

## Solvolyse von Spirocyclopropylsubstituierten Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-3-yl-estern Ein Hinweis auf ein nichtplanares Carbokation

Junes Ipaktschi\*, Mohammed N. Iqbal und M. Ghandi

Arya-Mehr University of Technology, Department of Chemistry,  
P. O. Box 3406, Teheran, Iran

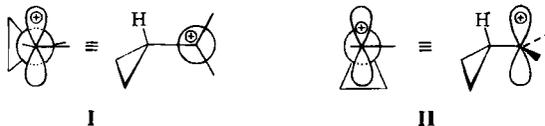
Eingegangen am 6. Dezember 1976

Die epimeren Alkohole **5a/6a** sowie **14a/15a** wurden synthetisiert und die Solvolyse ihrer 3,5-Dinitrobenzoate untersucht. Es wurde ein bevorzugter Angriff des Nucleophils von der *endo*-Seite auf **32** festgestellt. Dies ließ sich auf eine Nicht-Planarität des Carbenium-Kohlenstoffatoms in **32** zurückführen. Unterstützt wurde diese Hypothese durch die Solvolyseergebnisse von **14c** und **15c**. Die Ursache für die Abweichung von einem planaren Carbenium-Ion in **32** wird diskutiert.

### Solvolysis of Spirocyclopropyl-substituted Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-3-yl Esters Evidence for Nonplanar Carbocation

The epimeric alcohols **5a/6a** and **14a/15a** have been synthesized, and the solvolysis of their 3,5-dinitrobenzoates has been investigated. A preferential *endo*-attack of the nucleophile on **32** is observed. This is attributed to the nonplanarity of the carbenium center in **32**. The results of solvolysis of **14c** and **15c** support this hypothesis. The cause for the deviation from a planar carbocation in **32** is discussed.

Kinetische Untersuchungen der Solvolyse einer Reihe von sekundären Cyclopropylmylestern haben gezeigt, daß die C–C-Bindungen der Cyclopropylgruppe mit ihrem erhöhten P-Charakter besonders gut in der bisektierten Konformation I das kationische Zentrum stabilisieren können<sup>1)</sup>. Aus theoretischen Überlegungen läßt sich zwischen I und der durch Drehung der Cyclopropylgruppe um 90° resultierenden senkrechten Konformation II ein Stabilitätsunterschied von 26 kcal/mol (CNDO)<sup>2)</sup>, 22.2 kcal/mol

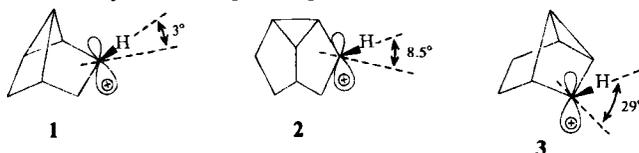


<sup>1)</sup> V. Buss, R. Gleiter und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3927 (1971); H. G. Richey jr. in Carbonium Ions, Vol. III, Chapter 25, G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Ed., Wiley-Interscience, New York, N. Y. 1972; K. B. Wiberg, B. A. Hess und A. J. Ashe, ebenda, Chapter 26.

<sup>2)</sup> K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).

(INDO)<sup>3)</sup>, 22 kcal/mol (NDDO)<sup>4)</sup>, 19 kcal (ASMO-SCF)<sup>5)</sup>, 17.5 kcal/mol (STO-3G)<sup>6)</sup> und 9 kcal/mol (ETH)<sup>7)</sup> abschätzen.

INDO-Berechnungen<sup>3)</sup> haben kürzlich gezeigt, daß in starren und gespannten Systemen wie **1–3**, wo aus geometrischen Gründen eine bisektierte Anordnung des Cyclopropylcarbinyln-Systems nicht möglich ist, diese durch eine „out of plane“-Deformation der C–H-Bindung von 3–29° am eigentlich sp<sup>2</sup>-hybridisierten carbokationischen Zentrum angenähert werden kann. Aus dieser Nicht-Planarität resultiert dann für das Carbenium-Kohlenstoffatom eine Hybridisierung von sp<sup>>2</sup><sup>8)</sup>.



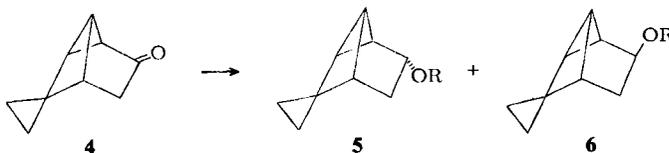
Wir berichten hier über unsere Ergebnisse bei der Solvolyse von *endo*- und *exo*-Spiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-yl-estern **5b** und **6b**, sowie von *endo*- und *exo*-Spiro[cyclopropan-1,4'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-yl-estern **14c** und **15c**, die eine experimentelle Stütze zu dieser Hypothese ergeben.

## Synthesen

### a) Darstellung der Spiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-yl-ester **5b** und **6b**

Die Reduktion von Spiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-on- (**4**)<sup>9)</sup> mit Lithiumalanat ergab mit 91proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden *endo*- und *exo*-Alkohole **5a** und **6a** im Verhältnis 3:1<sup>10)</sup>, die durch Destillation über eine Drehbandkolonne rein erhalten wurden.

Mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin wurden die entsprechenden Ester **5b** und **6b** gewonnen.



**5a, 6a:** R = H

**5b, 6b:** R = 3,5-Dinitrobenzoyl

<sup>3)</sup> R. D. Bach, J. H. Siefert, M. Thomas, R. A. Greengard und N. A. LeBel, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8182 (1973).

<sup>4)</sup> P. v. R. Schleyer und V. Buss, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5880 (1969).

<sup>5)</sup> T. Yonezawa, H. Nakatsuji und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2788 (1966).

<sup>6)</sup> L. Radom, J. A. Pople, V. Buss und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6380 (1970).

<sup>7)</sup> R. Hoffman, J. Chem. Phys. **40**, 2480 (1964).

<sup>8)</sup> MO-Berechnungen zeigen für Ethyl- bzw. Propyl-Kation ebenfalls eine Abweichung von der Planarität, siehe: L. Radom, J. A. Pople, V. Buss und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **94**, 311 (1972); R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 3189 (1971); V. Buss, P. v. R. Schleyer und L. C. Allen in Topics in Stereochemistry, Vol. 7, S. 253, N. L. Allinger und E. L. Eliel, Ed., Interscience Publishers, New York, N. Y. 1973.

<sup>9)</sup> J. Ipaktschi, Chem. Ber. **105**, 1840 (1972); Tetrahedron Lett. **1969**, 2153.

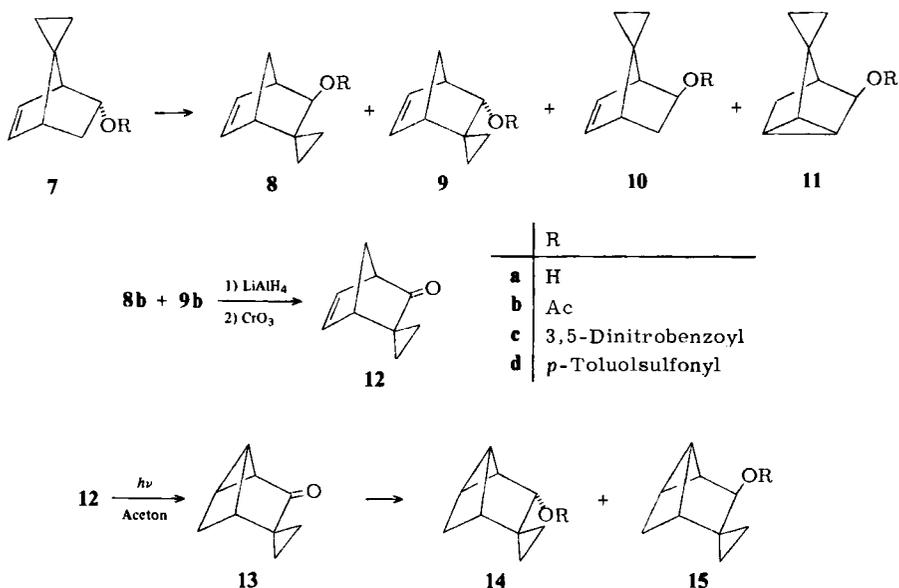
<sup>10)</sup> Die Konstitution der beiden epimeren Alkohole wurde durch Vergleich mit der Stammverbindung dieser Reihe sichergestellt, siehe Lit.<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> R. K. Lustgarten, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1275 (1971).

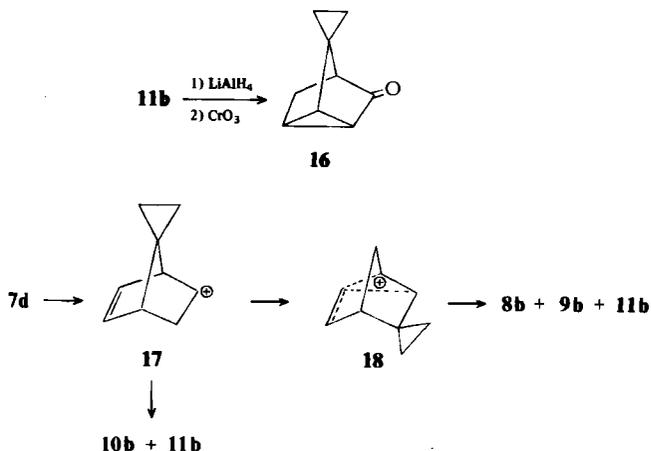
b) Darstellung der Spirocyclopropan-1,4'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-yl-ester 14c und 15c

Die Synthese von 14c und 15c folgte dem Formelschema 1:

Formelschema 1



Die präparative, mit Natriumacetat gepufferte, Acetolyse von 7d führte nach 70 h mit 62proz. Ausbeute zu den Acetaten 8b–11b im Verhältnis ca. 75:10:10:5. Die Konstitution der Acetate 8b, 9b und 11b ließ sich aufgrund der spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) sowie Oxidation der korrespondierenden Alkohole zu den entsprechenden Ketonen 12 und 16 beweisen. Die Konstitution von 10b ist durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe gesichert.



Es ist interessant, daß im Gegensatz zur Acetolyse von **7d**, wo als Hauptprodukt die epimeren Acetate **8b** und **9b** entstehen<sup>12)</sup>, bei der Acetolyse von sowohl *exo*- als auch *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-tosylat als Hauptprodukte die entsprechenden Nor-tricyclan-Derivate gebildet werden<sup>13)</sup>. Wie bereits bei anderen Beispielen gezeigt<sup>14)</sup>, isomerisiert sich das aus **7d** primär gebildete, solvatisierte Kation **17** infolge des stabilisierenden Einflusses der Cyclopropylgruppe zu **18**. Der Angriff von Acetat-Ionen auf dieses Kation führt zu **8b** und **9b**. Die Bildung von **10b** läßt sich sowohl aus **17** als auch **18** erklären.

In Analogie zu anderen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen führte die aceton-sensibilisierte Photolyse einer 0.03 M Lösung von **12** mit einem Hg-Niederdruckbrenner in 75proz. Ausbeute zu dem „Oxa-di- $\pi$ -methan“<sup>15)</sup>-Produkt **13**.

Im Einklang mit dieser Konstitution sind die spektroskopischen Daten: Im IR-Spektrum fehlt eine C=C-Schwingung, und die Carbonylabsorption erscheint bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist, neben zwei Multipletts bei  $\tau = 6.87-7.52$  (2H) und  $7.62-8.19$  (3H), ein angenähertes Dublett von Dubletts bei  $\tau = 8.55$  (1H,  $J = 10\text{ Hz}$ ,  $J' = 2.5\text{ Hz}$ ) auf. Die Protonen des Spirocyclopropanringes ergeben eine stark aufgespaltene Absorption zwischen  $\tau = 8.84$  und  $9.70$ . Die Reduktion von **13** mit Lithiumalanat führte im Verhältnis 60 : 40 zu den epimeren Alkoholen **14a** und **15a**<sup>10)</sup>. Während **14a** durch die Destillation über eine Drehbandkolonne rein isoliert werden konnte, wurde **15a** für die präparativen Ansätze bevorzugt durch die Umwandlung des Alkoholgemisches in die entsprechenden Acetate **14b** und **15b** und Reduktion der durch präparative Gaschromatographie gereinigten Acetate mit Lithiumalanat erhalten. Die beiden Alkohole **14a** und **15a** wurden mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in die Dinitrobenzoate **14c** und **15c** übergeführt.

## Ergebnisse

Alle 3,5-Dinitrobenzoate wurden in 60proz. Aceton solvolysiert; der Reaktionsverlauf wurde konduktometrisch verfolgt. Die Solvolysen verliefen stets nach 1. Ordnung. Die Solvolysedaten der Dinitrobenzoate **5b**, **6b**, **14c** und **15c** sind mit denjenigen analoger Verbindungen in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die Epimerenpaare **5b/6b** sowie **14c/15c** zu jeweils weitgehend ähnlichen Produkten führen. Zur Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte wurde die präparative Solvolyse von **5b** und **14c** in 70proz. Dioxan in Gegenwart von 2,6-Lutidin näher untersucht. Das Solvolysgemisch von **5b** bestand, nach Ausweis des Gaschromatogramms nach 10 Halbwertszeiten, aus 8 Komponenten. Die Verbindungen **5a**, **6a**, **21** und **22** (Epimerenpaare im Verhältnis 3 : 1), die gemeinsam 93% des Solvolyseproduktes ausmachten, wurden isoliert.

<sup>12)</sup> Die Acetolysegeschwindigkeit dieser Verbindung ist von C. F. Wilcox jr. und R. G. Jesaitis, Tetrahedron Lett. **1967**, 2567, gemessen worden. Eine Produktanalyse wird dort jedoch nicht angegeben.

<sup>13)</sup> S. Winstein und M. Shatavsky, J. Am. Chem. Soc. **78**, 593 (1956).

<sup>14)</sup> D. Lenoir, P. v. R. Schleyer und J. Ipaktschi, Liebigs Ann. Chem. **750**, 28 (1971).

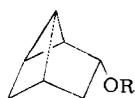
<sup>15)</sup> Zusammenfassende Artikel siehe: S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman, Chem. Rev. **73**, 531 (1973); W. G. Dauben, G. Lodder und J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. **54**, 73 (1975); K. Schaffner, Tetrahedron **32**, 641 (1976); K. N. Houk, Chem. Rev. **76**, I (1976).

Tab. 1. Solvolysegeschwindigkeit von **5b**, **6b**, **14c**, **15c** und analogen Verbindungen

Edukt	Solvens	Temp. °C	$k$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
<b>5b</b>	60proz. Aceton	25.0 <sup>b)</sup>	$1.94 \times 10^{-6}$
		$76.47 \pm 0.03$	$6.59 \pm 0.38 \times 10^{-5}$
		$99.62 \pm 0.03$	$2.35 \pm 0.26 \times 10^{-4}$
<b>6b</b>	60proz. Aceton	25.0 <sup>b)</sup>	$1.93 \times 10^{-7}$
		$76.45 \pm 0.02$	$7.35 \pm 0.06 \times 10^{-5}$
		$99.97 \pm 0.02$	$6.49 \pm 0.17 \times 10^{-4}$
<b>14c</b>	60proz. Aceton	25.0 <sup>b)</sup>	$2.96 \times 10^{-4}$
		$24.95 \pm 0.05$	$2.95 \pm 0.1 \times 10^{-4}$
		$50.81 \pm 0.03$	$1.65 \pm 0.04 \times 10^{-3}$
<b>15c</b>	60proz. Aceton	25.0 <sup>b)</sup>	$4.09 \times 10^{-4}$
		$24.95 \pm 0.05$	$4.07 \pm 0.1 \times 10^{-4}$
		$50.11 \pm 0.05$	$3.40 \pm 0.1 \times 10^{-3}$
<b>19b</b>	70proz. Aceton	99.6	$4.59 \pm 0.06 \times 10^{-5}$ <sup>c)</sup>
<b>20b</b>	70proz. Aceton	99.6	$2.94 \pm 0.06 \times 10^{-5}$ <sup>c)</sup>

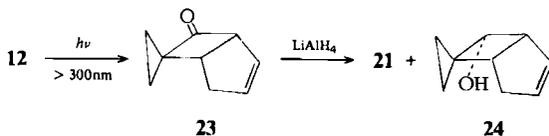
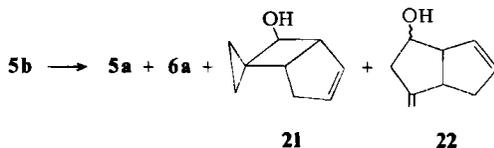
a) Mittelwert aus 2 Messungen.

b) Ber. aus den Werten bei anderen Temperaturen.

c) Siehe Lit.<sup>11)</sup>.**19****20**

	R
<b>a</b>	H
<b>b</b>	<i>p</i> -Nitrobenzoyl

**5a** sowie **6a** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert, **21** durch unabhängige Synthese gesichert: 6stdg. direkte Belichtung von **12** mit Licht der Wellenlänge  $> 300$  nm ergab (nach destillativer Aufarbeitung) durch 1,3-Acyliwanderung<sup>15)</sup> in 62proz. Ausbeute **23**.

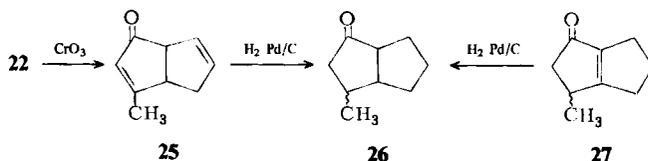


Die Konstitution **23** wurde zusätzlich zum Syntheseweg durch spektroskopische Daten gesichert: die massenspektrometrisch ermittelte Molekülmasse weist auf ein Isomeres von **12** hin; die Carbonylschwingung bei  $1770\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für ein Vierringketon und schließlich wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die olefinischen Protonen ein Multipllett zwischen  $\tau = 4.03$ – $5.52$  und für 1-H ein Multipllett zentriert um  $\tau = 5.7$  registriert. Das Spektrum zeigt ferner zwei weitere Gruppen von Multiplletts bei  $\tau =$

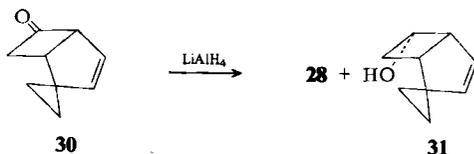
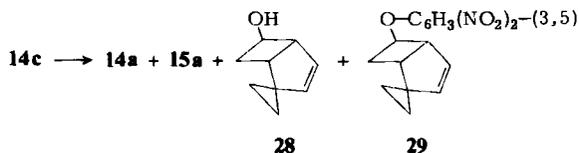
6.85–7.75 für 4*endo*-H,4*exo*-H und 5-H sowie bei  $\tau = 8.5–9.15$  für die vier Cyclopropanprotonen.

Die Reduktion von **23** mit Lithiumalanat ergab mit 90proz. Ausbeute ein Alkoholgemisch, das zu 84% aus dem *endo*-Alkohol **24** und 16% aus dem *exo*-Alkohol **21** bestand. Der Vergleich des *exo*-Alkohols mit demjenigen aus dem Solvolyseprodukt bewies die Identität.

Die Konstitution **22** wurde durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – Multipletts für 5-H und 6-H bei  $\tau = 4.2–4.6$ ; für die  $=\text{CH}_2$ -Protonen bei  $\tau = 5.1–5.3$ ; für 1-H bei  $5.8–6.05$ ; für die Brückenkopfprotonen bei  $6.7–7.15$  und für die Protonen an C-2 sowie C-4 bei  $\tau = 7.2–8.1$  –, ferner durch Oxidation zu **25** und anschließende Hydrierung zu den *exo*- und *endo*-3-Methyl-perhydropentalen-1-onen (**26**) bewiesen. **26** wurde auch unmittelbar aus **27** durch katalytische Hydrierung hergestellt. Vergleiche der aus beiden Proben hergestellten Semicarbazone bestätigen die Identität.



Die präparative Solvolyse von **14c** in 70proz. Dioxan in Gegenwart von 2,6-Lutidin ergab neben 17% **29** mit 68proz. Ausbeute ein Alkoholgemisch, das nach dem Gaschromatogramm aus den Alkoholen **14a**, **15a** und **28** im Verhältnis 24 : 22 : 54 bestand.

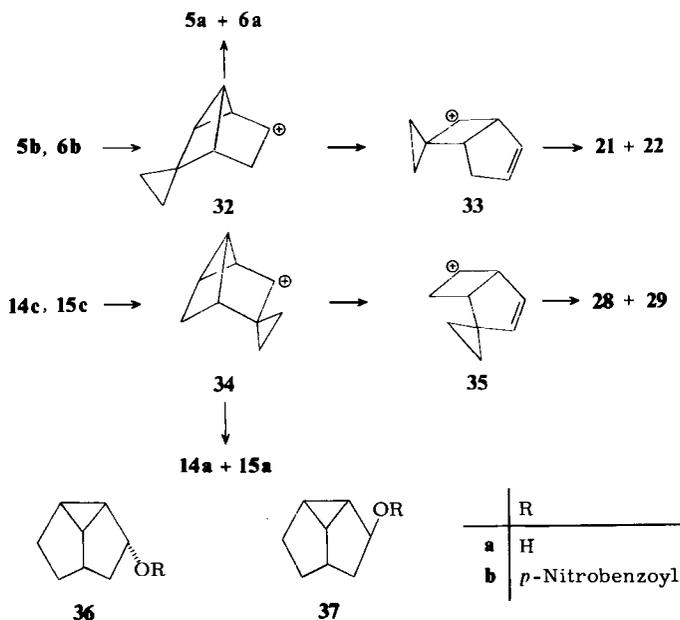


Die Reduktion von **30** mit Lithiumalanat ergab, mit 84proz. Ausbeute, die beiden epimeren Alkohole **28** und **31** im Verhältnis 9 : 91 (spektroskopische Daten s. exp. Teil). **29** konnte aus **28** mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin hergestellt und identifiziert werden.

### Diskussion der Ergebnisse

Die weitgehend ähnliche Produktverteilung bei der Solvolyse der Epimerenpaare **5b/6b** bzw. **14c/15c** (s. Tab. 2) läßt sich jeweils auf die als Zwischenprodukte gebildeten gemeinsamen Kationen **32** bzw. **34** zurückführen. **32** und **34** können durch eine Reihe

von Cyclopropylcarbiny-Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerungen<sup>16,17)</sup> über die Ionen **33** und **35** zu den beobachteten Produkten führen. Es ist interessant festzustellen, daß der Angriff des Nucleophils an **32** mit einer Präferenz von ca. 12:1 von der *endo*-Seite des Moleküls erfolgt. Dagegen zeigt das Kation **34** keine Selektivität der *endo*- oder *exo*-Seite. Über eine ähnliche *endo*-Selektivität wurde auch von *Bach et al.*<sup>3)</sup> bei der Solvolyse von *endo*- und *exo*-Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octan-3-yl-*p*-nitrobenzoat (**36b**:**37b**)

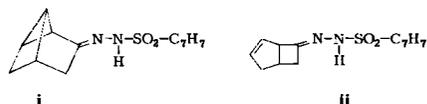


und von *Lustgarten*<sup>11)</sup> bei der Solvolyse von *endo*- und *exo*-Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-3-yl-*p*-nitrobenzoat (**19b**:**20b**) berichtet (s. Tab. 3)<sup>18)</sup>. Dieser Befund ist insofern erstaunlich, als die Modellbetrachtungen von **1**, **2** und **32** mit einem „planaren“ sp<sup>2</sup>-hybridisierten kationischen Zentrum keine Bevorzugung der *endo*-Seite aufzeigen. Auch die von *Bach et al.* zur Klärung dieses Befundes an dem planaren Kation **2**<sup>19)</sup> ausgeführte

<sup>16)</sup> *N. J. Demjanov*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4393, 4961 (1907); *M. Hanack* und *J. J. Schneider*, Angew. Chem. **79**, 709 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 702 (1967); *W. J. Hehre* und *P. C. Hiberty*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5917 (1972).

<sup>17)</sup> Über die Umlagerung von Spiro[2.3]hexan-3-yl-3,5-dinitrobenzoat zum 3-Methylencyclopentanol siehe: *K. B. Wiberg* und *J. E. Hiatt*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3009; *D. E. Applequist* und *W. A. Bernett*, ebenda **1968**, 3005.

<sup>18)</sup> Das Kation **1** ist auch von *J. Alberti*, *R. Siegfried* und *W. Kirmse*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1605 durch: a) Photolyse von Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-3-on-tosylhydrazon (i) in 0.2 N NaOCH<sub>3</sub>; bzw. b) Photolyse von Bicyclo[3.2.0]hepta-2-en-7-on-tosylhydrazon (ii) in 0.2 N NaOCH<sub>3</sub>, erzeugt worden. Während bei a) ein *endo/exo*-Produktverhältnis 2:1 erhalten wird, beobachtet man bei b) ein *endo/exo*-Verhältnis 27:1.



<sup>19)</sup> Als Modellsubstanz wurde Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octan-3-on gewählt.

modifizierte Westheimer-Rechnung zeigt, daß der „endo lobe“ des leeren  $p_z$ -Orbitals an C-3 mit der  $C^2-C^8$ -Bindung der Cyclopropylgruppe überlappt. Dadurch läßt sich wiederum ein bevorzugter *exo*-Angriff des Nucleophils auf **1**, **2** und **32** erwarten. Der bevorzugte *endo*-Angriff des Nucleophils auf **1** und **2** ist durch INDO-Berechnungen auf die in diesen Molekülen durch die besondere Geometrie der Cyclopropylgruppe bedingte Nicht-Planarität des  $sp^2$ -hybridisierten kationischen Zentrums um  $3^\circ$  bzw.  $8.5^\circ$  zurückgeführt worden. Ein Vergleich der Ergebnisse der Solvolyse von **36b/37b**, **19b/20b** und **5b/6b** mit denen von **14c/15c** bestätigt diese Hypothese: Denn in dem als Zwischenprodukt auftretenden Kation **34** ist eine ideale bisektierte Konformation zwischen dem  $sp^2$ -Zentrum und der Spirocyclopropylgruppe gewährleistet. Dadurch wird der Stabilisierungsbeitrag von der im Ring befindlichen Cyclopropylgruppe entbehrlich. Es resultiert ein planares Carbenium-Ion, das dann – bedingt durch die sterischen Verhältnisse – von der *exo*- und *endo*-Seite in gleichem Maße angegriffen wird.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß sich **32** und **34** unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen nicht ineinander umwandeln lassen.

Tab. 2. Produkte aus der Solvolyse von **5b**, **6b**, **14c** und **15c**. Reaktionsbedingung: 70proz. Dioxan/Wasser, gepuffert mit 2,6-Lutidin

Edukt	relative Ausb. an Alkoholen (%)						
	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>14a</b>	<b>15a</b>	<b>28</b> unbekannt
<b>5b</b>	8.9	0.7	3.2	80.2			7.0
<b>6b</b>	9.2	0.8	5.0	79			6.0
<b>14c</b> <sup>a)</sup>					24	22	54
<b>15c</b> <sup>a)</sup>					20	19	60

<sup>a)</sup> Bei der Solvolyse von **14c** bzw. **15c** wurden auch 17 bzw. 15% **29** erhalten.

Tab. 3. Verhältnis der *endo*- und *exo*-Alkohole bei der Solvolyse von **36b**, **37b**, **19b**, **20b**, **5b**, **6b**, **14c** und **15c**

Edukt	Produkt	Verhältnis
<b>36b</b>	<b>36a</b> : <b>37a</b>	48 <sup>a)</sup>
<b>37b</b>	<b>36a</b> : <b>37a</b>	40 <sup>a)</sup>
<b>19b</b>	<b>19a</b> : <b>20a</b>	11.7 <sup>b)</sup>
<b>20b</b>	<b>19a</b> : <b>20a</b>	13.7 <sup>b)</sup>
<b>5b</b>	<b>5a</b> : <b>6a</b>	11.5
<b>6b</b>	<b>5a</b> : <b>6a</b>	12.7
<b>14c</b>	<b>14a</b> : <b>15a</b>	1.1
<b>15c</b>	<b>14a</b> : <b>15a</b>	1.1

<sup>a)</sup> s. Lit. <sup>3)</sup>. — <sup>b)</sup> s. Lit. <sup>11)</sup>.

Herrn Dr. D. Lenoir (Technische Universität München) sind wir für die Hilfe bei den kinetischen Messungen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien Lösungsmitteln bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Als UV-Strahlungsquelle benutzten wir einen 450-W-Hg-Hochdruckbrenner Hanovia L 679 A, der mit Leitungswasser gekühlt wurde, sowie eine 70-W-Hg-Niederdrucklampe der Firma A. Gräntzel, Karlsruhe. Als Filter für den Hochdruckbrenner diente Pyrexglas (Filtergrenze ca. 290 nm). Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

*Spiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-endo-ol (5a) und -3'-exo-ol (6a):* 26.8 g (0.2 mol) **4**<sup>9)</sup> in 250 ml absol. Ether wurden mit 2.0 g (52 mmol) LiAlH<sub>4</sub> bei Raumtemp. reduziert. Nach Aufarbeitung und Destillation erhielt man im Siedebereich von 92–107°C/14 Torr 25.4 g (91%) farbloses Öl. Nach dem Gaschromatogrammes (Carbowax 20 M, 3 m) bestand dieses Öl aus **5a** und **6a** im Verhältnis 3:1. Destillation an einer Drehbandkolonne ergab 3.0 g (11%) reines **6a** mit Sdp. 86.8–87.2°C/11 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 5.15–5.52 (m, 1H); 7.20–7.48 (m, 1H); 7.68–8.75 (m, 5H) und 9.08–9.97 (m, 4H); sowie 9.3 g (34%) reines **5a** mit Sdp. 103.8 bis 104.2°C/11 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 5.93 (t, 1H); 7.25–7.56 (m, 1H); 7.69–8.86 (m, 5H) und 9.36–10.15 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

**6a:** Gef. C 79.11 H 8.85

**5a:** Gef. C 79.17 H 8.81

*3,5-Dinitrobenzoat 6b:* Aus 2.0 g (15 mmol) **6a** in 20 ml absol. Pyridin mit 4.15 g (18 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden 2.8 g (56%) **6b** vom Schmp. 133–134°C (aus Petrolether 90–100°C) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.63–0.65 (m, 3H); 3.8–4.13 (m, 1H); 6.97–7.3 (m, 1H); 7.50–8.20 (m, 5H) und 9.2–9.87 (m, 4H).

*3,5-Dinitrobenzoat 5b:* Aus 7.0 g (52 mmol) **5a** wurden in 75 ml absol. Pyridin mit 13.2 g (57 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 10.1 g (60%) **5b** hergestellt. Schmp. 144.0–144.5°C (aus Petrolether 90–100°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.6–0.83 (m, 3H); 4.13 (t, 1H); 7.05–7.33 (m, 1H); 7.47–8.63 (m, 5H) und 9.15–9.93 (m, 4H).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48

**6b:** Gef. C 58.21 H 4.34 N 8.31

**5b:** Gef. C 58.42 H 4.41 N 8.62

*Spiro[cyclopropan-1,7'-norborn-5'-en]-2'-endo-ol (7a):* 134 g (1 mol) Spiro[cyclopropan-1,7'-norborn-5'-en]-2'-on<sup>9)</sup> wurden in 500 ml absol. Ether mit 11.5 g (0.3 mol) LiAlH<sub>4</sub> bei Raumtemp. reduziert. Nach Aufarbeitung und Destillation erhielt man 115 g (85%) **7a** vom Sdp. 92°C/16 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.4–4.0 (m, 2H); 5.4–5.6 (m, 1H); 7.0 (breites s, 1H); 7.8–8.0 (m, 3H); 9.0–9.2 (dd, 1H) und 9.8 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.53 H 8.71

*p-Toluolsulfonat 7d:* Aus 110 g (0.81 mol) *endo*-Alkohol **7a** in 500 ml absol. Pyridin wurden mit 156 g (0.82 mol) *p*-Toluolsulfochlorid 250 g (86%) **7d** hergestellt; Schmp. 71–72°C (aus Petrolether 40–60°C).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S (290.3) Ber. C 66.19 H 6.25 S 11.02 Gef. C 66.25 H 6.32 S 10.92

*Acetolyse von 7d:* 180 g (0.62 mol) **7d** wurden in 1.25 l Eisessig nach Zugabe von 152.5 g (1.86 mol) wasserfreiem Natriumacetat 70 h rückfließend erhitzt. Die Hauptmenge des Eisessigs wurde abdestilliert, der Rückstand auf Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherauszüge wurden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung mehrmals gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Ether i. Vak. befreit. Nach Destillation erhielt man im Siedebereich 105–118°C/20 Torr 110 g (62%) eines Estergemischs, das nach dem Gaschromatogramm (Fluorosilikon-3m) aus

**8b**, **9b**, **10b** und **11b** im Verhältnis 75:10:10:5 bestand. Durch fraktionierte Destillation an einer Drehbandkolonne ließen sich im Siedebereich 94.5–97.8°C/12 Torr 20.0 g (ca. 30% des Acetatgemisches) **8b** und **9b** mit 90% Reinheit gewinnen. **8b**–**10b** wurden durch präp. Gaschromatographie rein erhalten:

**8b**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.6–4.0 (m, 2H); 5.64 (s, 1H); 7.05 (breites s, 1H); 7.9–8.5 (m, 6H) und 9.4–9.7 (m, 4H).

**9b**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.6–4.1 (m, 2H); 5.0 (d, J = 4 Hz, 1H); 2.9 (breites s, 1H); 7.9–8.5 (m, 6H) und 9.1–9.8 (m, 4H).

**10b**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.6–4.0 (m, 2H); 5.3–5.5 (m, 1H); 7.6–8.4 (m, 7H) und 9.3–9.7 (m, 4H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92

**8b**: Gef. C 73.95 H 8.06

**9b**: Gef. C 74.06 H 7.96

**10b**: Gef. C 74.21 H 8.08

*Spiro[cyclopropan-1,7'-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan]-3'-on* (**16**): 100 mg (0.56 mmol) **11b** wurden in 50 ml absol. Ether mit 50 mg LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Nach Aufarbeitung und Destillation im Kugelrohr (Sdp. 100°C/12 Torr) wurde das Destillat in 20 ml Aceton mit 2 ml Jones-Reagenz<sup>20)</sup> oxidiert. Aufarbeitung und Destillation im Kugelrohr ergab ca. 40 mg **16** (Sdp. 100°C/12 Torr). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.8–8.1 (m, 3H); 8.3–8.8 (m, 3H) und 9.1–9.65 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.38 H 7.48

*Spiro[cyclopropan-1,2'-norborn-5'-en]-3'-exo-ol* (**8a**) und *-3'-endo-ol* (**9a**): 20.0 g (112 mmol) des Gemisches von **8b** und **9b** (Siedebereich 94.5–97.8°C/12 Torr) wurden in 300 ml absol. Ether mit 2.4 g (63 mmol) LiAlH<sub>4</sub> bei Raumtemp. reduziert. Nach der Aufarbeitung und Destillation erhielt man 13.8 g (90%) eines Gemisches von **8a** und **9a** mit Siedebereich 108–115°C/25 Torr. **8a** und **9a** wurden durch präp. Gaschromatographie rein erhalten.

**8a**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.6–4.05 (m, 2H); 6.75 (breites s, 1H); 7.25 (breites s, 2H); 7.88–8.18 (m, 2H); 8.3–8.51 (m, 1H) und 9.1–9.7 (m, 4H).

**9a**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.5–4.0 (m, 2H); 5.95–6.3 (m, 1H); 6.9–7.1 (m, 1H); 7.9–8.4 (m, 3H); 8.8–9.1 (m, 1H) und 9.2–10.0 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

**8a**: Gef. C 79.08 H 8.77

**9a**: Gef. C 79.53 H 8.71

*Spiro[cyclopropan-1,2'-norborn-5'-en]-3'-on* (**12**): 13.6 g (0.1 mol) des oben erhaltenen Gemisches aus **8a** und **9a** in 200 ml Aceton wurden mit 46 ml Jones-Reagenz<sup>20)</sup> bei Raumtemp. oxidiert. Nach Entfernen des Acetons wurde der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Ausb. 6.2 g (46%) **12** vom Sdp. 76.4–76.8°C/10 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.28–3.47 (m, 1H); 3.70–3.95 (m, 1H); 6.80–7.02 (m, 1H); 7.38–7.60 (m, 1H); 7.66–7.80 (m, 2H) und 8.85–9.63 (m, 4H). — IR (Film): C=O 1750 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.56 H 7.54 Mol.-Masse 134 (MS)

*Spiro[cyclopropan-1,4'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan]-3'-on* (**13**): 5.0 g (37 mmol) **12** wurden in 1.5 l gereinigtem Aceton bei 30°C mit dem Hg-Niederdruckbrenner unter Stickstoff bestrahlt, bis laut NMR-Kontrolle nach ca. 7 h vollständige Umsetzung erreicht war. Das Lösungsmittel wurde bei 0–10°C i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine 75-cm-Mikro-Drehbandkolonne destilliert: 3.7 g (75%) **13** vom Sdp. 95–96°C/13 Torr.

<sup>20)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 142, Wiley & Sons, Inc., New York 1967.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 6.87–7.52 (m, 2H); 7.62–8.19 (m, 3H); 8.55 (dd; J = 10 Hz, J' = 2.5 Hz; 1H) und 8.84–9.70 (m, 4H). – IR (Film): C=O 1720 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51  
Gef. C 80.36 H 7.62 Molmasse 134 (MS)

*Spiro[cyclopropan-1,4'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan/-3'-endo-ol (14a) und -3'-exo-ol (15a)*: 18.7 g (0.14 mol) **13** in 500 ml absol. Ether wurden mit 2.0 g (52 mmol) LiAlH<sub>4</sub> bei 0°C reduziert. Nach der Aufarbeitung und Destillation erhielt man bei 68–77°C/4 Torr 17.7 g (94%) eines Gemisches von **14a** und **15a**. Gaschromatographische Analyse (Polypropylenglycol, 5m, 130°C) zeigte das Verhältnis 62:38 an. Durch Destillation an einer 75-cm-Mikro-Drehbandkolonne und Umkristallisation der Fraktionen bei 74.8–75.2°C/4 Torr aus Pentan bei –5°C erhielt man 5.2 g (27%) reines **14a** vom Schmp. 55–56°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 5.82 (m, 1H); 7.17–7.95 (m, 3H); 8.12–8.78 (m, 4H) und 8.98–9.90 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.21 H 8.76

Um **15a** rein zu erhalten, wurden die Fraktionen von 68–74.5°C/4 Torr gesammelt. 2.0 g davon wurden mit 5 ml Acetanhydrid in 10 ml absol. Pyridin bei Raumtemp. 24 h stehengelassen. Aufarbeitung und Destillation im Kugelrohr (110°C/12 Torr) ergab 1.9 g (72%) eines Gemisches von **14b** und **15b** im Verhältnis 1:1. 150 mg **15b** wurden durch präp. Gaschromatographie isoliert und in 20 ml absol. Ether mit 40 mg (ca. 1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Kugelrohrdestillation ergab 100 mg (87%) **15a**. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 5.88 (m, 1H); 7.35–7.78 (m, 2H); 8.00–8.65 (m, 5H) und 9.08–9.73 (m, 4H).

*3,5-Dinitrobenzoat 14c*: Aus 3.0 g (22 mmol) **14a** in 50 ml absol. Pyridin mit 6.0 g (26 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden 5.2 g (73%) **14c** vom Schmp. 81–82°C (Petrolether 40–60°C) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.63–0.90 (m, 3H); 4.37 (s, 1H); 7.20–7.77 (m, 2H); 7.93–8.63 (m, 4H) und 9.07–9.63 (m, 4H).

*3,5-Dinitrobenzoat 15c*: 100 mg (0.73 mmol) **15a** wurden ohne weitere Reinigung in 10 ml absol. Pyridin mit 200 mg (0.9 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in **15c** übergeführt. Ausb. 125 mg (51%). Schmp. 119–121°C (aus Petrolether 40–60°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.70–1.00 (m, 3H); 3.80–4.13 (m, 1H); 7.00–7.27 (m, 1H); 7.47–8.20 (m, 5H) und 9.07–9.83 (m, 4H).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48

**14c**: Gef. C 57.91 H 4.27 N 8.54

**15c**: Gef. C 57.90 H 4.45 N 8.69

*Spiro[cyclopropan-1,6'-bicyclo[3.2.0]hept-2'-en/-7'-on (23)*: 4.0 g (30 mmol) **12** wurden in 500 ml absol. Ether mit dem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex-Glas 6 h belichtet. Das Lösungsmittel wurde bei 0–10°C im Rotationsverdampfer entfernt. Destillation des Rückstandes über eine Vigreuxkolonne ergab 2.5 g (62%) **23** vom Sdp. 87–88°C/12 Torr.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.56 H 7.52

*Semicarbazon*: Schmp. 218–220°C (aus Methanol/Wasser).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (191.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.89 H 7.12 N 21.70

*Reduktion von 23*: 1.0 g (7.5 mmol) **23** in 50 ml absol. Ether wurden mit 150 mg (4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Aufarbeitung und Destillation im Kugelrohr (100–120°C/12 Torr) ergab 900 mg (90%) eines farblosen Öls, das laut Gaschromatogramm (Carbowax 20M, 3m, 180°C) die Isomeren **21** und **24** im Verhältnis 16:84 enthielt.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.07 H 8.95

Die beiden Komponenten **21** und **24** wurden gaschromatographisch isoliert.

**21**: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.45–3.67 (m, 1H); 3.78–4.00 (m, 1H), 6.10 (d, J = 4 Hz, 1H); 6.85–7.08 (m, 1H); 7.87–8.08 (m, 1H); 8.30–8.40 (m, 2H) und 8.88–9.90 (m, 5H)<sup>21</sup>.

<sup>21</sup> W. C. Agosta und D. K. Herron, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7025 (1968).

**24:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 3.80-4.0$  (m, 2H); 5.78 (d,  $J = 8$  Hz, 1H); 6.12–6.55 (m, 1H); 7.20–7.52 (m, 1H); 7.78–8.00 (m, 3H) und 9.35–9.77 (m, 4H)<sup>21</sup>.

*Präparative Solvolyse von 5b:* 3.3 g (10 mmol) **5b** wurden in 500 ml 70proz. Dioxan/Wasser in Gegenwart von 4.30 g (40 mmol) 2,6-Lutidin 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Ether aufgenommen, der Auszug mit verd. Salzsäure und anschließend mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr (120–130°C/12 Torr) ergab 850 mg (62%) eines Alkoholgemisches. Gaschromatographische Analyse (Carbowax 20M, 3m, 180°C) zeigte folgende Komponenten steigender Retentionszeit:

Frakt. I, 4.8% unbekannt; II, 3.2% **21**; III, 0.7% **6a**; IV, 80.2% **22**; V, 8.9% **5a**; VI, 1.4% unbekannt und VII, 0.8% unbekannt. Fraktion IV bestand im Verhältnis 1:3 aus zwei Komponenten. **22** (Epimerenpaar) wurde gaschromatographisch rein isoliert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.2-4.6$  (m, 2H); 5.1–5.3 (m, 2H); 5.8–6.05 (m, 1H); 6.2 (breites s, 1H); 6.7–7.15 (m, 2H) und 7.2–8.1 (m, 4H).

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

Gef. C 79.30 H 8.90 Molmasse 136 (MS)

*3-Methyl-1,3a,4,6a-tetrahydropentalen-1-on (25):* 200 mg (1.5 mmol) **22** (Epimerengemisch) wurden in 20 ml Aceton mit 3 ml Jones-Reagenz<sup>20</sup> bei  $10 \pm 2^\circ\text{C}$  oxidiert. Nach Entfernen des Acetons wurde der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Ausb. nach Destillation im Kugelrohr (115–125°C/12 Torr) 140 mg (70%) **25**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.2-4.44$  (m, 3H); 6.48–6.78 (m, 2H); 7.25–7.68 (m, 2H) und 7.88 (linienarmes m, 3H). – IR (Film): 1710, 1695, 1620 und 1440  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 209$  ( $\epsilon = 9600$ ); 221 nm (9100). – MS (hochauflösend):  $\text{M}^+$ -Peak 134.0718 (99.99%);  $\text{M}^+ - \text{H} = 133.0653$  (20.83%);  $\text{M}^+ - \text{CH}_3 = 119.0498$  (31.54) und  $\text{M}^+ - \text{CHO} = 105.0709$  (16.51).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.46 H 7.51

*Katalytische Hydrierung von 25:* 100 mg (0.75 mmol) **25** wurden in 10 ml Benzol mit Palladium (10%)/Aktivkohle bei Raumtemp. hydriert. Die destillative Aufarbeitung ergab 95 mg (93%) **26**. Die gaschromatographische Analyse (Polypropylenglycol, 5 m, 135°C) zeigte zwei Isomere im Verhältnis 33:67 an. Die beiden Komponenten wurden durch präp. Gaschromatographie getrennt.

Komponente A: Molmasse 138 (MS). – IR (Film): 1745  $\text{cm}^{-1}$ .

Semicarbazon: Schmp. 174–176°C (aus Methanol/Wasser).

Komponente B: Molmasse 138 (MS). – IR (Film): 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Semicarbazon: Schmp. 184–185°C (aus Methanol/Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$  (195.3) Ber. C 61.51 H 8.77 N 21.52

A-Semicarbazon: Gef. C 61.47 H 8.84 N 21.47

B-Semicarbazon: Gef. C 61.24 H 8.96 N 21.25

*Katalytische Hydrierung von 27:* 3.0 g (22 mmol) **27**<sup>22</sup> wurden in 20 ml Benzol mit Palladium (10%)/Aktivkohle bei Raumtemp. hydriert. Die destillative Aufarbeitung ergab 2.8 g (93%) eines Gemisches der beiden epimeren 3-Methyl-perhydropentalen-1-one (**26**) im Verhältnis 1:2. Durch präp. Gaschromatographie wurden die beiden Komponenten isoliert und in die Semicarbazone übergeführt. Semicarbazon I Schmp. 175–176°C. Misch.-Schmp. mit dem durch die Hydrierung von **25** erhaltenen Semicarbazon A: 174–175°C.

<sup>22</sup> I. N. Nasarow und M. S. Burmistrowa, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Classe Sci. Chim. 1947, 51, und zwar 55 [C. A. 42, 7732g (1948)], sowie S. Dev, J. Indian Chem. Soc. 34, 169 (1957).

Semicarbazon II: Schmp. 185–186°C (aus Methanol/Wasser). Misch.-Schmp. mit dem durch die Hydrierung von **25** erhaltenen Semicarbazon B: 184–187°C.

*Präparative Solvolyse von 6b*: 1.0 g (3 mmol) **6b** wurden in 100 ml 70proz. Dioxan/Wasser in Gegenwart von 1.2 g (12 mmol) 2,6-Lutidin 48 h rückfließend erhitzt. Aufarbeitung wie bei **5b** und Destillation im Kugelrohr (130°C/12 Torr) ergab 210 mg (51%) eines Alkoholgemischs. Gaschromatographische Analyse (Carbowax 20M, 3 m, 180°C) zeigte: 5.0% **21**; 0.8% **6a**; 79% **22**; 9.2% **5a**, sowie drei nicht näher identifizierte Produkte.

*Reduktion von 30*: 2.0 g (15 mmol) **30**<sup>9)</sup> in 40 ml absol. Ether wurden mit 300 mg (8 mmol) LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Aufarbeitung und Destillation im Kugelrohr (120°C/12 Torr) ergab 1.7 g (84%) **28** und **31** im Verhältnis 9 : 91. Die beiden Komponenten wurden durch präp. Gaschromatographie (Polypropylenglycol, 3 m, 130°C) rein isoliert.

*7-exo-Alkohol 28*: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 4.23–4.37 (m, 1H); 4.68–4.87 (m, 1H); 4.95–5.27 (m, 1H); 5.8–6.14 (m, 1H); 6.6–6.9 (m, 1H); 7.2–8.50 (m, 3H) und 9.1–9.7 (m, 4H).

*7-endo-Alkohole 31*: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.83–4.40 (m, 2H); 5.63–5.92 (m, 1H); 6.10–6.55 (m, 1H); 7.22–7.52 (m, 1H); 7.62–8.20 (m, 3H) und 9.25–9.78 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

**28**: Gef. C 79.22 H 9.04

**31**: Gef. C 79.24 H 8.90

*Präparative Solvolyse von 14c*: 3.0 g (9.2 mmol) **14c** wurden in 150 ml 70proz. Dioxan/Wasser in Gegenwart von 3.9 g (36.5 mmol) 2,6-Lutidin 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Ether aufgenommen, der Auszug mit verd. Salzsäure und anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der zum Teil kristalline Rückstand wurde mehrmals mit Pentan ausgekocht. Beim Stehenlassen kristallisierten 500 mg (17%) **29** vom Schmp. 101–103°C aus. Die Mutterlauge wurde vom Solvens befreit und im Kugelrohr (130°C/11 Torr) destilliert. Ausb. 7.50 mg (68%) Alkoholgemisch. Gaschromatographische Analyse (Polypropylenglycol, 5 m, 130°C) zeigte 22% **15a**; 24% **14a** und 54% **28**.

*Präparative Solvolyse von 15c*: 300 mg (0.1 mmol) **15c** und 420 mg (0.4 mmol) 2,6-Lutidin wurden in 50 ml 70proz. Dioxan 48 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie oben ergab 45 mg (15%) **29** und 60 mg (49%) Alkoholgemisch. Gaschromatographische Analyse zeigte: 19% **15a**; 20% **14a** und 60% **28**.

*3,5-Dinitrobenzoat 29*: 50 mg (0.36 mmol) **28** wurden in 5 ml absol. Pyridin mit 120 mg (0.5 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in **29** übergeführt. Ausb. 65 mg (50%), Schmp. 101–103°C (aus Petroläther 40–60°C). Misch.-Schmp. mit dem aus der Solvolyse von **14c** und **15c** isolierten Dinitrobenzoat gab keine Depression.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48 Gef. C 58.13 H 4.33 N 8.36

*Kinetische Messungen*: 20–25 ml einer 1 · 10<sup>-5</sup> bis 5 · 10<sup>-5</sup> molaren Lösung von **5b**, **6b**, **14c** und **15c** in 60proz. Aceton wurden in speziell angefertigten Meßzellen mit Pt-Elektroden zugeschmolzen und im Thermostaten (Temperaturkonstanz ca. ±0.02°C) erwärmt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung wurde dann mit Hilfe einer Wayne-Kerr-Leitfähigkeitsmeßbrücke, Modell B 331, gemessen. Es wurden mindestens 15 Meßwerte aufgenommen und die Solvolyse während etwa 8–10 Halbwertszeiten verfolgt. Der erste Wert wurde nach 5 min Temperatur-Äquilibration gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe eines De Tarr's LSKIN Computer Programmes<sup>23)</sup> ermittelt. Es wurden stets zwei Messungen bei einer Reaktionstemperatur durchgeführt.

<sup>23)</sup> D. F. DeTar, Computer Programs for Chemistry, Bd. 1, W. A. Benjamin, New York 1968.