

Norpinylnorbornyl-Umlagerungen: Bicyclo[3.1.1]heptan-, 4-Methyl- und 6-Methylbicyclo[3.1.1]- heptan-Derivate

Wolfgang Kirmse*, Rainer Siegfried und Heinz-Jürgen Wroblowsky

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

Eingegangen am 24. September 1982

Norpinylnorbornyl-Umlagerungen wurden durch Solvolyse der 2-Norpinylnitrobenzoate **15b**, **c** und durch Zerfall von Norpinan-, 4-Methylnorpinan- und 6-Methylnorpinan-2-diazonium-Ionen (**19**, **49**, **64**, **65**) ausgelöst. Fragmentierung zu monocyclischen Kationen wurde nicht beobachtet. Die Ausbeute an Norpinylnprodukten war in Wasser minimal (< 5%), stieg jedoch mit abnehmender Lösungsmittel-Polarität an (dies wird auf k_s -Prozesse zurückgeführt). Bei **64** und **65** wanderte überwiegend die zur Abgangsgruppe *trans*-ständige Brücke. Die Umlagerungen lieferten *exo*-2- und *endo*-2-Norbornylprodukte in vergleichbaren Mengen. Das *exo/endo*-Verhältnis hing von der Nucleophilie des Lösungsmittels ab, wurde jedoch durch Methylsubstitution des wandernden Kohlenstoffs nur wenig beeinflusst. Wir schlagen das 7-verbrückte Norbornylkation (**21**) als *endo*-selektive Zwischenstufe vor, die sich in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff in das *exo*-selektive 6-verbrückte (oder rasch äquilibrierende) Norbornylkation (**22**, **23**) umlagert. Ionenpaar-Rekombination (vgl. **15b**) verstärkt die *endo*-Selektivität. Ionenpaare können jedoch nicht die alleinige Ursache der *endo*-Substitution sein, wie die Desaminierungsreaktionen in Wasser belegen.

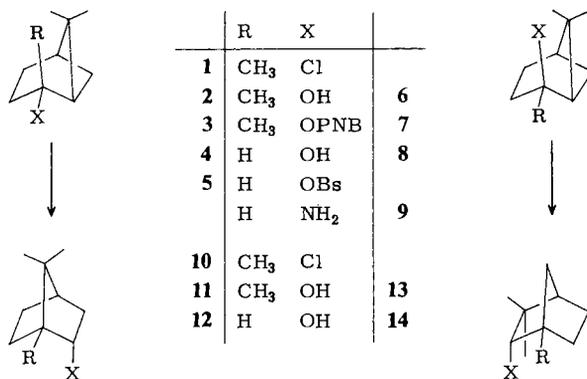
Norpinylnorbornyl Rearrangements:

Bicyclo[3.1.1]heptane, 4-Methyl- and 6-Methylbicyclo[3.1.1]heptane Derivatives

Norpinylnorbornyl rearrangements have been induced by solvolysis of the 2-norpinylnitrobenzoates **15b**, **c** and by decomposition of norpinane-, 4-methylnorpinane-, and 6-methylnorpinane-2-diazonium ions (**19**, **49**, **64**, **65**). No fragmentation to monocyclic cations was observed. The yield of norpinyln products was minimal in water (< 5%) but increased with decreasing polarity of the solvent (which is attributed to k_s processes). With **64** and **65**, migration of the bridge *trans* to the leaving group predominated strongly. The rearrangements afforded *exo*-2- and *endo*-2-norbornyl products in comparable quantities. The *exo/endo* ratios depended on the nucleophilicity of the solvent but were little affected by methyl substitution at the migrating carbon. We propose the 7-bridged norbornyl cation (**21**) as the *endo*-selective intermediate which rearranges to the *exo*-selective 6-bridged (or rapidly equilibrating) norbornyl cation (**22**, **23**) in competition with solvent capture. Ion-pair collapse (cf. **15b**) accentuates the *endo*-selectivity. However, ion pairing cannot be the only source of *endo*-2-norbornyl products, as shown by the deamination reactions in water.

Die Solvolyse von *exo*-2- und *endo*-2-Norbornylbrosylat ergibt ausschließlich *exo*-2-Norbornanol bzw. dessen Ester¹⁾. Die *exo*-Selektivität des 2-Norbornylkations wird durch σ -Delokalisierung (verbrücktes Ion)¹⁻⁴⁾ oder durch sterische Effekte (offenes

Ion)⁵⁾ erklärt. Reaktionen, die abweichend vom Regelfall zu *endo*-Norbornylderivaten führen, gilt daher besonderes Interesse. Hierzu gehören die Umlagerungen von Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivaten. Ältestes Beispiel ist die Bildung von Bornylchlorid (**10**) aus „Camphenhydrochlorid“ (**1**) unter dem Einfluß von Lewis-Säuren⁶⁾. Weitere Pinanyl- (**2**, **3**, **6**, **7**)⁷⁻¹¹⁾ und Norpinylderivate (**4**, **5**, **8**, **9**)^{12,13)} ergaben ebenfalls hohe Anteile an *endo*-Norbornylprodukten (**11** – **14**). Wegen der leichten Zugänglichkeit aus Naturstoffen war allen Systemen die sterisch anspruchsvolle *gem.*-Dimethylgruppierung gemeinsam. Wir berichten in dieser und den folgenden Mitteilungen über eine systematische Untersuchung sekundärer, tertiärer und mesomeriestabilsierter 2-Bicyclo[3.1.1]heptyl(Norpinylnorbornyl)-Kationen.



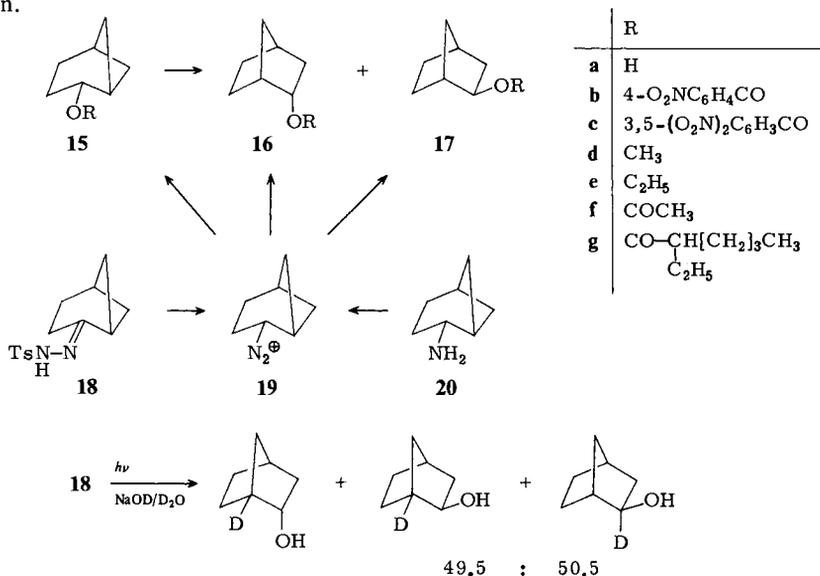
Bicyclo[3.1.1]heptan(Norpinan)-Derivate¹⁴⁾

Die Umsetzung von Norpinan-2-ol (**15a**)¹⁵⁾ mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (Pyridin, 0°C) ergab *endo*-2-Norbornyltosylat. Dies entspricht analogen Beobachtungen bei der Brosylierung von **4** und **8**¹⁶⁾. Das 4-Nitrobenzoat **15b** war darstellbar, jedoch wenig reaktiv. In Aceton/Wasser (2:1, 120°C) entstanden in 10 Tagen ca. 30% eines Alkohol-Gemischs aus 3.5% **15a**, 34% **16a** und 62.5% **17a**. Das zurückgewonnene 4-Nitrobenzoat war ein Gemisch aus **15b**, **16b** und **17b**. Eine vollständige chromatographische Trennung gelang nicht, doch folgt die Zusammensetzung aus der Reduktion mit Lithiumalanat zu 58.2% **15a**, 36.5% **16a** und 3.5% **17a**.

Ionenpaar-Rekombination führt demnach zu den umgelagerten 4-Nitrobenzoaten **16b** und **17b**. Das *exo:endo*-Verhältnis wird jedoch durch die oben genannten Zahlen nicht korrekt wiedergegeben. Während **16b** unter den Reaktionsbedingungen praktisch stabil war (ca. 1% Umsatz), ging **17b** teilweise in **17a** über (16% Umsatz). Um das Ergebnis der unverfälschten Ionenpaar-Rekombination kennenzulernen, ließen wir das reaktivere 3,5-Dinitrobenzoat **15c** in einer 3 M Lösung von Lithiumperchlorat in Diethylether bei 70°C reagieren. Derartige Lösungen fördern in erstaunlichem Maß die ionische Dissoziation¹⁷⁾, enthalten jedoch kein Nucleophil. Wir erhielten die umgelagerten 3,5-Dinitrobenzoate **16c** und **17c** im Verhältnis 2:1, unabhängig vom Umsatz.

Weitere Einblicke in die Norpinylnorbornyl-Umlagerung ergab der Zerfall von Bicyclo[3.1.1]heptan-2-diazonium-Ionen (**19**) in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 1). Wir erzeugten die Diazonium-Ionen **19** durch Belichtung des Norpinan-2-on-

tosylhydrazons (**18**)¹⁸⁾ in alkalischer Lösung. Bei dieser photochemischen Variante¹⁹⁾ der Bamford-Stevens-Reaktion²⁰⁾ entsteht aus dem Tosylhydrazon-Anion durch Eliminierung von Sulfinat die Diazoverbindung, die durch Wasser oder Alkohole protoniert wird. Ergänzend diazotierten wir 2-Norpinylamin (**20**)¹⁵⁾ in Wasser oder in Carbonsäuren.



Tab. 1. Produkte aus dem Zerfall von Norpinan-2-diazonium-Ionen (**19**) (Zusammensetzung in %)

Ausgangsmaterial	Produkt-typ	15	16	17	17/16
18 0.3 M NaOEt/ EtOH/ $h\nu$ ^{a)}	e	20.1	43.1	36.8	0.85
18 0.3 M NaOCH ₃ / CH ₃ OH, $h\nu$	d	12.7	45.6	41.7	0.91
18 0.2 M NaOH, $h\nu$	a	1.3	38.2	60.5	1.6
20 HClO ₄ , NaNO ₂ (pH 3.9)	a	2.9	32.3	64.8	2.0
20 CH ₃ CO ₂ H, NaNO ₂ ^{b)}	f	10.5	20.4	69.1	3.4
20 2-Ethylhexansäure, NaNO ₂ ^{b)}	g	28.0	14.5	57.5	4.0

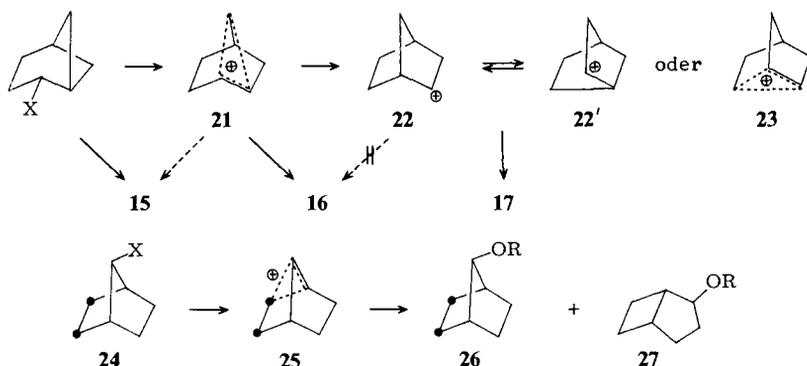
^{a)} Zur Bildung von Eliminierungsprodukten siehe exp. Teil. – ^{b)} In diesen Reaktionen entstanden neben Estern auch Alkohole (**15a** – **17a**), siehe exp. Teil.

Wie Tab. 1 zeigt, wird die Ausbeute an Norpinylderivaten **15** vorwiegend von der Polarität des Lösungsmittels bestimmt, das *exo:endo*-Verhältnis **17/16** dagegen von seiner Nucleophilie. Die Ausbeute an **15** ist in Wasser minimal und nimmt in der Reihenfolge Wasser < Methanol < Ethanol und Wasser < Essigsäure < 2-Ethylhexansäure zu. Das *exo:endo*-Verhältnis **17/16** steigt dagegen in der Reihenfolge Alkohole < Wasser <

Carbonsäuren. Methanol und Ethanol unterscheiden sich in der Nucleophilie nur wenig ($N = -0.04$ bzw. 0.00)²¹), dagegen deutlich in der Polarität ($Y = -0.92$ bzw. -1.75 ; $E_T(30) = 55.5$ bzw. 51.9)^{21,22}). Beide Lösungsmittel geben ein ähnliches *exo:endo*-Verhältnis **17**/**16**, differieren aber in der Ausbeute an **15**. Entsprechendes gilt für Essigsäure und 2-Ethylhexansäure ($E_T(30) = 51.7$ bzw. 42.3)²³).

Wir schließen daraus, daß **15** vorwiegend einem Lösungsmittelangriff auf kovalentes Substrat oder auf Kontaktionenpaare entstammt (k_s in *Winsteins* Solvolyse-Schema²⁴). Die damit verbundene Inversion konnten wir an **19** nicht nachweisen, da unsere Versuche zur Enantiomerentrennung und Korrelation von Norpinanderivaten (**15a**, **20**) bisher erfolglos blieben.

Zur Herkunft der Norbornylderivate **16** und **17** gab die Belichtung von **18** in D_2O/Na weitere Informationen. Im so erhaltenen *endo*-2-Norbornanol (**16a**) befand sich das Deuterium am Brückenkopf, während es im *exo*-2-Norbornanol (**17a**) gleichmäßig auf die Positionen 1 und 2 verteilt war (²H-NMR). Dieses Resultat schließt eine gemeinsame Vorstufe für **16a** und **17a** aus. Wie auch Tab. 1 nahelegt, muß sich ein *endo*-selektives Norbornylkation konkurrierend zum Lösungsmittelangriff in ein *exo*-selektives Norbornylkation umlagern. Dies führt mit abnehmender Nucleophilie des Lösungsmittels zu einem höheren *exo:endo*-Verhältnis **17**:**16**.



Als Vorstufe der *exo*-Norbornylderivate **17** bieten sich die bekannten Alternativen⁶ an: ein rasch äquilibrierendes offenes Kation ($22 \rightleftharpoons 22'$), dessen *exo*-Selektivität auf sterischen Faktoren beruht, oder ein 6-verbrücktes Ion (**23**). Als *endo*-selektives Norbornylkation haben wir die 7-verbrückte Struktur **21** vorgeschlagen¹⁴). Nach quantenmechanischen ab initio-Berechnungen mit Elektronenkorrelation (CEPA)²⁵ ist **21** das energiereichste Norbornylkation ($21 > 22 > 23$; MINDO/3 ergibt die umgekehrte Reihenfolge²⁶); wahrscheinlich wird bei diesem Verfahren die Ringspannung in **21** unterschätzt). Die Umlagerung **21** \rightarrow **22** bzw. **23** steht mit dem höheren Energieniveau von **21** in Einklang. Nach unserer Auffassung trägt **21** nicht wesentlich zur Entstehung von Norpinanderivaten **15** bei. Die höhere Ringspannung des Norpinans im Vergleich zu Norbornan (19 kcal/mol nach Kraftfeld-Rechnungen²⁷) bedingt eine stark unsymmetrische Elektronenverteilung in **21** und die bevorzugte Bildung von **16**. Analoge Beispiele sind bekannt: Die Solvolyse von 7-Norbornylderivaten **24** ergibt 97% 7-Norbornylprodukte **26** mit 90% Retention und nur 3% Bicyclo[3.2.0]heptanderivate **27**²⁸). Wegen des

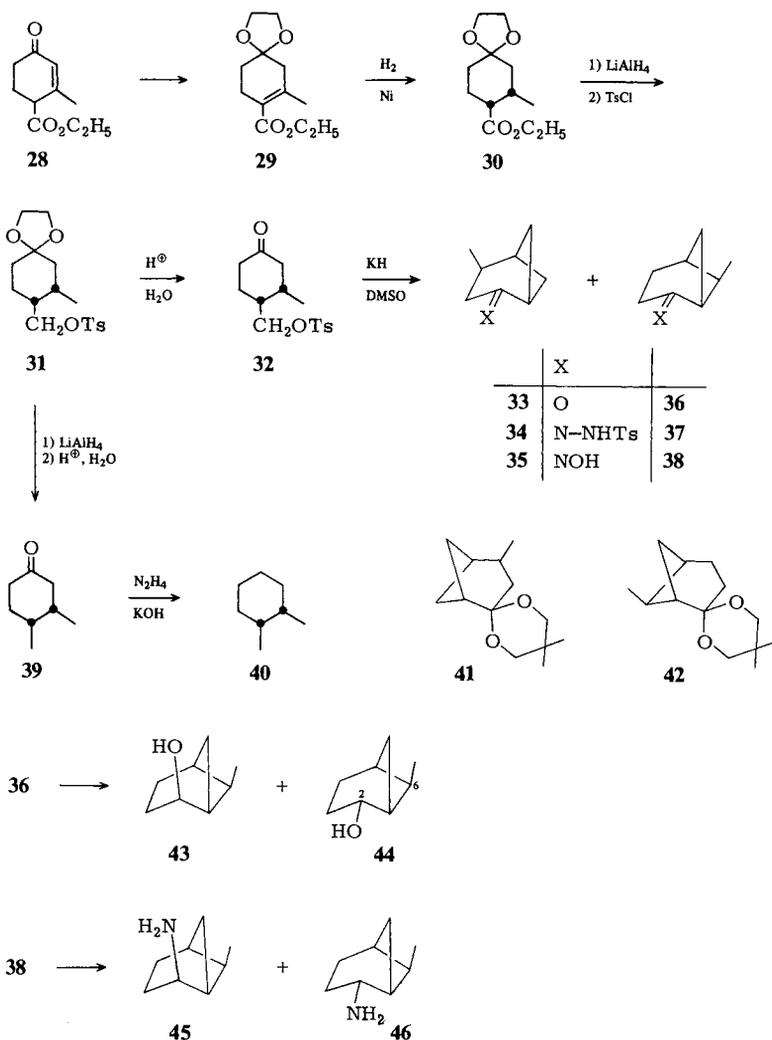
Spannungsunterschiedes zwischen Bicyclo[3.2.0]heptan und Norbornan (18 kcal/mol nach Kraftfeld-Rechnungen²⁷⁾) muß die Verbrückung in **25** ähnlich wie in **21** unsymmetrisch und schwach sein; sie bewirkt jedoch eine weitgehende stereochemische Kontrolle.

*Collins*²⁹⁾ hat in anderen Fällen Ionenpaare für die *endo*-Substitution an Norbornylkationen verantwortlich gemacht. Die Dissoziation von Norpinanderivaten erzeugt das Gegenion in einer zur *endo*-Substitution günstigen Orientierung. Unsere Versuche mit **15b, c** bestätigen, daß Ionenpaar-Rekombination bevorzugt zu *endo*-Norbornylderivaten **16** führt. Ionenpaare können jedoch nicht die alleinige Ursache der *endo*-Substitution sein. Bei Diazonium-Ionen ist die Ionenpaar-Bildung in Carbonsäuren weit stärker ausgeprägt als in Wasser³⁰⁾. Trotzdem finden wir in Wasser einen höheren *endo*-Anteil der 2-Norbornyl-Produkte (Tab. 1).

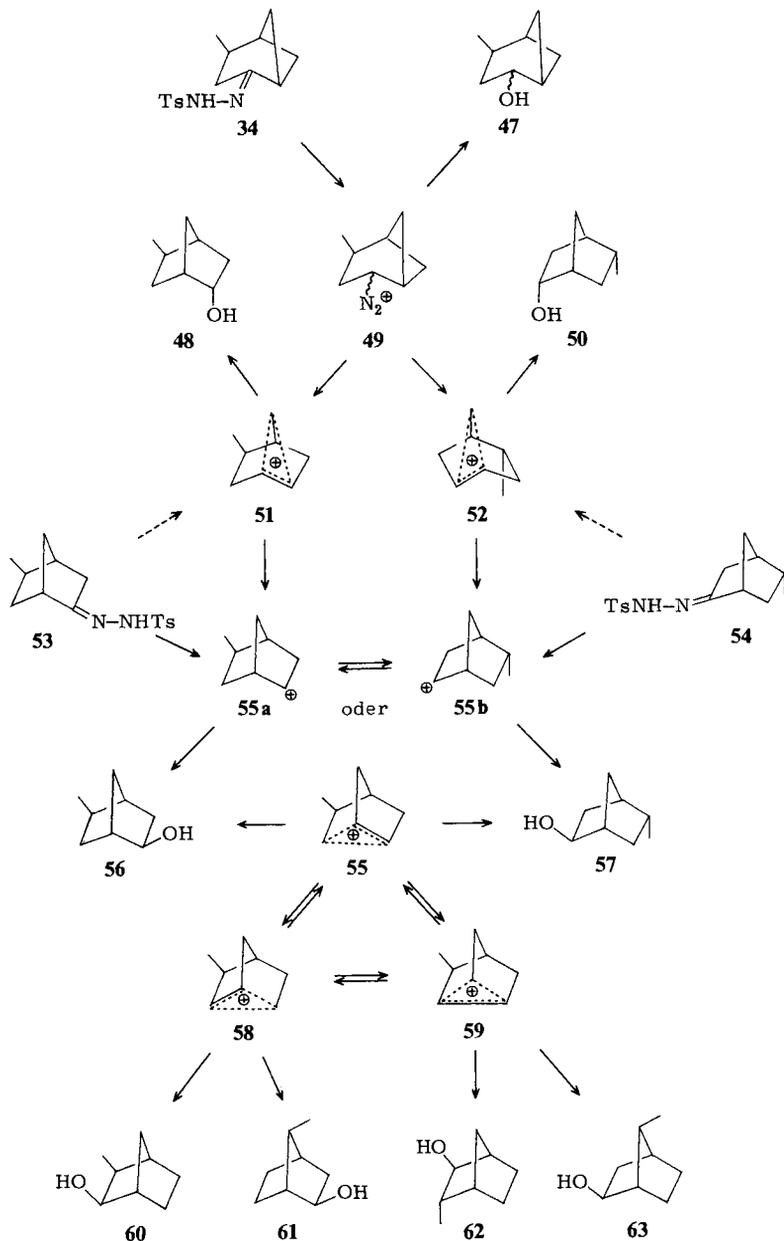
4-Methyl- und *exo*-6-Methylbicyclo[3.1.1.]heptan-Derivate

Die Synthese von 4-Methyl- und *exo*-6-Methyl-2-norpinanon (**33, 36**) folgte mit einigen Modifikationen der Darstellung von 2-Norpinanon^{15,18,31)} und von 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1.]heptan-2-on³²⁾. Die Acetalisierung von Hagemanns Ester (**28**)³³⁾ verlief unter Doppelbindungs-Verschiebung zu **29**³²⁾, dessen Hydrierung (Raney-Nickel, 100°C, 100 at H₂) **30** ergab (92% Ausb.). Reduktion der Estergruppe mit Lithiumalanat (95%) und Tosylierung (ca. 100%) führte zu **31**, aus dem Rohprodukt wurde in Aceton/Schwefelsäure das Keton **32** freigesetzt. Ferner reduzierten wir die Tosyloxygruppe in **31** mit Lithiumalanat. Der Acetalspaltung zu **39** schloß sich eine Wolff-Kishner-Reduktion zu *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (**40**) an. Der Kohlenwasserstoff enthielt weniger als 3% des *trans*-Isomeren. Damit ist die *cis*-Konfiguration der Substituenten in **32** bewiesen. Die Cyclisierung von **32** mit Natrium-bis-trimethylsilylamid/Benzol³⁴⁾ ergab **33** und **36** im Verhältnis 2:1 (Ausb. 52%); mit Kaliumhydrid/Dimethylsulfoxid³¹⁾ erhielten wir **33:36** = 2:3 (Ausb. 62%). Wegen höherer Ausbeute, einfacherer Aufarbeitung und größerer Reinheit des Rohprodukts ist das zweite Verfahren vorzuziehen. Versuche, die 6-Position von **32** zu schützen und gezielt die 2-Position zu alkylieren³²⁾ mißlingen, da **32** mit Benzaldehyd nur ein Bis-benzylidenderivat bildete.

Die Ketone **33** und **36** ließen sich nicht präparativ trennen (GC, HPLC). Nach Acetalisierung mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol gelang die Trennung der Derivate **41** und **42** durch präparative Gaschromatographie; saure Hydrolyse regenerierte **33** und **36**. Ferner ließen sich die Tosylhydrazone **34, 37** und die Oxime **35, 38** durch HPLC trennen. Hydrierung von **38** (Adams-Katalysator, Eisessig) ergab die Amine **45** und **46**, die durch präparative GC getrennt wurden. Die Konfiguration der Amine ist durch ihre Desaminierungsreaktionen (s. u.) festgelegt. Bei der Reduktion von **33** und **36** mit Lithiumalanat entstanden jeweils zwei Alkohole in vergleichbarer Menge, die nicht präparativ trennbar waren. Bei **43** und **44** war jedoch nach Anreicherung einer Komponente die Konfigurationszuordnung durch Vergleich mit den NMR-Spektren der Amine **45** und **46** möglich. Das 6-CH₃-Signal der *exo,exo*-Verbindungen **43** und **45** erscheint als Singulett infolge ähnlicher chemischer Verschiebung von 6-CH₃ und 6-H. Dagegen ist das 6-CH₃-Signal von **44** und **46** ein Dublett, da 6-H durch die *endo*-ständige OH- bzw. NH₂-Gruppe eine Tieffeldverschiebung erfährt.



Durch Belichtung des 4-Methyl-2-norpinanon-tosylhydrazons (34) in verdünnter Natronlauge erzeugten wir die Diazonium-Ionen 49 (Epimeren-Gemisch), aus denen die 7-verbrückten 5-Methylnorbornylkationen 51 und 52 hervorgehen. Von 51 und 52 leiten sich die 5-Methyl-endo-2-norbornanole 48 und 50 ab; ihr Anteil (Tab. 2) entsprach der Ausbeute an endo-2-Norbornanol im Stammsystem (Tab. 1). Umlagerung von 51, 52 führt zum 6-verbrückten (oder rasch äquilibrierenden) 5-Methylnorbornylkation 55, das durch 6,2-H-Verschiebung noch in 58 und 59 übergehen kann (zur Vereinfachung nur in verbrückter Form wiedergegeben). Die gleichen Zwischenstufen haben wir aus den 5-Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazonen 53 und 54 erzeugt³⁵. Hier entstehen die 7-verbrückten Ionen 51 und 52 nur in untergeordnetem Maß aus den 5-Methyl-endo-2-norbornandiazonium-Ionen. Entsprechend gering war die Ausbeute an 48 und



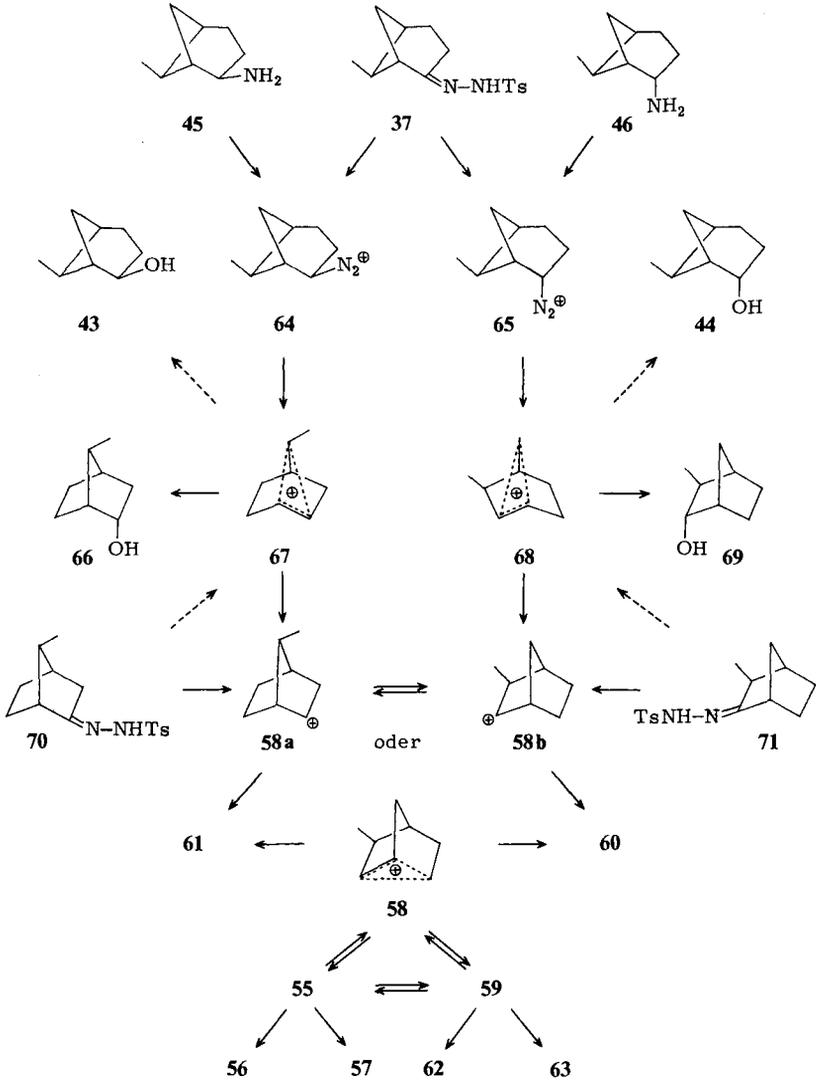
50. Vorwiegend zerfallen die 2-Norbornandiazonium-Ionen aus 53 und 54 direkt zu 55. Die Verteilung der Methyl-*exo*-2-norbornanole 56, 57 und 60–63 aus 34, 53 und 54 stimmt gut überein (Tab. 2).

Weitergehende Informationen lieferte das *exo*-6-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-System. Hier konnten wir die epimeren Diazonium-Ionen 64 und 65 nicht nur als Gemisch

Tab. 2. Belichtung der Tosylhydrazone **34**, **53** und **54** in 0.2 N NaOH (25 °C)

Tosyl- hydrazon				Produktverteilung (%)					
	47	48	50	56	57	60	61	62	63
34	1.9	21.1	19.5	19.6	29.8	0.7	1.5	3.2	2.7
53 ^{a)35)}	–	5.7	–	36.3	49.0	0.2	1.5	4.4	2.4
54 ³⁵⁾	–	–	8.7	33.6	50.9	–	1.1	3.7	1.9

a) 0.5% *endo*-2-Methyl-*exo*-2-norbornanol.



durch Belichtung des Tosylhydrazons **37** erzeugen, sondern auch in einheitlicher Form durch Diazotierung der Amine **45** und **46** mit salpetriger Säure. Wie Tab. 3 zeigt, ergab **64** ganz überwiegend *syn*-7-Methyl-*endo*-2-norbornanol (**66**), das Isomere **65** dagegen *exo*-3-Methyl-*endo*-2-norbornanol (**69**). Der Zerfall von **64**, **65** verläuft demnach nicht über ein offenes 2-Norpinylkation als gemeinsame Zwischenstufe, sondern unter Beteiligung der jeweils *trans*-ständigen Brücke. Berücksichtigt man noch die Verunreinigung beider Amine durch ihre Epimeren (0.5–1%), so ist die gegenseitige Umlagerung $67 \rightleftharpoons 68$ unbedeutend.

Tab. 3. Belichtung der Tosylhydrazone **37**, **70** und **71** in 0,2 N NaOH; Desaminierung von **45** und **46** (HClO₄, pH 3,5, NaNO₂) bei 25 °C

Vor- stufe	Produktverteilung (%)									
	43	44	66	69	56	57	60	61	62	63
45	4.3	0.8	44.5	1.2	2.2	4.1	2.7	32.6	4.4	3.2
46	0.9	0.9	2.3	57.8	1.8	2.8	2.7	25.1	3.2	2.5
37	2.2	0.7	22.4	39.5	1.8	2.8	2.1	24.0	2.4	2.1
70 ³⁵⁾	—	—	4.7	—	4.8	7.0	5.2	65.1	7.7	5.5
71 ³⁵⁾	—	—	—	28.9	2.2	3.5	4.9	48.4	7.4	4.7

Die Bildung der *exo*-6-Methyl-2-norpinanole **43** und **44** erfolgt weniger stereoselektiv als die Bildung der *endo*-Norbornanole **66** und **69**. Die Norpinanole **43** und **44** können deshalb nicht nur den 7-verbrückten Ionen **67**, **68** entstammen, sondern müssen zusätzlich auf anderen Wegen (z. B. k_s) aus den Diazonium-Ionen **64**, **65** hervorgehen. Die Produktverhältnisse in Tab. 3 deuten an, daß aus **67** relativ viel **43** entsteht ($66:43 \approx 10$), während **68** nur sehr wenig **44** ergibt ($69:44 \approx 60$). Die Reaktionsfolge $46 \rightarrow 65 \rightarrow 68 \rightarrow 58$ zeichnet sich durch die hohe Ausbeute an *exo*-3-Methyl-*endo*-2-norbornanol (**69**) aus. Dieser Effekt wurde auch bei *exo*-3-Methyl-*endo*-2-norbornandiazonium-Ionen beobachtet³⁵⁾ (vgl. **71** in Tab. 3) und spricht für eine Stabilisierung des 7-verbrückten Norbornylkations durch die *exo*-3-Methylgruppe (bessere Orbital-Wechselwirkung durch Verdrillung des Kohlenstoffgerüsts?; vgl. Diskussion in Lit.³⁵⁾).

Die Umlagerung von **67**, **68** führt zum *syn*-7/*exo*-3-Methyl-2-norbornylkation (**58**), das überwiegend *syn*-7-Methyl-*exo*-2-norbornanol (**61**) ergibt. 6,2-H-Verschiebung liefert in kleinerer Menge die Produkte **56**, **57**, **62** und **63**. Die Verteilung der Methyl-*exo*-2-norbornanole aus den Norpinan-Vorstufen **37**, **45**, **46** und aus den Norbornan-Vorstufen **70**, **71**³⁵⁾ stimmt gut überein (Tab. 3). Die Ausbeuten an Methyl-*endo*-2-norbornanolen (**66**, **69**) differieren dagegen stark, da **37**, **45** und **46** vollständig, **70** und **71** aber nur teilweise über 7-verbrückte Kationen (**67**, **68**) reagieren.

Diskussion

Die früher bei 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptyl(Norpinyl)-Derivaten (**4**, **5**) beobachtete Fragmentierung^{12,13)} trat bei den Norpinyl-, 4-Methyl- und 6-Methylnorpinyl-derivaten dieser Arbeit nicht auf. Ringöffnung erfolgt offenbar nur dann, wenn sie zu einem tertiären Kation führt. Hiervon abgesehen besteht zwischen allen sekundären Norpinylderivaten weitgehende Übereinstimmung:

a) Substitutionsprodukte mit Norpinan-Struktur entstehen in polaren Lösungsmitteln nur in geringer Menge (<5%); ihr Anteil nimmt mit abnehmender Lösungsmittel-Polarität zu.

b) Die Norpinylnorbornyl-Umlagerung verläuft mit hoher Stereoselektivität am Endpunkt; es wandert die zur Abgangsgruppe *trans*-ständige Brücke.

c) Die Stereoselektivität am Ausgangspunkt der Umlagerung ist gering; *exo*- und *endo*-Norbornylprodukte entstehen in vergleichbarer Menge. Das *exo/endo*-Verhältnis hängt von der Nucleophilie des Lösungsmittels weit stärker ab als von der Substitution des wandernden Kohlenstoffs (CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂).

Ionenpaar-Bildung verstärkt die *endo*-Selektivität, kann aber nicht alleinige Quelle der *endo*-2-Norbornylprodukte sein, wie besonders die Desaminierungsreaktionen in Wasser belegen. Wir nehmen daher 7-verbrückte Norbornylkationen als *endo*-selektive Zwischenstufen an. Die Umlagerung der 7-verbrückten Ionen in 6-verbrückte (oder rasch äquilibrierende) Norbornylkationen in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff ermöglicht einen Stabilitäts-Vergleich. Wie der ähnliche Anteil an *endo*-2-Norbornylprodukten zeigt, wird die Stabilität der 7-verbrückten Ionen durch Methylsubstitution nur wenig beeinflusst. Dies steht im Widerspruch zu Berechnungen³⁶, wonach die Stabilität verbrückter Ionen mit zunehmender Methylsubstitution des verbrückenden C-Atoms abnimmt. Quantitativ ist dieser Effekt stark vom Rechenverfahren abhängig (Methyl-*tert*-Butyl nach MINDO/3 14.5 kcal/mol, nach STO-3G 4.3 kcal/mol); er könnte durch Solvatation weiter vermindert werden.

Wir danken Herrn *Karl-Rudolf Gassen* und Frau *Michaela Schäfer* für Desaminierungsversuche mit **20**. Der *Fonds der Chemischen Industrie* hat unsere Arbeit großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-4-nitrobenzoat (15b): 1.1 g (10 mmol) *Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (15a)*¹⁵ in 5 ml trockenem Pyridin wurden unter Eiskühlung vorsichtig mit 1.9 g (10 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man rührte 12 h bei Raumtemp., goß in Eiswasser und säuerte unter Kühlung mit konz. Salzsäure an. Das ausgefallene **15b** wurde abgesaugt, mit Na₂CO₃-Lösung sowie mit Wasser gewaschen und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 89–90 °C, Ausb. 1.96 g (75%).

C₁₄H₁₅NO₄ (261.3) Ber. C 64.36 H 5.79 N 5.36 Gef. C 64.24 H 5.77 N 5.46

Solvolyse von 15b: 120 mg (0.46 mmol) **15b** und 10 ml Aceton/Wasser (2:1) wurden im Einschmelzrohr 240 h auf 120 °C erhitzt. Man entfernte einen Teil des Acetons im Rotationsverdampfer, schüttelte die wäßrige Lösung dreimal mit je 10 ml Benzol aus, trocknete die Benzolextrakte über Natriumsulfat und engte destillativ auf 2–3 ml ein. Bei Chromatographie über Aluminiumoxid (sauer, Akt.-Stufe I) wurde restliches 4-Nitrobenzoat (ca. 80 mg) mit Benzol eluiert, anschließend wusch man die Alkohole mit Methanol aus und bestimmte ihre Zusammensetzung durch GC (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 100 °C): 3.5% **15a**, 34% **16a**, 62.5% **17a**. Da eine chromatographische Trennung (DC, HPLC) der zurückgewonnenen 4-Nitrobenzoate nicht gelang, reduzierte man mit Lithiumalanat/Ether und analysierte die Alkohole durch GC: 58.2% **15a**, 36.5% **16a**, 5.3% **17a**.

Chem. Ber. 116 (1983)

Solvolyse der Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-4-nitrobenzoate (16d, 17b): Zur Kontrolle ihrer Reaktivität solvolysierten wir **16b** und **17b**³⁷⁾ unter analogen Bedingungen wie **15b** und bestimmten den Umsatz (**16b**: ca. 1%, **17b**: 16%) mit Nortricyclanol als innerem Standard.

Umlagerung von Bicyclo[3.1.1]hept-2-yl-3,5-dinitrobenzoat (15c): Nach der Vorschrift für **15b** erhielten wir aus **15a** und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 47% **15c**, Schmp. 73–75 °C (aus Methanol/Wasser).

$C_{14}H_{14}N_2O_6$ (306.3) Ber. C 54.90 H 4.61 N 9.15 Gef. C 55.05 H 4.60 N 9.00

Aus Lithiumperchlorat (8 h im Hochvak. bei 150 °C getrocknet) und Ether (über Lithiumalanat destilliert) bereitete man eine 3 M Lösung. Je 30 mg (0.1 mmol) **15c** in 3 ml dieser Lösung wurden in abgeschmolzenen Ampullen im Ölbad auf 70 °C erwärmt. Nach den angegebenen Zeiten wurde mit 10 ml Wasser versetzt und mit 20 ml Ether ausgeschüttelt, GC-Analyse der Lösung zeigte Spuren **17a**. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand an Aluminiumoxid (neutral, aktiv) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat war laut GC frei von **17a**. Nach Reduktion der Dinitrobenzoate mit Lithiumalanat in Ether wurde die Zusammensetzung der Alkohole durch GC bestimmt.

Reaktionszeit (h)	Alkohole durch Reduktion der 3,5-Dinitrobenzoate			
	15a	16a	17a	16a/17a
15	91.2	5.85	2.95	1.98
20	89.3	7.05	3.65	1.93
25	86.5	9.0	4.5	2.00
39	83.75	10.8	5.45	1.98

Belichtung von Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on-tosylhydraton (18)

a) *in Wasser:* 40 mg (0.14 mmol) **18**¹⁸⁾ wurden in 50 ml 0.2 N NaOH 1 h in einem Duran-Ringgefäß mit einem 125-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau Q81) bestrahlt. Man sättigte mit NaCl und extrahierte dreimal mit je 50 ml Ether. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde destillativ (Vigreux-Kolonnen) auf 1–2 ml eingeengt und gaschromatographisch analysiert (Tab. 1).

Wegen besserer Löslichkeit wurden weitere Belichtungen von **18** (1 mmol) in Wasser (6 ml)/1,2-Dimethoxyethan (4 ml) durchgeführt. Hierbei variierte man die NaOH-Konzentration und unter-

Tab. 4. Belichtung von **18** in Wasser/1,2-Dimethoxyethan (3:2)

Produkte	NaOH (M)			
	0.19	0.29	0.74	1.0
Bicyclo[2.2.1]hept-2-en	0.1	0.1	0.1	0.2
Tricyclo[2.2.1.0 ^{2,6}]heptan	3.7	6.3	6.4	10.4
Bicyclo[3.1.1]hept-2-en ¹⁵⁾	0.2	0.6	0.7	0.9
Tricyclo[3.2.0.0 ^{2,7}]heptan ³⁸⁾	0.5	0.9	1.1	1.4
X ^{a)}	0.2	0.3	0.3	0.5
15a	2.6	2.2	3.0	2.5
16a	40.0	38.1	38.6	36.1
17a	52.7	50.4	49.8	47.9
17a/16a	1.32	1.32	1.29	1.32
Kohlenwasserstoffe (%)	4.7	8.2	8.6	13.4

^{a)} Nicht identifizierter Kohlenwasserstoff.

suchte auch die Eliminierungsprodukte (Kohlenwasserstoffe) (Tab. 4). Das Verhältnis **17a/16a** war in Wasser/DME etwas niedriger als in reinem Wasser, jedoch von der Basenkonzentration im Bereich 0.2–1.0 M unabhängig. Der Anteil der Eliminierungsprodukte nahm mit steigender Basenkonzentration zu; vorwiegend entstand Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (Nortricyclen).

b) in $D_2O/NaOD/DME$: 3.4 g (12.2 mmol) **18**, 1.15 g (28 mmol) NaOD, 60 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 80 ml D_2O wurden bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 3 h) belichtet. Man goß in 400 ml Wasser, schüttelte sechsmal mit je 50 ml Ether aus, wusch die vereinigten Etherauszüge fünfmal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine Kolonne ab. Kurzwegdestillation des Rückstandes ergab 0.98 g (71%) Alkoholgemisch, das durch präp. GC (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 150°C) getrennt wurde. ²H-NMR-Spektren: Bruker WM-250.

c) in *Ethanol*: 0.28 g (1 mmol) **18** wurden in einer Lösung von 0.20 g (3 mmol) Natriumethylat in 10 ml Ethanol belichtet; Aufarbeitung wie oben; GC-Analyse: 100-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 50°C. Neben den Ethern **15e–17e** (57%, Tab. 1) wurden 43% Kohlenwasserstoffe gefunden, darunter 12.6% Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (Nortricyclen), 11.9% Bicyclo[3.1.1]hept-2-en (Norpinen) und 16.1% Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan. Im Vergleich zu Wasser/DME fällt auch unter den Eliminierungsprodukten die Zunahme der Norpinan-Derivate auf.

Um Vergleichspräparate der Ethylether zu erhalten, erhitzt man 1.10 g (10 mmol) des entsprechenden Alkohols und 0.40 g (10 mmol) Natriumamid in 10 ml Benzol 4 h unter Rückfluß, entfernte das Benzol im Rotationsverdampfer und erhitzte den Rückstand mit 10 g (66 mmol) Ethyliodid weitere 4 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von Wasser wurde viermal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat und engte destillativ ein. Nach Kurzwegdestillation i. Vak. trennte man die Ether durch präparative GC (3-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 140°C) von Resten der Alkohole.

	Ausb. (%)	Ber.	$C_9H_{16}O$ (140.2)		2-H	NMR (δ) OCH_2CH_3
			C 77.09	H 11.50		
15e	54	Gef.	C 77.10	H 11.16	3.68	3.47, 1.18
16e	64	Gef.	C 77.44	H 11.46	3.81	3.40, 1.20
17e	57	Gef.	C 77.24	H 11.57	3.33	3.43, 1.18

d) in *Methanol*: Ausführung wie in Ethanol. Die GC-Trennung der Methylether war besonders schwierig und gelang nur auf einer 157-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen (Chem. Werke Hüls), bei 70°C. Ret.-Zeiten (min): **15d**³⁹⁾ 94.7, **16d** 62.9, **17d**⁴⁰⁾ 63.6.

Desaminierung von Bicyclo[3.1.1]hept-2-ylamin (**20**)

a) in *Wasser*: Zu 0.10 g (0.9 mmol) **20**¹⁵⁾ in 70 ml verd. Perchlorsäure (pH 4.0) tropfte man 0.30 g Natriumnitrit in wenig Wasser und hielt den pH-Wert durch Zugabe weiterer Perchlorsäure konstant (Glaselektrode). Man überschichtete mit 10 ml Ether, rührte 16 h, trennte die wäßrige Phase ab und schüttelte 6mal mit je 10 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge entsäuerte man mit $NaHCO_3$ -Lösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Zur Entfernung von Salpetrigsäureestern wurde mit 0.5 g Lithiumalanat 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Wasser hydrolysiert. Nach erneutem Trocknen engte man destillativ ein und analysierte gaschromatographisch (80-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 110°C), Ergebnisse in Tab. 1.

b) in *Eisessig*: Zu 0.10 g (0.9 mmol) **20** in 1 ml Eisessig gab man portionsweise 0.20 g Natriumnitrit, rührte 16 h bei Raumtemp. und goß anschließend in 50 ml gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung. Man schüttelte 6mal mit je 10 ml Ether aus, trocknete die vereinigten Etherauszüge über Natriumsul-

fat, engte destillativ ein und analysierte gaschromatographisch: 157-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 110°C. Das Produktgemisch bestand aus 77.4% Acetaten (Tab. 1), 20.2% Alkoholen (11% **15a**, 44% **16a**, 45% **17a**), 1.9% Bicyclo[2.2.1]hept-*exo*-2-ylnitrat⁴¹⁾ und 0.5% nicht identifizierten Verbindungen. Die Zuordnung der Acetate **15f**, **16f**¹⁾ und **17f**¹⁾ erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben.

0.50 g (4.5 mmol) **15a** wurden mit 0.30 g (10 mmol) Pyridin und 0.70 g (6.9 mmol) Acetanhydrid 60 h bei Raumtemp. gerührt. Man goß in Eis und verd. Salzsäure und schüttelte mit Ether aus. Die Etherauszüge wurden mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ eingengt. Präparative GC (3.5-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 140°C) ergab 0.204 g (29%) Bicyclo[3.1.1]hept-2-ylacetat (**15f**). — NMR (CDCl₃): δ 1.14 dd (*J* = 8.7 und 7.6 Hz, 1H), 1.5–1.9 m (5H), 2.0 s (3H), 2.0–2.5 m (4H), 5.1 m (1H).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.05 H 9.16

c) in 2-Ethylhexansäure: Zu 0.10 g (0.9 mmol) **20** in 2 ml 2-Ethylhexansäure gab man portionsweise 0.25 g Natriumnitrit und rührte 16 h bei Raumtemp. Man goß in 20 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung, gab festes NaHCO₃ im Überschuß zu, rührte 30 min und schüttelte dreimal mit je 15 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wurden sechsmal mit je 15 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ auf ca. 2 ml eingengt. GC (25-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 120°C) zeigte 15.6% Alkohole (4.5% **15a**, 5.5% **16a**, 5.6% **17a**) und 84.4% 2-Ethylhexansäureester. Alkohole und Ester wurden durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie getrennt (Säule 25 × 1.5 cm, Si 60, 5 μ, Laufmittel Ether/*n*-Hexan 1 : 1, 30 bar). Die Zusammensetzung der Fraktionen (GC) war gegenüber dem Rohprodukt unverändert. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde die Esterfraktion mit methanol. Kalilauge verseift (3 h bei Raumtemp.). Man verdünnte mit Wasser, schüttelte mit Ether aus und engte destillativ ein. GC zeigte die Abwesenheit von Estern; aus der Verteilung der Alkohole **15a**–**17a** wurde die Zuordnung der Ester **15g**–**17g** abgeleitet (Tab. 1).

4-Methyl- und *exo*-6-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-on (**33** und **36**): 42 g (0.2 mol) **29**³²⁾ wurden in 150 ml Essigester mit 3 g frisch hergestelltem Raney-Nickel bei 100°C und 100 at Wasserstoffdruck hydriert. Man filtrierte den Katalysator über Cellulose-Pulver ab, entfernte den Essigester im Rotationsverdampfer und fraktionierte den Rückstand i. Vak. Sdp. 82–86°C/0.02 Torr, Ausb. 39.3 g (92%) **30**, Reinheit (GC) 94%. — NMR (CCl₄): δ 0.95 d (*J* = 6.5 Hz, 3H), 1.24 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.4–2.7 m (8H), 3.84 s (4H), 4.08 q (*J* = 7 Hz, 2H).

Zu 39 g (0.17 mol) **30** in 100 ml trockenem Ether tropfte man eine Suspension von 3.6 g (95 mmol) Lithiumalanat in 200 ml Ether, erhitze anschließend 5 h unter Rückfluß, hydrolysierte unter Eiskühlung mit Wasser und saugte vom Aluminiumhydroxid-Niederschlag ab. Der Rückstand wurde gründlich mit Ether gewaschen, die vereinigten Etherphasen trocknete man über Magnesiumsulfat, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und fraktionierte i. Vak., Sdp. 92–100°C/0.003 Torr, Ausb. 30.1 g (95%), Reinheit (GC) 93%.

Der rohe Alkohol wurde in 100 ml trockenem Pyridin bei –10°C portionsweise mit 32.4 g (0.17 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt, anschließend rührte man 16 h bei Raumtemp. Man gab das Gemisch in 200 ml konz. Salzsäure und 250 g Eis und schüttelte 8mal mit je 50 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wusch man zweimal mit 10proz. Salzsäure sowie zweimal mit gesätt. NaHCO₃-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. blieben 55 g (100%) rohes Tosylat **31**. — NMR (CCl₄): δ 0.86 d (*J* = 7 Hz, 3H), 1.2–2.7 m (8H), 2.45 s (3H), 3.81 s (4H), 3.91 d (*J* = 7 Hz, 2H), 7.29 und 7.73 d (*J* = 8 Hz, 4H).

10 g (30 mmol) des rohen Tosylats **31** wurden in 30 ml Aceton und 11 ml 2 N H₂SO₄ 17 h bei Raumtemp. gerührt. Man neutralisierte mit gesätt. NaHCO₃-Lösung, entfernte den größten Teil des Acetons im Rotationsverdampfer und schüttelte dreimal mit je 50 ml Ether aus. Nach Trock-

nen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers i. Vak. blieben 9.1 g (100%) rohes Tosylat **32**. – NMR (CCl₄): δ 0.79 d ($J = 6.5$ Hz, 3H), 1.3–2.7 m (8H), 2.46 s (3H), 3.93 d ($J = 7.2$ Hz, 2H), 7.31 und 7.73 d ($J = 8$ Hz, 4H).

Aus 14.5 g (72 mmol) einer 20proz. Kaliumhydrid-Dispersion und 70 ml Dimethylsulfoxid bereitete man nach Lit.⁴²⁾ eine ca. 1 M Lösung von Kalium-methylsulfinylmethylid. Hierzu gab man bei 12 °C unter Argon 10 g (34 mmol) rohes **32** in 160 ml trockenem Dimethylsulfoxid. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., goß in 500 ml Ether und 400 g Eis, trennte die Etherphase ab und schüttelte die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Ether aus. Die vereinigten Etherphasen wusch man mit 200 ml Wasser, 200 ml Phosphat-Puffer (pH 7) und mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat destillierte man den Ether bei Normaldruck über eine Kolonne ab. Letzte Lösungsmittelreste entfernte man im Wasserstrahlvakuum bei 0 °C und unterwarf den Rückstand einer Kurzwegdestillation i. Vak.: 2.81 g, Ketonanteil (GC) 92% (Ausb. 62%), 39.4% **33** und 60.6% **36** (Trennung s. unten).

Konfigurationsbeweis für 31: 10 g (30 mmol) rohes **31** wurden nach der Vorschrift für **30** mit Lithiumalanat reduziert und das Produkt nach den Angaben für **31** hydrolysiert. Das hierbei erhaltene 3,4-Dimethyl-1-cyclohexanon (**39**) wurde durch präparative GC (2.5-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 90 °C) isoliert. 0.32 g (2.5 mmol) **39**, 0.47 g (7.5 mmol) 80proz. Hydrazin-hydrat und 0.56 g (10 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid wurden in 200 ml Diethylenglycol 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach destillierte man ein Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Wasser und Hydrazin-hydrat langsam ab. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dreimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte vereinigte man mit dem Destillat, wusch mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknete über Calciumchlorid und destillierte den Ether über eine Kolonne ab. GC des Rückstandes (84-m-Kapillarsäulen, belegt mit Siliconöl OV 101 oder Polypropylenglycol, 60 °C) zeigte 97.5% *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (**40**) und 2.5% *trans*-Isomeres. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe von Vergleichsproben (Merck, EGA) identifiziert. **40** erhielt man rein durch präparative GC (4-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P, 70 °C); die NMR-Daten stimmten mit dem Referenzspektrum (Sadler No. 3407) überein.

Trennung von 33 und 36: 3.6 g (29 mmol) des Ketongemischs, 15 g (0.14 mol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure und 150 ml Benzol wurden 6 h am Wasserabscheider erhitzt. Man gab unter Eiskühlung in verd. NaHCO₃-Lösung, wusch die wäßrige Phase mit Benzol und die vereinigten Benzolextrakte mit NaHCO₃-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand kurzwegdestilliert: 6.6 g, Acetalgehalt (GC) 74% (Ausb. 79%). Die Acetale konnten durch präparative GC (4.5-m-Säule mit 20% Marlophen + KOH auf Chromosorb P, 120 °C) getrennt werden; Ret.-Zeit **42** 244 min, **41** 267 min.

41, GC-Reinheit 96%, NMR (CCl₄): δ 0.85 s (3H), 0.90 d ($J = 5.8$ Hz, 3H), 0.90 s (3H), 1.0–2.9 m (9H), 3.33 s (4H).

42, GC-Reinheit 97%, NMR (CCl₄): δ 0.85 s (3H), 0.95 s (3H), 1.22 d ($J = 7$ Hz, 3H), 1.3–2.5 m (9H), 3.32 s (4H).

Jeweils 0.10 g (0.5 mmol) der abgetrennten Acetale wurden in 10 ml Aceton und 0.5 ml 2 N H₂SO₄ 16 h gerührt. Man neutralisierte mit gesätt. NaHCO₃-Lösung, destillierte den größten Teil des Acetons ab und schüttelte dreimal mit je 20 ml Ether aus. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abdestilliert und das Keton durch präparative GC gereinigt (2.5-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P, 80 °C).

33: Ausb. (nach GC) 34%; Reinheit 99.6%; IR (Film): 2958, 2875, 1720, 1460, 1415, 1380, 1350, 1330, 1310, 1303, 1272, 1245, 1233, 1224, 1158, 1112, 1080, 1058, 1019, 959, 939, 915, 893,

860, 786, 720 cm^{-1} ; NMR (C_6D_6): δ 0.71 d ($J = 6.3$ Hz, 3H), 0.85–1.5 m (3H), 1.6–2.95 m (6H).

36: Ausb. (nach GC) 29%; Reinheit 100%; IR (Film): 2955, 2935, 2878, 1712, 1460, 1418, 1382, 1338, 1254, 1220, 1205, 1180, 1110, 1080, 1026, 984, 940, 920, 890, 879, 784, 745 cm^{-1} ; NMR (C_6D_6): δ 0.94 d ($J = 6.8$ Hz, 3H), 1.0–2.1 m (5H), 2.15–2.6 m (4H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 **33:** Gef. C 77.22 H 9.80

36: Gef. C 77.21 H 9.63

Tosylhydrazone von 4-Methyl- und exo-6-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-on (34 und 37): 0.50 g (4 mmol) des Ketongemischs **33**, **36** in 3 ml Methanol gab man zu 0.75 g (4 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 8 ml Methanol, dem 10 Tropfen gesättigter methanol. Salzsäure zugesetzt waren. Nach 16 h Rühren saugte man 0.41 g (35%) Feststoff ab; durch Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere 0.68 g (58%). Die Trennung der isomeren Tosylhydrazone gelang durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 20×1.5 cm, Si 60, 5μ , THF/*n*-Hexan = 1:9). Aus 0.35 g Gemisch erhielt man 60 mg **34** und 240 mg **37** (in der Reihenfolge der Elution). Zur Kontrolle der Isomerenreinheit wurden Proben nach Lit.⁴³⁾ zu den Ketonen gespalten und diese gaschromatographisch analysiert; danach betrug die Reinheit von **34** 98%, die von **37** 98.2%. Schmp. (aus Methanol) von **34** 162.5–163.5 °C (Zers.), **37** 179–181 °C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (292.4) Ber. C 61.62 H 6.89 N 9.58 **34:** Gef. C 61.64 H 6.89 N 9.58

37: Gef. C 61.73 H 6.94 N 9.43

Die Belichtung der Tosylhydrazone **34**, **37** folgte den Angaben für **18**.

Zur Darstellung und Analyse der Methylbornboranole (**48**, **50**, **56**, **57**, **60–63**, **66**, **69**) vgl. Lit.³⁵⁾ 4-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ole (**47**) und exo-6-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ole (**43**, **44**) erhielten wir als präparativ nicht trennbare Epimeren-Gemische durch Lithiumalanat-Reduktion der Ketone **33** bzw. **36** (Reinigung auf 2-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH bei 130 °C bzw. 110 °C).

47 (2 Isomere 1:1), NMR (CCl_4): δ 0.88 d ($J = 6$ Hz), 0.92 d ($J = 6.8$ Hz), 1.0–2.6 m, 4.0 t ($J = 7$ Hz), 4.21 dd ($J = 10.8$ und 4.2 Hz).

43, **44** (37:63), NMR (CDCl_3): δ 1.14 dd ($J = 10.0$ und 5.6 Hz, 7-H), 1.25 d ($J = 6.9$, 6- CH_3 von **44**), 1.27 s (6- CH_3 von **43**), 1.3–2.6 m, 4.14 m (2H). **44** hat auf Carbowax die niedrigere Retentionszeit.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 **43**, **44:** Gef. C 76.26 H 11.28

47: Gef. C 76.20 H 11.11

4-Methyl- und exo-6-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-on-oxime (35 und 38): 5.0 g (40 mmol) des Ketongemischs **33**, **36**, 3.4 g (48 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid, 8.8 ml Pyridin und 40 ml trockenes Ethanol wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kochte den Rückstand zweimal mit je 60 ml Hexan und anschließend mit 60 ml Ether auf, dekantierte jeweils von den ungelösten Salzen ab und engte die vereinigten Extrakte ein: 5.23 g (94%) farbloses Öl. Die Trennung der isomeren Oxime erfolgte durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 20×1.5 cm, Si 60, 5μ , THF/*n*-Hexan = 1:4). Man erhielt 1.46 g **35** und 1.74 g **38** (Gesamtausb. 58%).

35: Schmp. (aus *n*-Hexan) 83.5–84.5 °C; NMR (CDCl_3): δ 1.04 d ($J = 6.8$ Hz), 1.2–1.7 m, 1.8–2.6 m (5H), 2.7–3.35 m (2H), 8.2 s (br. OH).

38: Schmp. (aus *n*-Hexan) 73–75 °C; NMR (CDCl_3): δ 1.28 d ($J = 6.6$ Hz), 1.2–1.6 m (4H), 1.7–2.25 m (4H), 2.4–2.9 m (4H), 8.4 s (br. OH).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 **35:** Gef. C 69.18 H 9.43 N 10.17

38: Gef. C 69.22 H 9.47 N 10.14

exo-6-Methylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylamine (**45**, **46**): 1.0 g (7.2 mmol) **38** in 50 ml Eisessig wurden mit Platinoxid (Adams-Katalysator) bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Filtrieren versetzte man mit 35 ml konz. Salzsäure und engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Das Aminhydrochlorid (1.14 g = 7.1 mmol) wurde in 40 ml Wasser aufgenommen und nach Zugabe von 3 ml konz. Salzsäure dreimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase machte man unter Eiskühlung mit Kaliumhydroxid alkalisch und schüttelte dreimal mit je 40 ml Ether aus. Nach Trocknen der Etherauszüge über Kaliumcarbonat wurde der Ether über eine Kolonne abdestilliert; zurück blieben 0.78 g Amin, Reinheit 94%, Ausb. 82%. Zur Analyse wurde das Hydrochlorid aus Essigester/Methanol umkristallisiert, Schmp. 213 – 215 °C (Zers).

$C_8H_{16}ClN$ (161.7) Ber. C 59.43 H 9.98 N 8.66 Gef. C 59.44 H 9.93 N 8.70

Die Trennung der epimeren Amine erfolgte durch präparative GC: 4.5-m-Säule mit 20% Marlophen + KOH auf Chromosorb P, 100 °C. **45**, Reinheit 99%, NMR (C_6D_6): δ 0.78 s (br. NH_2), 1.26 s (3H), 1.0–2.2 m (9H), 3.08 t ($J = 7.5$ Hz, 1H).

46, Reinheit 99.2%, NMR (C_6D_6): δ 0.81 s (br. NH_2), 1.12 dd ($J = 9.6$ und 5.6 Hz, 1H), 1.27 d ($J = 7$ Hz, 3H), 1.3–2.1 m (7H), 2.2–2.6 m (1H), 3.29 dt ($J = 7$ und 2.2 Hz).

Die Desaminierung von **45** und **46** in Wasser folgte den Angaben für **20**, Ergebnisse in Tab. 3.

- 1) S. Winstein und D. Trifan, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1147, 1154 (1952).
- 2) G. D. Sargent in Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd III, S. 1099, Wiley, New York 1972.
- 3) G. A. Olah, Acc. Chem. Res. **9**, 41 (1976).
- 4) C. A. Grob, Angew. Chem. **94**, 87 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 87 (1982).
- 5) H. C. Brown, Chem. Br. **1966**, 199; Acc. Chem. Res. **6**, 377 (1973); Tetrahedron **32**, 179 (1976); H. C. Brown, The Nonclassical Ion Problem, with comments by P. v. R. Schleyer, Plenum Press, New York 1977.
- 6) H. Meerwein und K. van Emster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2500 (1922); H. Meerwein und J. Vorster, J. Prakt. Chem. [2], **147**, 83 (1936).
- 7) W. D. Burrows und R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **81**, 245 (1959).
- 8) N. A. Abraham und M. Vilkas, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 961.
- 9) D. V. Banthorpe und D. Whittaker, Q. Rev., Chem. Soc. **20**, 373 (1966).
- 10) J. R. Salmon und D. Whittaker, J. Chem. Soc. B **1971**, 1249.
- 11) H. Indyk und D. Whittaker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 313.
- 12) S. Winstein und E. C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2721 (1964).
- 13) H. Indyk und D. Whittaker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 646.
- 14) Vorläufige Mitteilung: W. Kirmse und R. Siegfried, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6564 (1968).
- 15) K. Grychtol, H. Musso und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **105**, 1798 (1972).
- 16) P. v. R. Schleyer, W. E. Watts und C. Cupas, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2720 (1964).
- 17) Y. Pocker und R. F. Buchholz J. Am. Chem. Soc. **92**, 2075, 4033, (1970); **93**, 2905 (1971); Y. Pocker und D. L. Ellsworth, ebenda **99**, 2276, 2284 (1977).
- 18) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. **100**, 3614 (1967).
- 19) W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1497 (1962).
- 20) Zusammenfassung: M. Regitz, Diazoalkane, S. 115, Thieme, Stuttgart, 1977.
- 21) N und Y sind die Lösungsmittelparameter der Grunwald-Winstein-Gleichung $\log(k/k_0) = lN + mY$, Definition und Zahlenwerte nach F. L. Schadt, T. W. Bentley und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7667 (1976).
- 22) Definition und Tabellierung von E_T -Werten: C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 237 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 23) Y. Marcus, E. Pröss und J. Hormadaly, J. Phys. Chem. **84**, 2708 (1980).
- 24) S. Winstein und G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. **80**, 169 (1958); J. M. Harris, Prog. Phys. Org. Chem. **11**, 89 (1974); D. J. Raber, J. M. Harris und P. v. R. Schleyer in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions (Herausgeb. M. Szwarc), Bd. 2, S. 248, Wiley, New York 1974.
- 25) H. J. Köhler und H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3479 (1979).
- 26) M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, A. Komornicki und H. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. **99**, 377 (1977); G. Wenke und D. Lenoir, Tetrahedron **35**, 489 (1979).

- 27) *W. F. Maier* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1891 (1981).
28) *P. G. Gassman*, *J. M. Hornback* und *J. L. Marshall*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6238 (1968).
29) *C. J. Collins* und *B. M. Benjamin*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3182, 3183 (1970); *J. Org. Chem.* **37**, 4358 (1972); *C. J. Collins*, *Chem. Soc. Rev.* **4**, 251 (1975).
30) Übersicht: *W. Kirmse*, *Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979).
31) *K. C. Nicolaou*, *R. L. Magolda* und *D. A. Claremon*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1404 (1980).
32) *M. T. Thomas* und *A. G. Fallis*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1227 (1976).
33) *C. T. Hagemann*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26**, 876 (1893); *L. I. Smith* und *G. F. Ronault*, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 631 (1943).
34) *S. Ohuchida*, *N. Hamanaka* und *M. Hayashi*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3661.
35) *W. Kirmse*, *M. Hartmann*, *R. Siegfried*, *H. J. Wroblowsky*, *B. Zang* und *V. Zellmer*, *Chem. Ber.* **114**, 1793 (1981).
36) *M. Saunders*, *J. Chandrasekhar* und *P. v. R. Schleyer* in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Herausg. *P. de Mayo*), Bd. 1, S. 35, 36; Academic Press, New York 1980.
37) *D. C. Kleinfelter*, *J. Org. Chem.* **32**, 3526 (1976).
38) *S. Winstein*, *A. H. Lewin* und *K. C. Pande*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2325 (1963); *H. C. Brown* und *H. M. Bell*, ebenda **85**, 2324 (1963).
39) *R. Siegfried*, *Chem. Ber.* **107**, 1472 (1974).
40) *T. G. Traylor* und *C. L. Perrin*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4934 (1966); *W. Hückel* und *O. Vogt*, *Liebigs Ann. Chem.* **695**, 16 (1966).
41) *A. McKillop* und *M. E. Ford*, *Tetrahedron* **30**, 2467 (1974).
42) *H. C. Brown*, *J. Org. Chem.* **39**, 3916 (1974).
43) *C. E. Sacks* und *P. L. Fuchs*, *Synthesis* **1976**, 456.

[287/82]