

Umlagerungen von 5- und 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen

Michael Fermann, Ekkehard Herpers, Wolfgang Kirmse*, Regina Neubauer, Franz-Josef Renneke, Rainer Siegfried, Aribert Wonner und Ursula Zellmer

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 24. November 1988

Key Words: Carbocations, destabilized / Deamination / Hydride shift / Solvolysis / Wagner-Meerwein rearrangement

Hydroborierung der 5-Norbornen-2-carbonitrile **11** ergab 5- und 6-Hydroxynorbornan-2-carbonitrile (**9a**, **10a**) neben den entsprechenden Ketonen **12**, **13**. 5- und 6-Aminonorbornan-2-carbonitrile (**17a**, **18a**) wurden entweder aus den *endo*-Brosylaten **14b**, **16b** durch Azid-Substitution und anschließende Hydrierung oder aus den Alkenen **11** durch Aminoborierung erhalten. Solvolysen der Brosylate **9b**, **10b** und Triflate **9c** sowie Desaminierungen der Amine **17a**, **18a** mit salpetriger Säure wurden zur Erzeugung von 5- und 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen benutzt. Invertierende Substitution durch das Lösungsmittel ist ein wichtiger Reaktionsweg von *exo*-6-CN-Edukten, selbst von Diazonium-Ionen, in nucleophilen Medien. Wenig nucleophile Lösungsmittel (TFE, TFA) und *endo*-6-CH₃-Gruppen eliminieren den *k_s*-Prozeß weitgehend. 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen (**22**) zeigen Wagner-Meerwein-Umlagerung und 3,2-H-Verschiebung in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff. Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen des Stammsystems und denen stark destabilisierter 2-Norbornyl-Kationen. Die 3,2-H-Verschiebung führt irreversibel zu den stabileren, rasch äquilibrierenden (oder verbrückten) 5-Cyan-2-norbornyl-Kationen **19**.

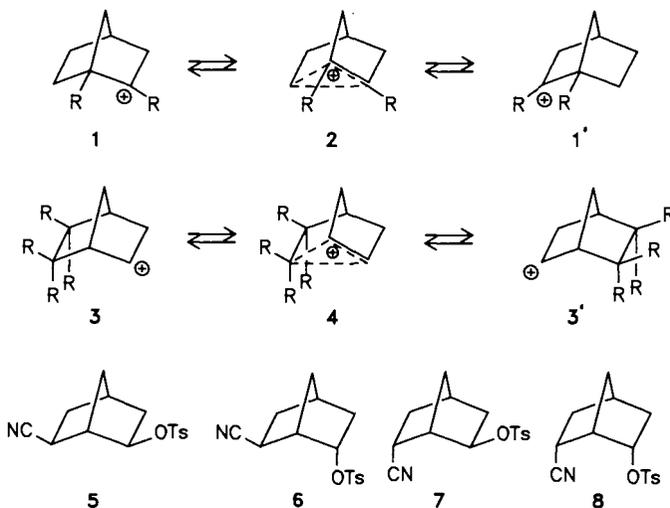
Das Energieprofil des 2-Norbornyl-Kations^{1,2} läßt sich durch sterische und elektronische Effekte verändern. Je nach Art der Substituenten R an C-1 und C-2 kann die verbrückte, symmetrische Struktur **2** als energieärmste Form (R = H) oder als Übergangszustand der gegenseitigen Umlagerung offener Ionen (**1** ⇌ **1'**) fungieren (R = CH₃, Aryl, OR, ...)². Donor-Gruppen in unmittelbarer Wechselwirkung mit der positiven Ladung stabilisieren **1** stärker als **2** und verlangsamen damit die Wagner-Meerwein-Umlagerung. Substituenten in anderen Positionen wirken vorwiegend induktiv³. Wir konnten zeigen, daß vier Fluor-Atome oder vier CF₃-Gruppen an C-5 und C-6 die Wagner-Meerwein-Umlagerung völlig unterbinden⁴. Dies ist hauptsächlich eine Folge der 6-Substitution, da 5-Substituenten das Umlagerungsverhalten kaum beeinflussen⁵⁻⁷. Akzeptor-Gruppen am wandernden (pentakoordinierten) C-6 destabilisieren die verbrückte Struktur **4** stärker als das offene Ion **3**.

Zwischen der raschen Wagner-Meerwein-Umlagerung von **3** (R = H², Alkyl⁸) und der extrem langsamen (nicht nachweisbaren) Umlagerung von **3** (R = F oder CF₃⁴) klappt eine breite Lücke („rasch“ und „langsam“ beziehen sich auf die – diffusionskontrollierte – Reaktion der Carbo-Kationen mit dem Lösungsmittel). Bei der Suche nach Wagner-Meerwein-Umlagerungen „mittlerer“ Geschwindigkeit bot sich die Nitril-Gruppe als 6-Substituent an. Über Solvolysesgeschwindigkeiten (in 80proz. Ethanol⁹⁻¹¹) und Solvolyseprodukte [in Dioxan/Wasser (7:3)]¹² der Tosylate **5**–**8** haben Grob und Mitarbeiter bereits berichtet. Nach ihren Ergebnissen (sie sind mit unseren Resultaten in Tab. 2 zusammengestellt) erfolgt praktisch keine Wagner-Meerwein-Umlagerung; die Konfiguration an C-6 des Edukts findet sich zu ≥ 95% im Produkt wieder¹². Die

Rearrangements of 5- and 6-Cyano-2-norbornyl Cations

Hydroboration of the 5-norbornene-2-carbonitriles **11** afforded 5- and 6-hydroxynorbornane-2-carbonitriles (**9a**, **10a**) along with the analogous ketones **12**, **13**. 5- and 6-aminonorbornane-2-carbonitriles (**17a**, **18a**) were obtained either from the *endo*-brosylates **14b**, **16b** by azide displacement, followed by hydrogenation, or from the alkenes **11** by aminoboration. Solvolyses of the brosylates **9b**, **10b** and triflates **9c** as well as nitrous acid deaminations of the amines **17a**, **18a** were used to generate 5- and 6-cyano-2-norbornyl cations. Inverting solvolytic displacement is a prominent reaction of *exo*-6-CN precursors, even diazonium ions, in nucleophilic media. Weakly nucleophilic solvents (TFE, TFA) and *endo*-6-CH₃ groups virtually eliminate the *k_s* process. 6-Cyano-2-norbornyl cations (**22**) undergo Wagner-Meerwein rearrangement and 3,2-H shifts in competition with solvent capture. Their properties are intermediate between those of the parent system and those of strongly destabilized 2-norbornyl cations. The 3,2-H shifts lead irreversibly to the more stable, rapidly equilibrating (or bridged) 5-cyano-2-norbornyl cations **19**.

Autoren interpretieren ihre Solvolysen als *k_c*-Prozesse mit statischen, offenen Kationen (oder Ionenpaaren) als Zwischenstufen. Der hohe Anteil an *endo*-Alkohol aus **5** (nicht aus **6**–**8**) weist jedoch auf einen erheblichen Beitrag invertierender Substitution (*k_s*) hin. Wir versuchten, durch bessere Abgangsgruppen (Triflate, Diazonium-Ionen) und weniger nucleophile Lösungsmittel (Wasser, Trifluorethanol) die Ionisierung der Edukte zu fördern. Wie nachstehend mitgeteilt wird, läßt sich so die Wagner-Meerwein-Umlagerung induzieren. Die 5-substituierten Kationen wurden zum



Vergleich unter identischen Bedingungen erzeugt. Der besseren Beurteilung sterischer Effekte diente die Einführung einer zusätzlichen Methyl-Gruppe (6-CN-6-CH₃ bzw. 5-CN-5-CH₃).

Darstellung der Edukte

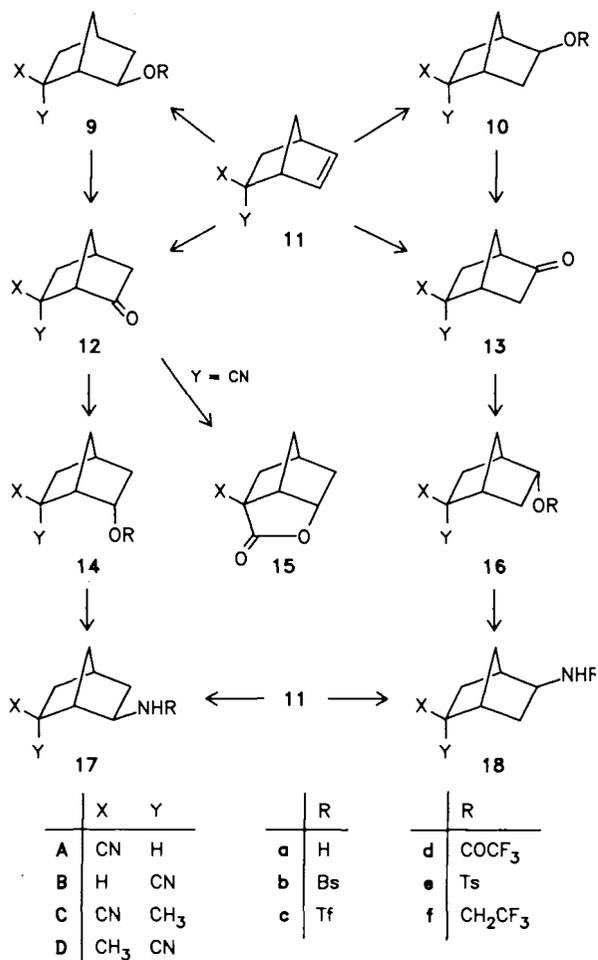
Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylnitril¹³ ergibt ein Gemisch von **11A** und **11B** (60:40), das durch Drehbanddestillation⁵ oder durch Niederdruck-Chromatographie getrennt werden kann. Aus Cyclopentadien und Methacrylnitril erhält man **11C** und **11D**¹⁴ im Verhältnis 74:26. Chromatographisch läßt sich aus diesem Gemisch **11C** leicht, **11D** aber nur mühsam in reiner Form abtrennen. Methylierung von **11A, B** (LDA, CH₃I, -78°C) führte zu einer günstigeren Produktverteilung (**11C**:**11D** = 6:94), die zur Isolierung von reinem **11D** geeignet war. Die Oxymercuration der ungesättigten Nitrile **11** verläuft regio- und stereoselektiv zu den *exo*-5-Hydroxynorbornan-2-carbonitrilen **10**⁵. In die 2,6-Reihe gelangt man nur durch (wenig regioselektive) Hydroborierung. Grob und Mitarbeiter hydroborierten die Carbonsäureester, trennten die 2,5- und 2,6-Hydroxycarbonsäuren durch Kristallisation und stellten daraus in mehreren Schritten die Hydroxynitrile her¹⁵⁻¹⁸. Wir fanden einen direkten Zugang durch Hydroborierung von **11**, wobei die oxidative Aufarbeitung mit Chromsäure erfolgen muß¹⁹. Unter milden Bedingungen (0°C, 30 min) erhielten wir Gemische der Alkohole **9, 10** und der Ketone

12, 13, die durch HPLC getrennt werden konnten. Bei energischer Oxidation (50°C, 2 h) entstanden ausschließlich die Ketone **12** und **13**.

Reduktion der Ketone **12A, C** und **13A-D** mit Natriumboranat lieferte die entsprechenden *endo*-Alkohole **14a** bzw. **16a**. Die Ketone **12B, D** ergaben keine *endo*-Alkohole, sondern die Lactone **15B, D**. Soweit zugänglich, wurden die *endo*-Alkohole **14a** und **16a** in die Brosylate **14b** bzw. **16b** übergeführt. Invertierende Substitution mit Azid, gefolgt von katalytischer Hydrierung, führte zu den Aminen **17a** bzw. **18a**. Alternativ wurden die aus **11** und Diboran erzeugten Alkylborane mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure umgesetzt²⁰. In mäßiger Ausbeute entstanden Gemische der Amine **17a** und **18a**, die in Form ihrer Trifluoracetamide **17d** bzw. **18d** chromatographisch getrennt wurden. Die Trifluoracetamide ließen sich mit Kaliumcarbonat in wäßrigem Methanol²¹ spalten, ohne daß nennenswerte Verseifung der Nitrile erfolgte. Obwohl wenig ergiebig, war dies der einzige Weg zur Darstellung von **17Ba** und **17Da**.

5-Cyano- und 5-Cyano-5-methyl-2-norbornyl-Kationen

Bei Solvolysen der Brosylate **10b** und Desaminierungen der Amine **18a** fanden wir erhebliche Anteile (20–40%) von Eliminierungsprodukten (siehe Experimenteller Teil). Da diese von anderen Autoren^{5,6} nicht oder nur unvollständig erfaßt wurden, sind zum besseren Vergleich in Tab. 1 nur die Substitutionsprodukte (= 100%) aufgeführt. Unabhängig von Abgangsgruppe und Lösungsmittel wurden *endo*-Produkte **16** nicht oder nur in Spuren gefunden; invertierende Substitution (*k_i*) spielt keine signifikante Rolle. Die Verhältnisse **10A**:**10B** bewegen sich je nach Lösungsmittel zwischen 0.64 und 1.2, sind aber von der Konfiguration des Edukts (nahezu) unabhängig. Die Einführung einer Methyl-Gruppe in 5-Stellung (Edukte **10C, D** bzw. **18C, D**) ändert hieran nichts. Offensichtlich verlaufen alle Reaktionen über 2-Norbornyl-Kationen, deren Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch erfolgt gegenüber dem Lösungsmittelangriff. Zwischen einem Gleichgewicht offener Ionen (**19a** ⇌ **19b**)

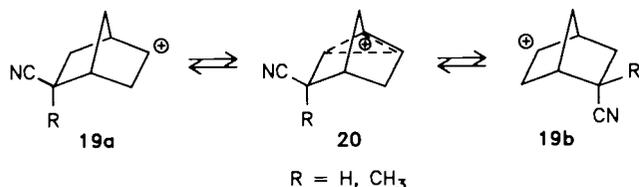


Tab. 1. Substitutionsprodukte (%) aus 5-Cyano- und 5-Cyano-5-methyl-*exo*-2-norbornyl-Edukten

Edukte	Lösungsmittel	<i>exo</i> -CN <i>exo</i> -OR 10A, C	<i>endo</i> -CN <i>exo</i> -OR 10B, D	<i>exo</i> -CN <i>endo</i> -OR 16A
5-CN				
10Ae	<i>exo</i> -CN, OTs ⁶⁾	D7W3 ^{a, b)}	47	52
10Ab	<i>exo</i> -CN, OBS ⁵⁾	A6W4 ^{c)}	54	45
10Bb	<i>endo</i> -CN, OBS ⁵⁾	A6W4	54	45
10Ab	<i>exo</i> -CN, OBS	TFE ^{d)}	46	54
10Bb	<i>endo</i> -CN, OBS	TFE ^{d)}	45	55
18Aa	<i>exo</i> -CN, NH ₂	H ₂ O/HClO ₄ ^{e)}	41	59
18Ba	<i>endo</i> -CN, NH ₂	H ₂ O/HClO ₄	39	61
5-CN-5-CH ₃				
10Cb	<i>exo</i> -CN, OBS	D1W1 ^{d)}	52	48
10Db	<i>endo</i> -CN, OBS	D1W1	50	50
18Ca	<i>exo</i> -CN, NH ₂	H ₂ O/HClO ₄ ^{g)}	49	51
18Da	<i>endo</i> -CN, NH ₂	H ₂ O/HClO ₄	46	54

^{a)} Dioxan/Wasser (7:3). — ^{b)} 130°C. — ^{c)} Aceton/Wasser (6:4). — ^{d)} 120°C. — ^{e)} pH 3.5, 20°C. — ^{f)} 80°C. — ^{g)} 20°C.

und einer verbrückten Struktur **20** unterscheiden diese Versuche nicht. Sollte **19** die stabilere Form sein, dann ist **20** als Übergangszustand der gegenseitigen Umwandlung $19a \rightleftharpoons 19b$ maximal um 0.5 kcal/mol energiereicher als **19** (bei größeren Energieunterschieden müßte die nucleophile Substitution unter deutlicher Konfigurationserhaltung an C-5 verlaufen).



Edukt-abhängige Verhältnisse **10A**:**10B** wurden bei Solvolysen der *endo*-Brosylate **16Ab** und **16Bb** gefunden und mit invertierender Substitution durch das Lösungsmittel (k_s) erklärt⁵. Wir belichteten die Tosylhydrazone der Ketone **13C, D** in 0.2 N NaOH und erzeugten so *exo/endo*-Gemische der 5-Cyan-5-methylnorbornan-2-diazonium-Ionen. Ausgehend von **13C** betrug das Verhältnis **10Ca**:**10Da** 55:45, ausgehend von **13D** 46:54 (vollständige Produktverteilung siehe Exp. Teil). Die Diskrepanz läßt sich auf invertierende Substitution an *endo*-Diazonium-Ionen zurückführen.

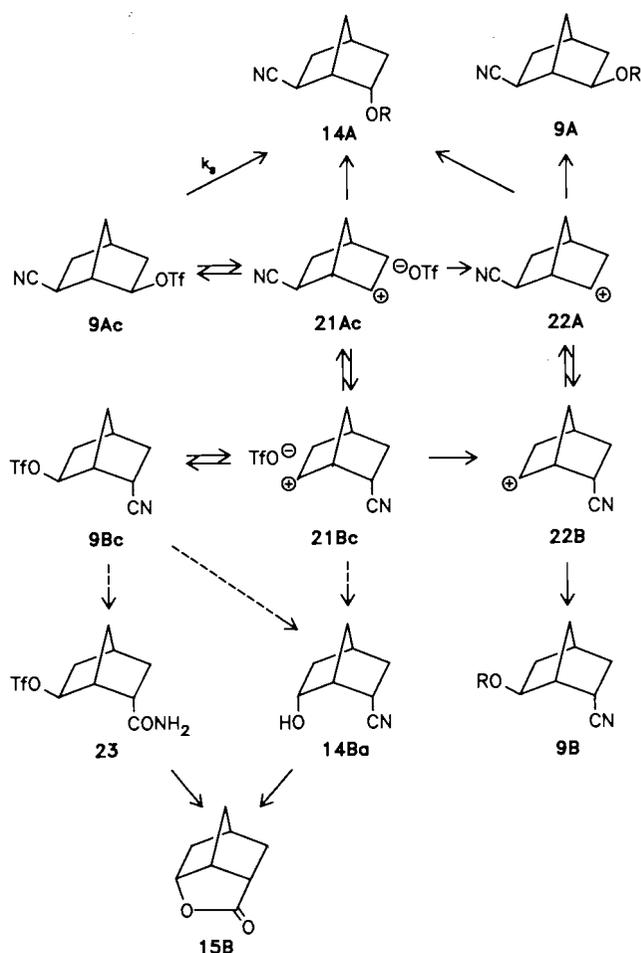
6-Cyan-2-norbornyl-Kationen

Die wirksamere Übertragung von Substituenteneffekten aus der 6-Position führt zu drastischen Veränderungen gegenüber der 2,5-Reihe. Die markantesten Phänomene werden anhand der Daten in Tab. 2 besprochen.

1) *Eliminierung*: Stark bevorzugt erfolgt β -Eliminierung; γ -Eliminierung zu Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-(Nortricyclen-)Derivaten wurde nicht oder nur in kleinen Anteilen (< 2%) beobachtet. Die β -Eliminierung zu **11A, B** verläuft unter überwiegender, wenn auch unvollständiger Konfigurationserhaltung an C-6. Mit *exo*-6-CN-Sulfonaten (A-Reihe) wurden folgende Verhältnisse **11A**:**11B** gefunden: 10.4 (OTs, Wasser/Dioxan)¹², 3.8 (OTf, Wasser/Dioxan), 2.9 (OTf, Trifluorethanol), 2.1 (OTf, Ameisensäure). Die *endo*-6-CN-Sulfonate (B-Reihe) zeigen bei höheren **11B**:**11A**-Verhältnissen (> 13–5.6) einen analogen Trend zu mehr Wagner-Meerwein-Umlagerung mit zunehmender Ionisierungstendenz und Lösungsmittelpolarität. Die Diazonium-Ionen aus **17a** verhalten sich in Wasser bei 25°C ähnlich wie die Triflate in Dioxan/Wasser bei 80°C. Wie Blindversuche zeigten, addieren die Alkene **11A, B** bei 80°C Trifluoressigsäure unter ausschließlicher Bildung der Trifluoressigsäure **10Ad** bzw. **10Bd**. Deshalb wurden bei Solvolysen in TFA keine Eliminierungsprodukte gefunden.

2) *endo*-Substitution: Hohe Anteile der *endo*-Produkte **14A** erhält man aus *exo*-6-CN-Edukten (A-Reihe). Mit abnehmender Nucleophilie des Lösungsmittels sinkt die Ausbeute von **14A**. Deshalb dürfte **14A** zumindest teilweise durch invertierende Substitution (k_s) an kovalentem Substrat **9Ac** oder an Kontakt-Ionenpaaren **21Ac** entstehen. Auch für die Desaminierung von **17Aa** ist dies ein plausibler Weg; k_s -Beiträge wurden bereits für Norbornan-2-diazonium-Ionen nachgewiesen²². *endo*-6-CN-Edukte (B-Reihe) geben **14A** in geringerer Menge. Folgende Wege von **9B** zu

14A sind denkbar: (a) Wagner-Meerwein-Umlagerung zum offenen Kation **22A** und dessen *endo*-Substitution; (b) Wagner-Meerwein-Umlagerung im Ionenpaar (**21Bc** \rightleftharpoons **21Ac**), gefolgt von Ionenpaar-Rekombination zu **9Ac** und invertierender Substitution. Bei unvollständiger Solvolyse von **9Bc** konnten wir kleine Mengen **9Ac** mittels HPLC nachweisen (**9Ae** solvolysiert 4mal rascher als **9Be**¹²); bei analogem Verhalten von **9Ac** und **9Bc** kann sich **9Ac** in der Solvolyse von **9Bc** nicht anreichern). Wegen der wahrscheinlichen Beteiligung von Weg (b) sind die Ausbeuten an **14A** aus **9Bc** Maximalwerte für die *endo*-Substitution des Kations **22A**. Bei aliphatischen Diazonium-Ionen gibt es bisher keine Hinweise auf „innere Rückkehr“ des Stickstoffs. Das Verhältnis **9A**:**14A** = 7:3 aus **17Ba** ist daher ein realistisches Maß für die Stereoselektivität des Kations **22A**. Die Solvolysen von **9Bc** in TFE und TFA stimmen hiermit gut überein.



Direkte *endo*-Substitution in der B-Reihe sollte zu **14Ba** führen, das unter den Reaktionsbedingungen in **15B** übergeht. In vielen Solvolysen trat **15B** nicht oder nur in kleinen Mengen auf; etwas mehr **15B** entstand in TFA (Tab. 2). Dies kann durch teilweise Acidolyse von Nitril-Gruppen in TFA bedingt sein (das Rohprodukt zeigte im IR-Spektrum schwache Amid-Banden). Auf diese Weise gebildetes **23** sollte leicht unter Nachbargruppen-Beteiligung in **15B** übergehen. Einleitende Nitril-Verseifung könnte erklären, warum Wilcox aus **9Ac**, **9Bc**, **10Ac** und **10Bc** in Hexafluorisopropylalkohol (125°C) **15B** als Hauptprodukt erhielt²³. Unter milden

Tab. 2. Produkte (%) aus 6-Cyano-*exo*-2-norbornyl-Edukten

Edukte	Lösungs- mittel	Alkene		Tri- cycl.	2,6- <i>exo</i> -	2,6- <i>endo</i> -	2,6- <i>exo</i> -	2,6- <i>endo</i> -	2,5- <i>exo</i> -	2,5- <i>endo</i> -
		<i>exo</i> -CN 11A	<i>endo</i> -CN 11B		CN <i>exo</i> -OR 9A	CN <i>exo</i> -OR 9B	CN <i>endo</i> -OR 14A	<i>endo</i> , <i>endo</i> 15B	CN <i>exo</i> -OR 10A	CN <i>exo</i> -OR 10B
9Ae <i>exo</i> -CN,OTs ¹²⁾	D7W3 ^{a)}	52	5	Spur	11	Spur	30	2		
9Be <i>endo</i> -CN,OTs ¹²⁾	D7W3	Spur	13	1	2	70	Spur	2		
9Ac <i>exo</i> -CN,OTf	D5W5	23	6		7	2	52	2	3	3
9Bc <i>endo</i> -CN,OTf	D5W5	7	49		5	7	13	4	6	9
9Ac <i>exo</i> -CN,OTf	TFE ^{b)}	32	11		13	5	6		16	17
9Bc <i>endo</i> -CN,OTf	TFE	9	42		6	7	2		14	20
9Ac <i>exo</i> -CN,OTf	HCO ₂ H	25	12		16	3	27		7	9
9Bc <i>endo</i> -CN,OTf	HCO ₂ H	5	28		10	10	11		10	22
9Ac <i>exo</i> -CN,OTf	TFA ^{c)}				12	7	12	5	24	39
9Bc <i>endo</i> -CN,OTf	TFA				7	10	3	8	22	47
17Aa <i>exo</i> -CN,NH ₂	H ₂ O	59	10	2	9	4	14		1	1
17Ba <i>endo</i> -CN,NH ₂	H ₂ O	10	58	2	7	15	3		2	3

^{a)} Dioxan/Wasser (7:3). — ^{b)} 2,2,2-Trifluorethanol. — ^{c)} Trifluoressigsäure, addiert unter den Solvolysebedingungen an 11 unter Bildung von 10. vgl. Text, alle Solvolysen erfolgten bei 80°C.

Tab. 3. Produkte (%) aus 6-Cyano-6-methyl-*exo*-2-norbornyl-Edukten

Edukte	Lösungs- mittel	Alkene		Tri- cycl.	2,6- <i>exo</i> -	2,6- <i>endo</i> -	2,6- <i>endo</i> -	2,5- <i>exo</i> -	2,5- <i>endo</i> -
		<i>exo</i> -CN 11C	<i>endo</i> -CN 11D		CN <i>exo</i> -OR 9Ca	CN <i>exo</i> -OR 9Da	<i>endo</i> , <i>endo</i> 15D	CN <i>exo</i> -OR 10Ca	CN <i>exo</i> -OR 10Da
9Cb <i>exo</i> -CN,OBs	D7W3 ^{a)}	54	3		6	4	2	16	15
9Db <i>endo</i> -CN,OBs	D7W3	5	78		Spur	7	1	3	6
9Cc <i>exo</i> -CN,OTf	D5W5 ^{b)}	66	6		3	2	1	11	11
9Dc <i>endo</i> -CN,OTf	D5W5	3	64		1	12	1	8	11
17Ca <i>exo</i> -CN,NH ₂	H ₂ O	72	4	1	11	3		5	4
17Da <i>endo</i> -CN,NH ₂	H ₂ O	2	57	Spur	1	30	Spur	4	6

^{a)} Dioxan/Wasser (7:3). — ^{b)} Dioxan/Wasser (1:1).

Solvolysebedingungen und bei Desaminierungs-Reaktionen ist die *endo*-Substitution bei *endo*-6-CN-Edukten (**B**-Reihe) weit schwächer ausgeprägt als bei *exo*-6-CN-Edukten (**A**-Reihe).

3) *exo*-Substitution: Bei unseren Versuchen stellen **9A**, **B** einen relativ bescheidenen Anteil (9–22%) der Reaktionsprodukte (Grobs Ergebnisse mit **7** \equiv **9Be** weichen hiervon stark ab¹²⁾). Je besser die Abgangsgruppe und je geringer die Nucleophilie des Lösungsmittels ist, desto ähnlicher werden die Produktverhältnisse **9A**:**9B** aus *exo*-6-CN- und *endo*-6-CN-Edukten. Übereinstimmung wird jedoch selbst in TFA nicht erreicht. Offensichtlich konkurriert die Wagner-Meerwein-Umlagerung der Kationen **22** mit dem Lösungsmittelangriff.

4) 3,2-*H*-Verschiebung: Neben direkter Substitution und Wagner-Meerwein-Umlagerung beobachteten wir 3,2-*H*-Verschiebung, die zu Produkten der 2,5-Reihe (**10A**, **B**) führt. Derartige Verbindungen erhielt Grob¹²⁾ aus den Tosylaten **5** \equiv **9Ae** und **7** \equiv **9Be** nicht; ihr Anteil ist auch mit den Triflaten **9Ac** und **9Bc** in Wasser/Dioxan noch gering, nimmt aber in Ameisensäure und Trifluorethanol erheblich zu. Die noch höhere Ausbeute an **10Ad** und **10Bd** in Trifluoressigsäure ist der Addition von TFA an die Alkene **10A**, **B** zuzuschreiben; wie Blindversuche zeigten, spielt die Addition in Ameisensäure eine sehr geringe und in TFE

keine Rolle. Schwach nucleophile Lösungsmittel führen demnach nicht nur zu vermehrter Wagner-Meerwein-Umlagerung, sondern begünstigen noch stärker die 3,2-*H*-Verschiebung. Erwartungsgemäß werden die konkurrierenden Umlagerungen der Carbo-Kationen **22** vorwiegend durch Temperatur und Lösungsmittel bestimmt, nicht aber durch die Abgangsgruppe, wie der relativ kleine Anteil an **10A**, **B** aus Desaminierungen (Wasser, 25°C) bestätigt.

6-Cyan-6-methyl-2-norbornyl-Kationen

Im vorausgehenden Abschnitt hatten wir bei *exo*-6-CN-Edukten erhebliche, z. T. überwiegende *endo*-Substitution festgestellt, während *endo*-6-CN-Edukte geringe oder keine *endo*-Substitution zeigten. Der Verdacht liegt nahe, daß ein *endo*-6-Substituent die Annäherung des Nucleophils sterisch behindert. Um dies zu prüfen, haben wir eine zusätzliche Methyl-Gruppe in die 6-Position eingeführt. Hierdurch wurde die Bildung der *endo*-Produkte **14** aus *exo*-6-CN-Edukten (**C**-Reihe) völlig unterbunden, während aus *endo*-6-CN-Edukten (**D**-Reihe) das Lacton **15D** in ähnlich kleinen Mengen entstand wie zuvor **15B** (Tab. 3). Im übrigen wird das Produktspektrum durch die zusätzliche Methyl-Gruppe wenig beeinflusst; die geringen Veränderungen deuten an, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung noch stärker behin-

dert und die 3,2-H-Verschiebung noch stärker begünstigt ist als bei den H-Analoga.

Zusammenfassende Diskussion

Die eingangs geäußerten Erwartungen wurden bestätigt: 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen erweisen sich als Zwischenglieder in einer Reihe zunehmend destabilisierter 2-Norbornyl-Kationen. Um 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen zu erzeugen, benötigt man gute Abgangsgruppen und schwach nucleophile Lösungsmittel – andernfalls überwiegt Substitution am kovalenten Edukt oder an Kontakt-Ionenpaaren. Ein Vergleich der Produktverteilungen (Tab. 2) zeigt, daß unter Grobs Bedingungen (Tosylate, Wasser/Dioxan)¹² Carbo-Kationen nur in untergeordnetem Maß auftreten. Während bessere Abgangsgruppen, schwach nucleophile Medien und sterische Hinderung (6-CH₃) den Substitutionsmechanismus von *k_s* nach *k_c* verschieben, ist die konkurrierende Eliminierung (Bildung der Alkene **11**) gegenüber diesen Einflüssen weniger empfindlich.

Bei 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen (**22**) erfolgen Wagner-Meerwein-Umlagerung, 3,2-H-Verschiebung und Lösungsmittelangriff mit ähnlichen Geschwindigkeiten. Die Anteile dieser Reaktionen in der Reihe 2-Norbornyl, 6-Cyan-2-norbornyl und 5,5,6,6-Tetrafluor-2-norbornyl zeigen, wie mit wachsendem Elektronenabzug von C-6 die verbrückte Struktur zunehmend destabilisiert wird. Bei **22** ist das verbrückte Ion als Übergangszustand der Wagner-Meerwein-Umlagerung noch zugänglich, bei **3** (R = F, CF₃) nicht mehr. Der Vergleich der 3,2-H-Verschiebungen muß berücksichtigen, daß dieser Prozeß bei **22** irreversibel und mit einem Energiegewinn verbunden ist (5-Cyan-2-norbornyl-Derivate zeigen keine 3,2-H-Verschiebung und solvolysieren rascher als die analogen 6-Cyan-2-norbornyl-Derivate). Dies erklärt, warum die 3,2-H-Verschiebung bei **22** bereits ähnliche Bedeutung besitzt wie bei **3** (R = F, CF₃).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Förderung und Frau *Barbara Schröder* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitril (**11A**, **B**)¹³: Zu 66.0 g (1 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien tropfte man bei 0°C innerhalb 45 min 53.0 g (1 mol) frisch destilliertes Acrylnitril. Nach weiteren 10 min bei 0°C erwärmte man 1 h auf 45–50°C. Fraktionierende Destillation ergab 94.8 g (80%) eines Gemischs von **11A** und **11B** (6:4), Sdp. 88–95°C/12 Torr. Durch Chromatographie [Säule 55 × 4.5 cm, Kieselgel 20–45 µ, Hexan/Ether (9:1), 3 bar] erhielten wir 50.7 g (43%) **11A** und 34.6 g (29%) **11B** mit einer GC-Reinheit ≥ 99%.

Hydroborierung von 11A, B: In die Lösung von 4.09 g (34 mmol) **11A** in 300 ml trockenem Ether leitete man bei 0°C im Stickstoff-Strom Diboran, das durch Zutropfen (0.1 ml/min) von 14.5 g (102 mmol) Et₂O–BF₃ in 7 ml Diglyme zu 3.86 g (102 mmol) Natriumboranat in 15 ml Diglyme erzeugt wurde. Nach beendeter Einleitung wurde 1 h bei 0°C gerührt und dann vorsichtig Wasser zutropft, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Zu dieser Mischung tropfte man bei 0°C unter Rühren ca. 3 ml/min wäßrige Chromsäure, die durch Lösen von 7.33 g (25 mmol) Na₂Cr₂O₇·

2H₂O in 5.5 ml 96proz. Schwefelsäure und Auffüllen mit Wasser auf 30 ml hergestellt worden war. Nach beendeter Zugabe wurden die Phasen sofort getrennt. Die Ether-Phase wusch man mit Wasser, die wäßrige Phase schüttelte man mehrmals mit Ether aus. Die vereinigten Ether-Phasen wurden erneut mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Es blieben 3.18 g (68%) Rohprodukt, das laut GC 30% **9Aa**, 7% **10Aa**, 27% **12A** und 17% **13A** enthielt. Ferner waren 7% **11A** und 11% nicht identifizierte Produkte vorhanden. Vorreinigung auf einer 5-cm-Kieselgel-Säule und anschließende HPLC [Säule 25 × 2 cm, Kieselgel 5 µ, Hexan/Ether (3:7)] führten zu weitgehender Trennung der Komponenten. *exo-6-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril* (**9Aa**)¹⁵ wurde durch HPLC auf Polyosil-CN [5 µ, Säule 25 × 2 cm, Hexan/Ether (3:7)] mit einer Reinheit (GC) von 99.2% isoliert, Ausb. 0.32 g (7%).

Analoge Hydroborierung von 5.0 g (42 mmol) **11B** ergab 2.6 g (45%) Rohprodukt, das 44% **9Ba**, 29% **10Ba**, 11% **12B** und 7% **13B** enthielt (ferner 4% **11B** und 5% nicht identifizierte Produkte). Hieraus konnten durch HPLC [Kieselgel Si 60–5 µ, Hexan/Ether (3:7)] 1.16 g (20%) *exo-6-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril* (**9Ba**)¹⁸ isoliert werden (GC-Reinheit 99.4%).

*Trifluormethansulfonsäureester (Triflate) der *exo*-6-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-6-carbonitrile* (**9Ac**, **9Bc**): Zu 0.20 g (1.46 mmol) **9Aa** bzw. **9Ba** und 0.20 g (2.5 mmol) Pyridin in 5 ml Dichlormethan tropfte man bei –15°C innerhalb 1 min 0.30 ml (1.78 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid. Nach 2 h bei –15°C gab man vorsichtig 5 ml Wasser zu und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Nach Reinigung durch HPLC [Kieselgel Si 60, 5 µ, Hexan/Ether (7:3)] erhielt man 0.14 g (38%) **9Ac** bzw. 0.24 g (64%) **9Bc**, die laut NMR frei von Ausgangs-Alkohol waren und unmittelbar zu Solvolysen eingesetzt wurden. – ¹H-NMR (CDCl₃): **9Ac**: δ = 4.85 (t, *J* = 4 Hz, 1H), 2.92 (s, 1H), 2.58 (br. s, 1H), 2.38 (dd, *J* = 8 und 5 Hz, 1H), 2.05–1.45 (m, 6H); **9Bc**: δ = 5.34 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 3.0–2.7 (m, 2H), 2.55 (m, 1H), 2.35–1.75 (m, 4H), 1.6–1.3 (m, 2H).

Solvolysen der Triflate **9Ac** und **9Bc**

a) *Dioxan/Wasser*: 0.10 g (0.37 mmol) Triflat und drei Tropfen 2,6-Dimethylpyridin wurden in 4 ml Dioxan/Wasser (1:1, v/v) 16 h bei 80°C gerührt. Nach Zugabe von festem Kaliumcarbonat trennte man die Dioxan-Phase ab und analysierte gaschromatographisch (26 m Kapillarsäule, belegt mit Marlophen); Retentionszeiten [min]: 100°C: **11A** 7.3, Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril²⁴ 9.5, Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-1-carbonitril²⁵ 10.1, **11B** 10.5; 170°C: **15B**²⁶ 7.9, **9Ba**¹⁸ 17.4, **10Ba**⁵ 18.5, **10Aa**⁵ 19.8, **9Aa**¹⁵ 20.5, **14Aa**¹² 22.5

b) *Ameisensäure*: 0.10 g (0.37 mmol) Triflat wurden in 3 ml Ameisensäure 16 h bei 80°C gerührt. Man gab bei 0°C innerhalb 10 min 3 N NaOH bis zur alkalischen Reaktion hinzu und extrahierte mit 10 ml Ether. Die Ether-Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ auf 2 ml eingeeengt. Während dieser Aufarbeitung wurden Ameisensäureester vollständig hydrolysiert; GC-Analyse wie unter a).

c) *Trifluoressigsäure*: 0.10 g (0.37 mmol) Triflat wurden in 3 ml Trifluoressigsäure 16 h bei 80°C gerührt. Man neutralisierte zunächst mit Natriumcarbonat-Lösung, dann mit festem Natriumcarbonat, und verfuhr weiter wie unter b). Trifluoressigsäure wurden während der Aufarbeitung vollständig hydrolysiert. In Kontrollversuchen rührte man 50 mg (0.42 mmol) **11A** bzw. **11B** 16 h bei 80°C in 3 ml Trifluoressigsäure. Nach Aufarbeitung wie oben er-

hielt man aus **11A** 2% **15A**, 40% **10Ba** und 58% **10Aa**, aus **11B** 29% **15A**, 56% **10Ba** und 15% **10Aa**. Wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, so war das Lacton **15A** nicht nachweisbar. Um die Bildung von **15A** zu klären, wurde Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-carboxamid wie **11** mit Trifluoressigsäure umgesetzt. Nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat war **15A** als einziges Produkt gaschromatographisch nachweisbar.

d) 2,2,2-Trifluorethanol: 0.10 g (0.37 mmol) Triflat und 6 Tropfen 2,6-Dimethylpyridin wurden in 6 ml TFE auf 100°C erhitzt. GC-Analyse zeigte, daß die Triflate bereits nach 1 h vollständig umgesetzt waren. Die Produktverteilung blieb danach bis zu 100 h konstant. Retentionszeiten [min] auf 60 m Marlophen: 150°C: **11A** 13.2, **11B** 15.8, **9Bf** 27.3, **14Af** 30.4, **10Bf** 35.3, **9Af** 37.7, **10Af** 39.7. Zur Isolierung der Trifluorethylether wurden 1.8 g (6.65 mmol) Triflat und 1.4 ml 2,6-Dimethylpyridin in 45 ml TFE 5 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen zog man das TFE bei 22°C/35 Torr ab und nahm den Rückstand in 10 ml Dichlormethan auf. Man wusch 2mal mit je 5 ml Wasser, mit 5 ml 10proz. Salzsäure, 5 ml NaHCO₃-Lösung und 5 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte destillativ ein und erhielt 1.08–1.15 g Produktgemisch. HPLC-Trennung [Polygosil-CN 60-10, Hexan/Ether (85:15)] ergab Fraktionen von **9Bf**, **14Af** + **10Bf**, **10Af** und **9Af**. Die Mischfraktion von **14Af** und **10Bf** konnte auf Polygosil 60-5 mit Hexan/Ether (90:10) getrennt werden. Lösungsmittelreste wurden durch PGC (45–90 cm DC 200 auf Chromosorb P, 150°C) entfernt. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): **9Af**: δ = 3.77 (m, CH₂CF₃), 3.51 (br. d, *J* = 7 Hz, *endo*-6-H), 2.68 (s, 1-H), 2.44 (br. s, 4-H), 2.19 (ddd, *J* = 9.0, 5.0 und 1.2 Hz, *endo*-2-H), 1.8–1.7 (m, 2H), 1.65–1.45 (m, 4H); **9Bf**: δ = 4.00 (br. d, *J* = 7 Hz, *endo*-6-H), 3.79 (q, *J* = 9 Hz, CH₂CF₃), 2.72 (dt, *J* = 12.0 und 4.5 Hz, *exo*-2-H), 2.61 (br. d, *J* = 4.2 Hz, 1-H), 2.39 (m, 4-H), 1.96 (tdd, *J* = 12.2, 4.0 und 3.0 Hz, *exo*-3-H), 1.79 (ddd, *J* = 13.5, 7.0 und 2.5 Hz, *endo*-5-H), 1.74 (dq, *J* = 11 und 2 Hz, *anti*-7-H), 1.58 (ddt, *J* = 13.5, 4.5 und 2 Hz, *exo*-5-H), 1.36 (ddd, *J* = 13.0, 4.8 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 1.22 (br. d, *J* = 11 Hz, *syn*-7-H); **10Af**: δ = 3.70 (m, CH₂CF₃), 3.45 (br. d, *J* = 6.5 Hz, *endo*-5-H), 2.58 (br. d, *J* = 4.5 Hz, 1-H), 2.44 (br. d, *J* = 5.0 Hz, 4-H), 2.20 (ddd, *J* = 9.0, 4.0 und 1.5 Hz, *endo*-2-H), 1.80 (dt, *J* = 13.5 und 4.8 Hz, *exo*-3-H), 1.71 (dq, *J* = 10.5 und 1.9 Hz, *anti*-7-H), 1.59 (ddd, *J* = 14.0, 6.5 und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 1.53 (m, *exo*-6-H, *syn*-7-H), 1.47 (ddd, *J* = 13.2, 9.0 und 2.2 Hz, *endo*-3-H); **10Bf**: δ = 3.73 (q, *J* = 9 Hz, CH₂CF₃), 3.55 (br. d, *J* = 6.9 Hz, *endo*-5-H), 2.58 (dddd, *J* = 11.5, 5.0, 4.0 und 2.0 Hz, *exo*-2-H), 2.51 (m, 1-H), 2.39 (d, *J* = 5.0 Hz, 4-H), 2.14 (ddd, *J* = 14.0, 7.0 und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 1.99 (ddd, *J* = 13.5, 11.5 und 5.0 Hz, *exo*-3-H), 1.70 (dq, *J* = 11.0 und 2.0 Hz, *anti*-7-H), 1.49 (ddtd, *J* = 14.0, 4.5, 2.2 und 1.0 Hz, *exo*-6-H), 1.18 (m, *endo*-3-H, *syn*-7-H); **14Af**: δ = 3.99 (dt, *J* = 10.0 und 4.0 Hz, *exo*-6-H), 3.76 (q, *J* = 9 Hz, CH₂CF₃), 3.07 (m, *J* = 8.5, 6.0 und 2.0 Hz, *endo*-2-H), 2.77 (dm, *J* = 4 Hz, 1-H), 2.47 (br. s, 4-H), 1.9–1.8 (m, 3H), 1.71 (ddt, *J* = 11.0, 3.5 und 2.0 Hz, *syn*-7-H), 1.49 (dq, *J* = 11.0 und 2.0 Hz, *anti*-7-H), 1.02 (dt, *J* = 13.5 und 3.5 Hz, *endo*-5-H). Soweit erforderlich, wurden die Zuordnungen durch H/H-COSY-Spektren gesichert.

C₁₀H₁₂F₃NO (219.2) Ber. C 54.79 H 5.52 N 6.39

9Af Gef. C 54.91 H 5.67 N 6.45

9Bf Gef. C 54.72 H 5.63 N 6.44

10Af Gef. C 54.89 H 5.53 N 6.28

10Bf Gef. C 54.93 H 5.69 N 6.43

14Af Gef. C 54.91 H 5.67 N 6.32

ser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Einengen wurde gaschromatographisch folgende Produktverteilung (%) für **10Ab** gefunden (Werte für **10Bb** in Klammern): **11A** 12 (9), Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril **11** (11), **11B** 13 (15), **10Af** 29 (29), **10Bf** 34 (36).

exo-6-Aminobicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**17aA**): 3.0 g (21.9 mmol) **14Aa**¹² in 25 ml trockenem Pyridin versetzte man portionsweise mit 6.3 g (24.7 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid. Man rührte 3 d bei 25°C, goß in Eis/Wasser und überschüssige Salzsäure und schüttelte dreimal mit je 100 ml Ether aus. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Einengen der vereinigten Ether-Extrakte erhielt man 7.4 g (94%) rohes Brosylat **14Ab**. Ohne weitere Reinigung wurden 2.5 g (7.0 mmol) **14Ab** und 4.0 g (61.5 mmol) Natriumazid in 25 ml Dimethylsulfoxid bei 120°C 20 h gerührt. Man verdünnte mit 200 ml Wasser und schüttelte 5mal mit je 30 ml Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden 6mal mit wenig Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Zur etherischen Azid-Lösung [$\tilde{\nu}(\text{N}_3) = 2150 \text{ cm}^{-1}$] gab man 50 mg Pd/C (10% Pd) und hydrierte 16 h bei 1.2 bar. Nach Abfiltrieren des Katalysators leitete man trockenen Chlorwasserstoff ein, saugte das ausgefallene Amin-hydrochlorid ab und kristallisierte aus Methanol/Essigester um; Ausb. 0.83 g (75%), Zers. ab 240°C. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.13 (dd, *J* = 8.5 und 4 Hz, 6-H), 2.62 (s, 1-H), 2.53 (ddd, *J* = 9.0, 5.0 und 1.5 Hz, 2-H), 2.49 (br. t, *J* ≈ 4 Hz, 4-H), 1.7–1.5 (m, 5H), 1.32 (dq, *J* = 13.8 und 3.3 Hz, 1H).

C₈H₁₃ClN₂ (172.7) Ber. C 55.65 H 7.59 N 16.22

Gef. C 55.79 H 7.54 N 16.08

exo-6-Aminobicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril (**17Ba**): In eine Lösung von 5.0 g (42 mmol) **11B** in 50 ml Tetrahydrofuran leitete man Diboran, das aus 2.5 g (6.8 mmol) Natriumboratan und 7 ml (5.7 mmol) Et₂O–BF₃ in 20 ml Diglyme entwickelt wurde. Nach Rühren (ca. 12 h) gab man 10.0 g (88.5 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure hinzu und erhitze 4 h unter Rückfluß. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert und 2mal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase machte man mit festem Natriumhydroxid alkalisch und schüttelte sie 3mal mit je 100 ml Ether aus. Diese Ether-Auszüge wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet; durch Einleiten von Chlorwasserstoff fällte man die Amin-hydrochloride. Nach Abdekantieren des Ethers versetzte man den Rückstand mit 2.0 g (25.3 mmol) Pyridin und 6 ml (42.3 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid. Man rührte 2 d bei 20°C, hydrolysierte überschüssiges Anhydrid mit Wasser, schüttelte mit Ether aus, wusch die Ether-Phase mit NaHCO₃-Lösung, engte ein und erhielt so 0.92 g (9%) der Amide **17Bd** und **18Bd**. Umkristallisieren aus Ether/Pentan lieferte 0.21 g (2%) **17Bd**, Schmp. 170–171°C, Reinheit 99.7% (GC: 34 m OV 1, 150°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.2 (br. s, NH), 4.37 (m, 6-H), 2.80 (dt, *J* = 12 und 5 Hz, 2-H), 2.62 (d, *J* = 4 Hz, 1-H), 2.49 (m, 4-H), 2.05 (m, 2H), 1.56 (dm, *J* = 11.5 Hz, 7-H), 1.44 (m, 2H), 1.36 (dm, *J* = 11.5 Hz, 7-H).

C₁₀H₁₁F₃N₂O (232.2) Ber. C 51.73 H 4.77 N 12.06

Gef. C 51.65 H 4.89 N 12.23

185 mg (0.8 mmol) **17Bd** wurden mit 0.28 g (5.0 mmol) Kaliumcarbonat in 3 ml Wasser und 1 ml Methanol 3 d bei 20°C gerührt. Man säuerte mit 2 N HCl an und entfernte das Methanol im Rotationsverdampfer. Durch Extraktion der wäßrigen Lösung mit Ether wurde nicht umgesetztes **17Bd** zurückgewonnen. Die wäßrige Phase machte man mit Kaliumcarbonat alkalisch und extrahierte 2mal mit 10 ml Ether. Durch Ausschütteln der Ether-Phase mit verd. Salzsäure und Eindampfen der sauren, wäßrigen Lösung zur Trockene (Rotationsverdampfer) erhielt man das Amin-hydrochlorid als farblosen Feststoff (85 mg, 66%; Zers. ≥ 240°C), dessen

Solvolyse der Brosylate **10Ab** und **10Bb**: 0.10 g (0.28 mmol) **10Ab**⁵ bzw. **10Bb**⁵ und 0.6 ml 2,6-Dimethylpyridin wurden in 6 ml TFE 120 h auf 120°C erhitzt. Man nahm in Ether auf und wusch jeweils zweimal mit Wasser, 2 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Was-

Umlagerungen von 5- und 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen

Elementaranalyse jedoch nicht der Zusammensetzung **17Ba**·HCl entsprach.

exo-5-Aminobicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (18Aa, 18Ba): 2.5 g (6.9 mmol) Brosylat **16Ab**⁵⁾ wurden nach der Vorschrift für **17Aa** umgesetzt. Man erhielt 0.85 g (77%) **18Aa** als Hydrochlorid, Zers. $\geq 240^\circ\text{C}$. — ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 3.08$ (dd, $J = 8$ und 3.5 Hz, 5-H), 2.60 (d, $J = 4.2$ Hz, 1-H), 2.42 (dd, $J = 9$ und 4.5 Hz, 2-H), 2.39 (d, $J = 4.5$ Hz, 4-H), 1.8–1.7 (m, *endo*-3-H, *exo*-6-H), 1.62 (ddd, $J = 14, 9$ und 2 Hz, *endo*-6-H), 1.56 (br. d, $J = 11.5$ Hz, 7-H), 1.52 (br. d, $J = 11.5$ Hz, 7-H), 1.39 (dt, $J = 14.0$ und 4.5 Hz, *exo*-3-H). Auch dieses Hydrochlorid gab keine korrekte Elementaranalyse; deshalb wurde zur weiteren Charakterisierung das Trifluoracetamid **18Ad** hergestellt (vgl. **17Bd**); Ausb. 75%, Schmp. $114\text{--}116^\circ\text{C}$ (aus Ether/Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.13$ (br. s, NH), 3.73 (m, 5-H), 2.70 (d, $J = 4.0$ Hz, 1-H), 2.45 (d, $J = 4.5$ Hz, 1-H), 2.35 (ddd, $J = 9.0, 4.5$ und 1.5 Hz, 2-H), 2.0–1.9 (m, *endo*-3-H und *exo*-6-H), 1.78 (ddd, $J = 14.0, 9.0$ und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 1.69 (dm, $J = 11.5$ Hz, 7-H), 1.52 (dm, $J = 11.5$ Hz, 7-H), 1.39 (dt, $J = 14.0$ und 4.5 Hz, *exo*-3-H).

C₁₀H₁₁F₃N₂O (232.2) Ber. C 51.73 H 4.77 N 12.06
Gef. C 51.83 H 4.79 N 11.99

1.0 g (2.8 mmol) Brosylat **16Bb**⁵⁾ ergaben nach der Vorschrift für **17Aa** 0.36 g (82%) **18Ba**·HCl, Zers. $\geq 240^\circ\text{C}$ (aus Methanol/Essigsäure). — ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 3.20$ (dd, $J = 8.5$ und 4.5 Hz, 5-H), 2.78 (dm, $J = 12$ Hz, 2-H), 2.55 (m, 1-H), 2.38 (d, $J = 4.5$ Hz, 4-H), 2.10 (ddd, $J = 14.5, 8.5$ und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 2.0 (ddd, $J = 14, 12$ und 5 Hz, *endo*-3-H), 1.56 (dm, $J = 12$ Hz, 7-H), 1.40–1.35 (m, 3-H).

C₈H₁₃ClN₂ (172.7) Ber. C 55.65 H 7.59 N 16.22
Gef. C 55.75 H 7.65 N 16.24

Desaminierung von 17Aa, 17Ba, 18Aa und 18Ba: Jeweils 50 mg (0.31 mmol) Amin-hydrochlorid in 5 ml Wasser wurden mit 100 mg (1.50 mmol) Natriumnitrit versetzt und mit verd. Perchlorsäure auf pH 3.8 (Glaselektrode) gebracht. Man rührte 3 h bei 20°C , sättigte mit NaCl, schüttelte mit 10 ml Ether aus und wusch die Ether-Extrakte mit 1 ml NaHCO₃-Lösung. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde ohne Einengen gaschromatographisch analysiert (vgl. Solvolysen von **9Ac**, **9Bc**); Ergebnisse mit **17Aa** und **17Ba** s. Tab. 2. Produktverteilung (%) für **18Aa** (Werte für **18Ba** in Klammern): **11A** 6.7 (2.1), Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril 20.8 (20.3), **11B** 1.8 (2.4), **10Ba** 42.0 (45.8), **10Aa** 28.7 (29.4).

2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitril (11C, D)⁴⁾: Diels-Alder-Reaktion von Methacrylnitril (350 ml, 4.2 mol) und Cyclopentadien (350 ml, 4.2 mol) in Xylol (1 l, 16 h Rückfluß) ergab 259 g (46%) eines Gemischs von **11C** und **11D** (74:26), Sdp. $70\text{--}85^\circ\text{C}/16$ Torr. Die Isomeren konnten durch PGC (2 m Carbowax, 160°C) getrennt werden; Ausb. 36% **11C**, 33% **11D**, bezogen auf ihren Anteil im Gemisch. Bei Niederdruck-Chromatographie [60 cm Kieselgel 0.04–0.06 mm, Hexan/Ether (9:1), 1.5 bar] mußte die Trennung mindestens einmal wiederholt werden, um eine Reinheit von 99% zu erreichen.

Zu 20.0 g (0.20 mol) Diisopropylamin in 200 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -78°C 200 ml 15proz. *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 30 min gab man bei -78°C 20.0 g (0.17 mol) **11A, B** hinzu, rührte weitere 40 min bei -78°C und versetzte dann mit 50.0 g (0.35 mol) Methyljodid und 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA). Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 1 h. Nach Zugabe von 500 ml Ether und 100 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit 2 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Man erhielt 16.0 g (95%)

eines Gemischs von **11C** und **11D** (6:94), das ohne weitere Reinigung zur Hydroborierung eingesetzt wurde.

exo-6-Hydroxy-endo-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (9Ca) und Derivate 9Cb, c: Hydroborierung von 11.2 g (84 mmol) **11C** nach der Vorschrift für **11A** ergab 7.7 g (61%) Rohprodukt, das laut GC 41% **9Ca**, 23% **10Ca**, 20% **12C** und 15% **13C** enthält. Hieraus wurde **9Ca** durch Chromatographie [30 cm Kieselgel 40–60 μ , Hexan/Ether (3:7), 1.5 bar] abgetrennt (GC-Reinheit 99%). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.1$ (dd, $J = 8$ und 2 Hz, 6-H), 2.4 (br. s, 1-H), 2.3 (m, 4-H), 2.10 (ddd, $J = 12.4, 4.3$ und 2.7 Hz, *exo*-3-H), 2.05 (br. s, OH), 1.83 (m, 7-H), 1.70 (m, 7-H), 1.64 (ddd, $J = 13.7, 6.7$ und 2.7 Hz, *endo*-5-H), 1.40 (m, *exo*-5-H), 1.35 (s, CH₃), 1.05 (dd, $J = 12.4$ und 2.7 Hz, *endo*-3-H).

0.2 g (1.3 mmol) **9Ca** in 2 ml Pyridin wurden mit 0.34 g (1.33 mmol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid 60 h bei Raumtemp. gerührt. Man goß in Eis/Wasser, rührte 30 min und saugte das ausgefallene Brosylat **9Cb** ab. 0.40 g (83%) Rohprodukt ergaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ether 0.18 g (37%), Schmp. 107°C . — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.75$ (m, 4H), 4.80 (t, $J = 5$ Hz, 6-H), 2.62 (br. s, 1-H), 2.40 (m, 4-H), 2.18 (ddt, $J = 13, 4$ und 1.5 Hz, *exo*-3-H), 1.9–1.65 (m, 4H), 1.40 (s, CH₃), 1.10 (dd, $J = 13$ und 2 Hz, *endo*-3-H).

C₁₅H₁₆BrNO₃S (370.3) Ber. C 48.66 H 4.36 N 3.78
Gef. C 48.88 H 4.30 N 3.86

Das Triflat **9Cc** wurde nach den Angaben für **9Ac** dargestellt und durch HPLC gereinigt. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.15$ (dd, $J = 6$ und 4 Hz, 6-H), 2.85 (br. s, 1-H), 2.55 (m, 4-H), 2.25 (ddt, $J = 13, 4$ und 1.5 Hz, *exo*-3-H), 2.05–1.85 (m, 4H), 1.45 (s, CH₃), 1.20 (dd, $J = 13$ und 2 Hz, *endo*-3-H).

exo-6-Hydroxy-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (9Da) und Derivate 9Db, c: Hydroborierung von 5.0 g (37 mmol) **11D** nach der Vorschrift für **11A** ergab 3.1 g (55%) Rohprodukt, das laut GC 45% **9Da**, 20% **10Da**, 8% **12D**, 14% **13D** und 13% **15D** enthält. Hieraus wurde **9Da** durch HPLC [25 cm Lichrosorb Si 60, 7 μ , Hexan/Ether (3:7)] isoliert (**12D** und **13D** wurden unter diesen Bedingungen nicht getrennt). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.38$ (dm, $J = 6.8$ Hz, 6-H), 2.35 (m, 4-H), 2.12 (s, 1H), 1.98 (br. s, OH), 1.78 (ddd, $J = 13.5, 6.8$ und 2.8 Hz, *endo*-5-H), 1.73 (dm, $J = 10.5$ Hz, 7-H), 1.68 (dd, $J = 12.5$ und 2.6 Hz, *endo*-3-H), 1.48 (ddd, $J = 12.5, 4.0$ und 3.0 Hz, *exo*-3-H), 1.4 (m, 2H), 1.38 (s, CH₃).

Brosylierung von 0.2 g (1.33 mmol) **9Da** nach der Vorschrift für **9Ca** ergab 0.35 g (71%) rohes und 0.13 g (27%) umkristallisiertes **9Db**, Schmp. 111°C (aus Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.75$ (m, 4H), 4.95 (t, $J = 4$ Hz, 1H), 2.40 (m, 2H), 1.9–1.5 (m, 6H), 1.40 (s, 3H).

C₁₅H₁₆BrNO₃S (370.3) Ber. C 48.66 H 4.36 N 3.78
Gef. C 48.80 H 4.37 N 3.77

Das Triflat **9Dc** wurde nach den Angaben für **9Ac** dargestellt und durch HPLC [Kieselgel Si 60, 5 μ , Hexan/Ether (7:3)] gereinigt. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.45$ (t, $J = 4$ Hz, 1H), 2.5 (m, 2H), 2.1–1.55 (m, 6H), 1.45 (s, 3H).

exo-5-Hydroxy-endo-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (10Ca) und Brosylat 10Cb: Zu 16.3 g (51 mmol) Quecksilber-(II)-acetat in 40 ml Tetrahydrofuran und 120 ml Wasser gab man 5.0 g (37 mmol) **11C** in wenig Tetrahydrofuran und rührte bei Raumtemp. bis zur Entfärbung der zunächst gelben Suspension (ca. 1 h). Man kühlte auf 0°C ab und gab 50 ml 3 N NaOH sowie 1.0 g (26.5 mmol) Natriumborant in 50 ml 3 N NaOH zu. Nach 10 min wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase

3–4mal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer; 4,7 g (83%) Rohprodukt, das **10Ca** und **9Ca** im Verhältnis 97:3 enthält. Chromatographie [47 cm Kieselgel 60, 40–60 µ, Hexan/Ether (3:7), 1,5–2,0 bar] ergab reines **10Ca**, Schmp. 59–61 °C (aus Ether/Pentan nach Sublimation i. Vak.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (m, 5-H), 2.40 (d, *J* = 3.8 Hz, 1-H), 2.21 (m, 4-H), 2.14 (dd, *J* = 12.6 und 5.0 Hz, *exo*-3-H), 2.05 (ddd, *J* = 14.4, 6.8 und 1.9 Hz, *exo*-6-H), 1.91 (br. s, OH), 1.80 (m, 7-H), 1.30 (s, CH₃ und m, *endo*-6-H), 0.96 (dd, *J* = 12.6 und 1.2 Hz, *endo*-3-H).

C₉H₁₃NO (151.2) Ber. C 71.49 H 8.67 N 9.26
Gef. C 71.29 H 8.52 N 9.34

Brosylierung von 1.0 g (6.7 mmol) **10Ca** nach der Vorschrift für **9Ca** ergab 1.83 g (75%) rohes und 1.0 g (40%) umkristallisiertes **10Cb**, Schmp. 106.5 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.7 (m, 4H), 4.52 (dd, *J* = 7 und 3 Hz, 1H), 2.6–2.4 (m, 2H), 2.3–1.5 (m, 5H), 1.30 (s, 3H), 1.00 (dd, *J* = 14 und 2 Hz, 1H).

C₁₅H₁₆BrNO₃S (370.3) Ber. C 48.66 H 4.36 N 3.78
Gef. C 48.99 H 4.46 N 3.89

exo-5-Hydroxy-*exo*-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril (**10Da**) und Brosylat **10Db**: Analoge Oxymercuration von 4.0 g (30 mmol) **11D** ergab 3.9 g (86%) Rohprodukt, das **10Da** und **9Da** im Verhältnis 95:5 enthält. Mittels HPLC [Polygosil-CN, 10 µ, Ether/Hexan (1:1)] erhielt man reines **10Da**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.85 (dm, *J* = 7 Hz, 5-H), 2.32 (ddd, *J* = 14.5, 7.0 und 2.8 Hz, *endo*-6-H), 2.20 (m, 1-H und 4-H), 1.9 (br. s, OH), 1.72 (dm, *J* = 10.5 Hz, 7-H), 1.63 (dd, *J* = 13.5 und 2.2 Hz, *endo*-3-H), 1.50 (dd, *J* = 13.5 und 4.6 Hz, *exo*-3-H), 1.46 (dm, *J* = 10.5 Hz, 7-H), 1.38 (m, *exo*-3-H), 1.35 (s, CH₃).

Brosylierung von 0.7 g (4.7 mmol) **10Da** nach der Vorschrift für **9Ca** ergab 0.89 g (54%) rohes und 0.25 g (15%) umkristallisiertes **10Db**, Schmp. 82 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.7 (m, 4H), 4.52 (dm, *J* = 7 Hz, 1H), 2.65–2.45 (m, 1H), 2.35–2.2 (m, 1H), 1.9–1.5 (m, 6H), 1.40 (s, CH₃).

C₁₅H₁₆BrNO₃S (370.3) Ber. C 48.66 H 4.36 N 3.78
Gef. C 49.17 H 4.43 N 3.88

Solvolysen der Brosylate 9Cb, 9Db, 10Cb, 10Db und der Triflate 9Cc, 9Dc: Jeweils 35 mg (0.1 mmol) **9Cb** bzw. **9Db** und drei Tropfen 2,6-Dimethylpyridin wurden in 2 ml Dioxan/Wasser (7:3) 28 h auf 130 °C erhitzt (Einschlußrohr). Jeweils 22 mg (0.1 mmol) **9Cc** bzw. **9Dc** und drei Tropfen 2,6-Dimethylpyridin rührte man in 2 ml Dioxan/Wasser (1:1) 48 h bei 80 °C. Nach Zugabe von festem Kaliumcarbonat trennte man die Dioxan-Phase ab und analysierte gaschromatographisch auf 30 m Marlophan bei 155 °C. Auf dieser Säule erschienen **9Ca** und **10Ca** als ein Peak, der anschließend auf 10 m Tetracyanethoxybutan bei 130 °C getrennt wurde; Ergebnisse in Tab. 3. Solvolysen von **10Cb** bzw. **10Db** [Wasser/Dioxan (1:1), 80 °C] ergaben folgende Produktverteilungen (Werte für **10Db** in Klammern): 3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril 5.7 (6.0), **11C** 1.9 (1.2), **11D** Spur (Spur), **10Da** 45.3 (46.6), **10Ca** 47.1 (45.9).

5- und 6-Oxo-*endo*-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitrile (**12C**, **13C**): 8.6 g (64 mmol) **11C** wurden nach der Vorschrift für **11A** hydroboriert, jedoch erhitze man nach Zugabe der Chromsäure-Lösung 2 h zum Rückfluß. Aufarbeitung wie bei **11A** ergab 7.7 g (80%) Rohprodukt, das 4% **11C**, 69% **12C** und 27% **13C** enthält. Die Ketone wurden mittels HPLC [Kieselgel, 5 µ, Hexan/THF (9:1)] getrennt und durch PGC (0.5 m Carbowax, 150 °C) von Lösungsmittelresten befreit; Ausb. 1.3 g (14%) **12C**, Schmp.

103–105 °C, und 0.97 g (10%) **13C**, Schmp. 134–136 °C. Außerdem wurde **13C** durch Chromsäure-Oxidation von **10Ca** (aus der Oxymercuration von **11C**) mit 61% Rohausb. dargestellt. – ¹H-NMR (CDCl₃): **12C**: δ = 2.77 (m, 4-H), 2.75 (s, 1-H), 2.47 (ddd, *J* = 13.3, 4.8 und 3.0 Hz, *exo*-3-H), 2.17 (ddd, *J* = 18.3, 5.0 und 3.0 Hz, *exo*-5-H), 2.12 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.89 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.81 (dd, *J* = 18.3 und 4.5 Hz, *endo*-5-H), 1.48 (dd, *J* = 13.3 und 2.7 Hz, *endo*-3-H), 1.35 (s, CH₃); **13C**: δ = 2.80 (m, 1-H), 2.63 (br. d, *J* = 5 Hz, 4-H), 2.48 (dd, *J* = 13.8 und 5.2 Hz, *exo*-3-H), 2.30 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 2.28 (dd, *J* = 17.5 und 4.2 Hz, 6-H), 2.19 (dd, *J* = 17.5 und 4.3 Hz, 6-H), 1.92 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.50 (dd, *J* = 13.8 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 1.40 (s, CH₃).

C₉H₁₁NO (149.2) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39
12C Gef. C 72.59 H 7.47 N 9.28
13C Gef. C 72.48 H 7.41 N 9.32

5- und 6-Oxo-*exo*-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitrile (**12D**, **13D**): Aus 6.7 g (50 mmol) **11D** wurden durch Hydroborierung/Oxidation (analog **11C**) 5.7 g (76%) Rohprodukt erhalten, das 57% **12D** und 43% **13D** enthält. Die HPLC-Trennung an Si 60-10 CN mit Ether/Hexan (4:6) ergab **12D**, Schmp. 75–77 °C, und **13D**, Schmp. 106–108 °C (jeweils aus Ether/Pentan). Außerdem wurde **13D** durch Chromsäure-Oxidation von **10Da** (aus der Oxymercuration von **11D**) mit 44% Ausb. dargestellt. – ¹H-NMR (CDCl₃): **12D**: δ = 2.77 (m, 4-H), 2.56 (s, 1-H), 2.18 (ddd, *J* = 18.0, 5.0 und 2.5 Hz, *exo*-5-H), 2.13 (dd, *J* = 13.0 und 2.2 Hz, *endo*-3-H), 1.98 (dd, *J* = 18.0 und 3.8 Hz, *endo*-5-H), 1.86 (ddd, *J* = 13.0, 4.0 und 2.8 Hz, *exo*-3-H), 1.8 (m, 7-H), 1.46 (s, CH₃); **13D**: δ = 2.66 (m, 4-H), 2.61 (m, 1-H), 2.51 (dd, *J* = 18.5 und 4.5 Hz, *endo*-6-H), 2.19 (dd, *J* = 18.5 und 4.5 Hz, *exo*-6-H), 2.12 (dd, *J* = 13.7 und 2.2 Hz, *endo*-3-H), 1.85 (m, 3H), 1.53 (s, CH₃).

C₉H₁₁NO (149.2) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39
12D Gef. C 72.54 H 7.45 N 9.46
13D Gef. C 72.55 H 7.48 N 9.46

Tab. 4. Tosylhydrazone aus **12C**, **D** und **13C**, **D**

Keton	Ausb. (%)	Schmp. [°C]	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (317.4)	
			Ber. C	H 6.03 N 13.24
12C	55	218–219	Gef. C 60.65	H 6.14 N 13.16
13C	43	143	Gef. C 60.40	H 6.00 N 13.26
12D	65	192–193	Gef. C 60.67	H 5.97 N 13.40
13D	68	156	Gef. C 60.39	H 6.08 N 13.27

Tab. 5. Belichtungen der Tosylhydrazone aus **12C**, **D** und **13C**, **D** (0.2 N NaOH, 20 °C)

Produkte	Tosylhydrazone aus			
	12C	12D	13C	13D
Tricycl. ^{a)}	0.8	0.5	10.6	9.3
11C	58.5	1.0	0.9	0.3
11D	2.9	40.1	0.2	1.0
9C	19.4	1.3	–	–
9D	3.6	46.7	–	–
10C	9.2	4.4	47.0	39.2
10D	5.6	6.0	38.7	46.8
16C	–	–	2.6	–
16D	–	–	–	3.4

^{a)} 3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril.

Umlagerungen von 5- und 6-Cyan-2-norbornyl-Kationen

Tosylhydrazone von 12C, D und 13C, D: Zu 0.30 g (2 mmol) Keton und 0.37 g (2 mmol) *p*-Tolylsulfonhydrazin in 10 ml trockenem Methanol gab man 5 Tropfen 1 M methanolische HCl und rührte ca. 12 h bei Raumtemp. Anschließend wurde das Methanol i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (Tab. 4). — 60 mg (0.19 mmol) Tosylhydrazon löste man in 20 ml 0.2 N NaOH und belichtete 1 h bei 20°C in einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (120 W, Phillips HPK 57203). Man extrahierte mit Ether, trocknete die Extrakte mit Magnesiumsulfat, engte destillativ ein (Vigreux-Kolonnen) und analysierte gaschromatographisch (50 m OV 101, 135°C) (Tab. 5).

3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril: 1.1 g (3.5 mmol) **13C**-Tosylhydrazon und 0.14 g (3.5 mmol) 60proz. Natriumhydrid-Dispersion in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan erhitze man 4 h zum Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wusch man den Rückstand mehrmals mit Pentan und trocknete 12 h im Ölpumpenvak. Das immer noch klebrige Natrium-Salz wurde mit 1 g Kieselgel verrührt und einer Blitzpyrolyse bei 250°C/5 · 10⁻⁴ Torr unterworfen. Das Kondensat bestand laut GC aus **11C** und 3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril im Verhältnis 1:9. Der gewünschte Tricyclus wurde durch PGC (2 m SE 52, 130°C) isoliert; Schmp. 48–50°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (m, 4-H), 1.91 (dm, *J* = 11.5 Hz, *syn*-7-H), 1.57 (dm, *J* = 11.5 Hz, *syn*-5-H), 1.40 (dm, *J* = 11.5 Hz, *anti*-7-H), 1.37 (t, *J* = 5 Hz, 2-H), 1.33 (dm, *J* = 11.5 Hz, *anti*-5-H), 1.30 (t, *J* = 5 Hz, 1-H), 1.23 (s, CH₃), 1.21 (t, *J* = 5 Hz, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 124.2 (CN), 41.4 (C-3), 39.1 (C-4), 33.3 (C-7), 29.9 (C-5), 21.1 (C-2), 18.6 (CH₃), 11.9 (C-1), 10.7 (C-6) (Zuordnung durch DEPT und in Analogie zu Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril²⁴).

C₉H₁₁N (133.2) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52
Gef. C 81.04 H 8.37 N 10.63

endo-5- und endo-6-Hydroxy-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile (14Ca, 16Ca, 16Da) und deren Brosylate 14Cb, 16Cb, 16Db: In 2 ml Wasser gab man einige Tropfen NaHCO₃-Lösung und anschließend 0.38 g (10 mmol) Natriumborant. Unter kräftigem Rühren wurden bei 0°C 1.5 g (10 mmol) Keton **12C** bzw. **13C, D** in 20 ml Ether zugetropft. Nach 1 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen, rührte weitere 24 h und neutralisierte mit 2 N H₂SO₄. Man trennte die Phasen, schüttelte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether aus, trocknete die vereinigten Ether-Phasen mit Magnesiumsulfat und destillierte den Ether ab, zuletzt i. Vak. Aus **12C** entstand nahezu reines **14Ca** (wachsartig, 0.2% **9Ca**, Ausb. 91%). Aus **13C** erhielten wir **16Ca** und **10Ca** (90:10, Ausb. 86%); **13D** ergab **16Da** und **10Da** (87:13, Ausb. 72%). Aus diesen Gemischen wurden die *endo*-Alkohole durch HPLC [Si 60-10-CN, Ether/Hexan (4:6)] abgetrennt; **16Ca** Schmp. 86–87°C, **16Da** Schmp. 78–80°C (jeweils aus Ether/Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): **14Ca:** δ = 4.38 (ddd, *J* = 10.8, 5.0 und 3.8 Hz, 6-H), 2.44 (br. d, *J* = 3.8 Hz, 1-H), 2.30 (m, 4-H und *exo*-3-H), 2.10 (dddd, *J* = 12.8, 10.8, 4.8 und 3.3 Hz, *exo*-5-H), 1.78 (dm, *J* = 10.5 Hz, 7-H), 1.70 (s, CH₃), 1.50 (dm, *J* = 10.5 Hz, 7-H), 1.46 (dt, *J* = 12 und 2.8 Hz, *endo*-3-H), 0.97 (ddd, *J* = 12.8, 5.0 und 3.3 Hz, *endo*-5-H); **16Ca:** δ = 4.24 (ddd, *J* = 10.3, 4.5 und 3.3 Hz, 5-H), 2.33 (m, 2H), 1.95 (m, 3H), 1.83 (ddd, *J* = 14.5, 10.3 und 4.8 Hz, *exo*-6-H), 1.58 (dm, *J* = 10.8 Hz, 7-H), 1.47 (s, CH₃), 1.32 (dt, *J* = 14.5 und 3.3 Hz, *endo*-6-H); **16Da:** δ = 4.28 (ddd, *J* = 10.3, 4.5 und 2.8 Hz, 5-H), 2.56 (dd, *J* = 13.3 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 2.38 (br. t, *J* = 4.5 Hz, 4-H), 2.14 (br. d, *J* = 4.5 Hz, 1-H), 2.02 (m, 1H), 1.58 (m, 2H), 1.40 (m + s, 2H + CH₃).

C₉H₁₃NO (151.2) Ber. C 71.49 H 8.67 N 9.26
16Ca Gef. C 71.53 H 8.70 N 9.30
16Da Gef. C 71.53 H 8.55 N 9.18

Brosylierung der Alkohole (Rohprodukte) **14Ca**, **16Ca** und **16Da** nach den Angaben für **9Ca** (Reaktionsdauer 4 d) ergab deren Brosylate, die mehrmals aus Ether umkristallisiert wurden: **14Cb** Ausb. 48%, Schmp. 100–101°C; **16Cb** Ausb. 43%, Schmp. 122 bis 123°C; **16Db** Ausb. 54%, Schmp. 120°C.

C₁₃H₁₆BrNO₃S (370.3) Ber. C 48.66 H 4.36 N 3.78
14Cb Gef. C 48.74 H 4.40 N 3.87
16Cb Gef. C 48.76 H 4.41 N 3.76
16Db Gef. C 48.78 H 4.44 N 3.84

exo-5- und exo-6-Amino-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile (17Ca, 18Ca, 18Da): Umsetzung der Brosylate **14Cb**, **16Cb** und **16Db** mit Azid und anschließende Hydrierung nach den Vorschriften für **14Ab** → **17Aa** lieferte Hydrochloride der Amine **17Ca** (23%), **18Ca** (49%) und **18Da** (54%). Die Salze wurden aus Methanol/Essigester umkristallisiert, gaben jedoch keine korrekten Elementaranalysen. Zur Charakterisierung wurden die Trifluoracetamide dargestellt, wie für **18Aa** beschrieben. Ihre Eigenschaften stimmten überein mit denen der Trifluoracetamide aus Aminoborierungs-Reaktionen (s. u.).

exo-5- und exo-6-Trifluoracetamido-2-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile (17Cd, 17Dd, 18Cd, 18Dd): Aminoborierung von **11C** nach den Angaben für **11B** ergab mit 27% Ausb. ein Gemisch der Hydrochloride von **17Ca** und **18Ca**, aus dem durch Trifluoracetylierung und HPLC-Trennung [Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan (1:1)] 9% **17Cd**, Schmp. 101–102°C (aus Ether/Pentan) und 9.5% **18Cd**, Schmp. 103–105°C (aus Ether/Pentan) erhalten wurden. — ¹H-NMR (CDCl₃): **17Cd:** δ = 6.2 (br. s, NH), 4.15 (m, 6-H), 2.51 (s, 1-H), 2.45 (m, 4-H), 2.20 (ddd, *J* = 13, 4 und 2.5 Hz, *exo*-3-H), 1.92 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.85 (ddd, *J* = 14, 8 und 2 Hz, *endo*-5-H), 1.58 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.49 (s, CH₃), 1.39 (ddt, *J* = 14, 4 und 2.5 Hz, *exo*-5-H), 1.17 (dd, *J* = 13 und 2.5 Hz, *endo*-3-H). **18Cd:** δ = 6.2 (br. s, NH), 3.70 (m, 6-H), 2.50 (dm, *J* = 4 Hz, 1-H), 2.38 (dm, *J* = 5 Hz, 4-H), 2.25 (dd, *J* = 13.5 und 5 Hz, *exo*-3-H), 2.25 (m, *endo*-6-H), 1.95 (dm, *J* = 12 Hz, 7-H), 1.60 (dm, *J* = 12 Hz, 7-H), 1.35 (s, CH₃), 1.28 (dt, *J* = 14 und 4 Hz, *exo*-6-H), 1.18 (dd, *J* = 13.5 und 2.5 Hz, *endo*-3-H).

11D wurde wie **11B** mit Diboran und anschließend mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure umgesetzt. Bei dem Versuch, die Aminhydrochloride auszufällen, trat jedoch Verfärbung und Zersetzung ein. Daher wurde das Amin-Gemisch direkt mit Trifluoressigsäureanhydrid/Pyridin acyliert. HPLC [Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan (1:1)] ergab 3% **17Dd**, Schmp. 126–127°C (aus Ether/Pentan) und 5% **18Dd**, Schmp. 123–125°C (aus Ether/Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): **17Dd:** δ = 6.0 (br. s, NH), 4.35 (m, 6-H), 2.40 (m, 4-H), 2.28 (s, 1-H), 1.96 (ddd, *J* = 14, 8 und 2.5 Hz, *endo*-5-H), 1.77 (dd, *J* = 13 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 1.54 (dm, *J* = 12 Hz, 7-H), 1.51 (dm, *J* = 12 Hz, 7-H), 1.41 (dm, *J* = 13 Hz, *exo*-3-H), 1.35 (m, *exo*-5-H), 1.35 (s, CH₃); **18Dd:** δ = 6.15 (br. s, NH), 3.85 (dm, *J* = 8 Hz, 5-H), 2.55 (ddd, *J* = 14, 8 und 2.5 Hz, *endo*-6-H), 2.42 (br. d, *J* = 4.5 Hz, 4-H), 2.30 (dd, *J* = 4 und 1 Hz, 1-H), 1.89 (dd, *J* = 13.5 und 2.5 Hz, *endo*-3-H), 1.58 (dd, *J* = 13.5 und 4.5 Hz, *exo*-3-H), 1.57 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.45 (dm, *J* = 11 Hz, 7-H), 1.37 (dt, *J* = 14 und 4 Hz, *exo*-6-H), 1.36 (s, CH₃).

C₁₁H₁₃F₃N₂O (246.2) Ber. C 53.66 H 5.32 N 11.38
17Cd Gef. C 53.77 H 5.47 N 11.43
18Cd Gef. C 53.62 H 5.47 N 11.35
17Dd Gef. C 53.80 H 5.38 N 11.36
18Dd Gef. C 53.48 H 5.41 N 11.36

Die Spaltung der Trifluoracetamide folgte den Angaben für **17Bd** → **17Ba** und ergab die Hydrochloride von **17Ca** (54%), **18Ca** (58%), **17Da** (41%) und **18Da** (65%).

Desaminierung von 17Ca, 17Da, 18Ca und 18Da: Ausführung und Aufarbeitung folgten den Angaben für 17Aa. Zur quantitativen Erfassung aller Produkte diente eine 114-m-*Glaskapillarsäule*, belegt mit OV 101 (160 °C); Ergebnisse mit 17Ca und 17Da s. Tab. 3. Produktverteilung (%) für 18Ca (Werte für 18Da in Klammern): 3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril 10.4 (18.7), 11C 1.3 (1.8), 11D 0.4 (3.5), 10Da 45.1 (40.6), 10Ca 42.8 (34.4).

CAS-Registry-Nummern

9Aa: 71338-55-1 / 9Ac: 118867-69-9 / 9Ae: 71338-99-3 / 9Af: 118867-70-2 / 9Ba: 71358-96-8 / 9Bc: 118918-57-3 / 9Be: 78478-80-5 / 9Bf: 118918-58-4 / 9Ca: 118867-77-9 / 9Cb: 118867-81-5 / 9Cc: 118867-82-6 / 9Da: 118918-62-0 / 9Db: 118918-64-2 / 9Dc: 118918-65-3 / 10Aa: 60178-80-5 / 10Ab: 78376-59-7 / 10Ae: 83709-10-8 / 10Af: 118867-71-3 / 10Ba: 60209-06-5 / 10Bb: 78419-48-4 / 10Bf: 119006-87-0 / 10Ca: 118867-78-0 / 10Cb: 118867-85-9 / 10Da: 118918-63-1 / 10Db: 118918-66-4 / 11A: 2890-96-2 / 11B: 2888-90-6 / 11C: 3008-24-0 / 11D: 22911-65-5 / 12a: 85298-00-6 / 12b: 85164-42-7 / 12c: 118867-79-1 / 12C (Tosylhydrazon): 118867-86-0 / 12D: 118867-83-7 / 12D (Tosylhydrazon): 118867-88-2 / 13A: 118867-67-7 / 13B: 118867-68-8 / 13C: 118867-80-4 / 13C (Tosylhydrazon): 118867-87-1 / 13D: 118867-84-8 / 13D (Tosylhydrazon): 118867-89-3 / 14Aa: 85201-79-2 / 14Ab: 118867-72-4 / 14Af: 118918-59-5 / 14Ca: 118918-68-6 / 14Cb: 118918-70-0 / 15A: 77033-97-7 / 15B: 6712-12-5 / 15D: 38335-10-3 / 16Ab: 78419-47-3 / 16Bb: 78376-60-0 / 16Ca: 118918-69-7 / 16Cb: 118918-71-1 / 16Da: 118867-91-7 / 16Db: 118867-92-8 / 17Aa: 118867-73-5 / 17Aa·HCl: 118867-97-3 / 17Ba: 118918-60-8 / 17Ba·HCl: 119006-85-8 / 17Bd: 118867-74-6 / 17Ca·HCl: 118867-93-9 / 17Cd: 118867-95-1 / 17Da·HCl: 118918-75-5 / 17Dd: 118918-73-3 / 18Aa·HCl: 118867-76-8 / 18Ad: 118918-61-9 / 18Ba: 118918-67-5 / 18Ba·HCl: 119006-86-9 / 18Bd: 118867-75-7 / 18Ca·HCl: 118867-94-0 / 18Cd: 118867-96-2 / 18Da·HCl: 118918-72-2 / 18Da: 118918-74-4 / H₂C=CHCN: 107-13-1 / H₂C=C(Me)CN: 126-98-7 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 5-Cyan-2-norbornyl-Kation: 118890-19-0 / 6-Cyan-2-norbornyl-Kation: 118890-20-3 / 3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril: 118867-90-6

¹⁾ Theorie: K. Raghavachari, R. C. Haddon, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5915, und dort zitierte Lit.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} G. D. Sargent, in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Hrsg.), Bd. III, S. 1099, Wiley, New York 1972. — ^{2b)} H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. v. R. Schleyer), Plenum, New York

1977. — ^{2c)} W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125. — ^{2d)} V. A. Barkash, *Top. Curr. Chem.* **116** (1984) 1. — ^{2e)} P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.

- ³⁾ Zusammenfassungen: ^{3a)} C. A. Grob, *Angew. Chem.* **94** (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 87. — ^{3b)} C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426. — ^{3c)} E. Altmann-Schaffner, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 43.
- ⁴⁾ W. Kirmse, U. Mrotzeck, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97** (1985) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 55.
- ^{5a)} Y. Apeloig, D. Arad, D. Lenoir, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 879. — ^{5b)} D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 661.
- ⁶⁾ F. Fuso, C. A. Grob, P. Sawlewicz, G. W. Yao, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 2098.
- ⁷⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, G. Feldmann, S. Schoen, J. Schwarz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 477.
- ⁸⁾ U. Mrotzeck, *Diplomarbeit*, Univ. Bochum, 1983.
- ⁹⁾ W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. v. Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2298.
- ¹⁰⁾ C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2312.
- ¹¹⁾ C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 2110.
- ¹²⁾ C. A. Grob, D. Herzfeld, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 2443.
- ^{13a)} K. Alder, H. Krieger, H. Weiss, *Chem. Ber.* **88** (1955) 144. — ^{13b)} K. Alder, K. Heimbach, R. Reubke, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1516.
- ¹⁴⁾ J. M. Mellor, C. F. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 17.
- ¹⁵⁾ W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 806.
- ¹⁶⁾ W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 816.
- ¹⁷⁾ C. A. Grob, B. Günther, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2709.
- ¹⁸⁾ C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 2288.
- ¹⁹⁾ H. C. Brown, C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2951.
- ^{20a)} H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer, W. S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3565. — ^{20b)} M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2870.
- ²¹⁾ J. R. Pfister, W. E. Wymann, *Synthesis* **1983**, 38.
- ²²⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 950.
- ²³⁾ C. F. Wilcox, Jr., W. J. Tuszynski, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3119.
- ^{24a)} M. Lajunen, T. Sura, *Finn. Chem. Letters* **1979**, 233. — ^{24b)} P. Flury, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1981.
- ²⁵⁾ W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 928.
- ²⁶⁾ S. Beckmann, H. Geiger, *Chem. Ber.* **94** (1961) 48.