

Chem. Ber. 114, 1793–1808 (1981)

Desaminierungsreaktionen, 36¹⁾

Zerfall von Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse*, Marianne Hartmann, Rainer Siegfried,
Heinz-Jürgen Wroblowsky, Brigitte Zang und Volker Zellmer

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 1. Oktober 1980

3-, 5-, 6- und 7-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen wurden als *exo/endo*-Gemische durch Photolyse der entsprechenden Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazone (**3**, **5**, **23**, **27**, **32**, **34**, **45**, **47**) in wäßriger Natronlauge erzeugt. Die Zusammensetzung der Methyl-2-*exo*-norbornanole zeigte vollständige Wagner-Meerwein-Äquilibrierung der kationischen Zwischenstufen. 6,2-H-Verschiebungen zwischen sekundären Kationen waren unter diesen Bedingungen relativ langsam, doch war die Bildung des tertiären Kations **54** eine Hauptreaktion der 6-Methyl-2-norbornan-diazonium-Ionen. 3,2-H-Verschiebungen zwischen sekundären Kationen wurden nicht beobachtet; aus 3-Methyl-2-norbornan-diazonium-Ionen erhielt man weniger als 2% tertiären Alkohol. Methyl-2-*endo*-norbornanole mit der Konstitution des Ausgangsmaterials wurden ebenfalls gefunden. Die Desaminierung der stereoisomeren 3-Methyl-2-norbornylamine (**59**, **60**, **67**, **70**) in wäßriger Perchlorsäure zeigte, daß *endo*-Alkohole nur aus *endo*-Diazonium-Ionen entstanden. Die Stellung der 3-Methylgruppe hatte einen starken Einfluß auf die Ausbeute an *endo*-Alkohol (58% aus **59** gegen 7% aus **70**). Ein neuer Reaktionsweg zu den *endo*-Alkoholen wird vorgeschlagen.

Deamination Reactions, 36¹⁾

Decomposition of Methylnorbornane-2-diazonium Ions

3-, 5-, 6- and 7-Methylnorbornane-2-diazonium ions were generated as *exo/endo* mixtures by photolysis of the corresponding methyl-2-norbornanone tosylhydrazones (**3**, **5**, **23**, **27**, **32**, **34**, **45**, **47**) in aqueous sodium hydroxide. The composition of the methyl-2-*exo*-norbornanols indicated virtually complete Wagner-Meerwein equilibration of the cationic intermediates. 6,2-H shifts between secondary cations were rather slow under these conditions, but formation of the tertiary cation **54** was a major reaction of 6-methyl-2-norbornanediazonium ions. 3,2-H shifts between secondary cations were not observed and less than 2% of tertiary alcohol was produced from 3-methyl-2-norbornanediazonium ions. Methyl-2-*endo*-norbornanols of retained constitution were also found. Deamination of the stereoisomeric 3-methyl-2-norbornylamines (**59**, **60**, **67**, **70**) in aqueous perchloric acid revealed that *endo* alcohols arose from *endo* diazonium ions only. The position of the 3-methyl group strongly affected the yield of *endo* alcohol (58% from **59** vs. 7% from **70**). A novel reaction path to the *endo* alcohols is suggested.

Die Solvolyse von 2-*exo*- und -*endo*-Norbornylbrosylat ergibt ausschließlich 2-*exo*-Norbornanol bzw. dessen Ester²⁾. Dagegen erhält man bei der Desaminierung der 2-Norbornylamine auch *endo*-Produkte^{3,4)}. Das abweichende Verhalten von Sulfonsäureestern und Diazonium-Ionen kompliziert die Diskussion über offene oder ver-

Chem. Ber. 114 (1981)

brückte („klassische“ oder „nichtklassische“) Norbornyl-Kationen⁵). Die bisher bekannten Desaminierungs-Resultate sind mit keinem der widerstreitenden Konzepte vereinbar und erfordern weitere Untersuchungen.

Wagner-Meerwein-Umlagerung, 6,2-H-Verschiebung und 3,2-H-Verschiebung lassen sich im Norbornylkation nur durch Isotopenmarkierung unterscheiden⁶), während sie bei Methylnorbornylkationen zu Strukturänderungen führen. Umfassende Studien von *Berson* und Mitarbeitern⁷⁻⁹) zur Solvolyse von Methylnorbornylbrosylaten brachten wertvolle Erkenntnisse über die relative Geschwindigkeit und Stereochemie der konkurrierenden Umlagerungen und über die Selektivität der kationischen Zwischenstufen. Desaminierungsreaktionen wurden nur mit 3-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornylamin (**59**) und mit 3-*endo*-Methyl-2-*exo*-norbornylamin (**60**) durchgeführt⁷). .

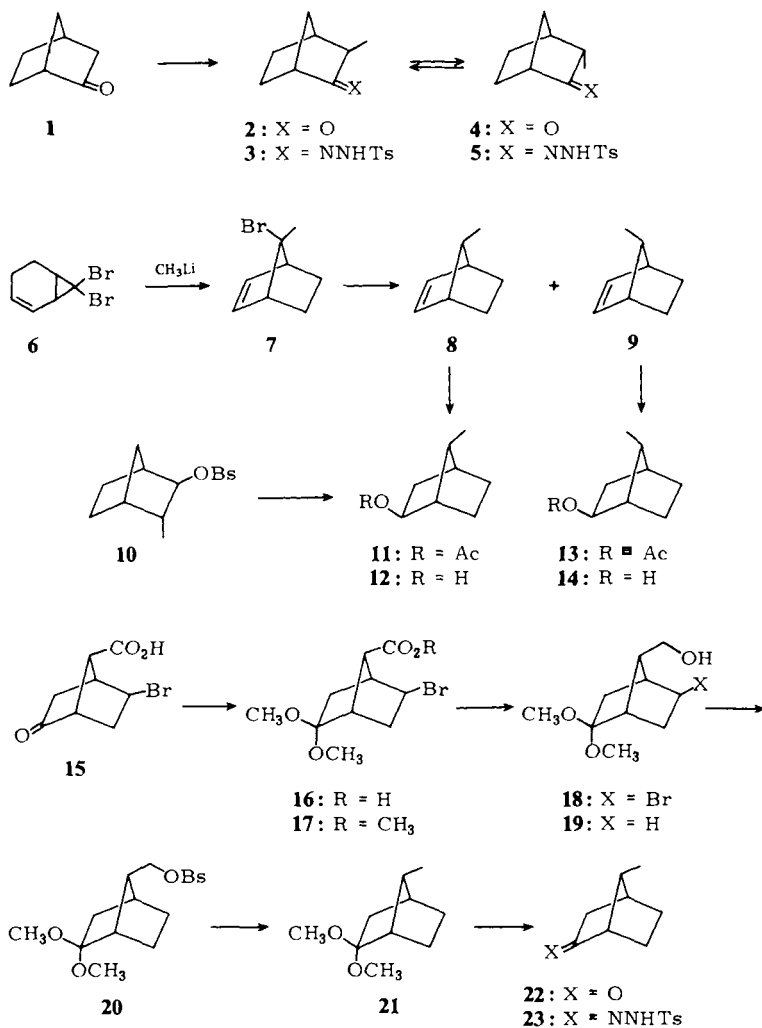
Um die Zwischenstufen von Solvolyse und Desaminierung vergleichen zu können, benötigen wir zusätzliche Daten über den Zerfall von Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen. Als Methode zur Erzeugung der Diazonium-Ionen verwendeten wir die Belichtung von Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazonen in verdünnter, wäßriger Natronlauge. Bei dieser photochemischen Variante¹⁰) der Bamford-Stevens-Reaktion¹¹) entsteht aus dem Tosylhydrazon-Anion durch Eliminierung von Sulfinat die Diazoverbindung, die durch Wasser protoniert wird. Vorteile dieser Methode sind die relativ leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien und die kinetische Kontrolle der Produktbildung. Nachteilig ist die Bildung von *exo/endo*-Gemischen der Diazonium-Ionen. Ergänzend haben wir daher in typischen Fällen durch Diazotierung der stereoisomeren Amine in verdünnter Perchlorsäure gezielt *exo*- und *endo*-Diazonium-Ionen erzeugt.

Synthese der Methyl-2-norbornanone

Alle benötigten Ketone sind bereits bekannt; wir haben zu ihrer Synthese z. T. einfachere und stereochemisch einheitliche Wege benutzt. 3-*exo*-Methyl-2-norbornanon (**2**) erhält man durch Methylierung von 2-Norbornanon (**1**)¹²), wobei durch Verwendung von Lithiumdiisopropylamid als Base bei -78°C die zweifache Alkylierung stark zurückgedrängt wird¹³). Äquilibrierung von **2** mit Natriummethylat ergibt ein Gemisch von **2** und 3-*endo*-Methyl-2-norbornanon (**4**) (ca. 1:1)¹²), das durch präparative Gaschromatographie getrennt werden kann.

Zur Darstellung der 7-Methyl-2-norbornanone geht man vom Dibromcarben-Addukt **6** des 1,3-Cyclohexadiens aus, das mit Methylolithium in einer Carben-Umlagerung 7-*syn*-Brom-7-*anti*-methylnorbornen (**7**) ergibt¹⁴). Reduktive Enthaloxygenierung von **7** führt zu einem Gemisch (ca. 1:1) von 7-*anti*- und -*syn*-Methylnorbornen (**8**, **9**), das gaschromatographisch getrennt und durch Hydrobrierung in die Alkohole **12** und **14** übergeführt wurde¹⁵). Wir fanden es zweckmäßiger, die Trennung auf der Stufe der Acetate **11** und **13** vorzunehmen. Die Konfigurationszuordnung stützt sich u. a. auf die Bildung von **11** (neben anderen Produkten) bei der Acetolyse des Brosylats **10**⁸).

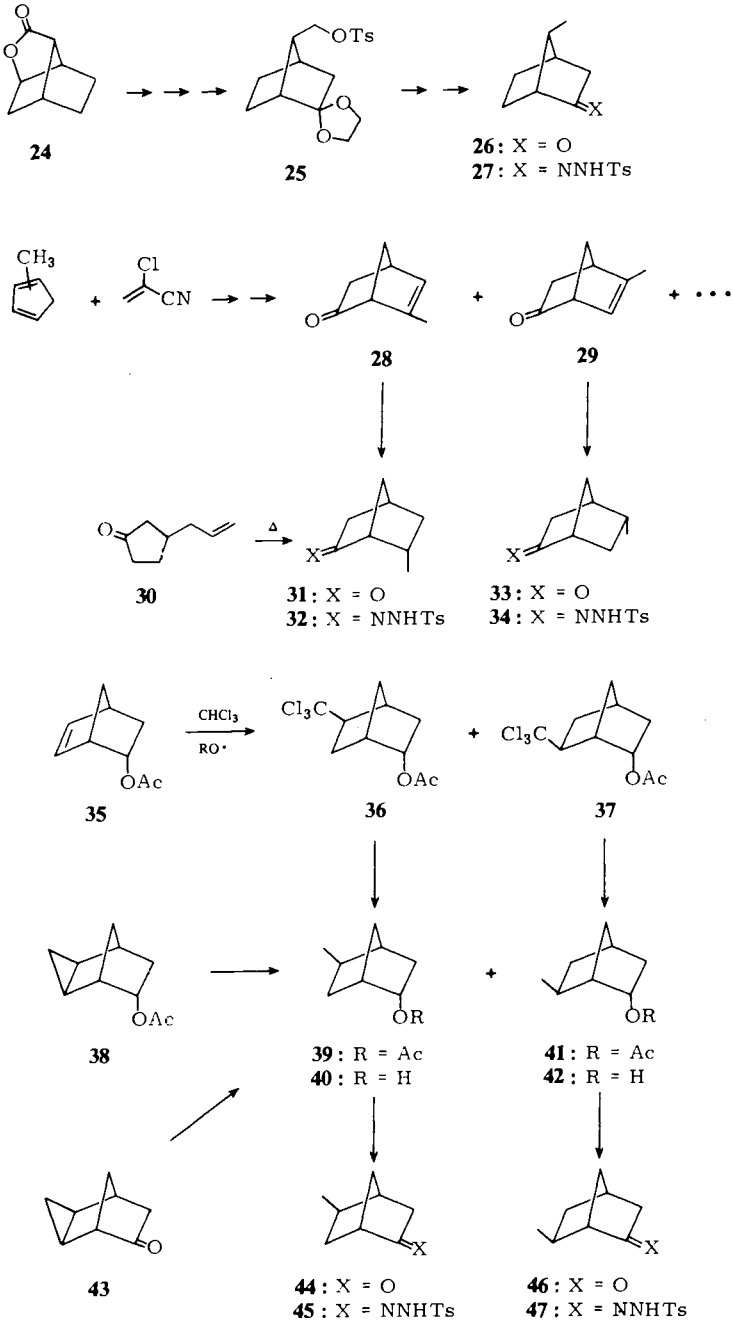
Wir erhielten 7-*anti*-Methyl-2-norbornanon (**22**) auf stereochemisch einheitlichem Weg ausgehend von 2-*exo*-Brom-5-oxo-norbornan-7-*syn*-carbonsäure (**15**), die ihrerseits in drei Schritten mit 40–50% Gesamtausbeute aus Norbornadien zugänglich ist¹⁶⁻¹⁸). Ketalisierung und Veresterung von **15** ergab **17** (89%), in dem zunächst die Estergruppe mit Lithiumalanat reduziert (95% **18**) und anschließend das Brom durch katalytische Hydrierung entfernt wurde (70% **19**). Das Brosylat **20** (65% Ausb.) reduzierten wir mit Lithiumalanat zu 2,2-Dimethoxy-7-*anti*-methylnorbornan (**21**, Ausb. 57%), dessen Hydrolyse **22** ergab.



Auf ähnliche Weise stellten wir reines 7-*syn*-Methyl-2-norbornanon (**26**) her. Die Umwandlung von 5-Norbornen-2-carbonsäure in **25** über das Lacton **24** ist bereits beschrieben¹⁹. Reduktion von **25** mit Lithiumalanat und saure Hydrolyse des Ketals lieferte **26** mit 58% Ausbeute.

5- und 6-Methyl-2-norbornanone wurden aus einem Gemisch von *exo*- und *endo*-5-Methyl-2-norbornen durch Hydroborierung und anschließende Oxidation gewonnen^{4,20}. Die *endo*-Isomeren **31** und **33** ließen sich gaschromatographisch abtrennen, doch wurden ihre Konstitutionen unterschiedlich zugeordnet^{4,20}. Wir erhielten **31** und **33** durch katalytische Hydrierung der ungesättigten Ketone **28** und **29**, die gut charakterisiert²¹ und durch Dien-Synthese relativ leicht zugänglich sind^{22,23}. Die Kon-

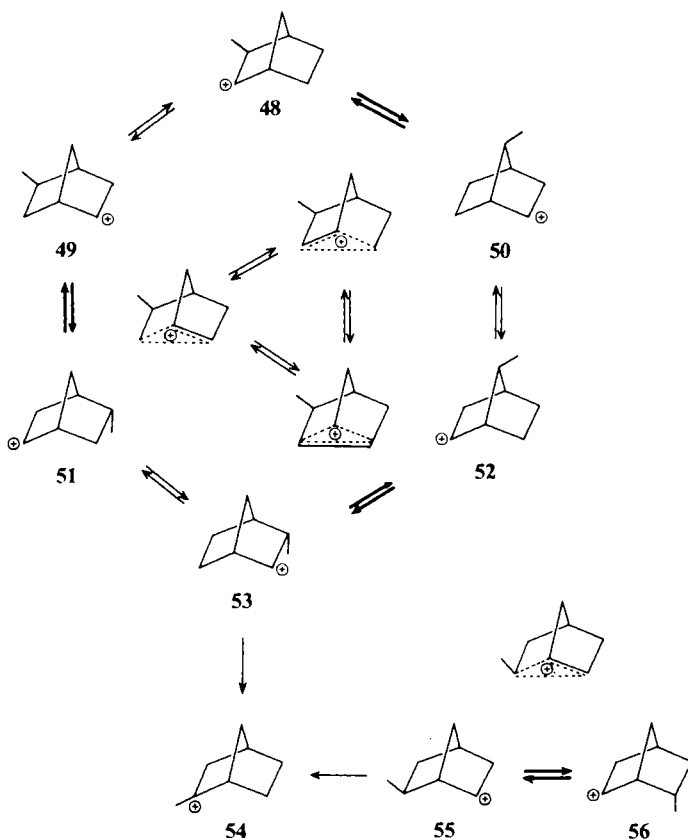
stitution von **31** wird zusätzlich gesichert durch seine Bildung bei der Pyrolyse von 3-Allyl-1-cyclopentanon (**30**) (intramolekulare En-Reaktion)²⁴⁾.



Die Einführung von *exo*-Methylgruppen in die 5- und 6-Position erreichte *Agosta*²⁵⁾ durch katalytische Hydrierung des *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-6-ons (**43**) zu einem Gemisch der Alkohole **40** und **42**. Eine präparative Trennung gelang nur in Form der Acetate **39** und **41**²⁵⁾. Kritischer Schritt in der dreistufigen Synthese von **43**²⁶⁾ ist die Simmons-Smith-Reaktion von Norbornadien mit 7% Ausbeute²⁷⁾. Unsere Versuche zur Cyclopropanierung von *endo*-5-Norbornen-2-yl-acetat (**35**)^{28, 29)} und anschließenden Hydrierung von **38** gaben ebenfalls nur mäßige Resultate. Als Methode der Wahl erwies sich schließlich die peroxid-katalysierte Addition von Chloroform an **35** zu **36** und **37** (54:46, Ausb. 95%), gefolgt von der reduktiven Entfernung des Chlors durch katalytische Hydrierung.

Photolyse der Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazone (*exo,endo*-Gemische von Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen)

3-, 5- und 7-Methylnorbornonylkationen sind durch Wagner-Meerwein-Umlagerungen und 6,2-H-Verschiebungen verknüpft, wie im Formelschema dargestellt. Die Wagner-Meerwein-Paare können in verbrückten Kationen zusammengefaßt und die 6,2-H-Ver-



schiebungen als Umlagerungen eckenprotonierter Cyclopropane interpretiert werden. Aus dem 3-*endo*-Methyl-2-norbornylkation (**53**) kann durch 3,2-H-Verschiebung das tertiäre Kation **54** entstehen. Die hohe *exo*-Präferenz der 3,2-H-Verschiebung⁹⁾ schließt eine analoge Umlagerung des 3-*exo*-Methyl-2-norbornylkations (**48**) aus. Wie *Berson*⁸⁾ gezeigt hat, verlaufen 3,2-H-Verschiebungen von tertiären an sekundäre C-Atome (**53** → **54**) wesentlich rascher als solche zwischen sekundären C-Atomen (z. B. **49** ⇌ **55**). Unter unseren Reaktionsbedingungen erfolgt daher kein Übergang zwischen **48**–**51** und den 6-Methyl-2-norbornylkationen (**55**, **56**). Letztere ergeben das tertiäre Kation **54** durch 6,2-H-Verschiebung, die durch Methylsubstitution ebenfalls stark beschleunigt wird⁸⁾.

Neben den *exo*-Alkoholen, die sich von den Kationen **48**–**56** ableiten, entstand bei den Tosylhydrazon-Photolysen jeweils ein *endo*-Alkohol mit der Konstitution des Ausgangsmaterials (*endo*-A – OH in Tab. 1). Alle Umlagerungsprodukte haben ausschließlich *exo*-Konfiguration. Das Versuchsmaterial ist in Tab. 1 so angeordnet, daß Wagner-Meerwein-Paare übereinanderstehen. Sie liefern eine sehr ähnliche Produktverteilung der *exo*-Alkohole. Die Konstitution des Ausgangsmaterials wird nur wenig bevorzugt. Quantitativ läßt sich diese Präferenz ausdrücken durch den Quotienten α/β , worin $\alpha = A - OH/B - OH$ aus $A - N_2^+$ und $\beta = A - OH/B - OH$ aus $B - N_2^+$. Für das Paar **5/23** ist $\alpha/\beta = 1.05$ und für das Paar **34/45** 1.12. (Die Paare **3/27** und **32/47** eignen sich wegen der hohen Produktverhältnisse und entsprechend großer Fehler nicht für eine solche Auswertung.) Die Desaminierung der optisch aktiven 2-Norbornylamine in Eisessig⁴⁾ ergibt $\alpha/\beta = 1.56$ für das *exo*-Amin und $\alpha/\beta = 2.07$ für das *endo*-Isomere. Die Konstitutionserhaltung ist hier stärker ausgeprägt, vermutlich ein Effekt des Lösungsmittels, der noch näher untersucht werden muß.

Tab. 1. Belichtung von Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazon in 0.5N NaOH (25 °C)

Tosylhydrazon	<i>endo</i> - A-OH ^{a)}	Methyl-2- <i>exo</i> -norbornanole								
		<i>endo</i> -2	<i>exo</i> -3	<i>endo</i> -3	<i>exo</i> -5	<i>endo</i> -5	<i>exo</i> -6	<i>endo</i> -6	<i>syn</i> -7	<i>anti</i> -7
<i>exo</i> -3-Me (3)	28.9	–	4.9	7.4	2.2	3.5	–	–	48.4	4.7
<i>syn</i> -7-Me (27)	4.7	–	5.2	7.7	4.8	7.0	–	–	65.1	5.5
<i>endo</i> -3-Me (5)	0.9	1.8	–	55.9	1.3	2.1	–	–	1.8	36.2
<i>anti</i> -7-Me (23)	4.1	1.2	–	53.4	1.3	2.2	–	–	1.4	36.4
<i>exo</i> -5-Me (45)	5.7	0.5	0.2	4.4	36.3	49.0	–	–	1.5	2.4
<i>endo</i> -5-Me (34)	8.7	0.1	–	3.7	33.6	50.9	–	–	1.1	1.9
<i>exo</i> -6-Me (47)	5.3	41.5	–	–	–	–	51.3	1.9	–	–
<i>endo</i> -6-Me (32)	2.9	46.2	–	–	–	–	48.4	2.5	–	–

a) *endo*-Alkohol mit der Konstitution des Ausgangsmaterials, z. B. 3-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornanol aus **3**.

Im Vergleich mit der Acetolyse der Methyl-2-norbornyl-brosylate⁷⁾ ergeben sich folgende Unterschiede:

1) Konstitutionsgleiche *endo*-Alkohole entstehen nur aus den Diazonium-Ionen, nicht aus den Brosylaten.

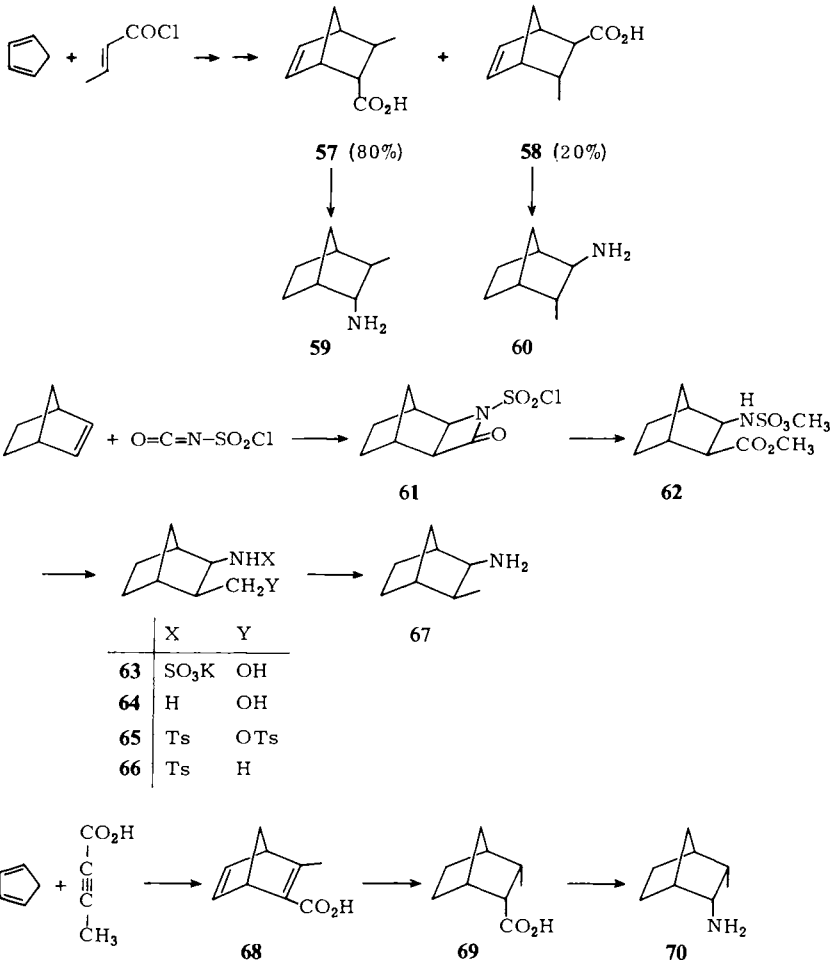
2) Der Anteil an 6,2- und 3,2-H-Verschiebung ist bei der Acetylyse der Brosylate deutlich höher.

3) Die äquilibrierenden (oder verbrückten) Methyl-2-norbornylkationen reagieren bei der Acetylyse der Brosylate weniger selektiv.

Während sich die Punkte 2) und 3) durch die höhere Temperatur der Acetylysen und die geringere Nucleophilie des Solvens plausibel deuten lassen, muß die Herkunft der *endo*-Alkohole aus dem Diazonium-Zerfall noch geklärt werden.

Desaminierung der isomeren 3-Methyl-2-norbornylamine

In Tab. 1 fällt das Tosylhydrazon **3** durch einen besonders hohen Anteil an *endo*-Alkohol auf, während das Tosylhydrazon **5** besonders wenig *endo*-Alkohol liefert. Die Untersuchung der epimeren 3-*exo*- und 3-*endo*-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen sollte daher zeigen, wie die Stereochemie des Edukts den Reaktionsverlauf beeinflusst.



Die Darstellung und Desaminierung von 3-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornylamin (**59**) und von 3-*endo*-Methyl-2-*exo*-norbornylamin (**60**) war bereits beschrieben^{7,30}. Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Crotonsäurechlorid³¹ bei -10°C ergibt nach Hydrolyse die Carbonsäuren **57** und **58** im Verhältnis 4:1. Hydrierung und Abbau nach Curtius³⁰ oder Schmidt⁷ liefert die Amine **59** und **60**. Die Trennung kann entweder auf der Stufe der Carbonsäuren nach der Iodlacton-Methode erfolgen³² oder gaschromatographisch auf der Stufe der Amine.

3-*exo*-Methyl-2-*exo*-norbornylamin (**67**) stellten wir auf folgendem Weg her: Addition von Chlorsulfonylisocyanat an Norbornen führt zu dem β -Lactam **61** mit *exo*-Konfiguration³³. Mit Methanol entstand hieraus unter Öffnung des Lactamrings der Methylester **62** (75%). Reduktion von **62** mit Lithiumalanat ergab **63**, das als Kaliumsalz isoliert wurde. Durch saure Hydrolyse von **63** erhielten wir den Aminoalkohol **64** (51%) und hieraus das Ditosylat **65** (90%). Lithiumalanat reduzierte **65** zu **66** (70%); schließlich wurde die *N*-Tosylgruppe mit Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten (71%).

3-*endo*-Methyl-2-*endo*-norbornylamin (**70**) erhielten wir durch Abbau der bekannten³⁴ Carbonsäure **69**, die am einfachsten durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit 2-Butinsäure³⁵ und katalytische Hydrierung des Addukts **68** zugänglich ist.

Die Amine **59**, **60**, **67** und **70** wurden mit Natriumnitrit in wäßriger Perchlorsäure bei pH 3.8 umgesetzt (Tab. 2). Unsere Ergebnisse mit **59** und **60** entsprechen etwa denen von Berson⁷, der in Salzsäure und Essigsäure desaminierte. Wie Tab. 2 zeigt, entstanden *endo*-2-Norbornanole nur aus *endo*-Diazonium-Ionen. Die Ausbeuten an *endo*-Produkten in Tab. 1 erlauben daher eine Aussage über die Beteiligung von *endo*-Diazonium-Ionen am Reaktionsgeschehen: ca. 50% bei **3** und ca. 15% bei **5**. Diese Werte entsprechen eher einer Gleichgewichtseinstellung zwischen *exo*- und *endo*-Diazonium-Ionen in alkalischer Lösung als einer kinetisch kontrollierten Protonierung der Diazoverbindung.

Tab. 2. Desaminierung der Amine **59**, **60**, **67** und **70** in wäßriger Perchlorsäure (pH 3.5, 25°C, 60 h)

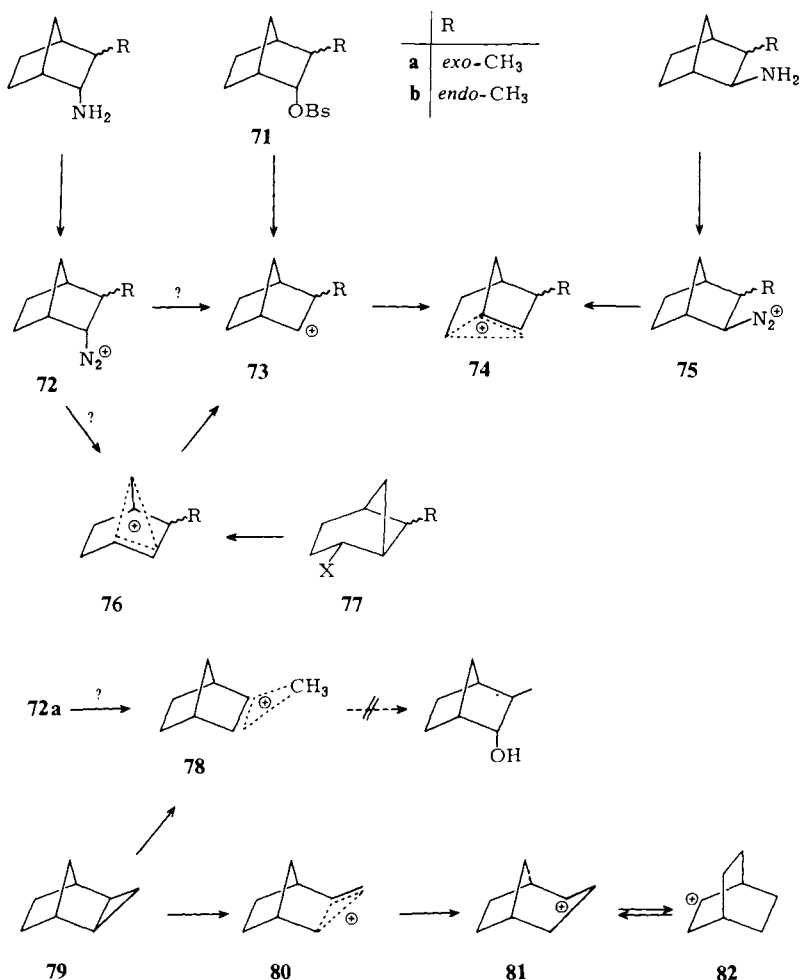
CH ₃	Produkte OH	formal aus Kation	59	67	60	70
3- <i>exo</i>	2- <i>endo</i>	48	58.7	0.2	—	—
3- <i>endo</i>	2- <i>endo</i>	53	—	—	—	6.6
2- <i>endo</i>	2- <i>exo</i>	54	—	—	0.9	2.8
3- <i>exo</i>	2- <i>exo</i>	48	3.3	5.7	0.1	—
7- <i>syn</i>	2- <i>exo</i>	50	18.3	44.0	1.5	1.2
7- <i>anti</i>	2- <i>exo</i>	52	5.0	11.7	36.8	30.1
3- <i>endo</i>	2- <i>exo</i>	53	8.3	20.4	57.1	56.7
5- <i>exo</i>	2- <i>exo</i>	49	2.4	6.5	1.4	1.0
5- <i>endo</i>	2- <i>exo</i>	51	4.0	11.5	2.2	1.6

Die Produktverteilung der *exo*-Alkohole aus **59** und **67** sowie aus **60** und **70** ist sehr ähnlich. Der Vergleich **59/67** mit **3** zeigt in saurer Lösung einen geringeren Anteil an 7-*syn*-Methyl-2-*exo*-norbornanol. Dieser Alkohol war unter den Desaminierungsbedingungen nicht völlig stabil und ging langsam in ein Gemisch der anderen *exo*-Alkohole über. Da aus **60/70** nur wenig 7-*syn*-Methyl-2-*exo*-norbornanol entstand, ist dort die Übereinstimmung mit der alkalischen Desaminierung von **5** ausgezeichnet. Das Iso-

merenpaar **59/67** neigt stärker zur 6,2-H-Verschiebung als das Isomerenpaar **60/70**. Vermutlich erschwert die Methylgruppe im 7-*syn*-Methyl-2-norbonylkation (**50**) den *exo*-Angriff des Lösungsmittels.

Offenbar gehen die *exo*-Alkohole bei der Desaminierung von **59/67** bzw. **60/70** aus gemeinsamen Zwischenstufen hervor. Für die Bildung der *endo*-Diazoniumionen **72** sind folgende Alternativen denkbar:

1. Aus den *endo*-Diazonium-Ionen **72** entstehen zunächst offene („klassische“) Kationen **73**. Diese reagieren mit Wasser zu *exo*- und *endo*-Alkoholen. In Konkurrenz zur nucleophilen Substitution gehen sie in verbrückte („nichtklassische“) Kationen **74** über, die aus den *exo*-Diazonium-Ionen **75** direkt entstehen und nur *exo*-Alkohole liefern^{3-5,7)}. Im Rahmen dieser Hypothese kann man die unterschiedlichen Ausbeuten an *endo*-Alkohol aus **59** und **70** auf sterische Effekte der Methylgruppe zurückführen



(Behinderung der *exo*-Substitution in **73a**, Behinderung der *endo*-Substitution in **73b**). Unbefriedigend ist das Postulat vollständiger Nachbargruppen-Beteiligung bei **75**; dies widerspricht allen Erfahrungen mit aliphatischen Diazonium-Ionen³⁶). Ferner bleibt unverständlich, warum die Solvolyse des *endo*-Brosylats **71a** ausschließlich *exo*-Produkte liefert⁷). **71a** kann nicht direkt, sondern nur über **73a** in **74a** übergehen.

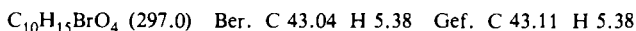
2. Nachbargruppen-Beteiligung der C-1 – C-7-Bindung läßt aus **72** das verbrückte Kation **76** entstehen. Der Angriff des Solvens auf **76** führt – der Ringspannung wegen – zu *endo*-Norborynl- und nicht zu Norpinyll-Derivaten. Gestützt wird diese Hypothese durch die Bildung hoher Anteile von *endo*-2-Norbornanolen bei der Solvolyse oder Desaminierung von Norpinyll-Derivaten **77**, R = H³⁷) und 6,6-Dimethyl^{38,39}). Als energiereiche Zwischenstufe sollte **76** nur aus dem Diazonium-Ion **72**, nicht aus dem Brosylat **71** zugänglich sein. Im Rahmen dieser Hypothese wäre die unterschiedliche Nachbargruppen-Beteiligung in **72a** und **b** mit einer leichten Verdrillung des Norbornan-Gerüsts zu erklären. Das Bestreben, sterische Belastungen durch Wegdrehen der Methylgruppe nach außen zu mindern, führt bei **72a** zu einer Vergrößerung, bei **72b** dagegen zu einer Verkleinerung des Interplanarwinkels N – C-2 – C-1 – C-7.

Während zwischen diesen Alternativen zur Zeit noch nicht eindeutig zu entscheiden ist, konnten wir eine dritte Möglichkeit weitgehend ausschließen: Nachbargruppen-Beteiligung der 3-*exo*-Methylgruppe in **72a** unter Bildung des verbrückten Ions **78**. Die gleiche Zwischenstufe **78** sollte auch durch Protonierung von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**79**) an C-3 zugänglich sein. Zwar wird **75** vorwiegend an C-2,4 protoniert zu **80**, woraus über Bicyclo[3.2.1]- und -[2.2.2]octylkationen (**81**, **82**) die entsprechenden Alkohole entstehen⁴⁰). In kleinerer Menge fanden wir jedoch auch Methyl-2-norbornanole, die ausschließlich *exo*-Konfiguration besaßen. **78** ist keine abfangbare Zwischenstufe auf dem Weg von **79** zu den Kationen **73** bzw. **74**.

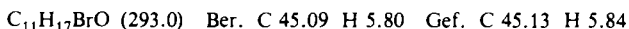
Experimenteller Teil

7-anti- und -syn-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-exo-ol-acetat (**11**, **13**): Die Enthalogenerierung von **7**¹⁴) erfolgte in Lit.¹⁵) mit Tri-*n*-butylstannan. Wir reduzierten 5.7 g (30.5 mmol) **7** in 100 ml Tetrahydrofuran und 25 g *tert*-Butylalkohol mit 5 g (0.22 mol) Natrium in Anlehnung an Lit.⁴¹). Nach Zugabe von Wasser lagen **8** und **9** (55:45, GC) als Lösung in Tetrahydrofuran vor und wurden einer Oxymyrcurierung nach Lit.⁴²) unterworfen (10 g = 32.5 mmol Quecksilber(II)-acetat in 150 ml Wasser, anschließend 2 g = 53 mmol Natriumborarat in 150 ml 3 N NaOH). Das Gemisch der Alkohole **12** und **14** wurde mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach präp. GC (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 150 °C, 100 ml He/min) erhielten wir 1.44 g (28%) **11**^{7,8}) und 1.17 g (23%) **13**⁷).

7-anti-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**22**): 25.7 g (0.11 mol) **15**^{17,18}), 58.3 g (0.55 mol) Orthoameisensäure-methylester, 35.2 g Methanol und einige Tropfen konz. Salzsäure rührte man 20 h bei Raumtemp., saugte den ausgefallenen Feststoff ab und engte das Filtrat ein, wobei weitere Produkt auskristallisierte. Ausb. 29.7 g (97%) **16**, Schmp. 184 – 185 °C (aus Ether).



Umsetzung von **16** mit Diazomethan (aus 30.9 g Nitrosomethylharnstoff) in Ether ergab 27.5 g (89%) **17**, Schmp. 101 – 102.5 °C (aus Ether). – NMR (CCl₄): δ 3.85 t (*J* = 6 Hz, CHBr), 3.60 s (CO₂CH₃), 3.05 s (2OCH₃), 2.9 – 2.5 m (2H), 2.5 – 1.1 m (5H).

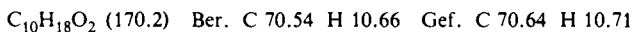


Zu 5.12 g (0.135 mol) Lithiumalanat in 150 ml Ether tropfte man 25 g (85 mmol) **17** in 100 ml Ether, rührte 4 h bei Raumtemp. und erwärmte 1 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit 2 N NaOH wurde vom Hydroxid-Niederschlag dekantiert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Hydroxid-Niederschlag und Trockenmittel wurden mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherlösungen hinterließen nach Abziehen des Ethers i. Vak. 21.2 g (95%) **18** als viskoses Öl; nach Umkrist. aus Methanol Schmp. 111–116°C. – NMR (CCl₄): δ 4.0–3.8 m (2H), 3.4–3.2 m (2H), 3.05 s (6H), 2.6–1.1 m (7H). Zusatz von Eu(fod)₃ verschiebt das CH₂OH-Signal stark nach tiefem Feld und macht das CHBr-Signal als Triplett (wie bei **17**) sichtbar.

17.4 g (66 mmol) **18** in 60 ml Tetrahydrofuran und 13 g (0.33 mol) Natriumhydroxid in 70 ml Wasser wurden mit 8.1 g Palladium (10%) auf Aktivkohle in einer Parr-Apparatur bei 4 at Wasserstoff-Druck und Raumtemp. 15 h hydriert. Die abgetrennte, über Kaliumcarbonat getrocknete Tetrahydrofuran-Phase ergab 5.3 g Rückstand, kontinuierliche Extraktion (36 h) des Katalysators, des Trockenmittels und der wäßrigen Phase mit Ether lieferte weitere 5.0 g. Das IR-Spektrum mit einer C=O-Bande bei 1750 cm⁻¹ wies auf teilweise Spaltung des Acetals hin. Daher wurde nach den Angaben für **15** acetalisiert. Nun zeigte das IR-Spektrum eine C=O-Bande bei 1720 cm⁻¹, die vermutlich von –CH₂OCHO herrührt. Man rührte 30 min mit 3 g Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol und erhielt nach Verteilung zwischen Wasser und Ether 8.5 g (70%) rohes **19**. Im IR-Spektrum war jetzt kein C=O mehr nachweisbar, das NMR-Spektrum (CCl₄) zeigte CH₂OH bei δ 3.35 (d, *J* = 7 Hz) und OCH₃ bei δ 3.08 (s).

Zu 8.5 g (46 mmol) rohem **19** in 50 ml Pyridin gab man bei –12°C unter Rühren 11.7 g (46 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid, ließ über Nacht auf Raumtemp. erwärmen und goß in 400 ml Eiswasser. Man schüttelte zweimal mit je 150 ml Ether aus, wusch die Etherextrakte mit 15 ml Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und entfernte den Ether und restliches Pyridin im Rotationsverdampfer; Ausb. 12.8 g (65%) rohes **20**. Das IR-Spektrum bewies die Veresterung der OH-Gruppe und den Eintritt des 4-Bromphenylsulfonyl-Rests.

Zu 2.2 g (58 mmol) Lithiumalanat in 150 ml Ether tropfte man 12.2 g (29 mmol) **20** in 250 ml Ether, erwärmte 4 h unter Rückfluß und hydrolysierte mit 50 ml 3N NaOH. Der Hydroxid-Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit je 40 ml Ether gewaschen, die wäßrige Phase zweimal mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherlösungen trocknete man über Kaliumcarbonat, destillierte den Ether über eine Vigreux-Kolonnen ab und schloß eine Kurzwegdestillation i. Vak. an. Der dunkle, zähe Rückstand ergab bei Hydrolyse (12 h Raumtemp.) mit 10 ml Aceton und 5 ml 20proz. Schwefelsäure 0.44 g **22**. Aus dem Destillat (2.8 g, 57%) wurde reines 2,2-Dimethoxy-7-*anti*-methylbicyclo[2.2.1]heptan (**21**) durch präp. GC isoliert (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 170°C, 150 ml He/min). – NMR (CCl₄): δ 3.05 s (2OCH₃), 2.2–0.9 m (9H), 0.85 d (*J* = 7 Hz, CH₃).



1.5 g (8.8 mmol) **21** wurden mit 5 ml 20proz. Schwefelsäure 15 h bei Raumtemp. gerührt. Man schüttelte dreimal mit je 20 ml Ether aus, wusch mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine Vigreux-Kolonnen ab. Da GC mehrere Verunreinigungen zeigte, wurde **22**¹⁴⁾ durch präp. GC gereinigt (Säule wie oben, 120°C, 130 ml He/min), Ausb. 325 mg (30%). – NMR (CCl₄): δ 2.4–2.1 m (2H), 2.1–1.1 m (7H), 0.95 d (*J* = 7 Hz, CH₃).

7-*syn*-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**26**): Durch Reduktion von 14.4 g (43 mmol) **25**¹⁹⁾ mit 2.8 g (74 mmol) Lithiumalanat in 100 ml Ether (4 h Erwärmen unter Rückfluß, Aufarbeitung wie bei **20**) erhielt man 7.2 g (99%) rohes **26**-Acetal. Hydrolyse mit 20 ml 2N H₂SO₄ und 50 ml Aceton (16 h Raumtemp., Aufarbeitung wie bei **21**) ergab 3.1 g (59%) **26**¹⁴⁾.

6-*endo*- und 5-*endo*-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**31**, **33**): Durch Diels-Alder-Reaktion von Methylcyclopentadien mit 2-Chloracrylnitril nach Lit.⁴³⁾ und anschließende Hydrolyse nach

Lit.⁴⁴⁾ erhielten wir ein Gemisch von vier Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-onen. Dies steht in Widerspruch zu Lit.⁴³⁾, wo nur zwei Isomere gefunden wurden, aber in Übereinstimmung mit Lit.²³⁾ (dort wurde die Dien-Reaktion mit Kupfer(II)-tetrafluoroborat katalysiert; es entstanden nur 2% **28**). Aus dem Gemisch wurde 1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne weitgehend abgetrennt; präp. GC (6-m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 150°C) des Destillationsrückstandes ergab **28** und **29** (Reinheit 84%). Hydrierung mit Palladium-Kohle (5%) in Essigester (Raumtemp., Normaldruck) und präp. GC (wie oben) ergab **31** und **33** mit 96–97proz. Reinheit. Zur Darstellung auf anderem Wege vgl. Lit.^{4,20)}.

5-exo- und 6-exo-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (44, 46): Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Vinylacetat⁴⁵⁾ ergab **35** und das *exo*-Isomere im Verhältnis 78:22; hieraus konnte reines **35** durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne erhalten werden (Sdp. 86°C/20 Torr).

a) Cyclopropanierung von **35** mit Methyleniodid und Zink-Kupfer-Paar nach Lit.^{28,29)} lieferte **38** mit 21% Ausb. Die Hydrierung von 6.9 g (40 mmol) **38** mit 2 g Platin (10%) auf Aktivkohle (4 d bei Raumtemp. und Normaldruck) ergab 4.8 g (71%) Rohprodukt, das neben **39** und **41** (1:2) noch 7% Ausgangsmaterial und 16% **40** + **42** enthielt. Nach Acetylierung der Alkohole mit Acetanhydrid/Pyridin konnte nur **41** durch präp. GC (4.5-m-Glassäule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 150°C, 75 ml He/min) rein isoliert werden (Ausb. 0.38 g nach zweimaliger Abtrennung).

b) Man erhitzte 30.0 g (0.2 mol) **35** in 450 ml Chloroform 24 h unter Rückfluß und gab während dieser Zeit portionsweise 2.0 g Dibenzoylperoxid hinzu. Nach Abziehen des Chloroforms im Rotationsverdampfer wurde i. Vak. destilliert, Ausb. 50.7 g (95%), Sdp. 88–95°C/0.02 Torr. GC des Destillats zeigte zwei Substanzen (**36**, **37**?) im Verhältnis 54:46. Versuche zur Abtrennung durch präp. GC führten zu starker Zersetzung.

21.0 g (78 mmol) des Gemischs und 27.0 g (0.25 mol) 2.6-Dimethylpyridin in 150 ml trockenem Methanol wurden mit 7 g Palladium (10%) auf Aktivkohle bei 5 at Wasserstoff-Druck und Raumtemp. 12 h hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Abdestillieren des Methanols über eine Vigreux-Kolonnen wurde der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte wusch man mit verd. Salzsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte über eine Vigreux-Kolonnen, zuletzt i. Vak. Ausb. 3.6 g (28%), Sdp. 93–100°C/20 Torr. GC zeigte **39** und **41** im Verhältnis 55:45; durch präp. GC (Bedingungen wie oben) isolierte man 0.79 g **39** und 0.89 g **41**, die durch Vergleich ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit Lit.⁴⁶⁾ identifiziert wurden. Hydrolyse der Acetate mit methanol. Kalilauge und anschließende Jones-Oxidation nach Lit.²⁵⁾ ergab **44** und **46** mit 60–70% Ausb.

Darstellung der p-Toluolsulfonylhydrazone: 0.39 g (2.1 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin löste man unter schwachem Erwärmen in 3 ml Ethanol, gab 0.25 g (2.0 mmol) Keton und 3–5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol hinzu, rührte 12 h bei Raumtemp., saugte das ausgefallene Tosylhydrazon ab und kristallisierte aus Ethanol/Wasser oder Methanol/Wasser um. Ausb., Schmp. und Analysen vgl. Tab. 3.

Belichtung der p-Toluolsulfonylhydrazone: 117 mg (0.4 mmol) Tosylhydrazon wurden in 5 ml 0.5 N NaOH gelöst und in einem Quarz-Ringgefäß unter Wasserkühlung (25°C) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (120 W, Phillips HPK 57203) bis zum Ende der Gasentwicklung (0.5–1 h) bestrahlt. Man schüttelte dreimal mit je 5 ml Ether aus, trocknete die Etherszüge über Magnesiumsulfat, engte auf 3–5 ml ein und analysierte durch GC (Tab. 4). In einigen Fällen war eine vollständige Auswertung nur mit Hilfe von zwei verschiedenen Säulen möglich. Die zu Vergleichszwecken benötigten Alkohole wurden nach Lit.⁴⁷⁾ dargestellt, soweit sie nicht bei der Synthese der oben beschriebenen Ketone anfielen bzw. durch deren Reduktion zugänglich waren.

Tab. 3. Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazone

Methyl- position	Ausb. (%)	Schmp. ^{a)} (°C)	Analyse		
			C	H	N
	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	(292.3)	Ber. 61.63	6.90	9.58
<i>exo</i> -3 (3)	85	130 – 132	Gef. 61.54	6.63	9.61
<i>endo</i> -3 (5)	64	114 – 116	Gef. 61.52	6.89	9.69
<i>anti</i> -7 (23)	66	190 – 192	Gef. 61.54	6.84	9.83
<i>syn</i> -7 (27)	80	182 – 184	Gef. 61.72	6.97	9.64
<i>endo</i> -6 (32)	87	152 – 154	Gef. 61.63	6.88	9.48
<i>endo</i> -5 (34)	63	165 – 167	Gef. 61.70	6.88	9.71
<i>exo</i> -5 (45)	91	131 – 133	Gef. 61.72	6.98	9.62
<i>exo</i> -6 (47)	64	174 – 176	Gef. 61.67	6.89	9.65

^{a)} Meist unter Zers.

Tab. 4. Retentionszeiten der Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ole (min)

Säule Temp.	94 m SP 1000 ^{a)} 120°C		157 m Marlophen ^{b)} 120°C		100 m Carbowax 95°C	
	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>
2-OH						
2- <i>endo</i> -CH ₃	46.1		56.7		26.0	
3- <i>exo</i> -	63.6	64.6	81.3		47.0	50.0
3- <i>endo</i> -	65.3		84.1		51.1	55.7
5- <i>exo</i> -	66.5	68.6	86.6	88.2	52.7	56.7
5- <i>endo</i> -	68.6		89.3		55.5	56.8
6- <i>exo</i> -	65.0	68.2	82.7	85.9	50.9	
6- <i>endo</i> -	66.7	64.1	85.4	79.8	53.0	49.1
7- <i>syn</i> -	67.7		86.6		53.4	63.0
7- <i>anti</i> -	70.2	75.8	91.6	96.9	57.8	

^{a)} Material der Fa. Supelco, Lieferant: W. Günther Analysetechnik, 6103 Griesheim/Hessen.

^{b)} Material der Chem. Werke Hüls, 4370 Marl (= Heptaglykolisononylphenylether).

3-*exo*-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-*exo*-ylamin (67): 25 g (0.1 mol) **61**³³⁾ wurden mit 40 ml Methanol auf 40°C erwärmt, wobei eine exotherme Reaktion einsetzte. Nach deren Abklingen rührte man noch 1 h bei 50°C und gab die Lösung dann tropfenweise zu einem Gemisch aus 7 g Zinkstaub, 10 ml Wasser und 40 ml Methanol (Rückflußkühler!). Nach 1 h bei 50°C wurde filtriert, das Filtrat mit 200 ml Wasser verdünnt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat und versetzte mit dem gleichen Volumen Petrolether. Beim Einengen am Rotationsverdampfer schied sich 3-*exo*-(Methoxysulfonylamino)bicyclo[2.2.1]heptan-2-*exo*-carbonsäure-methylester (**62**) ab und wurde aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 19.6 g (75%), Schmp. 78 – 91°C. – IR (CCl₄): 3290, 2940, 2860, 1720, 1435, 1375, 1360, 1295, 1220, 1180, 1150, 1085, 1045, 1005, 965, 915, 880 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.5 d, br (NH, J = 8 Hz), 3.7 s (OCH₃), 3.6 s (OCH₃), 3.5 m (1H), 2.8 m (1H), 2.4 s, br (2H), 1.1 – 2.2 m (6H).

C₁₀H₁₇NO₅S (263.2) Ber. C 45.62 H 6.51 N 5.32 Gef. C 45.82 H 6.56 N 5.66

Zu einer Suspension von 3.6 g (95 mmol) Lithiumalanat in 100 ml Ether tropfte man unter Rühren und Rückflußkühlung 18.0 g (70 mmol) **62** in 200 ml Ether langsam zu, hielt 12 h bei Raumtemp. und erwärmte anschließend noch 2 h unter Rückfluß. Unter Eiskühlung wurde vorsichtig 100 ml 3 N KOH zugetropft, der Niederschlag wurde abgesaugt und in 200 ml Wasser eingetragen. Durch Zugabe von festem Kaliumhydroxid und Absaugen erhielt man **63** als wasserhaltige, viskose Masse. Man löste sie in 100 ml Wasser, stellte mit 2 N HCl auf pH 1 ein, erhitze 6 h unter Rück-

fluß, machte mit Natriumhydroxid stark alkalisch und extrahierte 30 h kontinuierlich mit Ether. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Abziehen des Ethers i. Vak. erhielt man 7.2 g (50%) 3-*exo*-Aminobicyclo[2.2.1]hept-2-*exo*-ylmethanol (**64**), Schmp. 123–126°C. Zur Analyse wurde eine Probe aus Ether umkristallisiert und unter Normaldruck bei 110–120°C sublimiert. – IR (CCl₄): 3600, 3360, 3280, 2935, 2860, 1760–1710 (br), 1650–1550 (br), 1410, 1135, 1115, 1045, 1030, 1010, 970, 940, 925, 885, 835 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 3.5 d (2H, *J* = 7 Hz), 2.95 d, br (1H, *J* = 7.5 Hz), 2.6 s, br (NH₂ + OH), 0.9–2.1 m (9H).

C₈H₁₅NO (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92 Gef. C 68.06 H 10.69 N 9.97

Zu 20 g (0.14 mol) **64** in 60 ml trockenem Pyridin tropfte man 60 g (0.31 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 120 ml trockenem Pyridin unter Rühren und Eiskühlung zu. Nach 2 h bei 0°C und 15 h bei Raumtemp. entfernte man das Pyridin bei 30°C im Rotationsverdampfer, versetzte den Rückstand unter Kühlung mit 70 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit Ether aus. Die Etherauszüge wurden mit 1 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Ausb. 57 g (90%) **65**, Schmp. 137°C (aus Chloroform/Petrolether).

Zu einer Suspension von 12.5 g (0.32 mol) Lithiumalanat in 1 l Ether wurden 52 g (0.12 mol) **65** in 1 l Ether so zugetropft, daß der Ether mäßig siedete. Man rührte über Nacht bei Raumtemp. und erhitze anschließend noch 6 h unter Rückfluß. Unter Eiskühlung wurden 60 ml Wasser zuge- tropft, der Niederschlag wurde abgesaugt und viermal mit siedendem Ether gewaschen. Die vereinigten Etherlösungen trocknete man über Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Ausb. 24 g (70%) *N*-[3-*exo*-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-*exo*-yl]-*p*-toluolsulfonamid (**66**), Schmp. 153–154°C (aus Ether). – IR (CCl₄): 3280, 2960, 2880, 1730, 1600, 1465, 1440, 1380, 1340, 1325, 1310, 1170, 1130, 1100, 1065, 1045, 1030, 1010, 925, 885, 860, 710, 680, 650 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 7.7 d (2H, *J* = 8 Hz), 7.2 d (2H, *J* = 8 Hz), ca. 5 br (NH), 3.1 d (1H, *J* = 7 Hz), 2.45 s (Ar-CH₃), 1.85 s, br (2H), 0.9–1.7 m (7H), 0.9 d (*J* = 7 Hz, CH₃).

C₁₅H₂₁NO₂S (279.3) Ber. C 64.66 H 7.50 N 5.16 Gef. C 64.49 H 7.58 N 5.01

13 g (0.56 mol) Natrium wurden in 500 ml flüssigem Ammoniak gelöst und 12 g (43 mmol) **66** portionsweise eingetragen. Nach 5 h Rühren gab man langsam 40 g Ammoniumchlorid zu, ließ das Ammoniak über Nacht bei Raumtemp. verdampfen, nahm den Rückstand in 200 ml Wasser auf und säuerte mit verd. Salzsäure auf pH 1 an. Nach Ausschütteln mit Ether wurde mit 20proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und erneut viermal mit Ether extrahiert. Diese Auszüge trocknete man über Kaliumcarbonat, entfernte den Ether im Rotationsverdampfer und reinigte den Rückstand durch Kurzwegdestillation i. Vak., Ausb. 3.8 g (71%) **67**. Zur Analyse und Desaminierung wurde durch präp. GC (4-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 160°C) eine Reinheit > 99% (GC) erreicht. – IR (Film): 3360, 3280, 2945, 2870, 1610, 1460, 1375, 1350, 1310, 1165, 1120, 1095, 1055, 1020, 970, 950, 910, 890, 865, 815, 770, 745, 675 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 2.9 d (*J* = 7.5 Hz, 1H), 1.0–2.0 m (11H), 0.95 d (*J* = 7 Hz, CH₃).

C₈H₁₅N (125.2) Ber. C 76.74 H 12.08 N 11.19 Gef. C 76.66 H 12.04 N 11.29

3-*endo*-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-*endo*-ylamin (**70**): Bei der Darstellung von 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**68**) führten die Angaben in Lit.³⁵⁾ nicht zum Erfolg. Wir erhitzen 10 g (0.12 mol) 2-Butinsäure (Tetrolsäure)⁴⁸⁾ mit 15 g Cyclopentadien in Argon-Atmosphäre unter Rückfluß. Nach ca. 3 h ließ der Rückfluß nach (Dimerisierung des Cyclopentadiens) und man gab frisches Cyclopentadien hinzu. Nach dreimaliger Wiederholung zeigte eine Probe des Reaktionsgemischs nach Veresterung mit Diazomethan und GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 90°C) noch 18% Ausgangsmaterial an. Man verdünnte mit dem gleichen Volumen Ether und schüttelte fünfmal mit je 70 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung aus. Nach Ausschütteln mit Ether, Ansäuern mit konz. Salzsäure unter Eiskühlung und erneuter Etherextraktion (3 × 100 ml) erhielt man 7.9 g Säuregemisch, aus dem restliche 2-Butinsäure durch Waschen mit Wasser entfernt wurde. Ausb. 4.4 g = 24% **68**, Schmp. 91.5–92.5°C (Lit.³⁵⁾ 92°C).

Hydrierung von **68** mit Adams-Katalysator in Essigester bei Raumtemp. und Normaldruck ergab 3-*endo*-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-*endo*-carbonsäure (**69**)³⁴⁾ in quantitativer Ausb., Reinheit nach GC des Methylesters 97.4%. Zu 3.26 g (21 mmol) **69** in 15 ml Aceton gab man bei 0°C 2.42 g (22 mmol) Triethylamin in 15 ml Aceton und tropfte nach 20 min 2.54 g (27 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 15 ml Aceton zu. Nach 30 min bei 0°C wurden 2.49 g (37 mmol) Natriumazid in 15 ml Wasser zugetropft und unter Eiskühlung wurde noch 90 min gerührt. Die Reaktionsmischung goß man in 200 ml Eiswasser, schüttelte viermal mit je 50 ml Toluol aus, trocknete die vereinigten Toluolauszüge über Magnesiumsulfat und tropfte sie in einen auf 90–100°C erhitzten Kolben, der mit einer Destillationsapparatur verbunden war. 1 h nach Ende des Zutropfens war die N₂-Entwicklung beendet und die Azid-Bande bei 2122 cm⁻¹ durch die Isocyanat-Bande bei 2270 cm⁻¹ ersetzt. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand (3.24 g) 80 h mit 200 ml halbkonz. Salzsäure gerührt. Durch Zugabe von festem Natriumhydroxid machte man alkalisch, schüttelte viermal mit je 50 ml Ether aus, trocknete die Etherauszüge über Kaliumcarbonat und entfernte den Ether durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen. Kurzwegdestillation des Rückstands ergab 1.64 g Produkt, das zu 89.6% aus dem Amin **70** bestand (8% Lösungsmittel, 2.4% isomere Amine; GC: 44-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 90°C, Retentionszeiten: **59** 11.1, **60** 13.6, **67** 14.8, **70** 15.9 min). Durch präp. GC (4-m-Säule mit 20% Carbowax + 3% KOH auf Chromosorb W, 130°C) wurde **70** mit einer Reinheit (GC) von 99.5% erhalten. – IR (KBr): 3440, 2940, 2880, 2220, 1650, 1580, 1445, 1380, 1368, 1325, 1296, 1280, 1253, 1230, 1190, 1180, 1158, 1142, 1130, 1092, 1080, 1045, 1017, 972, 922, 878, 816, 730, 710 cm⁻¹. – NMR (C₆D₆, nach Schütteln mit D₂O): δ 0.73 d ($J = 7$ Hz, CH₃), 0.9–2.2 m (9H), 3.05 dd ($J = 11$ und 4 Hz, 2-H).

Wegen der wachsartigen Konsistenz des Amins (Erweichung ab 72°C, klare Schmelze bei 86–90°C) wurde zur Analyse das Hydrochlorid hergestellt, Schmp. 284°C (Zers.) (aus Essigester/Methanol).

C₈H₁₆ClN (161.7) Ber. C 59.43 H 9.98 N 8.66 Gef. C 59.53 H 9.99 N 8.54

Desaminierung von 59, 60, 67 und 70: Jeweils 0.25 g (2 mmol) der gaschromatographisch gereinigten Amine löste man in 20 ml verd. Perchlorsäure und stellte den pH-Wert (Glasелеktrode) auf 3.8 ein. Man überschichtete mit 20 ml Ether und tropfte 0.28 g (4 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser zu, wobei der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 1 N HClO₄ bei 3.5–3.8 gehalten wurde. Nach 45 h wurde die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte schüttelte man mit gesätt. NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat, engte ein und erhitzte 1 h mit Lithiumalanat unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit Wasser wurde der Hydroxid-Niederschlag mehrmals mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherlösungen trocknete man über Magnesiumsulfat, engte durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf 1 ml ein und analysierte durch GC (Bedingungen in Tab. 4, Ergebnisse in Tab. 2).

Acidolyse von exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (79): Ausführung nach Lit.⁴⁰⁾ (0.07 N H₂SO₄ in Eisessig, 50 h bei Raumtemp., Reduktion der Acetate mit Lithiumalanat). Die Fraktion der Methylnorbornanole (30%) enthielt nur 2-*exo*-Alkohole folgender Zusammensetzung (%): 3-*exo*-CH₃ 6.3, 3-*endo*-CH₃ 16.0, 5-*exo*-CH₃ 14.0, 5-*endo*-CH₃ 12.3, 7-*syn*-CH₃ 32.1, 7-*anti*-CH₃ 19.3. Erwartungsgemäß ist die 6,2-H-Verschiebung unter diesen Bedingungen stärker ausgeprägt als bei den Desaminierungsreaktionen.

¹⁾ 35. Mitteil.: W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried und H.-J. Wroblowsky, Chem. Ber. **114**, 1187 (1981).

²⁾ S. Winstein und D. Trifan, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1147, 1154 (1952).

³⁾ E. J. Corey, J. Casanova jr., P. A. Vatakencherry und R. Winter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 169 (1963).

- 4) J. A. Berson und R. Remanick, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1749 (1964).
- 5) H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, with comments by P. v. R. Schleyer, Plenum Press, New York 1977.
- 6) Zusammenfassungen: C. J. Collins in *Carbonium Ions* (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. I, S. 323, Wiley, New York 1968; G. D. Sargent, ebenda Bd. III, S. 1099.
- 7) J. A. Berson, A. W. McRowe und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2573 (1967).
- 8) J. A. Berson, R. G. Bergman, J. H. Hammons und A. W. McRowe, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2581 (1967).
- 9) J. A. Berson, J. H. Hammons, A. W. McRowe, R. G. Bergman, A. Remanick und D. Houston, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2591 (1967).
- 10) W. G. Dauben und F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1497 (1962).
- 11) Zusammenfassung: M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.
- 12) E. J. Corey, R. Hartmann und P. A. Vatakancherry, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2611 (1962).
- 13) K. J. Kolonko und R. H. Shapiro, *J. Org. Chem.* **43**, 1404 (1978).
- 14) L. Skattebøl, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967).
- 15) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Deuce, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970).
- 16) J. S. Bindra, A. Grodski, T. K. Schaaf und E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7522 (1973).
- 17) R. Peel und J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 151.
- 18) P. A. Grieco und Y. Masaki, *J. Org. Chem.* **40**, 150 (1975).
- 19) M. Nakazaki, K. Naemura und H. Kadowaki, *J. Org. Chem.* **41**, 3725 (1976).
- 20) R. Haseltine, K. Ranganayakulu, N. Wong und T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* **53**, 1901 (1975).
- 21) S.-E. Masar und H. Krieger, *Suomen Kemistil.* **B 42**, 1 (1969).
- 22) H. Krieger und S.-E. Masar, *Suomen Kemistil.* **B 43**, 318 (1970).
- 23) H. L. Goering und C. S. Chang, *J. Org. Chem.* **40**, 2565 (1975).
- 24) S. Wolf und W. C. Agosta, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2845.
- 25) W. C. Agosta und A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5513 (1971).
- 26) K. B. Wiberg und G. R. Wenzinger, *J. Org. Chem.* **30**, 2278 (1965).
- 27) H. E. Simmons und R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4256 (1959).
- 28) A. K. Colter und R. C. Musso, *J. Org. Chem.* **30**, 2462 (1965).
- 29) I. I. Khochenko, L. S. Nesterova, A. F. Plate und E. M. Milvitskaya, *Zh. Org. Khim.* **7**, 302 (1971) [*Chem. Abstr.* **74**, 111644k (1971)].
- 30) G. Komppa und S. Beckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **523**, 68 (1936).
- 31) K. Alder und G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 203 (1934).
- 32) S. Beckmann und R. Mezger, *Chem. Ber.* **90**, 1559 (1957).
- 33) E. J. Moriconi und W. C. Crawford, *J. Org. Chem.* **33**, 370 (1968).
- 34) K. Alder, W. Günzl und K. Wolff, *Chem. Ber.* **93**, 809 (1960).
- 35) E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4073; L. L. McCoy und E. E. Riecke, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7407 (1973).
- 36) W. Kirmse und E. C. Provingheuer, *Chem. Ber.* **113**, 104 (1980).
- 37) W. Kirmse und R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6564 (1968).
- 38) S. Winstein und E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2721 (1964).
- 39) H. Indyk und D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 646.
- 40) R. T. LaLonde und J. J. Batelka, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 445; R. T. LaLonde, J. Ding und M. A. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6651 (1967).
- 41) P. G. Gassman und P. G. Pape, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).
- 42) H. C. Brown und P. Geoghegan jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1522 (1967).
- 43) S.-E. Masar und H. Krieger, *Suomen Kemistil.* **B 41**, 217 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 76720c (1968)].
- 44) P. K. Freeman, D. M. Balls und D. J. Brown, *J. Org. Chem.* **33**, 2211 (1968).
- 45) K. Alder und H. F. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.* **543**, 1 (1940).
- 46) J. B. Stothers, C. T. Tan und K. C. Teo, *Can. J. Chem.* **54**, 1211 (1976).
- 47) J. A. Berson, A. W. McRowe, R. G. Bergman und D. Houston, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2563 (1967).
- 48) J. C. Kauer und M. Brown, *Org. Synth., Coll. Bd. V*, S. 1043, John Wiley, New York 1973.