.97 \cdot 10^{-7\text{b,e}}$	23.4	-9.5	-
	60 proz. Äthanol	25.0	$1.60 \cdot 10^{-6\text{b,e}}$	23.5	-6.3	-
	97 proz. Trifluor- äthanol	25.0	$4.60 \cdot 10^{-6\text{e}}$	21.5	-11.0	-
1-Cyan-2- <i>exo</i> -norbornyltosylat (13)	60 proz. Äthanol	121.5	$4.86 \cdot 10^{-5}$	26.3	-12.1	3 (100°C)
		99.8	$6.50 \cdot 10^{-6}$			1.1 (25°C)
		25.0	$6.94 \cdot 10^{-10\text{e}}$			
1-Cyan-2- <i>exo</i> -norbornylbrosylat	Eisessig	120.0	$9.20 \cdot 10^{-6}$			
1-Cyan-2- <i>endo</i> -norbornyltosylat (15)	60 proz. Äthanol	121.4	$1.20 \cdot 10^{-5}$	23.3	-23.0	
		100.6	$2.20 \cdot 10^{-6}$			
		25.0	$6.51 \cdot 10^{-10\text{e}}$			
1-Methoxycarbonyl-2- <i>exo</i> -norbornyl- tosylat (14)	80 proz. Äthanol	100.0	$8.35 \cdot 10^{-4}$	24.5	-7.3	
		74.4	$6.79 \cdot 10^{-5}$			
		25.0	$1.61 \cdot 10^{-7\text{e}}$			
60 proz. Äthanol		99.8	$3.59 \cdot 10^{-3}$	22.1	-10.9	25 (100°C)
		74.55	$3.83 \cdot 10^{-4}$			1.2 (25°C)
		25.0	$1.61 \cdot 10^{-6\text{e}}$			
97 proz. Trifluor- äthanol		99.9	$1.97 \cdot 10^{-3}$	20.9	-15.5	19 (100°C)
		74.5	$2.35 \cdot 10^{-4}$			10 (25°C)
		25.0	$1.34 \cdot 10^{-6\text{e}}$			

Tab. 2 (Fortsetzung)

Ausgangsverbindung	Lösungsmittel	Temp. (°C)	$k^a)$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Grad · mol)	$k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$
1-Methoxycarbonyl-2-endo-norbornyltosylat (16)	60proz. Äthanol	100.6	$1.45 \cdot 10^{-4}$	20.0	-23.0	
		75.2	$1.90 \cdot 10^{-5}$			
	97proz. Trifluor- äthanol	25.0	$1.26 \cdot 10^{-7 b)}$			
		106.4	$1.93 \cdot 10^{-4}$	25.9	-7.6	
		89.4	$3.67 \cdot 10^{-5}$			
		100.0	$1.05 \cdot 10^{-4 c)}$			
25.0	$1.26 \cdot 10^{-8 c)}$					

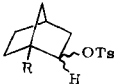
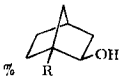

a) Mittelwert von zwei Messungen, konduktometrisch bestimmt.

b) Bestimmt von J. M. Harris, Universität Princeton.

c) Bestimmt aus Werten bei höheren Temperaturen.

In Tab. 2 sind die kinetischen Daten der Solvolyse von 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornyltosylat sowie die der 1-substituierten Norbornyltosylate 13–16 in wäßrigem Äthanol zusammengestellt. Die Kinetik der Tosylate 1-OTs, 3-OTs, 14 und 16 wurde außerdem in 97proz. Trifluoräthanol verfolgt. Die Solvolyseprodukte der substituierten Tosylate wurden in 60proz. wäßrigen, mit 2,6-Lutidin gepufferten Aceton bestimmt, dazu wurde das jeweilige Tosylat bis zum ca. 98proz. Ablauf der Reaktion erhitzt und die Produktzusammensetzung gaschromatographisch ermittelt (siehe Tab. 3).

Tab. 3. Zusammensetzung der Produktmischung<sup>a)</sup>  
bei der Solvolyse der Tosylate 13–16 in 60proz. gepuffertem Aceton

			% Eliminierungs- produkte <sup>b)</sup>
13: R = CN	32	3	65 (43; 22)
15: R = CN	76	<1	24 (24; 0)
14: R = CO <sub>2</sub> Me	80	2	18 (7; 11)
16: R = CO <sub>2</sub> Me	92	<1	8 (5; 3)

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch ermittelt, Werte ca.  $\pm 5\%$  absolut.

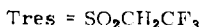
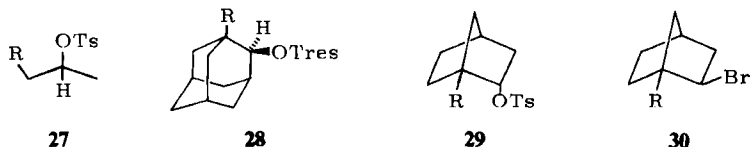
<sup>b)</sup> Gesamtwert, in Klammern Prozent an jeder gaschromatographisch unterscheidbaren Komponente; der erste Wert ist wahrscheinlich Nortricyclenderivat.

## Ergebnisse und Diskussion

### Einfluß von polaren $\beta$ -Substituenten auf die Solvolyse

Polare 1-Substituenten wie CN, CO<sub>2</sub>Me und CF<sub>3</sub> haben einen signifikanten Einfluß auf die Solvolysegeschwindigkeit von 2-Norbornylverbindungen, durch diese Gruppen kommt es zu einer beträchtlichen Verlangsamung der Geschwindigkeit im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung (siehe  $k_{rel}$  in Tab. 1).

In einer Reihe von Fällen kann die Solvolysegeschwindigkeit substituierter Sulfonsäureester und Halogenide durch eine *Hammett-Taft-Beziehung*<sup>23)</sup> korreliert werden<sup>24)</sup>. Weicht die Geschwindigkeit einer Verbindung innerhalb einer Reihe von der Beziehung ab, so ist diese Abweichung als Maß für die Unterstützung bei der Reaktion gedeutet worden<sup>24)</sup>. Im folgenden seien die Ergebnisse dieser Beziehung für die vier Verbindungsreihen 27–30 mit polaren  $\beta$ -Substituenten R<sup>25)</sup> zusammengestellt (Tab. 4).



<sup>23)</sup> R. W. Taft in *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 595, M. S. Newman, Herausgeber, John Wiley, New York 1956.

<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> A. Streitwieser, *Solvolytic Displacement Reactions*, S. 122 und 146, McGraw Hill, New York 1962. — <sup>24b)</sup> C. J. Lancelot, J. J. Harper und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4294 (1969).

<sup>25)</sup> Die Taftschen Substituentenkonstanten wurden benutzt aus P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, London 1968.



Tab. 4. Korrelation der Solvolysesgeschwindigkeit mit Hilfe einer *Taft*-Beziehung für die Verbindungsreihen 27–30

Verbindungsreihe	$\beta$ -Substituent R	Bedingungen	$\rho^*$	Korr.-Koeff.
27	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup> , H <sup>a)</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sup>b)</sup> , Cl <sup>b)</sup> , CN <sup>b)</sup>	Eisessig, 75 °C	-3.42	-0.999
28	CN <sup>c)</sup> , CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup> , H <sup>c)</sup>	50proz. Äthanol, 100 °C	-3.50	-0.998
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>d)</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>d)</sup> , H <sup>d)</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>- (p)</sup> <sup>d)</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>d)</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>- (m)</sup> <sup>d)</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>- (p)</sup> <sup>d)</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> <sup>- (p)</sup> <sup>d)</sup> , CN <sup>e)</sup>	Eisessig, 25 °C	-3.17	-0.956
30	CN <sup>e)</sup> , CF <sub>3</sub> <sup>e)</sup> , CO <sub>2</sub> Me <sup>e)</sup> , CH <sub>2</sub> OH <sup>e)</sup>	20proz. Äthanol; 100.0 °C dgl. 25.0 °C	-3.06 -3.65	-0.991 -0.998

a) l. c. 24b).

b) J. J. Harper, Thesis, Univ. Princeton, 1967.

c) D. Farcasiu und D. Lenoir, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

d) l. c. 28).

e) Diese Arbeit sowie l. c. 11).

Die Solvolysesgeschwindigkeit läßt sich für jede Reihe mit einer *Taft*-Beziehung korrelieren; das überrascht, denn die in Nachbarschaft zum Reaktionszentrum befindlichen Substituenten könnten eine unterschiedliche sterische Wechselwirkung hervorrufen. In der Reihe der substituierten Isopropyltosylate 27 ist die Beziehung sehr gut erfüllt; Stammverbindung (R=H) sowie die sechs substituierten Tosylate dürften unter den angewandten Reaktionsbedingungen nach einem einheitlichen, lösungsmittelunterstützten Mechanismus  $k_s$ <sup>26)</sup> reagieren.

Auch für die Solvolyse der drei Adamantyltresylate 28 ist die *Taft*-Beziehung anwendbar, für die Stammverbindung (R=H) ist limitierendes Solvolysverhalten  $k_c$  nachgewiesen worden<sup>27)</sup>.

Bei der Solvolyse der 1-substituierten 2-*endo*-Norboryllosylate 29 ist die *Taft*-Beziehung nur mäßig gut erfüllt, möglicherweise zeigen Arylgruppen<sup>28)</sup> eine zusätzliche, schwache mesomere Wirkung. Mit den gleichen 1-Substituenten wie bei 28 lassen sich allerdings die bekannten Geschwindigkeitskonstanten der isomeren 2-*exo*-Norboryllosylate überhaupt nicht korrelieren.

Im Falle der Solvolyse der substituierten 2-*exo*-Norborylbromide 30 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Verbindungen 7–10 im Sinne einer *Taft*-Gleichung korrelieren, die Stammverbindung (R=H) reagiert danach um den Faktor von ca. 10<sup>2</sup>, die Methylverbindung (R=CH<sub>3</sub>) um den von 10<sup>3.0</sup> und die Phenylverbindung (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) um den von 10<sup>2.8</sup> beschleunigt (siehe Abb.).

Allerdings sind die Verhältnisse im Falle der 1-substituierten 2-*exo*-Norboryllosylate weniger ausgeprägt, die Werte zeigen eine breitere Streuung. Möglicherweise hat man eine unterschiedliche sterische Wechselwirkung zwischen polaren 1-Substituenten und der 2-*exo*-Austrittsgruppe zu diskutieren.

<sup>26)</sup> J. D. Raber, J. M. Harris, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2553 (1971).

<sup>27)</sup> J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2538 (1970); J. L. Fry, J. M. Harris, R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, ebenda 92, 2540 (1970); P. v. R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam und C. J. Lancelot, ebenda 92, 2542 (1970).

<sup>28)</sup> J. A. Berson in Molecular Rearrangements, Bd. 1, S. 182, P. de Mayo, Herausgeber, New York 1963.

Zur Lösung der Frage untersuchten wir die Solvolyse von 2-*exo*-Norbornyltosylaten mit polaren 5-*exo*- und 6-*exo*-Substituenten, in denen keine sterische Wechselwirkung von Substituent und Austrittsgruppe zu erwarten ist<sup>29)</sup>.

### Solvolyseprodukte

Es entsteht bei der Hydrolyse der epimeren Tosylate **13** und **15** sowie **14** und **16** ein unterschiedliches Verhältnis an Solvolyseprodukten (siehe Tab. 3). Aus den *exo*-Tosylaten **13** und **14** wird ein größerer Anteil an Eliminierungsprodukten gebildet als aus den entsprechenden *endo*-Tosylaten; außerdem ergeben nur die *exo*-Tosylate eine nachweisbare Menge an *endo*-Alkohol. Es besteht daher für die Solvolyse der 1-substituierten Tosylate keine gemeinsame, produktbestimmende Zwischenstufe, im Gegensatz zu den Befunden in der Reihe der unsubstituierten 2-Norbornylverbindungen<sup>30)</sup>.

Da bei der Solvolyse der Norbornyltosylate **13**–**16** keine Umlagerungsprodukte entstehen, dürfte die Zwischenstufe weitgehend unverbrückten Charakter besitzen; wahrscheinlich reagieren diese Tosylate unter schwacher Lösungsmittelbeteiligung (siehe unten); das produktbestimmende Ionenpaar besitzt für das *exo*- und *endo*-Tosylat eine unterschiedliche Struktur, was zu einem unterschiedlichen Produktverhältnis führen muß. Der bevorzugte *exo*-Angriff von Reagentien ist im allgemeinen Merkmal im 2-Norbornan-System<sup>31)</sup>, daher sollte ein Nucleophil auch mit einer unverbrückten Zwischenstufe zu *exo*-Substitutionsprodukten reagieren.

### Der Effekt von $\beta$ -Methyl und $\beta$ -Phenyl auf ein verbrücktes Ion

Substitution von Wasserstoff durch eine Methyl-<sup>32)</sup> bzw. Phenylgruppe<sup>28)</sup> an C-1 führt zu einer Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit von 2-*exo*-Norbornylverbindungen; der Wert  $k(\beta\text{CH}_3/\text{H})$  beträgt 101, der Wert  $k(\beta\text{C}_6\text{H}_5/\text{H})$  2.8 für die Solvolyse der Bromide in 50proz. Äthanol bei 25°C. Die tatsächliche Beschleunigung durch Methyl bzw. Phenyl läßt sich unter Berücksichtigung des induktiven Effektes, ausgedrückt durch die Taft-Konstante, für jede Gruppe abschätzen (siehe Abb.).

Zu einem qualitativ ähnlichen Ergebnis führen die quantenmechanischen Berechnungen über die Stabilisierung von Methyl und Phenyl eines eckenprotonierten Cyclopropans<sup>33)</sup>, was als einfachstes Modell für das verbrückte Ion **2** dienen kann. Es sei hier erwähnt, daß quantenmechanischen Berechnungen mit einem erweiterten Basissatz dem eckenprotonierten Cyclopropyl-Kation eine größere Stabilität als dem unverbrückten Kation zuordnen<sup>34)</sup>.

### Der 7,7-Dimethyl-Effekt

Substitution der Wasserstoffe durch gem. Dimethylgruppen an C-7 führt zu einer ca. 10fachen Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit von 2-*exo*-Norbornyltosylat in Eisessig

<sup>29)</sup> Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer und D. Lenoir, in Vorbereitung.

<sup>30)</sup> H. L. Goering und C. B. Schewene, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3516 (1965).

<sup>31)</sup> H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8665 (1973).

<sup>32)</sup> P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3901 (1967).

<sup>33)</sup> C. F. Wilcox jr., L. M. Loew, R. G. Jesaitis, S. Belin und J. N. C. Hsu, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4061 (1974).

<sup>34)</sup> P. C. Hariharan, L. Radom, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 599 (1974).

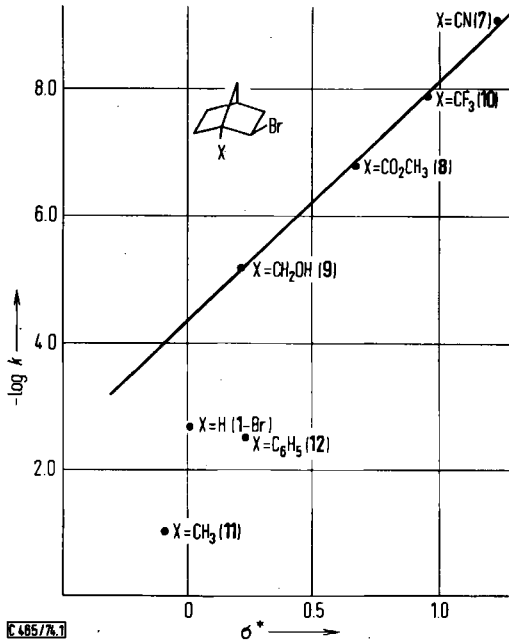


Abb. Hammett-Taft-Beziehung für die Solvolyse der 2-*exo*-Norbornylbromide 7–12 in 20proz. Äthanol bei 25°C

bei 25°C<sup>35</sup>). Es wurde vermutet, daß dies als spezieller stabilisierender Effekt auf das verbrückte Ion 2 zu deuten ist. Der Einfluß dieser Substitution auf das unverbrückte 1-Cyan-2-*exo*-norbornyl-Kation ist daher von Interesse. Die Solvolysengeschwindigkeit von 1-Cyanapoisobornylbrosylat (= 1-Cyan-7,7-dimethyl-2-*exo*-norbornylbrosylat) wurde in Eisessig bei 120°C gemessen<sup>36</sup>); 1-Cyan-2-*exo*-norbornylbrosylat unter den gleichen Bedingungen siehe Tab. 2. 7,7-Dimethylgruppen führen in diesem Fall zu einer Geschwindigkeitserhöhung von 3.5. Der wesentliche Anteil dieser Substitution ist daher in einem sterischen Effekt (Wechselwirkung der *exo*-Austrittsgruppe mit der 7-*syn*-Methylgruppe) zu suchen.


#### Die Interpretation der Werte $k_{exo}/k_{endo}$

In Tab. 5 sind die Werte  $k_{exo}/k_{endo}$  von unsubstituierten 2-Norbornylverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie der 1-substituierten 2-Norbornyltosylate zusammengefaßt. Die auf 100°C extrapolierten Werte  $k_{exo}/k_{endo}$  der unsubstituierten 2-Norbornyltosylate dürften eine größere Genauigkeit als die auf 25°C extrapolierten Werte der 1-substituierten Tosylate besitzen, weil die Genauigkeit konduktometrisch bestimmter Solvolyskonstanten mit steigender Temperatur abnimmt. Der Vergleich der Werte bei 100°C dürfte daher verlässlicher sein.

<sup>35</sup>) P. G. Gassman, J. L. Marshall, J. G. Macmillan und J. M. Hornback, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4282 (1969).

<sup>36</sup>) R. Muneyuki und T. Yano, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7461 (1970).

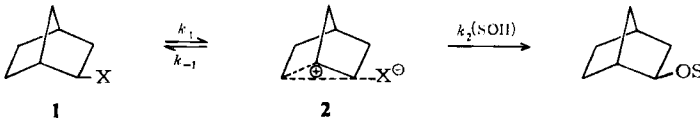
Tab. 5.  $k_{exo}/k_{endo}$  für unsubstituierte 2-Norborylverbindungen und für 1-substituierte 2-Norboryltosylate

	R	100 °C	$k_{exo}/k_{endo}$ 25 °C	Austrittsgruppe X	Bedingungen
	H	—	280	Tosylat	Eisessig <sup>a)</sup>
	H	—	350	Brosylat	Eisessig <sup>a)</sup>
	H	—	1600	Brosylat	Eisessig <sup>b)</sup>
	H	190	582	Tosylat	80proz. Äthanol <sup>c)</sup>
	H	376	1000	Tosylat	60proz. Äthanol <sup>c)</sup>
	H	—	486	Bromid	20proz. Äthanol <sup>d)</sup>
	H	420	1040	Tosylat	97proz. Trifluor- äthanol <sup>c)</sup>
	H	—	1120	Tosylat	Trifluoressig- säure <sup>c)</sup>
	CN	3	1.1	Tosylat	60proz. Äthanol <sup>c)</sup>
	CO <sub>2</sub> Me	25	1.2	Tosylat	60proz. Äthanol <sup>c)</sup>
	CO <sub>2</sub> Me	19	10.0	Tosylat	97proz. Trifluor- äthanol <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> l. c.<sup>3)</sup> <sup>b)</sup> Polarimetrisches Verhältnis, l. c.<sup>39)</sup> <sup>c)</sup> diese Arbeit. <sup>d)</sup> l. c.<sup>1)</sup> <sup>e)</sup> l. c.<sup>38)</sup>.

Auffallend ist die Lösungsmittelabhängigkeit des Wertes  $k_{exo}/k_{endo}$  für die unsubstituierten 2-Norborylester. Der Wert vergrößert sich in der Reihe der Tosylate, wenn man von Essigsäure ( $Y = -1.64$ ) zu Lösungsmitteln mit größerer Ionisierungsstärke<sup>37)</sup> übergeht; der Wert ist mit 1120 in Trifluoressigsäure<sup>38)</sup> ( $Y = 4.57$ ) am größten. Der Effekt läßt sich folgendermaßen erklären:

1. Der Anteil der zum Ausgangsprodukt 1 zurück reagierenden Zwischenstufe 2 wird in Lösungsmitteln mit größerer Ionisierungsstärke und Nucleophilie zurückgedrängt. In Essigsäure z. B. reagieren nur ca. 20% der Zwischenstufe 2 zum Endprodukt, der Rest reagiert zu 1 zurück ( $k_{-1} > k_1$ ), denn der polarimetrisch bestimmte Wert beträgt 1600 für die Brosylate bei 25 °C<sup>39)</sup>.



2. *endo*-Norborylverbindungen scheinen normalerweise unter schwacher Lösungsmittelbeteiligung zu reagieren (siehe unten), in den stärker ionisierenden Lösungsmitteln spielt dieser Reaktionsweg keine wesentliche Rolle mehr. Damit wird der Wert für  $k_{endo}$  kleiner, was zu einer Erhöhung von  $k_{exo}/k_{endo}$  führt.

Elektronegative 1-Substituenten wie CN und CO<sub>2</sub>Me haben einen signifikanten Einfluß auf den Wert  $k_{exo}/k_{endo}$ . Die großen Werte  $k_{exo}/k_{endo}$ , die für die unsubstituierten 2-Norboryltosylate charakteristisch sind, werden durch diese Art von Substitution drastisch

<sup>37)</sup> Zur Ionisierungsstärke und Nucleophilie von Lösungsmitteln siehe F. L. Schadt, P. v. R. Schleyer und T. W. Bentley, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2335, sowie die hier zitierte Literatur.

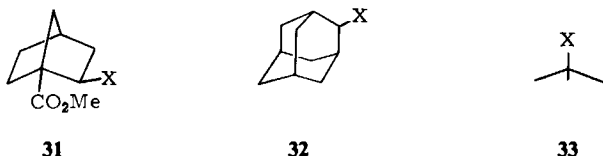
<sup>38)</sup> J. E. Nordlander, R. R. Gruetzmacher, W. J. Kelly und S. P. Jindal, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 181 (1974).

<sup>39)</sup> S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe und E. Vogelfanger, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 376 (1965).

reduziert (siehe Tab. 5). Die Solvolyse der epimeren substituierten 2-Norbornyltosylate dürfte zu einem weitgehend unverbrückten Ion führen; während die unsubstituierten 2-Norbornylester zu einem Ion der Struktur **2** solvolysieren. Der wesentliche Anteil der Geschwindigkeitsunterschiede der isomeren 2-Norbornylester **1-X** und **3-X** wird demnach durch elektronische Faktoren verursacht, nur ein kleinerer Anteil kommt durch sterische Effekte<sup>40)</sup> zustande.

#### Die Standard-mechanistischen Kriterien

Im folgenden seien die Ergebnisse einiger charakteristischer Kriterien der Solvolyse<sup>41)</sup> der hier untersuchten 2-Norbornylverbindungen **1**, **3** und **31** mit den von zwei sekundären Modellsubstraten verglichen. Für 2-Adamantylverbindungen **32** ist ein limitierendes Solvolysverhalten nachgewiesen worden<sup>27)</sup>. Die 2-Propylverbindungen **33** reagieren<sup>26)</sup> im allgemeinen mit Unterstützung des Lösungsmittels (Tab. 6).



Tab. 6. Standard-mechanistische Kriterien für die Solvolyse der Verbindungsreihen **1**, **3**, **31**, **32** und **33**

	$\alpha(\text{CH}_3/\text{H})$ -Werte (25 °C)	„ <i>m</i> -Werte“ (25 °C)		$k(\text{OTs})/k(\text{Br})$ (80% Äthanol, 25 °C)
		Bromide	Tosylate	
<b>1</b>	$10^{5.1 \text{ a)}}$	0.90 <sup>c)</sup>	0.75 <sup>c)</sup>	210
<b>3</b>	$10^{5.0 \text{ a)}}$	0.79 <sup>c)</sup>	0.54 <sup>c)</sup>	—
<b>31</b>	—	0.85 <sup>c)</sup>	—	290
<b>32</b>	$10^{7.5 \text{ b)}}$	1.03 <sup>d)</sup>	0.90 <sup>d)</sup>	231 <sup>d)</sup>
<b>33</b>	$10^{3.7 \text{ b)}}$	0.43 <sup>d)</sup>	0.42 <sup>d)</sup>	40 <sup>d)</sup>

a) Für die Chloride in 80proz. Äthanol.

b) Für die Bromide in 80proz. Äthanol, l.c.<sup>27)</sup>.

c) Diese Arbeit.

d) l.c.<sup>27)</sup>.

#### 1. Der $\alpha(\text{CH}_3/\text{H})$ -Wert

Die Abweichung des  $\alpha(\text{CH}_3/\text{H})$ -Wertes von  $10^{7.5}$ , der für das limitierende Verhalten der Verbindungsreihe **32** gilt, kann als Maß für einen unterstützten Reaktionsweg ( $k_A$  oder  $k_S$ ) angesehen werden<sup>27b)</sup>. Die Werte  $10^{5.1}$  bzw.  $10^{5.0}$  sind für beide der isomeren 2-Norbornylverbindungen **1** und **3** deutlich reduziert, was auf einen unterstützten Reaktionsweg bei ihrer Solvolyse hinweist.

#### 2. Der Grunwald-Winsteinsche *m*-Wert

Dieser Wert kann als Maß für die Ladungsverteilung des Übergangszustands einer ionischen Zwischenstufe gelten. Die *m*-Werte sind im Vergleich zum Modellsubstrat, der sekundären Adamantylverbindungen **32**, reduziert, erreichen aber nicht die Größe, die für einen  $k_S$ -Reaktionsweg, nach der Isopropylverbindungen reagieren<sup>26)</sup>, charakteristisch ist. Man beobachtet einen Abfall

<sup>40)</sup> P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 699 (1967); **89**, 701 (1967).

<sup>41)</sup> Zur Diskussion und Literatur der standard-mechanistischen Kriterien siehe l.c.<sup>27)</sup>.

der Größe des *m*-Wertes in der Reihenfolge 1, 31 und 3. Die Befunde machen wahrscheinlich, daß 2-*endo*-Norbornylverbindungen 3 nach einem schwach lösungsmittelunterstützten Reaktionsweg reagieren. Dieser Schluß ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Nordlander<sup>38)</sup>. Die substituierten 2-*exo*-Norbornylverbindungen 31 besitzen im Vergleich zu den Verbindungen 1 einen etwas reduzierten *m*-Wert, auch diese Verbindungen dürften unter schwacher Lösungsmittelbeteiligung reagieren.

### 3. Der $k(OTs)/k(Br)$ -Wert

Dieser Wert erweist sich für die Ableitung des Mechanismus nicht brauchbar; er ist in der Reihe der polycyclischen Verbindungen 1, 31 und 32 relativ groß und nahezu konstant, bei sterisch nicht gehinderten Verbindungen wie 33 ist er deutlich reduziert.

## Zusammenfassung

Die Gesamtheit der experimentellen Befunde bei der Solvolyse der unsubstituierten, sekundären 2-Norbornylverbindungen läßt sich am besten mit der Existenz eines  $\sigma$ -bindungsverbrückten Ions 2 als Zwischenstufe erklären. Sowohl konjugativ wirkende Gruppen an C-3 als auch polar wirkende an C-1 können den Wert  $k_{exo}/k_{endo}$  im 2-Norbornyl-System drastisch reduzieren. Nur ein Wert von ca. 2 bis 10 dürfte verantwortlich für sterische Effekte sein. 2-*exo*-Norbornylverbindungen 1 reagieren über einen dem verbrückten Ion 2 ähnlichen Übergangszustand ( $k_A$ -Reaktionsweg), 2-*endo*-Norbornylverbindungen 3 dürften mit schwacher Beteiligung des Lösungsmittels ( $k_S$ -Reaktionsweg) reagieren.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ich danke Herrn Prof. P. v. R. Schleyer für wertvolle Diskussionsbemerkungen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Zugeschmolzene Kapillaren, nicht korrigiert. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 (CDCl<sub>3</sub>, TMS interner Standard). — Massenspektren: MS 9 der Firma AEI, 200°C in der Ionenquelle, 70 eV, in Klammern Angabe der relat. Intensität. — „Übliche Aufarbeitung“ heißt: die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. — Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck benutzt.

### I. Synthesen

2-*exo*-Norbornylbromid (1-Br) wurde von der Firma Aldrich Chemical Co. bezogen, es wurde vor Gebrauch i. Vak. destilliert.

2-*endo*-Norbornylbromid (3-Br) ließ sich aus Cyclopentadien und Vinylbromid und anschließende katalytische Hydrierung herstellen<sup>42a)</sup>.

2-*exo*-Norbornyltosylat (1-OTs) und 2-*endo*-Norbornyltosylat (3-OTs) wurden aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt. Die Verbindungen wurden durch mehrfaches Kristallisieren aus *n*-Pentan rein erhalten und besaßen die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte<sup>42b)</sup>.

2-*exo*-Brom-1-norbornancarbonsäure-methylester („1-Methoxycarbonyl-2-*exo*-norbornylbromid“) (8)<sup>17)</sup> wurde aus 2-*exo*-Brom-1-norbornancarbonsäure<sup>18)</sup> durch Methylierung mit Diazomethan in Methanol und anschließende Destillation i. Vak. rein erhalten.

2-*exo*-Brom-1-norbornanarbonitril („1-Cyan-2-*exo*-norbornylbromid“) (7): 10 g 2-*exo*-Brom-1-norbornanarbonitril<sup>18)</sup> (0,046 mol) wurden in 40 ml Thionylchlorid während 10 h unter

<sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> J. D. Roberts, W. B. Bennett und R. Armstrong, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3329 (1950). —

<sup>42b)</sup> S. Winstein und D. Trifan, ebenda 74, 1147 (1952).

Rückfluß erhitzt. Überschüss. Thionylchlorid wurde i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt an 100 g Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt 7.8 g (0.099 mol) reines **7** (85%) nach Kristallisieren aus *n*-Pentan in Trockeneis, Schmp. 35–37°C.

IR (CCl<sub>4</sub>): 2650 (CN) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 8.5, 8.2, 7.8, 7.45, m 5.94$  (2-H). – Massenspektrum:  $m/e = 201.199$  (M<sup>+</sup>, 1%), 121 (10), 120 (100), 119 (2), 118 (2), 104 (3), 103 (1), 94 (3), 95 (26), 93 (17), 79 (4), 77 (4), 67 (7), 66 (4), 65 (5), 64 (2).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>BrN (200.1) Ber. C 48.02 H 5.04 Gef. C 47.83 H 5.13

*2-exo-Brom-1-norbornanmethanol* („1-Hydroxymethyl-2-*exo*-norbornylbromid“) (**9**): Zu 4.4 g *2-exo-Brom-1-norbornancarbonsäure*<sup>18)</sup> (0.02 mol) in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurden nach Kühlen mit Eis im N<sub>2</sub>-Strom 25 ml Diboran-Lösung, ca. 1 M in Tetrahydrofuran, getropft. Nachdem die Lösung auf Raumtemp. gekommen war, wurde weitere 24 h gerührt. Es wurden erneut 5 ml Diboran-Lösung zugesetzt, und 24 h wurde gerührt. Man zerstörte überschüss. Diboran durch Zutropfen von 2 ml H<sub>2</sub>O, setzte dann 10 g Kaliumcarbonat zu, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, nahm das Produkt in 150 ml Äther auf, wusch die Lösung zweimal mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und arbeitete wie üblich, wobei 4 g eines neutralen Rohproduktes anfielen. Dieses wurde in einem Kugelrohr bei 1 Torr destilliert, Sdp. 85–90°C/1 Torr, 3.1 g (75%).

<sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 9.1, 8.6$  und  $7.7, m 6.3$  (CH<sub>2</sub>OH),  $m 5.85$  (2-H).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>BrO (205.1) Ber. C 46.85 H 6.39 Gef. C 46.98 H 6.22

*1-Trifluormethyl-2-exo-norbornylbromid* (**10**): 8.8 g *2-exo-Brom-1-norbornancarbonsäure*<sup>18)</sup> (0.040 mol) wurden mit ca. 30 g Schwefeltetrafluorid (0.28 mol) in einem V2A-Autoklaven während 6 h auf 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde überschüss. Schwefeltetrafluorid abgelassen, das Reaktionsprodukt in 200 ml Äther aufgenommen und die Lösung mehrfach mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 8 g Rohprodukt, das bei 12 Torr destilliert wurde. Man erhielt drei Fraktionen von unterschiedlichem Sdp. 1. 35–55°C (1.1 g), 2. 55–65°C (2.1 g), 3. 85–95°C (2.2 g). Die mittlere Fraktion wurde an einer kleineren Vigreux-Kolonnen destilliert, die Fraktion vom Sdp. 60–63°C/12 Torr erwies sich als hinreichend rein, 1.3 g (13%).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3600 (OH) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 7.5–8.9, m 5.8$  (2-H). – Massenspektrum:  $m/e = 243$  (M<sup>+</sup>, 1%), 153 (7), 152 (55), 151 (25), 150 (3), 124 (17), 123 (62), 122 (8), 108 (6), 107 (54), 106 (10), 105 (29), 96 (3), 95 (4), 91 (2), 83 (3), 80 (10), 79 (100), 78 (21), 77 (49), 67 (2), 63 (3).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>BrF<sub>3</sub> (243.1) Ber. C 39.53 H 4.15 Gef. C 39.91 H 4.05

#### *1-Methyl-2-exo-norbornylbromid* (**11**)

a) Hierzu wurde zunächst *2-Methyl-2-norbornanol* (**17**) aus Methylmagnesiumjodid und *2-Norbornanon* in 85proz. Ausb. hergestellt. Das Produkt wurde i. Vak. destilliert, Sdp. 92°C/12 Torr. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind in Übereinstimmung mit der Struktur **17**.

b) 4.6 g **17** (0.036 mol) wurden in 7 ml Phosphortribromid gelöst, hierzu wurde eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumbromid gegeben. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach 1 h auf 105°C erhitzt, nach Abkühlen auf gestoßenes Eis gegossen und fünfmal mit je 25 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit 10proz. eiskalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet, wobei 6.3 g Rohprodukt anfielen, die man i. Wasserstrahlvak. destillierte; Sdp. 82.5–85°C/12 Torr, Ausb. 5.5 g (81%),  $n_D^{20} = 1.5079$ .

<sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 8.0$  und  $9.0, breites d 7.76, s 8.71$  (CH<sub>3</sub>),  $m 6.0$  (2-H). – Massenspektrum:  $m/e = 190, 188$  (M<sup>+</sup>, 7%), 109 (91), 108 (40), 95 (58), 93 (51), 91 (18), 82 (10), 81 (100), 80 (69), 79 (67), 78 (10), 77 (25), 68 (18), 67 (87), 66 (44), 65 (14).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Br (189.1) Ber. C 50.81 H 6.93 Gef. C 50.73 H 6.90

*1-Phenyl-2-exo-norbornylbromid (12)*

a) Hierzu wurde zunächst *2-Phenyl-2-norbornanol (18)* aus 0.12 mol Phenylmagnesiumbromid und 0.1 mol *2-Norbornanon* hergestellt, Ausb. 80%. Das Produkt wurde beim Sdp. 102–105°C/1 Torr destilliert. Es erstarrt nach einiger Zeit, Schmp. 41°C. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stehen in Übereinstimmung mit der Struktur **18**.

b) Zu 4.0 g **18** (0.021 mol) in 5 ml absol. Äther wurde eine Spatelspitze AlBr<sub>3</sub> gegeben. Im N<sub>2</sub>-Strom wurden bei Eiskühlung 2.39 g PBr<sub>3</sub> (0.008 mol) in 5 ml absol. Äther zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 0°C gerührt und anschließend 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde auf Eis gegossen, die Ätherphase mit 10proz. eiskalter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt wurde i. Vak. destilliert, Sdp. 92°C/1 Torr, Ausb. 4.2 g (80%).

<sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 8.2$  und 9.0, m 7.05 und 6.68, 5 Aromaten-H 2.4–2.9. – Massenspektrum:  $m/e = 250$  (M<sup>+</sup>, 6%), 229 (10), 228 (18), 211 (12), 186 (56), 170 (17), 159 (14), 158 (67), 157 (31), 155 (24), 154 (36), 153 (23), 152 (13), 143 (19), 142 (64), 141 (28), 130 (19), 129 (32), 128 (29), 120 (15), 117 (56), 116 (30), 105 (100), 102 (18), 91 (35), 83 (16), 77 (34), 67 (17).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Br (251.2) Ber. C 62.16 H 6.01 Gef. C 61.89 H 6.20

*2-exo-Hydroxy-1-norbornancarbnitril („1-Cyan-2-exo-norbornanol“) (19) sowie 2-Norbornen-1-carbonitril (25) und Tricyclen-1-carbonitril (26):* 6.5 g **7** (0.032 mol) wurden mit 4 g Lutidin in einer Mischung von 60 ml Aceton und 240 ml H<sub>2</sub>O in einer zugeschmolzenen Ampulle 6 Tage auf 135°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung fünfmal mit 70 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml 10proz. Salzsäure und danach mit 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 4.5 g eines öligen Rohproduktes, das zweimal aus Chloroform/n-Pentan in Trockeneis kristallisiert wurde: 1.6 g **19** vom Schmp. 81–84°C, nach weiterem Kristallisieren Schmp. 84–85°C.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3700 und 3460 (OH), 2240 (CN) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 8.7, 8.4, 8.0, 7.7$ , m 6.1 (2-H). – Massenspektrum:  $m/e = 137$  (M<sup>+</sup>, 1%), 120 (6), 121 (7), 110 (10), 109 (100), 108 (26), 104 (25), 94 (38), 93 (53), 92 (28), 91 (35), 82 (16), 81 (13), 80 (8), 67 (24), 66 (21), 65 (10), 58 (18).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (137.2) Ber. C 70.04 H 8.08 Gef. C 70.10 H 8.12

Die Mutterlauge wurden eingedampft und der Rückstand in einer Mikrodestillation destilliert. Man erhielt bei 36–40°C/0.5 Torr 1.1 g, die laut Gaschromatogramm aus einer 1:1-Mischung von **25** und **26** bestand.

IR (Film): 3060 (C=C), 2230 (CN) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 8.0$  und 9.1, Olefin-H 3.2.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N (119.2) Ber. C 80.63 H 7.61 Gef. C 80.41 H 7.63

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch zweimaliges Kristallisieren noch 0.50 g **19** erhalten; Gesamtausb. an **19** 2.1 g (47%).

*2-exo-Hydroxy-1-norbornancarbonsäure-methylester („1-Methoxycarbonyl-2-exo-norbornanol“) (20):* 12.5 g **8** (0.054 mol) wurden in einer Mischung von 210 ml Aceton, 210 ml H<sub>2</sub>O und 10 ml 2,6-Lutidin in einer zugeschmolzenen Ampulle während 28 h auf 125°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Rotavapor auf etwa die Hälfte eingedampft und fünfmal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden je einmal mit 10proz. Salzsäure und 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und wie üblich aufgearbeitet, wobei 9.7 g Rohprodukt anfielen, das i. Wasserstrahlvak. destilliert wurde. Neben 1.2 g Vorlauf erhielt man 5.2 g reines **20** (63%) vom Sdp. 109–111°C/9 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 8.63, 8.45, 8.20, 8.0$  und 7.75, s 6.28 (OCH<sub>3</sub>), m 6.00 (2-H). – Massenspektrum:  $m/e = 170$  (M<sup>+</sup>, 5%), 153 (9), 152 (17), 143 (11), 142 (100), 140 (19), 139 (12),



127 (12), 126 (33), 124 (14), 121 (10), 114 (8), 111 (10), 110 (20), 100 (26), 95 (10), 94 (28), 93 (38), 92 (12), 91 (23), 87 (24), 81 (15), 77 (21), 69 (10), 67 (29), 66 (14), 65 (13).

$C_9H_{14}O_3$  (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.40 H 8.31

*2-Oxo-1-norbornanarbonitril* (**21**): Zu 0.50 g **19** (0.004 mol) in 10 ml Aceton p. a. wurden langsam 1.6 ml *Jones-Oxidationsreagenz*<sup>43)</sup> getropft. Die Mischung wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt, dann ca. 30 min auf 50°C erwärmt. Überschüss.  $CrO_3$  wurde durch Zugabe von 1 ml Methanol reduziert. Es wurden 50 ml Wasser zugesetzt und das Reaktionsprodukt durch fünfmaliges Extrahieren mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden wie üblich aufgearbeitet, wobei 0.45 g festes Rohprodukt anfielen, das bei 1 Torr sublimiert wurde; 0.40 g (80%), Schmp. 91–92°C.

IR ( $CCl_4$ ): 2240 (CN), 1770 (CO)  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR: Breite Signale um  $\tau = 7.9$  und 7.2 (3-H).

$C_8H_9NO$  (135.2) Ber. C 71.09 H 6.71 Gef. C 70.92 H 6.82

*2-Oxo-1-norbornan-carbonsäure-methylester* (**22**): Zu 1.0 g **20** (6.5 mmol) in 10 ml Aceton p. a. wurden unter Rühren 1.5 ml *Jones-Oxidationsreagenz*<sup>43)</sup> getropft und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Reduktion von überschüss.  $CrO_3$  mit 2 ml Methanol wurde das Produkt durch fünfmaliges Extrahieren mit 10 ml Chloroform gewonnen. Die organische Phase wurde wie üblich aufgearbeitet, man erhielt 0.9 g Rohprodukt als Öl.

IR ( $CCl_4$ ): 1770, 1740 (CO)  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 7.4$  und 8.9, s 6.3 ( $OCH_3$ ).

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 151–152°C (aus Äthanol).

$C_{15}H_{16}N_4O_6$  (348.3) Ber. C 51.72 H 4.63 Gef. C 51.83 H 4.76

*2-endo-Hydroxy-1-norbornanarbonitril* („1-Cyan-2-endo-norbornanol“) (**23**): Zu 0.30 g **21** (0.002 mol) in 10 ml Äthanol wurden 0.2 g Natriumborhydrid gegeben und die Mischung 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 50 ml Wasser zugesetzt und die Mischung fünfmal mit je 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhielt man 0.25 g Rohprodukt, das bei 1 Torr sublimiert wurde: 0.22 g (73%), Schmp. 84–90°C. Laut Gaschromatogramm besteht das Produkt aus einer ca. 9:1-Mischung von **23** und **19**.

IR ( $CCl_4$ ): 3600, 3560 (OH), 2240 (CN)  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 7.5$  und 9.1, m 5.6 (2-H). — Massenspektrum:  $m/e = 137$  ( $M^+$ , 1%), 120 (6), 121 (7), 110 (10), 109 (100), 108 (26), 104 (25), 94 (38), 93 (53), 92 (28), 91 (35), 82 (16), 81 (13), 80 (8), 67 (24), 66 (21), 65 (10), 58 (18).

*2-endo-Hydroxy-1-norbornan-carbonsäure-methylester* („1-Methoxycarbonyl-2-endo-norbornanol“) (**24**): 0.8 g **22** (0.002 mol) wurden mit 0.5 g Natriumborhydrid in 20 ml Äthanol 2 Tage bei Raumtemp. reduziert. Es wurde mit 50 ml Wasser versetzt und das Produkt fünfmal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Man erhielt 0.7 g Rohprodukt als farbloses Öl. Eine kleine Probe wurde im Kugelrohr bei 1 Torr destilliert. Das Produkt besteht laut Gaschromatogramm aus einer ca. 9:1-Mischung der Alkohole **24** und **20**.

IR ( $CCl_4$ ): 3600 (OH)  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR: Breite Signale zwischen  $\tau = 7.4$  und 8.9, s 6.3 ( $OCH_3$ ), m 5.8 (2-H). — Massenspektrum:  $m/e = 153$  (1%), 152 (8), 137 (13), 124 (22), 123 (8), 122 (20), 121 (40), 120 (27), 119 (7), 113 (6), 111 (5), 105 (6), 96 (16), 95 (60), 94 (17), 93 (100), 92 (40), 91 (70), 87 (30), 81 (20), 80 (36), 78 (30), 76 (60), 68 (8), 67 (30), 66 (27), 65 (22).

$C_9H_{14}O_3$  (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.40 H 8.18

*Darstellung der Tosylate 13–16*: Die entsprechenden Alkohole wurden mit Tosylchlorid in absol. Pyridin behandelt. In einem typischen Experiment wurden 300 mg Alkohol in 1 ml Pyridin mit 500 mg Tosylchlorid 3–5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Die Mischung wurde auf

<sup>43)</sup> K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 39.

gestoßenes Eis gegossen und ca. 30 min gerührt. Das ausgefallene Tosylat wurde abfiltriert, mehrfach mit Eiswasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und mehrfach aus Chloroform/*n*-Pentan in Trockeneis umkristallisiert. Ausb. 70–90%.

*2-exo-Tosyloxy-1-norbornanarbonitril* („1-Cyan-2-*exo*-norbornyltosylat“) (13): Schmp. 148 bis 149°C. — <sup>1</sup>H-NMR: Signale zwischen  $\tau = 7.8$  und 9.0, s 7.6 (CH<sub>3</sub>), Aromaten-AB 2.2 und 2.7.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S (291.4) Ber. C 61.83 H 5.88 Gef. C 61.63 H 5.82

*2-exo-(4-Bromtoluolsulfonyl)-1-norbornanarbonitril* („1-Cyan-2-*exo*-norbornylbrosylat“) wurde analog 13 hergestellt. Schmp. 127–128°C.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub>S (368.3) Ber. C 48.29 H 3.83 Gef. C 48.18 H 3.95

*2-exo-Tosyloxy-1-norbornanbonsäure-methylester* („1-Methoxycarbonyl-2-*exo*-norbornyltosylat“) (14): Schmp. 91–92°C.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S (324.4) Ber. C 59.24 H 6.21 Gef. C 59.15 H 6.30

*2-endo-Tosyloxy-1-norbornanarbonitril* („1-Cyan-2-*endo*-norbornyltosylat“) (15): Schmp. 115 bis 117°C. — <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 7.8$ –9.0, Aromaten-AB 2.2 und 2.7.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S (291.4) Ber. C 61.83 H 5.88 Gef. C 61.80 H 5.82

*2-endo-Tosyloxy-1-norbornanbonsäure-methylester* („1-Methoxycarbonyl-2-*endo*-norbornyltosylat“) (16): Schmp. 20–25°C. — <sup>1</sup>H-NMR: Breite Signale bei  $\tau = 7.6$ –9.0, s 7.6 (CH<sub>3</sub>) und 6.15 (OCH<sub>3</sub>), m 5.3 (2-H), Aromaten-AB 2.2 und 2.7.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S (324.4) Ber. C 59.24 H 6.21 Gef. C 59.00 H 6.01

## II. Solvolysen

Äthanol p. a. wurde nach Lunn und Bjerrum<sup>44)</sup> von Wasser befreit und an einer verspiegelten Vakuumkolonne fraktioniert. Trifluoräthanol (Merck u. Co.) wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert. Es wurde das Produkt mit dem Sdp. 73–74°C verwendet.

*Kinetische Messungen* (Tab. 1 und 2): Es wurde die Leitfähigkeit von ca. 10<sup>-3</sup> M Lösungen der Bromide bzw. der Tosylate in einer Meßzelle aus Pyrex-Glas mit blanken Pt-Elektroden gemessen. Temperaturkonstanz  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , Ablesung der Temp. mit 0.1°C-Thermometern, nicht korrigiert. Die Leitfähigkeit wurde nach ca. 5 min Temperaturäquilibrierung mit einer Wayne-Kerr-Meßbrücke, Mod. 642, gemessen. Bis zum ca. 95proz. Ablauf der Reaktion wurden 16–20 Punkte aufgenommen und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe von *DeTars* LSKIN-Rechenprogramm<sup>45)</sup> berechnet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 2–3 Messungen. Die Abweichung vom Mittelwert war nicht größer als 3%.

*Produktstudien* (Tab. 3): Jeweils 100 mg der Tosylate wurden in 10 ml 60proz. Aceton mit 70 mg 2,6-Lutidin in einer Ampulle eingeschmolzen und während einer bestimmten Zeit auf eine vorgegebene Temp. erhitzt; Tosylat 13: 10 h bei 125°C, 15: 20 h bei 125°C, 14: 10 h bei 90°C und 16: 25 h bei 90°C. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung fünfmal mit je 10 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen wurden mit 10proz. Salzsäure und 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand der Solvolysenmischung wurde in Äther gelöst und in den Gaschromatographen eingespritzt (Varian, Carbowax 20 M auf Chromosorb B, 6 feet, Säulentemp. bei 13 und 15 150°C, bei 14 und 16 110°C). In allen Fällen konnten die isomeren Alkohole durch ihre unterschiedliche Retentionszeit erkannt werden, die *endo*-Alkohole besaßen eine größere Retentionszeit als ihre *exo*-Isomeren. Die Integration der Peaks erfolgte mit einem Digital-Integrator.

<sup>44)</sup> H. Lunn und J. Bjerrum, Liebigs Ann. Chem. 64, 210 (1931).

<sup>45)</sup> D. F. DeTar, Computer Programs for Chemistry, Bd. 1, W. A. Benjamin, New York 1968.