

Desaminierungsreaktionen, 53¹⁾

Brückenkopf-Alkene aus tricyclischen Diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Georg Feldmann

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

Eingegangen am 13. Februar 1989

Key Words: Cyclopropanediazonium ions / Cyclopropyl-allyl rearrangement / Tricyclo[*l.m.n.0*]alkanes / Bridgehead carbocations / Bridgehead alkenes

Wir berichten über reaktive Zwischenstufen, die zugleich Brückenkopf- und Cyclopropanediazonium-Ionen sind (4). Stickstoffabspaltung aus 4 sollte Carbokationen (5) ergeben, deren Charakter sich mit abnehmender Länge der Alkylbrücken von Allyl zu Cyclopropyl verschiebt. — Der Aufbau der Kohlenstoffgerüste erfolgte durch intramolekulare Carben(oid)-Additionen oder durch 1,3-Dehydrohalogenierung. Curtius-Abbau der entsprechenden Carbonsäuren und anschließende Nitrosierung lieferten Nitrosocarbamate als Vorstufen der Diazonium-Ionen. Die alkalische Spaltung der Nitrosocarbamate leitete Reaktionen ein, die von ausschließlicher Bildung von Brückenkopf-Alkenen (20, 35) bis zu vollständiger Erhaltung des Cyclopropanrings (100) reichten. In Fällen mittlerer Ringspannung (54, 72, 86) entstanden beide Verbindungstypen nebeneinander. In Übereinstimmung mit bewährten Regeln waren Brückenkopf-Alkene mit $OS \leq 17$ kcal/mol isolierbar, mit Ausnahme von 55. Weniger stabile Brückenkopf-Alkene wurden durch Hydrierung oder Cycloaddition abgefangen. Aus unsymmetrischen Zwischenstufen (35, 54, 72) entstand von zwei isomeren Brückenkopf-Alkenen bevorzugt die weniger gespannte Verbindung. Auch hier gibt es eine Ausnahme: das Diazonium-Ion 86 ergab das energiereichere Alken 89a unter Ausschluß von 88a. — In allen hier untersuchten Beispielen sind die tricyclischen Kohlenwasserstoffe thermodynamisch stabiler als die Brückenkopf-Alkene. Die treibende Kraft der Ringöffnung ist deshalb auf der Stufe der Carbokationen zu suchen. Da es hierzu noch keine Berechnungen auf hohem Niveau gibt, können die ladungsstabilisierenden Faktoren nur abgeschätzt werden.

Wegen der hohen Austrittstendenz des Stickstoffs eignen sich aliphatische Diazonium-Ionen gut zur Erzeugung energiereicher Carbokationen unter milden Reaktionsbedingungen. Bei der Anwendung dieses Prinzips auf Cyclopropan-derivate haben wir uns u. a. mit Bicyclo[*n.1.0*]alkandiazonium-Ionen (1)²⁾ sowie mit Diazonium-Ionen der [4.4.1]- und [4.3.1]Propellan-Reihe (2³⁾, 3¹⁾) befaßt. Während *exo*-1 (*n* = 4) zum Teil unter Ringöffnung *trans*-Cycloheptenderivate lieferte, wurden 2 und 3 unter Konfigurationserhaltung substituiert. Wie die Stereochemie zeigt, entstehen auch aus 2 und 3 keine planaren Cyclopropylkationen, sondern Zwischenstufen mit teilweiser Öffnung der C-1—C-6-Bindung und Delokalisierung der positiven Ladung.

Wir berichten nun über einen anderen Typ tricyclischer Diazonium-Ionen (4), bei dem alle drei Ecken des Cyclopropanrings durch Kohlenstoffketten verbrückt sind. Auch hier

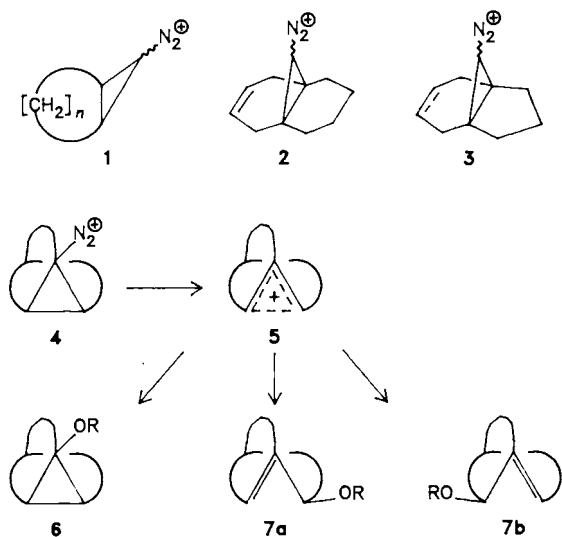
Deamination Reactions, 53¹⁾. — Bridgehead Alkenes from Tricyclic Diazonium Ions

We report on reactive intermediates which are bridgehead as well as cyclopropane diazonium ions (4). Dediazonation of 4 is expected to generate carbocations (5) whose character varies from allyl to cyclopropyl with decreasing length of the alkyl bridges. — The construction of the carbon frameworks involved intramolecular carbenoid additions and, alternatively, 1,3-dehydrohalogenations. Curtius degradation of appropriate carboxylic acids, followed by nitrosation, afforded nitrosocarbamates as the diazonium ion precursors. The reactions induced by deacylation of the nitrosocarbamates ranged from exclusive formation of bridgehead alkenes (20, 35) to complete retention of the cyclopropane ring (100). In cases of intermediate ring strain (54, 72, 86), both types of products were formed competitively. In accordance with established rules, bridgehead alkenes of $OS \leq 17$ kcal/mol proved to be isolable, with the exception of 55. Less stable bridgehead alkenes were trapped by hydrogenation or cycloaddition. Two isomeric bridgehead alkenes may arise from unsymmetrical intermediates (35, 54, 72); as a rule, the less strained compound predominated. Again, there is one exception: the diazonium ion 86 produced the more energetic alkene 89a to the exclusion of 88a. — For all examples investigated here, the tricyclic hydrocarbons are thermodynamically more stable than the bridgehead alkenes. Thus the driving force for ring cleavage must be sought at the stage of the carbocations. However, in the absence of high-level computations, the charge-stabilizing factors cannot be evaluated quantitatively.

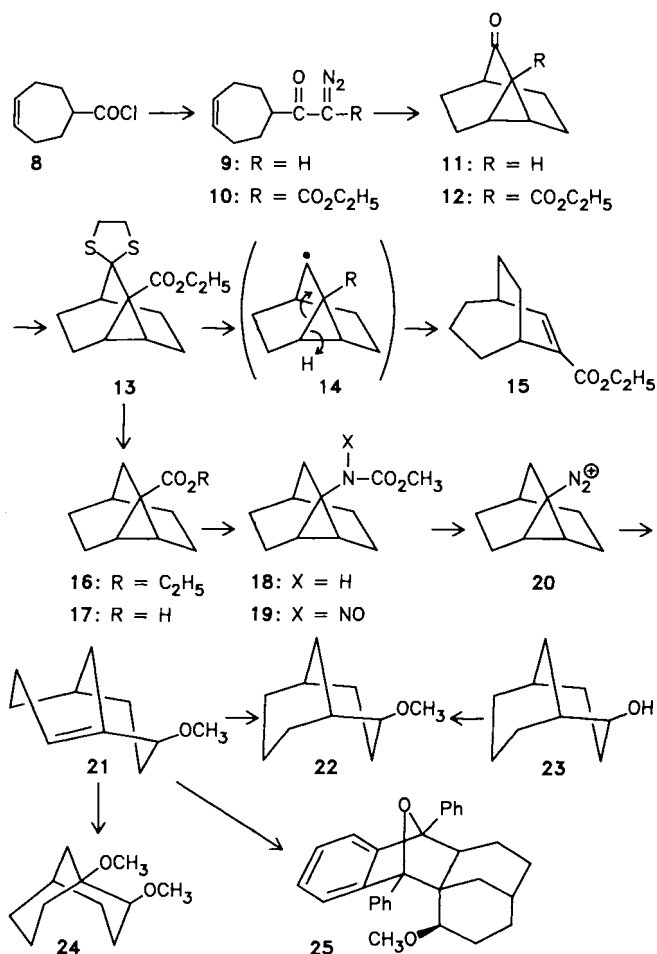
wird das Ausmaß der Ringöffnung von der Länge der Brücken abhängen. Bei kurzen Brücken entspricht die Zwischenstufe 5 einem (nicht ebenen) Cyclopropylkation, bei langen Brücken nähert sich 5 einem Allylkation, dessen mittleres C-Atom zugleich Brückenkopf ist. Unseres Wissens sind solche Zwischenstufen auf anderen Wegen noch nicht erzeugt worden. Wir wollten prüfen, ob das Ausmaß der Ringöffnung und das Verhältnis der Isomeren 7a/7b (bei ungleichen Brücken) mit der Ringspannung der Brückenkopf-Alkene korreliert. Über letztere gibt es eine Fülle experimenteller und theoretischer Arbeiten⁴⁾.

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-1-diazonium-Ionen (20)

Wir wählten dieses System als Ausgangspunkt unserer Untersuchungen, weil Bicyclo[3.3.1]non-1-en⁵⁾ eine isolier-



bare, wenn auch reaktionsfreudige Verbindung ist. Der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts durch intramolekulare Carben(oid)-Addition war durch v. E. Doering et al.⁶⁾ vorgezeichnet, die das Diazoketon **9** zu **11** umsetzten. Wir benötigten eine zusätzliche Funktion an C-1 und stellten deshalb aus 4-Cyclohepten-1-carbonylchlorid (**8**) und Diazoessigester **10** her, das unter Kupfer(II)-Katalyse **12** ergab (31%, bezogen auf **8**). Schwierigkeiten bereitete die Reduktion der Carbonylgruppe. An Umsetzungen von **12** mit Hydrazin(deriva-



ten) beteiligte sich die Ester-Funktion. Die Reaktion von **12** mit 1,2-Ethandithiol und überschüssigem $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ ⁷⁾ bei 0°C lieferte bis zu 96% des Dithioacetals **13**. Die Entschwefelung von **13** ergab jedoch Produktgemische, deren Zusammensetzung von der Aktivität des Raney-Nickels abhing. Neben dem gewünschten **16** wurde als zweites Hauptprodukt Bicyclo[3.2.2]non-6-en-6-carbonsäure-ethylester (**15**) isoliert. Während der Entschwefelung dürften Radikale auftreten⁸⁾ – hier **14**, das eine Cyclopropylmethyl-Homallylumlagerung⁹⁾ erfährt. Die Abtrennung von **16** durch HPLC gelang wesentlich leichter, wenn **15** zunächst hydriert wurde (\rightarrow *exo/endo*-Gemisch), z. B. durch Verwendung von besonders aktivem Raney-Nickel bei der Entschwefelung. Alkalische Hydrolyse von **16** ergab die Carbonsäure **17** (97%), die durch Curtius-Abbau in den Carbamidsäureester **18** (70%) übergeführt wurde. Durch Nitrosierung von **18** mit N_2O_4 erhielten wir **19** (95%) als Edukt zur Erzeugung des Diazonium-Ions **20**.

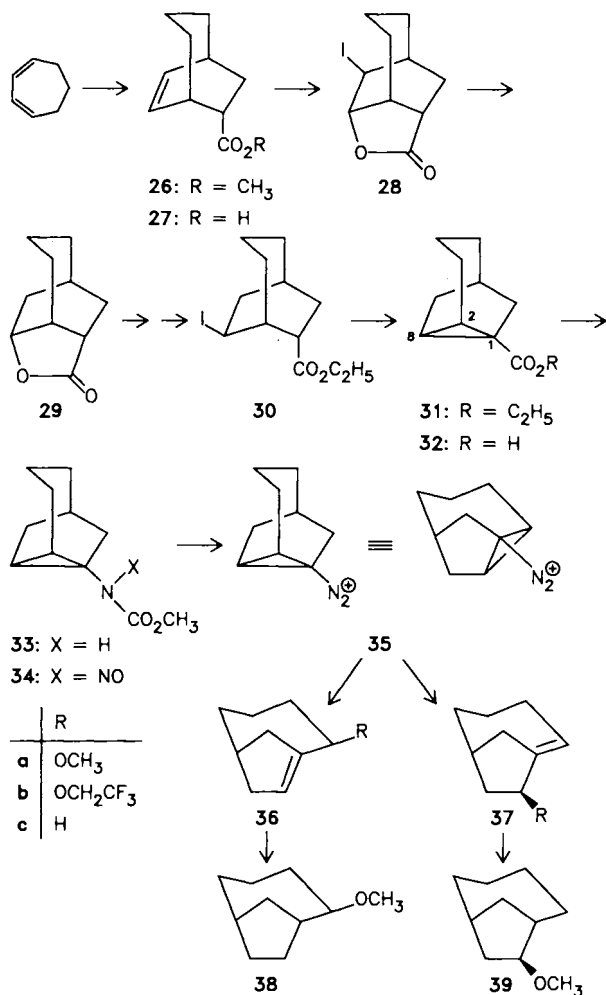
Die alkalische Spaltung von **19** mit Kaliumcarbonat in Methanol ergab mit 84% Ausbeute ein Produkt, das durch PGC abgetrennt werden konnte, aber bei Raumtemperatur auch in Lösung nur einige Stunden haltbar war. Die Signale des ¹H-NMR-Spektrums (CDCl_3) für ein olefinisches Proton ($\delta = 6.0$, t, $J = 7$ Hz), ein Proton benachbart zu O ($\delta = 4.1$, t, $J = 5$ Hz) und eine OCH_3 -Gruppe ($\delta = 3.3$, s) waren mit der Konstitution **21** vereinbar. Katalytische Hydrierung führte zu *exo*-2-Methoxybicyclo[3.3.1]nonan (**22**), das unabhängig durch Methylierung von Bicyclo[3.3.1]nonan-*exo*-2-ol (**23**)¹⁰⁾ dargestellt wurde. Wir synthetisierten auch das *endo*-Isomere von **22**; es entstand bei der Desaminierung von **19** mit anschließender Hydrierung nicht. Die *exo*-Selektivität der nucleophilen Substitution erinnert an ähnliche Ergebnisse mit **1** ($n = 4-6$)²⁾ und spricht für unvollständige Öffnung der C-2–C-8-Bindung (vgl. 5).

Von Brückenkopf-Alkenen ist bekannt, daß ihre Doppelbindung leicht unter Bildung von Brückenkopf-Kationen protoniert wird⁴⁾. Erwartungsgemäß addierte **21** unter Säurekatalyse Methanol zu 1,*exo*-2-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nonan (**24**). Die Neigung der Brückenkopf-Alkene zu Cycloadditionen ist ebenfalls ausgeprägt⁴⁾. Wir erhielten aus **21** und 1,3-Diphenylisobenzofuran ein Addukt, dem wir die Konstitution **25** zuschreiben.

Tricyclo[4.2.1.0^{2,8}]nonan-1-diazonium-Ionen (**35**)

Aus **35** können durch Ringöffnung zwei isomere Brückenkopf-Alkene entstehen, die beide – wie **21** – Methanoüberbrückte *trans*-Cyclooctene sind und sich in ihrer Ringspannung deutlich unterscheiden (s. u.). Der Gerüstaufbau erfolgte hier in grundsätzlich anderer Weise. Thermische Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cycloheptadien mit Acrylsäure-methylester ergibt ein 3:1-Gemisch von *exo*- und *endo*-Addukt¹¹⁾; wir erhielten unter Aluminiumtrichlorid-Katalyse¹²⁾ >95% *exo*-Anteil. Der Methylester **26** wurde zur Carbonsäure **27**¹¹⁾ (96%) hydrolysiert, aus der das Iodlacton **28**¹¹⁾ (81%) erhalten wurde. Reduktion von **28** mit Tributylzinnhydrid führte zum Lacton **29**. Die Spaltung von Lactonen mit Trimethylsilyliodid ist als milde Methode bekannt, die unter Inversion der Alkyl-O-Bindung iodierte

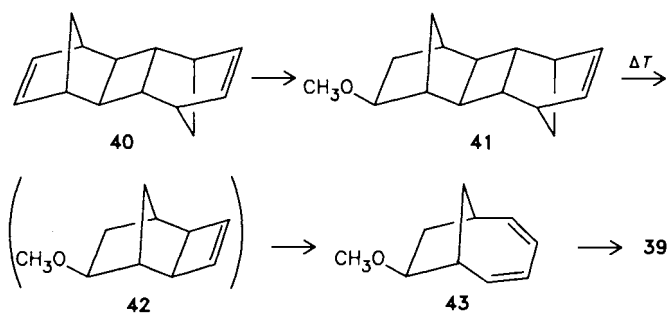
Trimethylsilylester liefert¹³⁾. Nach Umesterung mit Ethanol^{13a)} erhielten wir auf diesem Weg **30** (92%). Mit Natriumhydrid in siedendem Toluol erfolgte 1,3-Eliminierung zum tricyclischen Ester **31** (86%). Hydrolyse (91%), Curtius-Abbau (60%) und Nitrosierung (78%) führten zum Nitroso-carbamat **34**.



Die alkalische Spaltung von **34** mit Kaliumcarbonat in Methanol ergab mit 80% Ausbeute zwei Methylether (**36a**, **37a**) im Verhältnis 2.7:1. Sie wurden durch PGC getrennt und durch ihre ¹H-NMR-Spektren (1 Vinyl-Proton, 1 Proton α zu OCH₃) als Brückenkopf-Alkene ausgewiesen. Zum weiteren Konstitutionsbeweis diente die Hydrierung zu *exo*-2-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**38**) bzw. *exo*-7-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**39**), die auf eindeutigen Wegen dargestellt wurden (s. u.). Ein deutlich höheres Produktverhältnis, **36b**:**37b** = 6.7, ergab die Desaminierung von **34** in Trifluorethanol. Die Zuordnung der Trifluorethylether erfolgte auf Grund übereinstimmender H-H-Kopplungen im Bicyclononen-Gerüst von **36a**, **b** bzw. **37a**, **b**. Nach Kraftfeldrechnungen (MM1) ist Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**36c**) 5.0 kcal/mol stabiler als Bicyclo[4.2.1]non-1-en (**37c**)¹⁴⁾; die experimentellen Hydrierwärmern unterscheiden sich um 5.7 kcal/mol¹⁵⁾. Der Einfluß der Produktstabilität wird durch das schwach nucleophile Trifluorethanol akzentuiert („späterer“ Übergangszustand). Mit $\Delta\Delta G^\ddagger = 0.6$ kcal/mol (Me-

thanol) und 1.1 kcal/mol (Trifluorethanol) unterscheiden sich die Übergangszustände der nucleophilen Substitution weit weniger als die Produkte.

Die Synthese von **38** war unproblematisch, da Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on in drei Schritten aus Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (Norboman-2-on) zugänglich ist¹⁶⁾ und die hieraus durch LiAlH₄-Reduktion entstehenden Bicyclo[4.2.1]nonan-2-ole (*endo*:*exo* = 1.7) einwandfrei zugeordnet wurden¹⁷⁾. Unseres Wissens sind Bicyclo[4.2.1]nonan-7-ole nicht beschrieben, und auch zu Bicyclo[4.2.1]nonan-7-on gibt es nur einen langwierigen Zugang¹⁸⁾. Wir suchten deshalb einen Weg, der rasch und konfigurationsbeweisend **39** ergeben sollte. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien) wurde unter der Einwirkung von Dicarboxyldinitrosyleisen zum [2 + 2]-Addukt **40** dimerisiert¹⁹⁾ und dieses mit Quecksilber(II)acetat/Methanol zu **41** umgesetzt. Die *exo*-Selektivität der Alkoxymercurierung von Norbornen(derivaten)²⁰⁾ sichert die Konfiguration von **41**. Flow-Pyrolyse von **41** bei 490 °C führte unter Abspaltung von Cyclopentadien (Retros-Diels-Alder-Reaktion) und Öffnung des Cyclobuten-Rings von **42** zu **43**, das katalytisch zu **39** hydriert wurde.

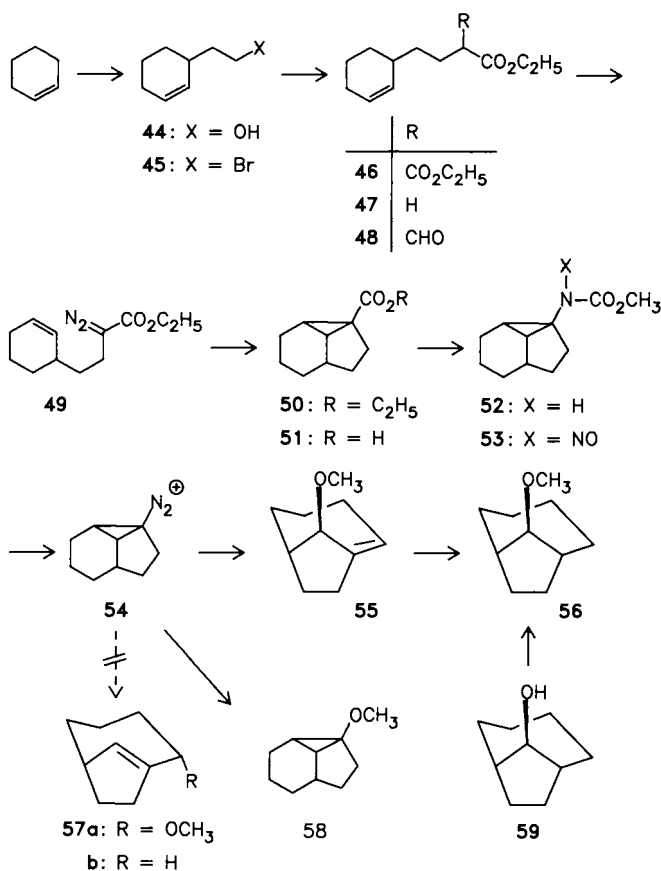


Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan-9-diazonium-Ionen (**54**)

Die Beziehungen zum vorausgehenden Abschnitt werden deutlicher, wenn man **54** (unkorrekt) als Tricyclo[4.2.1.0^{2,9}]nonan-1-diazonium-Ion bezeichnet. Die veränderte Anordnung der Nullbrücke bedingt, daß aus **54** nur noch ein Ringöffnungsprodukt mit *trans*-Cyclooctenstruktur (55) hervorgehen kann; das zweite denkbare Ringöffnungsprodukt wäre ein hochgespanntes *trans*-Cyclohepten (**57a**). Die Bildungsenthalpien der entsprechenden Kohlenwasserstoffe **37c** und **57b** unterscheiden sich um 7.5 kcal/mol (MM1)¹⁴⁾.

Zur Darstellung der Edukte diente wieder die intramolekulare Carben(oid)-Addition. Bis zum Ester **47** war die Synthese grundsätzlich bekannt²¹⁾, wurde aber mit moderneren Methoden abgewandelt. Metallierung von Cyclohexen nach Schlosser und Umsetzung mit Ethylenoxid²²⁾ ergab den Alkohol **44**²¹⁾ (80%), der mit Phosphortribromid in das Bromid **45**²¹⁾ übergeführt wurde. Malonester-Synthese zu **46**²¹⁾ (63%), gefolgt von Deethoxycarbonylierung (DMSO/NaCl/H₂O)²³⁾ lieferte den Ester **47**²¹⁾ (72%). Der Claisen-Kondensation mit Ameisensäure-ethylester (bis 60%) schloß sich eine entformylierende Diazogruppen-Übertragung²⁴⁾ zum Diazoester **49** (35%) an. Wegen unserer schlechten Erfahrungen mit der Reduktion von **12** setzten wir hier keinen

Acyl diazoessigester ein, mußten aber von dem aus **49** erzeugten Carben(oid) befürchten, daß es vorwiegend zum α,β -ungesättigten Ester reagieren könnte. Mit Rhodium(II)-acetat als Katalysator führte die Zersetzung von **49** jedoch glatt zum tricyclischen Ester **50** (62%). Hydrolyse (80%), Curtius-Abbau (59%) und Nitrosierung (61%) ergaben das Nitrosocarbamat **53**.



Nach alkalischer Spaltung von **53** und üblicher Aufarbeitung ließ sich nur ein Reaktionsprodukt isolieren, laut ¹H-NMR-Spektrum (kein =CH–, kein CHOCH₃) der tricyclische Ether **58**. Wurde der Ansatz jedoch unmittelbar nach der Desaminierung katalytisch hydriert, so war neben **58** (77%) ein weiteres Produkt (23%) nachweisbar. Letzteres war identisch mit *anti*-9-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**56**), das wir zum Vergleich durch Methylierung von Bicyclo[4.2.1]nonan-*anti*-9-ol (**59**) darstellten. Wurden Desaminierung und Hydrierung bei –10°C ausgeführt, so unterschied sich das Produktverhältnis (**58**:**56** = 2.8) nur wenig von dem bei Raumtemperatur gefundenen (3.3). Das Auftreten von **56** werten wir als Indiz für die Bildung von *anti*-9-Methoxybicyclo[4.2.1]non-1-en (**55**) aus **54**. Das im vorausgehenden Kapitel beschriebene **37a** unterscheidet sich von **55** nur durch die Stellung der Methoxygruppe. Wir haben keine plausible Erklärung, warum **37a** isolierbar ist, **55** aber nicht. Das zweite denkbare Ringöffnungsprodukt **57a** sollte nach Hydrierung *endo*-2-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan geben. Mit Hilfe eines Vergleichspräparates wurde gesichert, daß sich diese Verbindung nicht unter den Produkten der

Desaminierung/Hydrierung von **53** befand. Entweder wird das energiereichere (s. o.) **57a** nicht gebildet, oder es entzieht sich dem Nachweis durch rasche Folgereaktionen.

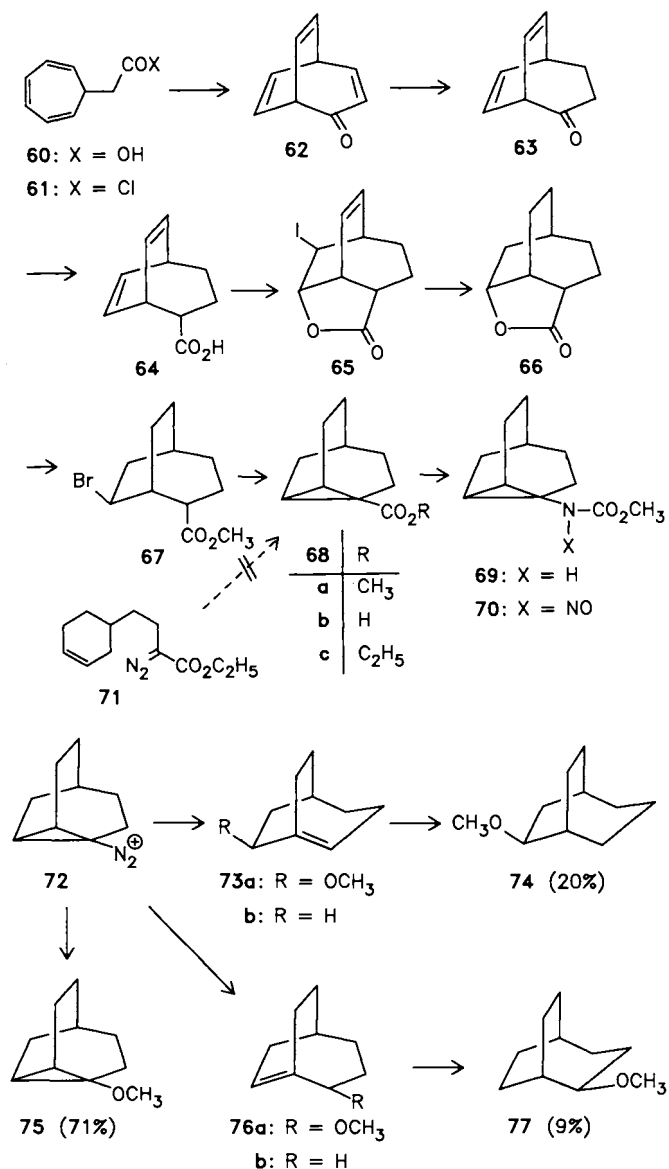
Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-2-diazonium-Ionen (**72**)

Das hier betrachtete Diazonium-Ion **72** besitzt das gleiche Molekülgerüst wie **20**, trägt jedoch die Abgangsgruppe in 2-Position. Aus **72** können Ringöffnung nur Brückenkopf-Alkene vom *trans*-Cyclohepten-Typ hervorgehen. Die berechneten Bildungsenthalpien von **73b** (21.1 kcal/mol) und **76b** (22 kcal/mol) sind ähnlich und etwas kleiner als die von **57b** (24.0 kcal/mol)¹⁴.

Im Gegensatz zur erfolgreichen Carben(oid)-Addition (**49** → **50**) des vorausgehenden Kapitels gelang der analoge Aufbau von **68c** nicht. Der Diazoester **71** reagierte unter Rhodium(II)-Katalyse vorwiegend unter Insertion in die allylischen C–H-Bindungen. Als Alternative blieb die Bildung der Nullbrücke durch 1,3-Eliminierung, auch wenn das hierzu benötigte Edukt **67** relativ schwer zugänglich war. Die Darstellung von Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-on (**62**) folgte bekannten Vorschriften²⁵) (Tropylium-tetrafluorborat und Malonsäure ergeben **60**; Cyclisierung des Säurechlorids **61** mit Triethylamin führt zu **62**). Unsere Versuche, die an C-2 benötigte Carbonsäurefunktion durch Carboxylierung von Bicyclo[3.2.2]nonatrienylkalium²⁶) einzuführen, blieben erfolglos (Reduktion von **62** zum Alkohol, Methylierung, Spaltung des Methylethers mit K/Na, Umsetzung mit CO₂). Eine weitere Möglichkeit zur Umwandlung eines Ketons in die homologe Carbonsäure ist die Reaktion mit Tosylmethylisocyanid (TosMIC)²⁷). Da TosMIC mit α,β -ungesättigten Ketonen zu Heterocyclen reagiert²⁸), mußte zunächst die konjugierte Doppelbindung von **62** selektiv reduziert werden (Li/fl. NH₃/tert-Butylalkohol, 81%). Umsetzung von **63** mit TosMIC, gefolgt von alkalischer Hydrolyse des zunächst gebildeten Nitrils, ergab die Carbonsäure **64** (54%), aus der wir das Iodlacton **65** (89%) erhielten. Durch Hydrierung von **65** mit Adams-Katalysator (PtO₂) in Gegenwart von Triethylamin entstand das Lacton **66** (36%). Die bei **29** erfolgreiche Lactonspaltung mit Trimethylsilyliodid ließ sich nicht auf **66** übertragen. Nach vielen vergeblichen Versuchen führte die Umsetzung von **66** mit Bortribromid und Hexadecyltrimethylammoniumbromid in Benzol²⁹), gefolgt von Methanolyse, zu **67** (23%). Dehydrobromierung mit Natriumhydrid in siedendem Toluol ergab den tricyclischen Ester **68a** (71%). Hydrolyse (93%), Curtius-Abbau (81%) und Nitrosierung (87%) zum Nitrosocarbamat **70** verliefen glatt.

Nach alkalischer Spaltung von **70** konnten wir nur ein Reaktionsprodukt isolieren; laut ¹H-NMR-Spektrum war es der tricyclische Ether **75**. Wurde unmittelbar nach der Desaminierung hydriert, so wurden neben **75** (71%) auch *exo*-6-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan (**74**, 20%) und 2-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan (**77**, 9%) nachgewiesen. Zum Vergleich stellten wir **74** durch Methoxymercurierung von Bicyclo[3.2.2]non-6-en³⁰) und **77** durch Methylierung von Bicyclo[3.2.2]nonan-2-ol³¹) her. Die Gesamtausbeute war nahezu quantitativ, so daß das Verhältnis **74**:**77** annähernd das Ver-

hältnis der Primärprodukte **37a:76a** wiedergeben sollte. Das in größerer Menge gebildete **73a** entspricht dem stabileren Alken **73b**. Nach diesen Befunden lassen sich Brückenkopf-Alkene mit einer „olefinischen Spannung“ (OS)³² von ca. 20 kcal/mol (**73b**: 19.5, **76b**: 20.6 kcal/mol¹⁴) aus Desaminierungsreaktionen durch Hydrierung abfangen. Dies bestärkt uns in der Annahme, daß aus **54** (vorausgehendes Kapitel) kein **57a** gebildet wird (OS von **57b**: 21.6 kcal/mol¹⁴).

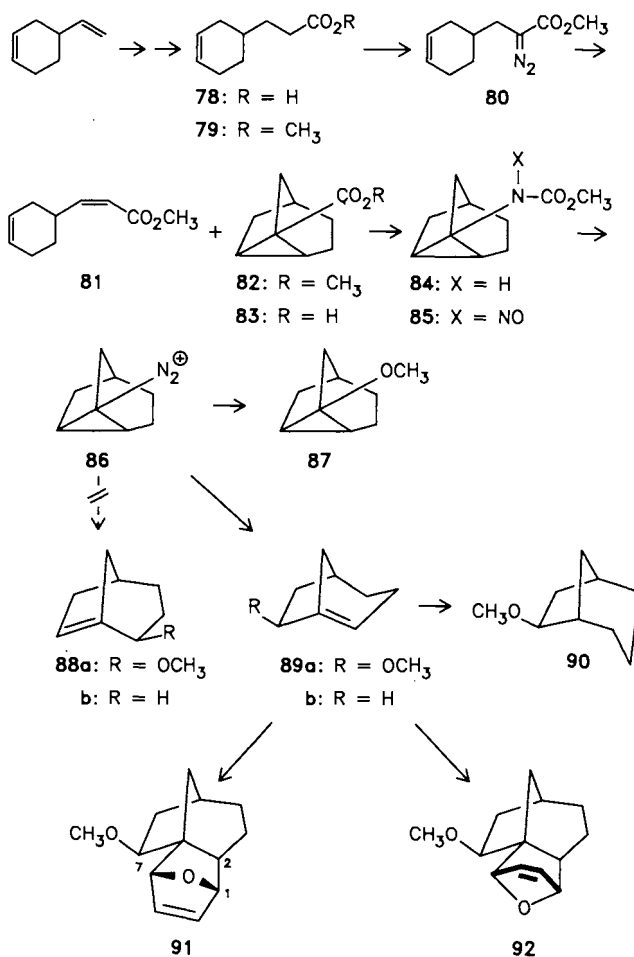


Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1-diazonium-Ionen (**86**)

Wie aus dem homologen **72** können aus **86** Ringöffnungsprodukte vom *trans*-Cyclohepten-Typ entstehen. Sie sind jedoch von einer Methanobrücke (statt einer Ethanobrücke) überspannt und besitzen deshalb eine höhere OS von ca. 28 kcal/mol (s. u.).

Der Aufbau des Molekülgerüsts gelang hier wieder durch intramolekulare Carben(oid)-Addition. Einen effizienten Zugang zu 3-(3-Cyclohexen-1-yl)propansäure (**78**) bietet die

Umsetzung von 4-Vinylcyclohexen mit Propylmagnesiumbromid und Titan-tetrachlorid, gefolgt von Carboxylierung (64%)³³. Der Methylester **79** (79%) wurde nach Regitz²⁴ in den Diazoester **80** (bis 38%) umgewandelt. Die katalytische Zersetzung von **80** lieferte neben dem gewünschten Tricyclus **82** auch das H-Verschiebungsprodukt **81**. Der höchste Anteil an **82** (89%) wurde mit Rhodium(II)-acetat in Cyclohexan bei 60°C erhalten. Zur Trennung wurde das Gemisch zunächst mit Pd-Kohle in Methanol hydriert, wobei nur **81** Wasserstoff aufnahm. Anschließend konnte **82** (72%) durch Niederdruck-Chromatographie isoliert werden. Hydrolyse (94%), Curtius-Abbau (72%) und Nitrosierung (87%) ergab das Nitrosocarbamat **85**.

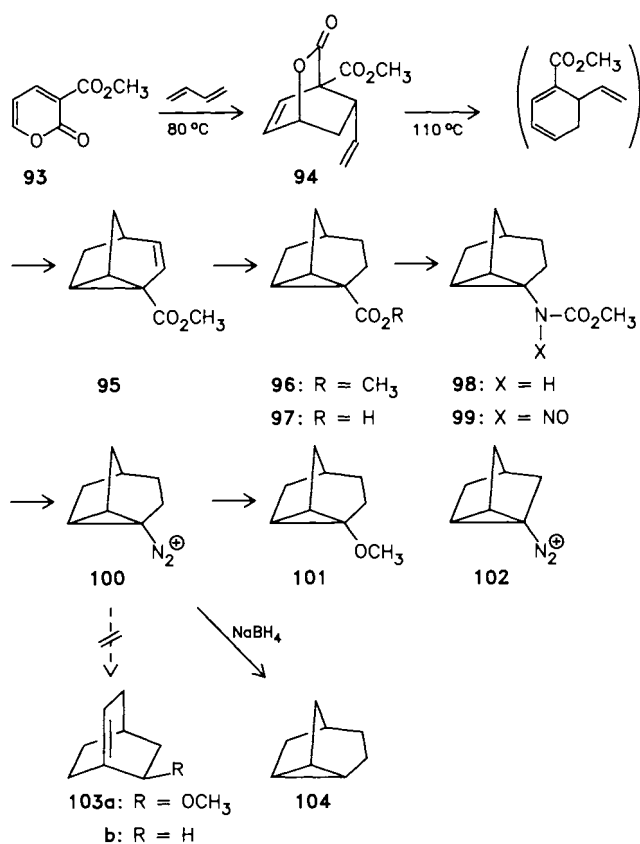


Nach alkalischer Spaltung von **85** in Methanol ließ sich als einziges Produkt der tricyclische Ether **87** isolieren. Hydrierung der Desaminierungslösung mit frisch bereitetem Raney-Nickel ergab **87** und *exo*-6-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (**90**) im Verhältnis 3:1. Ein Vergleichspräparat von **90** erhielten wir durch Methylierung von Bicyclo[3.2.1]octan-6-ol³⁴. Wurde der Desaminierungslösung Furan zugesetzt, so traten neben **87** (74%) die Furan-Addukte **91** (11%) und **92** (15%) von **89a** auf. Sie unterscheiden sich nur durch die Orientierung des Furan-Teils relativ zum Bicyclo[3.2.1]octan-Gerüst, wie aus der chemischen Verschiebung von 7-H (bei **91** im Anisotropiekegel der C=C-Bindung, $\delta = 2.91$; bei **92** $\delta = 3.28$) und dem Kopplungsmuster

von 1-H hervorgeht. Hydrierungsprodukte oder Furan-Addukte des zweiten denkbaren Brückenkopf-Alkens **88a** wurden nicht gefunden. Dies ist überraschend, da die OS von **88b** (27.2 kcal/mol) um 1.4 kcal/mol niedriger ist als die von **89b** (28.6 kcal/mol)¹⁴.

Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-2-diazonium-Ionen (**100**)

Im Gegensatz zum isomeren Diazonium-Ion **86** könnte aus **100** nur ein Ringöffnungsprodukt vom *trans*-Cyclohexen-Typ hervorgehen. Die hohe Ringspannung von Bicyclo[2.2.2]oct-1-en (**103b**, OS 40.4 kcal/mol)¹⁴ macht die Bildung von **103a** aus **100** unwahrscheinlich. Das Experiment bestätigt diese Erwartung.



Das Molekülgerüst konnte hier durch die elegante Synthese des Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-2-carbonsäureesters **95** nach Imagawa et al.³⁵ aus 2-Pyron-3-carbonsäureester **93** und Butadien aufgebaut werden. Bei der Hydrierung von **95** wurde auch unter milden Bedingungen der Dreiring angegriffen, so daß wir **96** aus dem Produktgemisch nur mit 32% Ausbeute isolierten. Hydrolyse (91%), Curtius-Abbau (77%) und Nitrosierung (88%) zum Nitrosocarbamat **99** verliefen glatt.

Die Spaltung von **99** mit Kaliumcarbonat in Methanol führte praktisch quantitativ (GC-Ausb. 96%) zum tricyclischen Ether **101**. Eventuelle Folgeprodukte von **103a** (Methanol-Addukt, Dimere) konnten wir nicht nachweisen. Auch wenn sich der Desaminierung unmittelbar eine Hy-

drierung anschloß, wurde nur **101** gefunden. Trotz vollständiger Erhaltung des Dreirings verhält sich **100** deutlich anders als das Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan(Nortricyclen)-1-diazonium-Ion (**102**)³⁶. Mit 2-Naphthol(at) zeigt **102** Azokupplung, **100** nicht. Mit Methanol reagiert **102** nicht unter Etherbildung, sondern unter Hydrid-Übertragung zu Nortricyclen. Aus **100** erhielten wir Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan (**104**) nur in Gegenwart von NaBH₄. Mit Kaliumcarbonat als Base entstanden **101** und **104** im Verhältnis 56:44, mit 2 M Natriummethylat im Verhältnis 39:61. Mit CH₃OD/NaOCH₃ wurden 0.60 D in **104** eingebaut. Demnach verläuft die Reduktion von **100** wie die von **102** über eine Diazen(Diimid)-Zwischenstufe³⁶, benötigt aber einen wesentlich stärkeren Hydrid-Donor. Die Unterschiede im Verhalten von **100** und **102** weisen darauf hin, daß **100** wesentlich leichter Stickstoff abspaltet und ein Carbokation generiert als **102**. Obwohl die aus **100** hervorgehende Zwischenstufe einem Cyclopropylkation nahekommt, kann die Einebnung des positiv geladenen Kohlenstoffs weiter fortschreiten als bei dem Zerfall von **102**.

Zusammenfassende Diskussion

Das Verhalten der hier untersuchten tricyclischen Diazonium-Ionen reicht von vollständiger Öffnung des Dreirings (**20**, **35**) über konkurrierende Ringöffnung und Ring-erhaltung (**54**, **72**, **86**) bis zur ausschließlichen Bildung tricyclischer Produkte (**100**). Die Tendenz zur Ringöffnung sinkt mit zunehmender „olefinischer Spannung“ (OS)³² der entstehenden Brückenkopf-Alkene. Schleyers Regel, wonach Brückenkopf-Alkene mit OS ≤ 17 kcal/mol isolierbar sind¹⁴, wird durch die hier erhaltenen Methoxyderivate mit einer Ausnahme (**55**) bestätigt. Bei einigen Diazonium-Ionen (**35**, **54**, **72**, **86**) konnte die Ringöffnung zu zwei isomeren Brückenkopf-Alkenen führen. In zwei Fällen (**35**, **72**) wurden Produktgemische erhalten, in denen jeweils das stabilere Alken überwog. Daß **54** nur ein Ringöffnungsprodukt (**55**) ergab, läßt sich mit der wesentlich höheren Spannung (ΔOS = 7.5 kcal/mol) des zweiten Isomeren (**57**) erklären. Dagegen kann man die „einseitige“ Umwandlung von **86** in **89a** nicht aus den Produktstabilitäten ableiten.

Die thermochemische Betrachtung der Reaktionsprodukte macht auch nicht verständlich, warum überhaupt Ringöffnung erfolgt. Bei allen von uns bearbeiteten Systemen sind die Tricyclen wesentlich stabiler als die Brückenkopf-Alkene (Tab. 1). Die treibende Kraft der Ringöffnung ist daher auf der Stufe der Carbokationen zu suchen. Leider fehlt es hier an theoretischer Interpretationshilfe. Carbokationen-Kraftfelder können zwar Brückenkopf-Carbokationen beschreiben, sind aber für die hier auftretenden Spezies nicht parametrisiert³⁸. MINDO/3 und STO-3G ergeben für das Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-1-yl-Kation (Zwischenstufe aus **86**) weitgehende Ladungslagerung an C-1. Die Ladungen an C-2,7 und ihre Unterschiede sind zu klein, um daraus Folgerungen für die Bildung von **89a** (nicht von **88a**) zu ziehen³⁹. Die interessante Frage, ob bei partieller Ringöffnung Energiegewinn nur durch Einebnung der positivierten C-Atome oder auch durch Ladungsdelokalisierung erzielt wird, bleibt vorerst offen.

Tab. 1. Bildungsenthalpien (ΔH_f^0 , kcal/mol) von Brückenkopf-Alkenen und Tricycloalkanen

	MM1 ¹⁴⁾	MM2 ³⁷⁾		MM2
Bicyclo[3.3.1]non-1-en	10.7	11.2	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonan	3.6
Bicyclo[4.2.1]non-1-en (37c)	16.6	17.4	Tricyclo[4.2.1.0 ^{2,8}]nonan	7.0
Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (36c)	11.5	12.2		
Bicyclo[4.2.1]non-1(9)-en (57b)	24.0		Tricyclo[4.3.0.0 ^{2,9}]nonan	6.4
Bicyclo[3.2.2]non-1-en (73b)	21.1	22.9	Tricyclo[3.3.1.0 ^{2,8}]nonan	3.6
Bicyclo[3.2.2]non-1(7)-en (76b)	22.2			
Bicyclo[3.2.1]oct-1-en (89b)	31.0	31.2	Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,7}]octan	9.1
Bicyclo[3.2.1]oct-1(7)-en (88b)	29.6			
Bicyclo[2.2.2]oct-1-en (103b)	42.7			

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein für quantenchemische Rechnungen, Herrn Dr. K. H. Kampmann für Bicyclononan-Synthesen und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

9-Oxotricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-1-carbonsäure-ethylester (12): 74.6 g (0.47 mol) 4-Cyclohepten-1-carbonylchlorid (8)⁶⁾ und 140 g (1.23 mol) Diazoessigsäure-ethylester⁴⁰⁾ wurden 3 d bei 60°C gerührt. Man destillierte im Ölpumpenvak. bis 80°C Badtemp. überschüssigen Diazoessigester und bei der Reaktion entstandenen Chloressigester ab. Zurück blieben 112 g (101%) roher Diazoester 10. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.65 m (2H), 4.15 q (J = 7 Hz, 2H), 3.4 m (1H), 2.35–1.1 m (11H, darin, 1.3 t, J = 7 Hz); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2120 (C=N₂), 1650 cm⁻¹ (C=O).

Man tropfte 56.0 g (0.23 mol) rohes 10 innerhalb von 6 h zu einer siedenden Lösung von 20 g Kupfer(II)-acetylacetonat in 2 l trockenem Benzol. Man erhitzte weitere 15 h unter Rückfluß (nun war die IR-Bande bei 2120 cm⁻¹ verschwunden), ließ abkühlen, filtrierte und entfernte das Benzol i. Vak. Der Rückstand wurde in wenig Ether aufgenommen und erneut filtriert. Man verdünnte das Filtrat mit Ether auf 500 ml und schüttelte intensiv mit 100 ml Wasser, 3 g Natriumcarbonat und 3 g Ammoniumchlorid. Die blaue, wäßrige Phase wurde abgetrennt und der Waschvorgang mehrmals wiederholt, bis die wäßrigen Auszüge farblos blieben. Die rotbraune Etherphase trocknete man mit Magnesiumsulfat, engte ein und chromatographierte mit Ether an Kieselgel. Als zweite Fraktion erhielt man 18 g eines Feststoffs, der nach Umkristallisieren aus Ether 15.2 g (31%, bezogen auf 8) farbloses 12 ergab, Schmp. 68–69°C, Reinheit (GC) 99.6%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.15 q (J = 7 Hz, 2H), 2.35–1.35 m (11H), 1.18 t (J = 7 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 206.0 (C-9), 169.3 (CO₂R), 60.9 (OCH₂), 44.5 (C-5), 37.4 (C-2,8), 36.9 (C-1), 30.1 (C-4,6), 16.0 (C-3,7), 14.0 (CH₃).

C₁₂H₁₆O₃ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.37 H 7.72

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-1-carbonsäure-ethylester (16): Zu 8.75 g (42 mmol) 12 in 100 ml trockenem Ether gab man bei 0°C 10.5 ml Et₂O–BF₃. Nach 15 min tropfte man 5.25 ml (5.8 g, 62 mmol) 1,2-Ethandithiol zu und rührte weitere 4 h bei 0°C. Man verdünnte mit 100 ml Ether, wusch zweimal mit je 50 ml 10proz. Natronlauge und mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte den Ether im Rotationsverdampfer. Zurück blieben 11.5 g (96%) 13, Schmp. 64°C (aus Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.1 q (J = 7 Hz, 2H), 3.5 m (4H), 2.3–1.3 m (11H), 1.2 t (J = 7 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 172.5 (CO₂R), 70.3 (C-9), 60.0 (OCH₂), 40.4 (SCH₂CH₂S), 35.3 (C-5), 30.9 (C-1), 29.0 (C-2,8), 26.0 (C-4,6), 15.1 (C-3,7), 14.0 (CH₃).

Entschwefelung von 13 mit deaktiviertem Raney-Nickel: Zu 60 g Natriumhydroxid in 250 ml Wasser gab man unter Eiskühlung in-

nerhalb 1 h 50 g Nickel-Aluminium-Legierung (1:1) (Innentemp. unter 25°C). 30 min nach beendeter Zugabe wurde 15 h auf 50°C erwärmt. Man dekantierte, wusch mit 125 ml 2 N NaOH und anschließend 40mal mit je 125 ml Wasser, dreimal mit je 125 ml Ethanol und dreimal mit je 125 ml trockenem Ethanol. Die Suspension des Raney-Nickels in Ethanol wurde mit 5 ml Cyclohexan 1 h gerührt, mit 1.0 g (3.5 mmol) 13 in 20 ml trockenem Ethanol versetzt und weitere 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man dekantierte, wusch zweimal mit je 200 ml Cyclohexan, engte die vereinigten organischen Phasen im Rotationsverdampfer ein, nahm den Rückstand in Ether auf, filtrierte und engte erneut ein: 0.48 g Produktgemisch, das mittels HPLC (Kieselgel, 5 μ , Ether/Hexan 1:20) getrennt wurde. Die 1. Fraktion enthielt 0.14 g Bicyclo[3.2.2]non-6-en-6-carbonsäure-ethylester (15). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3 dd (J = 8 und 1.5 Hz, 1H), 4.2 q (J = 7 Hz, 2H), 3.05 m (1H), 2.6 m (1H), 2.0–1.1 m (10H), 1.3 t (J = 7 Hz, 3H). — Die 2. Fraktion enthielt 0.26 g 16 (s. u.): wegen teilweiser Überlappung waren beide Fraktionen nicht völlig rein.

Entschwefelung von 13 mit aktivem Raney-Nickel: Mit 250 g Nickel-Aluminium-Legierung (1:1) und 315 g Natriumhydroxid in 1.3 l Wasser verfuhr man wie oben, jedoch ohne Desaktivierung mit Cyclohexan. Das frisch dargestellte Raney-Nickel, 11.0 g (39 mmol) 13 und 400 ml trockenes Ethanol wurden 50 min gerührt, wobei sich die Mischung auf 40°C erwärmte. Man dekantierte, wusch das Raney-Nickel dreimal mit je 300 ml Ethanol, engte die vereinigten Ethanol-Lösungen ein, nahm in Ether auf, filtrierte und erhielt nach Einengen 5.5 g Produktgemisch, das mittels HPLC (Kieselgel, 5 μ , Ether/Hexan 1:25) getrennt wurde. Die 1. Fraktion enthielt 1.8 g *exo/endo*-Bicyclo[3.2.2]nonan-2-carbonsäure-ethylester (?) (60:40), die 2. Fraktion 3.5 g (47%) 16, Reinheit (GC) 99.5%. Eine Probe wurde durch PGC (1 m SE 30, 130°C) von Lösungsmittelresten befreit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.1 q (J = 7 Hz, 2H), 2.2–1.1 m (13H), 1.25 t (J = 7 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 176.5 (CO₂R), 60.1 (OCH₂), 27.3 (C-5), 26.5 (C-9), 23.9 (C-2,8), 21.6 (C-4,6), 16.6 (C-3,7), 14.2 (CH₃).

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.08 H 9.33

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-1-carbonsäure (17): 3.5 g (18 mmol) 16 in 100 ml Methanol wurden mit 1.75 g (31 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser 8 h bei 60°C gerührt. Man verdünnte mit 200 ml Wasser und schüttelte zweimal mit je 50 ml Ether aus. Die wäßrige Phase wurde mit 1 N H₂SO₄ angesäuert und fünfmal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Ethers i. Vak. (zuletzt im Ölpumpenvak.) verblieben 2.9 g (97%) 17, Schmp. 123–124°C (aus Aceton). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.4 s, br (1H), 2.3–1.3 m (13H).

C₁₀H₁₄O (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.32 H 8.40

N-(Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-1-yl)carbamidsäure-methylester (**18**): Zu 2.0 g (12 mmol) **17** in 12 ml Aceton gab man bei 0°C 1.28 g (12.4 mmol) Triethylamin in 5 ml Aceton. Nach 10 min tropfte man langsam 1.39 g (12.4 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 5 ml Aceton zu, rührte 1 h bei 0°C und gab dann langsam 1.6 g (24.6 mmol) Natriumazid in 8 ml Wasser zu. Nach weiteren 45 min goß man in 75 ml Eiswasser und schüttelte fünf mal mit je 20 ml Toluol aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 20°C auf ca. 20 ml eingengt (IR: $\nu_{N_3} = 2110 \text{ cm}^{-1}$). Diese Lösung tropfte man innerhalb 45 min in einen auf 120°C vorgeheizten Kolben und erwärmte anschließend noch 30 min unter Rückfluß (IR: $\nu_{NCO} = 2190 \text{ cm}^{-1}$). Man ließ abkühlen, gab 20 ml trockenes Methanol zu, rührte ca. 12 h bei Raumtemp., erhitze 1 h unter Rückfluß und entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (zuletzt im Ölpumpenvak.). Man erhielt 1.65 g (70%) rohes **18** (Schmp. 103–107°C), nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 112°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.0 \text{ s, br (1H), 3.65 \text{ s (3H), 2.3–1.1 m (11H), 1.05 m (2H)}$.

C₁₁H₁₇NO₂ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17
Gef. C 67.58 H 8.70 N 7.27

Nitrosierung von 18 und Desaminierung von 19: Zu 1.0 g (5.1 mmol) **18**, 3.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 2.6 g Natriumsulfat in 100 ml trockenem Dichlormethan tropfte man bei –13°C 1 ml (0.69 g, 7.5 mmol) Distickstofftetroxid in 20 ml Ether. Nach 15 min entfernte man überschüssiges N₂O₄ und einen Teil der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, verdünnte mit 100 ml Ether, wusch mit kalter NaHCO₃-Lösung und kalter Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Natriumsulfat und engte i. Vak. ein. Den Rückstand chromatographierte man mit Ether/Pentan (1:1) an einer Kieselgel-Säule (20 × 2.0 cm), die mit feuchtem Ether und mit Ether/Pentan (1:1) gespült war. Man fing die intensiv gelbe Fraktion von **19** auf und erhielt nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. (zuletzt im Ölpumpenvak.) 1.09 g (95%) **19**, das im Kühlschrank bei –10°C erstarrte und einige Zeit haltbar war, sich bei Raumtemp. aber langsam zersetzte. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.1 \text{ s (3H), 2.5–1.3 m (11H), 0.95 m (2H)}$.

Zu einer Suspension von 0.16 g Kaliumcarbonat in 1 ml trockenem Methanol tropfte man 50 mg (0.22 mmol) **19** in 1 ml trockenem Methanol. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. war die Lösung entfärbt und die Stickstoffentwicklung beendet. Man verdünnte mit Natriumchloridlösung und schüttelte dreimal mit je 0.5 ml Tetrachlormethan aus. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat war durch GC (84 m Carbowax, 100°C) neben *exo*-8-Methoxybicyclo[3.3.1]non-1-en (**21**) nur Dimethylcarbonat nachweisbar. Die Ausbeute an **21** wurde mit internem Standard (*exo*-2-Methoxy-6,6-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan) zu 84% bestimmt. Mittels PGC (0.5 m Carbowax + KOH, 90°C) wurde **21** abgetrennt. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu} = 2990, 2900, 2840, 1610, 1440, 1350, 1330, 1205, 1080, 1055, 1020, 1010, 990, 950, 810, 785 \text{ cm}^{-1}$. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.0 \text{ t (} J = 7 \text{ Hz, 1H), 4.1 t (} J = 5 \text{ Hz, 1H), 3.3 \text{ s (3H), 2.7–1.3 m (9H), 1.3–0.5 m (2H)}$.

Hydrieren der Lösung von **21** in CCl₄ mit 10% Pd-C bei Raumtemp. und Normaldruck ergab **22**. Zum GC-Vergleich wurde nach Lit.¹⁰⁾ dargestelltes Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol (*exo:endo* = 3:2) und durch LiAlH₄-Reduktion von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on⁴¹⁾ dargestellter Alkohol (*exo:endo* = 0.03) mit Natriumhydrid/Methyliodid in THF verethert. Das Hydrierungsprodukt von **21** war mit dem *exo*-Isomeren identisch; das *endo*-Isomere entstand bei der Desaminierung und Hydrierung nicht.

Zur Darstellung von 1, *exo*-2-Dimethoxybicyclo[3.3.1]nonan (**24**) desaminierte man 0.24 g (1.07 mmol) **19** wie oben, schüttelte aber zweimal mit je 20 ml Pentan aus. Nach Trocknen mit Magnesium-

sulfat gab man zu der Pentanlösung von **21** 30 ml Methanol und 3 Tropfen 70proz. Perchlorsäure. Nach 7 h bei Raumtemp. war **21** nicht mehr nachweisbar (GC). Man wusch zweimal mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer auf 0.5 ml ein und isolierte **24** durch PGC (0.5 m SE 30, 135°C), Ausb. 80 mg (48%, bezogen auf **19**). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.4 \text{ s + m (4H), 3.2 \text{ s (3H), 2.15–1.1 m (13H)}$.

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.54 H 10.88

Zur Darstellung des Addukts **25** desaminierte man 0.21 g (0.98 mmol) **19** wie oben und tropfte die CCl₄-Lösung von **21** zu 0.40 g (1.42 mmol) 1,3-Diphenylisobenzofuran in 30 ml CCl₄. Nach 4 h bei Raumtemp. war **21** laut GC vollständig umgesetzt. Nach Einengen erhielt man einen farblosen Feststoff (0.52 g), der mit 5 ml Ether digeriert wurde. Den unlöslichen Anteil (0.31 g) nahm man in Chloroform auf und trennte mittels HPLC (Kieselgel, 5 μ , *n*-Hexan/Ether = 6:4) in zwei Fraktionen. Die erste Fraktion wurde erneut mit *n*-Hexan/Ether (15:1) aufgetrennt und lieferte als mittlere Fraktion 40 mg **25**, Schmp. 190°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.3–8.1 \text{ m (2H), 7.7–7.1 m (12H), 3.2 \text{ s (3H), 2.15–0.8 m (13H)}$.

C₂₈H₃₀O₂ (398.6) Ber. C 84.38 H 7.59 Gef. C 84.41 H 7.47

anti-9-Hydroxybicyclo[3.2.2]nonan-*exo*-6-carbonsäurelacton (**29**): 36.7 g (0.39 mol) 1,3-Cycloheptadien⁴²⁾, 42.0 g (0.49 mol) Acrylsäure-methylester, 3.0 g (20 mmol) Aluminiumtrichlorid und 500 ml Benzol wurden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man destillierte das Benzol weitgehend ab, versetzte den Rückstand mit Ether und 2 N NaOH, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat, entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und destillierte i. Vak. Ausb. 28.7 g (41%) **26**¹¹⁾, Sdp. 62–64°C/0.01 Torr, Reinheit (GC) 95%.

Alkalische Hydrolyse (vgl. **17**) ergab die Carbonsäure **27** mit 96% Ausb., Schmp. 72–74°C (Lit.¹¹⁾ 69–70°C). Hieraus erhielt man nach Lit.¹¹⁾ das Iodlacton **28** mit 81% Ausb., Schmp. 92°C (aus Ether).

Zu 25.0 g (85.6 mmol) **28** in 125 ml trockenem Ether tropfte man bei 0°C unter Stickstoff 26.0 g (89.4 mmol) Tributylzinnhydrid in 25 ml trockenem Ether. Nach Ende des Zutropfens hatte sich das Iodlacton gelöst. Man rührte 3 h, gab 125 ml Ether zu und schüttelte mehrmals mit 1 N NaOH aus, bis die wäßrige Phase stark alkalisch blieb. Man trocknete mit Magnesiumsulfat, entfernte den Ether i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Pentan um; Ausb. 10.3 g (72%) **29**, Schmp. 170°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.55 \text{ t (} J = 5 \text{ Hz, 1H), 2.8–2.3 m (2H), 2.3–1.2 m (11H)}$.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.36 H 8.47

Tricyclo[4.2.1.0^{2,8}]nonan-1-carbonsäure (**32**): Zu 8.4 g (50.5 mmol) **29** in 60 ml trockenem Dichlormethan spritzte man durch ein Septum 7.5 ml (10.5 g, 52.5 mmol) Trimethylsilyliodid⁴³⁾. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wurden weitere 2 ml (14 mmol) Trimethylsilyliodid und 3.5 ml (60 mmol) trockenes Ethanol zugegeben. Nach 3 d entfernte man die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer; zurück blieben 15.0 g (92%) rohes **30**; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.6 \text{ td (} J = 9 \text{ und } 2.6 \text{ Hz, 1H), 4.05 \text{ q (} J = 7 \text{ Hz, 2H), 2.9 t (} J = 9 \text{ Hz, 1H), 2.7–1.0 m (12H), 1.3 t (} J = 7 \text{ Hz, 3H)}$.

7.0 g (0.16 mol) 55proz. Natriumhydrid-Dispersion in Öl wurden mit trockenem Toluol gewaschen und mit 14.8 g (46 mmol) rohem **30** in 200 ml Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zwischen Wasser und Ether verteilt; die organische Phase trocknete man mit Magnesiumsulfat und entfernte die Lösungsmittel i. Vak. Zurück blieben 7.8 g (86%) Tricyclo[4.2.1.0^{2,8}]nonan-1-carbonsäure-ethylester (**31**), von dem ein kleiner Teil durch PGC (1.5 m SE 30, 130°C) gereinigt wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta =$

4.1 q ($J = 7$ Hz, 2H), 2.7–2.1 m (3H), 2.1–1.1 m (10H), 1.25 t ($J = 7$ Hz, 3H).

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.28 H 9.35

Alkalische Hydrolyse (vgl. 17) von 8.0 g (41.7 mmol) **31** ergab 6.2 g (91%) **32**, Schmp. 78°C (aus Pentan). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.5$ s, br (1H), 2.7–2.1 m (3H), 2.1–1.1 m (10H).

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.13 H 8.41

N^2 -(Tricyclo[4.2.1.0^{2,8}]non-1-yl)carbamidsäure-methylester (**33**): Curtius-Abbau von 2.4 g (14.5 mmol) **32** nach der Vorschrift für **18** ergab 1.7 g (60%) rohes **33**, Schmp. 110°C (aus Petrolether 60–80°C). Das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von **33** zeigte Signalaufspaltungen für NH und OCH_3 , die auf behinderte Rotation um die CO–NH-Bindung hinweisen: $\delta = 5.19$ s, br (0.8H), 5.07 s, br (0.2H), 3.67 s, br (0.6H), 3.57 s, br (2.4H), 2.8–2.0 m (3H), 1.95–1.7 m (3H), 1.53 d ($J = 13.3$ Hz, 1H), 1.48–1.38 m (2H), 1.35–1.2 m (3H), 1.18–1.1 m (1H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 51.5, 44.3, 37.1, 33.4, 32.9, 31.5, 29.1, 26.4, 23.4, 22.1$ (C=O nicht sichtbar).

$C_{11}H_{17}NO_2$ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17
Gef. C 67.69 H 8.80 N 7.20

Nitrosierung von **33** und Desaminierung von **34**: 0.40 g (1.8 mmol) **33** wurden nach den Angaben für **18** nitrosiert. Nach analoger Aufarbeitung Ausb. 0.36 g (78%) **34**, Schmp. 25–27°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.1$ s (3H), 2.7–2.1 m (3H), 2.1–1.1 m (10H).

Spaltung von **34** mit Kaliumcarbonat/Methanol ergab **36a** und **37a** im Verhältnis 73:27, Ausb. (GC) 80%. Die Isomeren wurden mittels PGC (2 m Carbowax + KOH, 115°C) getrennt. *exo*-2-Methoxybicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**36a**): 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.75$ dt ($J = 4.4$ und 2.2 Hz, 1H), 4.0 t ($J = 7.5$ Hz, 1H), 3.32 s (3H), 2.95–2.4 m (2H), 2.35–0.7 m (9H). – Hydrierung ergab *exo*-2-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**38**) (s. u.). – *exo*-8-Methoxybicyclo[4.2.1]non-1-en (**37a**): 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.62$ dd ($J = 8.3$ und 6.3 Hz, 1H), 4.13 m (1H), 3.25 s (3H), 2.9–2.3 m (2H), 2.3–1.1 m (9H). – Hydrierung ergab *exo*-7-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**39**) (s. u.).

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59

36a: Gef. C 78.78 H 10.62

37a: Gef. C 78.90 H 10.68

0.30 g (1.34 mmol) **34** in 2 ml Trifluorethanol wurden zu einer Suspension von 0.30 g Kaliumcarbonat in 5 ml Trifluorethanol getropft. Gasentwicklung und Entfärbung verliefen deutlich langsamer als in Methanol (ca. 2 h). Man verteilte zwischen Wasser und Pentan, trocknete die organische Phase mit Kaliumcarbonat, engte ein und isolierte **36b** und **37b** (87:13) durch PGC (wie oben). – 1H -NMR ($CDCl_3$): **36b** $\delta = 5.84$ dt ($J = 4.6$ und 2.3 Hz, 1H), 4.28 t ($J = 7.4$ Hz, 1H), 3.80 q ($J = 8.9$ Hz, 1H), 3.79 q ($J = 8.75$ Hz, 1H), 2.95–2.4 m (2H), 2.3–0.7 m (9H); **37b** $\delta = 5.68$ dd ($J = 8.4$ und 6.3 Hz, 1H), 4.38 d, br ($J = 5.5$ Hz, 1H), 3.72 q ($J = 8.9$ Hz, 1H), 3.70 q ($J = 8.75$ Hz, 1H), 2.9–2.3 m (2H), 2.3–1.1 m (9H).

$C_{11}H_{15}F_3O$ (220.2) Ber. C 59.99 H 6.86

36b + **37b**: Gef. C 59.95 H 6.94

exo-2-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**38**): Bicyclo[4.2.1]non-3-en-2-on^{16a} wurde in Essigsäure-ethylester mit 10% Pd-C bei Raumtemp. und Normaldruck zu Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on^{16b} hydriert; Ausb. 86%, Schmp. 90–91°C. $LiAlH_4$ -Reduktion des Ketons ergab 91% eines Gemischs von Bicyclo[4.2.1]nonan-*exo*- und -*endo*-2-ol¹⁷ (37:63), das wir mit Natriumhydrid/Methyliodid methylierten. Aus dem Gemisch der Methylether (*exo*:*endo* = 36:64) wurde das *exo*-Isomere **38** durch PGC (5 m Carbowax + KOH, 110°C) abge-

trennt. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.32$ s (3H), 3.15 m (1H), 2.65–2.2 m (2H), 2.05–1.15 m (12H).

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.79 H 11.66

exo-7-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**39**): 6.1 g (33.2 mmol) Penta-cyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradeca-5,11-dien (**40**)¹⁹ in 50 ml Ether und 50 ml Methanol gab man unter Rühren zu einer Suspension von 10.6 g (33.3 mmol) Quecksilber(II)-acetat in Methanol. Nach 15 min tropfte man 30 ml 3 N NaOH und anschließend 30 ml 0.5 M $NaBH_4$ in 3 N NaOH zu. Man rührte 2 h, dekantierte vom ausgefallenen Quecksilber und schüttelte zweimal mit Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und an Kieselgel (20–45 μ , Säule 25 \times 1.5 cm) mit Hexan/Ether (98:2) chromatographiert. Nach unverändertem **40** erschien der gewünschte Ether **41** (1.3 g, 18%) als zweite Fraktion; ein kleiner Teil wurde durch PGC (1 m SE 30, 150°C) weiter gereinigt. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.0$ m (2H), 3.3 s (3H), 3.2 m (1H), 2.75 m (2H), 2.3 m (1H), 2.15 m (1H), 2.0–1.1 m (10H).

$C_{15}H_{20}O$ (216.3) Ber. C 83.29 H 9.32 Gef. C 83.14 H 9.33

0.18 g (0.83 mmol) **41** und 50 mg Triethylamin in 2 ml trockenem Ether tropfte man in ein 30 cm langes, senkrecht stehendes Quarzrohr, das mit Raschigringen gefüllt, auf 490°C geheizt und von Stickstoff durchspült war. Die Produkte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen und durch PGC (1.5 m SE 30, 120°C) getrennt. Man erhielt 40 mg (32%) **43**. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.25$ –5.5 m (4H), 3.78 dd, br ($J = 6$ und 3.7 Hz, 1H), 3.28 s (3H), 2.9–2.6 m (2H), 2.3 dd, br ($J = 12$ und 6.7 Hz, 1H), 2.15–1.85 m (2H), 1.65 d, br ($J = 12$ Hz, 1H).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.82 H 9.25

43 wurde in trockenem Ether mit 10% Pd-C bei Raumtemp. und Normaldruck in 4 h vollständig hydriert (GC-Kontrolle). Man filtrierte, engte ein und reinigte **39** durch PGC (1.5 m SE 30, 120°C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.54$ t ($J = 5.4$ Hz, 1H), 3.27 s (3H), 2.65–2.2 m (2H), 2.1–1.1 m (12H).

$C_{10}H_{18}O$ (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.90 H 11.68

Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan-9-carbonsäure-ethylester (**50**): Aus Cyclohexen wurde nach Lit.²² 2-(Cyclohex-2-en-1-yl)ethanol (**44**) dargestellt (80%), mit Phosphortribromid/Pyridin in das Bromid **45**²¹ übergeführt (51%) und letzteres mit Natriummalonester (Ethanol, 16 h Rückfluß) zu **46**²¹ umgesetzt (63%). 18.0 g (67 mmol) **46**, 4.7 g (80 mmol) Natriumchlorid, 4.3 g (0.27 mol) Wasser und 65 ml Dimethylsulfoxid erhitzte man 18 h auf 158°C (vgl. Lit.²³), verteilte zwischen Wasser und Ether und erhielt aus der organischen Phase durch Destillation 9.5 g (72%) **47**²¹, Sdp. 65°C/0.01 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.6$ s, br (2H), 4.15 q ($J = 7$ Hz, 2H), 2.4–1.0 m (13H), 1.3 t ($J = 7$ Hz, 3H).

5.0 g (23.5 mmol) **47** und 8.0 g (108 mmol) Ameisensäure-ethylester in 15 ml trockenem Ether tropfte man innerhalb 45 min zu 2.0 g (87 mmol) Natrium in 70 ml Ether. Man rührte 18 h bei Raumtemp. (weitgehende Auflösung der Natrium-Stücke), gab vorsichtig Wasser zu, schüttelte die wäßrige Phase mit Ether aus und säuerte sie mit verd. Schwefelsäure an. Man extrahierte mit Ether, trocknete die Etherauszüge mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand, 3.4 g (60%) rohes **48**, wurde in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 4.5 ml Triethylamin versetzt. Bei 0°C tropfte man 3.0 g (15.2 mmol) 4-Toluolsulfonylazid⁴⁴ in 3 ml Dichlormethan zu, ließ ca. 12 h bei Raumtemp. rühren, gab 1.7 g Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan zu und trennte die Phasen. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das

Rohprodukt (3.0 g) enthielt ca. 60% Tosylazid ($\nu_{\text{N}_3} = 2130 \text{ cm}^{-1}$) und ca. 40% **49** ($\nu_{\text{C}=\text{N}_2} = 2080 \text{ cm}^{-1}$). Aus einem kleinen Teil wurde **49** durch HPLC (Kieselgel, Hexan/Ether 98:2) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.6 \text{ s, br (2H), 4.2 q (} J = 7 \text{ Hz, 2H), 2.6–1.1 m (11H), 1.25 t (} J = 7 \text{ Hz, 3H)}$.

2.8 g der Mischung aus **49** und Tosylazid in 30 ml Pentan wurden langsam zu 10 mg Rhodium(II)-acetat⁴⁵ in 150 ml Pentan getropft. Man rührte ca. 12 h, engte i. Vak. ein und trennte den Rückstand mittels HPLC (Kieselgel, 5 μ , Pentan/Ether 98:2). Nach Tosylazid wurde **50** als zweite Fraktion aufgefangen. Entfernen des Lösungsmittels, zuletzt im Ölpumpenvak., ergab 0.61 g (62%) reines **50**. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.05 \text{ q (} J = 7 \text{ Hz, 2H), 2.7–1.1 m (13H), 1.2 t (} J = 7 \text{ Hz, 3H)}$.

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.09 H 9.30

N-(Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]non-9-yl)carbamidsäure-methylester (**52**): Alkalische Hydrolyse (vgl. **17**) von 0.55 g (2.83 mmol) **50** ergab 0.38 g (80%) Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan-9-carbonsäure (**51**), Schmp. 80°C (aus Ether).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.16 H 8.50

Der Curtius-Abbau von 0.35 g (2.1 mmol) **51** erfolgte nach der Vorschrift für **18**, jedoch mußte das Isocyanat 3 h mit trockenem Methanol unter Rückfluß erhitzt werden, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Der nach Entfernen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wurde durch HPLC (Kieselgel, Hexan/Ether 1:1) gereinigt; Ausb. 0.24 g (58%) **52**, Schmp. 94–95°C (aus Pentan). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte die schon bei **33** beobachtete Signalaufspaltung durch behinderte Rotation: $\delta = 5.18 \text{ s, br (0.8 H), 5.08 \text{ s, br (0.2H), 3.68 \text{ s, br (0.6H), 3.59 \text{ s, br (2.4H), 2.53 m (1H), 2.41 m (1H), 2.11 m (1H), 2.0–1.85 m (2H), 1.79 m (1H), 1.60 m (1H), 1.4–1.25 m (3H), 1.25–1.15 m (2H), 1.11 t (} J = 7.5 \text{ Hz, 1H)}$. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 51.6 \text{ q, 47.0 s, 36.7 t, 32.9 t, 32.6 d, 29.3 d, 27.6 t, 25.8 d, 18.2 t, 16.5 t}$.

C₁₁H₁₇NO₂ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17

Gef. C 67.75 H 8.81 N 7.12

Nitrosierung von **52** und Desaminierung von **53**: 0.20 g (1.0 mmol) **52** wurden nach den Angaben für **18** nitrosiert; es wurde analog aufgearbeitet. HPLC mit Hexan/Ether (9:1), Ausb. 0.14 g (61%) **53**. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.05 \text{ s (3H), 2.7–0.85 m (13H)}$.

Spaltung von **53** mit Kaliumcarbonat/Methanol ergab 9-Methoxytricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan (**58**), das durch PGC (1 m SE 30, 90°C) isoliert wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.25 \text{ s (3H), 2.6–2.3 m (1H), 2.3–1.1 m (12H)}$.

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.91 H 10.47

Man desaminierte nach den Angaben für **19**, gab nach beendeter Gasentwicklung zur Desaminierungslösung eine Spatelspitze Pd-Kohle und hydrierte 1 h bei Raumtemp. und Normaldruck. GC (84 m Carbowax, 120°C) zeigte neben **58** (77%) *anti*-9-Methoxybicyclo[4.2.1]nonan (**56**) (23%). Wurden Desaminierung und Hydrierung bei –10°C ausgeführt, so änderte sich die Zusammensetzung nur wenig (74% **58**, 26% **56**). In einem Kontrollversuch blieb **58** unter den Hydrierungsbedingungen unverändert. Ein Vergleichspräparat von **56** erhielten wir durch Methylierung (NaH/CH₃I) von Bicyclo[4.2.1]nonan-*anti*-9-ol (**59**)⁴⁶. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.47 \text{ s (1H), 3.28 \text{ s (3H), 2.6–2.25 m (2H), 2.2–1.9 m (2H), 1.8–1.15 m (10H)}$.

C₁₀H₁₈O (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.81 H 11.77

endo-7-Hydroxybicyclo[3.2.2]nonan-*endo*-2-carbonsäurelacton (**66**): 10.0 g (76 mmol) Bicyclo[3.2.2]nona-3,6,8-trien-2-on (**62**)²⁵ und 6.0 g (81 mmol) *tert*-Butylalkohol in 150 ml trockenem Ether tropfte man innerhalb 1.5 h zu 5.0 g (0.72 mol) Lithium in 600 ml

flüssigem Ammoniak. Man rührte noch 1 h, gab 38.5 g (0.72 mol) Ammoniumchlorid portionsweise zu, ließ in ca. 12 h das Ammoniak verdampfen und nahm vorsichtig in Wasser und Ether auf. Die Etherphase wurde fünfmal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Kurzwegedestillation des Rückstands i. Vak. ergab 8.25 g (81%) Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-2-on (**63**)⁴⁷.

8.0 g (60 mmol) **63** in 220 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gab man langsam unter Stickstoff zu 46.8 g (0.42 mol) Kalium-*tert*-butylat in 450 ml *tert*-Butylalkohol. Dazu tropfte man innerhalb von 5 h unter kräftigem Rühren 14.4 g (73.1 mmol) Tosylmethylisocyanid in 200 ml 1,2-Dimethoxyethan. Nach weiteren 60 min versetzte man mit 100 ml Wasser und neutralisierte durch Einleiten von Kohlendioxid. Die Lösungsmittel entfernte man weitgehend i. Vak. und wusch den Rückstand mehrfach mit Ether. Die vereinigten Etherlösungen engte man ein und erhitzte den öligen Rückstand mit 70 ml 2 N NaOH 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether ausgeschüttelt und die wäßrige Phase mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man extrahierte mit Ether, trocknete die Etherauszüge mit Magnesiumsulfat und engte ein. Zurück blieben 10.8 g eines Gemischs aus Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-2-carbonsäure (**64**) (Anteil ca. 50%, Ausb. ca. 54%) und *p*-Toluolsulfonsäure. — ¹H-NMR (CDCl₃) von **64**: $\delta = 9.6 \text{ s, br (1H), 6.25 m (4H), 3.25 m (1H), 2.95 m (1H), 2.4 m (1H), 2.1–1.7 m (2H), 1.6–1.1 m (2H)}$.

Zur Lösung des Säuregemischs in überschüssigem NaHCO₃/H₂O tropfte man unter kräftigem Rühren innerhalb 1 h 8.4 g (33 mmol) Iod und 30 g Kaliumiodid in 80 ml Wasser. Nach weiteren 16 h Rühren saugte man ab und kristallisierte aus Essigester/Petroether (1:1) um; Ausb. 8.4 g (48%, bezogen auf **63**) Iodlacton **65**, Schmp. 135°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.25 \text{ m (1H), 6.02 m (1H), 5.25 dd (} J = 7.9 \text{ und } 1.7 \text{ Hz, 1H), 4.25 d (} J = 2.7 \text{ Hz, 1H), 3.4–2.9 m (2H), 2.6 m (1H), 2.1–1.1 m (4H)}$.

C₁₀H₁₁IO₂ (290.1) Ber. C 41.40 H 3.82 Gef. C 41.48 H 3.85

8.2 g (28.3 mmol) **65** und 5 ml (36 mmol) Triethylamin in 240 ml Essigsäure-ethylester wurden mit 0.20 g Platindioxid bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert (4 h, H₂-Aufnahme 1.4 l). Man filtrierte, entfernte den Essigester i. Vak., nahm den Rückstand in trockenem Ether auf, filtrierte erneut und wusch den Rückstand gründlich mit Ether. Die vereinigten Etherlösungen engte man ein und isolierte **66** durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Hexan 1:1). Ausb. 1.7 g (36%) Rohprodukt (Schmp. 195–205°C), nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 219°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.75 \text{ t, br (} J = 5 \text{ Hz, 1H), 2.75 m (2H), 2.2–1.3 m (11H)}$.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.14 H 8.29

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-2-carbonsäure (**68b**): Zu 1.6 g (9.6 mmol) **66** in 40 ml trockenem Benzol gab man unter Stickstoff 0.92 ml (9.7 mmol) Bortribromid und 4.0 g (11 mmol) Hexadecyltrimethylammoniumbromid, rührte 4 d bei Raumtemp. und tropfte dann 3 ml trockenes Methanol zu. Nach weiteren 2 h destillierte man die Lösungsmittel ab, gab 100 ml Hexan zu, filtrierte und wusch den Rückstand gründlich mit Hexan. Nach Einengen der Hexanlösungen isolierte man den Bromester **67** durch HPLC (Kieselgel, Hexan/Ether 95:5) als dritte von fünf Fraktionen, Ausb. 0.61 g (23%). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.6 \text{ s, br (1H), 3.7 s (3H), 2.6 m (2H), 2.3–1.3 (11H)}$. — Die zweite Fraktion zeigte ein ähnliches NMR-Spektrum und könnte das *endo*-Isomere von **67** sein; sie gab bei der folgenden Eliminierung kein **68a**.

0.30 g (6.9 mmol) einer 55proz. Natriumhydrid-Suspension in Öl wurden gründlich mit Toluol gewaschen und in 20 ml Toluol aufgeschlämmt. Man gab 0.60 g (2.3 mmol) **67** und einen Tropfen Me-

thanol zu, erhitzte 4 h unter Rückfluß, kühlte ab, verdünnte mit 30 ml Ether und hydrolysierte vorsichtig mit 5 ml Wasser. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Durch HPLC (Kieselgel, Pentan/Ether 95:5) isolierte man als zweite Fraktion 295 mg (71%) *Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-2-carbonsäure-methylester (68a)*. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.62 s (3H), 2.8–2.3 m (1H), 2.2–1.3 m (12H).

C₁₁H₁₆O₂ (180.3) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.42 H 8.87

Alkalische Verseifung (vgl. 17) von 0.29 g (1.61 mmol) **68a** ergab 0.25 g (93%) **68b**, Schmp. 89–90°C (aus Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.5 s, br (1H), 2.75–2.35 m (1H), 2.2–1.25 m (12H).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.13 H 8.45

N-(*Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]non-2-yl*)carbamidsäure-methylester (**69**), Nitrosierung von **69** und Desaminierung von **70**: Curtius-Abbau von 0.24 g (1.45 mmol) **68b** nach den Angaben für **18**, gefolgt von Reinigung durch HPLC (Kieselgel, Pentan/Ether 1:1) ergab 0.23 g (81%) **69**, Schmp. 88°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 s, br (0.8H), 4.98 s, br (0.2H), 3.65 s, br (0.6H), 3.56 s, br (2.4H), 2.12 m (1H), 2.05–1.85 m (2H), 1.85–1.45 m (5H), 1.4–1.2 m (3H), 1.12 d (*J* = 8 Hz, 1H), 0.88 t (*J* = 8 Hz, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 156.7 s, 51.5 q, 33.9 s, 26.5 t, 26.32 t (d?), 26.29 d (t?), 24.8 t, 23.3 t, 21.0 d, 19.9 d, 16.0 t.

C₁₁H₁₇NO₂ (195.3) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17
Gef. C 67.82 H 8.80 N 7.08

0.22 g (1.1 mmol) **69** wurden nach der Vorschrift für **18** nitrosiert. Nach entsprechender Aufarbeitung ergab HPLC mit Hexan/Ether (85:15) 0.22 g (87%) **70**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 s (3H), 2.6–2.4 m (1H), 2.3–1.2 m (10H), 1.2–0.8 m (2H).

Nach der Spaltung von **70** mit Kaliumcarbonat in Methanol (vgl. 19) konnte als einziges Produkt 2-Methoxytricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (**75**) durch PGC (1 m SE 30, 90°C) isoliert werden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.2 (3H), 2.3–0.8 m (13H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.93 H 10.61

Wurde nach der Desaminierung mit 0.2 g frisch hergestelltem Raney-Nickel 30 min gerührt, filtriert und wie üblich aufgearbeitet, so waren durch GC (84 m Carbowax, 140°C) 9% **77**, 20% **74** und 71% **75** (in der Reihenfolge der Elution) nachweisbar.

Zur unabhängigen Darstellung tropfte man 70 mg (0.57 mmol) Bicyclo[3.2.2]non-6-en³⁰ in 2 ml trockenem Methanol zu einer Suspension von 0.36 g (1.14 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 5 ml Methanol und rührte ca. 12 h. Man gab 5 ml 3 N NaOH und 5 ml 0.5 M NaBH₄ in 3 N NaOH zu, rührte 2 h, filtrierte das Quecksilber ab und extrahierte mit Pentan. Nach Einengen der Pentan-Phase wurden durch PGC (3 m Marlophen, 110°C) 50 mg (57%) *exo-6-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan (74)* isoliert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.48 m (1H), 3.28 s (3H), 2.25–1.3 m (14H). — 2-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan (**77**) erhielten wir durch Methylierung (NaH/CH₃I) von Bicyclo[3.2.2]nonan-2-ol³¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.28 s (3H), 3.2 t, br (*J* = 6 Hz, 1H), 2.1–1.2 g (14H).

C₁₀H₁₈O (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76
74 Gef. C 77.80 H 11.80
77 Gef. C 77.76 H 11.61

Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-1-carbonsäure (83): 24.8 g (0.16 mol) 3-(3-Cyclohexen-1-yl)propansäure (**78**)³³, 50 ml Tetrachlormethan, 20 ml Methanol und 0.80 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man schüttelte mit NaHCO₃-Lösung aus, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und erhielt durch Destillation 21.3 g (79%) Methylester **79**, Sdp. 44–46°C/0.05 Torr.

Formylierung und Diazogruppen-Übertragung nach den Angaben für **47** bzw. **48** lieferte ein Gemisch aus Diazoester **80** (*v*_{C=N₂} =

2080 cm⁻¹, Ausb. ca. 53%) und Tosylazid (*v*_{N₂} = 2130 cm⁻¹), das in Cyclohexan bei 60°C mit Rhodium(II)-acetat umgesetzt wurde (vgl. 50; Zutropfen während 3 h, Aufarbeitung nach weiteren 30 min). Durch Kurzwegdestillation im Ölpumpenvak. erhielt man ein Gemisch von **81** und **82** (1:9), das durch PGC (1 m Marlophen, 120°C) getrennt werden konnte. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.17 dd (*J* = 12 und 9.6 Hz, 1H), 5.72 dd (*J* = 12 und 1 Hz, 1H), 5.70 m (2H), 3.75 s (3H), 2.45–1.25 m (7H). — Zur Isolierung von **82** (Ausb. 72%, bezogen auf **80**) war es zweckmäßiger, das Gemisch in Methanol mit Pd-Kohle zu hydrieren (Raumtemp., Normaldruck, 18 h) und dann an Kieselgel mit Hexan/Ether (9:1) zu chromatographieren. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.65 s (3H), 2.2–1.55 m (9H), 1.55–1.25 m (2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 175.3 s, 51.3 q, 31.02 t, 30.96 d, 30.69 t, 30.60 s, 30.2 d, 26.5 t, 24.4 d, 16.5 t.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.26 H 8.48

Alkalische Hydrolyse (vgl. 17) von 4.3 g (25.9 mmol) **82** ergab 3.7 g (94%) **83**, Schmp. 75–76°C (aus Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.5 s, br (1H), 2.2–1.6 m (9H), 1.6–1.25 m (2H).

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.08 H 7.95

N-(*Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-1-yl*)carbamidsäure-methylester (**84**), Nitrosierung von **84** und Desaminierung von **85**: Curtius-Abbau von 1.0 g (6.6 mmol) **83** nach den Angaben für **18** ergab 0.87 g (72%) **84**, Schmp. 90–91°C (aus Pentan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.05 s, br (1H), 3.68 s (3H), 2.15–1.75 m (6H), 1.6–1.2 m (4H), 1.08 dt (*J* = 8.6 und 2.6 Hz, 1H).

C₁₀H₁₅NO₂ (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73
Gef. C 66.36 H 8.31 N 7.77

0.50 g (2.4 mmol) **84** wurden nach der Vorschrift für **18** nitrosiert; Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (3:1) ergab 0.51 g (87%) **85**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 s (3H), 2.15–1.6 m (6H), 1.6–1.1 m (4H), 0.92 dt (*J* = 8.7 und 2.9 Hz, 1H).

Nach der Spaltung von **85** mit Kaliumcarbonat in Methanol (vgl. 19) konnte als einziges Produkt 1-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan (**87**) (s. u.) durch GC (157 m Marlophen, 80°C) nachgewiesen werden. Wurde nach der Desaminierung mit 0.2 g frisch hergestelltem Raney-Nickel 30 min gerührt, so waren 75% **87** und 25% *exo-6-Methoxybicyclo[3.2.1]octan (90)* entstanden. In einem Kontrollversuch blieb **87** unter diesen Bedingungen unverändert. Ein Vergleichspräparat von **90** erhielten wir durch Methylierung (NaH/CH₃I) von Bicyclo[3.2.1]octan-*exo-6-ol*³⁴. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 ddd (*J* = 6.4, 2.5 und 1.0 Hz, 1H), 3.28 s (3H), 2.45–1.9 m (2H), 1.9–1.05 m (10H).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.05 Gef. C 77.07 H 11.17

0.20 g (0.95 mmol) **85** in 4 ml trockenem Methanol wurden bei 0°C in 2 min zu 0.30 g Kaliumcarbonat in 5 ml Methanol getropft. Nach weiteren 3 min (Ende der Gasentwicklung) gab man 10 ml Furan zu, rührte 45 min, verdünnte mit 15 ml Wasser und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit wenig Pentan ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat, Einengen und Kurzwegdestillation wurde gaschromatographisch (40 m Carbowax + KOH, 160°C) analysiert: 74.3% **87**, 10.3% **91** und 15.4% **92**. Man isolierte **87** durch PGC (0.5 m SE 30, 90°C); die Furan-Addukte **91** und **92** wurden durch HPLC (Kieselgel, Hexan/Ether 9:1) getrennt.

87: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.35 s (3H), 2.2–1.65 m (6H), 1.5–1.2 m (4H), 1.1 dt (*J* = 9.3 und 2.6 Hz, 1H).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.18 H 10.15

91: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.32$ m (2H), 4.70 s (1H), 4.43 s (1H), 3.13 s (3H), 2.91 d ($J = 5.9$ Hz, 1H), 2.23 td ($J = 8.5$ und 4.8 Hz, 1H), 2.0–1.85 m (2H), 1.72 dd ($J = 11.4$ und 4.4 Hz, 1H), 1.65–1.5 m (2H), 1.5–1.2 m (2H), 1.07 td (13.1 und 7.1 Hz, 1H), 0.91 dd ($J = 12.8$ und 5.8 Hz, 1H). **92**: $\delta = 6.39$ dd ($J = 5.9$ und 1.6 Hz, 1H), 6.25 dd ($J = 5.9$ und 1.6 Hz, 1H), 4.94 d ($J = 1.6$ Hz, 1H), 4.75 dm ($J = 2.4$ Hz, 1H), 3.28 d ($J = 5.8$ Hz, 1H), 3.22 s (3H), 2.11 td ($J = 8.0$ und 5.4 Hz, 1H), 1.89 dd ($J = 13.5$ und 8.0 Hz, 1H), 1.80 dt ($J = 13.3$ und 8.0 Hz, 1H), 1.65–1.3 m (4H), 1.08 td ($J = 13.0$ und 7.1 Hz, 1H), 0.75 d ($J = 11.1$ Hz, 1H), 0.57 tdd ($J = 15.0$, 11.6 und 8.0 Hz, 1H). Die Zuordnung stützt sich auf die chemische Verschiebung von 7-H (bei **91** $\delta = 2.91$, im Anisotropiekegel der C=C-Bindung, bei **92** $\delta = 3.28$) und die Kopplung eines Furan-Brückenkopf-Protons (1-H) mit 2-H in **92** (bei **91** ist der Dihedralwinkel 2-H/1-H ca. 90°C ; 1-H erscheint als s).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.79

91 Gef. C 75.56 H 8.81

92 Gef. C 75.53 H 8.75

Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-2-carbonsäure (97): 2.3 g (14.0 mmol) *Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-2-carbonsäure-methylester (95)*³⁵⁾ in 25 ml Methanol wurden mit 50 mg Pd-Kohle 18 h bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. GC (56.5 m Marlophen, 140°C) zeigte neben **96** (58%) einen weiteren (wahrscheinlich bicyclischen) Ester (42%). Mittels HPLC (Kieselgel, Hexan/Ether 99:1) wurden 0.75 g (32%) *Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-2-carbonsäure-methylester (96)* abgetrennt. Reinheit (GC) 99%. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.65$ s (3H), 2.25–2.05 m (1H), 2.05–1.85 m (4H), 1.85–1.6 m (4H), 1.6–1.25 m (2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.34 H 8.48

Alkalische Hydrolyse (vgl. **17**) von 0.73 g (4.4 mmol) **96** ergab 0.61 g (91%) **97**, Schmp. $80\text{--}81^\circ\text{C}$ (aus Pentan). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.8$ s, br (1H), 2.25–2.05 m (1H), 2.05–1.85 m (4H), 1.85–1.6 m (4H), 1.6–1.25 m (2H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.94 Gef. C 71.01 H 7.90

N-(Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-2-yl)carbamidsäure-methylester (98), Nitrosierung von **98** und Desaminierung von **99**: Curtius-Abbau von 0.50 g (3.3 mmol) **97** nach der Vorschrift für **18** ergab 0.46 g (77%) **98**, Schmp. 109°C (aus Pentan). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.2$ s, br (1H), 3.5 s (3H), 2.05–1.85 m (1H), 1.55 d, br ($J = 10$ Hz, 2H), 1.4–1.1 m (8H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.5$ s, 51.5 q, 33.5 s, 31.4 t (2C), 29.5 d, 26.5 t, 25.7 d (2C), 22.5 t.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73

Gef. C 66.28 H 8.35 N 7.83

235 mg (1.3 mmol) **98** wurden nach den Angaben für **18** nitrosiert; Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether 3:1) ergab 240 mg (88%) **99**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.95$ s (3H), 2.1–1.9 m (1H), 1.58 d, br ($J = 10$ Hz, 2H), 1.45–1.1 m (8H).

Mit Kaliumcarbonat/Methanol (vgl. **19**) entstand aus **99** nur 2-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan (**101**), Ausb. (GC mit **90** als Standard) 96%. Zugabe von Raney-Nickel oder Furan nach der Desaminierung änderte hieran nichts. **101** wurde durch PGC (1.5 m SE 30, 90°C) isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.22$ s (3H), 2.25–1.95 m (2H), 1.95–1.75 m (1H), 1.75–1.2 m (8H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.28 H 10.22

0.10 g (0.48 mmol) **99** in 1 ml Methanol tropfte man bei 0°C zu 0.20 g Kaliumcarbonat und 90 mg (2.4 mmol) NaBH_4 in 3 ml Methanol. Nach 10 min verteilte man zwischen Wasser und Pentan, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch (96 m OV 101, 160°C): 44.4% *Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan (104)*⁴⁸⁾, 55.6% **101**.

0.10 g (0.48 mmol) **99** in 0.5 ml CH_3OD tropfte man bei 0°C zu 90 mg (2.4 mmol) NaBH_4 in 3 ml 2 N NaOCH_3 in CH_3OD . Nach Aufarbeitung wie oben zeigte GC 60.5% **104** und 39.5% **101**. Abtrennung von **104** durch PGC (1.5 m SE 30, 90°C) und Massenspektrometrie ergab einen Gehalt von 0.60 mol D/mol.

CAS-Registry-Nummern

8: 3454-74-8 / **10**: 120263-54-9 / **12**: 120263-55-0 / **13**: 120263-56-1 / **15**: 120263-57-2 / **16**: 120263-58-3 / **17**: 120263-60-7 / **18**: 120263-61-8 / **19**: 120263-62-9 / **21**: 120263-63-0 / **22**: 120263-64-1 / **24**: 120263-65-2 / **25**: 120263-66-3 / **26**: 23217-55-2 / **27**: 13868-96-7 / **28**: 120329-67-1 / **29**: 120263-67-4 / **30**: 120263-68-5 / **31**: 120263-69-6 / **32**: 120263-70-9 / **33**: 120263-71-0 / **34**: 120263-72-1 / **36a**: 120263-73-2 / **36b**: 120263-75-4 / **36c**: 23057-35-4 / **37a**: 120263-74-3 / **37b**: 120263-76-5 / **37c**: 23057-36-5 / *(endo)*-**38**: 120263-77-6 / *(exo)*-**38**: 120264-15-5 / *(endo)*-**38** (Alkohol): 14565-34-5 / *(exo)*-**38** (Alkohol): 37678-36-7 / **39**: 120263-80-1 / **40**: 1624-12-0 / **41**: 120263-78-7 / **43**: 120263-79-8 / **47**: 120263-81-2 / **48**: 120263-82-3 / **49**: 120263-83-4 / **50**: 120263-84-5 / **51**: 120263-85-6 / **52**: 120263-86-7 / **53**: 120263-87-8 / **56**: 120263-89-0 / **57b**: 84286-29-9 / **58**: 120263-88-9 / **59**: 54288-14-1 / **62**: 17684-75-2 / **63**: 26760-27-0 / **64**: 120263-90-3 / **65**: 120263-91-4 / **66**: 120263-92-5 / **67**: 120263-93-6 / **68a**: 120263-94-7 / **68b**: 120263-95-8 / **69**: 120263-96-9 / **70**: 120263-97-0 / **73b**: 25048-47-9 / **74**: 120264-00-8 / **75**: 120263-98-1 / **76b**: 25048-48-0 / **77**: 120263-99-2 / **77** (Alkohol): 14565-01-6 / **78**: 22482-62-8 / **79**: 78640-15-0 / **80**: 120264-01-9 / **81**: 120264-02-0 / **82**: 120264-03-1 / **83**: 120264-04-2 / **84**: 120264-05-3 / **85**: 120264-06-4 / **87**: 120264-07-5 / **88b**: 36174-27-3 / **89b**: 7096-03-9 / **90**: 120264-08-6 / **90** (Alkohol): 64170-86-1 / **91**: 120264-09-7 / **92**: 120329-68-2 / **95**: 68160-96-3 / **96**: 120264-10-0 / **97**: 120264-11-1 / **98**: 120264-12-2 / **99**: 120264-13-3 / **101**: 120264-14-4 / **103b**: 3618-06-2 / **104**: 285-43-8 / $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{N}_2$: 623-73-4 / $\text{MeO}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$: 96-33-3 / HCO_2Et : 109-94-4 / TsCH_2NCO : 36635-61-7 / Furan: 110-00-9 / 1,3-Diphenylisobenzofuran: 5471-63-6 / 1,3-Cycloheptadien: 4054-38-0 / Bicyclo[4.2.1]non-3-en-2-on: 56533-25-6 / Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on: 3850-55-3 / Bicyclo[3.2.2]non-6-en: 7124-86-9 / Bicyclo[3.3.1]non-1-en: 17530-61-9 / Bicyclo[3.2.2]nonan-2-carbonsäure-ethylester: 120263-59-4

¹⁾ 52. Mitteilung: W. Kirmse, G. Hellwig, *Chem. Ber.* **122** (1989) 393.

^{2a)} W. Kirmse, F. Scheidt, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3711 ($n = 3$, 5). — ^{2b)} W. Kirmse, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1857, 1873 ($n = 4$). — ^{2c)} W. Kirmse, U. Richarz, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1883 ($n = 5$). — ^{2d)} W. Kirmse, G. Hellwig, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2744 ($n = 6$). — ^{2e)} W. Kirmse, G. Hellwig, *Chem. Ber.* **122** (1989) 389 ($n = 3$).

^{3a)} W. Kirmse, T. Engbert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 228. — ^{3b)} T. Engbert, W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1689.

⁴⁾ Zusammenfassungen: ^{4a)} G. Köbrich, *Angew. Chem.* **85** (1973) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 464. — ^{4b)} G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* **3** (1974) 41. — ^{4c)} R. Keese, *Angew. Chem.* **87** (1975) 568; *Angew. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 528. — ^{4d)} K. J. Shea, *Tetrahedron* **36** (1980) 1683. — ^{4e)} G. Szeimies, *React. Intermed. (Plenum)* **3** (1983) 299.

^{5a)} J. A. Marshall, H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5965; **92** (1970) 948. — ^{5b)} J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5966; J. R. Wiseman, W. A. Pletcher, *ibid.* **92** (1970) 956. — ^{5c)} M. Kim, J. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1172. — ^{5d)} K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 81. — ^{5e)} K. J. Shea, S. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6519; *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1011. — ^{5f)} K. B. Becker, R. W. Pfluger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3713.

⁶⁾ W. v. E. Doering, E. T. Fossel, R. L. Kaye, *Tetrahedron* **21** (1965) 25.

⁷⁾ T. Y. Luh, K. L. Lei, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5328.

⁸⁾ G. R. Pettit, E. E. van Tamelen, *Org. React.* **12** (1962) 356.

⁹⁾ Zusammenfassung: J.-M. Surzur, *React. Intermed. (Plenum)* **2** (1982) 121.

¹⁰⁾ A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner, G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3130.

¹¹⁾ M. Hartmann, *Z. Chem.* **7** (1967) 101; *Liebigs Ann. Chem.* **724** (1969) 102.

- ¹²⁾ ^{12a)} P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 4436. — ^{12b)} J. Sauer, J. Kredel, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 731, 6359. — ^{12c)} Theorie: K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4094. — ^{12d)} W. R. Roush, H. R. Gillis, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4267.
- ¹³⁾ ^{13a)} M. Kolb, J. Barth, *Synth. Commun.* **11** (1981) 763. — ^{13b)} G. A. Olah, S. C. Narang, G. F. Salem, G. B. G. Gupta, *Synthesis* **1981**, 124. — ^{13c)} G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **38** (1982) 2225.
- ¹⁴⁾ W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891.
- ¹⁵⁾ H. W. Lennartz, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1979; vgl. W. R. Roth, H. W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} D. W. Boerth, F. A. Van-Catledge, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3319, erhielten aus Enaminen des Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ons und Propionsäure-ethylester Bicyclo[4.2.1]non-3-en-2-on, das wir katalytisch hydrierten. — ^{16b)} Eine längere Route zu Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on beschreiben K. H. Baggaley, J. R. Dixon, J. M. Evans, S. H. Graham, *Tetrahedron* **23** (1967) 299.
- ¹⁷⁾ H. Sadlo, W. Kraus, *Tetrahedron* **34** (1978) 1965.
- ¹⁸⁾ W. Carruthers, A. Orridge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 2411.
- ¹⁹⁾ P. W. Jolly, F. G. A. Stone, K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6416.
- ²⁰⁾ H. C. Brown, M.-H. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5646.
- ²¹⁾ L. F. Fieser, M. T. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3195.
- ²²⁾ J. Hartmann, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 453.
- ²³⁾ A. P. Krapcho, A. J. Lovey, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 957.
- ²⁴⁾ M. Regitz, F. Menz, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2622; vgl. auch M. Regitz, *Diazo Compounds*, S. 372ff, Academic Press, New York 1986.
- ²⁵⁾ ^{25a)} M. J. Goldstein, B. G. Odell, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 6356. — ^{25b)} C. Engdahl, G. Jonsäll, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 891.
- ²⁶⁾ E. Vedejs, R. A. Shepherd, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 742.
- ²⁷⁾ ^{27a)} U. Schöllkopf, R. Schröder, *Angew. Chem.* **84** (1972) 289; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 311; *ibid.* **85** (1973) 402; *und* **12** (1973) 407. — ^{27b)} O. H. Oldenziel, A. M. van Leusen, *Synth. Commun.* **2** (1972) 281; *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1357. — ^{27c)} O. H. Oldenziel, J. Wildeman, A. M. van Leusen, *Org. Synth.* **57** (1977) 8. — ^{27d)} O. H. Oldenziel, D. van Leusen, A. M. van Leusen, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3114. — ^{27e)} J. R. Bull, A. Tuinman, *Tetrahedron* **31** (1975) 2151. — ^{27f)} K. Praefcke, D. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1451.
- ²⁸⁾ ^{28a)} A. Gossauer, K. Suhl, *Helv. Chim. Acta* **50** (1976) 1698. — ^{28b)} U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **89** (1977) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 339 (Übersicht).
- ²⁹⁾ G. A. Olah, R. Karpeles, S. C. Narang, *Synthesis* **1982**, 963.
- ³⁰⁾ H. Musso, U. Biethan, *Chem. Ber.* **100** (1967) 119.
- ³¹⁾ J. P. Schaefer, L. S. Endres, M. D. Moran, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 3963.
- ³²⁾ „Olefinische Spannung“: durch Einführung der Doppelbindung erzeugte, zusätzliche Ringspannung¹⁴⁾.
- ³³⁾ ^{33a)} H. L. Finkbeiner, G. D. Cooper, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3395. — ^{33b)} E. N. Marvell, R. S. Knutson, T. McEwen, D. Sturmer, W. Frederici, K. Salisbury, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 391.
- ³⁴⁾ ^{34a)} K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2250. — ^{34b)} R. A. Appleton, J. C. Fairlie, R. McCrindle, W. Parker, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1716.
- ³⁵⁾ T. Imagawa, H. Haneda, T. Nakagana, M. Kawanisi, *Tetrahedron* **34** (1978) 1893.
- ³⁶⁾ G. Feldmann, W. Kirmse, *Angew. Chem.* **99** (1987) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 570.
- ³⁷⁾ P. M. Warner, S. Peacock, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 417.
- ³⁸⁾ P. Müller, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1017.
- ³⁹⁾ E. U. Würthwein, persönliche Mitteilung.
- ⁴⁰⁾ N. E. Searle, *Org. Synth., Collect. Vol. IV* (1963) 424.
- ⁴¹⁾ M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser, G. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **703** (1967) 44.
- ⁴²⁾ K. Hafner, W. Rellensmann, *Chem. Ber.* **95** (1962) 2567.
- ⁴³⁾ W. C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861.
- ⁴⁴⁾ W. v. E. Doering, C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5955.
- ⁴⁵⁾ S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 960.
- ⁴⁶⁾ A. Diaz, J. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 798.
- ⁴⁷⁾ ^{47a)} A. J. Baker, A. M. Chalmers, W. W. Flood, D. D. Mac Nicol, A. B. Penrose, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 166. — ^{47b)} S. Abramson, B. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1165.
- ⁴⁸⁾ J. Casanova, B. Waegell, G. Koukova, V. Toure, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3976.

[39/89]