

Offene und verbrückte Zwischenstufen, 7¹⁾

Zum Bildungsmechanismus von Allylprodukten bei elektrophilen Additionen an Olefine

Bernd Giese* und Christoph Daub

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

Eingegangen am 14. Juni 1976

Die Reaktionen von Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ mit dem 5-Methyl-5-norbornendiester **21** führen in regioselektiver Markownikoff-Orientierung zu den Lactonen **24a–e**. Bei der Umsetzung mit Cl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ entstehen unter formaler Substitution und Verschiebung der Doppelbindung zusätzlich die Allylverbindungen **25a** und **d**. Dabei ist das Produktverhältnis **24a/25a** der Chlorierung unabhängig von der Verdünnung der Ausgangssubstanzen, der Polarität des Lösungsmittels und der Konzentration zugesetzter Base (s. Tab. 1). Es wird eine gemeinsame Zwischenstufe **34** postuliert, aus der das Allylchlorid **25a** mit der um 0.75 kcal/mol höheren Aktivierungsenthalpie als **24a** entsteht (s. Tab. 2). Dagegen ist die Bildung der Thioether **24d/25d** der $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ -Reaktion mit dem 5-Methyl-5-norbornendiester **21** abhängig von der Verdünnung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$, der Konzentration von zugesetztem Benzyltriethylammoniumchlorid und der Polarität des Lösungsmittels (s. Tab. 3). Es wird geschlossen, daß das Lacton **24d** aus dem σ -Sulfuran **29** und die Allylverbindung **25d** aus dem Episulfonium-Ion **30** entsteht. Dabei liegt der Übergangszustand der Allylthioetherbildung um 4.5 kcal/mol in der Enthalpie höher als der Übergangszustand der Lactonbildung (s. Tab. 4, Abb.).

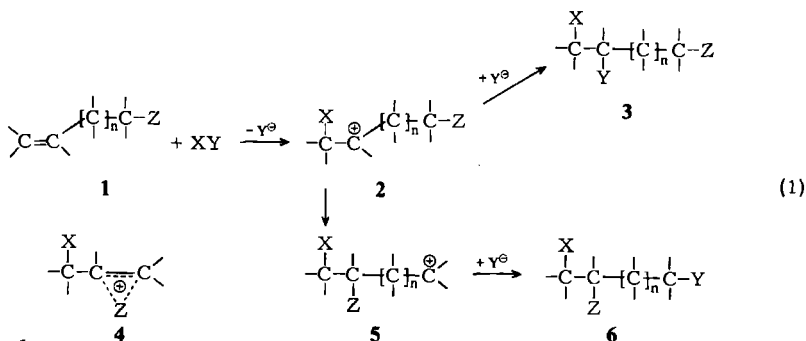
Open and Bridged Intermediates, 7¹⁾

The Mechanism of the Formation of Allylic Products in Electrophilic Additions to Olefins

The reactions of Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ with the 5-methyl-5-norbornene diester **21** yield the lactones **24a–e** in a regioselective Markownikoff manner. The attack of Cl_2 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ forms the additional products **25a** and **d**, respectively, in a formal proton substitution with migration of the double bond. The ratio **24a/25a** of the chlorination is independent of the dilution of the starting material, the polarity of the solvents and the concentration of added base (table 1). **34** is proposed as a common intermediate, from which the allylic product **25a** is formed with 0.75 kcal/mol higher activation enthalpy than **24a** (table 2). In contrast to the chlorination, the ratio of the thioethers **24d/25d** in the reaction of $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ with the 5-methyl-5-norbornene diester **21** depends on the dilution of $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$, the concentration of added benzyltriethylammonium chloride and the polarity of the solvent. It is concluded that the lactone **24d** is formed from the σ -sulfurane **29** and the allyl compound **25d** from the episulfonium ion **30**. In CHCl_3 the enthalpy of the transition state of the allyl thioether formation is 4.5 kcal/mol higher than the enthalpy of the transition state of the lactone formation (table 4, figure).

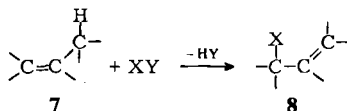
¹⁾ 6. Mitteil.: B. Giese und J. Stellmach, *Angew. Chem.* **88**, 258 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 237 (1976).

Elektrophile Additionen an Olefine sind häufig begleitet von Umlagerungsreaktionen²⁾. Treten nach dem Angriff des Elektrophils XY an das Olefin 1 vor der nucleophilen Abfangreaktion der kationischen Zwischenstufe (2 → 3) Wanderungen von Atomen oder Molekülresten auf (2 → 5, Z = Alkyl³⁾, Aryl⁴⁾, Wasserstoff⁵⁾, Heteroalkyl⁶⁾), dann werden umgelagerte gesättigte Produkte der Struktur 6 erhalten.

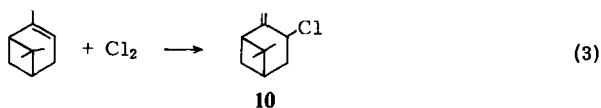
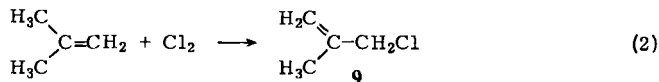


Die Umlagerungsreaktion 2 → 5 ist intensiv untersucht worden, wobei besonders die Existenz verbrückter Zwischenstufen 4 (n = 0) interessierte⁷⁾.

Daneben entstehen aus Ausgangsolefinen 7 vielfach ungesättigte Produkte 8, die formal durch Substitution eines Protons unter Doppelbindungsverschiebung gebildet werden.



So sind bei der Chlorierung von Isobutylene⁸⁾ und α -Pinen⁹⁾ neben den 1:1-Addukten und anderen Umlagerungsprodukten die substituierten Allylchloride 9 bzw. 10 erhalten worden.



Die Bromierung von Isobutylene bleibt nicht auf der Stufe des Methallylbromids (11) stehen, sondern verläuft weiter bis zum Tribromid 12¹⁰⁾.

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

³⁾ G. D. Sargent, *Q. Rev.*, Chem. Soc. **20**, 301 (1966).

⁴⁾ C. J. Lancelot, D. J. Cram und P. v. R. Schleyer in *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. III, S. 1347, Wiley-Interscience, New York 1972.

⁵⁾ J. L. Fry und G. J. Karabatsos in *Carbonium Ions* (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. II, S. 521, Wiley-Interscience, New York 1970.

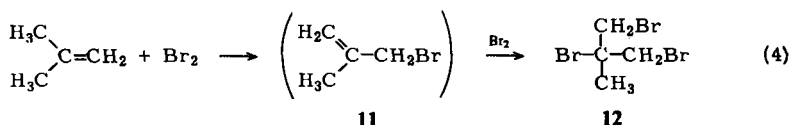
⁶⁾ C. A. Buntun, *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*, 1. Aufl., S. 51, Elsevier Publishers, Amsterdam 1963.

⁷⁾ Hierüber existiert eine Fülle von Literatur, ein Teil ist in Lit.³⁻⁵⁾ zusammengestellt.

⁸⁾ J. Burgin, W. Engs, H. P. A. Groll und G. Hearne, *Ind. Eng. Chem.* **31**, 1413 (1939).

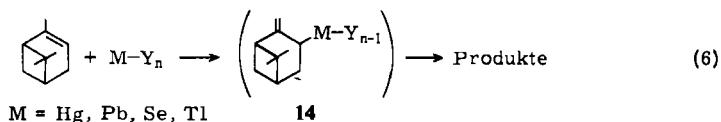
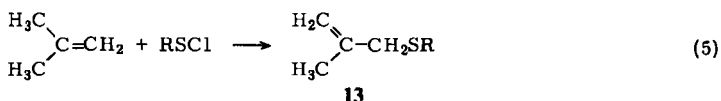
⁹⁾ A. Kergomard, *Ann. Chim. (Paris) Ser.* **12**, **8**, 153 (1953).

¹⁰⁾ B. K. Mereshkowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **431**, 113 (1923).

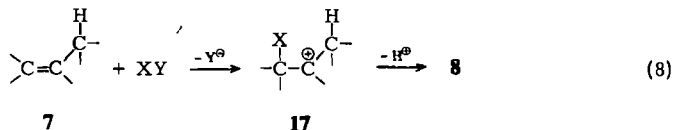
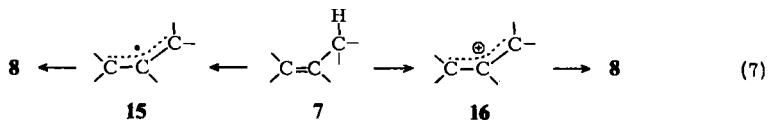


Die von Protonen katalysierte Umlagerung des 1-Butens in 2-Buten stellt ebenfalls eine Substitution unter Doppelbindungswanderung dar¹¹⁾.

Der elektrophile Angriff von Sulfonylchloriden RSCl an Isobutylene liefert nur für elektronenziehende Reste [R = CH₃CO, (CH₃O)₂PO] die Methallylthioether 13¹²⁾. Schließlich lassen sich die Reaktionsprodukte von α -Pinen mit Hg(OAc)₂¹³⁾, Pb(OAc)₄¹⁴⁾, SeO₂^{9,15)} und Tl(OAc)₃¹⁶⁾ aus Zwischenstufen der Struktur 14 deuten.



Für die unter Doppelbindungsverschiebung entstehenden Allylverbindungen 8 werden unterschiedliche Bildungsmechanismen diskutiert. Einerseits sind bei der Reaktion von Cl₂¹⁷⁾, Hg(OAc)₂¹⁸⁾ und Pb(OAc)₄¹⁸⁾ Allyl-Radikale 15, andererseits, wie beim Angriff von Schwermetallsalzen¹³⁻¹⁶⁾ und Lewis-Säuren¹⁹⁾, Allyl-Kationen 16 für das Auftreten von 8 verantwortlich gemacht worden. Als weitere Möglichkeit wurde die Deprotonierung des primär erzeugten Kations 17 in Erwägung gezogen²⁰⁾.



¹¹⁾ J. Manassen und F. S. Klein, J. Chem. Soc. 1960, 4203.

¹²⁾ ^{12a)} W. H. Mueller, R. M. Rubin und P. E. Butler, J. Org. Chem. 31, 3537 (1966). — ^{12b)} N. V. Schwartz, ebenda 33, 2895 (1968).

¹³⁾ K. B. Wiberg und S. D. Nielsen, J. Org. Chem. 29, 3353 (1964).

¹⁴⁾ ^{14a)} R. Criegee, Angew. Chem. 70, 173 (1958). — ^{14b)} G. H. Whitam, J. Chem. Soc. 1961, 2232.

¹⁵⁾ G. Dupond, W. Zacharewicz und R. Dulon, C. R. Acad. Sci. 198, 1699 (1934).

¹⁶⁾ J. B. Lee und M. J. Price, Tetrahedron Lett. 1962, 1155.

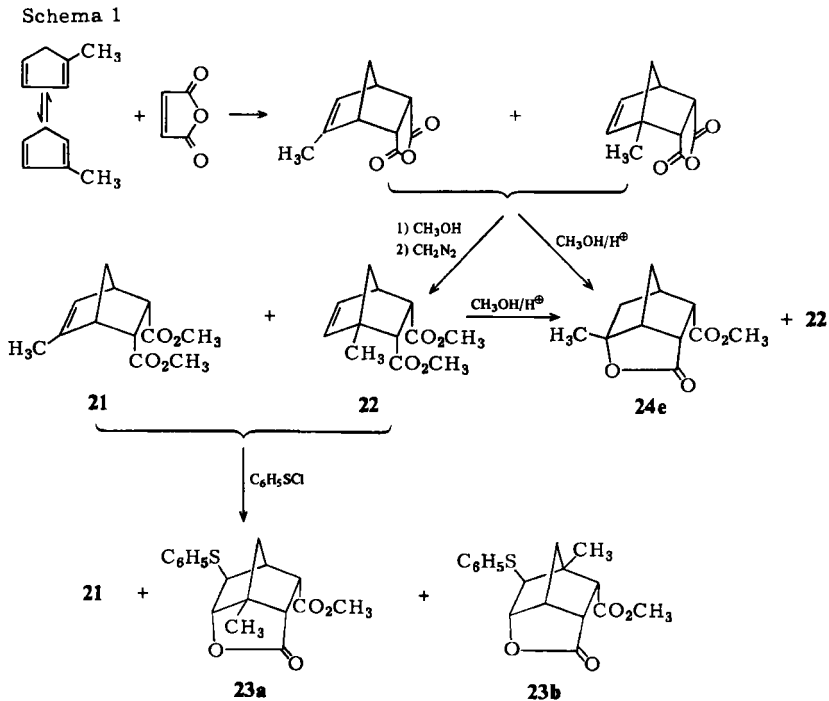
¹⁷⁾ M. L. Poutsma, J. Am. Chem. Soc. 87, 2172 (1965).

¹⁸⁾ A. Lethbridge, R. O. C. Norman, C. B. Thomas und W. J. E. Parr, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1975, 231.

¹⁹⁾ H. P. Leftin in Carbonium Ions (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. I, S. 353, Wiley-Interscience, New York 1968.

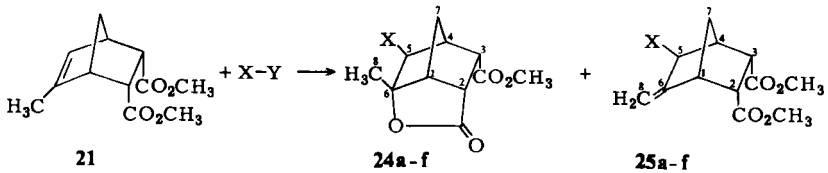
²⁰⁾ R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 70, 3364 (1948).

Mengen der isomerenfreien Olefine **21** und **22** zugänglich, weil die in den bisher bekannten Synthesen auftretenden Schwierigkeiten mit der Isomerisierung der Methylcyclopentadiene²⁶⁾ fortfallen.

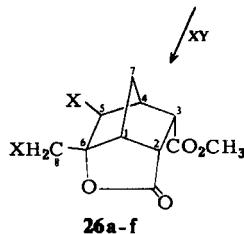


B. Halogenierung des 5-Methyl-5-norbornendiesters **21**

Die Umsetzung des 5-Methyl-5-norbornendiesters **21** mit Brom und Iod ergab in mindestens 95proz. Einheitlichkeit die Addukte **24b** bzw. **24c**.



	X-Y
a	Cl-Cl
b	Br-Br
c	I-I
d	C ₆ H ₅ S-Cl
e	H-Cl
f	D-Cl



²⁶⁾ V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron **19**, 1939 (1963).

Den Strukturbeweis für **24b** bzw. **24c** lieferten die IR- und NMR-Spektren. Neben den Esterbanden bei 1720 bzw. 1718 cm^{-1} zeigt sich das Fünfring-Lacton in seiner typischen Absorption²⁷⁾ von 1775 bzw. 1765 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das *endo*-5-H bei $\delta = 4.84$ bzw. 5.01 ppm mit den W-Kopplungskonstanten²⁸⁾ $J_{5\text{-H}_{endo}, 7\text{-H}_{anti}}$ von 2.5 bzw. 2.9 Hz für das Bromlacton **24b** bzw. das Iodlacton **24c**. Wie bei den Addukten mit **22**²⁹⁾ ist die *endo*-5-H/4-H-Kopplungskonstante nicht sichtbar.

Im Gegensatz zur Bromierung und Iodierung lieferte die Chlorierung von **21** bei 25°C neben 73% des Addukts **24a** zu 27% das Allylchlorid **25a**; arbeitete man mit überschüssigem Chlor, dann reagierte **25a** weiter zu **26a**. Diese dichlorierte Verbindung war bei Ansätzen mit höchstens äquimolaren Mengen an Chlor gaschromatographisch nicht nachweisbar.

Wieder ist aus der Analyse der IR- und NMR-Spektren die eindeutige Strukturzuordnung möglich. Während sich **24a** nur wenig von **24b** und **c** unterscheidet, fehlt im substituierten Allylchlorid **25a** die Lactonbande im IR-Spektrum. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25a** weist bei $\delta = 5.29$ ppm das Multiplett der Methylengruppe auf, dem das verbreiterte Signal vom *endo*-5-H überlagert ist. In **26a** erscheint wieder die Fünfring-Lactonbande bei 1795 cm^{-1} im IR-Spektrum. Das *endo*-5-H gibt im NMR-Spektrum bei $\delta = 4.87$ ein verbreitertes Singulett und die Methylen-*gruppe* (8-H) bei 3.98 ppm ein Singulett.

Variation des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether, Methanol), der Konzentration der Ausgangssubstanzen und des Chlorunterschusses hatte keinen Einfluß auf das Verhältnis der Addition zur Substitution **24a/25a**. Selbst die Zugabe von Natriummethylat in Methanol oder Belichten unter Stickstoff wirkte sich auf das Produktverhältnis nicht aus (s. Tab. 1).

Tab. 1. Produktverhältnisse **24a/25a** der Chlorierung von **21** bei 25°C

Lösungsmittel	21 [mmol/Liter]	Cl_2 [mmol/Liter]	24a : 25a
CCl_4	45.0	a)	74 : 26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$	45.0	a)	73 : 27
CH_3OH	45.0	a)	74 : 26
CH_3OH	45.0	8.5	73 : 27
CH_3OH	45.0	17.0	72 : 28
CH_3OH	45.0 ^{b)}	17.0	72 : 28
CH_3OH	45.0 ^{c)}	17.0	73 : 27
CH_3OH	0.45	0.17	73 : 27

a) Cl_2 wurde gasförmig eingeleitet.

b) Zusatz von Natriummethylat (1.0 mmol/Liter).

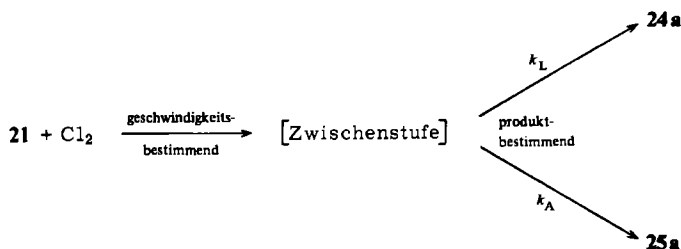
c) Belichten unter N_2 .

Die völlige Unabhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Konzentration der Ausgangssubstanzen zeigt, daß das Lacton **24a** und das Allylprodukt **25** zeitlich hinter dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus einer Zwischenstufe nach gleicher Reaktionsordnung gebildet werden.

²⁷⁾ H. Volkmann, Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 366, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

²⁸⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

²⁹⁾ B. Giese, Chem. Ber. 107, 808 (1974).



Das Produktverhältnis gibt dann gemäß Gl. (11) das Geschwindigkeitsverhältnis wieder³⁰⁾.

$$\frac{[\text{24 a}]}{[\text{25 a}]} = \frac{k_L}{k_A} \quad (11)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_L/k_A (L = Lacton **24 a**, A = Allylverbindung **25 a**) erhält man über die Eyring-Gleichung die Werte $\Delta H_A^\ddagger - \Delta H_L^\ddagger$ und $\Delta S_A^\ddagger - \Delta S_L^\ddagger$ (s. Tab. 2).

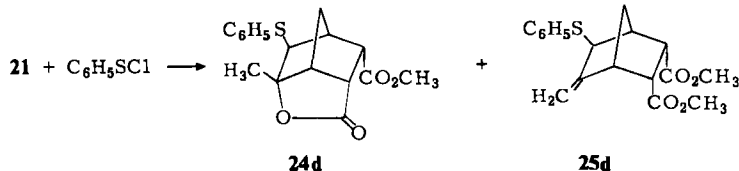
Tab. 2. Temperaturabhängigkeit und Unterschiede der Aktivierungsparameter für die Bildung von **24 a** und **25 a** aus einer gemeinsamen Zwischenstufe

T [°C]	24 a : 25 a	$\Delta H_A^\ddagger - \Delta H_L^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S_A^\ddagger - \Delta S_L^\ddagger$ [Clausius]
-60	81 : 19		
-28	76 : 24	$0.75 \pm 10\%$	1.0 ± 0.5
+25	73 : 27		

Die Werte in Tab. 2 zeigen, daß sich Lacton- und Allylbildung in den Aktivierungsentropien praktisch nicht unterscheiden, das Allylchlorid **25 a** aber mit 0.75 kcal/mol höherer Aktivierungsenthalpie entsteht. Diese geringen Unterschiede der Aktivierungsparameter können befriedigend gedeutet werden (Abschnitt E).

C. Benzolsulfonylchlorid-Reaktion mit **21**

Die Umsetzung von **21** mit Benzolsulfonylchlorid bei 25°C in Ether lieferte das Additionsprodukt **24 d** und das Umlagerungsprodukt **25 d** im Verhältnis 46:54%.



Mit weiterem Benzolsulfonylchlorid bildete sich **26 d** aus **25 d**. Die Strukturzuordnung wurde analog der Halogenierung über IR- und NMR-Spektroskopie durchgeführt (s. Tab. 5, 6). Weil im Gegensatz zu der sonst überwiegenden Anti-Markownikoff-Anla-

³⁰⁾ K. Schwetlik, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

gerung von C_6H_5SCl an Olefine²⁵⁾ die Addukte **24d** und **26d** Markownikoff-Orientierung aufweisen, wurde die Struktur der Verbindungen zusätzlich durch chemische Umsetzungen gesichert. So lieferte die Entschwefelung von **24d** und **26d** mit Raney-Nickel jeweils das Lacton **24e**, das durch Protonierung von **21** unabhängig hergestellt werden konnte (Abschnitt D).

Im Gegensatz zur Chlorierung erwies sich das Verhältnis von Addition zu Substitution (**24d/25d**) als stark abhängig von der Verdünnung des Sulfenylchlorids, der Konzentration des zugesetzten Benzyltriethylammoniumchlorids und der Polarität des Lösungsmittels (s. Tab. 3).

Tab. 3. Abhängigkeit des Produktverhältnisses **24d/25d** bei der Anlagerung von C_6H_5SCl an **21** von der Konzentration der Ausgangssubstanzen und der Polarität des Lösungsmittels

Lösungsmittel	T [°C]	C_6H_5SCl [mmol/Liter]	Verhältnis von C_6H_5SCl : 21	24d : 25d
a)	25	a)	2 : 1	95 : 5
Cyclohexan	25	50.0	2 : 1	89 : 11
	25	5.0	2 : 1	84 : 16
Chloroform	25	50.0	2 : 1	87 : 13
	25	5.0	2 : 1	78 : 22
	25	5.0	1 : 1	78 : 22
	25	1.0	2 : 1	71 : 29
Tetrachlor- kohlenstoff	25	50.0	2 : 1	69 : 31
	25	5.0	2 : 1	38 : 62
Diethylether	-65	50.0	2 : 1	93 : 7
	-28	50.0	2 : 1	67 : 33
Tetrahydrofuran	+25	50.0	2 : 1	46 : 54
	+25	50.0	2 : 1	32 : 68
	+25	50.0	1 : 1	31 : 69
	+25	5.0	2 : 1	16 : 84
	+25	5.0 ^{b)}	2 : 1	29 : 71

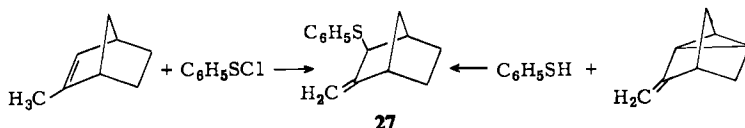
a) Unverdünnt vereinigt.

b) Gesättigte Lösung (≈ 1.0 mmol/Liter) Benzyltriethylammoniumchlorid.

So kehrte sich das Verhältnis **24d/25d** in Tetrachlorkohlenstoff beim Übergang der 50 mmolaren zur 5.0 mmolaren Lösung von 69:31 in 38:62 um. In Tetrahydrofuran halbierte sich bei gleicher Konzentrationsniedrigung der Anteil des Lactonesters **24d** von 32 auf 16%. Dieser Verdünnungseffekt wurde wettgemacht, wenn in konz. Benzyltriethylammoniumchlorid-Lösung (≈ 1 mmol/Liter) gearbeitet wurde. Die unverdünnte Vereinigung der Ausgangssubstanzen führte zum Lactonanteil von 95% (s. Tab. 3). Die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels bewirkte im allgemeinen eine Ausbeutesteigerung an **25d**. In 5.0 mmolarer Lösung betrug ihr Anteil im unpolaren Solvens Cyclohexan nur 16%, während im polareren Tetrahydrofuran bei gleicher Verdünnung **25d** mit 84% überwog (s. Tab. 3). Auch die Temperaturvariation hatte großen Einfluß auf die Produktverteilung. Bei $-65^\circ C$ in Diethylether entstand das Lacton **24d** zu 93%, während bei $+25^\circ C$ die Allylverbindung mit 54% überwog (s. Tab.3).

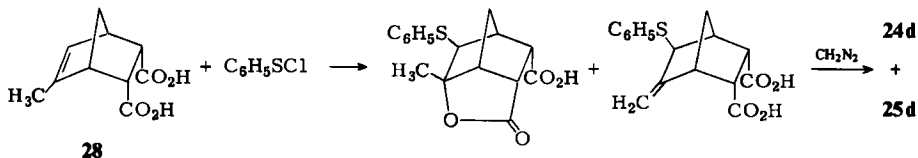
Sinkende Konzentration des Benzolsulfonylchlorids und des zugesetzten Benzyltriethylammoniumchlorids, Polaritätserhöhung des Lösungsmittels und ansteigende Reaktionstemperatur führt demnach zur Vergrößerung des Allylanteils (**25d**) im Reaktionsgemisch.

Großen Einfluß auf das Ausbeuteverhältnis von **24d/25d** übt auch die Nucleophilie der Abfänger aus. 2-Methyl-2-norbornen, das keine *endo*-ständige Nachbargruppe trägt, bildete in mindestens 93proz. Ausbeute die Allylverbindung **27**.



27 ist literaturbekannt, es wurde mit nur geringen Ausbeuten in einer radikalischen Ringöffnung des Methylenortricyclans erhalten³¹⁾.

Setzte man dagegen das Norbornen **28** ein, dessen *endo*-Carboxylgruppen eine höhere Nucleophilie als die Carbonesterguppen von **21** besitzen³²⁾, dann stieg in 50 mmolärer etherischer Lösung der Lactonanteil bei 25°C von 46 auf 63% an.



Die Dicarbonsäure **28** ließ sich aus ihrem Anhydrid²⁶⁾ durch milde Hydrolyse in Lösung gewinnen. Wegen des raschen Protonangriffs wurde **28** sofort in Ether umgesetzt. Die Produkte mit Benzolsulfonylchlorid ließen sich nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch als ein Gemisch von **24d** und **25d** identifizieren.

Die beim Angriff von Benzolsulfonylchlorid an **21** beobachtete Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Verdünnung der Ausgangssubstanzen und der Konzentration des zugesetzten Chlorids lehrt (s. Tab. 3), daß die Aktivierungsparameter der produktbildenden Schritte nicht analog der Chlorierung von **21** berechnet werden können. Auch die Annahme, daß die Deprotonierung ($21 + C_6H_5SCl \rightarrow 25d$) mit Hilfe des entstehenden Chlorid-Ions bimolekular erfolgt, während sich das Lacton ($21 + C_6H_5SCl \rightarrow 24d$) unimolekular bildet, kann nicht als Erklärung für den Verdünnungseffekt herangezogen werden, weil das Allylprodukt **25d** mit steigender Konzentration an Cl^- abnimmt (s. Tab. 3 und 4). Vielmehr läßt sich dieser Konzentrationseinfluß analog dem „Massenwirkungseffekt“ einiger S_N1 -Solvolysen³³⁾ durch ein Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Zwischenstufe **29** und dem dissoziierten Salz $30 + Cl^-$ deuten.

Das Gleichgewicht zwischen einem σ -Sulfuran³⁴⁾ der allgemeinen Struktur **31** und einem Episulfonium-Ion **32** ist zur Erklärung der besonderen Reaktionsweise des Cyclooctens wahrscheinlich gemacht worden³⁵⁾.

³¹⁾ C. J. Cristol und R. Kellman, J. Org. Chem. **36**, 1866 (1971).

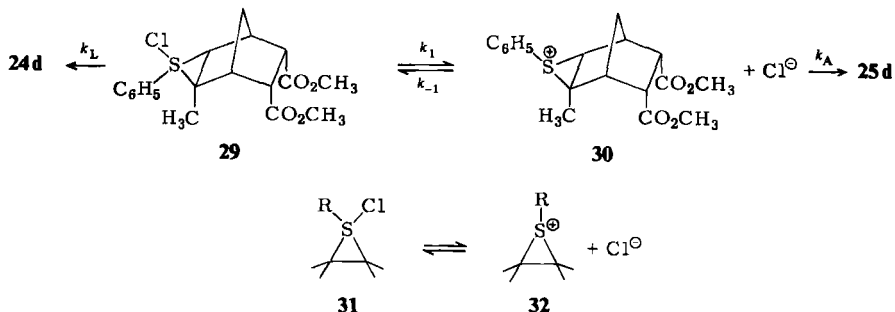
³²⁾ B. Giese, Chem. Ber. **108**, 2998 (1975).

³³⁾ O. T. Benfey, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1952**, 2488.

³⁴⁾ Nomenklatur: B. M. Trost und S. D. Ziman, J. Org. Chem. **38**, 932 (1973).

³⁵⁾ D. R. Hogg, Mech. React. Sulfur Comp. **5**, 87 (1970).

Schema 2



Die Zunahme der Allylverbindung **25d** mit sinkender Konzentration an $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ und Cl^{\ominus} sowie mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (s. Tab. 3 und 4) zeigt, daß **25d** bevorzugt aus dem Episulfonium-Ion **30** gebildet wird, während für das Lacton **24d** das σ -Sulfuran **29** die produktbildende Zwischenstufe ist. Die kinetische Behandlung der Umsetzungen gemäß Reaktionsschema 2, in das zusätzlich noch die Bildung der Zwischenstufen **29** und **30** aus **21** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ eingesetzt werden muß, ist erst nach Einführung von zwei drastischen Vereinfachungen möglich:

1. Gleichgewichtsannahme³⁶⁾: Die Zwischenstufen **29** und **30** + Cl^{\ominus} stehen während der gesamten Reaktion in einem raschen Gleichgewicht.

2. Bodensteinsches Stationaritätsprinzip³⁷⁾: Die Zwischenstufen **29** und **30** gehen im Vergleich zur ihrer Bildung aus **21** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ so rasch in die Produkte **24d** und **25d** über, daß sich eine Stationärkonzentration an **29** und **30** einstellt. Nach diesen Vereinfachungen läßt sich aus (12)–(14) die Gleichung (15) ableiten:

$$\frac{d[\text{24d}]}{dt} = k_L \cdot [\text{29}] \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{25d}]}{dt} = k_A \cdot [\text{30}] \quad (13)$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{30}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]}{[\text{29}]} \quad (14)$$

$$\frac{[\text{24d}]}{[\text{25d}]} = \frac{k_L \cdot [\text{29}]}{k_A \cdot [\text{30}]} = \frac{k_L \cdot k_{-1}}{k_A \cdot k_1} \cdot [\text{Cl}^{\ominus}] \quad (15)$$

Beim Arbeiten in Gegenwart eines großen Cl^{\ominus} -Überschusses (z. B. als Benzyltriethylammoniumchlorid) ließ sich nach Gl. (15) das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_L \cdot k_{-1} / k_A \cdot k_1$ bestimmen. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit konnten, wie vom Curtin-Hammett-Prinzip gefordert³⁸⁾, die Unterschiede in den Enthalpien $(\Delta H_A^{\ddagger} - \Delta H_L^{\ddagger}) + (\Delta H_1^{\ddagger} - \Delta H_{-1}^{\ddagger})$ und Entropien $(\Delta S_A^{\ddagger} - \Delta S_L^{\ddagger}) + (\Delta S_1^{\ddagger} - \Delta S_{-1}^{\ddagger})$ für die Übergangszustände der Reaktionen **30** \rightarrow **25d** und **29** \rightarrow **24d** ermittelt werden (s. Tab. 4).

³⁶⁾ H. Mauser, Formale Kinetik, 1. Aufl., Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.

³⁷⁾ M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. **85**, 329 (1913).

³⁸⁾ L. P. Hammett, Physikalische Organische Chemie, S. 121, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

Tab. 4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{exp}} = k_L \cdot k_{-1} / k_A \cdot k_1$ bei verschiedenen Temperaturen und Unterschiede der Enthalpien $\Delta H_0 = (\Delta H_A^* - \Delta H_L^*) + (\Delta H_1^* - \Delta H_{-1}^*)$ und Entropien $\Delta S_0 = (\Delta S_A^\ddagger - \Delta S_L^\ddagger) + (\Delta S_1^\ddagger - \Delta S_{-1}^\ddagger)$ für die Übergangszustände der Reaktionen $30 \rightarrow 25d$ und $29 \rightarrow 24d$ in Chloroform

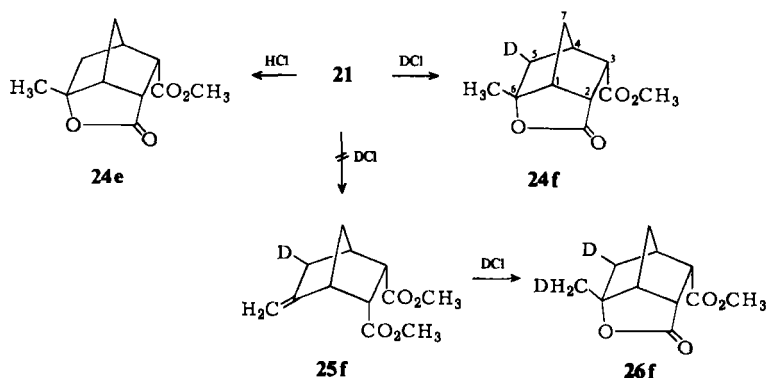
T [°C]	C_6H_5SCl [mmol/ Liter]	21 [mmol/ Liter]	Cl^\ominus [mmol/ Liter] ^{a)}	24d : 25d	$10^2 \cdot k_{\text{exp}}$	ΔH_0 [kcal/mol]	ΔS_0 [Clausius]
0	1.0	2.0	10.0	97.0:3.0	32.2		
30	1.0	2.0	10.0	93.5:6.5	14.4	$4.5 \pm 10\%$	1.0 ± 2.0
30	0.06	0.12	0.6	48:52	15.3		
50	1.0	2.0	10.0	89:11	8.1		

^{a)} Als Benzyltriethylammoniumchlorid zugesetzt.

Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} von der Verdünnung bei 30°C (s. Tab. 4, Zeilen 2 und 3) zeigt, daß die Reaktionen vom Reaktionsschema 2 durch Gl. (15) befriedigend beschrieben werden, und daß in diesen Konzentrationsbereichen die mögliche Ionenpaarbildung im zugesetzten Benzyltriethylammoniumchlorid die Cl^\ominus -Konzentration nur unwesentlich beeinflusst. Eine Beteiligung von Chlorid-Ionen bei der Deprotonierung von **30** kann demnach unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden.

D. Protonierung von **21**

Bei der Reaktion von HCl mit dem 5-Methyl-5-norbornendiester **21** entstand in quantitativer Ausbeute das Addukt **24e**. Weil das Lacton **24e** auch aus dem Methylenbornen **25e** entstehen könnte, wurde die Reaktion zusätzlich in CH_3OD durchgeführt.

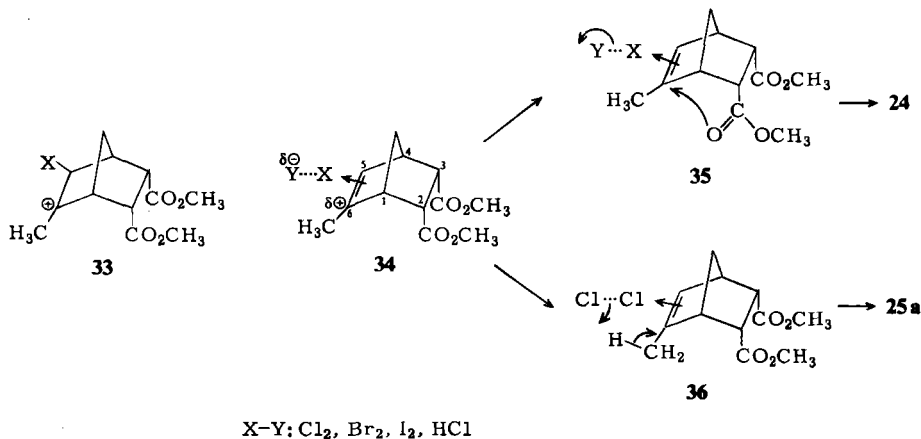


Die intermediäre Bildung von **25f** müßte das dideuterierte Lacton **26f** liefern. Mit einer Nachweisgrenze von 5% konnte **26f** im Massenspektrum und 1H -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Allein das monodeuterierte Lacton **24f** war bei der Umsetzung von HCl in CH_3OD nachweisbar.

Im IR-Spektrum erscheint neben der Esterbande bei 1720 die Lactonbande bei 1760 cm^{-1} . Das Signal von *endo*-5-H, das in **24e** ein Dublett mit verbreiterten Linien ($\delta = 2.23\text{ ppm}$, $J_{5,5} = 11.0\text{ Hz}$) ist, wird im 1H -NMR-Spektrum der deuterierten Verbindung zum verbreiterten Singulett. Das 5-*exo*-H-Signal von **24e** ($\delta = 1.42\text{ ppm}$) erscheint in **24f** nicht mehr.

E. Diskussion

Die Umsetzung von Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ mit dem 5-Methyl-5-norbornendiester **21** lieferte jeweils in regioselektiver Reaktion die Markownikoff-Addukte **24a–e**. Nur bei der Chlorierung und Benzolsulfonylchlorid-Reaktion entstanden in einer formalen Protonsubstitution unter Doppelbindungsverschiebung außerdem die Allylverbindungen **25a** und **d** (Nachweisgrenze 2%). Das Verhältnis **24a/25a** bei der Chlorierung ist unabhängig von der Konzentration der Ausgangssubstanzen, der Konzentration zugesetzter Base, der Polarität des Lösungsmittels und von photochemischer Initiierung (s. Tab. 1), die Produkte müssen demnach aus einer gemeinsamen Zwischenstufe und nach der gleichen Reaktionsordnung gebildet werden. Die nur geringfügigen Unterschiede in den Aktivierungsparametern (s. Tab. 2) zeigen, daß die Übergangszustände der konkurrierenden Reaktionswege einander sehr ähnlich sind. Weil die Lactonbildung (**21** + Cl_2 → **24a**) nur intramolekular ablaufen kann, ist damit zu rechnen, daß auch die Protonabstraktion (**21** + Cl_2 → **25a**) in einer intramolekularen Reaktion erfolgt. Dabei schließt die fehlende Bildung der Allylprodukte **25** bei der Bromierung, Iodierung und Protonierung eine gemeinsame Zwischenstufe der offenen Struktur **33** für die Halogenierung und Protonierung aus, weil im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen die Reaktionsverzweigung aus **33** nur wenig von X abhängen sollte. Gut vereinbar mit allen experimentellen Details ist dagegen eine gemeinsame Zwischenstufe der mehr oder weniger symmetrisch verbrückten Form **34**, die der produktbildenden Zwischenstufe für die Halogenierung und Protonierung von **22** sehr ähnlich ist²³⁾.



Die Lactonbildung (**34** → **24**) durchläuft durch nucleophilen Esterangriff an C-6 den Übergangszustand **35**; hierbei muß die X–Y-Bindung gebrochen werden. Ist wie bei Chlor die Aktivierungsenthalpie der Heterolyse von X–Y sehr groß, dann kann als Nebenreaktion der Angriff auf die Allylposition konkurrieren. Vermutlich erfolgt die Protonübertragung gemäß Übergangszustand **36** auf das austretende Chlorid-Ion, dessen Bindungsbruch dann teilweise durch H–Cl-Bildung kompensiert wird³⁹⁾. Der große Abstand zwischen der allylischen Methyl- und der Estercarbonylgruppe im noch nicht

³⁹⁾ Dieser Mechanismus stimmt mit dem Vorschlag von R. T. Arnold und W. W. Lee²¹⁾ weitgehend überein.

umhybridisierten π -Komplex **34** macht eine intramolekulare Protonenübertragung auf die Estergruppe unwahrscheinlich.

Ein völlig anderes Verhalten verrät die Reaktion von C_6H_5SCl mit dem 5-Methyl-5-norbornendiester **21**. Hier war das Verhältnis des Lacton- zum Allylprodukt (**24d**:**25d**) ganz wesentlich von der Verdünnung des Benzolsulfonylchlorids, der Konzentration des zugesetzten Benzyltriethylammoniumchlorids und der Polarität des Solvens abhängig (s. Tab. 3 und 4). Die experimentellen Daten lassen sich gut mit den rasch ineinander überführbaren Zwischenstufen $29 \rightleftharpoons 30 + Cl^-$ deuten (Abschnitt C). Dabei zeigt die Zunahme des Lactons **24d** mit steigender Konzentration der Chlorid-Ionen und sinkender Polarität des Lösungsmittels seine bevorzugte Bildung aus dem σ -Sulfuran **29** an, während der Allylthioether **25d** aus dem Episulfonium-Ion **30** entsteht, in dem die Acidität der C–H-Bindung durch die benachbarte positive Ladung erhöht wird. Weil in Chloroform die Ablösung des Protons durch das Chlorid-Ion ausgeschlossen werden konnte (s. Tab. 4) und in **30** die C–CH₃-Bindung unter Umhybridisierung vermutlich abgebeugt ist^{23,40)}, vermag die hier sterisch günstig angeordnete Estergruppe das Proton zu übernehmen (s. Abb.).

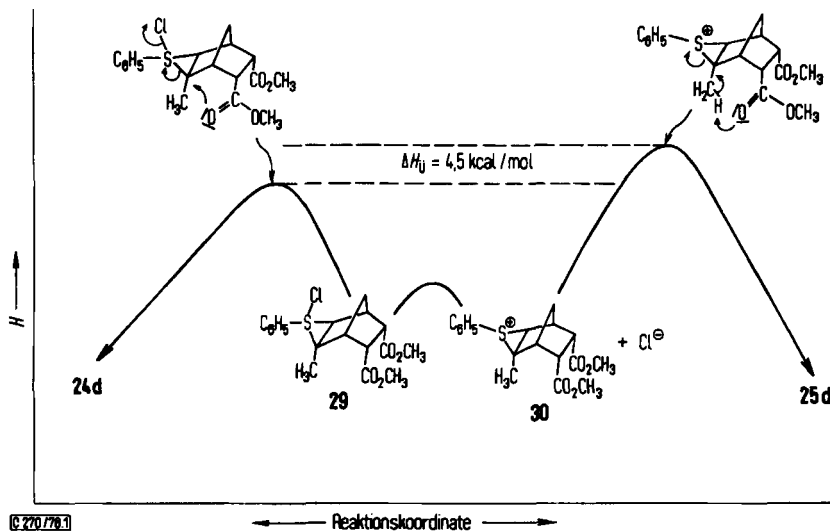


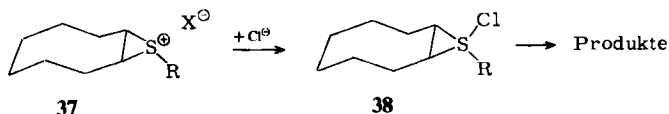
Abb.: Reaktionsprofil für die Bildung von **24d** und **25d** aus den Zwischenstufen **29** und **30** in Chloroform

Während die Übergangszustände in ihren Entropien vergleichbar sind, besitzt der zum Allylthioether **25d** führende Übergangszustand eine um 4,5 kcal/mol höhere Enthalpie.

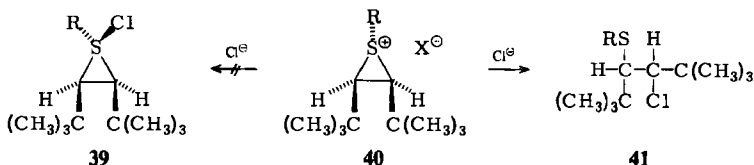
Bedeutet der Weg zum „Addukt“ **24d** über das σ -Sulfuran **29**, daß bei allen Sulfonylchlorid-Anlagerungen an Olefine die σ -Sulfurane **31** die produktbildenden Zwischenstufen sind? Sicherlich nicht! Vielmehr zeigen unsere Ergebnisse zusammen mit den literaturbekannten Experimenten, daß ein Episulfonium-Ion (**32**) je nach der Struktur der Ausgangsolefine unterschiedlich reagieren kann. Werden, wie im Cyclooctenepisulfonium-

⁴⁰⁾ D. C. Owsley, G. K. Helmkamp und M. F. Rettig, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5239 (1969).

salz **37** die Kohlenstoffatome abgeschirmt, so erfolgt der Angriff des Chlorid-Ions am Schwefel unter Bildung des σ -Sulfurans **38**^{40, 41}.

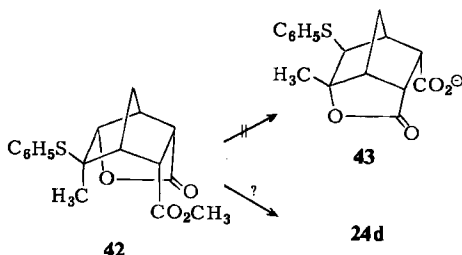


Ist dagegen der Angriff auf den Schwefel wie im Episulfoniumsalz **40** sterisch behindert, dann tritt das Addukt **41** auf, ohne daß ein σ -Sulfuran **39** gebildet wird⁴².



Das aus **21** entstandene σ -Sulfuran **29** besitzt, wie das Episulfonium-Ion **30**, geeignete Nachbargruppen, die an den Kohlenstoffatomen des Dreirings angreifen können. Dennoch wurde nicht die für Benzolsulfonylchloride typische Anti-Markownikoff-Addition²⁵ beobachtet, wohl weil sich die Pressung der van der Waals-Radien der *endo*-Methyl- und der *endo*-Methoxycarbonylgruppen im Anti-Markownikoff-Addukt **42** schon im Übergangszustand stark auswirken.

Eine nachträgliche Isomerisierung des möglicherweise primär gebildeten Anti-Markownikoff-Produkts **42** zum Markownikoff-Addukt **24d** ist sehr unwahrscheinlich, weil die unter Wanderung der $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ -Gruppe und Öffnen des Lactonrings entstehende Verbindung **43** nicht nachgewiesen werden konnte. Die direkte Umwandlung von **42** in **24d** würde nicht nur die Wanderung der Phenylthio-Gruppe sondern auch die Übertragung der Estermethyl-Gruppe auf den benachbarten Lacton-Sauerstoff erfordern.



Fehlte, wie im 2-Methyl-2-norbornen, die nucleophile Nachbargruppe, dann trat keine Adduktbildung auf; erhöhte man dagegen die Nucleophilie der Nachbargruppe wie in der Disäure **28**, so vergrößerte sich der Anteil des Lactons.

Unsere Experimente sind somit ein weiterer Hinweis auf die vielseitige Reaktionsfähigkeit von Episulfonium-Ionen, die nicht nur als ambidente Teilchen am C- oder S-Atom, sondern in geeigneten Systemen auch an der benachbarten C-H-Bindung angegriffen werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

⁴¹) D. C. Owsley, G. K. Helmkamp und S. N. Spurlock, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3606 (1969).

⁴²) P. Raynolds, S. Zonnebelt, S. Bakker und R. M. Kellog, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3146 (1974).

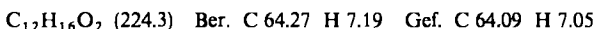
Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: in CDCl₃-Lösung, Varian A-60, Tetramethylsilan als innerer Standard ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm). – IR-Spektren: Beckman Spektralphotometer IR 5 A. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Gaschromatograph F 20 mit den Säulen SE 30, 15%, 1 m Länge, und SE 52, 2.5%, 1 m Länge. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

A. Synthese der Ausgangssubstanzen

1. *Estergemisch aus 21 und 22*: 120 g (0.67 mol) des aus Methylcyclopentadien²⁴⁾ und Maleinsäureanhydrid erhaltenen Diels-Alder-Gemisches²⁶⁾ wurden mit 700 ml wasserfreiem Methanol 20 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abziehen des Alkohols mit Diazomethan in Ether verestert. 125 g (89%) des 1:1-Estergemisches wurden bei 92–96°C/0.15 Torr abdestilliert.

2. *Reindarstellung des 5-Methyl-5-norbornen-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-dimethylesters (21)*: 112 g (0.50 mol) des 1:1-Gemisches aus **21** und **22** wurden bei –60°C in 600 ml Ether langsam mit 53.0 g (0.35 mol) Benzolsulfonylchlorid⁴³⁾ in 200 ml Ether versetzt. Nach Entfärbung der Lösung (**4d**) wurde vom Niederschlag (Gemisch aus **23a, b**, **24d** und **25d**) abfiltriert und die Mutterlauge fraktioniert. Bei 58–60°C/0.02 Torr gingen 24.2 g (22%, bezogen auf **21** im Gemisch) isomerenfreier Diester **21** über. n_D^{25} 1.4858. – IR (fl.): C–H 3060, 2945; C=O 1735; C–O 1194 cm⁻¹. – ¹H-NMR: CCH₃ d $\delta = 1.79$; OCH₃ s 3.63; 6-H m 6.95; 7-H_{anti} m 1.30; 7-H_{syn} m 1.56 ppm; $J_{6,8} = 1.7$ Hz.



3. *Reindarstellung des 1-Methyl-5-norbornen-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-dimethylesters (22)*: 120 g (0.67 mol) des aus Methylcyclopentadien²⁴⁾ und Maleinsäureanhydrid erhaltenen Diels-Alder-Gemisches²⁶⁾ wurden mit 1 Liter 1proz. schwefelsaurer Methanollösung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde durch Zugabe von Na₂CO₃ neutralisiert und eingengt. Die Lösung des in Chloroform aufgenommenen flüssigen Rückstands wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Bei 75–77°C/0.2 Torr gingen 63.1 g (84%, bezogen auf **22** im Gemisch) isomerenfreier Diester **22** über, dessen physikalische Eigenschaften mit den Literaturdaten^{26, 44)} übereinstimmten.

4. *Konkurrenzkinetik der C₆H₅SCl-Reaktion mit 21 und 22*: Zu etwa 20 mg eines genau eingewogenen Gemisches von **21** und **22** ($\approx 1:1$) und einer definierten Menge Phthalsäure-dimethylester in 10.0 ml Ether wurden bei 25°C 0.20 ml (0.038 mmol) C₆H₅SCl in Ether gegeben. Nach völliger Entfärbung der Lösung wurden die Endkonzentrationen von **21** und **22** mit Hilfe des Standards Phthalsäure-dimethylester gaschromatographisch bestimmt. Die Auswertung nach den üblichen Methoden der Konkurrenzkinetik³⁰⁾ ergab mit einem experimentell bestimmten Fehler von $\pm 10\%$, daß das disubstituierte Olefin **22** 9.5 mal schneller mit C₆H₅SCl reagiert als das trisubstituierte Olefin **21**.

B. Halogenierung von 21

1. *5-exo-Brom-3-endo-methoxycarbonyl-6-exo-methylnorbornan-2-endo,6-endo-carbolacton (24b)*: Zu 0.50 g (2.2 mmol) **21** in 60 ml Ether wurden unter Rühren 0.35 g (2.2 mmol) Brom in 25 ml CCl₄ getropft. Anschließend wurde eine Probe gaschromatographisch untersucht. Neben 96% des Hauptprodukts **24b** (SE 30, 15%, 1 m, 180°C, Retentionszeit 15.5 min) waren noch drei gleich große Peaks mit den Retentionszeiten 10.3, 13.2 und 26.1 min zu je 1% zu erkennen. Das Bromlacton **24b** wurde nach Einengen der Lösung aus Ether/Aceton (16:1) umkristallisiert, wobei 4.6 g (72%) als farblose Blättchen anfielen. Analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

⁴³⁾ H. Lecher und F. Holschneider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 755 (1924).

⁴⁴⁾ B. Giese, Chem. Ber. **107**, 819 (1974).

Tab. 5. Chemische Verschiebungen ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) bei 60 MHz der Lactone bzw. Diester **24–26**

	5-H _{endo}	7-H _{syn}	7-H _{anti}	6-CH ₃ bzw. 8-H	OCH ₃	$J_{5,7\text{anti}}$	$J_{7,7}$
24a	d 4.75	m 2.31	m 1.75	s 1.60	s 3.78	2.5	11.9
24b	d 4.84	m 2.37	m 1.73	s 1.68	s 3.77	2.5	11.8
24c	d 5.01	m 2.38	m 1.78	s 1.79	s 3.75	2.9	11.8
24d	d 4.32	m 2.25	m 1.62	s 1.63	s 3.74	2.7	11.7
25a	s 5.22	m 2.15	m 1.52	m 5.29	s 3.66 s 3.72		10.2
25d	m 4.82	m 2.08	m 1.46	m 5.24	s 3.72		10.5
26a	s 4.87	m 2.38	m 1.75	s 3.98	s 3.78		11.6
26d	d 4.38	m 2.23	m 1.64	d 3.42 d 3.72	s 3.74	2.8	11.8

Tab. 6. Physikalische Daten und analytische Werte der Lactone bzw. Diester **24–26**

	Schmp. (°C) bzw. Sdp. (°C)/Torr	IR (KBr) νC=O	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	X
24a	103–104	1718, 1776	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₄ (244.7)	Ber. 54.00 Gef. 53.74	5.36 5.12	14.49 14.67
24b	115–116	1720, 1775	C ₁₁ H ₁₃ BrO ₄ (289.1)	Ber. 45.70 Gef. 45.59	4.53 4.62	27.64 27.48
24c	135–137	1718, 1765	C ₁₁ H ₁₃ I O ₄ (336.1)	Ber. 39.31 Gef. 39.13	3.90 3.99	
24d	84–85	1730, 1785	C ₁₇ H ₁₈ O ₄ S (318.4)	Ber. 64.13 Gef. 64.03	5.70 5.83	10.07 9.93
25a	60–65/0.1	1730	C ₁₂ H ₁₅ ClO ₄ (258.7)	Ber. 55.71 Gef. 55.55	5.84 5.78	13.70 13.55
25d	80–81	1735	C ₁₈ H ₂₀ O ₄ S (332.4)	Ber. 65.04 Gef. 64.96	6.06 5.79	9.65 9.39
26a	67–75/0.1	1738, 1795				
26d	138–140	1732, 1784	C ₂₃ H ₂₂ O ₄ S (426.6)	Ber. 64.76 Gef. 64.57	5.20 5.35	15.03 14.94

2. *5-exo-Iod-3-endo-methoxycarbonyl-6-exo-methylnorbornan-2-endo,6-endo-carbolacton (24c)*: 0.80 g (3.6 mmol) **21** wurden in 80 ml Ether mit 0.90 g (3.5 mmol) Iod **7d** bei Raumtemp. belassen. Die noch nicht völlig entfärbte Lösung zeigte im Gaschromatogramm (SE 30, 15%, 1 m, 180°C) neben 60.5% des Iodlactons **24c** (Retentionszeit 22.7 min) und 35.8% des H-Lactons **24e** (das Produkt der Protonierung von **21**, Retentionszeit 7.3 min) noch zwei Nebenprodukte zu je 1.8% (Retentionszeiten 15.2 und 19.5 min). Das überschüssige Iod wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit wäbr. Natriumthiosulfatlösung entfernt. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Ether/Aceton (2:1) erhielt man 0.41 g (34%) farblose Kristalle; analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

3. *5-exo-Chlor-3-endo-methoxycarbonyl-6-exo-methylnorbornan-2-endo,6-endo-carbolacton (24a)*: In eine Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **21** in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff leitete man bis zu einer Gewichtszunahme von 0.45 g (6.3 mmol) trockenes Chlor ein. Nach 5 min wurde N₂ durch die Lösung geblasen, das Lösungsmittel abgezogen und das Öl im Kugelrohr destilliert. Die bei

60–65°C Ofentemp. und 0.1 Torr übergehende Substanz bestand zu etwa 80% aus **24a**. Nach Umkristallisation aus Ether/Aceton 0.42 g (39%) farblose Kristalle; analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

4. *5-exo-Chlor-6-methylenbornan-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-methylester (25a)*: Ein nach B. 3 hergestelltes Gemisch wurde durch präp. Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Essigester 70:30). Aus der Zone mit $R_F = 0.68 - 0.77$ wurden 90 mg (7.8%) **25a** als Öl erhalten, das sich der Kristallisation widersetzte. Analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

5. *5-exo-Chlor-6-exo-(chloromethyl)-3-endo-(methoxycarbonyl)nornornan-2-endo,6-endo-carbolacton (26a)*: Die bei 67–75°C Ofentemp./0.1 Torr übergehende Fraktion der unter 3. beschriebenen Umsetzung wurde durch präp. Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Essigester 70:30). Aus der Zone mit $R_F = 0.47 - 0.53$ ließen sich 60 mg (5%) des Lactons **26a** im Gemisch mit 7% **24a** anreichern, das nicht entfernt werden konnte. Analytische Daten von **26a** s. Tab. 5 und 6.

6. *Bestimmung der Produktgemische in Tab. 1 und 2*: Jeweils etwa 1.0 mM Lösungen von **21** und Cl_2 in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden bei den angegebenen Temperaturen vereinigt. Nach Beendigung der Reaktionen (15 min bei +25°C und 21 d bei –60°C) wurden die eingengten Lösungen auf einer SE 30-Säule (15%, 1 m) analysiert. Die Retentionszeiten betragen für **24a** 34.2 min/150°C und für **25a** 27.6 min/150°C. Die Ausb. an **26a** konnte im gleichen analytischen Experiment ermittelt werden, wenn nach 40 min bei 150°C die Temp. des Gaschromatographen auf 200°C erhöht wurde. **26a** erschien dabei nach 5.0 min bei 200°C.

C. Benzolsulfonylchlorid-Reaktionen mit **21**

1. *3-endo-Methoxycarbonyl-6-exo-methyl-5-exo-(phenylthio)nornornan-2-endo,6-endo-carbolacton (24d)*: Zu 4.60 g (20.5 mmol) **21** in 300 ml Ether tropfte man 2.97 g (20.5 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 100 ml Ether. Nach 2 d bei 20°C war die Lösung restlos entfärbt. Die bei der Destillation im Siedebereich 77–80°C/0.08 Torr erhaltene Fraktion wurde auf **25d** weiterverarbeitet. Die Fraktion bei 105–115°C/0.08 Torr lieferte nach Umkristallisation aus Ether/Aceton 2.00 g (30.6%) farblose Kristalle von **24d**. Analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

2. *6-Methylen-5-exo-(phenylthio)nornornan-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-dimethylester (25d)*: Die Fraktion zwischen 77–80°C/0.08 Torr des Ansatzes C. 1 wurde durch präp. Schichtchromatographie auf Kieselgel mit Benzol/Essigester (60:40) aufgetrennt. Aus der Zone mit $R_F = 0.77$ bis 0.88 wurden 0.65 g (9.5%) **25d** nach Umkristallisieren aus Ether/Aceton analysenrein erhalten. Analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

3. *3-endo-Methoxycarbonyl-5-exo-phenylthio-6-exo-(phenylthiomethyl)nornornan-2-endo,6-endo-carbolacton (26d)*: Zu 2.00 g (8.90 mmol) **21** in 150 ml Ether wurden 2.58 g (17.8 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 30 ml Ether getropft. Nach 2 d wurde das Lösungsmittel und überschüss. Benzolsulfonylchlorid i. Vak. abgezogen. Nach Zugabe von etwas Ether kristallisierte ein farbloser Feststoff, aus Ether/Aceton Ausb. 0.81 g (21%); analytische Daten s. Tab. 5 und 6.

4. *Entschwefelung von 24d und 26d mit Raney-Nickel*: Raney-Nickel wurde dreimal in Methanol aufgeschlämmt und anschließend mit Benzol gewaschen. Je 10 g der so erhaltenen Aufschlämmlung wurden mit 2.0 mmol **24d** bzw. 1.0 mmol **26d** in 50 ml Benzol 5 h unter Rückfluß behandelt. In den filtrierten Lösungen konnte gaschromatographisch allein das Lacton **24e** mit Ausbeuten von 25–30% nachgewiesen werden. Diese geringen Ausbeuten sind vermutlich auf Adsorption des Lactons **24e** am Raney-Nickel zurückzuführen⁴⁵⁾.

⁴⁵⁾ J. A. Berson und W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6045 (1956).

5. 2-Methylen-3-exo-(phenylthio)norboman (**27**): Zu 1.50 g (13.8 mmol) 2-Methyl-2-norboman⁴⁶⁾ in 100 ml Ether wurden 2.05 g (14.2 mmol) Benzolsulfonylchlorid in 50 ml Ether gegeben. Nach 18 h zeigte das Gaschromatogramm **27** in 93proz. Ausb. an (Säule SE 52, 2.5%, 1 m, 180°C, Retentionszeit 2.8 min). Die Nebenprodukte mit Retentionszeiten von 2.5 min (2%) und 4.4 min (5%) wurden nicht isoliert. Einengen und Fraktionieren i. Vak. ergaben 2.98 g (76%) **27**. Sdp. 84–87°C/0.03 Torr, n_D^{25} 1.5895. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten³¹⁾ überein.

C₁₄H₁₆S (216.3) Ber. C 77.72 H 7.45 S 14.82 Gef. C 77.55 H 7.65 S 14.62

5. Umsetzung der 5-Methyl-5-norboman-2-endo,3-endo-dicarbonensäure (**28**) mit Benzolsulfonylchlorid: Die Säure **28** wurde nach zweitägiger Hydrolyse ihres Anhydrids²⁶⁾ bei 25°C und Ausschütteln mit Chloroform in Lösung erhalten. In der eingeengten Lösung waren die Anhydridbanden (IR: 1776, 1849 cm⁻¹) zugunsten der Säureabsorption (IR: 1702 cm⁻¹) verschwunden. Wegen der raschen Autoprotolyse²⁶⁾ wurde **28** sofort in 100 mm Etherlösung mit dem gleichen Volumen an 100 mm Etherlösung von Benzolsulfonylchlorid bei 25°C umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion ließen sich die mit Diazomethan veresterten Produkte **24d** und **25d** zu 63:37% gaschromatographisch bestimmen.

6. Bestimmung der Produktgemische in Tab. 3 und 4: Das Olefin **21** wurde mit Benzolsulfonylchlorid in den entsprechenden Lösungsmitteln und bei den angegebenen Temperaturen zu definierten Lösungen vereinigt. Arbeitete man bei Zusatz von Chlorid-Ionen, so wurde mit einer Lösung von Benzyltriethylammoniumchlorid⁴⁷⁾ in THF bzw. CHCl₃ (s. Tab. 3 und 4) aufgefüllt. Die Analyse der Produkte wurde mit den weitgehend eingeengten Lösungen gaschromatographisch durchgeführt. Die Retentionszeiten auf der Säule SE 52, 2.5%, 1 m bei 200°C betragen für **24d** 19.3 min und für **26d** 13.8 min.

D. Protonierung von **21**

1. 3-endo-Methoxycarbonyl-6-exo-methylnorboman-2-endo,6-endo-carbolacton (**24e**): Eine Lösung von 0.70 g (3.1 mmol) **21** in 50 ml Methanol wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 3 d ließen sich nach Einengen der Lösung und Umkristallisation aus Ether/Aceton 0.42 g (64%) farblose Kristalle isolieren. Die physikalischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein²⁶⁾.

2. 5-exo-Deuterio-3-endo-methoxycarbonyl-6-exo-methylnorboman-2-endo,6-endo-carbolacton (**24f**): Die Umsetzung von 70 mg (0.31 mmol) **21** mit 20 mg (0.56 mmol) Chlorwasserstoff in CH₃OD lieferte 38 mg (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 71–72°C. Im Massenspektrum (70 eV) war nur monodeuteriertes Material sichtbar: $m/e = 211$ (M⁺), 183 (M⁺ – CO).

⁴⁶⁾ C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn und B. Waegell, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2183 (1965).

⁴⁷⁾ Herrn Prof. H. Prinzbach danken wir für die Überlassung des Benzyltriethylammoniumchlorids.