

Desaminierungsreaktionen, 25¹⁾

Zerfall von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Thomas Olbricht

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

Eingegangen am 30. Januar 1975

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-diazonium-Ionen (**9a**) und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-diazonium-Ionen (**21a**) wurden durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosoharnstoffe erzeugt. **9a** reagierte ausschließlich unter Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl-Kation (**11**) und davon abgeleiteten Produkten (**12** und **13**). Der vollständige Austausch von 3-H gegen D in CH₃OD spricht für eine basenkatalytische Epimerisierung von **9a** zum *syn*-Diazonium-Ion **9b**, das eine synchrone Cyclopropyl-Allyl-Umwandlung erfährt. Im Gegensatz dazu ergab **21a** 3-*anti*-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**24**) neben **12c** und **13c**. Die Produktverhältnisse waren von der Metholat-Konzentration abhängig. Unvollständiger Austausch von 3-H in CH₃OD deutet auf einen nichtsynchrone Zerfall von **21a**, der mit einer Epimerisierung zu **21b** konkurriert. Sterische Effekte sind die wahrscheinlichste Ursache für das unterschiedliche Verhalten von **9a** und **21a**.

Deamination Reactions, 25¹⁾

Decomposition of Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-3-diazonium Ions

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-3-*anti*-diazonium ions (**9a**) and *endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane-3-*anti*-diazonium ions (**21a**) have been generated from the corresponding nitrosooureas and base. **9a** reacted with ring cleavage exclusively, producing bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl cations (**11**) and products derived therefrom (**12** and **13**). Complete exchange of 3-H for D in CH₃OD suggests a base-catalyzed epimerization of **9a** to the *syn*-diazonium ion **9b** which undergoes concerted cyclopropyl-allyl interconversion. In contrast, **21a** afforded 3-*anti*-methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane (**24**) in addition to **12c** and **13c**. Incomplete exchange of 3-H in CH₃OD indicates that the nonconcerted decomposition of **21a** competes with its epimerization to **21b**. Steric effects are most likely to explain the different behavior of **9a** and **21a**.

Die Ringöffnung von Cyclopropylkationen zu Allylkationen ist ein häufig untersuchtes Problem der theoretischen organischen Chemie. In Übereinstimmung mit dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie²⁾ ergeben alle Rechnungen einen geringeren Energieaufwand für disrotatorische Ringöffnung. Unterschiedlich wird dagegen die Frage beantwortet, ob das Cyclopropylkation ein Minimum der C₃H₃⁺-Potentialfläche darstellt. EHT-Berechnungen von Kutzelnigg³⁾ und *ab initio*-Berechnungen von Clark

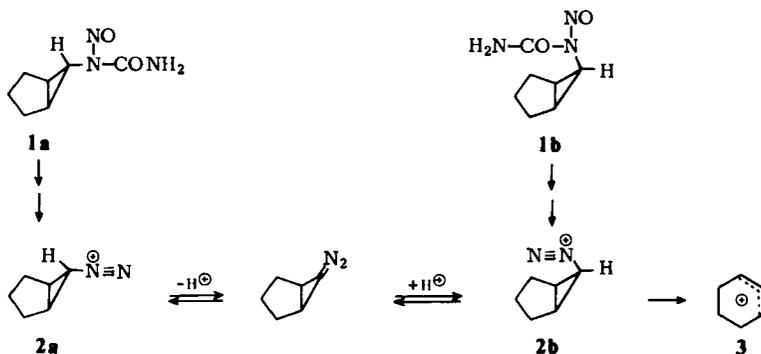
¹⁾ 24. Mitteil.: W. Kirmse, J. Alberti und H. G. Varbelow, Chem. Ber. 107, 2788 (1974).

²⁾ Übersicht: R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

³⁾ W. Kutzelnigg, Tetrahedron Lett. 1967, 4965.

und *Armstrong*⁴⁾ sowie von *Pople* und *Schleyer*⁵⁾ ergaben keine Aktivierungsenergie für die disrotatorische Ringöffnung. Dagegen erhielten *Dewar* und *Kirschner*⁶⁾ mit MINDO/2 $E_a = 7.4$ kcal/mol und *Peyerimhoff* und *Buenker*⁷⁾ mit SCF-CI-Methoden $E_a = 4.4-4.7$ kcal/mol. Auch bei diesen Berechnungen verschwindet jedoch die Energiebarriere weitgehend, wenn 1-H des Cyclopropylkations nicht in der Ringebene steht. Die Ionisierung einer Cyclopropan-X-Bindung sollte daher unter synchroner Ringöffnung zum Allylkation ablaufen. Dies wird durch umfangreiche Studien der Solvolyse von Cyclopropylhalogeniden und -tosylaten bestätigt⁸⁾.

Cyclopropandiazonium-Ionen reagieren mit Nucleophilen teilweise unter Erhaltung des Cyclopropanrings⁹⁾. Bei der Interpretation dieser Resultate ist jedoch Vorsicht geboten, da bimolekulare Substitutionen am Cyclopropan unter Retention möglich erscheinen¹⁰⁾ und einige Nucleophile primär im Sinne einer Azokupplung reagieren¹¹⁾. Ein Beispiel synchroner Ringöffnung bieten Bicyclo[3.1.0]hexan-6-diazonium-Ionen (**2**)¹²⁾. Das *exo*-Isomere **2a**, aus dem entsprechenden Nitrosoharnstoff **1a** unter schwach alkalischen Bedingungen erzeugt, isomerisiert zunächst zum *endo*-Diazonium-Ion **2b** und erst dann zum Cyclohexenyl-Kation **3**. In einem deuterierten Lösungsmittel wird 6-H vollständig gegen D ausgetauscht. Setzt man den *N-endo*-Bicyclo[3.1.0]hexyl-*N*-nitrosoharnstoff **1b** unter den gleichen Bedingungen um, so zerfallen die hieraus erzeugten *endo*-Diazonium-Ionen **2b** direkt und liefern deuteriumfreie Produkte.



Ein völlig anderes Verhalten zeigen Bicyclo[4.1.0]heptan(Norcaran)-7-diazonium-Ionen, die Norcaran- und Cyclohepten-Derivate geben¹³⁾. Nach vorläufigen Befunden¹⁴⁾

⁴⁾ D. T. Clark und D. R. Armstrong, *Theor. Chim. Acta* **13**, 365 (1969).

⁵⁾ L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973).

⁶⁾ M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4290, 4291 (1971).

⁷⁾ P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 959 (1974).

⁸⁾ P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust und K. Fellenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 125 (1972), und dort zitierte Lit.

⁹⁾ W. Kirmse und H. Schütte, *Chem. Ber.* **101**, 1674 (1968).

¹⁰⁾ W. D. Stohrer, *Chem. Ber.* **107**, 1795 (1974) (EHT- und CNDO-Rechnungen).

¹¹⁾ W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp, *Angew. Chem.* **85**, 994 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 924 (1973).

¹²⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, *Chem. Ber.* **103**, 3711 (1970).

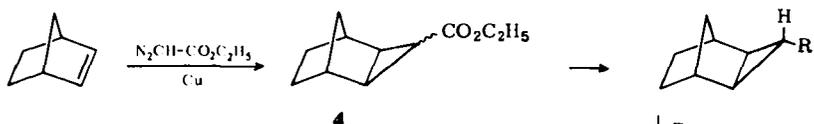
¹³⁾ W. Weisheit, Dissertation, Univ. Marburg 1967.

¹⁴⁾ H. Jendralla, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1974.

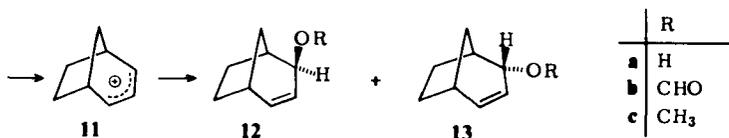
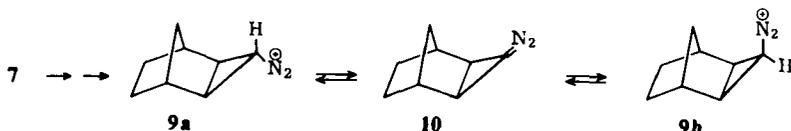
hat hier der nichtsynchrone Zerfall des *exo*-Diazonium-Ions Vorrang gegenüber der Synchronreaktion des *endo*-Diazonium-Ions. Zur weiteren Klärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität von Cyclopropan Diazonium-Ionen berichten wir hier über Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-diazonium-Ionen. Sie enthalten gleichzeitig die Strukturelemente des Bicyclo[3.1.0]hexans und des Bicyclo[4.1.0]heptans.

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-diazonium-Ionen

Die kupferkatalysierte Addition von Diazoessigester an Norbornen liefert ausschließlich *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-äthylester (**4**)¹⁵⁾. Durch alkalische Hydrolyse erhielt man die reine *exo,anti*-Säure **5**, die durch Curtius-Abbau zum Harnstoff **6** und weiter durch Nitrosierung zum Nitrosoharnstoff **7** umgesetzt wurde. Die Spaltung von **7** mit Natriumhydrogencarbonat in Wasser/1,2-Dimethoxyäthan ergab Bicyclo[3.2.1]-oct-3-en-2-*exo*-ol (**12a**) mit 56% Ausbeute (isoliert). Mit Natriumformiat in Wasser/Dioxan erhielt man neben 65% (GC) **12a** auch 11% des entsprechenden Formiats **12b**. Die Isomeren **12a** und **13a** konnten nicht getrennt werden, doch schließen die Spektren der isolierten Produkte die Anwesenheit größerer Mengen (>5%) von **13a** aus.



	R
5	CO ₂ H
6	NHCONH ₂
7	N(NO)CONH ₂
8	OCH ₃



	R
a	H
b	CHO
c	CH ₃

Die isomeren Methyläther **12c** und **13c** ließen sich durch GC auf Kapillarsäulen analysieren. Wie Tab. 1 zeigt, lag der Anteil des *endo*-Isomeren **13c** unter 2% und stieg nur bei der höchsten Methylat-Konzentration auf 4% an. Der Grund hierfür könnte eine geringere Stereoselektivität von Methylat im Vergleich zu Methanol sein. 3-*anti*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**8**), das Produkt einer direkten Substitution des Diazo-

¹⁵⁾ R. R. Sauers und P. E. Sonnet, Tetrahedron **20**, 1029 (1961).

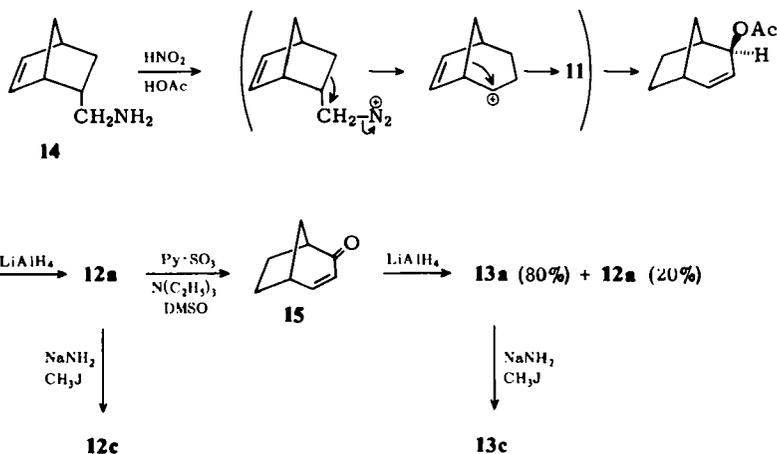
nium-Ions **9**, entstand auch bei hoher Methylat-Konzentration nicht. Aufschlußreich für den Reaktionsablauf war die Spaltung von **7** mit Natriumhydrogencarbonat in Deuteriomethanol. Hierbei entstand [3-D]-**12c**, wie das NMR-Spektrum (2-H und 4-H als Dublett) auswies. Der massenspektrometrisch bestimmte D-Gehalt war 0.96. **9a** hat demnach unter Austausch von 3-H auf dem Wege über **9b** reagiert und verhält sich ganz wie **2a**.

Tab. 1. Produkte der alkalischen Spaltung von **7**

Reaktionsbedingungen	% Ausb. ^{a)}	12c	13c
CH ₃ OH/HCO ₂ Na (2 Äquivv.)	—	98.2	1.8
CH ₃ OH/NaHCO ₃ (2 Äquivv.)	82	98.9	1.1
CH ₃ OH/Na ₂ CO ₃ (2 Äquivv.)	75	98.6	1.4
1 M NaOCH ₃	52	98.5	1.5
2 M NaOCH ₃	—	95.9	4.1

^{a)} Gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt.

12a wurde zum Vergleich durch Desaminierung von 5-*endo*-(Aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**14**) gewonnen¹⁶⁾. **13a** erhielt man aus **12a** durch Oxidation zu Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (**15**) und dessen Reduktion mit Lithiumalanat¹⁷⁾. Die Methyläther **12c** und **13c** waren aus den entsprechenden Alkoholen mit Natriumamid/Methyljodid zugänglich. **8** wurde durch Addition von Methoxycarben(oid) an Norbornadien und anschließende Hydrierung dargestellt.



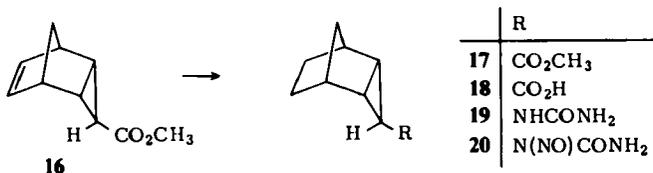
endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-diazonium-Ionen

Derivate des *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ens sind aus 5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonensäureester durch Acyloinkondensation und *Favorskii*-Umlagerung zugänglich¹⁸⁾. *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-carbonsäure-methylester (**16**)¹⁸⁾ wurde schonend zu **17** hydriert. Die weitere Umwandlung in den Nitrosoharnstoff **20** entsprach der Reaktionsfolge **4** → **7**.

¹⁶⁾ R. R. Sauers und R. A. Parent, *Tetrahedron* **21**, 2907 (1965).

¹⁷⁾ H. L. Goering und R. W. Greiner, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1391 (1961).

¹⁸⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, *Synthesis* **1975**, 173.



Die alkalische Spaltung von **20** in Methanol ergab neben **12c** und **13c** ein weiteres Produkt, das nach katalytischer Hydrierung (bei der sich seine Retentionszeit nicht ändert) durch PGC abgetrennt werden konnte. Die analytischen und spektroskopischen Daten sprechen für 3-*anti*-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**24**). 3-H erscheint als Singulett (Halbwertsbreite 2 Hz) bei $\delta = 3.02$; die kleine *trans*-Kopplung mit 2-H und 4-H wird ebenso wie bei **8** (3-H: $s\delta = 2.95$) nicht aufgelöst. In den **24** und **8** entsprechenden Chlorverbindungen erscheint 3-H als Triplett mit $J = 1.5 \text{ Hz}^{19)}$.

Tab. 2 zeigt die Produktverteilung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Die Ausbeuten an **24** nehmen mit steigender Methylatkonzentration ab, gleichzeitig wächst der Anteil an **13c**, und zwar stärker als dies in der *exo*-Reihe beobachtet wurde. Der Deuterium-Einbau bei der Umsetzung von **20** in Deuteriomethanol wurde ebenfalls untersucht (Tab. 3). Da sich **12c** und **13c** nicht präparativ von **24** trennen ließen, waren wir zur Bestimmung des Deuterium-Gehalts auf die GC-MS-Kombination angewiesen. Die Fehlergrenzen sind relativ hoch ($\pm 5\%$) und die Unterschiede im Deuterium-Gehalt von **12c** und **24** möglicherweise nicht signifikant. Eindeutig ergibt sich jedoch, daß bei niedriger Basenkonzentration **12c** und **24** nur partiell deuteriert sind. Erst mit Na₂CO₃/CH₃OD war der Austausch von 3-H nahezu vollständig.

Tab. 2. Produkte der alkalischen Spaltung von **20**

Reaktionsbedingungen	% Ausb. ^{a)}	12c	13c	24
CH ₃ OH/HCO ₂ Na (2 Äquivv.)	—	64.8	1.3	33.9
CH ₃ OH/NaHCO ₃ (2 Äquivv.)	80	63.3	1.6	35.1
CH ₃ OH/Na ₂ CO ₃ (2 Äquivv.)	71	78.3	4.2	17.4
1 M NaOCH ₃	57	86.8	6.9	6.3
2 M NaOCH ₃	—	82.3	11.0	6.7

^{a)} Gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt.

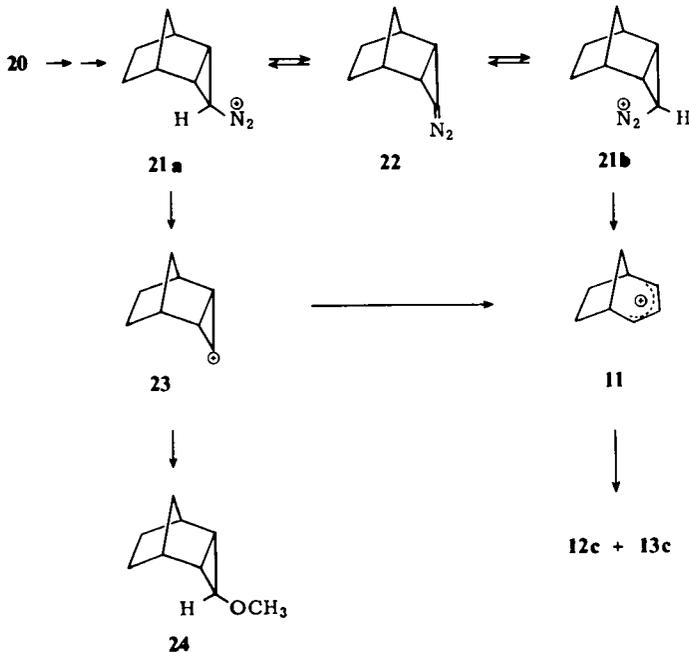
Tab. 3. Deuteriumgehalt (mol D/mol) der Reaktionsprodukte aus **20**/CH₃OD

Reaktionsbedingungen	12c	24
CH ₃ OD/HCO ₂ Na (2 Äquivv.)	0.68	0.65
CH ₃ OD/NaDCO ₃ (2 Äquivv.)	0.71	0.66
CH ₃ OD/Na ₂ CO ₃	0.95	0.98

Das folgende Reaktionsschema ist die einfachste (aber nicht einzige) Deutung dieser Befunde. Danach soll das *anti-endo*-Diazonium-Ion **21a** zu einem tricyclischen Kation **23** zerfallen, das durch Methanol/Methylat zu **24** abgefangen wird, aber auch zum Allylkation **11** isomerisieren kann. Mit dem Zerfall von **21a** konkurriert die basen-

¹⁹⁾ C. W. Jefford und R. Medary, Tetrahedron Lett. 1966, 2069.

katalysierte Isomerisierung zum *syn-endo*-Diazonium-Ion **21b**, das synchron in **11** übergeht. An die Stelle von **23** kann ein partiell delokalisiertes, „halbgeöffnetes“ Ion²⁰⁾ treten. Auch sind parallele Wege von **21a** zu **24** und **11** denkbar, die nicht über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen. Sicher ist, daß **24** und **12c** zum Teil aus **21a** hervorgehen, da sie in schwach alkalischem CH₃OD unvollständig deuteriert anfallen. Mit wachsender Methylat-Konzentration nimmt die Isomerisierung **21a** → **21b** zu und damit auch die Ausbeute an **12c** und **13c**. Aber selbst unter den Bedingungen vollständigen H/D-Austauschs wird noch **24** gebildet, d. h. im Sinne unseres Reaktionsschemas: das Produkt aus Gleichgewichtskonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit muß für **21a** und **21b** von gleicher Größenordnung sein. Eine Ionenpaar-Bildung von **21b** und **11** könnte die vermehrte Produktion von **13c** bei hoher Methylat-Konzentration erklären.



Wie läßt sich die unterschiedliche Reaktionsweise von **9a** und **21a** verstehen? **9a** verhält sich wie das Bicyclo[3.1.0]hexan-6-*exo*-diazonium-Ion (**2a**)¹²⁾, **21a** dagegen wie das Bicyclo[4.1.0]heptan-7-*exo*-diazonium-Ion¹⁴⁾ (zumindest in schwach alkalischer Lösung). Die Divergenzen der Bicyclo[n.1.0]alkan-diazonium-Ionen haben ihre Ursache wahrscheinlich in der unterschiedlichen Ringspannung von Ausgangsmaterial und Produkt. Eine solche Erklärung ist jedoch für **9a** und **21a** nicht ausreichend. Die Spannungsenergie von *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan wurde noch nicht bestimmt, doch dürfte die *endo*-Verbindung stärker gespannt sein²¹⁾. Dies vorausgesetzt, sollte der nicht-

²⁰⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968); vgl. auch Lit.³⁾.

²¹⁾ Kraftfeld-Berechnungen der Molekülgeometrie des Norbornans²²⁾ ergeben für 2-*exo*-H-C-2-C-3-3-*exo*-H kleinere Winkel als für 2-*endo*-H-C-2-C-3-3-*endo*-H. In *endo*-Stellung anellierte kleine Ringe sollten daher eine höhere Ringspannung aufweisen als in *exo*-Stellung anellierte.

synchrone Zerfall der *anti*-Diazonium-Ionen (bei dem der Cyclopropanring nicht oder unvollständig geöffnet wird) bei **9a** leichter erfolgen als bei **21a**. Umgekehrt müßte die synchrone Ringöffnung der *syn*-Diazonium-Ionen bei **21b** gegenüber **9b** begünstigt sein.

Unter schwach alkalischen Bedingungen ist die Konkurrenz von Deprotonierung und Zerfall für das Schicksal der Diazonium-Ionen entscheidend. Unsere Ergebnisse bedeuten, daß **21a** im Vergleich zu **9a** rascher zerfällt oder langsamer deprotoniert wird. Die oben getroffene Abschätzung der Zerfallsgeschwindigkeiten spricht für eine langsamere Deprotonierung, ebenso die stärkere sterische Abschirmung des 3-H in **21a**.

Unter Gleichgewichtsbedingungen (in stark alkalischer Lösung) bestimmt das Produkt aus Gleichgewichtskonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit das Ergebnis. Unsere experimentellen Daten fordern, daß **21b** im Vergleich zu **9b** langsamer reagiert oder in geringerer Gleichgewichtskonzentration vorliegt. Die oben angeführten Argumente sprechen für die zweite Möglichkeit, die auch auf Grund der sterischen Hinderung plausibel erscheint. Eine bessere Unterscheidung zwischen den diskutierten Alternativen wäre zweifellos durch direkte Erzeugung der *syn*-Diazonium-Ionen **9b** und **21b** zu erreichen. Leider mißlangen bisher alle Versuche, die *syn*-Carbonsäuren in die entsprechenden Nitrosoharnstoffe umzuwandeln.

Herrn Dr. D. Müller danken wir für massenspektrometrische Untersuchungen, Herrn Dr. O. Ermer für Kraftfeld-Rechnungen zur Deformation des Norbornens.

Experimenteller Teil

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-*anti*-yl-harnstoff (**6**): Zu 16.6 g (0.1 mol) *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-*anti*-carbonsäure (**5**)¹⁵⁾ in 80 ml Aceton tropfte man bei 0°C 11.7 g (0.115 mol) Triäthylamin in 150 ml Aceton und anschließend 14.4 g (0.125 mol) Chlorameisensäure-äthylester in 50 ml Aceton. Nach 30 min wurden 10 g (0.154 mol) Natriumazid in 35 ml Wasser langsam zugegeben. Man rührte 1 h bei 0°C, goß in Eiswasser, schüttelte mehrmals mit Toluol aus (insgesamt 1 Liter), wusch die Toluol-Lösung mit Wasser und trocknete 12 h über Natriumsulfat. Die Toluol-Lösung tropfte man langsam in einen auf 100°C erhitzten Kolben (Aceton destillierte ab) und verfolgte die Stickstoffentwicklung in einem Azotometer. Nach Ende der Reaktion wurde auf 0°C abgekühlt und trockenes Ammoniak eingeleitet. Der ausgefallene Harnstoff wurde abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 9.7 g (60%), Schmp. 195°C.

IR (KBr): 3400–3200, 3030, 2940, 2875, 1675, 1655, 1590, 1530, 1355, 1305, 1255, 1200, 1175, 985, 905, 875, 830, 780, 760 cm⁻¹.

C₉H₁₄N₂O (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85 Gef. C 65.20 H 8.33 N 16.81

N-Nitroso-*N*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-*anti*-yl-harnstoff (**7**): Zu 3 g (16.6 mmol) **6** in 20 ml Eisessig und 7 ml Acetanhydrid tropfte man bei 0°C innerhalb von 15 min 1.6 g (25 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser. Anschließend wurde mit Eiswasser verdünnt, noch 15 min bei 0°C gerührt, abgesaugt, mehrmals mit Eiswasser gewaschen und aus Essigester/Pentan (1 : 50) umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (37%), Schmp. 96°C (Zers.).

²²⁾ O. Ermer, Tetrahedron **30**, 3105 (1974). Wir danken Herrn Dr. Ermer für zusätzliche, in der Veröffentlichung nicht enthaltene Daten. Zu ähnlichen Resultaten führt die Kraftfeld-Berechnung des Norcamphers im Bereich C-5–C-6: J. L. Marshall und S. R. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6358 (1974).

IR (KBr): 3430, 3320, 3250, 2960, 2870, 1750, 1615, 1510, 1415, 1390, 1270, 1220, 1165, 1130, 1040, 1010, 975, 955, 935, 920, 900, 860, 835, 770, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (195.2) Ber. C 55.37 H 6.71 N 21.53 Gef. C 55.04 H 6.92 N 21.28

Alkalische Spaltung von 7

a) In Wasser/Dimethoxyäthan: 1.56 g (8 mmol) 7 in 30 ml 1,2-Dimethoxyäthan und 1.35 g (16 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 15 ml Wasser rührte man bei 25°C bis zum Ende der N_2 -Entwicklung, verdünnte mit Wasser, schüttelte mehrfach mit Äther aus und trocknete über Natriumsulfat. Nach Einengen der Ätherlösung isolierte man durch PGC (4-m-Säule mit 20% Siliconöl auf Chromosorb W, 170°C, 120 ml He/min) 0.55 g (56%) Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-*exo*-ol (12a), identisch (IR, NMR, GC) mit einer authentischen Probe¹⁶⁾.

b) In Wasser/Dioxan: 0.72 g (4 mmol) 7 in 30 ml Dioxan und 1.1 g (16 mmol) Natriumformiat in 10 ml Wasser benötigten bei 25°C ca. 48 h zur vollständigen Umsetzung. Aufarbeitung wie oben ergab neben 65% 12a (Ret.-Zeit 25 min) 11% 12b (Ret.-Zeit 34 min). – IR (Film): 3030, 1720 (CH=O), 1170 (OC–O) cm^{-1} .

c) In Methanol: 1.56 g (8 mmol) 7 und 1.35 g (16 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 30 ml Methanol rührte man bei 25°C bis zum Ende der N_2 -Entwicklung. Nach Verdünnen mit 250 ml Wasser, Ausäthern, Trocknen und Einengen isolierte man durch PGC (Säule wie oben, 140°C, 110 ml He/min) 0.71 g (63%) 4-*exo*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (12c), das in allen Eigenschaften mit einer authentischen Probe (s. u.) übereinstimmte. Der geringe Anteil an *endo*-Äther (13c) war nur durch GC auf Kapillarsäulen (12G3 = 50-m-Säule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C, 1 ml N_2 /min) nachweisbar: 13c Ret.-Zeit 21.6 min, 12c 22.7 min. Zur Untersuchung der Basenabhängigkeit (Tab. 1) wurde jeweils 1 mmol 7 in 5 ml Methanol umgesetzt (Versuche mit Natriummethylat unter Eiskühlung), nach Zugabe von Cyclooctylmethyläther (Ret.-Zeit 25.9 min) als innerem Standard aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert.

d) In CH_3OD : Ausführung wie für Methanol beschrieben; PGC ergab [3-D]-12c, Deuteriumgehalt (MS): 96% d_1 , 4% d_0 . Im NMR-Spektrum (CCl_4 , TMS als innerer Standard) fehlte im Vergleich zu 12c (s. u.) das Signal bei $\delta = 5.44$ ppm; 2-H bei $\delta = 5.98$ erscheint als d ($J = 6.5$ Hz), ebenso 4-H bei $\delta = 3.15$ ($J = 2.5$ Hz).

4-*exo*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (12c): Zu einer Suspension von 0.24 g (6 mmol) Natriumamid in 10 ml Benzol tropfte man 0.6 g (4.8 mmol) 12a¹⁶⁾ in 10 ml Benzol langsam zu und kochte 12 h unter Rückfluß. Anschließend wurde das Benzol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 12.5 g (82 mmol) Methyljodid 8 h rückfließend erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung (Wasser/Äther) isolierte man durch PGC (wie oben) 0.36 g (54%) 12c.

IR (Film): 3030, 2940, 2860, 2815, 1635, 1450, 1395, 1340, 1300, 1190, 1095, 1075, 1040, 970, 940, 885, 875, 835, 755, 700 cm^{-1} . – NMR (CCl_4 , TMS intern): δ 1.0–1.9 ppm (m, 6H); 2.4 (m, 1-H und 5-H); 3.15 (dd, 4-H, $J_{3,4} = 4.5$ Hz, $J_{4,5} = 2.5$ Hz); 3.25 (s, OCH_3); 5.44 (ddd, 3-H, $J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{3,4} = 4.5$ Hz, $J_{1,3} = 1.5$ Hz); 5.98 (dd, 2-H, $J_{1,2} = 6.5$ Hz, $J_{2,3} = 10$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.34 H 10.23

Analogue wurde 13a¹⁷⁾ zu 4-*endo*-Methoxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (13c) veräthert. Dieses Präparat bestand laut GC aus 80% 13c und 20% 12c, die sich präparativ nicht trennen ließen. 13c zeigte die gleiche Retentionszeit wie das Nebenprodukt aus 7.

3-*anti*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en: Die Addition von Methoxycarben(oid) an Norbornadien erfolgte nach der Methode von Schöllkopf²³⁾: Eine Methylithium-Lösung (aus 25.5 g (0.18 mol) Methyljodid, 2.8 g (0.36 mol) Lithium und 200 ml Äther) tropfte man bei –5°C innerhalb von 2 h zu 11.5 g (0.1 mol) (Dichlormethyl)methyläther in 150 ml Norbornadien. Nach

²³⁾ U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. 98, 2221 (1965).

weiteren 2 h erwärmte man auf Raumtemp., versetzte mit Wasser bis zur klaren Lösung, schüttelte die wäßrige Phase mehrmals mit Äther aus und wusch die vereinigten Ätherlösungen mit NaHSO_3 -Lösung und Wasser. Äther und Norbornadien wurden bei $40^\circ\text{C}/30$ Torr entfernt und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 6 g (44%), Sdp. $55-57^\circ\text{C}/15$ Torr. Dieses Rohprodukt enthielt nach GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C , 1 ml N_2/min) 4 Substanzen; die Hauptkomponente (85%, Ret.-Zeit 21.1 min) und ein Nebenprodukt (5%) sehr ähnlicher Retentionszeit (21.6 min) wurden gemeinsam durch PGC (6-m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 120°C , 120 ml He/min) abgetrennt.

IR (Film): 3050, 2970, 2810, 1555, 1390, 1315, 1240, 1125, 1065, 1030, 1000, 955, 930, 875, 805, 700 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): δ 0.55–1.14 ppm (m, 4H); 2.88 (m, 1-H und 5-H); 3.23 (s, OCH_3); 3.68 (s, 3-H); 6.33 (t, 6-H und 7-H, $J = 2$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.32 H 8.89

3-anti-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (8): Durch Hydrierung von *3-anti-Methoxy-exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en* mit 10% Pd/C in Essigester bei Raumtemp. und Normaldruck erhielt man **8**, das durch PGC (6-m-Säule, 20% Carbowax-Nitroterephthalat, 135°C , 125 ml He/min) gereinigt wurde.

IR (Film): 3020, 2940, 2860, 2805, 1440, 1400, 1300, 1260, 1205, 1155, 1140, 1120, 1035, 1005, 975, 940, 910, 865, 840, 775 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): δ 0.45–1.05 ppm (m, 8-H und 8'-H, $J_{8,8'} = 10$ Hz); 0.78 (s, 2-H und 4-H); 1.33 (m, 6-H und 7-H); 2.32 (m, 1-H und 5-H); 2.95 (s, 3-H); 3.17 (s, OCH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.17 H 10.11

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-carbonsäure-methylester (17): 10 g (61 mmol) *endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäure-methylester (16)*¹⁸⁾ in 200 ml Essigester hydrierte man mit 10% Pd/C bei Raumtemp. und Normaldruck. Der Reaktionsverlauf wurde durch GC verfolgt; Hydrierung in Methanol oder Pentan gab kein einheitliches Produkt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Destillation i. Vak. erhielt man 8.8 g (86%) **17**, Sdp. $89^\circ\text{C}/5$ Torr.

IR (Film): 3025, 2950, 2870, 1715, 1445, 1390, 1285, 1200, 1170, 1115, 1080, 1050, 990, 920, 905, 885, 860, 805, 750, 720, 705 cm^{-1} . — NMR (CCl_4 , TMS intern): δ 0.95–2.1 ppm (m, 9H); 2.35 (m, 1-H und 5-H); 3.56 (s, OCH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.35 H 8.44

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-carbonsäure (18): 27.8 g (0.167 mol) **17** in 600 ml 7proz. methanolischer Kalilauge wurden 20 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit Eis (300 g) versetzten wäßrigen Phase fällte man **18** durch 4N HCl aus und kristallisierte aus Äthanol/Wasser um. Ausb. 22.0 g (86%), Schmp. 114°C .

IR (KBr): 3500–2300, 1665, 1425, 1365, 1300, 1215, 1110, 1080, 1040, 960, 915, 885, 860, 810, $750, 685\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.16 H 7.87

endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-anti-yl-harnstoff (19): Der Curtius-Abbau von **18** folgte den Angaben für **6**, Ausb. 86%, Schmp. $192-193^\circ\text{C}$ (aus Essigester).

IR (KBr): 3410, 3310, 3090, 2970, 1640, 1590, 1535, 1350, 1270, 1245, 1165, 1010, 890, 815, 760, 745 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85 Gef. C 65.07 H 8.42 N 16.94

N-Nitroso-N-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-anti-yl-harnstoff (20): Die Nitrosierung von **19** folgte den Angaben für **7**, Ausb. 72%, Schmp. 88°C (Zers.) aus Essigester/Pentan (1:50).

IR (KBr): 3380, 3240, 2950, 1700, 1595, 1500, 1405, 1375, 1300, 1220, 1180, 1125, 1055, 1030, 995, 930, 910, 895, 825, 770, 695 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (195.2) Ber. C 55.37 H 6.71 N 21.53 Gef. C 55.50 H 6.73 N 21.43

Alkalische Spaltung von 20 in Methanol: 4 g (20.5 mmol) **20** und 2.5 g (29.7 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden in 50 ml Methanol bei 25°C umgesetzt (ca. 12 h, 460 ml N_2 -Entwicklung) und nach den Angaben für **7** aufgearbeitet. GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C, 1 ml N_2 /min) zeigte neben **13c** (21.6 min) und **12c** (22.7 min) ein weiteres Produkt (**24**) nach 23.4 min. Die Abtrennung von **24** gelang erst nach katalytischer Hydrierung des Gemischs mit 10% Pd/C in Essigester durch PGC (6-m-Säule mit 20% Carbowax-Nitroterephthalat, 135°C, 125 ml He/min; Hydrierungsprodukte von **12c** + **13c** 27.7 min, **24** 38 min). **24** verhielt sich bei GC wie **8**, zeigte jedoch andere Spektren.

IR (Film): 3030, 2955, 2880, 2820, 1445, 1395, 1305, 1215, 1160, 1140, 1105, 1060, 1015, 980, 965, 920, 880, 835, 820, 750, 740 cm^{-1} . – NMR (CCl_4 , TMS intern): δ 0.92–1.82 ppm (m, 8 H); 2.3 (m, 1-H und 5-H); 3.02 (s, 3-H); 3.20 (s, OCH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.13 H 10.27

Zur Untersuchung der Basenabhängigkeit (Tab. 2) wurde 1 mmol **20** analog **7** umgesetzt. Zur Bestimmung des Deuterium-Einbaus arbeitete man in CH_3OD und analysierte durch GC-MS-Kombination. Zusätzlich wurde aus einem Ansatz mit 3 g (15.3 mmol) **20** und 2.0 g (30 mmol) Natriumformiat in 50 ml CH_3OD **24** wie oben beschrieben isoliert und der D-Gehalt NMR-spektroskopisch zu 0.62 D bestimmt (Integration von 3-H relativ zu OCH_3 und 1-H/5-H).

[37/75]