

Desaminierungsreaktionen, 26¹⁾

Zerfall von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-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}]oct-6-en-3-*anti*-diazonium-Ionen (7), erzeugt durch alkalische Spaltung des entsprechenden Nitrosoharnstoffs 11, reagieren ausschließlich unter Ringöffnung zu Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl-Kationen (4). Vollständiger Austausch von 3-H gegen D in CH₃OD weist auf eine basenkatalysierte Isomerisierung von 7 zum *syn*-Diazonium-Ion 13 als einleitenden Schritt der Cyclopropyl-Allyl-Umwandlung hin. 4 lagert sich reversibel in das Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6-yl-Kation (18) um; dieser Prozeß konkurriert mit dem Lösungsmittelangriff, wie durch Erzeugung von 18 aus dem Tosylhydrazon 17 gezeigt wurde. Weder 4 noch 18 erfahren während ihrer Lebensdauer in Methanol degenerierte Umlagerungen. Die Umwandlung von 4 \rightleftharpoons 18 in das Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{4,6}]oct-3-yl-Kation (21) und umgekehrt ist langsam gegenüber dem Lösungsmittelangriff; das tetracyclische Tosylhydrazon 20 ergab ausschließlich tetracyclische Produkte. Bei niedriger Basenkonzentration reagieren *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-diazonium-Ionen (8) unter Beteiligung der Doppelbindung u. a. zu Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octan-Derivaten (34). Mit zunehmender Methylat-Konzentration setzt eine Isomerisierung von 8 zum *syn*-Diazonium-Ion 38 ein; letzteres ergibt 4 \rightleftharpoons 18 in Analogie zu 13. Die bei Substitution von 4 \rightleftharpoons 18 erhaltenen *exo*:*endo*-Verhältnisse waren vom Ausgangsmaterial unabhängig. Bei hohen Methylat-Konzentrationen tragen *exo*- und *endo*-3-Diazotricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (12 bzw. 35) in spezifischer Weise zur Produktbildung bei: 12 ergibt 6-*endo*-Äthnylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (15), 35 dagegen Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{4,6}]octan-Derivate.

Deamination Reactions, 26¹⁾

Decomposition of Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene-3-diazonium Ions

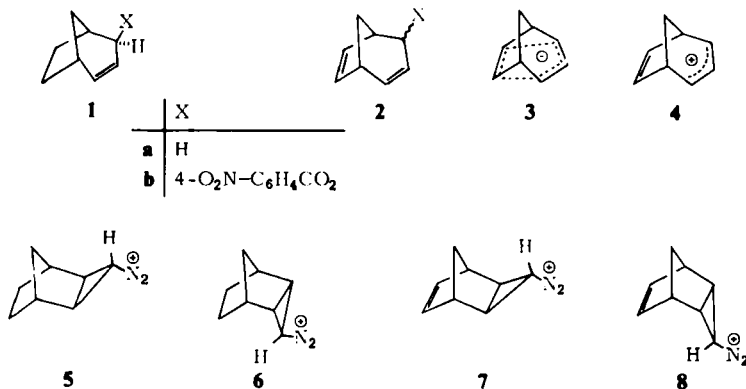
exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene-3-*anti*-diazonium ions (7), generated from the corresponding nitrosourea and base, react with ring cleavage exclusively, producing bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-yl cations (4). Complete exchange of 3-H for D in CH₃OD indicates a base catalyzed epimerization of 7 to the *syn*-diazonium ion 13 as the initial step of the cyclopropyl-allyl transformation. 4 rearranges reversibly to the tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6-yl cation (18) at a rate competing with solvent attack, as shown by generation of 18 from the tosylhydrazone 17. Neither 4 nor 18 undergo degenerate rearrangements during their lifetime in methanol. Interconversion of 4 \rightleftharpoons 18 with the tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{4,6}]oct-3-yl cation (21) is slow as compared to solvent attack; the tetracyclie tosylhydrazone 20 afforded tetracyclie products exclusively. At low concentrations of base, *endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene-3-*anti*-diazonium ions (8) react with participation of the double bond to give, inter alia, tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}0^{3,6}]octane derivatives (34). With increasing

¹⁾ 25. Mittel.: W. Kirmse und T. Olbricht, Chem. Ber. 108, 2606 (1975), vorstehend.

methoxide concentration, isomerization of **8** to the *syn*-diazonium ion **38** becomes competitive, **38** producing $4 \rightleftharpoons 18$ as does **13**. The *exo*:*endo* ratios observed in the substitution of **4** and **18** were independent of the precursor. *exo*- and *endo*-3-diazotricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene (**12** and **35**) contribute to product formation at high methoxide concentrations in a specific manner. Whereas **12** affords 6-*endo*-ethynylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**15**), **35** gives rise to tetracyclo[3.3.0.0^{2,6}.0^{4,6}]octane derivatives.

Im theoretischen Konzept der Homoaromatizität²⁾ spielen Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Derivate eine wichtige Rolle. Der basenkatalysierte H/D-Austausch im Dien **2a** verläuft $3 \cdot 10^4$ mal rascher als im Bicyclo[3.2.1]oct-2-en (**1a**)³⁾. Diesen Effekt erklärt man durch die Stabilisierung des Anions **3** als Bishomocyclopentadienyl-Anion. Andererseits solvolysiert das *p*-Nitrobenzoat **2b** um den Faktor 235 langsamer als **1b**⁴⁾. Im Kation **4** wirkt die zusätzliche Doppelbindung destabilisierend; das delokalisierte System wäre ein Bishomocyclopentadienyl-Kation.

Kinetik und Produktanalyse von **2b** werden durch die Konkurrenz von Alkyl-O-Spaltung und Acyl-O-Spaltung kompliziert⁴⁾. Wir berichten hier über die Erzeugung des Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Kations **4** auf einem anderen Wege, durch Ringöffnung der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-diazonium-Ionen **7** und **8**. Mit ähnlicher Methodik haben wir früher Einblick in das Verhalten acyclischer Allyl-Kationen gewonnen⁵⁾. Ferner interessierte uns der Einfluß der zusätzlichen Doppelbindung auf die Ringöffnung von **7** und **8** im Vergleich zu den gesättigten Analogen **5** und **6**¹⁾.



exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-diazonium-Ionen

Die kupferkatalysierte Umsetzung von Diazoessigestern mit Norbornadien⁶⁾ liefert schwer trennbare Gemische von *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-carbonsäureestern. Wie wir fanden, entstehen dagegen mit Palladium-Katalysatoren nur *exo*-

²⁾ S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6524 (1959); S. Winstein in Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. III, S. 965–1005, Wiley-Interscience, New York 1972.

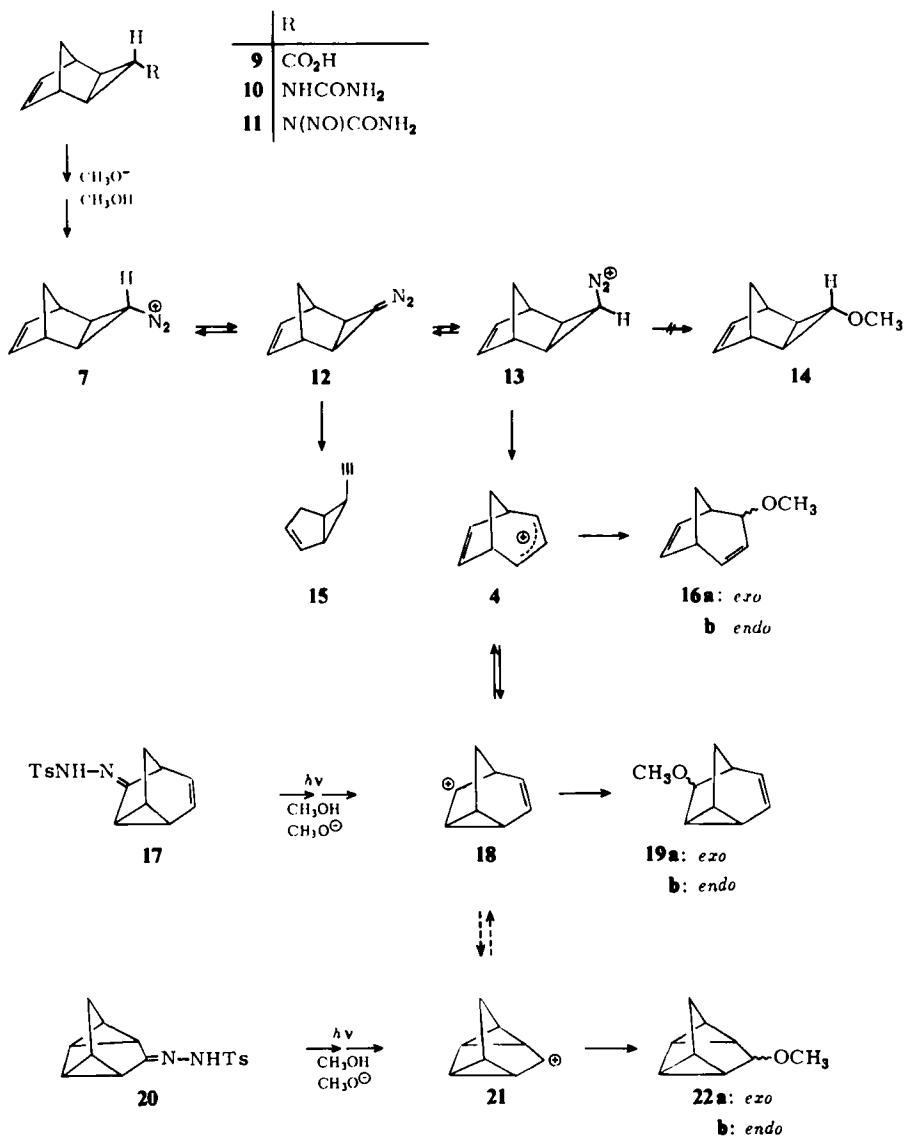
³⁾ J. M. Brown und J. L. Ocolowitz, Chem. Commun. **1965**, 376.

⁴⁾ A. F. Diaz, M. Sakai und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7477 (1970).

⁵⁾ W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **105**, 824 (1972); W. Kirmse und H. Urbach, ebenda **105**, 832, 840 (1972); W. Kirmse und D. Hasselmann, ebenda **105**, 850 (1972).

⁶⁾ R. R. Sauers und P. E. Sonnet, Tetrahedron **20**, 1029 (1964); J. Lam und B. L. Johnson, Aust. J. Chem. **25**, 2269 (1972).

Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-Derivate⁷⁾. Das zunächst anfallende Gemisch von *syn*- und *anti*-Ester ergibt bei der Verseifung unter Epimerisierung des *syn*-Esters reine *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-carbonsäure (**9**)⁷⁾. Durch Curtius-Abbau und anschließende Nitrosierung erhielten wir aus **9** den Nitrosoharnstoff **11**.



Die alkalische Spaltung von **11** in Methanol ergab als Hauptprodukte 4-*exo*- und 4-*endo*-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**16a, b**) (80–90%), ferner entstanden 6-*exo*- und 6-*endo*-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**19a, b**) (8–11%) und ca. 1% 3-*exo*-

⁷⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, *Synthesis* **1975**, 173.

und 3-*endo*-Methoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (**22a, b**). Bei höherer Methylatkonzentration trat zunehmend 6-*endo*-Äthynylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**15**) auf (Tab. 1). **15** war das Hauptprodukt einer Umsetzung von **11** mit Natriummethylat in Diglycoldimethyläther (aprotisches Medium). Die Entstehungsbedingungen weisen darauf hin, daß **15** aus der Diazoverbindung **12** hervorgeht, während die Äther Produkte des Diazonium-Zerfalls sind. Die Verteilung der Äther war nahezu unabhängig von der Basenkonzentration **16** : **19** : **22** = 8.5 : 1 : 0.1 (Tab. 1). Alle Reaktionsprodukte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Um den Mechanismus der Ringöffnung zu untersuchen, wurde die Spaltung von **11** auch in CH₃OD/NaDCO₃ ausgeführt. Aus diesem Ansatz isoliertes **16a** enthielt nach dem Massenspektrum 0.95 D. Das NMR-Spektrum ergab, daß 3-H durch Deuterium ersetzt war. Der nahezu vollständige H/D-Austausch bereits bei niedriger Basenkonzentration zeigt, daß **7** erst nach Epimerisierung zu **13** in das Bicyclooctadienyl-Kation **4** übergeht. **7** verhält sich damit ebenso wie **5** und das Bicyclo[3.1.0]hexan-6-*exo*-diazonium Ion⁸⁾. Die Lokalisierung des Deuteriums in **16a** schließt ferner eine degenerierte Umlagerung von **4** unter Wanderung des C-8 von C-1 nach C-2 (bzw. von C-5 nach C-4) aus.

Tab. 1. Produkte aus **11**, **17** und **20**

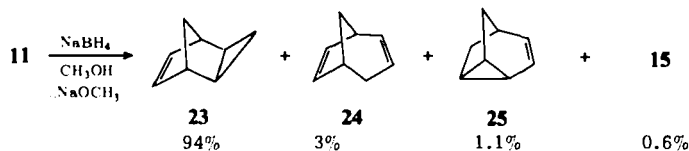
Reaktionsbedingungen	% Ausb. ^{a)}	15	16a	16b	19a	19b	22a	22b
11 , CH ₃ OH/HCO ₂ Na ^{b)}	—	—	64.4	24.4	5.3	5.2	0.3	0.4
11 , CH ₃ OH/NaHCO ₃ ^{b)}	86	—	63.4	24.4	5.6	5.5	0.4	0.7
11 , CH ₃ OH/Na ₂ CO ₃ ^{b)}	73	Sp. ^{c)}	66.6	20.9	5.6	5.9	0.3	0.7
11 , 0.5 M NaOCH ₃	—	5.1	61.7	21.4	5.1	5.8	0.3	0.6
11 , 1 M NaOCH ₃	45	12.5	56.7	22.8	4.0	3.3	0.3	0.4
11 , 2 M NaOCH ₃	—	17.6	51.2	22.3	4.3	3.9	0.3	0.4
17 , CH ₃ OH, CH ₃ ONa ^{b)} , hv	72	—	12.3	7.8	58.2	21.5	Sp.	Sp.
20 , CH ₃ OH, CH ₃ ONa ^{b)} , hv	78	Sp.	—	—	—	—	43.1	56.5

^{a)} Gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt.

^{b)} 2 Äquivalente.

^{c)} Spur (<0.1%).

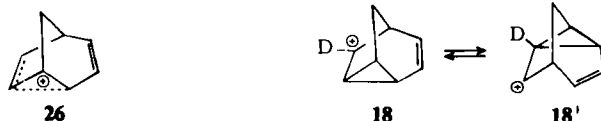
3-*anti*-Methoxy-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**14**)¹⁾, das durch direkte Substitution an **7** bzw. **13** oder durch Abfangen eines Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-yl-Kations entstehen könnte, fand sich nicht unter den Reaktionsprodukten. Dagegen ergab die Spaltung von **11** in Gegenwart von Natriumborant neben 54% Methyläthern (**16** + **19**) 22% Kohlenwasserstoffe folgender Zusammensetzung:



¹⁾ W. Kirmse und F. Scheidt, Chem. Ber. **103**, 3711 (1970).

Unter den Kohlenwasserstoffen überwiegt das Produkt mit intaktem Cyclopropanring, Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**23**). Ähnliche Resultate erzielten wir bereits mit Bicyclo[5.1.0]octan-8-diazonium-Ionen, die mit Methanol ausschließlich Cyclooctenyläther, mit Natriumborant aber Bicyclo[5.1.0]octan gaben⁸⁾. Die Ursache für die Sonderstellung des Boranats als Nucleophil ist noch unklar. Wir konnten zeigen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus aliphatischen Diazonium-Ionen und Natriumborant über Kohlenstoffkationen verläuft⁹⁾. Die Fähigkeit von Cyclopropandiazonium-Ionen zur Azokupplung¹⁰⁾ macht jedoch eine genauere Analyse ihrer Reaktionen mit Natriumborant notwendig.

Die Bildung der Äther **19** und **22** aus **11** lenkt das Interesse auf die gegenseitige Umwandlung der Kationen **4**, **18** und **21**. Um hierüber näheren Aufschluß zu erhalten, wurden **18** und **21** aus den entsprechenden Diazonium-Ionen erzeugt, und zwar durch Belichtung der Tosylhydrazone **17** bzw. **20** in Methanol/Natriummethylat. Bei dieser photochemischen Variante der *Bamford-Stevens*-Reaktion bildet sich zunächst die Diazoverbindung, welche durch Methanol zum Diazonium-Ion (*exo-endo*-Gemisch) protoniert wird. Aus dem tricyclischen Tosylhydrazon **17** erhielten wir ein Gemisch der Äther **16** und **19**, in dem **19** überwog (Tab. 1). Die unterschiedliche Produktverteilung aus **11** und **17** schließt eine gemeinsame Zwischenstufe wie **26** aus. Die gegenseitige Umwandlung $4 \rightleftharpoons 18$ erfolgt in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff. Eine degenerierte Umlagerung $18 \rightleftharpoons 18'$ (die nicht über **4** verläuft), ist ebenfalls auszuschließen: durch Belichtung von **17** in CH₃OD gewonnenes **19** trug Deuterium zu mehr als 95% in Position 6.



Die Belichtung des tetracyclischen Tosylhydrazons **20** ergab ausschließlich die tetracyclischen Äther **22**. Die gegenseitige Umwandlung von **18** und **21** vermag nicht mit dem Lösungsmittelangriff zu konkurrieren.

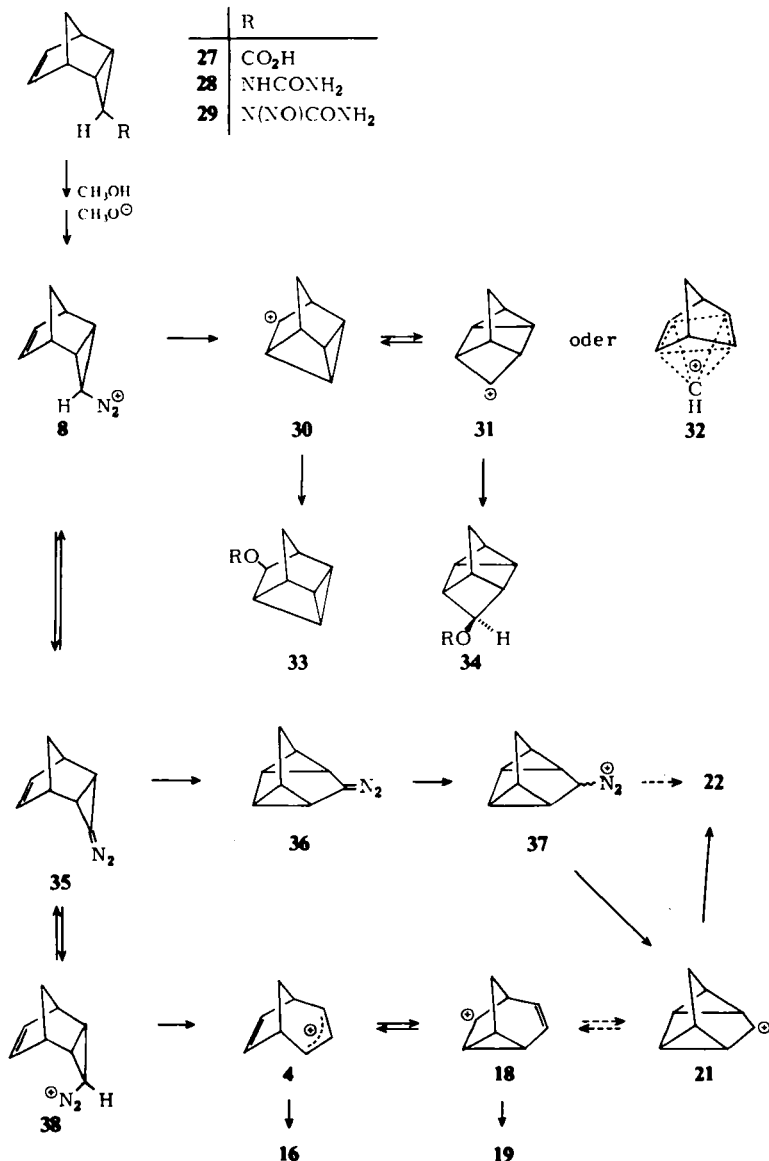
endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-diazonium-Ionen

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 zugänglich⁷⁾. *Curtius*-Abbau der Carbonsäure **27** und Nitrosierung des Harnstoffs **28** ergab den Nitrosoharnstoff **29**. *Masamune*¹¹⁾ erhielt durch Spaltung von **29** mit Wasser/Natriumhydrogencarbonat die tetracyclischen Alkohole **33** und **34** (R=H). Die Lösung von **33** und **34** in Supersäuren erzeugte ein Kation, dessen NMR-Spektrum für die „bishomoquadratisch-pyramidale“ Struktur **32** spricht. **33** und **34** leiten sich entweder von **32** oder von den äquilibrierenden Ionen **30** und **31** ab.

⁹⁾ W. Kirmse und H. Schütte, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 86 (1968).

¹⁰⁾ W. Kirmse, W. J. Baron und U. Seipp, *Angew. Chem.* **85**, 994 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 924 (1973).

¹¹⁾ A. Kemp-Jones, N. Nakamura und S. Masamune, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 109.



Analog ergab auch die Spaltung von **29** in Methanol unter schwach alkalischen Bedingungen vorwiegend die Äther **33** und **34** ($R = \text{CH}_3$) (Tab. 2). **34** wurde aus Tetracyclo-[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on¹²⁾ dargestellt. Die Mengenverhältnisse bei der Reduktion des Ketons mit Natriumborantat (*exo:endo* = 25:75) und das NMR-Spektrum (4-H als Singulett bei $\delta = 3.71$) sichern die *exo*-Konfiguration von **34** ($R = \text{CH}_3$). Die Struktur des von **34** präparativ nicht abtrennbaren **33** dürfte dem zweiten, von Masamune¹¹⁾

¹²⁾ W. Kirmse und T. Olbricht, *Synthesis* 1975, 174.

isolierten Alkohol entsprechen. Aus Umsetzungen in schwach alkalischem Deuterio-methanol gewonnenes **33** und **34** enthielt nur wenig Deuterium (Tab. 3); das spricht für die Bildung dieser Äther direkt aus dem *endo-anti*-Diazonium-Ion **8** unter Beteiligung der Doppelbindung.

Tab. 2. Produkte der alkalischen Spaltung von **29**

Reaktionsbedingungen	% Ausb. ^{a)}	33	34	16a	16b	19a	19b	22a	22b
CH ₃ OH/HCO ₂ Na ^{b,c)}	—	44.1	42.6	8.9	2.6	0.6	0.7	—	—
CH ₃ OH/NaHCO ₃ ^{b,d)}	89	43.1	43.3	8.9	3.1	0.7	0.7	—	—
CH ₃ OH/Na ₂ CO ₃ ^{b)}	82	21.3	20.9	36.4	14.4	3.0	3.3	0.3	0.4
0.5 M NaOCH ₃	—	13.3	12.5	41.0	16.2	3.5	3.8	3.8	5.9
1.0 M NaOCH ₃	55	15.2	13.4	35.6	15.0	3.1	3.3	6.1	8.3
2.0 M NaOCH ₃	—	15.0	13.0	31.5	13.6	2.3	2.6	9.4	12.4

^{a)} Gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt.

^{b)} 2 Äquivalente.

^{c)} 0.5% *anti*-3-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (?)

^{d)} 0.2% *anti*-3-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (?)

Tab. 3. Deuteriumgehalt (mol D/mol) der Reaktionsprodukte aus **29** (ermittelt durch GC-MS-Kombination, ± 5%)

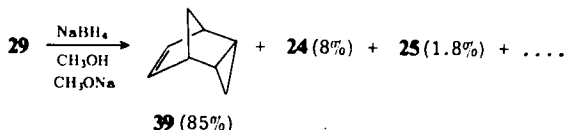
Reaktionsbedingungen	33	34	16a	16b
CH ₃ OD/HCO ₂ Na (2 Äquivv.)	0.31	0.32	—	—
CH ₃ OD/NaDCO ₃ (2 Äquivv.)	0.38	0.42	0.87	—
CH ₃ OD/Na ₂ CO ₃ (2 Äquivv.)	0.84	0.85	0.96	0.97

Mit zunehmender Methylat-Konzentration sank die Ausbeute an **33** und **34**, andererseits nahm der Anteil der bereits aus **11** erhaltenen Äther **16** und **19** zu. Die basenkatalysierte Isomerisierung von **8** zum *endo-syn*-Diazonium-Ion **38** ermöglicht die synchrone Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.1]octadienyl-Kation **4**. Das übereinstimmende *exo*:*endo*-Verhältnis **16a**:**16b** und **19a**:**19b** in Tab. 1 und 2 läßt keinen Zweifel, daß ausgehend von **13** und **38** die gleiche Zwischenstufe **4** erreicht wird. Der Anteil an **33** + **34** strebt mit wachsender Methylat-Konzentration einem Grenzwert von ca. 28% zu. Auch unter Gleichgewichtsbedingungen vermag der Zerfall von **8** unter Doppelbindungs-Beteiligung noch mit der Ringöffnung von **38** zu konkurrieren. Dies ist jedoch nicht nur eine Frage der Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch der Gleichgewichtskonzentrationen.

Tab. 2 verzeichnet in stark alkalischer Lösung einen Anstieg der tetracyclischen Äther **22** auf ca. 20%. Wie ein Vergleich lehrt, können derartige Mengen an **22** keinesfalls auf dem Weg **4** → **18** → **21** entstanden sein. Die Reaktionsbedingungen entsprechen einer zunehmenden Beteiligung der Diazoverbindung **35** an der Produktbildung. Wir vermuten daher eine Isomerisierung **35** → **36** (vgl. hierzu „Diskussion der Ergebnisse“). **36** wird zum Diazonium-Ion **37** protoniert, dessen Zerfall ausschließlich **22** liefert. Die Belichtung von **20** (Tab. 1), welche gleichfalls über **36** und **37** verläuft, ergab das gleiche Verhältnis **22a**:**22b** wie die alkalische Spaltung von **29** (Tab. 2). Das aus **11** bei hoher Methylat-konzentration erhaltene Acetylenderivat **15** entstand aus **29** nicht.

Produkte mit intakter Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-Struktur fanden wir bei der Umsetzung von **29** in Methanol nur in unbedeutender Menge. Unter schwach alkalischen

Bedingungen trat zu 0.2–0.5% eine Substanz mit der Retentionszeit des *anti*-3-Methoxy-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ens auf. Dagegen führte die reduktive Desaminierung von **29** mit Natriumborant zu Kohlenwasserstoffen (26%), die hauptsächlich *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**39**) enthielten:



Diskussion der Ergebnisse

Die Produktverteilung unserer Desaminierungsreaktionen entspricht weitgehend den Ergebnissen der Ester-Solvolyse bei *kinetischer Lenkung*. Die *exo*- und *endo*-*p*-Nitrobenzoate **2** liefern zwar weniger **19** und ein vom Ausgangsmaterial abhängiges Verhältnis **16a** : **16b**; berücksichtigt man aber 40% Acyl-O-Spaltung, so erhält man 10% Umlagerung **4** → **18** und für **16** ein *exo* : *endo*-Verhältnis von 2 (in 60 proz. wäßrigem Aceton bei 100°C)⁴⁾. Das durch Ringöffnung des Diazonium-Ions **13** erzeugte „freie“ **4** gab 10.5–11.5% Umlagerung zu **18** und ein Verhältnis **16a** : **16b** = 2.3–2.6 (in Methanol bei 25°C) (Tab. 1). Ähnliche Übereinstimmung findet man bei der Solvolyse tri- und tetracyclischer Ester. Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-ol-*p*-nitrobenzoat liefert in gepuffertem, wäßrigem Aceton fast ausschließlich **22** (OH statt OCH₃)⁴⁾, in Eisessig dagegen mit zunehmender Reaktionsdauer zunehmende Mengen **16** und **19** (OAc statt OCH₃)¹³⁾. Die ausschließliche Bildung von **22** in stark nucleophilen Medien geht demnach auf eine hohe Aktivierungsschwelle der Umlagerung **21** → **18** zurück und nicht auf eine besondere Stabilität von **22**¹³⁾. Die hier vorgelegten Ergebnisse bestätigen unsere Ansicht, daß Desaminierung und Ester-Solvolyse bei „vertikaler“ Ionisierung (d. h. Ionisierung ohne wesentliche Deformation des Molekülgerüsts) übereinstimmende Resultate liefern¹⁴⁾.

Vergleicht man die Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-diazonium-Ionen **7** und **8** mit ihren gesättigten Analogenen **5** bzw. **6**¹⁾, so ergeben sich Unterschiede vor allem in der *endo*-Reihe. Während **6** zu einem erheblichen Teil unter Erhaltung des Cyclopropanrings reagiert, ist diese Reaktion bei **8** kaum nachweisbar. Die Beteiligung der Doppelbindung eröffnet für **8** einen neuen, energetisch günstigen Reaktionsweg. Bei gleicher Basenkonzentration reagiert **6** mit deutlich höherem H/D-Austausch als **8**, ein Hinweis auf den rascheren Zerfall von **8**.

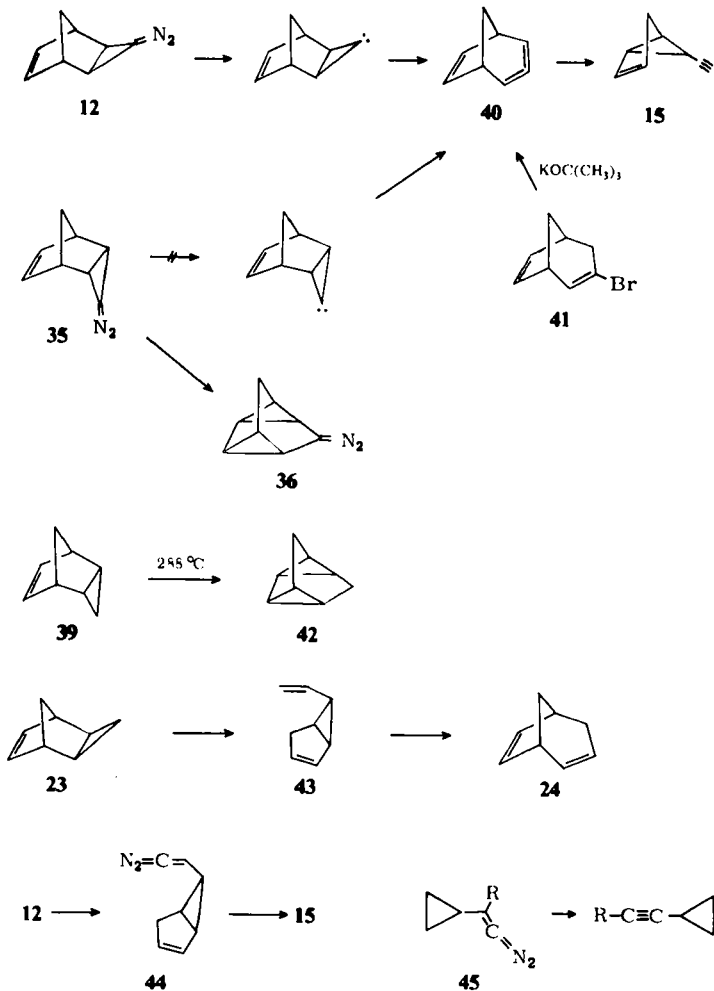
Abschließend diskutieren wir noch das unterschiedliche Verhalten der Diazoverbindungen **12** und **35**, die sich bei hoher Basenkonzentration am Reaktionsgeschehen beteiligen. Die Umwandlung **12** → **15** könnte mit einer Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung beginnen, wie sie auch bei anderen Diazocyclopropanen beobachtet wird¹⁵⁾. Der Übergang des stark gespannten Allens **40** in **15** entspricht einer *Cope*-Umlagerung; *Klumppe*

¹³⁾ W. Lotsch und A. S. Kende, *Angew. Chem.* **83**, 581 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 559 (1971).

¹⁴⁾ W. Kirmse und G. Voigt, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7598 (1974).

¹⁵⁾ Zusammenfassung und Literatur in W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 462–467, Academic Press, New York 1971.

und *van Dijk*¹⁶⁾ diskutieren auch andere Mechanismen. **15** entsteht z. B. bei der Dehydrobromierung von 3-Brombicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**41**), die gleichfalls über **40** verlaufen könnte¹⁷⁾.



Bei einem derartigen Mechanismus ist schwer einzusehen, warum **35** nicht ebenfalls **15** liefert. Das Verhalten von **35** erinnert an die Thermolyse des *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ens (**39**), die ausschließlich Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (**42**) ergibt¹⁸⁾. Dem entspricht die von uns postulierte Isomerisierung **35** \rightarrow **36**, die allerdings unter wesentlich milderer Bedingungen abläuft. *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**23**) lagert sich bei der Thermolyse vorwiegend in Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**24**) um, wobei durch Markierungsversuche

¹⁶⁾ G. W. Klumpp und P. M. van Dijk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 381 (1971).

¹⁷⁾ R. G. Bergman und V. J. Rajadhyaksha, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2163 (1970).

¹⁸⁾ R. B. Kinnel und P. K. Freeman, Tetrahedron Lett. **1973**, 4803.

6-*endo*-Vinylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**43**) als Zwischenstufe nachgewiesen wurde¹⁹⁾. Die Umwandlung **12** → **15** läßt sich auch analog zur Isomerisierung von **23** formulieren, wenn man Stickstoffabspaltung erst auf der Stufe des Diazoalkens **44** annimmt. Die Bildung von Acetylenen aus ähnlichen Diazoalkenen, z. B. **45**, unter Cyclopropylwanderung ist bekannt¹⁹⁾. Ob die Analogien im Verhalten von **12** und **23** sowie **35** und **39** mehr als Zufall sind, muß die Untersuchung weiterer Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-Derivate zeigen.

Experimenteller Teil

exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-yl-harnstoff (**10**): Nach der Vorschrift für *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-3-*anti*-yl-harnstoff¹⁾ erhielt man aus **9**⁷⁾ durch Curtius-Abbau **10** mit 79% Ausb. Schmp. 208°C (aus Essigester).

IR (KBr): 3340, 3040, 2970, 2900, 1640, 1580, 1520, 1345, 1310, 1280, 1240, 1170, 1060, 995, 860, 800, 775, 695 cm⁻¹.

C₉H₁₂N₂O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.82 H 7.36 N 16.95

N-Nitroso-*N*-*exo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-*anti*-yl-harnstoff (**11**): Zu 2.0 g **10** und 6 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml trockenem Äther tropfte man bei -50°C eine kalte Lösung (Trockeneis) von 1.2 ml N₂O₄ in 50 ml trockenem Äther innerhalb von 30 min. Nach 1 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen, filtrierte und wusch den Rückstand mit Äther. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Eiswasser, kalter, verd. NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Eiswasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer auf 10–15 ml eingengt und 200 ml Pentan langsam unter Umschütteln zugegeben. Man filtrierte die trübe Lösung und ließ im Tiefkühlschrank (-25°C) auskristallisieren. Ausb. 1.1 g (47%), Schmp. 85°C (Zers.).

IR (KBr): 3440, 3290, 3220, 3150, 2970, 1725, 1590, 1510, 1405, 1365, 1310, 1275, 1080, 1055, 1005, 980, 945, 885, 860, 840, 760, 710, 690 cm⁻¹.

C₉H₁₁N₃O₂ (193.2) Ber. C 55.95 H 5.74 N 21.75 Gef. C 55.56 H 5.85 N 21.57

Alkalische Spaltung von **11**

Zur Untersuchung der Basenabhängigkeit wurden jeweils 0.2 g (1 mmol) **11** in 5 ml Methanol mit 2 Äquivalenten Natriumformiat (12 h), Natriumhydrogencarbonat (4 h) oder Natriumcarbonat (45 min) bzw. mit 0.5 M, 1.0 M und 2.0 M NaOCH₃ (heftige Reaktion, Eiskühlung) umgesetzt. Nach dem Ende der Gasentwicklung gab man 0.3 mmol Cyclooctylmethyläther als inneren Standard zu, verdünnte mit 20 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit wenig Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen wurden nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat auf ca. 1 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert: 50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C, 1 ml N₂/min, Retentionszeiten: **15**¹⁷⁾ 10.5 min, **16a** 20.2, **16b** 22.2, **19a** 23.7, **19b** 32.1, **22a** 29.2, **22b** 37.3.

Zur präparativen Abtrennung von **16a** wurden 1.6 g (8.3 mmol) **11** und 1.3 g Natriumhydrogencarbonat in 20 ml Methanol bzw. CH₃OD umgesetzt, mit 200 ml Wasser verdünnt und nach Aufarbeitung wie oben durch PGC **16a** isoliert (0.35 g, 30%) (Säule 600 × 0.8 cm, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 140°C, 120 ml He/min, Retentionszeit **16a** 27.5 min, **16b** 31 min).

Zur Spaltung von **11** unter aprotischen Bedingungen tropfte man 1.93 g (10 mmol) **11** in 10 ml Diglycoldimethyläther (Diglyme) zu einer auf 170–180°C erhitzten Suspension von 5.4 g (0.1 mol) Natriummethylat in 40 ml Diglyme. Die flüchtigen Reaktionsprodukte destillierten während der Umsetzung in eine auf -70°C gekühlte Falle. Rückstand und Destillat wurden vereinigt, mit 200 ml Eiswasser verdünnt und mehrmals mit n-Pentan ausgeschüttelt. Die Extrakte wusch man mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und analysierte durch GC (wie oben). Neben

¹⁹⁾ M. S. Newman und S. J. Gromelski, J. Org. Chem. 37, 3220 (1972).

geringen Mengen der Äther **16**, **19** und **22** waren 90% **15** entstanden, das durch PGC (Säule 400 × 0.8 cm, 20% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 120°C, 125 ml He/min) isoliert wurde (0.23 g = 22%). Die Spektren stimmten mit denen einer authentischen Probe¹⁷⁾ überein.

exo- und endo-4-Methoxybicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (16a, b): 3 g (25 mmol) Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on²⁰⁾ in 60 ml Äther wurden bei -70°C innerhalb von 0.5 h mit 0.45 g Lithiumalanat in kleinen Portionen versetzt. Man rührte 2 h bei -70°C, gab tropfenweise 7.5 ml einer 20proz. Natriumkalium-tartratlösung zu, brachte auf Raumtemp., setzte 30 ml Wasser zu und extrahierte mit Äther. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wurde im Rotavapor eingengt: 2.5 g (83%) Rohprodukt. 2.0 g (16.5 mmol) des rohen Alkoholgemischs, 4.2 g (30 mmol) Methyljodid und 20 ml trockenes 1,2-Dimethoxyäthan wurden innerhalb von 30 min portionsweise mit 0.7 g (29 mmol) Natriumhydrid versetzt. 10 min nach der letzten Zugabe versetzte man mit weiteren 1.5 ml Methyljodid und rührte noch 2 h. Alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. in eine Kühlfalle übergezogen und anschließend der größte Teil des Dimethoxyäthans durch fraktionierte Destillation entfernt. Den Rückstand trennte man durch PGC (Säule 600 × 0.8 cm, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 140°C, 120 ml He/min). Retentionszeiten: **16a** 27.5 min (35%), **16b** 31 min (65%). Die Äther wurden bereits auf anderem Wege (durch Cope-Umlagerung von 6-endo-(2-Methoxyvinyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en) dargestellt²¹⁾.

16a: IR (Film): 3030, 2940, 2820, 1585, 1450, 1380, 1355, 1190, 1095, 960, 910, 875, 820, 740, 635 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.9 ppm (m, 8-H und 8'-H); 2.72 (m, 1-H und 5-H); 3.3 (s, OCH₃ und m, 4-H); 5.27 (ddd, 3-H, J_{2,3} = 10 Hz, J_{3,4} = 3.5 Hz, J_{1,3} = 2.5 Hz); 5.8 (dd, 6-H, J_{6,7} = 5.5 Hz, J_{5,6} = 3.5 Hz); 6.18 (ddd, 2-H, J_{2,3} = 10 Hz, J_{1,2} = 6.5 Hz, J_{2,4} = 1 Hz); 6.43 (dd, 7-H, J_{6,7} = 5.5 Hz, J_{1,7} = 3 Hz).

16b: IR (Film): 3030, 2940, 2820, 1585, 1450, 1380, 1335, 1185, 1090, 950, 890, 845, 785, 735, 695 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.8–2.3 ppm (m, 8-H und 8'-H); 2.54 (m, 1-H); 3.25 (m, 5-H); 3.28 (s, OCH₃); 3.84 (m, 4-H); 5.24 (dt, 3-H, J_{2,3} = 9.5 Hz, J_{3,4} und J_{1,3} = 2.5 Hz); 5.68 (dd, 6-H, J_{6,7} = 5.5 Hz, J_{5,6} = 3 Hz); 6.19 (m, 2-H); 6.40 (dd, 7-H, J_{6,7} = 5.5 Hz, J_{1,7} = 2.5 Hz).

exo- und endo-6-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (19a, b): Die Reduktion von Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6-on²²⁾, die Methylierung des Alkoholgemischs und die PGC folgten den Angaben für **16a, b**. Retentionszeiten: **19a** 32.5 min (40%), **19b** 46 min (60%), Ausb. nach Abtrennung 48%.

19a: IR (Film): 3030, 2910, 2850, 2800, 1615, 1440, 1360, 1315, 1190, 1095, 1020, 980, 940, 915, 785, 765, 710 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): δ 0.75 ppm (d, 8-H, J_{8,8'} = 11 Hz); 1.2–2.25 (m, 1-H, 2-H, 7-H und 8'-H); 2.44 (m, 5-H); 2.90 (s, 6-H); 3.22 (s, OCH₃); 5.72 (m, 3-H und 4-H).

19b: IR (Film): 3030, 2910, 2840, 2800, 1615, 1440, 1385, 1350, 1300, 1195, 1110, 990, 950, 910, 835, 770, 720, 690 cm⁻¹. — NMR (CCl₄, TMS intern): δ 0.77 ppm (d, 8-H, J_{8,8'} = 11 Hz); 1.20 bis 1.87 (m, 8'-H, 1-H, 2-H und 7-H); 2.68 (q, 5-H, J_{4,5} = J_{5,6} = J_{5,8'} = 4.5 Hz); 3.10 (s, OCH₃); 3.58 (dd, 6-H, J_{5,6} = 4.5 Hz, J_{6,7} = 1.5 Hz); 5.53 (ddd, 4-H, J_{3,4} = 8.5 Hz, J_{4,5} = 6.5 Hz, J_{2,4} = 1.5 Hz); 6.0 (ddd, 3-H, J_{3,4} = 8.5 Hz, J_{2,3} = 5 Hz, J_{3,5} = 1.5 Hz).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

19a: Gef. C 79.27 H 8.95

19b: Gef. C 79.34 H 8.75

exo- und endo-3-Methoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (22a, b): 2.5 g (20.7 mmol) Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on²³⁾ in 35 ml Methanol und einigen Tropfen 2 N NaOH versetzte man unter Rühren bei 0°C portionsweise mit 1.0 g (26.5 mmol) Natriumborant. Nach 12 h bei Raum-

²⁰⁾ P. K. Freeman und D. G. Kuper, Chem. Ind. (London) **1965**, 424.

²¹⁾ J. M. Brown, Chem. Commun. **1967**, 638.

²²⁾ M. Sakai, Tetrahedron Lett. **1973**, 347.

²³⁾ J. Meinwald und G. H. Wahl, Chem. Ind. (London) **1965**, 425.

temp. engte man im Rotationsverdampfer auf 10 ml ein, goß in Eiswasser und extrahierte mit Äther. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Äthers wurde das Alkoholgemisch (1.8 g = 71%) in 30 ml Benzol aufgenommen und zu einer Suspension von 0.75 g (19 mmol) Natriumamid in 20 ml siedendem Benzol getropft. Nach 12 h wurde das Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 18 g (0.13 mmol) Methyljodid 8 h rückfließend erhitzt. Man löste die Salze mit 100 ml Wasser, schüttelte viermal mit je 25 ml Äther aus, trocknete die vereinigten Ätherphasen über Magnesiumsulfat, destillierte den Äther weitgehend über eine Vigreux-Kolonne ab und trennte den Rückstand durch PGC (Säule 600 × 0.8 cm, 20% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 145°C, 110 ml He/min). Retentionszeiten: **22a** 37 min (73%), **22b** 44 min (27%). Ausb. nach Abtrennung 40%.

22a: IR (Film): 3020, 2960, 2910, 2850, 2810, 1445, 1375, 1350, 1285, 1190, 1095, 1050, 1010, 970, 920, 820, 730 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.38 ppm (m, 4H); 1.5–1.86 (m, 3H); 2.07 (d, 8-H, $J_{8,9} = 10.5$ Hz); 3.18 (s, OCH₃); 4.00 (m, 3-H).

22b: IR (Film): 3010, 2980, 2910, 2840, 2800, 1460, 1445, 1375, 1355, 1305, 1280, 1190, 1100, 990, 910, 880, 740 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.25–1.95 ppm (m, 8H); 3.13 (s, OCH₃); 3.32 (s, 3-H).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

22a: Gef. C 79.24 H 8.73

22b: Gef. C 79.35 H 8.73

Reduktive Desaminierung von 11

285 mg (1.5 mmol) **11** in 4 ml Methanol wurden bei –10°C langsam zu 0.75 g (7.7 mmol) Natriumcarbonat und 0.56 g (15 mmol) Natriumboratan in 8 ml Methanol getropft. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurden Cycloocten und Cyclooctylmethyläther als innere Standards zugegeben, mit Wasser verdünnt und mit n-Pentan ausgeschüttelt. GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 90°C, 1 ml N₂/min) ergab neben 54% Äthern (Verteilung wie in Tab. 1, Na₂CO₃) 22% Kohlenwasserstoffe, davon 3% Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**24**)²⁴⁾ (404 s), 94% *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**23**)²⁵⁾ (420 s), 1.1% Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**25**)²⁶⁾ (478 s) und 0.6% **15** (631 s).

Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6-on-tosylhydrazon (**17**): 2.34 g (12.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid, 1.5 g (12.5 mmol) Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-6-on²²⁾, 35 ml Methanol und einige Tropfen Pyridin rührte man 12 h bei Raumtemp. und saugte anschließend den Niederschlag ab. Ausb. 2.8 g (77%), Schmp. 183°C (aus Methanol).

IR (Film): 3200, 3040, 2910, 1660, 1590, 1400, 1330, 1160, 1115, 1085, 1015, 955, 925, 905, 810, 770, 755, 710, 655 cm⁻¹.

C₁₅H₁₆N₂O₂S (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.58 H 5.69 N 9.72

288 mg (1 mmol) **17** und eine Lösung von 50 mg Natrium in 10 ml Methanol wurden in einem Quarz-Ringgefäß mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) bei 20°C bis zum Ende der Stickstoffentwicklung belichtet (1–2 h) und wie bei der alkalischen Spaltung von **11** aufgearbeitet; Ergebnisse in Tab. 1.

Ein Ansatz mit 2.88 g (10 mmol) **17** und 0.5 g Natrium in 60 ml CH₃OD wurde durch PGC aufgetrennt (Säule 600 × 0.8 cm, 20% Siliconöl SE 52 auf Chromosorb W, 145°C, 120 ml He/min). Retentionszeiten: **16a**, **b** 19 min, **19a** 22, **19b** 26.

Die Darstellung und Belichtung von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3-on-tosylhydrazon (**20**)¹⁷⁾ folgte den Angaben für **17** (Ausb. 62%, Schmp. 180°C aus Methanol).

²⁴⁾ W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. La Prade, J. Org. Chem. **28**, 2200 (1963).

²⁵⁾ H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1347 (1964).

²⁶⁾ C. A. Grob und J. Hostynek, Helv. Chim. Acta **46**, 1676 (1963).

N-Nitroso-*N*-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-yl-harnstoff (**29**): Durch Curtius-Abbau von endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en-3-anti-carbonsäure (**27**) erhielt man den Harnstoff **28**¹¹⁾ mit 91% Ausb., Schmp. 112–114°C (loc. cit.¹¹⁾: 113–115°C). Die Nitrosierung folgte den Angaben für **11**, Ausb. 76%, Schmp. 100°C (Zers.) (aus Pentan) (loc. cit.¹¹⁾ 80°C).

Alkalische Spaltung von **29**

Nach der Vorschrift für **11** erhielt man die Daten der Tab. 2. GC zeigte **33** (Ret.-Zeit 18.8 min) und **34** (19.7 min) (Bedingungen wie bei **11**) neben den bereits bekannten Äthern. In zwei Ansätzen (HCO₂Na und NaHCO₃) erschien ein kleiner Peak (0.5 bzw. 0.2%) nach 21.1 min, der in der Retentionszeit einem Nebenprodukt (7%) der Addition von Methoxycarben(oid) an Norbornadien¹⁾ entsprach und daher *anti*-3-Methoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en sein könnte. Zur Bestimmung des H/D-Austauschs (Tab. 3) wurden analoge Ansätze in CH₃OD ausgeführt und durch Kombination von GC (Perkin-Elmer F 20 GE) und Massenspektrometer (Varian CH7) ausgewertet. Die hierbei erforderliche Ionisierungsenergie (70 eV) erlaubt es nicht, die (M–1)-Peaks vollständig zu unterdrücken. Die Berechnung des D-Gehalts erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der D-freien Äther, die unter gleichen Bedingungen erhalten wurden (Mittelwerte aus mindestens 5 Spektren, Standardabweichung 5%).

Bei reduktiver Desaminierung in Gegenwart von Natriumborant (vgl. **11**) entstand als Hauptprodukt endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**39**)²⁷⁾ (85%) (Ret.-Zeit 433 s) neben 8% **24** (404 s), 1.8% **25** (478 s) und kleineren, nicht identifizierten Komponenten. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen betrug 26%.

exo- und *endo*-4-Methoxytetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan (**34**): Der Alkohol **34** (R = H) und sein endo-Isomeres²⁸⁾ wurden durch Reduktion von Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{3,6}]octan-4-on mit Natriumborant im Verhältnis 25 : 75 erhalten und durch PGC getrennt¹²⁾. Jeweils 1.0 g Alkohol (8 mmol) in 10 ml Äther versetzte man mit 2 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat und äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Man entsäuerte mit festem Kaliumcarbonat, entfernte den Äther im Rotationsverdampfer und reinigte den Rückstand durch Kurzwegdestillation. Ausb. 0.9 g (81%).

exo-**34** (R = CH₃): IR (Film): 3050, 3000, 2980, 2910, 2850, 2810, 1440, 1350, 1325, 1265, 1230, 1210, 1100, 1000, 980, 960, 940, 900, 870, 845, 795, 775 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.29 ppm (m, 2-H und 8-H); 1.38 (t, *J* = 1.5 Hz, 7-H und 7'-H); 1.54 (m, 1-H); 2.24 (t, *J* = 2.5 Hz, 3-H und 5-H); 2.78 (m, 6-H); 3.24 (s, OCH₃); 3.71 (s, 4-H).

endo-**34** (R = CH₃): IR (Film): 3060, 3020, 2960, 2910, 2860, 2810, 1440, 1365, 1280, 1250, 1220, 1205, 1160, 1110, 1025, 990, 950, 785, 775 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, TMS intern): δ 1.41 ppm (m, 2-H, 7-H, 7'-H und 8-H); 1.52 (m, 1-H); 1.85 (m, 6-H); 2.43 (q, *J* = 2.0 Hz, 3-H und 5-H); 3.16 (s, OCH₃); 3.75 (q, *J* = 2.0 Hz, 4-H).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

exo-**34** (R = CH₃): Gef. C 79.45 H 9.00

endo-**34** (R = CH₃): Gef. C 79.30 H 8.80

²⁷⁾ G. L. Closs und K. D. Krantz, J. Org. Chem. **31**, 638 (1968).

²⁸⁾ R. M. Coates und K. Yano, Tetrahedron Lett. **1972**, 2289.