

Offene und verbrückte Zwischenstufen, 5<sup>1)</sup>

## Zum Mechanismus der nucleophilen Konkurrenzreaktion im System Carbonsäure/Carbonester

Bernd Giese

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

Eingegangen am 6. März 1975

Die Alkylierung des Jodlactons **16** und des (Phenylthio)lactons **18** mit Triäthylxonium-tetrafluorborat unter Gleichgewichtsbedingungen sowie die intramolekulare Substitution des Dibromnorbornandiester **14** in Gegenwart von Silber-tetrafluorborat liefert Produktgemische, deren Verhältnisse von den in elektrophilen Additionen an **12** erhaltenen Isomerenmischungen abweichen (s. Tab.). Das Bromlacton **20** und das Lacton **21** reagieren mit Triäthylxonium-tetrafluorborat unter diesen Bedingungen nicht. Dies läßt darauf schließen, daß für X = Br, J, H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S die Umlagerung **8** ⇌ **9** langsamer abläuft als die Bildung der Produkte **10** und **11**. – Die Quecksilberacetat-Addition an den Diester **26** liefert ausschließlich die intermolekularen *exo,cis*-Abfangprodukte **27** und **28**, während die Halbestere **30** und **31** quantitativ zu den Lactonen **29** und **32** reagieren.

### Open and Bridged Intermediates, 5<sup>1)</sup>

#### The Mechanism of the Nucleophilic Competition Reaction in the System Carboxylic Acid/Carboxylic Ester

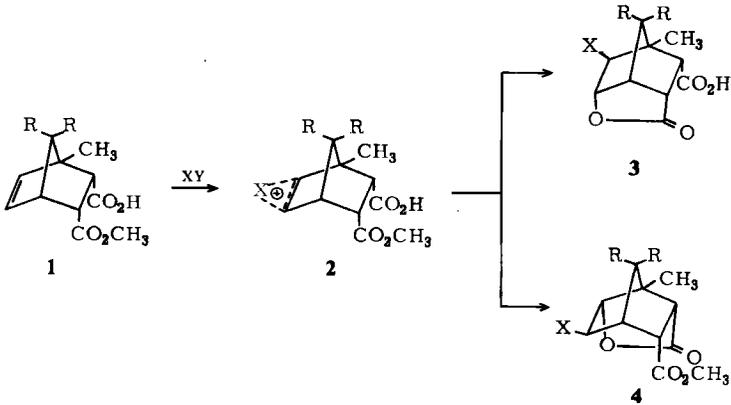
The alkylation of the iodolactone **16** and the (phenylthio)lactone **18** with triethylxonium tetrafluoroborate under equilibrium conditions and the intramolecular substitution of the dibromonorbornandiester **14** in the presence of silver tetrafluoroborate yield mixtures of products whose ratios differ from those of isomers obtained in the electrophilic addition to **12** (table). The bromolactone **20** and the lactone **21** do not react with triethylxonium tetrafluoroborate under these conditions. It is concluded that with X = Br, J, H, and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S the rearrangement reaction **8** ⇌ **9** is slower than the formation of the products **10** and **11**. – The mercuric acetate addition to the diester **26** yields the intermolecular trapping products **27** and **28** exclusively, whereas **30** and **31** react quantitatively to give the lactones **29** and **32**.

Eine Sonde zur Bestimmung der Ladungsverteilung in den kationischen Zwischenstufen der elektrophilen Addition an Olefine nutzt die unterschiedliche Nucleophilie zwischen der Carbonsäure- und der Carbonsäureester-Gruppe in **1** aus<sup>1)</sup>.

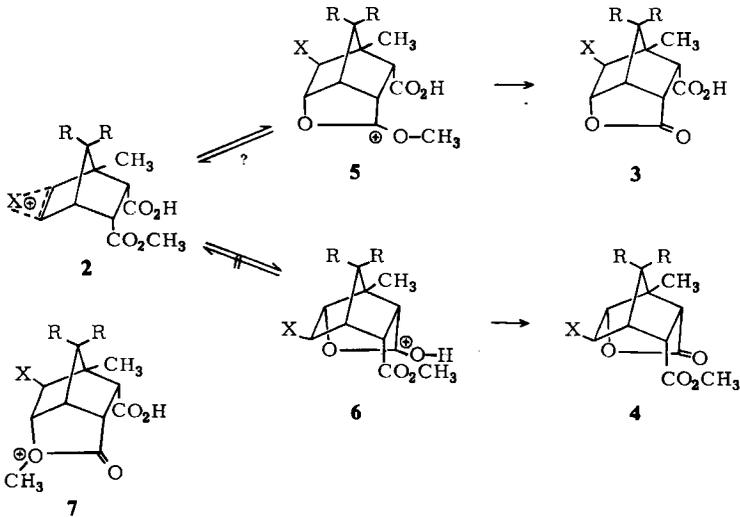
Je nach Struktur der Zwischenstufe und Elektronegativität von X ändert sich das Verhältnis von Säure- zu Esterangriff in der nucleophilen, intramolekularen Abfangreaktion von **2**. Zur Interpretation der Ergebnisse wurde angenommen, daß die Carbonsäure ein besseres Nucleophil darstellt als der Carbonsäure-methylester. Dies steht im Ein-

<sup>1)</sup> 4. Mitteil.: B. Giese, Chem. Ber. 108, 2978 (1975), vorstehend.

klung mit den Substitutionsgeschwindigkeiten an Benzylbromiden, aus denen die Reaktivitätsabstufung:  $\text{CO}_2\text{CH}_3 < \text{CO}_2\text{H} < \text{CO}_2^\ominus$  abgeleitet wurde<sup>2,3)</sup>.



Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten von **3** und **4** könnten aber auch darauf beruhen, daß das Carboxonium-Ion **5** (Esterangriff) rascher die Rückreaktion **5** → **2** eingeht (Bruch der endocyclischen Norbornyl-Sauerstoffbindung unter Wanderung von X) als es die Methylgruppe auf das Lösungsmittel überträgt (**5** → **3**).



Unter dieser mechanistischen Annahme würde der Lactonester **4** nur deswegen bevorzugt gebildet, weil die Zwischenstufe **5** des Esterangriffs in einer reversiblen Reaktion entsteht, während sich **6** (Säureangriff) unter Protonenübertragung auf das Lösungsmittel so rasch zum Produkt **4** stabilisiert, daß die Rückspaltung in **2** unterbleibt. Um zu

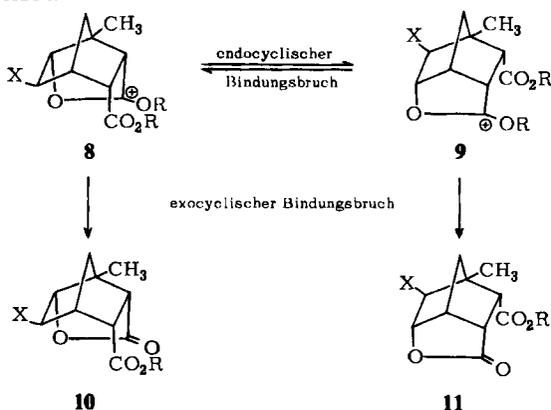
<sup>2)</sup> A. Singh, L. J. Andrews und R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1179 (1962).

<sup>3)</sup> L. Chaujffe, L. J. Andrews und R. M. Keefer, J. Org. Chem. **31**, 3758 (1966).

prüfen, ob die Produktbildungsgeschwindigkeit Ausdruck der unterschiedlichen Nucleophilie von Carbonsäure und Carbonester ist oder nur die Konkurrenz zwischen einer reversiblen ( $2 \rightleftharpoons 5$ ) und einer irreversiblen ( $2 \rightarrow 6$ ) Reaktion widerspiegelt, wurde die Umlagerungsfähigkeit der in unterschiedlichen Reaktionen entstandenen Carboxonium-Ionen **8** und **9** untersucht.

Es ist unwahrscheinlich, daß anstelle des Alkylactonium-Ions **5** ein Acyldialkyloxonium-Ion **7** als Zwischenstufe gebildet wird. Experimente mit  $^{18}\text{O}$ -markiertem Carbonylsauerstoff zeigten bei der intramolekularen, nucleophilen Substitutionsreaktion von  $\gamma$ -Halogencarbonestern das intermediäre Auftreten der zu **5** analogen Carboxonium-Ionen<sup>4)</sup>.

Zur Klärung der Frage, ob die exocyclische Sauerstoff-Methylbindung in **5** rascher als die endocyclische Sauerstoff-Norborynylbindung bricht, wurden die Reaktionen der Ionen **8** und **9** untersucht, die sich von **6** bzw. **5** durch Veresterung der freien Carboxylgruppe unterscheiden.



Erfolgt die von einer Umlagerung begleitete Heterolyse der Sauerstoff-Norborynylbindung (Umwandlung  $8 \rightleftharpoons 9$ ) schneller als die Lösung der Sauerstoff-Alkylbindung, bei der ein Alkylcarbenium-Ion auf das Solvens oder das Anion übertragen wird (Reaktionen  $8 \rightarrow 10$  und  $9 \rightarrow 11$ ), dann muß das Produktverhältnis **10/11** unabhängig davon sein, in welchen Anteilen **8** und **9** intermediär gebildet wurden. Experimentell ließ sich dies anhand von drei Reaktionstypen überprüfen:

1. Elektrophile Additionen an den Diester **12**<sup>1)</sup>.
2. Umsetzung des Lactons **13** mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat, das nur den Carbonylsauerstoff des Lactons und nicht den des Esters alkyliert<sup>5)</sup>.
3. Intramolekulare Substitution des Dibromids **14** in Gegenwart von Silber-tetrafluorborat<sup>6)</sup>.

In keiner dieser Reaktionen konnten die Carboxonium-Ionen **8** und **9** direkt beobachtet werden. Im Gegensatz zu den cyclischen Dioxolenium-Ionen der Struktur **15**, die relativ langlebig sind<sup>7, 8)</sup>, stabilisieren sich **8** und **9** sehr rasch unter C–O-Bindungsbruch.

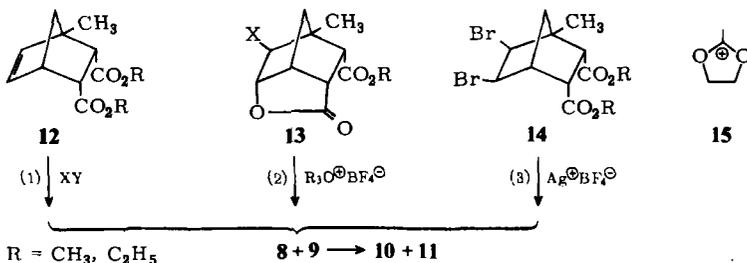
<sup>4)</sup> D. B. Denney und J. Giacin, *Tetrahedron* **20**, 1377 (1964).

<sup>5)</sup> H. Meerwein in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 329, Thieme, Stuttgart 1965.

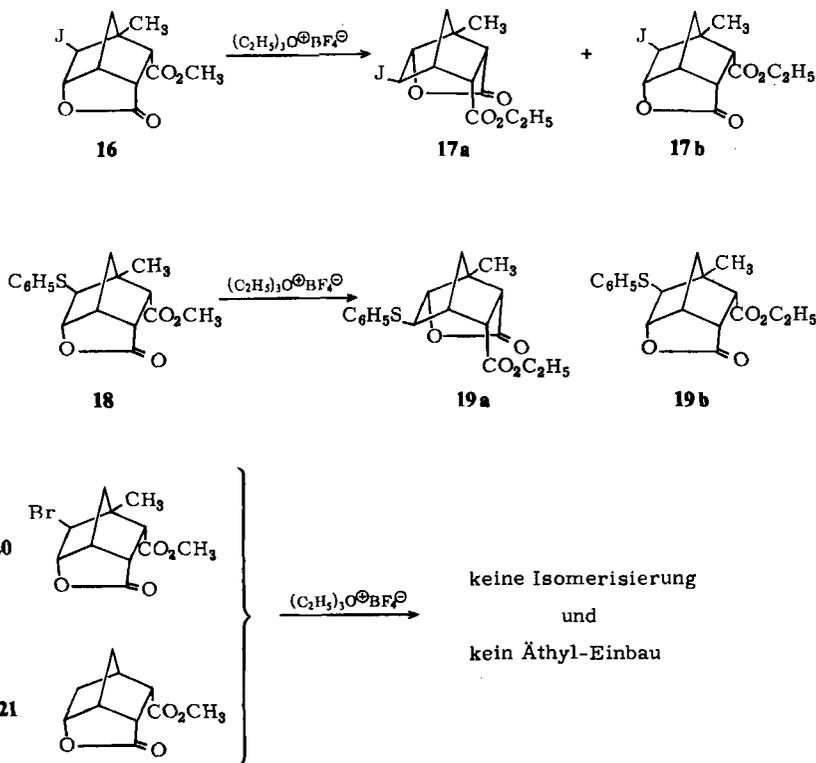
<sup>6)</sup> H. Meerwein, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **291**, 541 (1958).

<sup>7)</sup> H. Perst, *Oxonium Ions in Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 30, Verlag Chemie, Weinheim 1971.

<sup>8)</sup> H. Paulsen und R. Dammeyer, *Chem. Ber.* **106**, 2324 (1973).



Die aus den Flächen der Protonen 5-H und 6-H mit einem rel. Fehler von  $\pm 5\%$  NMR-spektroskopisch ermittelten Daten in der Tab. zeigen, daß die drei Reaktionen, in denen Lactonium-Ionen als Zwischenstufen durchlaufen werden, völlig voneinander abweichende Produktgemische lieferten. Für  $X = \text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$  ist der Unterschied besonders groß. Eine rasche Äquilibriumierung  $8 \rightleftharpoons 9$ , die ein von der Reaktion unabhängiges Isomeren-gemisch 10/11 liefern sollte, konkurriert demnach nicht nachweisbar mit der Produktbildung bei der elektrophilen Addition.



Die Werte der Tab. zeigen, daß die Umlagerung aber nicht völlig unterdrückt wurde. So erhielt man bei der Umsetzung der reinen Isomeren 16 und 18 mit zehnfachem Überschuß von Triäthylloxonium-tetrafluorborat bei  $20^\circ\text{C}$  in sehr langsamer Reaktion

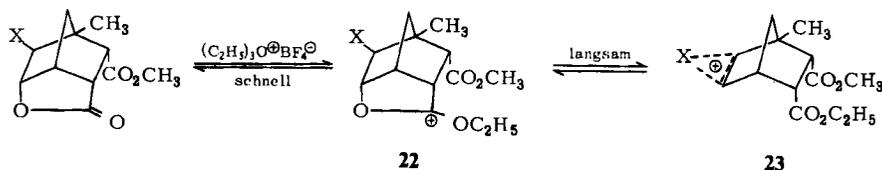
Produktgemische, deren Isomerenverhältnisse sich nach 7 Tagen nicht mehr änderten und in denen die Methylester- durch Äthylestergruppen ersetzt waren. Analoge Reaktionen wurden mit dem Bromlacton **20** und dem Lacton **21** nicht beobachtet.

Tab.: Isomerenverhältnisse 10/11 bei der elektrophilen Addition an **12** (Reaktion 1), der Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat (Reaktion 2) und der intramolekularen Bromidsubstitution in Gegenwart von Silber-tetrafluorborat (Reaktion 3)

Substituent X	Reaktion (1)	Reaktion (2)	Reaktion (3)
Br	55 : 45	a)	25 : 75
J	66 : 34	75 : 25	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S	23 : 77	80 : 20	—

a) Keine Reaktion unter diesen Bedingungen.

Die Isomerisierung mit gleichzeitigem Austausch der Estergruppen hängt demnach stark vom Substituenten X ab. Vermutlich wird der Bruch der Norbornyl-Sauerstoffbindung in der Zwischenstufe **22**, die im Gleichgewicht mit dem Ausgangslacton steht, durch die Wanderung der Nachbargruppe X und Ausbildung der verbrückten Zwischenstufe **23** energetisch erleichtert.



Da Jod- und Phenylthiogruppen günstigere Nachbargruppen als Brom- und Wasserstoffatome darstellen<sup>9)</sup>, ist die unter diesen Bedingungen beobachtete alleinige Isomerisierung des Jodlactons **16** und des (Phenylthio)lactons **18** verständlich. Die Öffnung von Carboxonium-Ionen unter Nachbargruppenbeteiligung ist eine bekannte Reaktion, wenn der anchimere Effekt von einer Acetoxygruppe ausgeübt wird<sup>10)</sup>. Hier tritt allerdings ein fünfgliedriger cyclischer Übergangszustand auf.

Die Abhängigkeit der Produktverhältnisse von den Bildungsreaktionen (s. Tab.) zeigt, daß für X = Br, J, H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S die Umlagerung langsamer als die Übertragung des Alkyl-Kations auf das Lösungsmittel erfolgt. Für die Bildung von **3** und **4** aus einer Zwischenstufe **2** ist also der Nucleophilieunterschied zwischen der Carbonsäure und dem Carbonester entscheidend. Vermutlich wird beim Carbonsäureangriff durch gleichzeitige Abgabe des Protons auf das Lösungsmittel S ein früherer Übergangszustand (**24**) erreicht als bei der Abfangreaktion des Carbonesters, bei der die Zwischenstufe **25** auftritt (s. Abb.).

<sup>9)</sup> C. A. Bunton, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, 1. Aufl., S. 51, Elsevier Publ., Amsterdam 1963.

<sup>10)</sup> H. Paulsen und H. Behre, Angew. Chem. **81**, 905 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 886 (1969).

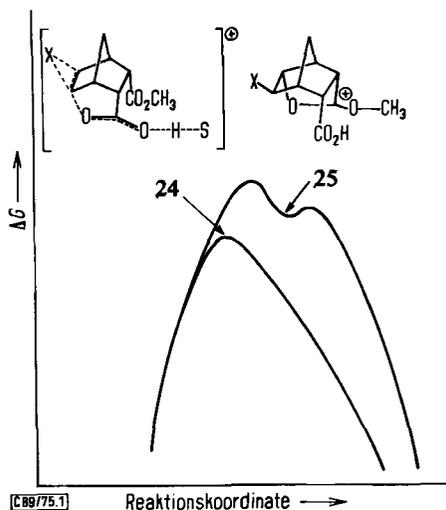
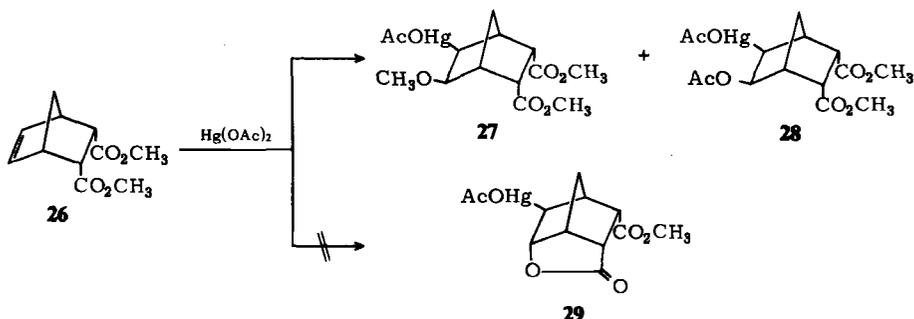


Abb.: Energieprofil für die nucleophile, intramolekulare Abfangreaktion der Zwischenstufen elektrophiler Additionen an Norbornene durch Carbonsäure- bzw. Carbonester-Gruppen (S = Solvens)

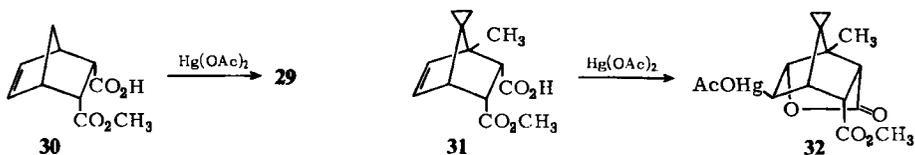
Diese Deutung wird von der Beobachtung gestützt, daß in dem besseren Wasserstoffakzeptor Methanol der Nucleophilieunterschied zwischen Säure und Ester größer ist als in Acetonitril<sup>1)</sup>.

Ein völlig anderes Reaktionsverhalten zeigte die Umsetzung von Quecksilberacetat mit dem Norbornendiester **26**, bei der in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration ausschließlich die *exo,cis*-Addukte **27** und **28** entstanden. Der Lactonester **29** wurde unter diesen Bedingungen nicht gebildet<sup>1)</sup>.

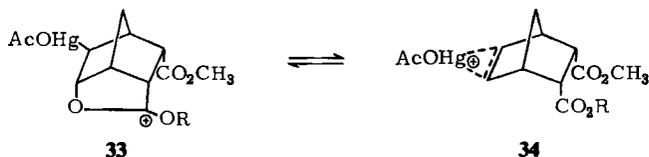


Die Addition von Quecksilberacetat an die Halbestere **30** und **31** in methanolischer Lösung lieferte dagegen die Abfangprodukte **29** und **32** in quantitativer Ausbeute.

<sup>1)</sup> Zu den gleichen Ergebnissen kamen unabhängig von uns T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kondo und Y. Nishitani, J. Org. Chem. **39**, 3569 (1974).



Diese hohe Selektivität von quecksilberverbrückten Zwischenstufen zeigt sich ebenfalls im Fehlen der Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukte bei der Quecksilbertrifluoracetat-Addition an Norbornen<sup>12)</sup>. Folgt man der Interpretation von *Bach*<sup>13)</sup>, der die ungewöhnliche Beziehung zwischen der Struktur des Olefins und der Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Addition untersucht hat, dann sollten sich die Zwischenstufen 33 und 34 rasch miteinander ins Gleichgewicht setzen können ( $R = CH_3$ ).



Der *cis*-Angriff durch das Solvens kann über Vorfixierung am Quecksilber<sup>14)</sup> oder auch direkt erfolgen. In dem verbrückten Ion 34 vermag der Quecksilbersubstituent durch Verschieben entlang der Kohlenstoffbindung dem von *cis* eintretenden Nucleophil leicht Platz zu machen<sup>15)</sup>. Hier liegt also der Fall vor, daß der Bruch der endocyclischen Norbornyl-Sauerstoffbindung von 33 unter Nachbargruppenbeteiligung des elektropositiven Metallsubstituenten die Lösung der exocyclischen Methyl-Sauerstoffbindung überflügelt ( $R = CH_3$ ).

Diese leichte Verdrängung eines  $\beta$ -Substituenten durch den Quecksilberrest ist häufig beobachtet worden und hat in Friedel-Crafts-Reaktionen von Aromaten präparative Anwendung gefunden<sup>16)</sup>.

Die Additionen an die Halbester 30 und 31 führten dagegen in intramolekularer Abfangreaktion der Zwischenstufe vom Typ 34 ( $R = H$ ) ausschließlich zu den Lactonen 29 und 32, vermutlich weil die im Vergleich zur Sauerstoff-Kohlenstoffbindung energetisch günstigere Heterolyse der Sauerstoff-Wasserstoffbindung von 33 die Rückspaltung zum verbrückten Ion 34 ( $R = H$ ) unterbindet (s. Abb.).

Während die Selektivität bei der Proton-, Halogen- und Sulfonylchlorid-Addition<sup>1)</sup> an den Halbester 31 von der Nucleophilie der Carbonsäure und des Carbonesters sowie der Ladungsverteilung in der verbrückten Zwischenstufe abhängt, wird die hohe Selektivität bei der Mercurierung von 31 durch die Konkurrenz einer irreversiblen (Säureangriff) und einer reversiblen Reaktion (Esterangriff) verursacht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>12)</sup> H. C. Brown, M. A. Rei und K. T. Liu, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1760 (1970).

<sup>13)</sup> R. D. Bach und R. F. Richter, Tetrahedron Lett. **1973**, 4099.

<sup>14)</sup> T. G. Traylor und A. W. Baker, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2756 (1963).

<sup>15)</sup> R. D. Bach, J. Gaughhofer und L. Kevan, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6860 (1972).

<sup>16)</sup> W. Kitchin in Organometallic Reactions, Herausg. E. I. Becker und M. Tsusui, 1. Aufl., Bd. 3, Wiley-Interscience, New York 1972.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: In  $\text{CDCl}_3$ -Lösung unter Zusatz von 5%  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ , Varian A-60, Tetramethylsilan innerer Standard. — IR-Spektren: Beckman-5a-Gerät.

### 1) Synthese der Ausgangsmaterialien

*5-exo,6-exo-Dibrom-1-methyl-2-endo,3-endo-norbornandicarbonsäure-dimethylester* (14): Die Veresterung von 3.56 g (10.0 mmol) der entsprechenden Dibromnorbornandicarbonsäure<sup>17)</sup> mit Diazomethan in Äther lieferte in quantitativer Ausb. farblose Kristalle mit Schmp. 139–141°C. — NMR: 4-H m  $\tau = 7.10$ ; 5-, 6-H m 5.04;  $\text{OCH}_3$  s 6.32;  $\text{CCH}_3$  s 8.55. — IR (KBr):  $\text{C}=\text{O}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ .

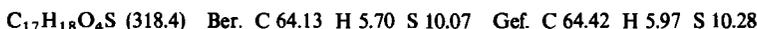


Die Synthese von *6-exo-Brom-2-endo-methoxycarbonyl-1-methyl-3-endo,5-endo-norbornancarbolacton* (20) sowie von *6-exo-Jod-2-endo-methoxycarbonyl-1-methyl-3-endo,5-endo-norbornancarbolacton* (16) ist an anderer Stelle beschrieben<sup>1,18)</sup>.

*2-endo-Methoxycarbonyl-3-endo,5-endo-norbornancarbolacton* (21): Die Veresterung der entsprechenden Säure<sup>19)</sup> mit Diazomethan lieferte quantitativ farblose Kristalle, Schmp. 77–78°C. — NMR: 5-H dd  $\tau = 5.14$ ;  $\text{OCH}_3$  s 6.28;  $J_{4,5} = 5.0$ ;  $J_{5,6} = 7.5$  Hz. — IR (KBr):  $\text{C}=\text{O}$  1722, 1764  $\text{cm}^{-1}$ .



*2-endo-Methoxycarbonyl-1-methyl-6-exo-phenylthio-3-endo,5-endo-norbornancarbolacton* (18): Die Umsetzung von 3.0 g (10.0 mmol) der entsprechenden Carbonsäure<sup>19)</sup> lieferte 2.8 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 124–126°C, deren NMR-Daten mit den aus den Gemischen erhaltenen Werten<sup>1)</sup> übereinstimmten. — IR (KBr):  $\text{C}=\text{O}$  1722, 1784  $\text{cm}^{-1}$ .



*5-Norbornen-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-2-methylester* (30): Analog zur Synthese von 31<sup>17)</sup> erhielt man aus 3.3 g (20.0 mmol) des entsprechenden Anhydrids nach 20 h in siedendem Methanol und Umkristallisation aus Äther/Methanol 3.5 g (85%) des Halbesters. Schmp. 76–77°C. — NMR: 5-, 6-H m  $\tau = 3.76$ ; 7-H m 8.57;  $\text{OCH}_3$  s 6.38. — IR (KBr): 1697, 1730  $\text{cm}^{-1}$ .



2) Umsetzungen mit Triäthylxonium-tetrafluorborat: 1.0 mmol des betreffenden Lactonesters ließ man mit 10 mmol Triäthylxonium-tetrafluorborat in 50 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. reagieren. Nach 7 d wurden weitere 100 ml Methylenchlorid zugegeben und 2mal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Einengen der Methylenchlorid-Phase ließen sich die Produkte durch Kugelrohr-Destillation i. Ölpumpenvak. isolieren. Zur Isomerenbestimmung wurde jeweils vor der Destillation eine Probe NMR-spektroskopisch analysiert. Das Isomerenverhältnis ändert sich während der Destillation nicht.

Unter diesen Bedingungen erhielt man das *Bromlacton* 20 und das *Lacton* 21 unverändert zurück. Umsetzung des *Jodlactons* 16 lieferte in 90proz. Ausb. ein 75:25-Isomeregemisch (Sdp. 125–130°C Badtemp./0.1 Torr) aus *3-endo-Äthoxycarbonyl-5-exo-jod-1-methyl-2-endo,6-endo-norbornancarbolacton* (17a) und *2-endo-Äthoxycarbonyl-6-exo-jod-1-methyl-3-endo,5-endo-norbornancarbolacton* (17b). Von diesem Gemisch wurde das NMR-Spektrum aufgenommen und die Elementaranalyse ausgeführt.

<sup>17)</sup> B. Giese, Chem. Ber. 107, 808 (1974).

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

<sup>19)</sup> K. Alder und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 514, 1 (1934).

**17a:** NMR: 5-H d  $\tau = 5.27$ ; 6-H s 5.10; CH<sub>2</sub> q 5.75;  $J_{5,7} = 2.5$  Hz.

**17b:** NMR: 5-H d  $\tau = 4.59$ ; 6-H s 5.03; CH<sub>2</sub> q 5.75;  $J_{4,5} = 5.0$  Hz.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>JO<sub>4</sub> (350.2) Ber. C 41.16 H 4.32 Gef. C 41.14 H 4.32

Die Umsetzung des (*Phenylthio*)lactons **18** lieferte in 85proz. Ausb. ein 80 : 20-Produktgemisch (210–220°C Badtemp./0.1 Torr) aus 3-*endo*-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-*exo*-phenylthio-2-*endo*, 6-*endo*-norbornancarbolacton (**19a**) und 2-*endo*-Äthoxycarbonyl-1-methyl-6-*exo*-phenylthio-3-*endo*,5-*endo*-norbornancarbolacton (**19b**). Von diesem Gemisch wurde das NMR-Spektrum aufgenommen und die Elementaranalyse ausgeführt.

**19a:** NMR: 2-H d  $\tau = 7.47$ ; 3-H dd 6.73; CH<sub>2</sub> q 5.84; CH<sub>3</sub> t 8.79; CH<sub>3</sub> s 8.68;  $J_{2,3} = 11.0$ ;  $J_{3,4} = 3.5$  Hz.

**19b:** NMR: 2-, 3-H m  $\tau = 7.03$ ; 5-H d 5.28; CH<sub>2</sub> q 5.84; CH<sub>3</sub> t 8.79; CH<sub>3</sub> s 8.68;  $J_{4,5} = 4.8$  Hz.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>SO<sub>4</sub> (332.4) Ber. C 65.04 H 6.06 Gef. C 64.73 H 6.30

In einem gesonderten Experiment wurde eine 10proz. Methylenchloridlösung des Jodlactons **16** mit einem dreimolaren Überschuß Triäthylxonium-tetrafluorborat in einem NMR-Röhrchen umgesetzt. Anhand der 1-Methylsignale ließ sich die Zunahme des Jodlactons **17a** in Abhängigkeit von der Zeit bei 20°C verfolgen:

Zeit in h	0	1.0	1.5	3.0	24.
% <b>17a</b>	0	15	20	34	50

Dabei konnte nicht zwischen den Jodlacton-methylestern und -äthylestern unterschieden werden.

3) *Umsetzung mit Silber-tetrafluorborat*: 380 mg (1.0 mmol) des Dibromids **14** wurden mit 210 mg (1.1 mmol) Silber-tetrafluorborat in 50 ml Nitromethan unter Rühren bei Raumtemp. vereinigt. Es bildete sich rasch ein Niederschlag, von dem nach 2 h abfiltriert wurde. Das NMR-Spektrum der eingeeengten Mutterlauge zeigte ein 25 : 75-Produktgemisch von 5-*exo*-Brom-3-*endo*-methoxycarbonyl-1-methyl-2-*endo*,6-*endo*-norbornancarbolacton und 6-*exo*-Brom-2-*endo*-methoxycarbonyl-1-methyl-3-*endo*,5-*endo*-norbornancarbolacton<sup>18)</sup> an.

Nach einmaliger Umkristallisation (Äther/Methanol) wurde ein analysenreines Isomeregemisch erhalten.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub> (289.1) Ber. C 45.69 H 4.53 Gef. C 45.91 H 4.68

4) *Quecksilberacetat-Additionen an die Norbornene 26, 30 und 31*: Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen gesättigter methanolischer Lösungen von Quecksilberacetat mit dem Norbornendiester **26** wurden der 6-*exo*-Acetoxymercuri-5-*exo*-methoxy-2-*endo*,3-*endo*-norbornandicarbonsäure-dimethylester (**27**) und der 5-*exo*-Acetoxy-6-*exo*-acetoxymercuri-2-*endo*,3-*endo*-norbornandicarbonsäure-dimethylester (**28**) im Produktverhältnis 70 : 30 gebildet. In 1proz. methanolischer Lösung entstand allein das Methoxy-Addukt **27** und in 1proz. essigsaurer Lösung ausschließlich das Acetoxy-Addukt **28**. Die spektroskopischen und analytischen Daten der mit Natriumchlorid in Methanol gebildeten Chlormercuriverbindungen stimmten mit den Literaturwerten<sup>11)</sup> überein.

*5-*exo*-Acetoxymercuri-3-*endo*-methoxycarbonyl-2-*endo*,6-*endo*-norbornancarbolacton (29)*: Die Reaktion von 3.4 g (20 mmol) des Halbesters **30** mit 7.0 g (22 mmol) Quecksilberacetat in 100 ml Methanol lieferte nach Umkristallisation aus Äther/Methanol 7.9 g (87%) des Lactons **29** mit Schmp. 127–129°C. – NMR: COCH<sub>3</sub> s  $\tau = 7.58$ ; OCH<sub>3</sub> s 6.28; 5-H d 4.65;  $J_{1,6} = 5.0$  Hz. – IR (KBr): C=O 1580, 1725, 1762 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>HgO<sub>6</sub> (454.8) Ber. C 31.69 H 3.10 Gef. C 31.77 H 3.20

*5-exo-Acetoxymercuri-3-endo-methoxycarbonyl-1-methylnorbornan-7-spirocyclopropan-2-endo, 6-endo-carbolacton (32)*: Aus 2.36 g (10.0 mmol) des Halbesters **31** und 3.50 g (11.0 mmol) Quecksilberacetat in 50 ml Methanol. Aus Äther/Methanol 4.1 g (83%) farblose Kristalle, die unter teilweiser Zersetzung zwischen 177 und 181°C schmelzen. – NMR: CCH<sub>3</sub> s  $\tau$  = 8.98; COCH<sub>3</sub> s 7.95; OCH<sub>3</sub> s 6.28; 2-H d 7.43; 3-H dd 6.60; 4-H d 7.76; 5-H s 6.58; 6-H s 6.09;  $J_{2,3}$  = 10.8;  $J_{3,4}$  = 3.2 Hz. – IR (KBr): C=O 1580, 1726, 1761 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>HgO<sub>6</sub> (494.9) Ber. C 36.41 H 3.67 Gef. C 36.10 H 3.80

Im NMR-Spektrum des rohen, unumkristallisierten Reaktionsproduktes konnte mit einer Nachweisgrenze von 5% keine Acetoxymercurilactonsäure festgestellt werden (Esterangriff auf die verbrückte Zwischenstufe).

[89/75]