

Desaminierungsreaktionen, 39¹⁾

Zerfall von 1-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen

Klaus Banert, Wolfgang Kirmse* und Heinz-Jürgen Wroblowsky

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,

Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 22. Februar 1983

Desaminierungen von 1-Methyl-*exo*-2-norbornylamin (**19**) und der epimeren 2-Methyl-2-norbornylamine (**32**, **34**) mit salpetriger Säure in Wasser ergaben ausschließlich *endo*-2-Methyl-*exo*-2-norbornanol (**42a**). Im Gegensatz dazu lieferte 1-Methyl-*endo*-2-norbornylamin (**23**) neben **42a** auch 2-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (**13a**, 20%) und 1-Methyl-*endo*-2-norbornanol (**14a**, 17%). Die Bildung von Bicyclo[3.1.1]heptanderivaten **13** wurde durch bessere Nucleophile verstärkt, wie die Photolyse von 1-Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazon (**35**) in Methanol/Methylat und in Gegenwart von Lithiumazid zeigte. **14** und (teilweise) **13** werden von dem 7-verbrückten 1-Methylnorbornylkation (**10**) abgeleitet. Ein erheblicher Anteil von **13** stammt aus dem offenen 2-Methylbicyclo[3.1.1]heptylkation **12**. Die Beiträge von **10** und **12** wurden mit Hilfe einer 3-D₂-Markierung aufgeklärt. Einführung einer *exo*-3-Methylgruppe (**48**, **50**) fördert die Beteiligung der C-1 – C-7-Bindung und macht die Kationen **57** und **61** zu vorherrschenden Zwischenstufen. Weniger polare Lösungsmittel (Eisessig, 2-Ethylhexansäure) bewirkten Änderungen der Produktverteilung, die auf zunehmende Verdrängung der Abgangsgruppe durch das Lösungsmittel (*k_s*) und auf Ionenpaar-Prozesse zurückgeführt werden.

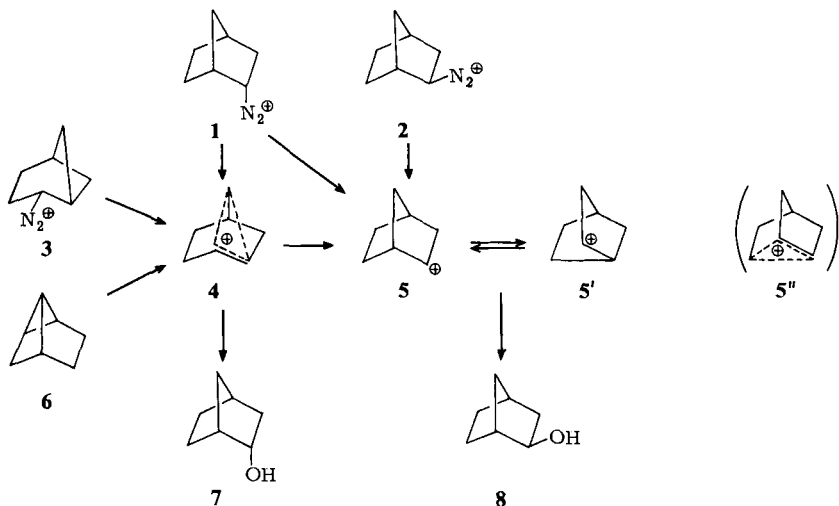
Deamination Reactions, 39¹⁾

Decomposition of 1-Methylnorbornane-2-diazonium Ions

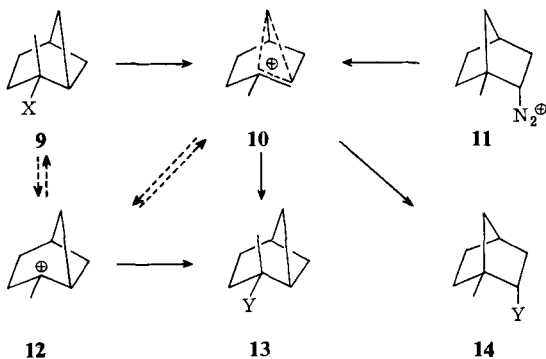
Nitrous acid deaminations of 1-methyl-*exo*-2-norbornylamine (**19**) and of the epimeric 2-methyl-2-norbornylamines (**32**, **34**) in water yielded *endo*-2-methyl-*exo*-2-norbornanol (**42a**) exclusively. In contrast, 1-methyl-*endo*-2-norbornylamine (**23**) afforded 2-methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (**13a**, 20%) and 1-methyl-*endo*-2-norbornanol (**14a**, 17%) in addition to **42a**. The formation of bicyclo[3.1.1]heptyl derivatives **13** is accentuated by better nucleophiles, as shown by photolyses of 1-methyl-2-norbornanone tosylhydrazone (**35**) in methanol/methoxide, and in the presence of lithium azide. **14** and (in part) **13** are thought to originate from 7-bridged 1-methylnorbornyl cations (**10**). A substantial fraction of **13** stems from the open 2-methylbicyclo[3.1.1]heptyl cation (**12**). The contributions of **10** and **12** have been elucidated by means of 3-D₂ labels. Introduction of an *exo*-3-methyl group (**48**, **50**) enhances participation of the C-1 – C-7 bond. Cations **57** and **61** are the predominant intermediates generated from 1,*exo*-3-dimethylnorbornane-*endo*-2-diazonium ions (**53**). Less polar solvents (acetic acid, 2-ethylhexanoic acid) induce variations in product distribution which are attributed to increasing solvolytic displacement (*k_s*) and ion pair collapse.

Der Zerfall von *exo*-2-Norbornandiazonium-Ionen (**2**) in Wasser ergibt ausschließlich *exo*-2-Norbornanol (**8**); aus *endo*-2-Norbornandiazonium-Ionen (**1**) erhält man *exo*-

und *endo*-2-Norbornanol im Verhältnis $8/7 = 8.8^{2)}$. *endo*-2-Norbornanol entsteht auch aus Bicyclo[3.1.1]heptan-2-diazonium-Ionen (**3**) ($8/7 = 2.0$)³⁾ und durch Protonierung von Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (**6**) ($8/7 = 1.3$)⁴⁾. Als Vorstufe von **7** wird das verbrückte Norbornylkation (**4**) angesehen. Mit der nucleophilen Substitution von **4** konkurriert seine Umlagerung in das 6-verbrückte (oder rasch äquilibrierende) 2-Norbornylkation **5**, das nur *exo*-2-Norbornanol (**8**) ergibt.



Bicyclo[3.1.1]heptanderivate entstehen aus **4** nicht oder nur in Spuren. Die höhere Ringspannung des Norpinans im Vergleich zu Norbornan bedingt eine stark unsymmetrische Ladungsverteilung in **4** und bevorzugte Substitution zu **7**. Durch die ladungsstabilisierende Methylgruppe in **10** wird dieser Effekt kompensiert. Aus den 2-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-Edukten **9** erhielten wir 2-Methylbicyclo[3.1.1]heptyl- (**13**) und 1-Methyl-*endo*-2-norbornyl-Produkte (**14**) in Verhältnissen, die je nach Nucleophil Y von 0.8 bis 6 reichten⁵⁾. Dabei blieb offen, ob **13** ausschließlich aus dem 7-verbrückten Ion **10** oder auch aus dem offenen, tertiären Kation **12** hervorgeht.

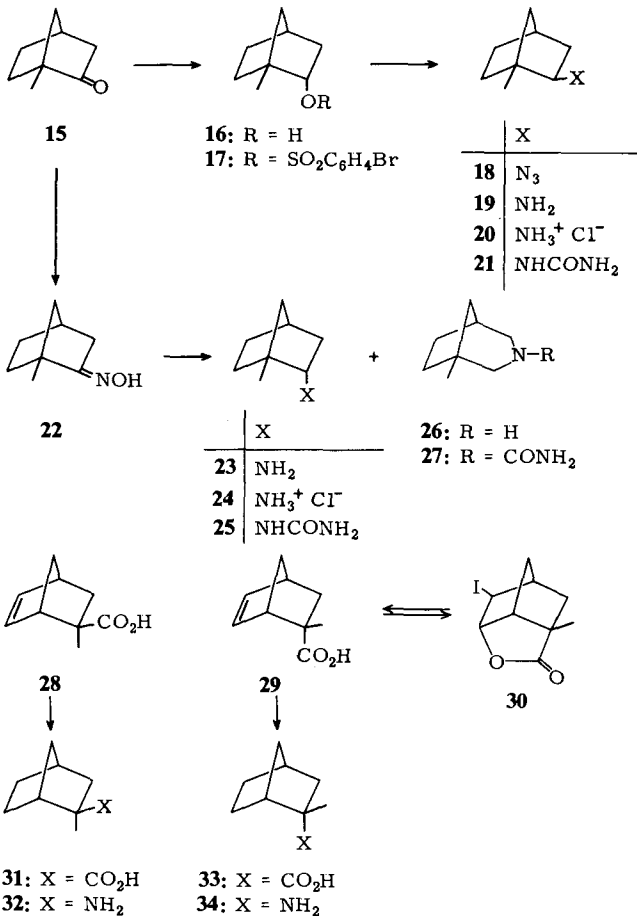


In dieser Arbeit berichten wir über den Zerfall von 1-Methylnorbornan-*endo*-2-diazonium-Ionen (**11**). Wir erwarteten bei **11** eine stärkere Beteiligung der C-1 – C-7-Bin-

ung als bei 1 und wollten durch diese alternative Bildungsweise von 10 auch die Rolle von 12 klären. Zum Vergleich haben wir das 1-Methylnorbornan-*exo*-2-diazonium-Ion (36) und die epimeren 2-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen (37, 38) in unsere Untersuchung einbezogen. Als „stereochemische Markierung“ wurde eine Methylgruppe in die *exo*-3-Position von 11 und 36 eingeführt.

Synthesen

1-Methyl-2-norbornanon (15) ist aus 2-Norbornanon durch Addition von Methylmagnesiumbromid, Umlagerung und Oxidation zugänglich^{6,7}). Reduktion von 15 ergibt vorwiegend 1-Methyl-*endo*-2-norbornanol (16); besonders selektiv wirkt Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid⁸) (*exo/endo* = 4:96). Das Brosylat 17 (Ausb. 90%) setzen wir mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid zum Azid 18 um und reduzierten letzteres mit Lithiumalanat zum Amin 19 (Ausb. 65%). Das Rohprodukt enthielt noch 1.5% des Isomeren 32. Durch Umkristallisieren des Hydrochlorids 20 wurde eine Reinheit von 99.9% erreicht.



Die reduktive Aminierung von **15** mit Ammoniumacetat/Natriumcyanoborhydrid⁹⁾ ergab **23** und **19** im Verhältnis 3.2. Selektiver verlief die Hydrierung des Oxims **22**¹⁰⁾ mit Adams-Katalysator in Eisessig (**23/19** = 9, Ausb. 91.5%). Auch hier wurde durch Umkristallisieren des Hydrochlorids **24** eine Reinheit von 99.9% erreicht.

Nach Geiger und Beckmann¹⁰⁾ entstehen bei der Reduktion von **22** mit Lithiumalanat **19** und **23** in vergleichbaren Mengen. Wir erhielten laut GC 2.5% **19**, 44.5% **23** und 49% einer dritten Komponente, der auf Grund ihres NMR-Spektrums die Konstitution **26** zukommt (2-H s δ 2.53; 4-H d ($J = 2$ Hz) δ 2.70). Der aus **26** hergestellte Harnstoff **27** hat den in Lit.¹⁰⁾ für **21** angegebenen Schmelzpunkt (158–159°C); er unterscheidet sich deutlich von authentischem **21** (Schmp, 182–183°C). Offenbar haben Geiger und Beckmann **19** nicht isoliert, sondern **26** als **19** angesehen. Beckmann-Umlagerungen unter den Bedingungen der Lithiumalanat-Reduktion sind nicht ungewöhnlich^{11–13)}.

Durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Methacrylsäure-methylester und anschließende Verseifung wurde ein Gemisch der Carbonsäuren **28** und **29** dargestellt¹⁴⁾. Nach Trennung über das Iodlacton **30** erfolgte Hydrierung (Pd-C, H₂O/Na₂CO₃) zu **31**¹⁵⁾ bzw. **33**¹⁵⁾, deren Curtius-Abbau die bereits bekannten¹⁶⁾, isomerenreinen Amine **32** bzw. **34** ergab.

Desaminierung der 1- und 2-Methyl-2-norbornylamine

Unter den üblichen Desaminierungsbedingungen (NaNO₂, verd. Perchlorsäure, pH 3.5) war 2-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ol (**13a**) nicht stabil, sondern lagerte sich langsam in **14a** und (wenig) **42a** um (vgl. auch Lit.⁵⁾). Durch Übersichten der wäßrigen Lösung mit Ether ließ sich die Isomerisierung von **13a** unterdrücken; unter diesen Bedingungen war die Produktverteilung unabhängig von der Reaktionsdauer. Während **19** und **23** relativ rasch umgesetzt wurden (ca. 40% nach 20 h, ca. 70% nach 50 h), reagierten **32** und **34** sehr langsam (12–15% nach 70 h). Hier enthielt die basische Fraktion jeweils ein weiteres Produkt, das in Kontrollversuchen aus Amin und Acetaldehyd erhalten wurde – vermutlich das Imin **44** bzw. **45**. Acetaldehyd entsteht unter den Desaminierungsbedingungen durch Oxidation und Hydrolyse des Ethers.

Auch in Eisessig sind die Bicyclo[3.1.1]heptanderivate **13a, b** nicht stabil⁵⁾, so daß die dort erhaltenen Produktverhältnisse mit Vorbehalt zu betrachten sind. In 2-Ethylhexansäure blieben **13a, c** unverändert; erst nach Zusatz von Schwefelsäure trat eine Isomerisierung ein.

Unsere Ergebnisse (Tab. 1) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

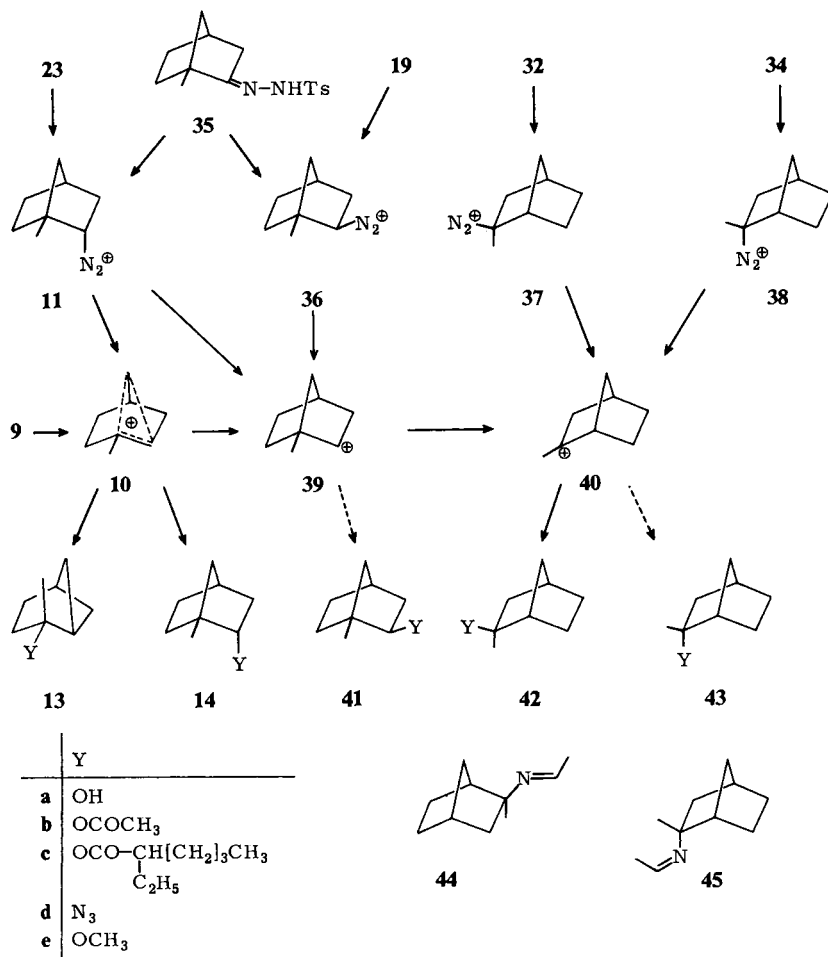
1. Bicyclo[3.1.1]heptanderivate **13** entstehen nur aus 1-Methylnorbornan-*endo*-2-diazonium-Ionen **11**. Mit **11** als Edukt wird ein ähnliches Verhältnis **13/14** (**13a/14a** = 1.15 in Wasser, **13b/14b** = 0.49 in Eisessig) erhalten wie mit **9** (X = 4-Nitrobenzoat) als Edukt (**13a/14a** = 1.23 in Wasser/Aceton, **13b/14b** = 0.67 in Eisessig)⁵⁾. Diese Übereinstimmung spricht für das 7-verbrückte Ion **10** als Vorstufe von **13** und **14**.

2. Bei der Solvolyse von **9** (X = 4-Nitrobenzoat) in Wasser/Aceton⁵⁾ und bei der Desaminierung von **9** (X = NH₂)⁵⁾ ist die Ausbeute an **42a** (10%) ein Maß für die Isomerisierung **10** → **39** → **40**. Das 7-verbrückte Ion **10** wird zu 90% durch nucleophile Substitution abgefangen. Überträgt man dieses Resultat auf die Desaminierung von **23**, so ergibt sich, daß **11** zu 40% den Reaktionsweg **11** → **10** (k_{Δ}) und zu 60% den Reaktionsweg **11** → **39** → **40** (k_{Δ}) beschreitet.

3. 1-Methylnorbornan-*exo*-2-diazonium-Ionen (**36**) liefern *endo*-Produkte **14** nur in wenig polaren Lösungsmitteln, besonders in 2-Ethylhexansäure. Dies entspricht unse-

ren Beobachtungen mit *exo*-2-Norbornandiazonium-Ionen (**2**)²⁾ und wird durch invertierende Substitution (k_2) des Diazonium-Stickstoffs erklärt. Noch stärker tritt dieser Prozeß bei **11** hervor, wo er zu **41** führt (41.5% **41c** in 2-Ethylhexansäure gegenüber 1.2% **41a** in Wasser!).

4. Neben der invertierenden Substitution (k_2) begünstigen unpolare Lösungsmittel die Entstehung und Rekombination von Ionenpaaren¹⁷⁻²¹⁾. Dies erklärt die zunehmende Bildung von **41** aus **36** und von **43** aus **38** in Eisessig und 2-Ethylhexansäure.



5. Der beträchtliche Alkohol-Anteil bei der Desaminierung in Carbonsäuren geht nicht auf den Wassergehalt des Lösungsmittels zurück. Wasser entsteht vielmehr im Diazotierungsprozeß in unmittelbarer Nähe der Diazoniumgruppe¹⁸⁾. Das Verhältnis Retention/Inversion ist daher bei den Alkoholen meist höher als bei den Estern.

6. Die tertiären Diazonium-Ionen **37** und **38** liefern in Wasser erwartungsgemäß ausschließlich den tertiären Alkohol **42a**. In 2-Ethylhexansäure wurde neben **42c** auch

wenig **41c** erhalten. Wegen der kleinen Menge möchten wir diesen Befund nicht überbewerten, aber doch eine Deutung anbieten. NMR-spektroskopische Daten sprechen für eine schwache Ladungsdelokalisierung im Kation **40** (Beteiligung von **39** als „Grenzstruktur“, „partial bridging“)^{22,23}. Falls nucleophile Substitution am Ort geringerer Ladungsdichte zum thermodynamisch stabileren Produkt führt (wie hier zu **41**), wird sie durch einen „späten“ Übergangszustand (also durch schlechte Nucleophile und unpolare Lösungsmittel) begünstigt. Überzeugende Beispiele für diesen Effekt sind bekannt^{24,25}, auch die Variation im Verhältnis **13/14** läßt sich so interpretieren⁵).

Tab. 1. Produktverteilung (%) aus der Desaminierung von 1- und 2-Methyl-2-norbornylaminen mit HNO₂ (25°C)

| Amin | Lösungs- mittel | Y | 13 | 14 | 41 | 42 | 43 |
|-----------|--|-----------------------|------|------|------|------|-----|
| 23 | H ₂ O/Ether | OH | 19.6 | 17.2 | 1.2 | 62.0 | – |
| 23 | CH ₃ CO ₂ H | OH (17) ^{a)} | 14.0 | 12.2 | 1.7 | 72.1 | – |
| | | OAc (83) | 7.5 | 15.4 | 6.8 | 70.3 | – |
| 23 | C ₇ H ₁₅ CO ₂ H ^{b)} | OH (17) | 8.2 | 10.8 | 15.5 | 65.2 | 0.3 |
| | | OR (83) | 3.1 | 6.3 | 41.5 | 49.0 | 0.1 |
| 19 | H ₂ O/Ether | OH | – | – | – | 100 | – |
| 19 | CH ₃ CO ₂ H | OH (37) | – | – | 0.9 | 99.1 | – |
| | | OAc (63) | – | 0.6 | 0.8 | 98.4 | 0.2 |
| 19 | C ₇ H ₁₅ CO ₂ H | OH (40) | – | – | 5.1 | 94.4 | 0.5 |
| | | OR (60) | – | 8.0 | 10.9 | 80.5 | 0.6 |
| 32 | H ₂ O/Ether | OH | – | – | – | 100 | – |
| 32 | CH ₃ CO ₂ H | OH (25) | – | – | – | 100 | – |
| | | OAc (75) | – | – | 0.1 | 99.6 | 0.3 |
| 32 | C ₁₇ H ₁₅ CO ₂ H | OH (41) | – | – | 0.7 | 98.9 | 0.4 |
| | | OR (59) | – | – | 3.1 | 95.9 | 1.0 |
| 34 | H ₂ O/Ether | OH | – | – | – | 100 | – |
| 34 | CH ₃ CO ₂ H | OH (14) | – | – | – | 98.0 | 2.0 |
| | | OAc (86) | – | – | 0.2 | 99.0 | 0.8 |
| 34 | C ₇ H ₁₅ CO ₂ H | OH (34) | – | – | 0.5 | 90.1 | 9.4 |
| | | OR (66) | – | – | 3.0 | 92.8 | 4.2 |

^{a)} Anteil (%) der Alkohole bzw. Ester. – ^{b)} 2-Ethylhexansäure.

Photolyse des 1-Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazons (**35**)

Bei der photochemischen Variante²⁶ der *Bamford-Stevens*-Reaktion²⁷) entsteht aus dem Tosylhydrazon-Anion durch Eliminierung von Sulfinat die Diazoverbindung, die durch Wasser oder Alkohole protoniert wird. Aus **35** erhält man ein Gemisch der Diazonium-Ionen **11** und **36** – in Wasser ca. 1:1, wie ein Vergleich der Belichtung von **35** in 0.2M NaOH (Tab. 2) mit der Desaminierung von **23** und **19** (Tab. 1) zeigt. Das Ausgangsmaterial beeinflusst nur die Ausbeute an **13** und **14**, nicht aber ihr Verhältnis (1.14 aus **23**, 1.18 aus **35**).

Durch die *Bamford-Stevens*-Reaktion kann man Diazonium-Ionen in Alkoholen und in Gegenwart von Azid erzeugen, was durch Diazotierung von Aminen nicht gelingt (salpetrige Säure reagiert mit Alkoholen zu Alkylnitriten und mit Azid zu N₂ und N₂O).

Die Lichtempfindlichkeit der Norbornylazide²⁸⁾ zwingt allerdings dazu, die Photolysen von **35** in Gegenwart von Azid nach Umsätzen von 10–20% abzubrechen. In Wasser bewirkt der Zusatz von Natriumazid keine nennenswerte Änderung der Alkohol-Verteilung. Das Verhältnis der Azide **13d/14d** = 5.7 ist wesentlich höher als das der Alkohole **13a/14a** = 1.12. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß gute Nucleophile das verbrückte Ion **10** bevorzugt am Ort höherer Ladungsdichte, d. h. am tertiären C-Atom angreifen („früher“ Übergangszustand). Auch Methanol/Methylat bewirkt als besseres Nucleophil im Vergleich zu Wasser ein höheres Verhältnis der Ether **13e/14e** = 2.7. In methanolischer Lithiumazid-Lösung bleibt die Zusammensetzung der Ether unverändert; das Verhältnis der Azide **13d/14d** = 3.7 erreicht nicht den Wert in Wasser und bleibt auch hinter den Ergebnissen der Solvolyse von **9** (X = 4-Nitrobenzoat) in CH₃OH/LiN₃ zurück (**13d/14d** = 6.3)⁵⁾. Eine mögliche Ursache ist die Bildung von **14d** auf anderem Wege, z. B. durch S_N2-Substitution aus **36**. Das Auftreten solcher Prozesse in Methanol verrät der erhöhte Anteil an **41**, das einer analogen S_N2-Substitution an **11** entstammt.

Tab. 2. Produktverteilung (%) aus der Photolyse von 1-Methyl-2-norbornanon-tosylhydrazon (**35**) (20 °C)

| Lösungsmittel | Y | | 13 | 14 | 41 | 42 |
|--|------------------------------------|----------------------------|-------------|------------|------------|--------------|
| H ₂ O, 0.2MNaOH | OH | | 9.9 | 8.4 | 0.6 | 81.1 |
| H ₂ O, 0.2MNaOH, 1.2MNaN ₃ | OH N ₃ | (71) ^{a)} (29) | 9.3 18.9 | 8.3 3.3 | 0.6 1.3 | 81.8 76.5 |
| CH ₃ OH, 0.2MLiOCH ₃ , | OCH ₃ | | 8.6 | 3.2 | 2.3 | 85.9 |
| CH ₃ OH, 0.2MLiOCH ₃ , 1.6MLiN ₃ | OCH ₃ N ₃ | (68) (27) ^{b)} | 8.1 10.3 | 3.0 2.8 | 2.8 3.7 | 86.1 83.1 |

^{a)} Anteil (%) der Alkohole bzw. Azide. – ^{b)} 5% 1-Methyl-2-norbornanon (**15**).

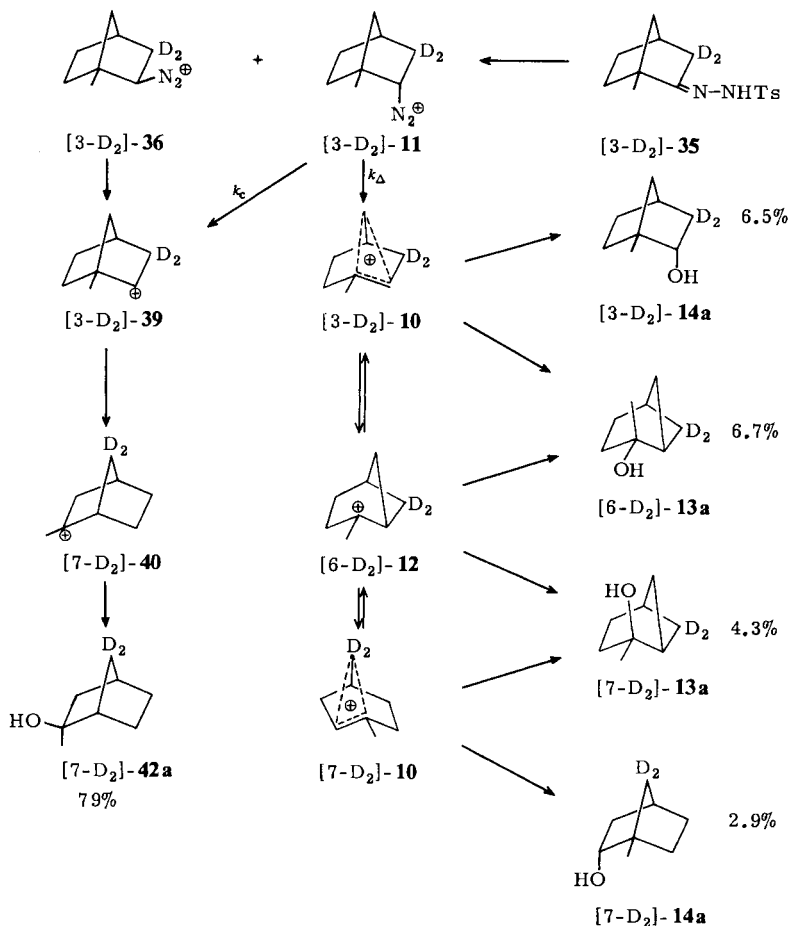
[3-D₂]-1-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen

Wie oben dargelegt, sind die Ergebnisse in Tab. 1 und 2 mit **10** als alleiniger Vorstufe von **13** und **14** vereinbar. Sie schließen jedoch eine Beteiligung des offenen Kations **12** nicht aus, z. B. könnten die vom Nucleophil abhängigen Verhältnisse **13/14** durch unterschiedliche Beiträge von **10** und **12** zur Produktbildung erklärt werden. Durch Markierung der 3-Position von **11** läßt sich das Auftreten von **12** nachweisen. In 1-Methyl-2-norbornanon (**15**) konnte 3-H mit D₂O/CF₃CO₂D (200 h, 130 °C) gegen Deuterium ausgetauscht werden. Das Tosylhydrazon [3-D₂]-**35** wurde in 0.2NNaOH belichtet und die Deuteriumverteilung in den Produkten mittels ¹H-, ²H- und ¹³C-NMR untersucht.

Aus Arbeiten von Musso²⁹⁾ ist bekannt, daß in den ¹H-NMR-Spektren von Bicyclo[3.1.1]-heptanderivaten *endo*-6-H und *endo*-7-H die bei höchstem Feld erscheinenden Signale liefern. Das Spektrum von **13a** zeigt Doppel-Dubletts bei δ = 1.32 (*endo*-7-H, *J*_{endo,7exo} = 9.5 Hz, *J*_{endo,6endo} = 8.4 Hz, „W-Kopplung“) und δ 1.65 (*endo*-6-H, *J*_{endo,6exo} = 9.6 Hz, *J*_{endo,6endo} = 8.4 Hz). Die Zuordnung berücksichtigt die entschirmende Wirkung der *syn*-ständigen OH-Gruppe auf *endo*-6-H; sie wird durch eine wesentlich größere lanthanid-induzierte Verschiebung (LIS) von *endo*-6-H bestätigt (vgl. exp. Teil). Im ¹H-NMR-Spektrum von [D₂]-**13a** aus [3-D₂]-**35** zeigen beide Signale verminderte Intensität (ca. 0.6 *endo*-7-H, ca. 0.4 *endo*-6-H), Erhaltung der gemina-

len Kopplung und Wegfall der W-Kopplung (dies entspricht den Kombinationen 6-D₂, 7-H₂ und 6-H₂, 7-D₂). Im ¹³C-NMR-Spektrum von **13a** konnten alle Signale auf Grund von Multiplizität, ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten und LIS-Werten zugeordnet werden (vgl. exp. Teil). Im breitbandentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von [D₂]-**13a** aus [3-D₂]-**35** fanden wir für C-6 und C-7 jeweils ein Singulett und ein Quintett (um 0.67 ppm hochfeld-verschoben). C-6 zeigte das intensivere Singulett, C-7 das intensivere Singulett. Zur quantitativen Auswertung eignete sich das ²H-NMR-Spektrum besser, das Signale bei δ 1.32 (*endo*-7-D), 1.72 (*endo*-6-D), 1.90 (*exo*-6-D) und 2.04 (*exo*-7-D) aufwies (Zuordnung der letzteren auf Grund der Intensitäten). Hiernach lagen 61 ± 2% [6-D₂]-**13a** und 39 ± 2% [7-D₂]-**13a** vor.

Die Spektren-Analyse von **14a** konnte sich auf Lit.^{30,31} (¹H-NMR) und Lit.³² (¹³C-NMR) stützen. Die Zuordnungen von *endo*-3-H (δ 0.99), *exo*-3-H (δ 2.09) und C-3 (δ 40.5) wurden mit Hilfe von reinem [3-D₂]-**14a** aus der Reduktion von [3-D₂]-**15** bestätigt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von [D₂]-**14a** aus [3-D₂]-**35** verrieten die Anwesenheit von Deuterium in 3- und 7-Position durch Intensitätsabnahme bzw. das Auftreten von Quintetts. Die Integration des ²H-NMR-Spektrums (δ 1.0 *endo*-3-D, 1.23 7-D, 2.0 *exo*-3-D) ergab 69 ± 2% [3-D₂]-**14a** und 31 ± 2% [7-D₂]-**14a**.



Der Spektrenvergleich von [D₂]-**42a** aus [3-D₂]-**35** und **42a** (¹H-NMR^{31,33,34}, ¹³C-NMR^{32,34}) sprach für nahezu vollständige Lokalisierung des Deuteriums an C-7. Das ²H-NMR-Spektrum von [D₂]-**42a** zeigte zwei Signale bei δ 1.2 und 1.9 die *anti*-7-D und *syn*-7-D zugeordnet werden.

Zum Verständnis des Markierungsversuchs ist es zweckmäßig, einige Grenzfälle zu diskutieren: 1) [3-D₂]-**10** ergibt [6-D₂]-**13a** und [3-D₂]-**14a** ohne D-Verteilung. 2) Aus [6-D₂]-**12** entstehen gleiche Anteile von [6-D₂]-**13a** und [7-D₂]-**13a**. 3) Eine rasche, reversible Isomerisierung [3-D₂]-**10** ⇌ [7-D₂]-**10** liefert **13a** und **14a** mit 1:1-Verteilung des Deuteriums auf C-6 und C-7 bzw. C-3 und C-7. 4) Isomerisierung [3-D₂]-**10** ⇌ [7-D₂]-**10** in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff führt zu ungleichmäßiger, aber übereinstimmender D-Verteilung in **13a** und **14a**. Gefunden wurde eine ungleichmäßige, nicht übereinstimmende D-Verteilung in **13a** und **14a**. Dieses Resultat erfordert, daß alle drei Zwischenstufen, [3-D₂]-**10**, [6-D₂]-**12** und [7-D₂]-**10**, auftreten und in Konkurrenz zur Umlagerung vom Lösungsmittel abgefangen werden. Unter Berücksichtigung von Punkt 2) und 4) kann man ausrechnen, daß 42% von **13a** aus dem offenen, tertiären Kation **12** hervorgehen und das verbrückte Ion **10** die Produkte **13a** und **14a** im Verhältnis 1:1.5 liefert. **10** scheint demnach in wäßriger Lösung nur wenig stabiler als **12** zu sein.

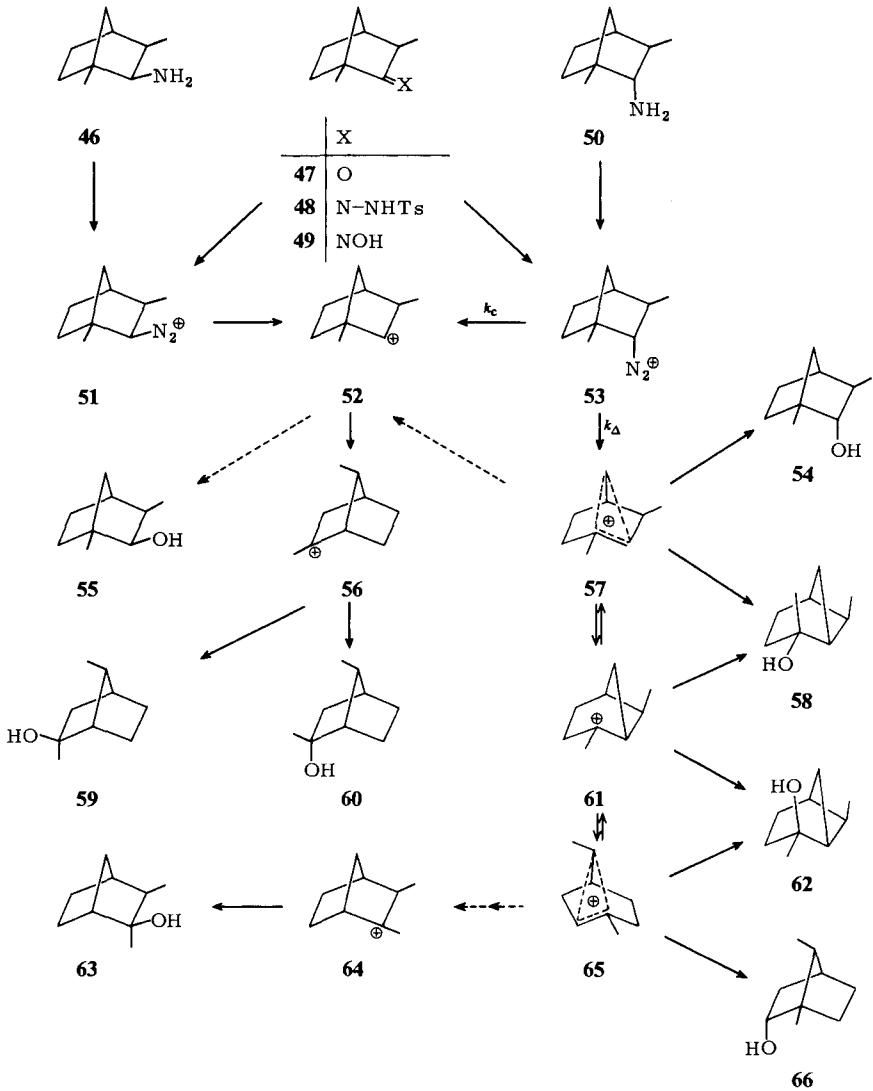
Das Hauptprodukt der Photolyse von [3-D₂]-**35**, der tertiäre Alkohol [7-D₂]-**42a**, entsteht ganz überwiegend durch *k_c*-Prozesse der Diazonium-Ionen **11** und **36**. Nur ca. 1% **42a** entstammt dem Reaktionsweg [3-D₂]-**10** → [3-D₂]-**39** → [7-D₂]-**40**. Noch weniger bedeutend (ca. 0.5%) muß die analoge Umlagerung von [7-D₂]-**10** sein, die zu [3-D₂]-**42a** führt. Es überrascht daher nicht, daß wir in **42a** kein Deuterium in 3-Stellung nachweisen konnten.

1, *exo*-3-Dimethylnorbornan-2-diazonium-Ionen

Durch Methylierung von **15** erhielten wir 1, *exo*-3-Dimethyl-2-norbornanon (**47**), aus dem das Tosylhydrazon **48** dargestellt wurde. Katalytische Hydrierung des Oxims **49** ergab im Verhältnis 1:3 die Amine **46** und **50**, die durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten. Die Zuordnung beruht auf der Lage und Aufspaltung der 2-H-Signale in den NMR-Spektren. Tab. 3 enthält die Ergebnisse der Belichtung von **48** in 0.2N NaOH und der Desaminierung von **46** und **50** in verdünnter Perchlorsäure (pH 3.5).

In Analogie zu **36** liefert das *exo*-Diazonium-Ion **51** fast ausschließlich den tertiären *exo*-Alkohol **59** durch Wagner-Meerwein-Umlagerung. Unter dem Einfluß der *syn*-7-Methylgruppe entsteht hier aus dem Kation **56** auch der tertiäre *endo*-Alkohol **60** in kleiner Menge. Sekundäre *endo*-Alkohole (**54**, **66**) und Bicyclo[3.1.1]heptanderivate (**58**, **62**) erhält man wieder nur aus dem *endo*-Diazonium-Ion **53**. Die Produktverteilung der Tosylhydrazon-Photolyse entspricht einem Verhältnis **51**:**53** = 1:3.

Bei qualitativer Übereinstimmung findet man erhebliche quantitative Unterschiede zwischen den *endo*-Diazonium-Ionen **11** (*k_Δ*/*k_c* = 0.7) und **53** (*k_Δ*/*k_c* = 3). Der fördernde Einfluß einer *exo*-3-Methylgruppe auf die Beteiligung der C-1–C-7-Bindung fiel schon beim Vergleich von Norbornan-*endo*-2-diazonium-Ionen (**1**) und *exo*-3-Methylnorbornan-*endo*-2-diazonium-Ionen auf^{35,36} und wird hier bestätigt. Mögliche Ursache ist eine bessere Orbital-Überlappung infolge Verdrillung des Norbornan-



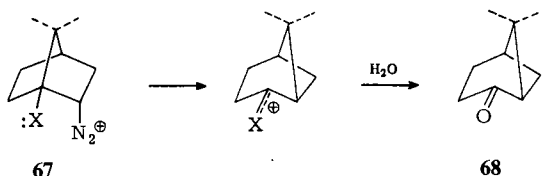
Tab. 3. Produktverteilung (%) aus 1,exo-3-Dimethylnorbornan-2-diazonium-Ionen in Wasser (25°C)

| Edukt | 54 | 55 | 58 | 59 | 60 | 62 | 63 | 66 |
|-------|------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|
| 46 | 0.7 | — | <0.1 | 97.5 | 1.7 | <0.1 | 0.1 | — |
| 48 | 23.5 | 0.1 | 17.4 | 41.6 | 0.7 | 14.2 | 1.4 | 1.1 |
| 50 | 30.8 | 1.1 | 23.0 | 23.3 | 0.4 | 18.5 | 0.5 | 2.0 |

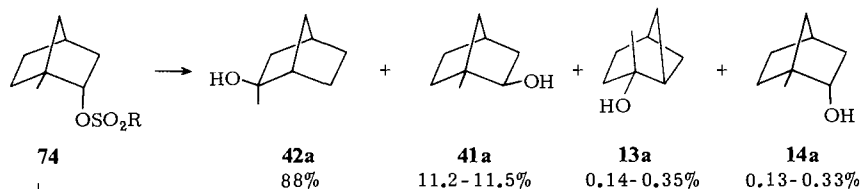
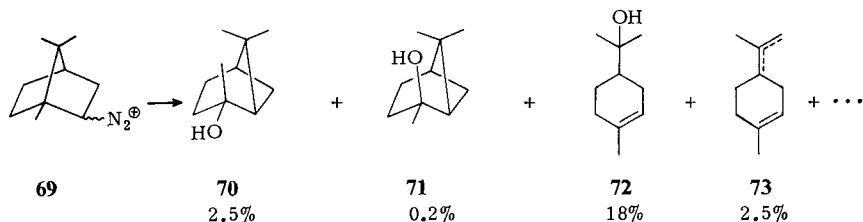
Gerüsts. Der Nachweis der beiden epimeren Bicyclo[3.1.1]heptane **58** und **62** entspricht dem Ergebnis mit [3-D₂]-**11** (die Konfigurationszuordnung von **58** und **62** ist unsicher⁵⁾, aber auch unwesentlich, da beide Alkohole in ähnlichen Mengen entstehen). Bemerkenswert ist das hohe Verhältnis **62/66** \approx 9 im Vergleich zu **58/54** \approx 0.8. Dies läßt vermuten, daß **62** vorwiegend aus **61** gebildet wird und **65** nur in kleiner Menge auftritt. Eine höhere Stabilität von **57** im Vergleich zu **65** hatten wir bereits aus dem Verlauf der säurekatalysierten Isomerisierung von **58** und **62** abgeleitet⁵⁾.

Diskussion

Umlagerungen von der Norbornan- in die Norpinan-Reihe führen energetisch „berg-auf“ und gelingen nur dann, wenn die zunehmende Ringspannung durch Stabilisierung der positiven Ladung kompensiert wird. Die ersten überzeugenden Beispiele waren vom Typ der Pinakol-Umlagerung, **67** \rightarrow **68**^{37,38)}. Hinweise, daß eine Methylgruppe den gleichen Zweck erfüllt, brachte der Zerfall von Bornandiazonium-Ionen (**69**) in alkalischer Lösung³⁹⁾. Hier konnten kleine Mengen der Pinane **70** und **71** nachgewiesen werden, die man bei sauren Desaminierungen^{40,41)} nicht gefunden hatte. Hauptreaktion des



67
X = OR, NRR'



| | R |
|----------|--|
| a | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ |
| b | 4-BrC ₆ H ₄ (= 17) |
| c | 4-O ₂ NC ₆ H ₄ |
| d | CH ₂ CF ₃ |

endo-2-Bornandiazonium-Ions ist jedoch die Fragmentierung zu Terpeneol (**72**). In dieser Arbeit haben wir 1-Methylnorbornandiazonium-Ionen vorgestellt, die keine Fragmentierung zeigen und beträchtliche Ausbeuten an Bicyclo[3.1.1]heptanderivaten liefern (20% aus **11**, 42% aus **53**).

Für 1-Methyl-2-norbornylkationen (**39**, **52**) ist die Umlagerung zu den tertiären 2-Methyl-2-norbornylkationen (**40**, **56**) viel vorteilhafter als der Übergang in die Bicyclo[3.1.1]heptylkationen **12** bzw. **61**. Letzterer erfolgt nur dann, wenn sich die C-1 – C-7-Bindung bereits am Austritt einer *endo*-Abgangsgruppe beteiligt (k_{Δ}). Warum beobachtet man diese Beteiligung bei Diazonium-Ionen, nicht aber bei schlechteren Abgangsgruppen³⁵⁾? Die niedrige Aktivierungsenergie der Stickstoffabspaltung bedingt, daß sich die Geschwindigkeiten konkurrierender Reaktionen (k_c , k_s , k_{Δ}) nur wenig unterscheiden (Streitwiesers „compressed energy scale“⁴²⁾). Im Vergleich zur Solvolyse von Sulfonsäureestern oder Halogeniden tritt deshalb bei Desaminierungen der energetisch aufwendigste Prozeß stärker hervor. In der Regel ist dies die Bildung offener Carbokationen (k_c). *endo*-2-Norbornyl-Edukte sind aber Ausnahmen von der Regel: die Beteiligung der C-1 – C-7-Bindung ist mit erhöhter Ringspannung verbunden und wird daher durch gute Abgangsgruppen begünstigt.

Die sachgerechte Anwendung bewährter Prinzipien⁴²⁾ macht plausibel, warum Norbornan-*endo*-2-diazonium-Ionen zur Erzeugung 7-verbrückter Norbornylkationen besonders geeignet sind. Eine untergeordnete Rolle dieses Reaktionsweges bei der Solvolyse von 1-Methyl-*endo*-2-norbornylsulfonaten (**74**) könnte bisher unbeachtet geblieben sein⁴³⁾. Tatsächlich ergab die Solvolyse von **74** in Wasser/Aceton die charakteristischen Produkte **13a** und **14a** in ähnlichem Verhältnis wie der Zerfall von **11**, wenn auch in sehr geringer Ausbeute. Dafür ist bei **74** die invertierende Substitution durch das Lösungsmittel (k_s) stärker ausgeprägt als bei **11** (Produkt **41a**)⁴⁴⁾. Variation des Sulfonats (**74a – d**) bewirkte keine signifikanten Änderungen (vgl. exp. Teil). Der Vergleich von **11** mit **74** belegt erneut, daß unterschiedliche Abgangsgruppen die Produktverteilung durch Reaktionsverzweigung am Edukt beeinflussen, während die erzeugten Carbokationen in ihrem Verhalten übereinstimmen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-endo-2-yl-4-brombenzolsulfonat (**17**): Reduktion von 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**15**)^{6,7)} mit Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid nach Lit.⁸⁾ ergab 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-ol (**16**)⁶⁾, das mit 4,3% des *exo*-Isomeren verunreinigt war (GC). 14,0 g (0,11 mol) dieses Rohprodukts wurden mit 150 ml trockenem Pyridin und 41,0 g (0,16 mol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid 60 h bei Raumtemp. gerührt. Man goß in 300 g Eis und 375 ml konz. Salzsäure und schüttelte einmal mit 600 ml Ether und viermal mit je 200 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wusch man mit 10proz. Salzsäure und mit gesätt. NaHCO₃-Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers i. Vak. blieben 34,6 g

(90%) **17**, Schmp. 87 °C (aus Petrolether). – NMR (CDCl₃): δ 1.01 s (3H), 1.0–2.2 m (9H), 4.4–4.7 m (1H), 7.7 m (4H).

C₁₄H₁₇BrO₃S (345.3) Ber. C 48.70 H 4.96 Gef. C 48.77 H 4.96

1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-exo-2-ylamin-hydrochlorid (20): 34.5 g (0.1 mol) **17**, 13.0 g (0.2 mol) Natriumazid und 450 ml Dimethylsulfoxid wurden 40 h bei 80 °C gerührt, in 2.5 l Eiswasser gegossen und viermal mit je 500 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge wusch man dreimal mit je 200 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether i. Vak. Der ölige Rückstand (ν_{N_3} 2100 cm⁻¹) wurde in 50 ml trockenem Ether gelöst, langsam zu 16.5 g (0.43 mol) Lithiumalanat in 700 ml Ether getropft. Nach 16 h gab man tropfenweise Wasser zu, bis ein körniger, farbloser Niederschlag entstanden und die Gasentwicklung beendet war. Der Niederschlag wurde abgesaugt und 46 h kontinuierlich mit Ether extrahiert (Soxhlet). Die vereinigten Etherlösungen wurden durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen eingeeengt und mit 100 ml 10proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure, wäßrige Phase wusch man dreimal mit je 100 ml Ether aus, machte mit festem Natriumhydroxid stark alkalisch und schüttelte 6mal mit je 100 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wurden über Kaliumcarbonat getrocknet und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen eingeeengt. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff, Absaugen und Waschen mit trockenem Ether erhielt man 10.5 g **20** (65%, bezogen auf **17**). Eine Probe wurde in Natronlauge gelöst und mit Ether ausgeschüttelt; GC (80-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol + KOH, 80 °C) des Etherauszugs ergab 98.5% *exo*-Amin **19** und 1.5% Amin **32**. Nach zweimaligem Umkristallisieren von **20** aus Essigester/Methanol zeigte eine entsprechende GC-Analyse 99.9% **19**. – NMR (D₂O, TMS extern): δ 1.26 s (3H), 1.1–2.2 m (8H), 2.38 m (1H), 3.21 ddd ($J = 8, 4.2$ und $1-1.5$ Hz, 1H).

C₈H₁₆ClN (161.7) Ber. C 59.43 H 9.98 N 8.66 Gef. C 59.55 H 10.03 N 8.64

1.0 g (6.2 mmol) **20**, 0.51 g (6.3 mmol) Kaliumcyanat und 5 ml Wasser wurden 15 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen auf 0 °C saugte man den Niederschlag ab und wusch mit wenig Wasser und Ethanol: 0.92 g (89%) *N*-(1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-*exo*-2-yl)-harnstoff (**21**), Schmp. 182–183 °C (aus Acetonitril) (Lit.¹⁰) Schmp. 158–159 °C, vgl. allg. Teil).

1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-endo-2-ylamin (23) und -hydrochlorid (24): a) *Reduktive Aminierung von 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (15)*: Zu 1.24 g (10 mmol) **15** und 7.7 g (0.1 mol) Ammoniumacetat in 10 ml trockenem Methanol tropfte man 0.44 g (7.0 mmol) Natriumcyanoborhydrid in 20 ml trockenem Methanol. Nach 113 h bei Raumtemp. wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Den Rückstand nahm man in 20 ml Wasser auf und schüttelte zweimal mit je 20 ml Ether aus. Die saure, wäßrige Phase wurde mit festem Kaliumhydroxid stark alkalisch gemacht und mit Ether ausgeschüttelt. GC (wie oben) des Etherauszugs zeigte *endo*-Amin **23** und *exo*-Amin **19** im Verhältnis 3.17.

b) *Katalytische Hydrierung von 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim (22)*: 23.6 g (0.17 mol) **22**¹⁰ wurden in 500 ml Eisessig mit 1.6 g Platindioxid bei Raumtemp. und Normaldruck 16 h hydriert (Wasserstoff-Aufnahme ca. 8 l). Man filtrierte, gab 100 ml konz. Salzsäure zu und engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Der Rückstand wurde in 200 ml Wasser und 50 ml konz. Salzsäure gelöst und 5mal mit je 200 ml Ether ausgeschüttelt. Die saure, wäßrige Phase wurde mit festem Natriumhydroxid stark alkalisch gemacht und 16 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Wie für **20** beschrieben, isolierte man aus der Etherlösung 25.2 g (92%) rohes **24**, das 10% **20** enthielt (GC der freien Amine, wie oben). Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Methanol wurde eine Reinheit von 99.9% erreicht. – NMR (D₂O, TMS extern): δ 1.25 s (3H), 1.0–2.5 m (9H), 3.40 ddd ($J = 10.7, 4.3$ und $1-2$ Hz, 1H).

C₈H₁₆ClN (161.7) Ber. C 59.43 H 9.98 N 8.66 Gef. C 59.45 H 9.90 N 8.74

Nach den Angaben für **21** erhielten wir aus **24** mit 87% Ausb. *N*-(1-Methylbicyclo[2.2.1]heptendo-2-yl)harnstoff (**25**). Schmp. 185 °C (aus Acetonitril) (Lit.¹⁰ Schmp. 186 – 187 °C).

c) *Reduktion von 22 mit Lithiumalanat*: Zu 8.0 g (0.21 mol) Lithiumalanat in 250 ml Ether tropfte man langsam 11.7 g (85 mmol) **22** in 200 ml trockenem Ether, erhitze 12 h unter Rückfluß, hydrolysierte mit Wasser, säuerte mit 10proz. Schwefelsäure an, trennte die wäßrige Phase ab, schüttelte sie dreimal mit je 50 ml Ether aus und machte mit Natriumhydroxid stark alkalisch. Niederschlag und wäßrige Phase wurden 16 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherauszüge trocknete man über Kaliumcarbonat und destillierte den Ether über eine Vigreux-Kolonnen ab. Kurzwegdestillation des Rückstands i. Vak. ergab 2.8 g (27%) einer farblosen Flüssigkeit, die neben 44.6% **23** und 2.5% **19** noch 48.7% einer dritten Komponente enthielt, die sich durch präparative GC (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 88 °C) abtrennen ließ.

23 (Reinheit 95%), NMR (C₆D₆): δ 0.8–2.5 m (14H), darin 1.0 s (CH₃), 1.14 s (br, NH₂), 1.98 d (br, 4-H); 2.75 dd (br, *J* = 9.5 und 4.5 Hz, 2-H).

1-Methyl-3-azabicyclo[3.2.1]octan (**26**) (Reinheit 99.7%), IR (Film): 3280, 2930, 2860, 2800, 2730, 1455, 1410, 1375, 1340, 1310, 1290, 1265, 1255, 1205, 1175, 1120, 1090, 1035, 980, 960, 940, 915, 890, 845, 830, 810, 705, 685 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ 0.95 s (CH₃), 1.2–1.9 m (6H), 1.93 s (NH), 2.08 m (5-H), 2.53 s (2-H), 2.70 d (*J* = 2 Hz, 4-H).

1-Methyl-3-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carboxamid (**27**) wurde aus **26** nach den Angaben für **21** mit 74% Ausb. dargestellt, Schmp. 154.5–155.5 °C (aus Acetonitril). – NMR (CD₃SOCD₃, TMS extern): δ 0.94 s (CH₃), 1.0–1.95 m (6H), 2.1 m (5-H), 2.3–2.8 und 3.3–3.8 m (2-H und 4-H), 5.7 s (br, NH₂).

endo-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-exo-2-ylamin (**32**): Zu 12.3 g (80 mmol) *endo-2-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-carbonsäure* (**31**)¹⁵ in 20 ml Aceton tropfte man unter Eiskühlung und Rühren 9.2 g (90 mmol) Triethylamin in 80 ml Aceton; nach 20 min folgten 9.6 g (78 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 30 ml Aceton. 30 min später gab man 9.4 g (145 mmol) Natriumazid in 30 ml Wasser zu, rührte weitere 60 min bei 0 °C, goß in 400 ml Eiswasser und schüttelte 4mal mit je 50 ml Toluol aus. Die getrocknete (MgSO₄), acetonhaltige Toluol-Lösung (ν_{N₃} 2150 cm⁻¹) tropfte man in einen auf 90 °C erwärmten Kolben (wobei Aceton abdestillierte), erhitze anschließend 60 min auf 110 °C und entfernte das Toluol im Rotationsverdampfer. Der Rückstand (ν_{NCO} 2260 cm⁻¹) wurde mit 100 ml halbkonz. Salzsäure 3 h bei 60 °C gerührt. Nach weiteren 16 h bei Raumtemp. wusch man die saure, wäßrige Lösung 3mal mit je 150 ml Ether, machte mit Natriumhydroxid stark alkalisch, schüttelte 4mal mit je 150 ml Ether aus, trocknete die vereinigten Etherauszüge über Kaliumcarbonat und engte über eine Vigreux-Kolonnen ein. Bei Destillation des Rückstands unter Normaldruck ging **32**¹⁶ bei ca. 160 °C über, Ausb. 4.3 g (43%), Reinheit (GC) 99.9%.

exo-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-endo-2-ylamin (**34**)¹⁶ wurde aus *exo-2-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-carbonsäure* (**33**)¹⁵ nach der Vorschrift für **32** mit 17% Ausb. erhalten, Sdp. ca. 160 °C, Reinheit (GC) 99.9%. Auf einer 80-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol + KOH, 80 °C, betrug die Retentionszeit von **34** 51.9 min, von **32** 53.2 min.

Desaminierung von **19**, **23**, **32** und **34** (Tab. 1)

a) *In Wasser*: 291 mg Amin-hydrochlorid bzw. 225 mg Amin (1.8 mmol) in 70 ml Wasser wurden mit verd. Perchlorsäure auf pH 3.7 gebracht und 550 mg Natriumnitrit in 6 ml Wasser zuge-

tropft. Dabei wurde der pH-Wert (Glaselektrode) durch gleichzeitige Zugabe von 1 N HClO₄ konstant gehalten. Die Gasentwicklung war bei **19** und **23** nach 30–40 h beendet. Die Lösung wurde mit festem Natriumhydroxid stark alkalisch gemacht und 4mal mit je 15 ml Ether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten Etherauszüge über Kaliumcarbonat engte man durch Destillation über die Vigreux-Kolonne ein und analysierte mittels GC (Kapillarsäulen 140 m, belegt mit Carbowax, 120 °C; 160 m, belegt mit Marlophen, 120 °C, 80 m, belegt mit Polypropylenglycol + KOH, 100 °C). Neben den Alkoholen **13a**³⁸⁾, **14a**⁶⁾, **41a**⁴⁵⁾ und **42a**⁴⁶⁾ wurde auch restliches Amin erfaßt.

| Alkohole | Desaminierung von 23 in verd. Perchlorsäure, pH 3.7 | | Alkohol 13a in verd. Perchlorsäure, pH 3.7, 66 h |
|------------|---|-----------------|---|
| | 40 h (Ums. 90%) | 72 h (Ums. 86%) | |
| 13a | 10.6 | 8.3 | 84.8 |
| 14a | 24.6 | 26.9 | 13.5 |
| 41a | 1.1 | 0.9 | — |
| 42a | 63.7 | 64.9 | 1.7 |

b) *In Wasser/Ether*: Man verfuhr nach a), überschichtete jedoch nach der Zugabe des Natriumnitrits mit 30 ml Ether. Zur Entfernung von Salpetrigsäureestern tropfte man nach der Aufarbeitung die Etherlösung zu 0.2 g Lithiumalanat in 10 ml Ether, erwärmte 3 h unter Rückfluß, hydrolysierte mit Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat, engte ein und analysierte mittels GC.

| Alkohole | Desaminierung von 23 in verd. Perchlorsäure/Ether | |
|------------|--|-----------------|
| | 10 h (Ums. 30%) | 46 h (Ums. 72%) |
| 13a | 19.6 | 19.5 |
| 14a | 17.2 | 17.2 |
| 41a | 1.2 | 1.2 |
| 42a | 62.0 | 62.1 |

Bei der Desaminierung von **32** (10 h, Ums. 2.8%; 64 h, Ums. 11.8%) und **34** (10 h, Ums. 3.1%; 64 h, Ums. 15.3%) zeigte GC neben **42a** und nicht umgesetztem Amin jeweils eine weitere Komponente, die sich mit verd. Salzsäure ausschütteln und mit Lithiumalanat reduzieren ließ. Produkte gleicher Retentionszeit erhielt man aus Amin (225 mg) und Acetaldehyd (40 mg) in Wasser oder verd. Perchlorsäure/Ether. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um die Imine **44** bzw. **45**.

c) *In Eisessig und 2-Ethylhexansäure*: Man folgte den Angaben zur Desaminierung der Norbornylamine in Lit.²⁾ Die Analyse der Alkohol/Acetat-Mischungen ist in Lit.⁵⁾ beschrieben. Alkohole und Ester aus der Desaminierung in 2-Ethylhexansäure wurden durch HPLC getrennt²⁾ und die Ester durch Lithiumalanat-Reduktion zu den Alkoholen identifiziert.

Photolyse des 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-p-toluolsulfonylhydrazons (35): a) *In verd. Natronlauge*: 100 mg (0.34 mol) **35**^{38,47)} wurden in 10 ml 0.2 N NaOH 60 min bei 20 °C in einem Quarzringgefäß mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau) bestrahlt. Man verdünnte mit 100 ml Wasser, sättigte mit NaCl und schüttelte dreimal mit je 10 ml Ether aus. Nach dem Trocknen der vereinigten Etherauszüge über Kaliumcarbonat engte man destillativ auf einige ml ein und analysierte gaschromatographisch (wie oben).

b) *In wäßriger Natriumazid-Lösung*: 100 mg **35**, 220 mg Natriumhydroxid und 2.07 g Natriumazid in 27 ml Wasser wurden 10 min belichtet. Man verdünnte mit 40 ml Wasser, sättigte mit NaCl

und schüttelte zweimal mit je 10 ml Ether aus. Die Etherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und gaschromatographisch untersucht (40-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 70°C). Vergleichspräparate der Azide sind in Lit.⁵⁾ beschrieben. Zur Kontrolle schüttelte man die Etherlösung 5mal mit je 5 ml 2N NaOH aus (Entfernung von nicht umgesetztem **35**), reduzierte mit Lithiumalanat und analysierte die Amine gaschromatographisch: 20.1% 2-Methylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylamin⁵⁾, 3.1% **23**, 1.0% **19**, 75.8% **32**.

c) In *Methanol/Lithiummethylat/Lithiumazid*: 100 mg **35** in 25 ml einer 0.2M Lösung von Lithiummethylat in Methanol wurden (unter Zusatz von 1.92 g Lithiumazid) 60 (10) min belichtet und wie oben aufgearbeitet. Zur Identifizierung der Methylether und Azide vgl. Lit.⁵⁾

Photolyse von [3-D₂]-**35**

In Anlehnung an Lit.^{48,49)} erhitze man 8.40 g (68 mmol) **15**, 70.4 g (3.51 mol) Deuteriumoxid und 89.7 g (0.78 mol) Deuteriotrifluoressigsäure in abgeschmolzenen Glasampullen 204 h auf 130°C. Nach dem Erkalten wurde mit wasserfreiem Kaliumcarbonat neutralisiert und 4mal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Man trocknete die vereinigten Pentanauszüge über Magnesiumsulfat, engte durch Destillation über eine Kolonne ein und destillierte [3-D₂]-**15** i. Vak., Sdp. 67°C/20 Torr. Ausb. 7.01 g (82%), Reinheit (GC) 98.5%, D-Gehalt nach MS (20 eV) 96% d₂, 4% d₁.

Eine gesättigte Lösung von 9.20 g (49.4 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in siedendem Methanol und 6.10 g (48.4 mmol) [3-D₂]-**15** wurden 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen zerkleinerte man den Feststoff und entfernte Methanol und evtl. nicht umgesetztes Keton bei 10⁻³ Torr (1.5 h), Ausb. 12.45 g (87%) [3-D₂]-**35**.

Um den Deuterierungsgrad zu überprüfen, wurden 0.3 g (1 mmol) [3-D₂]-**35** nach Lit.⁵⁰⁾ mit *N*-Bromsuccinimid in Aceton/Wasser gespalten. Man isolierte [3-D₂]-**35** durch präparative GC mit einer Reinheit von 98.9%; MS (20 eV): 88.3% d₂, 11.1% d₁, 0.6% d₀. Die Möglichkeit eines H/D-Austauschs unter den Photolysebedingungen wurde geprüft, indem man 0.3 g (1 mmol) **35** und 0.3 g NaOD in 30 ml D₂O 18 h bei Raumtemp. rührte und anschließend **35** mit D₂SO₄ ausfällte. Ein D-Einbau in 3-Stellung war nicht nachweisbar.

11.5 g (39.1 mmol) [3-D₂]-**35** und 11.5 g (0.29 mol) Natriumhydroxid in 1.3 l Wasser wurden in einer Umwälz-Apparatur 6 h belichtet (Ende der Gasentwicklung). Man schüttelte 5mal mit je 200 ml Ether aus und trocknete die vereinigten Etherauszüge über Magnesiumsulfat. GC zeigte 11% **13a**, 9.4% **14a**, 0.6% **41a** und 79.0% **42a**. Nach Einengen über eine Kolonne wurde der Rückstand i. Vak. kurzwegdestilliert und durch präparative GC aufgetrennt (4.5-m-Säule, 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 105°C). Man erhielt 3.16 g (63%) **42a** (Reinheit 99.9%), 0.34 g (6.8%) **14a** (Reinheit nach zweimaliger Abtrennung 99.9%) und 0.44 g eines Gemischs aus **13a** und **41a**. Dieses Gemisch wurde durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 25 × 1.5 cm, Si60/5μ, Laufmittel Ether, 3 ml/min) getrennt; die Komponenten reinigte man durch präparative GC (wie oben): 0.28 g (5.6%) **13a** (Reinheit 99%) und 7 mg (0.14%) **41a** (Reinheit 92%).

NMR-Spektren von **13a** und von [D₂]-**13a** aus [3-D₂]-**35**

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): **13a**: δ 1.26 s (2-CH₃); 1.32 dd (*endo*-7-H, *J* = 9.5, 8.4 Hz); 1.65 dd (*endo*-6-H, *J* = 9.6, 8.4 Hz); 1.7–2.0 m (5H); 2.05 dt (*exo*-7-H, *J* = 9.5, 5.7 Hz); 2.12 s (OH, Lage variabel, mit D₂O austauschbar); 2.22 q (1-H, *J* = 5.7 Hz); 2.35 m (5-H). Zusatz von Yb(dpm)₃ ergab folgende (relative) LIS-Werte: 1-H 1.00, 5-H 0.36, *endo*-6-H 0.92, *endo*-7-H 0.50, CH₃ 0.92, OH 5.1. – [D₂]-**13a**: δ 1.27 s (3H); 1.32 d (*J* = 9.5 Hz, ca. 0.6 H); 1.54 s (OH); 1.63 d (*J* = 9.7 Hz, ca. 0.4 H); 1.7–2.0 m (ca. 4.4 H); 2.07 dt (*J* = 9.5, 5.7 Hz, ca. 0.6 H); 2.22 t (*J* = 5.7 Hz, 1H); 2.35 m (1H).

²H-NMR (CCl₄, 38.40 MHz): [D₂]-**13a**: δ 1.32 (0.40D), 1.72 (0.65D), 1.90 (0.57D), 2.04 (0.38D). Die relativen Intensitäten wurden auf 2.00D normiert.

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz):

| | (ppm) | 13a Multi- plizität ^{a)} | LIS ^{b)} | $J_{^{13}\text{C-H}}$ | (ppm) | [D ₂]- 13a Multi- plizität ^{c)} |
|-----------------|-------|--|-------------------|-----------------------|-------|---|
| C-1 | 46.6 | d | 57 | 142 ± 1 | 46.3 | s |
| C-2 | 73.9 | s | 122 | — | 73.9 | s |
| C-3 | 32.7 | t | 58 | 129 ± 3 | 32.6 | s |
| C-4 | 26.2 | t | 32 | 126 ± 2 | 26.2 | s |
| C-5 | 33.9 | d | 26 | 137 ± 5 | 33.6 | s |
| C-6 | 30.2 | t | 38 | 137 ± 4 | 30.2 | s |
| | | | | | 29.5 | q |
| C-7 | 31.2 | t | 27 | 136 ± 2 | 31.1 | s |
| | | | | | 30.4 | q |
| CH ₃ | 28.7 | q | 64 | 124 ± 1 | 28.7 | s |

a) ¹³C{¹H}-Off-Resonance-Spektrum. — b) $\Delta\delta$ [**13a**]/[Yb(dpm)₃]. Das Verhältnis [**13a**]/[Yb(dpm)₃] variierte von 400 bis 13, wobei die höchste Konzentration von Yb(dpm)₃ ca. 0.05 M betrug. — c) Protonen-Breitband-Entkopplung.

Die Unterscheidung von C-1 und C-5 stützt sich auf chemische Verschiebung und LIS-Wert, vgl. Lit.^{51,52}. Die Abgrenzung von C-3,4 gegen C-6,7 gelingt durch die ¹³C-H-Kopplung. Für C-3,4 erwartet man ähnliche Kopplungskonstanten wie für Cyclohexan (123 Hz)⁵³, während C-6,7 als Cyclobutan-C-Atome höhere Werte zeigen sollten⁵². Die Unterscheidung von C-6 und C-7 ist auf Grund des höheren LIS-Werts für C-6 möglich; Entsprechendes gilt für C-3 und C-4 (außerdem erwartet man wegen der Stellung zur OH-Gruppe C-3 bei tieferem Feld⁵³).

NMR-Spektren von **14a** und [D₂]-**14a**

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): **14a** vgl. Lit.^{30,31}. Die Zuordnungen δ 0.99 dt (*endo*-3-H, $J = 12.3, 3$ Hz) und 2.09 tdd (*exo*-3-H, $J = 12.2, 4.8, 3$ Hz) wurden durch Vergleich mit [3-D₂]-**14a** aus der Reduktion von [3-D₂]-**15** bestätigt. Für *endo*-3-H stimmen die Kopplungen *exo*-2-H, *endo*-3-H und *endo*-3-H, *anti*-7-H annähernd überein (ca. 3 Hz), für *exo*-3-H die Kopplungen *exo*-2-H, *exo*-3-H und *exo*-3-H, *endo*-3-H (12.2 Hz). Beide 7-H erscheinen als breites, wenig aufgespaltenes Signal bei δ 1.27. [D₂]-**14a** aus [3-D₂]-**35**: Aufspaltung nur bei 2-H (δ 3.85) deutlich verändert, Signalintensität von *exo*- und *endo*-3-H ca. 0.3 H, von 7-H ca. 1.4 H.

²H-NMR (CCl₄, 38.40 MHz): [D₂]-**14a** aus [3-D₂]-**35**: δ 1.0 (0.35 D), 1.23 (0.31 D), 2.0 (0.34 D).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): **14a**³²: δ 77.6 d (C-2), 47.9 s (C-1), 44.3 t (C-7), 40.5 t (C-3), 36.7 d (C-4), 31.2 t (C-5), 26.9 t (C-6), 18.3 q (CH₃). [3-D₂]-**14a**: Hochfeldverschiebung von C-2 0.12 ppm, C-4 0.21 ppm, C-3 0.77 ppm (im breitband-entkoppelten Spektrum erscheint C-3 als Quintett geringer Intensität). [D₂]-**14a** aus [3-D₂]-**35**: Folgende Hochfeldverschiebungen der Signale von **14a** wurden beobachtet: für [3-D₂]-**14a** C-3 0.79 ppm (Quintett), C-4 0.20 ppm, für [7-D₂]-**14a**: C-1 0.18 ppm, C-4 0.15 ppm, C-7 0.76 ppm (Quintett). Die Integration des gut aufgelösten C-1-Signals ergab [3-D₂]:[7-D₂] = 7:3.

NMR-Spektren von **42a** und [D₂]-**42a** aus [3-D₂]-**35**

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): **42a**^{31,33,34} δ 1.07 m (*endo*-5-H); 1.18 d, br (*anti*-7-H, $J = 9.5$ Hz); 1.27 dd (*endo*-3-H, $J = 12.6, 2.7$ Hz); 1.30 s (CH₃); 1.35–1.55 m (*exo*-5- und 6-H); 1.48 s (OH, Lage variabel, mit D₂O austauschbar); 1.61 ddd (*exo*-3-H, $J = 12.6, 4.5, 2.3$ Hz); 1.85 s, br (*syn*-7-H, $J = 9.5$ Hz); 2.00 s, br (1-H); 2.22 t, br (4-H, J ca. 4 Hz). [D₂]-**42a**: Die Signale bei δ 1.18 und 1.85 fehlen (<0.05 H); die Signale von *endo*-3,5,6-H sind durch Wegfall von W-Kopplungen verändert.

$^2\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 38.40 MHz): $[\text{D}_2]$ -**42a**: δ 1.2 (1.06D), 1.9 (0.94D).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 62.90 MHz): **42a**^{32,34}: δ 77.9 s (C-2), 49.2 d (C-1), 48.6 t (C-3), 37.3 t (C-7), 36.9 d (C-4), 27.7 t (C-5), 25.6 q (CH_3), 23.8 t (C-6). $[\text{D}_2]$ -**42a**: Für C-7 beobachtet man ein Quintett geringer Intensität; Hochfeldverschiebungen: C-1 0.15 ppm, C-4 0.18 ppm, C-7 0.62 ppm.

1,exo-3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-p-toluolsulfonylhydrazon (**48**): Zu 8.2 g (81 mmol) Diisopropylamin, 14.5 g (81 mmol) Phosphorsäuretris(dimethylamid) und 80 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -70 bis -75°C 56 ml (96 mmol) einer 1.72 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 1 h wurden 10 g (81 mmol) 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**15**)^{6,7} in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran zugegeben. Man rührte 1.5 h, gab 11.5 g (81 mmol) Methyljodid hinzu, ließ nach weiteren 1.5 h auf 10°C erwärmen und hydrolysierte mit 40 ml Wasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und 4mal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Aus den vereinigten organischen Phasen wurden die Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgenommen, 3mal mit je 50 ml 2N HCl ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und kurzwegdestilliert: Ausb. 10.3 g (93%) rohes *1,exo-3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on* (**47**)⁵⁴, das noch 6.5% **15** enthielt. Durch präparative GC (4.5-m-Säule, 20% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P, 110°C) wurde eine Reinheit von 99.4–99.7% erreicht.

0.56 g (4 mmol) **47** in 3 ml Methanol gab man zu 0.75 g (4 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 8 ml Methanol und 10 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure. Man rührte 16 h und fällte das Tosylhydrazon **48** durch tropfenweise Zugabe von Wasser, Ausb. 0.84 g (68%), Schmp. 152°C (aus Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (306.4) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14 Gef. C 62.78 H 7.23 N 9.18

Die Belichtung von **48** folgte den Angaben für **35**. GC-Analyse: 86-m-Kapillarsäule, belegt mit Triscyanoethoxypropan, 80°C ; Retentionszeiten (min): **54**⁵⁵ 81.6, **55**⁵⁶ 72.0, **58**⁵ 86.4, **59**⁵ 69.3, **60**⁵ 67.2, **62**⁵ 84.6, **63**⁵⁷ 66.6, **66**⁵⁸ 117.9.

1,exo-3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ylamine (**46**, **50**): 0.79 g (5.7 mmol) **47**, 0.46 g (6.6 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid, 5 ml trockenes Ethanol und 1 ml Pyridin wurden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein, extrahierte den Rückstand mit heißem *n*-Hexan, entfernte das Hexan i. Vak. und kristallisierte aus Ethanol. Ausb. 0.46 g (53%) *1,exo-3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-oxim* (**49**), Schmp. 101°C (aus Ethanol). – NMR (CDCl_3): 1.1–2.2 m (13H), darin 1.20 d ($J = 7.2$ Hz, 3- CH_3), 1.24 s (1- CH_3), 2.5 m (4-H), 7.5 s, br (OH).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 70.54 H 9.78 N 9.19

0.96 g (6.3 mmol) **49** wurden nach den Angaben für **22** katalytisch hydriert (Eisessig, PtO_2). Eine konz. Lösung der Amine **46** und **50** (Verhältnis 1 : 3) in Ether trennte man durch präparative GC (4.5-m-Säule, 20% Marlophen + KOH auf Chromosorb P, 100°C), Ausb. 47 mg **46** und 139 mg **50** (21%).

NMR (C_6D_6): **46**: δ 0.73 s (NH_2), 0.99 d ($J = 7.0$, 3- CH_3), 1.0–2.2 m (11H), darin 1.08 s (1- CH_3), 2.63 d ($J = 8.2$ Hz, 2-H). **50**: δ 0.73 s (NH_2), 1.0–2.1 m (14H), darin 1.10 s (1- CH_3), 2.31 s, br (2-H).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ (139.2) Ber. C 77.63 H 12.31 N 10.06 **46**: Gef. C 77.53 H 12.30 N 10.09

50: Gef. C 77.64 H 12.35 N 10.14

Die Desaminierung von **46** und **50** in Wasser/Ether folgte den Angaben für **19**, Analyse der Reaktionsprodukte wie bei **48** (Tab. 3).

Darstellung und Solvolyse der 1-Methylbicyclo[2.2.1]hept-endo-2-yl-sulfonate (**74**): Nach der Vorschrift für das 4-Brombenzolsulfonat **17** (= **74b**) wurde auch das *p*-Toluolsulfonat **74a**⁴³,

Ausb. 95%, Schmp. 45–45.5 °C (aus Petrolether), und das 4-Nitrobenzolsulfonat **74c**, Ausb. 70%, Schmp. 74 °C (aus *n*-Hexan), dargestellt.

74a: NMR (CCl₄): δ 0.9–2.2 m (12H), darin 1.0 s (1-CH₃), 2.44 s (Ar-CH₃), 4.45 m (2-H), 7.3 d, br (*J* = 7.5 Hz, 2H), 7.8 d, br (*J* = 7.5 Hz, 2H).

C₁₅H₂₀O₃S (280.4) Ber. C 64.26 H 7.19 Gef. C 64.34 H 7.26

74c: NMR (CDCl₃): δ 0.97 s (1-CH₃), 1.0–2.2 m (9H), 4.5 m (2-H), 8.1 m (4H).

C₁₄H₁₇NO₃S (311.4) Ber. C 54.01 H 5.50 N 4.50 Gef. C 54.08 H 5.49 N 4.49

0.81 g (6.4 mmol) 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-ol (**16**)⁶ und 0.78 g (7.7 mmol) Triethylamin in 32 ml trockenem Methylenchlorid versetzte man bei –20 °C innerhalb von 30 min mit 0.80 ml (1.32 g, 7.2 mmol) 2,2,2-Trifluorethansulfonylchlorid⁵⁹ und rührte 1 h bei –15 °C. Man wusch nacheinander mit Eiswasser, kalter 2N HCl und kalter gesätt. NaHCO₃-Lösung. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernte man das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer und befreite den Rückstand bei 10^{–3} Torr (1 h, Raumtemp.) von flüchtigen Verunreinigungen. Ausb. 1.55 g (89%) des 2,2,2-Trifluorethansulfonats **74d**, das nicht kristallisierte, bei Raumtemp. nur wenige Stunden stabil war und daher ohne weitere Reinigung zur Solvolyse eingesetzt wurde. – NMR (CDCl₃): δ 1.1–2.4 m (9H), darin 1.19 s (1-CH₃), 3.9 q (*J* = 9 Hz, CH₂CF₃), 4.83 d, br (*J* ca. 10 Hz, 2-H).

0.07 mmol Sulfonat und 14 mg (0.14 mmol) Calciumcarbonat wurden in 10 ml Wasser/Aceton (4:9) 4 h unter Rückfluß gerührt. Man sättigte mit NaCl, trennte die Acetonphase ab und schüttelte die wäßrige Phase mit 10 ml und 2mal mit 5 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, destillativ eingeengt und gaschromatographisch analysiert (vgl. Desaminierung von **19**). Neben den Alkoholen **13a**, **14a**, **41a** und **42a** trat 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone auf (Aldol-Reaktion von Aceton).

| Substrat | Produktverteilung (%) | | | |
|------------|-----------------------|------|------|------|
| | 13a | 14a | 41a | 42a |
| 74a | 0.14 | 0.13 | 11.5 | 88.2 |
| 74b | 0.26 | 0.22 | 11.3 | 88.2 |
| 74c | 0.35 | 0.30 | 11.2 | 88.1 |
| 74d | 0.26 | 0.33 | 11.1 | 88.2 |

38. Mittel.: *W. Kirmse* und *H. J. Wroblowsky*, Chem. Ber. **116**, 1118 (1983).
- W. Kirmse* und *R. Siegfried*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 950 (1983). Zur Desaminierung der Norbornylamine in Eisessig vgl. auch *E. J. Corey*, *J. Casanova*, *P. A. Vatakencherry* und *R. Winter*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 169 (1963); *J. A. Berson* und *A. Remanick*, ebenda **86**, 1749 (1964).
- W. Kirmse* und *R. Siegfried*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6564 (1968); *W. Kirmse*, *R. Siegfried* und *H. J. Wroblowsky*, Chem. Ber. **116**, 1880 (1983).
- D. D. Davis* und *H. T. Johnson*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7576 (1974); *J. Streu*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1981.
- K. Banert*, *W. Kirmse* und *H. J. Wroblowsky*, Chem. Ber. **116**, 2474 (1983).
- S. Beckmann* und *R. Mezger*, Chem. Ber. **89**, 2738 (1956).
- H. C. Brown*, *N. Ravindranathan*, *C. G. Rao*, *F. J. Chloupek* und *M. H. Rei*, J. Org. Chem. **43**, 3667 (1978).
- H. C. Brown* und *P. M. Weissman*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5614 (1965); *H. C. Brown* und *H. R. Deck*, ebenda **87**, 5620 (1965).
- R. F. Borch*, *M. D. Bernstein* und *H. D. Durst*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2897 (1971).
- H. Geiger* und *S. Beckmann*, Liebigs Ann. Chem. **722**, 219 (1969).
- N. M. Yoon* und *H. C. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2927 (1968).
- W. Kirmse* und *G. Eigenwillig*, Chem. Ber. **103**, 27 (1970).
- W. Kirmse* und *E. C. Provingheuer*, Chem. Ber. **113**, 104 (1980).

- 14) D. E. Ryono und G. M. Loudon, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1889 (1976).
- 15) S. Beckmann, R. Schaber und R. Bamberger, *Chem. Ber.* **87**, 997 (1954).
- 16) W. R. Boehme, M. L. Graeme, W. G. Scharpf, E. Siegmund, E. Schipper und M. Tobkes, *J. Med. Pharm. Chem.* **4**, 183 (1961).
- 17) R. Huisgen und C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 1 (1956).
- 18) E. H. White und D. J. Woodcock in *The Chemistry of the Amino Group* (Herausg. S. Patai), S. 407, Wiley, London 1968.
- 19) C. J. Collins, *Chem. Soc. Rev.* **4**, 251 (1975).
- 20) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **88**, 273 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 251 (1976).
- 21) W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979).
- 22) P. v. R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash und G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 683 (1980).
- 23) K. L. Servis und F. F. Shue, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7233 (1980).
- 24) A. Diaz, M. Brookhart und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3133 (1966).
- 25) P. G. Gassman, J. M. Hornback und J. L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6238 (1969).
- 26) W. G. Dauben und F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1497 (1962).
- 27) Zusammenfassung: M. Regitz, *Diazoalkane*, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.
- 28) K. Banert, Dissertation, Univ. Bochum 1982.
- 29) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, *Chem. Ber.* **100**, 3614 (1967).
- 30) J. I. Musher, *Mol. Phys.* **6**, 93 (1963).
- 31) K. T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc. Taipei* **23**, 1 (1976).
- 32) J. B. Stothers, C. T. Tan und K. C. Teo, *Can. J. Chem.* **54**, 1211 (1976).
- 33) J. Paasivirta und P. J. Malkönen, *Suomen Kemistilehti B* **44**, 283 (1971).
- 34) J. Paasivirta und K. Laihia, *Org. Magn. Reson.* **7**, 596 (1975).
- 35) J. A. Berson, A. W. McRowe und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2573 (1967).
- 36) W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, B. Zang und V. Zellmer, *Chem. Ber.* **114**, 1793 (1981).
- 37) W. Kirmse und G. Arend, *Chem. Ber.* **105**, 2746 (1972).
- 38) W. Kirmse und R. Siegfried, *Chem. Ber.* **105**, 2754 (1972).
- 39) W. Kirmse und G. Arend, *Chem. Ber.* **105**, 2738 (1972).
- 40) W. Hüchel und H. J. Kern, *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 49 (1969).
- 41) D. V. Banthorpe, D. G. Morris und C. A. Bunton, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 687.
- 42) A. Streitwieser jr., *J. Org. Chem.* **22**, 861 (1957).
- 43) Die Acetolyse von **74a** wurde von M. A. Donaldson, Dissertation, Princeton University 1958, vorwiegend unter kinetischen Gesichtspunkten untersucht.
- 44) Die Ausbeute an **41a** entspricht etwa der Erhaltung optischer Aktivität bei der Solvolyse von *endo*-2-Norbornylbrosylat in Wasser/Aceton: S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe und E. Vogelfanger, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 376 (1965).
- 45) J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff und D. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3986 (1961).
- 46) H. C. Brown, J. H. Kawakami und S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1525 (1967).
- 47) J. H. Hammons, E. K. Probasco, L. A. Sanders und E. J. Whalen, *J. Org. Chem.* **33**, 4493 (1968).
- 48) D. S. Weinberg und C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **31**, 115 (1966).
- 49) J. P. Schaefer, M. J. Dagani und D. S. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6938 (1967).
- 50) P. K. Freeman und J. R. Balyeat, *J. Org. Chem.* **42**, 3205 (1977).
- 51) C. M. Holden und D. Whittaker, *Org. Magn. Reson.* **7**, 125 (1975).
- 52) E. F. Weigand und H. J. Schneider, *Org. Magn. Reson.* **12**, 637 (1979).
- 53) E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1977.
- 54) E. Pulkkinen, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. AII*, No. 74 (1956) [*Chem. Abstr.* **52**, 1959c (1958)].
- 55) S. Beckmann und R. Mezger, *Chem. Ber.* **90**, 1564 (1957).
- 56) S. Beckmann, G. Eder und H. Geiger, *Suomen Kemistil.* **B31**, 56 (1958).
- 57) S. Beckmann und H. Geiger, *Chem. Ber.* **94**, 1905 (1961).
- 58) S. Beckmann und A. Dürkop, *Liebigs Ann. Chem.* **594**, 205 (1955).
- 59) R. K. Crossland, W. E. Wells und V. J. Shiner, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4217 (1971).