

Offene und verbrückte Zwischenstufen, 4<sup>1)</sup>

## Zum Auftreten offener und verbrückter Zwischenstufen bei elektrophilen Additionen an Norbornenderivate

Bernd Giese

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 6. März 1975

Die elektrophilen Additionen von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ ,  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$  und  $\text{Hg(OAc)}_2$  an die Norbornenderivate **5a–h** bzw. **25a–e** liefern die intramolekularen Abfangprodukte **9a–22g** bzw. **26a–27d** in Isomerenverhältnissen, die vom Elektrophil und den Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  abhängen (s. Tab. 1). Bei den Reaktionen mit dem 1,7,7-Trimethylnorbornen **5e** bzw. **25c** können aus sterischen Gründen nur die offenen Ionen **6** und **7** gebildet werden. Hier übt der Brückenkopfsubstituent  $\text{R}^1$  einen größeren Einfluß auf den stereochemischen Ablauf der Reaktion aus als beim Durchlaufen des verbrückten Ions **8**. Völlig fehlende sterische Abstoßung zwischen  $\text{R}^1$  und dem Elektrophil liefert die Produkte im statistischen Isomerenverhältnis von 1.0. Die im Vergleich zu den Additionen an **5e** bzw. **25c** beobachteten kleineren Isomerenverhältnisse bei Reaktionen mit **5a–d** bzw. **25a, b** zeigen, daß die Halogenierung, Protonierung und Mercurierung der Norbornene **5a–d** bzw. **25a, b** über verbrückte Zwischenstufen ablaufen. — Die elektrophilen Additionen an den Halbester **30** liefern in Abhängigkeit vom Elektrophil die Lactonester bzw. Lactonsäuren (Säure- bzw. Esterangriff auf die ionische Zwischenstufe; s. Tab. 2). Für die Chlorierung, Bromierung, Jodierung und Protonierung wurde eine lineare Beziehung zwischen der Selektivität der Zwischenstufe in der intramolekularen Abfangreaktion und der Elektro-negativität des Elektrophils gefunden (s. Abb.), die auf das Auftreten von  $\pi$ -Komplexen **2** als Zwischenstufen hinweist. Die hohe Selektivität der  $\text{CH}_3\text{SCl}$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ -Addition wird mit der Bildung von  $\sigma$ -Komplexen (**3**) gedeutet.

Open and Bridged Intermediates, 4<sup>1)</sup>

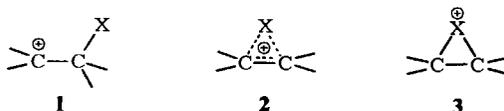
The Occurrence of Open and Bridged Intermediates in Electrophilic Additions to Norbornene Derivatives

The electrophilic additions of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ ,  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$ , and  $\text{Hg(OAc)}_2$  to the norbornene derivatives **5a–h** or **25a–e** yield the intramolecular trapping products **9a–22g** or **26a–27d** with isomer ratios which are dependent on the electrophile and the substituents  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  (table 1). For steric reasons the additions to the 1,7,7-trimethylnorbornene **5e** or **25c** lead only to the formation of open ions **6** and **7**. In these cases the bridgehead substituent  $\text{R}^1$  exerts a larger influence on the stereochemical course of the reaction than in the bridged ion **8**. The expected ratio of the products is 1.0 if steric repulsions between  $\text{R}^1$  and the electrophile are lacking. The smaller ratios of the isomeric mixtures in the additions to **5a–d** or **25a, b** compared to the reactions with **5e** or **25c** show that in the halogenation, protonation, and mercuration of

<sup>1)</sup> 3. Mitteil.: B. Giese, Tetrahedron Lett. 1974, 3579.

die norbornenes **5a–d** or **25a, b** bridged intermediates are formed. The electrophilic additions to **30** yield lactonic esters or lactonic acids depending on the electrophile (attack of the acid or ester at the cationic intermediate; table 2). In the case of halogenation and protonation a linear relationship between the selectivity of the intermediate in the nucleophilic trapping reaction and the electronegativity of the electrophile (figure) was found, which points to the formation of  $\pi$ -complexes **2** as intermediates. The high selectivity of the  $\text{CH}_3\text{SCl}$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$  additions is explained by assuming the occurrence of  $\sigma$ -complexes (**3**).

Die Geschwindigkeit und der sterische Verlauf elektrophiler Additionen an Olefine hängt wesentlich davon ab, ob offene Ionen **1** oder verbrückte Ionen **2** bzw. **3** als Zwischenstufen auftreten<sup>2)</sup>.

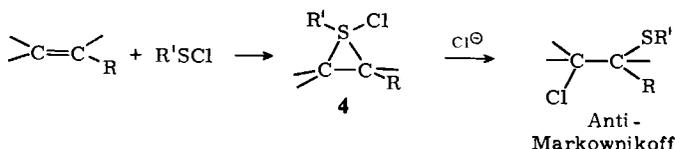


Die Interpretation der kinetischen und stereochemischen Daten im Rahmen eines allgemeingültigen Reaktionsmechanismus wurde in den letzten Jahren mehrfach versucht<sup>3–5)</sup>, ohne daß damit alle Fragen und Widersprüche, die bei einzelnen elektrophilen Additionen auftauchten, geklärt werden konnten.

Nach Olah<sup>6)</sup> entsteht bei der ionischen Bromierung von Olefinen primär das nicht-klassische Ion **2** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) mit einer Zweielektronen-Dreizentrenbindung ( $\pi$ -Komplex). Die Produkte sollen jedoch aus dem  $\sigma$ -Komplex **3** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) gebildet werden.

Verbrückte Ionen konnten bei der Protonierung von Olefinen bisher in keinem Fall nachgewiesen werden<sup>7)</sup>, obwohl sie häufig als Zwischenstufen postuliert wurden<sup>2)</sup> und nach neuesten Berechnungen in der Gasphase stabil sein könnten<sup>8)</sup>.

Ungeklärt ist weiterhin die Frage, warum als einzige elektrophile Addition die Aryl- und Alkylsulfenylchlorid-Anlagerung an Olefine die Anti-Markownikoff-Produkte<sup>9)</sup> liefert. Es wurde vermutet, daß ein  $\sigma$ -Sulfuran<sup>10)</sup> **4** die produktbildende Zwischenstufe darstellt<sup>11)</sup>.



<sup>2)</sup> P. B. D. de la Mare und R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, 1. Aufl., Elsevier Publishers, Amsterdam 1965.

<sup>3)</sup> W. R. Dolbier, *J. Chem. Educ.* **46**, 342 (1969).

<sup>4)</sup> R. D. Bach und H. F. Henneke, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5589 (1970).

<sup>5)</sup> G. A. Olah, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 173 (1973).

<sup>6)</sup> G. A. Olah und T. R. Hockswender, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3574 (1974).

<sup>7)</sup> R. C. Fahey, C. A. McPherson und R. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4534 (1974).

<sup>8)</sup> B. Zurawski, R. Ahlrichs und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 309 (1973).

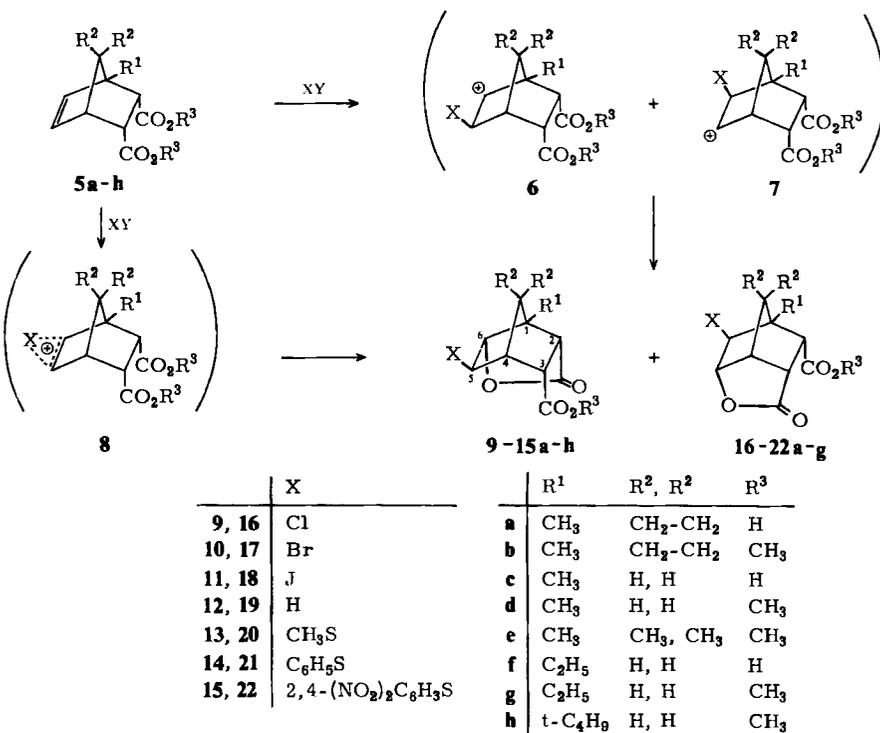
<sup>9)</sup> W. H. Mueller, *Angew. Chem.* **81**, 475 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 482 (1969).

<sup>10)</sup> Nomenklatur: B. M. Trost und S. D. Ziman, *J. Org. Chem.* **38**, 932 (1973).

<sup>11)</sup> D. R. Hogg, *Mech. React. Sulfur Compounds* **5**, 87 (1970).

Kürzlich haben jedoch *Kellog* und Mitarbb.<sup>12)</sup> gezeigt, daß die ladungsfreie Verbindung vom Typ **4** nicht unbedingt gebildet wird, auch wenn strukturell verwandte Olefine die Anti-Markownikoff-Produkte lieferten<sup>13)</sup>.

Das Auftreten quecksilberverbrückter Zwischenstufen im Zuge der Quecksilberacetat-Addition an Olefine wurde aus stereochemischen Gründen mehrfach infrage gestellt<sup>13, 14)</sup>, obwohl ihre Existenz bei tiefen Temperaturen nachgewiesen wurde<sup>15)</sup>. Wie die Aryl- und Alkylsulfenylchlorid-Reaktion<sup>9)</sup> weicht auch die Geschwindigkeitsabstufung der Quecksilberacetat-Anlagerung völlig von den „normalen“ elektrophilen Additionen ab<sup>16)</sup>. Möglicherweise ist hier nicht die Bildung, sondern die Abfangreaktion der Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend<sup>17)</sup>.



In dieser Arbeit wird versucht, durch rasche intramolekulare Abfangreaktion die Struktur und die Reaktivität der primär gebildeten Zwischenstufen der Additionen verschiedener Elektrophile an Modellolefine aufzuklären. Als sterisches Kriterium der Strukturbestimmung soll die unterschiedliche Wechselwirkung von X im offenen Ion **1** und im verbrückten Ion **2** bzw. **3** mit benachbarten Substituenten ausgenutzt werden. Bromierungsexperimente hatten gezeigt<sup>18)</sup>, daß beim Durchlaufen offener Strukturen **6**

<sup>12)</sup> P. Raynolds, S. Zonnebelt, S. Bakker und R. M. Kellog, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3146 (1974).

<sup>13)</sup> C. L. Dean, D. G. Garrat, T. Tidwell und G. H. Schmid, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4958 (1974).

<sup>14)</sup> H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8665 (1973).

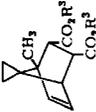
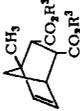
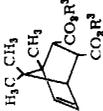
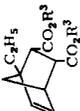
<sup>15)</sup> G. A. Olah und P. R. Clifford, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2320 (1971).

<sup>16)</sup> G. Collin, U. Jahnke, G. Just, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig und L. Winguth, J. Prakt. Chem. **311**, 238 (1969).

<sup>17)</sup> R. D. Bach und R. F. Richter, Tetrahedron Lett. **1973**, 4099.

<sup>18)</sup> B. Giese, Chem. Ber. **107**, 819 (1974).

Tab. 1. Isomerenverhältnisse 9/16 – 15/22 bzw. 26/27 bei den elektrophilen Additionen an die Norbornene 5 bzw. 25 bei 20°C

Elektrophil	R <sup>3</sup>					
Cl <sub>2</sub>	H	1.0	1.0		2.0	≥ 50
	CH <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.4	2.2	≥ 100
Br <sub>2</sub> <sup>1,8)</sup>	H	1.0	1.4	2.0	3.4	≥ 200
	CH <sub>3</sub>	1.0	1.2	2.0	3.5	≥ 50
J <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	1.6	2.0	a)	10.	≥ 50
HCl	CH <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.4	2.9	≥ 50
CH <sub>3</sub> SCI	H	0.9		a)		
	CH <sub>3</sub>	1.0	0.9	a)	7.5	≥ 50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCI	H	0.8	0.7	a)	2.7	≥ 50
	CH <sub>3</sub>	0.3	0.3	a)	2.7	≥ 50
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SCI	CH <sub>3</sub>	1.1	1.2	a)	10.	≥ 50
Hg(OAc) <sub>2</sub> <sup>b)</sup>		1.9	2.3	3.1	5.0	≥ 50

a) Keine Reaktion.

b) Addition an die Dialkohole 25a – e.

und 7 ( $X = \text{Br}$ ) wegen der Erhöhung der sterischen Wechselwirkung von  $X$  in 7 das Lacton **10** bevorzugt vor **17** gebildet wurde. Dagegen lieferte die Zwischenstufe **8** ( $X = \text{Br}$ ) ein Isomerengemisch **10/17**, das vom statistischen Wert 1.0 nicht oder nur wenig abwich, wenn der Brückenkopfs substituent  $R^1 = \text{CH}_3$  ist.

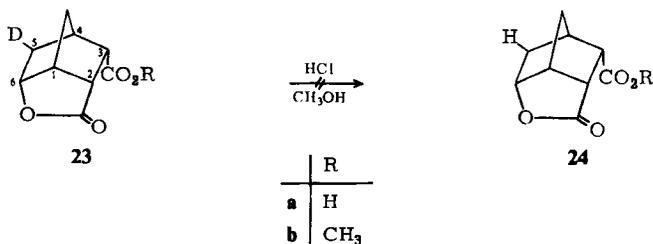
Erzwungen werden kann der Weg über die klassischen Ionen **6** und **7** durch Einführen von Methylgruppen in Position 7 des Norbornylsystems ( $R^2 = \text{CH}_3$ ), die die Doppelbindungsmittelpunkte abschirmen und einen Angriff auf das Zentrum der Doppelbindung verhindern<sup>19)</sup>. Dagegen öffnet der an C-7 spiroartig angebrachte Cyclopropanring die Doppelbindung für den zentralen Angriff, so daß verbrückte Strukturen sterisch begünstigt werden<sup>18)</sup>.

Die Ausgangssubstanzen wurden in Diels-Alder-Reaktionen von Alkylcyclopentadienen mit Maleinsäureanhydrid und nachträglicher Solvolyse zu den Säuren bzw. Estern synthetisiert<sup>18)</sup>. Die Isomenverhältnisse der Produkte wurden, wie bei der Bromierung ausführlich beschrieben<sup>18)</sup>, NMR-spektroskopisch bestimmt (s. Tab. 3–6).

### A. Stereochemie der Additionsreaktionen

Die bei der Addition verschiedener Elektrophile  $XY$  an unterschiedlich substituierte Norbornene **5** erhaltenen Produktgemische sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Die Isomenverhältnisse waren unabhängig vom Lösungsmittel, wie anhand der Bromierung gezeigt wurde<sup>18)</sup>. Die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppe am C-1 erzwang in allen Fällen die ausschließliche Bildung der Isomeren **9h–15h** bzw. **26e**. Zur Unterscheidung offener und verbrückter Zwischenstufen erwiesen sich die am Brückenkopf methylierten Norbornene **5a–e** bzw. **25a–c** am geeignetsten. Auch hier führte die erhöhte Wechselwirkung zwischen der Brückenkopfmethyl-Gruppe und dem angreifenden Agens bei der Ausbildung offener Ionen (Ausgangsolefine: **5e** bzw. **25c**) zur bevorzugten Bildung der sterisch günstigeren Isomeren (s. Tab. 1, Spalte 5). Im Vergleich dazu lieferte die Chlorierung, Bromierung, Mercurierung und Protonierung kleinere Isomenverhältnisse, die in einigen Fällen sogar den statistischen Wert 1.0 erreichten, als die Olefine **5a–d** bzw. **25a, b** eingesetzt wurden (s. Tab. 1, Spalte 3 und 4). Diese geringere und z. T. völlig fehlende Wechselwirkung mit der Brückenkopfmethyl-Gruppe in den 1-Methylnorbornen-Derivaten, die am C-Atom 7 unsubstituiert sind oder einen Cyclopropanring tragen, weisen darauf hin, daß hier während der Halogenierung, Mercurierung und auch Protonierung verbrückte Zwischenstufen auftreten.

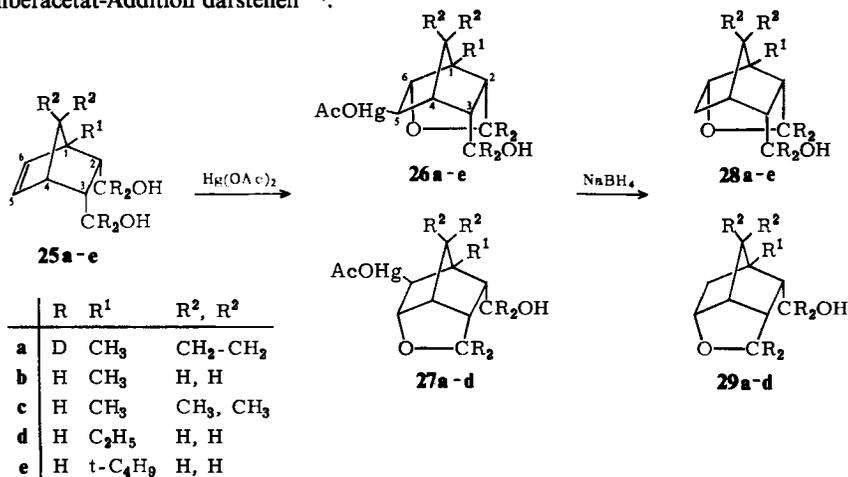


<sup>19)</sup> H. C. Brown, J. Kawakami und K. T. Liu, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2209 (1973).

Daß die Isomerengemische der Tab. 1 die Produkte des kinetischen Reaktionsab- schlusses darstellen, zeigte die fehlende nachträgliche Isomerisierung, auch wenn die Additionsprodukte von den Gleichgewichtsgemischen stark abwichen<sup>20)</sup>.

Selbst die Protonierung lieferte Addukte, die unter den Reaktionsbedingungen keine Folge- reaktionen eingingen. Dies zeigte der fehlende H-Einbau, wenn das Deuteriolacton **23b** mehrere Tage unter den Bedingungen der Protonierung in Methanol behandelt wurde.

Die Quecksilberacetat-Additionen wurden nicht an den Dicarbonsäuren bzw. Di- carbonestern **5** durchgeführt, weil sich die Reaktionsprodukte mit den Dicarbonsäuren wegen ihrer Schwerlöslichkeit der NMR-Analyse entzogen und die Diester unter Solvens- beteiligung *cis*-Addukte lieferten<sup>20, 21)</sup>. Die Reaktionen wurden mit den Dialkoholen **25a–e** ausgeführt, weil Alkohole geeignete Abfänger für die Zwischenstufe der Queck- silberacetat-Addition darstellen<sup>22)</sup>.



Die Analyse der NMR-Spektren zeigt, daß die Acetoxymercuri-Gruppe von der *exo*- Seite angreift. So erscheint das Signal des dem Quecksilber benachbarten Protons in **26a–e** jeweils als Singulett bei  $\tau = 5.28–5.71$  und in den Isomeren **27a–d** als Dublett bei  $\tau = 5.02–5.39$  mit der für 4-H und *exo*-6-H charakteristischen Kopplungskonstanten von 4.9–5.1 Hz (s. Tab. 6). In den mit  $\text{NaBH}_4$  reduzierten quecksilberfreien Verbindungen **28a–e** wird das *exo*-ständige Wasserstoffatom 6-H von 5-H zum Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 7.0–7.5 Hz aufgespalten, während das Proton 5-H in **29a–d** als Multipllett erscheint (s. Tab. 6).

Die bei diesen Reduktionen als Nebenprodukte anfallenden Ausgangsolefine **25a–e** wurden vermutlich in einer von uns kürzlich untersuchten Fragmentierungsreaktion der Organoqueck- silberhydride gebildet<sup>23)</sup>.

Eine Überraschung bot die Benzolsulfonylchlorid-Addition an **5a–d**, bei der die sterisch ungünstigeren Isomeren **21a–d** im Produkt überwogen. Dieser Effekt ließ sich nach Kenntnis der Selektivitäten der Zwischenstufen befriedigend deuten (s. Abschnitt C).

<sup>20)</sup> B. Giese, Chem. Ber. 108, 2998 (1975), nachstehend.

<sup>21)</sup> T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kondo und Y. Nishitani, J. Org. Chem. 39, 3569 (1974).

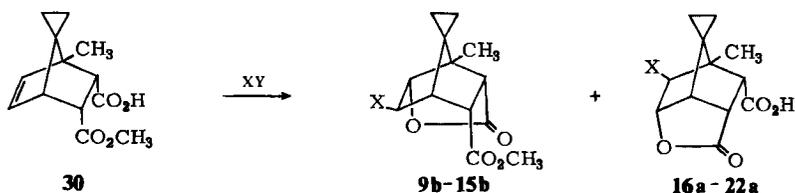
<sup>22)</sup> T. G. Traylor und A. W. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2746 (1963).

<sup>23)</sup> B. Giese, S. Gantert und A. Schulz, Tetrahedron Lett. 1974, 3583.

## B. Selektivität der Zwischenstufen

Das offene Ion **1** unterscheidet sich vom verbrückten Ion **2** nicht nur in den Bindungslängen und Bindungswinkeln, sondern auch ganz charakteristisch in der Ladungsverteilung. Während in **1** die positive Ladung weitgehend an den vormalig olefinischen Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, verteilt sie sich in dem verbrückten Ion **2** über alle Atome der Dreizentrenbindung. Der Anteil der positiven Ladung an den Kohlenstoffatomen von **2** hängt maßgeblich von dem Elektronenzug des Elektrophils X ab. Konkurrieren zwei sterisch gleichwertige Nachbargruppen unterschiedlicher Nucleophilie in der Abfangreaktion um die Zwischenstufe, dann gibt die Konkurrenzkonstante Auskunft über die Ladungsverteilung in der Zwischenstufe: Je kleiner die positive Partialladung an den Kohlenstoffatomen ist, desto größer wird die Selektivität dieses Teilchens.

Weil die Ladung in dem klassischen Ion **1** weitgehend lokalisiert ist, sollte ihre Selektivität niedrig sein und nur eine sehr geringe Abhängigkeit von X aufweisen. Dagegen ist die Selektivität der Zwischenstufe **2** entscheidend von dem Elektronenzug des Liganden X abhängig. Die Bestimmung der Selektivität und damit der Ladungsverteilung wurde durch elektrophile Additionen an **30** durchgeführt<sup>1)</sup>.



In **30** fungieren als sterisch gleichwertige Nachbargruppen unterschiedlicher Nucleophilie eine Carbonsäure und ein Carbonester. Dabei stellt der Carbonester die Gruppe geringerer Nucleophilie dar<sup>20)</sup>. Die Addition der Elektrophile an den Halbestere **30** lieferte Produktgemische, die eine unterschiedliche Geschwindigkeit des Säure- und des Esterangriffs an die Zwischenstufen widerspiegeln. Je größer das Verhältnis **9b/16a** bis **15b/22a** wird, desto stärker überwiegt der Carbonsäureangriff, d. h. desto selektiver ist die Zwischenstufe (s. Tab. 2). Ein Maß für die Selektivität erhält man durch Division dieser Produktverhältnisse durch die mit dem Carbonester **5b** gebildeten Isomerenmische.

Tab. 2. Produktverhältnisse **9b/16a** – **15b/22a** und Selektivitäten (**9b/16a** : **9b/16b** – **15b/22a** : **15b/22b**) bei der elektrophilen Addition an **30**

Elektrophil	Produktverhältnisse		Selektivitäten	
	in CH <sub>3</sub> CN	in CH <sub>3</sub> OH	in CH <sub>3</sub> CN	in CH <sub>3</sub> OH
Cl <sub>2</sub>	1.0	1.6	1.0	1.6
Br <sub>2</sub>	1.3	2.5	1.3	2.5
J <sub>2</sub>	2.6	5.4	1.6	3.4
HCl	2.3		2.3	
CH <sub>3</sub> SCl	10		10	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCl	10		33	
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SCl	2.7		2.5	

Die Daten der Tab. 2 zeigen, daß das Elektrophil einen Einfluß auf die Selektivität ausübt. Beim Auftragen dieser Werte gegen die Elektronegativität der den Elektrophilen zugrundeliegenden Atome wird eine lineare Beziehung für die Chlorierung, Bromierung, Jodierung und Protonierung erhalten (s. Abb.).

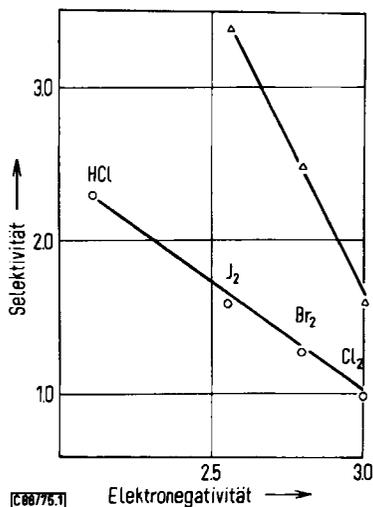
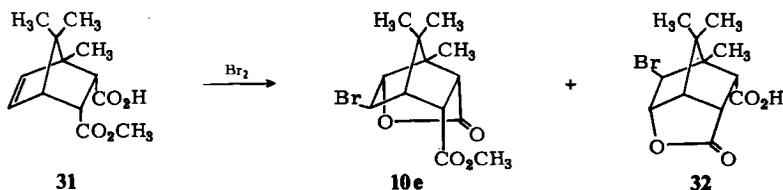


Abb.: Beziehung zwischen den Selektivitäten der ionischen Zwischenstufen und der Elektronegativität von X bei der elektrophilen Addition an 30 in Acetonitril (o) und Methanol ( $\Delta$ )

Dieser gemäß der Elektronegativität von X abgestufte Einfluß des Elektrophils ist charakteristisch für die nicht-klassischen Ionen 2, in denen der Anteil der Ladung an den Kohlenstoffatomen von der Fähigkeit des Elektrophils X abhängt, die positive Ladung in der Zweielektronen-Dreizentrenbindung zu übernehmen. Die Ergebnisse legen also die Interpretation nahe, daß bei der Chlorierung, Bromierung, Jodierung und auch Protonierung nicht-klassische Ionen 2 als Zwischenstufen auftreten, die im produktbestimmenden Schritt abgefangen werden.

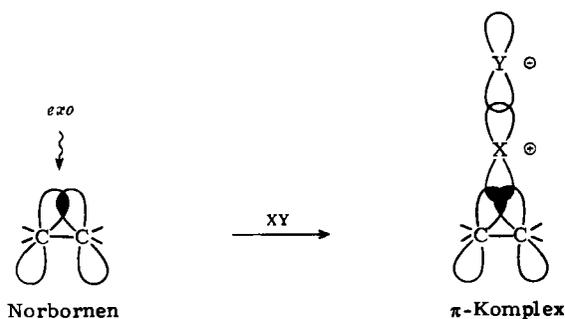
Die Brom-Additionen an das 1,7,7-Trimethylnorbornen-System, bei denen die Bildung offener Ionen der Struktur 6 und 7 sterisch erzwungen wird, lieferten dagegen Produktgemische, die unabhängig von der Nucleophilie der Abfänger waren. So erhielt man bei der Bromierung des Halbesters 31 die Lactone 10e/32 im Verhältnis 2.2 (Acetonitril) und 2.3 (Methanol). Diese Werte stimmen mit den Isomerengemischen der Additionen an den Diester 5e (s. Tab. 1) und die entsprechende Dicarbonsäure<sup>18)</sup> fast völlig überein, so daß sich die Selektivitäten zu 1.0 in Acetonitril und 1.1 in Methanol berechnen.





Die Bildung der  $\pi$ -Komplexe im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt steht im Einklang mit der in letzter Zeit besonders von *Olah*<sup>5, 6)</sup> entwickelten Anschauung über den Reaktionsmechanismus der elektrophilen Addition an Olefine. Nach *Olah* entstehen die Produkte jedoch nicht aus den  $\pi$ -Komplexen, sondern aus den durch rasche Umorientierung gebildeten offenen Ionen (z. B. Protonierung) oder  $\sigma$ -Komplexen (z. B. Bromierung). Die lineare Beziehung zwischen der Selektivität der Zwischenstufe und der Elektronegativität des Elektrophils (s. Abb. bzw. Tab. 2) zeigt das Auftreten von  $\pi$ -Komplexen, die vermutlich durch die besonderen Eigenschaften der von uns eingesetzten Modellolefine **5a**, **b** und **30** begünstigt werden:

1) Die auf der *exo*-Seite der Doppelbindung erhöhte Elektronendichte, die auf einer besonderen Ausrichtung der olefinischen p-Orbitale im Norbornen herrührt<sup>24)</sup>, besitzt die richtige stereoelektronische Anordnung zur Stabilisierung der  $\pi$ -Komplexe:



2) Die Olefine sind nahezu symmetrisch substituiert und ermöglichen so die symmetrische Elektronenverteilung in der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

3) Der an C-7 spiroartig angebrachte Cyclopropanring begünstigt sterisch die verbrückte Struktur.

4) Die im Molekül eingebauten Nucleophile können die kationischen Zwischenstufen sehr rasch intramolekular abfangen.

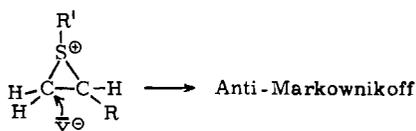
Die  $\pi$ -Komplexe entstehen durch Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentrenbindungen, wobei das Kation eventuell noch im engen Kontakt mit dem Anion steht. Dagegen geht im  $\sigma$ -Komplex das Elektrophil X zwei volle Bindungen mit den Kohlenstoffatomen des Olefins ein. Das Anion scheint keinen stabilisierenden Einfluß mehr auszuüben, wie die Existenz der  $\sigma$ -Komplexe in den von *Olah*<sup>5)</sup> verwendeten schwach nucleophilen Lösungsmitteln zeigt.

Daß die Ladungsverteilung in den  $\pi$ -Komplexen von den Liganden X abhängt (s. Abb. bzw. Tab. 2), steht in Übereinstimmung mit CNDO/2-Berechnungen<sup>4)</sup>. Der experimentelle Zugang zur Bestimmung der Ladungsdichten in kurzlebigen, nicht isolierbaren Zwischenstufen der elektrophilen Addition wurde bisher aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Variation der Substituenten ermittelt<sup>16)</sup>. Der damit notwendige Eingriff in das System kann jedoch von einem Wechsel im Mechanismus begleitet sein, wie kürzlich anhand der Bromierung von Stilbenderivaten gezeigt wurde<sup>25)</sup>.

<sup>24)</sup> S. Inakagi und K. Fukui, Chem. Lett. 1974, 509.

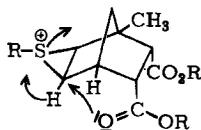
<sup>25)</sup> M. F. Ruisse und J. E. Dubois, J. Org. Chem. 39, 2441 (1974).

Die von den Erwartungswerten für  $\pi$ -Komplexe abweichenden sehr hohen Selektivitäten der  $\text{CH}_3\text{SCL}$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCL}$ -Additionen weisen darauf hin, daß hier möglicherweise  $\sigma$ -Komplexe vom Typ 33 als produktbildende Zwischenstufen auftreten. Dies vermag das Fehlen von Wagner-Meerwein-Umlagerungen bei der Benzolsulfenylchlorid-Anlagerung an Norbornene<sup>26)</sup> zu erklären, weil die positive Partialladung an den Kohlenstoffatomen der  $\sigma$ -Komplexe sehr gering ist. Dagegen lieferte die Chlorierung<sup>27)</sup>, Bromierung<sup>28)</sup>, Jodierung<sup>29)</sup> und Protonierung<sup>30)</sup> in unterschiedlichen Anteilen die umgelagerten Produkte. Auch die Anti-Markownikoff-Addition von Methan- und Benzolsulfenylchlorid an ungleich substituierte Olefine<sup>9)</sup> könnte zwanglos mit dem Auftreten von  $\sigma$ -Komplexen gedeutet werden: Die geringe Reaktivität der Zwischenstufe erzwingt einen späten Übergangszustand der Ringöffnung, in dem sich das Nucleophil den Kohlenstoffatomen so weit genähert hat, daß seine unterschiedliche abstoßende Wechselwirkung mit den Substituenten H und R wirksam wird.



Wie bei der neutralen oder alkalischen Epoxidringöffnung<sup>31)</sup> sollte das Nucleophil  $\text{Nu}^-$  nach Art einer  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion am niedriger substituierten C-Atom bevorzugt angreifen.

Die überwiegende Bildung der sterisch ungünstigeren Addukte könnte Ausdruck der unterschiedlichen Torsionsenergie<sup>32)</sup> sein: Im späten Übergangszustand der nucleophilen *endo*-Abfangreaktion ist die C-H-Bindung des  $\sigma$ -Komplexes schon in die Ebene der Brückenkopfbindung gedreht, so daß die größere Torsionsenergie bei der ekliptischen Einstellung einer C-H- und einer C- $\text{CH}_3$ -Bindung den Angriff an C-5 bevorzugt. Analog hierzu lieferte die Reduktion von 2,3-*exo*-Epoxy-1-methylnorbornanen mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>33)</sup> und Lithium in 1,2-Diaminoäthan<sup>34)</sup> die 2-Hydroxy-1-methylnorbornane als Hauptprodukte.



Die 2,4-Dinitrobenzolsulfenylchlorid-Addition lehrt, daß die für  $\pi$ -Komplexe 34 charakteristischen Selektivitäten erhalten werden (s. Tab. 2), wenn der Schwefel mit stark elektronenziehenden Resten substituiert ist. Die verringerte Selektivität steht in Über-

<sup>26)</sup> H. C. Brown und K. T. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3502 (1970).

<sup>27)</sup> D. D. Tanner und G. C. Gidley, *J. Org. Chem.* **33**, 38 (1968).

<sup>28)</sup> P. R. Marshall, P. Reynolds-Warnhoff, E. W. Warnhoff und J. R. Robinson, *Can. J. Chem.* **49**, 403 (1971).

<sup>29)</sup> U. E. Diner und J. W. Lown, *Can. J. Chem.* **49**, 403 (1971).

<sup>30)</sup> J. K. Stille und R. D. Hughes, *J. Org. Chem.* **36**, 340 (1971).

<sup>31)</sup> J. G. Buchanan und H. Z. Sable in *Selective Organic Transformations*, Herausg.: B. S. Thyagarajan, 1. Aufl., S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.

<sup>32)</sup> P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 701 (1967).

<sup>33)</sup> L. Borowiecki und Y. Chretien-Bessiere, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 2364.

<sup>34)</sup> H. C. Brown, J. H. Kawakami und S. Ikegami, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6914 (1970).

einstimmung mit der Bildung von Umlagerungsprodukten bei der Reaktion der 2,4-Dinitrobenzolsulfonylhalogenide mit Norbornen<sup>35)</sup>.

Die fehlende intramolekulare Abfangreaktion der Carbonester im Zuge der Quecksilberacetat-Addition beruht vermutlich auf der reversiblen Reaktion dieses Nucleophils mit der Zwischenstufe<sup>20)</sup>.

Möglicherweise lassen sich die stereochemischen Ergebnisse der elektrophilen Additionen auch so interpretieren, daß **2** und **3** nicht als getrennte Zwischenstufen angesehen werden, sondern nur die mesomeren Grenzformeln eines intermediär gebildeten verbrückten Ions darstellen, dessen Ladungsverteilung stark vom Liganden X abhängt. Gegen diese Deutung spricht das Anschwellen der Selektivitätswerte der Methan- und Benzolsulfonylchlorid-Anlagerung an den Halbester **30** (s. Tab. 2), obwohl die Abstufung in der Reihe 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCI/CH<sub>3</sub>SCI/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCI auf einen graduellen Übergang zwischen den Formen **2** und **3** hinweist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: in CDCl<sub>3</sub>-Lösung, je nach Löslichkeit unter Zusatz von 2–30% CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>, Varian A-60, Tetramethylsilan als innerer Standard. – IR-Spektren: Beckman-5a-Gerät. – Gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer F 20, 15proz. SE-30-Säule von 2 m Länge. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### A. Stereochemie der Additionsreaktionen

1) *Messung der Produktgemische*: Zur Bestimmung der in Tab. 1 angegebenen Isomergemische der Additionen von Cl<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCI, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCI und 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCI an die Norbornene **5a–h** wurden analog der Bromierung<sup>18)</sup> 0,5 mmol der Reaktanden in 30–50 ml Lösungsmittel bei 20°C vereinigt. Die Rückstände der eingengten Lösungen wurden anhand der Protonen 5-H und 6-H NMR-spektroskopisch und im Falle der Ester (Chlorierung, Bromierung) zusätzlich gaschromatographisch untersucht. Nach diesen Methoden erhielt man die Produktverhältnisse mit einem rel. Fehler von ±5%. Außer den 1:1-Addukten waren mit einer Nachweisgrenze von 2% keine Nebenprodukte zu entdecken.

Die HCl-Additionen wurden durch ein- bis dreitägiges Stehenlassen von 0,5 mmol der Norbornene **5a–h** in 30–50 ml HCl-gesättigtem Methanol und anschließende NMR-Analyse der eingengten Lösungen durchgeführt. Um sicherzustellen, daß unter diesen Bedingungen die entstandenen Lactone keine Isomerisierung eingingen, wurde das 3-*endo*-Methoxycarbonyl-5-*exo*-deuterio-2-*endo*,6-*endo*-norbornancarbolacton (**23b**) analog der Vorschrift von Alder<sup>36)</sup> dargestellt: 5,0 g 5-Norbornen-2-*endo*,3-*endo*-dicarbonsäureanhydrid wurden in 60proz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O 2 d bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag wurde abgesaugt und nach Waschen mit Äther aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2,6 g (47%) Deuteriolactonsäure **23a**, deren Spektren, physikalische Daten und Analysenwerte in den Tab. 5 und 9 zusammengestellt sind.

Umsetzung von **23a** mit Diazomethan lieferte in quantitativer Reaktion den Ester **23b** (s. Tab. 5 und 9). Nach einwöchigem Stehenlassen von **23b** in HCl-gesättigtem Methanol konnte NMR-spektroskopisch kein H/D-Austausch festgestellt werden.

<sup>35)</sup> H. Kwart und R. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4072 (1954).

<sup>36)</sup> K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. 93, 1888 (1960).

Tab. 3.  $\tau$ - und  $J$ -Werte (in Hz) der Chlor- und Jodlactone bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  mit TMS als innerem Standard

Verbindung	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	CCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	J <sub>2,3</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>2,6</sub>	J <sub>5,7p</sub>	J <sub>6,7p</sub>
<b>9a<sup>a)</sup></b>	dd 7.39	dd 6.57		s 5.39	d 5.50	s 8.95		10.9	3.4		1.5		
<b>b</b>	dd 7.40	dd 6.55	d 7.73	s 5.37	d 5.47	s 8.96	s 6.26	11.0	3.5		1.4		
<b>c<sup>a)</sup></b>		dd 6.64		d 5.42	s 5.53	s 8.67		11.1	3.6				
<b>d<sup>a)</sup></b>		dd 6.63				s 8.57	s 6.24	10.8	3.4				
<b>e<sup>a)</sup></b>				s 5.37	s 5.51	s 6.27							
<b>g<sup>a)</sup></b>	d 7.37	dd 6.73		d 5.34	d 5.48	s 6.19	s 6.24	11.0	3.4			2.1	
<b>h</b>	d 7.13	dd 6.75	m 7.25	d 5.22	s 5.30	s 8.97	s 6.24	11.1	3.2			2.0	
<b>16a<sup>a)</sup></b>				d 5.02	s 5.30	s 9.03				5.1			
<b>b<sup>a)</sup></b>				d 4.97	s 5.32	s 9.02	s 6.26			5.0			
<b>c<sup>a)</sup></b>				d 5.10	d 5.37	s 8.73				4.9			
<b>d</b>				d 5.06	d 5.34	s 8.69	s 6.24			5.2		2.4	
<b>e<sup>a)</sup></b>				d 4.89	s 5.25		s 6.27			5.0			
<b>g<sup>a)</sup></b>				d 5.10	d 5.21		s 6.19			4.8			2.2
<b>11a</b>	dd 7.45	dd 6.77	d 7.63	d 5.28	d 5.12	s 9.02		10.8	3.8		1.4		
<b>b<sup>a)</sup></b>	dd 7.44	dd 6.69	d 7.64	d 5.23	s 5.05	s 8.97	s 6.22	10.5	3.6		1.1		
<b>c</b>		dd 6.79	d 7.45	d 5.27	s 5.17	s 8.59		10.9	3.5			2.5	
<b>d<sup>a)</sup></b>	d 7.45	dd 6.68	d 7.56	d 5.27	s 5.08	s 8.47	s 6.23	10.7				2.4	
<b>g<sup>a)</sup></b>	dd 7.34	dd 6.73		d 5.25	s 5.05	s 8.92	s 6.21	10.5	3.1		1.2	2.6	
<b>h</b>				d 5.10	s 4.83	s 8.92	s 6.20					2.5	
<b>18a<sup>a)</sup></b>				d 4.53	s 4.91	s 9.17				5.0			
<b>b<sup>a)</sup></b>				d 4.50	s 4.98	s 9.05	s 6.22			5.1			
<b>c<sup>a)</sup></b>				d 4.58	s 5.02	s 8.67				5.0			
<b>d</b>				d 4.63	d 5.12	s 8.65				5.2			2.8
<b>g<sup>a)</sup></b>				d 4.32	s 4.95		s 6.21			5.0			

a) Im Isomerengemisch vermessen.

Tab. 4.  $\tau$ - und  $J$ -Werte (in Hz) der (Alkylthio)- und (Arylthio)lactone

Verbindung	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	CCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{2,6}$	$J_{5,7b}$	$J_{6,7b}$
<b>13a<sup>a)</sup></b>													
<b>b</b>	d 7.43	dd 6.60	d 7.95	s 6.43	s 5.56	s 8.99	s 6.25	10.6	3.5				
<b>d<sup>a)</sup></b>	d 7.46	dd 6.73		s 6.57	s 5.60	s 8.99	s 6.25	10.8	3.2			2.1	
<b>g<sup>a)</sup></b>	d 7.38	dd 6.77	m 7.34	d 6.52	s 5.63	s 8.56	s 6.25	10.9	3.1			2.4	
<b>h</b>	d 7.18	dd 6.80	m 7.38	d 6.46	s 5.45	s 8.98	s 6.28	11.0	3.0			2.3	
<b>20a<sup>a)</sup></b>													
<b>b<sup>a)</sup></b>				d 5.05	s 6.62	s 9.05	s 6.25			5.1			
<b>d<sup>a)</sup></b>				d 5.12	s 6.44	s 9.10	s 6.25			5.0			
<b>g<sup>a)</sup></b>				d 5.18	d 6.57	s 8.67	s 6.25			5.2			2.2
<b>14a<sup>a)</sup></b>				d 5.08	d 6.40	s 8.60	s 6.25			5.0			2.4
<b>b</b>	dd 7.39	dd 6.58		s 5.88	s 5.63	s 9.05	s 6.27	10.8	3.1				
<b>c<sup>a)</sup></b>	d 7.42	dd 6.56	d 7.80	s 5.87	t 5.54	s 8.97	s 6.27	10.8	3.2	1.5			
<b>d<sup>a)</sup></b>	d 7.45			d 5.92	s 5.71	s 8.60	s 6.28	10.9				2.5	
<b>f</b>	dd 7.24	dd 6.58		d 5.90	s 5.74	s 8.60	s 6.28	10.9				2.5	
<b>g<sup>a)</sup></b>	dd 7.33	dd 6.72		d 5.96	s 5.56			10.8	3.0	1.1		2.0	
<b>h</b>	dd 7.17	dd 6.75	m 7.34	d 5.82	s 5.57		s 6.21	11.1	3.2	1.2		2.0	
<b>21a</b>				d 5.73	s 5.38	s 8.98	s 6.22	11.0	3.0			2.4	
<b>b</b>				d 5.10	s 5.64	s 8.95				4.8			
<b>c</b>				d 5.07	s 5.67	s 9.01	s 6.27			5.1			
<b>d<sup>a)</sup></b>				d 5.28	d 5.71	s 8.65				5.1			2.3
<b>f<sup>a)</sup></b>				d 5.27	s 5.72	s 8.68	s 6.28			5.0			
<b>g<sup>a)</sup></b>				d 5.22	s 5.59					4.9			
<b>15a<sup>a)</sup></b>				d 5.17	s 5.60		s 6.21			5.0			
<b>b</b>	d 7.23	dd 6.48		s 5.73	s 5.42	s 9.04		10.9	3.0				
<b>d</b>				s 5.78	s 5.40	s 9.07	s 6.30	11.0	3.3				
<b>g</b>				s 5.82	s 5.47		s 6.30						
<b>h</b>	dd 7.01	dd 6.50	m 7.24	s 5.73	s 5.38		s 6.27					1.2	
<b>22a<sup>a)</sup></b>				d 5.67	s 5.32	s 9.01	s 6.25	11.2	3.6				
<b>b<sup>a)</sup></b>				d 5.10	s 5.48	s 9.04				5.1			
<b>d<sup>a)</sup></b>				d 5.12	s 5.69	s 9.07	s 6.30			5.0			
<b>g<sup>a)</sup></b>				d 5.10	s 5.51	s 9.07	s 6.30			4.9			
				d 5.21	s 5.51	s 9.07	s 6.27			5.0			

a) Im Isomerengemisch vermessene.

Die Stereochemie der Mercurierung ließ sich nach Vereinigung gesättigter  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösungen mit äquimolaren Mengen der Diole **25a–e** bei 20°C und nach Abziehen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch bestimmen. Die Isomerenverhältnisse waren unabhängig von der Reaktionsdauer.

Tab. 5.  $\tau$ - und  $J$ -Werte (in Hz) der Lactone und Norbornendiole bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard

Verbindung	5-H	6-H	$\text{CCH}_3$	$\text{OCH}_3$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$
<b>12b</b> <sup>a)</sup>		d 5.21	s 8.72	s 5.98		7.5
<b>d</b> <sup>a)</sup>		d 5.50	s 8.60	s 6.23		7.8
<b>e</b> <sup>a)</sup>		d 5.51		s 6.21		7.9
<b>g</b> <sup>a)</sup>		d 5.42		s 6.27		8.0
<b>h</b>		d 5.21	s 8.89	s 6.21		7.5
<b>19b</b> <sup>a)</sup>	dd 4.78		s 8.95	s 5.98	4.8	
<b>d</b> <sup>a)</sup>	dd 5.04		s 8.76	s 6.23	5.1	
<b>e</b> <sup>a)</sup>	dd 5.13			s 6.21	5.0	
<b>g</b> <sup>a)</sup>	dd 5.07			s 6.27	4.9	
<b>23a</b>		d 5.20				
<b>b</b>		d 5.12		s 6.25		
<b>25a</b>	dd 3.93	d 4.12	s 9.14		2.9	5.5
<b>b</b>	dd 3.96	d 4.19	s 8.72		2.8	5.8
<b>c</b>	dd 4.07	d 4.43			2.8	5.5
<b>d</b>	dd 3.95	d 4.23			2.5	5.4
<b>e</b>		m 6.03	s 8.98			

<sup>a)</sup> Im Isomerengemisch vermessen.

Tab. 6.  $\tau$ - und  $J$ -Werte (in Hz) der Äther und Acetoxymercuriäther bei 60 MHz in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  mit TMS als innerem Standard

Verbindung	5-H	6-H	$\text{CCH}_3$	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$
<b>26a</b>		s 5.71	s 9.20	s 7.98		
<b>b</b> <sup>a)</sup>		s 5.50	s 8.73	s 7.95		
<b>c</b> <sup>a)</sup>		s 5.62		s 7.93		
<b>d</b> <sup>a)</sup>		s 5.57		s 7.98		
<b>e</b>		s 5.28	s 8.98	s 7.95		
<b>27a</b> <sup>a)</sup>	d 5.18		s 9.23	s 7.98	5.1	
<b>b</b> <sup>a)</sup>	d 5.02		s 8.73	s 7.95	5.0	
<b>c</b> <sup>a)</sup>	d 5.31			s 7.93	4.9	
<b>d</b> <sup>a)</sup>	d 5.17			s 7.98	5.0	
<b>28a</b> <sup>a)</sup>		d 6.02	s 9.17			7.5
<b>b</b> <sup>a)</sup>		d 6.03	s 8.77			7.0
<b>c</b> <sup>a)</sup>		d 5.96				7.1
<b>d</b> <sup>a)</sup>		d 5.91				7.0
<b>e</b>		d 5.67	s 9.05			7.0
<b>29a</b> <sup>a)</sup>	m 5.56		s 9.32			
<b>b</b> <sup>a)</sup>	m 5.60		s 8.91			
<b>c</b> <sup>a)</sup>	m 5.63					
<b>d</b> <sup>a)</sup>	m 5.59					

<sup>a)</sup> Im Isomerengemisch vermessen.

Tab. 7. Physikalische Daten und analytische Werte der Chlor- und Jodlactone

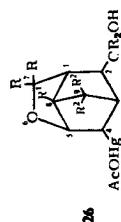
	Verbindung	Schmp. (°C)	$\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl
9b	5- <i>exo</i> -Chlor-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methylnorbornan-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -carbocyclon	79 – 80	1721, 1783	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}_4$ (270.7)	Ber. 57.62 5.56 Gef. 57.52 5.81
9h	1- <i>tert</i> -Butyl-5- <i>exo</i> -chlor-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	62 – 64	1720, 1783	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClO}_4$ (286.8)	Ber. 58.64 6.68 12.36 Gef. 58.36 6.62 12.36
16d	6- <i>exo</i> -Chlor-2- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methyl-3- <i>endo</i> ,5- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	120 – 123	1731, 1774	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$ (244.7)	Ber. 54.00 5.36 14.49 Gef. 54.28 5.51 14.05
11a	3- <i>endo</i> -Carboxy-5- <i>exo</i> -jod-1-methylnorbornan-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -carbocyclon	190 (Zers.)	1697, 1778	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{JO}_4$ (348.1)	Ber. 41.40 3.76 Gef. 40.98 3.85
11c	3- <i>endo</i> -Carboxy-5- <i>exo</i> -jod-1-methyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	200 – 205 (Zers.)	1698, 1780	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{JO}_4$ (322.1)	Ber. 37.29 3.44 Gef. 36.91 3.62
11h	1- <i>tert</i> -Butyl-5- <i>exo</i> -jod-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	93 – 97	1722, 1780	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{JO}_4$ (387.2)	Ber. 44.46 5.07 Gef. 44.72 5.31
18d	6- <i>exo</i> -Jod-2- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methyl-3- <i>endo</i> ,5- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	140 – 142	1723, 1773	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{JO}_4$ (336.1)	Ber. 39.31 3.90 Gef. 39.26 4.00

Tab. 8. Physikalische Daten und analytische Werte der (Alkylthio)- und (Arylthio)lactone

	Verbindung	Schmp. (°C)	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H S
13b	3- <i>endo</i> -Methoxycarbonyl-1-methyl-5- <i>exo</i> -(methylthio)norbornan-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -carbocyclon	86–87	1725, 1781	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (282.4)	Ber. 59.55 6.43 11.36 Gef. 59.29 6.56 11.43
13h	1- <i>tert</i> -Butyl-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-5- <i>exo</i> -methylthio-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	92–93	1726, 1776	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$ (298.4)	Ber. 60.38 7.43 10.75 Gef. 60.05 6.94 10.53
14b	3- <i>endo</i> -Methoxycarbonyl-1-methyl-5- <i>exo</i> -(phenylthio)norbornan-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -carbocyclon	108–109	1723, 1778	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (344.4)	Ber. 66.26 5.85 9.31 Gef. 66.08 5.90 9.36
14f	1-Äthyl-3- <i>endo</i> -carboxy-5- <i>exo</i> -phenylthio-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	185–187	1697, 1774	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (318.4)	Ber. 64.13 5.70 10.07 Gef. 63.92 6.09 9.76
14h	1- <i>tert</i> -Butyl-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-5- <i>exo</i> -phenylthio-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	128–129	1733, 1773	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (360.5)	Ber. 66.64 6.71 8.90 Gef. 66.35 6.74 8.76
21a	2- <i>endo</i> -Carboxy-1-methyl-6- <i>exo</i> -(phenylthio)-norbornan-7-spirocyclopropan-3- <i>endo</i> ,5- <i>endo</i> -carbocyclon	191–192 (Zers.)	1702, 1779	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (330.4)	Ber. 65.44 5.49 Gef. 65.59 5.74
21b	2- <i>endo</i> -Methoxycarbonyl-1-methyl-6- <i>exo</i> -(phenylthio)norbornan-7-spirocyclopropan-3- <i>endo</i> ,5- <i>endo</i> -carbocyclon	126–127	1722, 1744	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (344.4)	Ber. 66.26 5.58 9.31 Gef. 65.96 5.78 9.56
21c	2- <i>endo</i> -Carboxy-1-methyl-6- <i>exo</i> -phenylthio-3- <i>endo</i> ,5- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	188–190	1698, 1773	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (304.4)	Ber. 63.14 5.30 10.54 Gef. 63.29 5.54 10.74
15b	5- <i>exo</i> -(2,4-Dinitrophenylthio)-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-1-methylnorbornan-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -carbocyclon	197–198	1725, 1783	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (408.4)	Ber. 50.00 3.95 7.85 Gef. 49.76 4.25 7.96
15g	1-Äthyl-5- <i>exo</i> -(2,4-dinitrophenylthio)-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	190–192	1725, 1774	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (422.2)	Ber. 51.18 4.30 7.60 Gef. 51.16 4.63 7.74
15h	1- <i>tert</i> -Butyl-5- <i>exo</i> -(2,4-dinitrophenylthio)-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	183–184	1723, 1782	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}$ (450.5)	Ber. 53.33 4.92 7.12 Gef. 53.02 4.94 7.26

Tab. 9. Physikalische Daten und analytische Werte der Lactone, Äther und Acetoxymercuriäther

	Verbindung	Schmp. bzw. Sdp./Torr (°C)	$\nu_{C=O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H + D
12h	1- <i>tert</i> -Butyl-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	91 – 93	1741, 1763	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3)	Ber. 66.65 7.99 Gef. 66.77 8.03
23a	3- <i>endo</i> -Carboxy-5- <i>exo</i> -deuterio-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	191 – 192	1686, 1769	$\text{C}_9\text{H}_9\text{DO}_4$ (183.2)	Ber. 59.01 6.04 Gef. 58.77 6.25
23b	5- <i>exo</i> -Deuterio-3- <i>endo</i> -methoxycarbonyl-2- <i>endo</i> ,6- <i>endo</i> -norbornancarbolacton	75 – 78	1727, 1769	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{DO}_4$ (197.2)	Ber. 60.91 6.64 Gef. 60.66 6.92
26a	4- <i>exo</i> -Acetoxymercuri-8-methyl-6-oxa- <i>endo</i> -[7,7- $\text{D}_2$ ]tricyclo[3.2.1.1 <sup>3,8</sup> ]nonan-9-spiro-cyclopropan-2- <i>endo</i> -[ $\alpha,\alpha\text{-D}_2$ ]methanol	143 – 145		$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{D}_4\text{HgO}_4$ (456.9)	Ber. 36.80 5.29 Gef. 36.56 4.92
26c	4- <i>exo</i> -Acetoxymercuri-8- <i>tert</i> -butyl-6-oxa- <i>endo</i> -tricyclo[3.2.1.1 <sup>3,8</sup> ]nonan-2- <i>endo</i> -methanol	70 – 74	1578	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{HgO}_4$ (469.0)	Ber. 38.42 5.16 Gef. 38.70 5.41
28e	8- <i>tert</i> -Butyl-6-oxa- <i>endo</i> -tricyclo[3.2.1.1 <sup>3,8</sup> ]nonan-2- <i>endo</i> -methanol	60/0.05		$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2$ (209.3)	Ber. 74.60 10.51 Gef. 74.46 10.21



2) *Isolierung der Produkte*: Die Darstellung reiner Isomere gelang in vielen Fällen (s. Tab. 7–9), wenn die Additionen in Grammansätzen durchgeführt und die erhaltenen Gemische aus Äther/Aceton umkristallisiert wurden. Das Chlorlacton **9b** konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden. Es ließ sich jedoch bequem nach Chlorierung des Halbesters **30** und anschließender Säure/Base-Trennung darstellen.

Bei allen Additionen an den 1-*tert*-Butyl-5-norbornen-2-*endo*,3-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester (**5h**) bzw. an das entsprechende Diol **25e** entstanden isomerenfreie Addukte, die nach einmaliger Umkristallisation (Äther/Aceton bzw. Methanol) analysenrein waren.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten sowie die Elementaranalysen sind in den Tab. 3–9 zusammengefaßt.

Tab. 10. Physikalische Daten und analytische Werte der Norbornendiole

Verbindung	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
			C	H+D
<b>25a</b> 1-Methyl-5-norbornen-7-spirocyclopropan-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -di-[ $\alpha,\alpha$ -D <sub>2</sub> ]methanol	62–64	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> D <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (197.3)	Ber. 72.69 Gef. 72.40	11.18 10.83
<b>25b</b> 1-Methyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol	46–47	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> (168.2)	Ber. 71.39 Gef. 71.36	9.59 9.76
<b>25c</b> 1,7,7-Trimethyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol	82–83	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (196.3)	Ber. 73.43 Gef. 73.41	10.27 10.17
<b>25d</b> 1-Äthyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol	38–39	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (182.3)	Ber. 72.49 Gef. 72.21	9.96 9.64
<b>25e</b> 1- <i>tert</i> -Butyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol	89–91	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 74.24 Gef. 73.96	10.54 10.24

3) *Synthese der Diole 25a–e*: Die Diole **25b–e** ließen sich durch Reduktion der Anhydride mit Lithiumaluminiumhydrid darstellen<sup>37)</sup>. Zur besseren NMR-spektroskopischen Identifizierung der mercurierten Addukte wurde das Diol **25a** durch Reduktion des entsprechenden Anhydrids mit Lithiumaluminiumdeuterid synthetisiert.

Die NMR-Spektren sind in Tab. 5 und die physikalischen Daten und Elementaranalysen in Tab. 10 zusammengestellt.

4) *Reduktion der Quecksilberacetat-Addukte 26a–e und 27a–d*: Die aus 10 mmol Quecksilberacetat und äquimolaren Mengen der Diole **25a–d** in Methanol entstandenen Adduktgemische **26a–d** und **27a–d** ließen sich durch 10 mmol Natriumborhydrid reduzieren<sup>38)</sup>. Das sogleich ausfallende metallische Quecksilber wurde abfiltriert und die Gemische bei 60–90°C Badtemp. und 0.05 Torr im Kugelrohr fraktioniert. Die Äther **28a–d** bzw. **29a–d** konnten in 50–70proz. Ausbeuten als niedrigsiedende Fraktion im Gemisch abgetrennt werden (NMR-Spektren s. Tab. 6). Als Nebenprodukte fielen die höhersiedenden Olefine **25a–d** an.

Die Reduktion des isomerenfreien **26e** mit äquimolaren Mengen Natriumborhydrid in Methanol lieferte nach Abfiltrieren des Quecksilbers und Destillation bei 60°C Badtemp. und 0.05 Torr den analysenreinen Äther **28e** (s. Tab. 6 und 9) in 70proz. Ausb. als farbloses Öl.

#### B. Selektivitätsmessungen

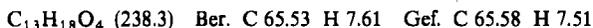
1) *Additionen an den Halbester 30*: Zur Bestimmung der in Tab. 2 zusammengestellten Selektivitätswerte wurden 0.5 mmol Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCl und 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCl mit 0.5 mmol **30** in 50 ml Acetonitril bzw. Methanol bei 20°C versetzt, nach etwa 1 h das Lösungsmittel ab-

<sup>37)</sup> C. F. Culbertson, J. H. Seward und P. Wilder, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2541 (1960).

<sup>38)</sup> H. C. Brown und P. Geoghegan, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1522 (1967).

destilliert und die Produktgemische anhand der Protonen 5-H und 6-H NMR-spektroskopisch bestimmt. Aus dem rel. Fehler der Halogenierung und 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCI-Addition von  $\pm 5\%$  ergab sich ein rel. mittlerer Fehler für die Selektivität von  $\pm 7\%$ . Die Produktgemische der Methansulfenylchlorid- und Benzolsulfenylchlorid-Addition ließen sich nur mit einem Meßfehler von  $\pm 15\%$  bestimmen, so daß die Selektivitäten hier mit einer Unsicherheit von  $\pm 20\%$  versehen sind. Die HCl-Addition wurde nach Zugabe von 1.0 mmol **30** zu 50 ml HCl-gesättigtem Acetonitril und Einengen der Lösung nach 1 h, 3 h, 1 d und 2 d NMR-spektroskopisch vermessen. Bei kurzen Reaktionszeiten konnte noch Ausgangsolefin nachgewiesen werden. In unabhängigen Experimenten wurden die Ester/Säure-Gemische mit Diazomethan verestert und destilliert (110–115°C Bad/0.1 Torr). Die in 80proz. Ausb. erhaltenen Gemische (Reaktionszeit 1 d) ließen sich über die Protonen 5-H und 6-H analysieren. Der in Tab. 2 angegebene Selektivitätswert von 2.3 stellt einen Mittelwert dar, der mit einem rel. Fehler von  $\pm 10\%$  versehen ist.

2) *Synthese und Reaktionen des 1,7,7-Trimethyl-5-norbornen-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-3-methylesters (31)*: Analog der Darstellung des Halbesters **30**<sup>39)</sup> führte die Umsetzung von 5.0 g 1,7,7-Trimethyl-5-norbornen-2-endo,3-endo-dicarbonsäureanhydrid in 50 ml siedendem Methanol nach 20 h zu einem Halbestergemisch, aus dem sich nach mehrmaliger Umkristallisation aus Cyclohexan und Äther 1.2 g (21%) **31** in farblosen Nadeln mit Schmp. 93–94°C isolieren ließen. — IR (KBr): C=O 1707, 1739 cm<sup>-1</sup>. — NMR: CCH<sub>3</sub> s  $\tau$  = 8.82, 9.08; OCH<sub>3</sub> s 6.38; 2-H d 6.82; 3-H dd 6.40; 4-H t 7.28; 5-H d 4.07; 6-H dd 3.79;  $J_{2,3}$  = 10.0;  $J_{3,4}$  = 3.2;  $J_{4,5}$  = 3.1;  $J_{5,6}$  = 5.8 Hz.



Zur Selektivitätsbestimmung wurden 0.5 mmol Brom und 0.5 mmol **31** in 30 ml Methanol bzw. Acetonitril 3 d bei 20°C belassen und nach Einengen des Lösungsmittels das Produktgemisch anhand der bekannten NMR-Daten<sup>18, 39)</sup> mit einem mittleren rel. Fehler von  $\pm 7\%$  analysiert.

<sup>39)</sup> B. Giese, Chem. Ber. **107**, 808 (1974).