

Umlagerungen von 1,4,4- und 2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kationen

Wolfgang Kirmse* und Dietmar Mönch

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

Eingegangen am 20. September 1990

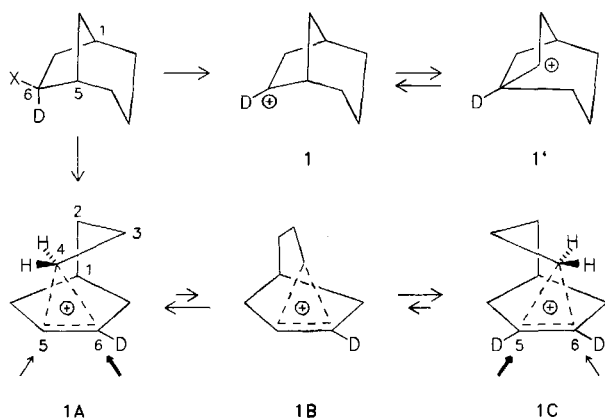
Key Words: Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl cations / Wagner-Meerwein rearrangements / Alkyl-bridged ions / Conformational effects

Rearrangements of 1,4,4- and 2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl Cations

1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl cations (**18**) are generated from the tosylhydrazone **7**, by nitrous acid deamination of the amines **6** and **8**, and by acetolysis of the brosylates **21** and **24**. The product distributions are but slightly affected by the configuration (*exo* vs. *endo*) of the leaving groups. The predominant product, 1,4,4-trimethylbicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-ol (**11**) is formed without significant redistribution of a 6-²H label. The degenerate Wagner-Meerwein rearrangement of the parent bicyclo[3.2.1]oct-6-yl cation is virtually eliminated by the presence of two methyl groups at C-4. Enhanced conformational

strain, raising the barrier to ring flipping, accounts for these observations. Minor products (**12**, **13**) arise from a 7,6-hydride shift of **18**, followed by Wagner-Meerwein rearrangement. When the 2,2,5-trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl cation (**19**) is generated directly from the tosylhydrazone **17**, the tertiary alcohol **13** is obtained as the major product. The conformational barrier to Wagner-Meerwein rearrangement is compensated by the incipient stabilization of the tertiary carbocation **20**.

Spektren und Reaktionen des 2-Norbornyl-Kations entsprechen einer symmetrisch verbrückten, σ -delokalisierten Struktur¹. Wir haben kürzlich untersucht, ob auch das homologe Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kation **1** eine derartige Struktur ausbildet bzw. eine rasche Wagner-Meerwein-Umlagerung zeigt². Wurde **1** durch Stickstoff-Abspaltung aus Bicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-diazonium-Ionen ($X = N_2^+$) erzeugt (Wasser, 25°C), so war die Verteilung einer 6-D-Markierung in den Produkten stark unsymmetrisch. Substitution erfolgte bevorzugt an C-6, Wasserstoff-Verschiebung bevorzugt von C-4 nach C-5. Dagegen führten Solvolysen des Bicyclo[3.2.1]oct-*exo*-6-yl-tosylats ($X = OTs$, Eisessig, 120°C) zu D-Verteilungen nahe 1:1. Als Ergebnis einer detaillierten Analyse wurden unsymmetrisch verbrückte Strukturen (**1A**, **C**) mit gestaffelter Konformation der Kette C-2–C-4 postuliert, deren Äquilibrierung über die ekliptische Konformation **1B** durch hohe Temperaturen und schwach nucleophile Medien gefördert wird.



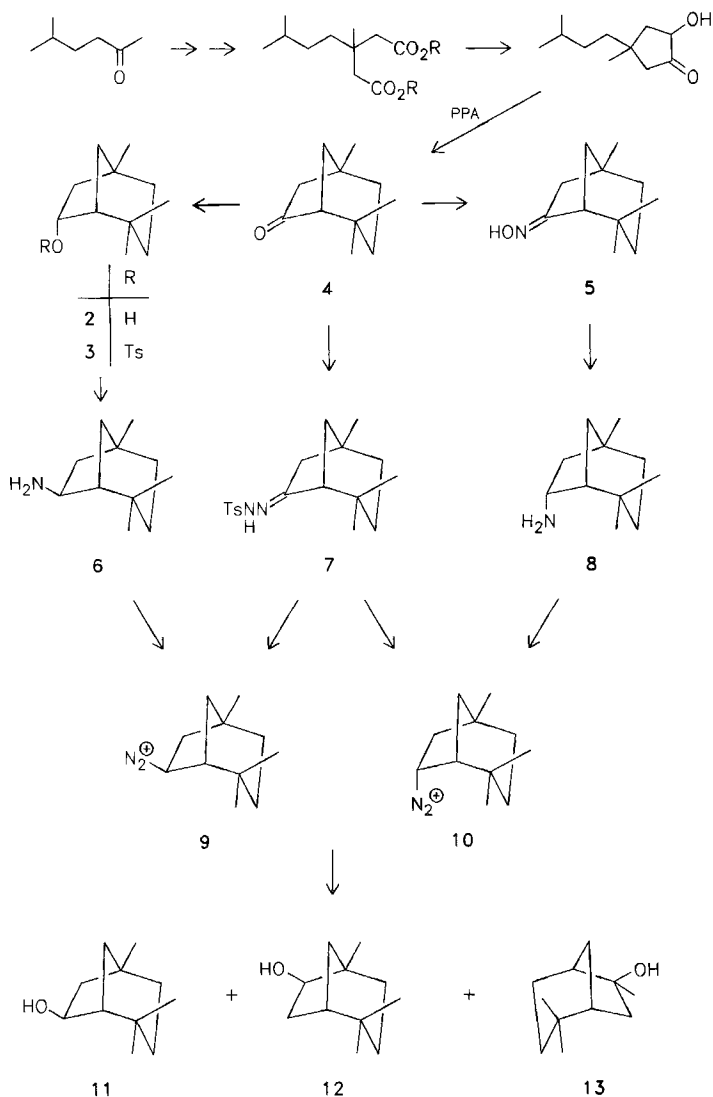
Zur weiteren Prüfung dieses Vorschlags haben wir die H-Atome an C-4 durch Methyl-Gruppen ersetzt. Hierdurch sollte die Barriere für die Äquilibrierung von C-6 und C-5 erhöht werden, da im Übergangszustand (der ekliptischen Konformation **1B**) CH_3/H -Wech-

selwirkungen an die Stelle von H/H-Wechselwirkungen treten. Ferner sind Wasserstoff-Verschiebungen ausgeschlossen. Aus präparativen Gründen trägt unser Modell eine zusätzliche Methyl-Gruppe an C-1; diese ermöglicht es, am gleichen System auch die Umlagerung sekundärer in tertiäre Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kationen zu untersuchen.

Die Darstellung von 1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-6-on³ (**4**) und seines Tosylhydrazons **7**⁴ folgte den Angaben von Agosta. Reduktion von **4** mit $LiAlH_4$ ergab mit hoher Selektivität (99:1) den *endo*-Alkohol **2**. S_N2 -Substitution des *endo*-Tosylats **3** mit Azid und anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$ führte zum *exo*-Amin **6**. Durch Hydrierung des Oxims **5** (PtO_2 , Eisessig) erhielten wir das *endo*-Amin **8**. Desaminierungen der Amine **6** und **8** wurden mit Natriumnitrit in verdünnter Perchlorsäure (pH = 3.5) mit und ohne Ether-Überschichtung ausgeführt. Die Anwesenheit einer organischen Phase hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Zusammensetzung der entstehenden Alkohole (Tab. 1), doch ließ sich nur bei Ether-Überschichtung das Alken **14** unter den Reaktionsprodukten nachweisen. Das Tosylhydrazone **7** wurde in 0.2 N NaOH belichtet. Bei allen Desaminierungs-Reaktionen entstand vorwiegend 1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-ol (**11**); der entsprechende *endo*-Alkohol **2** und 2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-ol (**12**) traten in Spuren auf. Vergleichspräparate von **11** und **12** erhielten wir durch Hydroborierung des Alkens **14**⁴. Der Nachweis von **12** legt nahe, daß 2,2,6-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-ol (**13**) durch H-Verschiebung und anschließende Wagner-Meerwein-Umlagerung entsteht (s. u.). Im Gegensatz zum Stammsystem² gibt hier der Vergleich von *exo*- und *endo*-Diazonium-Ionen (**9**, **10**) keinen Hinweis auf eine invertierende Substitution (k_s) an **10** (Tab. 1).

Direkte Erzeugung des 2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kations (**19**) sollte die Bildungsweise von **13** klären. Da die Hydroborierung von **14**⁴ die Alkohole **11** und **12** in einem ungünstigen Verhältnis (70:30) ergab, wurde die Carbonyl-Verschiebung **7**→**16** in Anlehnung an Nakai und Mimura⁵ über das Vinylsulfid **15** vorgenommen. Bei Belichtung des Tosylhydrazons **17** in 0.2 N NaOH entstanden die Alkohole **12** und **13** im Verhältnis 8:92; der Anteil

von **11** betrug $\leq 0,6\%$. Demnach verläuft die H-Verschiebung **18** \rightarrow **19** weitgehend irreversibel; **19** geht durch rasche Wagner-Meerwein-Umlagerung in das stabilere tertiäre Kation **20** über.



Tab. 1. Produktverteilungen aus 1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kationen und ihren Vorstufen^{a)}

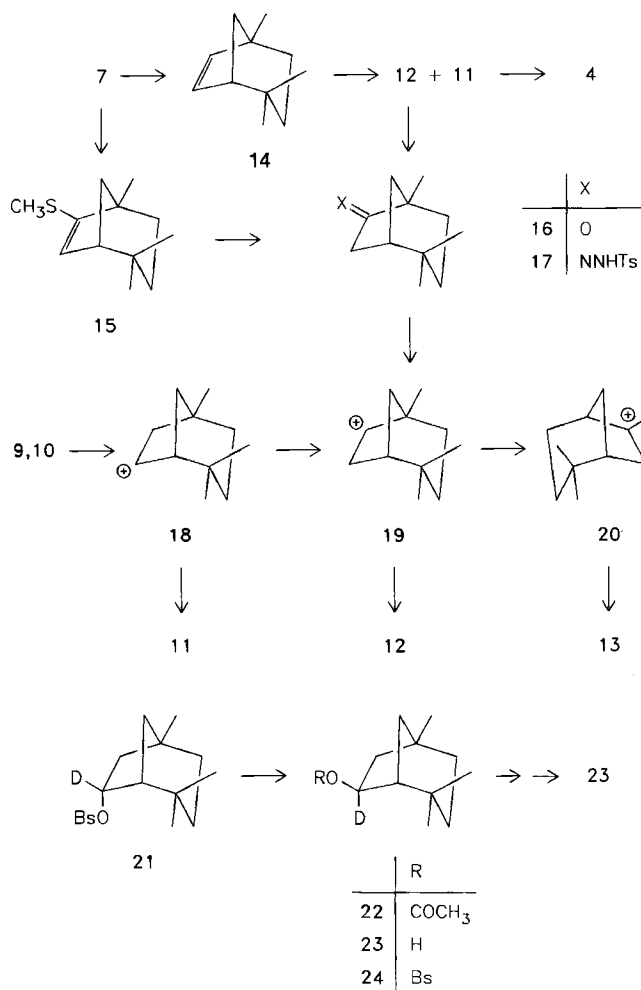
Edukt	Bedingungen	Produkte (%)			
		11	2	12	13
7	2 N NaOH, hv	87	Spur	1	12
6	HNO ₂ , H ₂ O (pH = 3)	87	1	Spur	12
6	HNO ₂ , H ₂ O/Et ₂ O (pH = 3)	85	1	Spur	13
8	HNO ₂ , H ₂ O (pH = 3)	88	1	Spur	11
8	HNO ₂ , H ₂ O/Et ₂ O (pH = 3)	85	2	Spur	13
17	2 N NaOH, hv	Spur	—	8	92
21	HOAc/NaOAc, 80°C	94	Spur	2	3
24	HOAc/NaOAc, 80°C	78	—	7	15

^{a)} Ohne Berücksichtigung des Alkens **14** (s. Exp. Teil).

Die Möglichkeit einer degenerierten Umlagerung (bzw. symmetrischen Verbrückung) von **18** prüften wir durch Belichtung des Tosylhydrazons **7** in 0,2 N NaOD/D₂O. Hierbei werden aus der primär gebildeten Diazo-Verbindung die deuterierten Diazonium-

Ionen [⁶⁻²H]-**9** und [⁶⁻²H]-**10** erzeugt. Aus diesem Ansatz isolierter Alkohol **11** trug zu > 98% das Deuterium in 6-Position und zu < 2% am Brückenkopf (C-5). Die schon im Stammsystem beobachtete Tendenz zu unsymmetrischer D-Verteilung ist bei **9**, **10** noch verstärkt.

Der Weg zum deuterierten *exo*-Brosylat **24** führte über die Reduktion von **4** mit LiAlD₄, Brosylierung zu **21**, invertierende Substitution mit Tetraethylammoniumacetat zu **22** und Spaltung des Acetats zum Alkohol **23** (\equiv [⁶⁻²H]-**11**). Acetolysen von **21** und **24** bei 80°C gaben Produktverteilungen (Tab. 1), die auf eine *k_s*-Beitragung bei **21** hinweisen. Im Vergleich zu den Desaminierungsreaktionen zeigte **24** vermehrte Umlagerung zu **12** und **13**, wie auf Grund der höheren Temperatur und des schwächer nucleophilen Lösungsmittels zu erwarten war. Aus der Acetolyse von **24** gewonnenes 1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-*exo*-6-ol trug innerhalb der Meßgenauigkeit das Deuterium nur in der 6-Position.



Auch unter Bedingungen, die im Stammsystem weitgehende D-Verteilung bewirkten, kommt es bei **24** nicht zu einer degenerierten Wagner-Meerwein-Umlagerung. Eine elektronische Destabilisierung verbrückter Ionen durch die Methyl-Gruppen an C-4 kann hierfür nicht verantwortlich sein, da die C_s-Symmetrie des 2-Norbornyl-Kations durch 6,6-Dimethyl-Substitution unbeeinflusst bleibt^{6,7)}. Wir sehen deshalb im unterschiedlichen Umlagerungsverhalten der Carbokationen **1** und **18** eine Bestätigung des eingangs diskutierten konformativen Effekts. Bemerkenswert ist die glatte Umlagerung von **19** in **20**, bei der die Dimethyl-Gruppierung

– jetzt an C-2 der verbrückenden Kette – ebenfalls stören sollte. Da die Bildung des tertiären Kations **20** mit einem erheblichen Energiegewinn verbunden ist⁸⁾, kann hier die Aktivierungsbarriere überwunden werden.

Experimenteller Teil

Allgemeines: IR: Perkin-Elmer 257. – ¹H-NMR: Bruker WP 80 und Bruker AM 400. – ²H-NMR: Bruker AM 400 (61.42 MHz). – Analytische Gaschromatographie (AGC): Perkin-Elmer F 22, Siemens Sichromat 1 und 2; Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0.23 bis 0.38 mm, Länge, Belegung und Temperatur sind jeweils angegeben. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Varian Aerograph 920; gepackte Glassäulen, Durchmesser 9 mm, Trägermaterial Chromosorb P; Länge, Belegung und Temperatur sind jeweils angegeben. – Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC): Säulen 2.5 × 30 cm, Pumpen LDC Constametric I und II, Waters Differentialrefraktometer R 401; Adsorbens und Lösungsmittel sind jeweils angegeben. – Niederdruck-Flüssigkeitschromatographie (LPLC): Säulen 4.0 × 40 cm, Silicagel 254 (Grace), 20–45 µm, Druckluft 1.5 bar, Melz Differentialrefraktometer LDC 201. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert) und Apparatur nach Dr. Tottoli (Büchi). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, 8640 Kronach.

Belichtung von 1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-6-on-(p-tolylsulfonhydrazon) (7): 20 mg (0.06 mmol) **7** (Schmp. 192–193°C, Lit.⁴⁾ 186–188.5°C) löste man unter schwachem Erwärmen (50°C) in 8 ml 2 N NaOH und belichtete 1.5 h bei 25°C (Pyrex-Ringgefäß, Quecksilber-Hochdruckbrenner 150 W). Man sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte zweimal mit Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, destillativ (30-cm-Vigreux-Kolonne) eingengt und gaschromatographisch analysiert (93-m-Kapillarsäule, Marlophen + KOH, 150°C) Retentionszeiten [min] (Anteile): **14**⁴⁾ 10.0 (32%), **13** 20.0 (8%), **11**⁴⁾ 21.4 (59%), **12**⁴⁾ 21.6 (1%), **2** 22.8 (Spur).

0.70 g (2.1 mmol) **7**, in 40 ml 0.5 N NaOD/D₂O und 5 ml Dimethylformamid gelöst, wurden 3.5 h belichtet und wie oben aufgearbeitet. Mittels HPLC [30-cm-Kieselgel-Si-60, 5 µ, Ether/Hexan (1:1)] wurden **14** und **11** isoliert (¹H-NMR: Lit.⁴⁾).

14: ²H-NMR (CCl₄): δ = 5.40.

11: ²H-NMR (CCl₄): δ = 4.16.

1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-exo-6-ylamin (6): Zu 0.85 g (22 mmol) LiAlH₄ in 30 ml Ether tropfte man 3.0 g (18 mmol) **4** in 10 ml Ether und rührte 16 h bei Raumtemp. Übliche Aufarbeitung ergab 2.12 g (70%) eines Gemischs von **2** und **11** (99:1, GC), aus dem eine Probe von **2** durch PGC (1 m Marlophen, 135°C) abgetrennt wurde. – IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹, 2920, 2890, 2860, 1450, 1385, 1360, 1340, 1320, 1250, 1150, 1050, 980. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.2–1.7 (m, 9H), 1.80 (t, J = 12 Hz, 1H), 4.51 (dt, J = 12 und 6 Hz, 1H).

Zu 2.1 g (12.6 mmol) rohem **2** in 25 ml Pyridin gab man bei 0°C 2.8 g (14.3 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid, rührte 3 h bei 0°C und ließ die Mischung 5 d bei –20°C im Kühlschrank stehen. Man goß auf 180 g Eis und 35 g konz. Salzsäure, schüttelte mit Ether aus, wusch die Ether-Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, entfernte den Ether im Rotationsverdampfer und erhielt 2.53 g (62%) rohes Tosylat **3** als Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2960, 2880, 1605, 1460, 1365, 1195, 1180, 1100, 1000, 930, 910, 865, 830, 670. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (s, 6H), 1.10 (s, 3H), 1.2–1.9 (m, 9H), 2.45 (s, 3H), 4.91 (dt, J = 12 und 6 Hz, 1H), 7.32 und 7.80 (AA'BB'-Signal, 4H). 2.5 g (7.8 mmol) **3** und 1.6 g (24 mmol) Natriumazid in 30 ml Dimethylsulfoxid wur-

den bei 90°C 16 h gerührt. Man goß in 200 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit Ether (insgesamt 120 ml) aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das rohe Azid [1.29 g, 86%, $\nu(\text{N}_3) = 2090 \text{ cm}^{-1}$] wurde, in 10 ml Ether gelöst, zu 0.95 g (25 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether getropft. Man rührte 16 h bei Raumtemp., gab tropfenweise Wasser zu und filtrierte den Hydroxid-Niederschlag ab. Die Ether-Phase versetzte man mit 6 ml konz. Salzsäure und engte im Rotationsverdampfer ein. Der zurückbleibende Feststoff wurde mehrmals aus Methanol/Essigester umkristallisiert; 0.42 g (31%) **6** · HCl. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹, 2900, 1990, 1740, 1600, 1500, 1455, 1390, 1370, 1315, 1270, 1225, 1180, 1125, 1095, 1060, 1020, 985, 920, 750. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 0.95 (s, 6H), 1.05 (s, 3H), 1.1–2.2 (m, 9H), 3.70 (dd, J = 7 und 4 Hz, 1H).

C₁₁H₂₂ClN (203.8) Ber. N 6.87 Gef. N 6.94

1,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-endo-6-ylamin (8): 1.0 g (6 mmol) **4**, 0.5 g (7 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid, 7.0 ml Ethanol und 1.4 ml Pyridin erhitze man 2 h unter Rückfluß. Anschließend engte man im Rotationsverdampfer zur Trockene ein, nahm den Rückstand in Ether auf, filtrierte, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte den Ether i. Vak. Das zurückbleibende rohe Oxim **5** (0.45 g, 42%) löste man in 25 ml Eisessig, gab 30 mg Platindioxid zu und hydrierte 5 d bei Normaldruck und Raumtemp. in einer Schüttelapparatur. Nach Abfiltrieren des Katalysators versetzte man mit 5 ml konz. Salzsäure und engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Der zurückbleibende Feststoff wurde mehrmals aus Methanol/Essigester umkristallisiert; 0.10 g (20%) **8** · HCl. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹, 2900, 1595, 1495, 1485, 1470, 1450, 1400, 1370, 1355, 1255, 1210, 1175, 1155, 1085, 1060, 1010, 920. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.05 (s, 9H), 1.1–2.1 (m, 9H), 3.78 (dt, J = 11 und 7 Hz, 1H).

C₁₁H₂₂ClN (203.8) Ber. N 6.87 Gef. N 6.86

Zur Reinheitsprüfung wurden Proben der Aminhydrochloride mit 3 N NaOH alkalisch gemacht, mit Ether ausgeschüttelt und gaschromatographisch (93 m Marlophen + KOH, 150°C) untersucht. **8** enthält ≤ 2% **6**, und **6** enthält ≤ 1% **8**.

Desaminierung von 6 und 8: Zu 50 mg (0.25 mmol) Aminhydrochlorid in 10 ml Wasser gab man 52 mg (0.75 mmol) Natriumnitrit, stellte mit 1 N HClO₄ pH = 3 ein (Glaselektrode) und rührte 16 h bei Raumtemp. Die Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt und zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Ether-Auszüge wusch man mit NaHCO₃-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte ein. GC zeigte hohe Anteile von Salpetrigsäureestern. Zu deren Entfernung versetzte man die Ether-Lösung mit 20 mg LiAlH₄, erhitze 2 h unter Rückfluß, gab tropfenweise Wasser zu, filtrierte den Hydroxid-Niederschlag ab, trocknete mit Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch (s. Belichtung von **7**). Neben den Alkoholen **2** und **11–13** (Tab. 1) war **14** mit ≤ 2% nachweisbar. Wurde während der Desaminierung mit 10 ml Ether überschichtet, so war der Anteil von **14** deutlich höher: 11% aus **6**, 17% aus **8**.

2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-6-on (16): Zu einer Lösung von 3.20 g (9.5 mmol) **7** in 40 ml THF/Tetramethylethylendiamin (2:1) tropfte man unter Stickstoff bei –40°C 12.2 ml 1 M n-Butyllithium in Hexan. Nach 30min. Rühren tropfte man 0.84 g (9.0 mmol) Dimethyldisulfid in 2 ml THF und nach 1.5 h weitere 6.10 ml 1 N n-Butyllithium in Hexan hinzu. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen, rührte noch 16 h und gab dann ges. Ammoniumchlorid-Lösung zu, bis die Reaktionsmischung farblos wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magne-

siumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand enthielt laut GC **14** und **15** im Verhältnis 1:2; eine Probe von **15** wurde mittels PGC (1 m Marlophen, 140°C) abgetrennt. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2910, 2860, 2770, 1720, 1565, 1510, 1450, 1360, 1335, 1290, 1245, 1170, 1125, 1000, 815, 795. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.25 (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 2.2 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 5.49 (d, *J* = 3 Hz, 1H).

Das rohe Gemisch von **14** und **15** wurde mit 8.00 g (29 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 30 ml Acetonitril/Wasser (3:1) 60 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtrierte man durch Celite und wusch mit Ether. Diese organische Phase wusch man mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Kurzwegdestillation des Rückstands ergab 0.36 g (23%) rohes **16**; ein Teil wurde durch PGC (5 m Siliconöl QF 1, 170°C) weiter gereinigt. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 2920, 2860, 1720, 1450, 1400, 1390, 1370, 1320, 1220, 1190, 1170, 1130, 1115, 1050, 1000, 885, 810, 700, 640. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.2–1.7 (m, 5H), 1.9–2.3 (m, 4H).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 79.38 H 10.99

2,2,5-Trimethylbicyclo[3.2.1]octan-6-on-(p-tolylsulfonylhydrazon) (**17**): 125 mg (0.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid löste man in 2 ml heißem Ethanol, gab 100 mg (0.6 mmol) **16** und 2 Tropfen ges. methanolische Salzsäure hinzu und ließ abkühlen. Nach 16 h bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert; 130 mg (65%) **17**, Schmp. 178–179°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹, 3240, 3010, 2910, 2580, 2450, 1595, 1460, 1400, 1305, 1185, 1155, 1125, 1090, 1015, 995, 975, 950, 835, 815, 705, 685. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.1–2.4 (m, 10H), 2.43 (s, 3H), 7.29 und 7.85 (AA'BB'-Signal, 4H).

C₁₈H₂₆N₂O₂S (334.5) Ber. C 64.64 H 7.83
Gef. C 64.74 H 7.79

Die Belichtung von **17** folgte den Angaben für **7**; Ergebnisse in Tab. 1. Mittels PGC (1 m Marlophen, 135°C) wurde **13** isoliert; Schmp. 69–70°C. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3580 cm⁻¹, 3420, 2900, 1440, 1360, 1350, 1300, 1280, 1245, 1230, 1170, 1150, 1100, 1065, 1015, 990, 820, 815, 780. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.79 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.1–1.9 (m, 11H), 1.39 (s, 3H).

C₁₁H₂₀O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.48 H 11.81

[6-²H]-Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl-(*p*-brombenzolsulfonat) (**21**, **24**): Reduktion von 3.00 g (18 mmol) **4** mit 0.80 g (19 mmol) LiAlD₄ ergab 2.60 g (85%) [6-²H]-**2**, das in 20 ml Pyridin mit 4.10 g (16 mmol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid 3 h bei 0°C gerührt wurde. Man ließ die Mischung 2 d bei –20°C im Kühlschrank, goß dann auf 125 g Eis und 25 ml konz. Salzsäure und schüttelte dreimal mit je 100 ml Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Das *endo*-Brosylat **21** (4.65 g, 78%) kristallisierte nur langsam; Schmp. 82°C (aus Pentan). — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹, 2860, 1570, 1465, 1455, 1390, 1360, 1300, 1275, 1220, 1190, 1170, 1150, 1130, 1090, 1065, 1045, 1010, 980, 945, 925, 900, 885, 860, 820, 800, 740, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (s, 6H), 1.11 (s, 3H), 1.1–1.8 (m, 8H), 1.87 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 7.7 (m, 4H).

C₁₇H₂₂BrDO₃S (388.3) Ber. C 52.58 H 6.22
Gef. C 52.54 H 6.13

3.40 g (8.80 mmol) **21** und 8.00 g (42.3 mmol) Tetraethylammoniumacetat in 60 ml Aceton rührte man 24 h bei 100°C in einer Druckbirne. Das Aceton wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Auszüge trocknete man mit Magnesiumsulfat

und engte im Rotationsverdampfer ein. Kurzwegdestillation des Rückstands i. Vak. ergab 2.15 g (98%) Rohprodukt und weitere Reinigung mittels LPLC [Kieselgel, 45 μ , Ether/Hexan (1:1)] 0.91 g (42%) reines Acetat **22**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (s, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.1–2.1 (m, 9H), 1.98 (s, 3H).

Man tropfte 700 mg (3.30 mmol) **22** in 10 ml Ether zu 500 mg (13.1 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether und erhitze 4 h unter Rückfluß. Übliche Aufarbeitung ergab 387 mg (70%) **23** (\equiv [6-²H]-**11**). Man setzte 300 mg (1.77 mmol) **23** nach der Vorschrift für **21** mit 700 mg (1.8 mmol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid um und erhielt 600 mg (87%) *exo*-Brosylat **24**; Schmp. 92°C (aus Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3060, 2980, 2940, 2910, 2860, 1580, 1470, 1450, 1435, 1390, 1355, 1280, 1195, 1185, 1090, 1070, 1040, 1010, 900, 880, 870, 850, 825, 790, 740, 710. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.82 (s, 3H), 0.89 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.1–1.7 (m, 8H), 1.91 (d, *J* = 14 Hz, 1H), 7.7 (m, 4H).

C₁₇H₂₂BrDO₃S (388.3) Ber. C 52.58 H 6.22
Gef. C 52.43 H 6.12

Jeweils 0.25 g (0.64 mmol) Brosylat **21** bzw. **24** und 0.21 g (2.60 mmol) Natriumacetat wurden in 20 ml Eisessig 60 h auf 90°C erhitzt. Man neutralisierte mit NaHCO₃-Lösung und festem NaHCO₃, extrahierte mit Ether, wusch die Extrakte mit NaHCO₃-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. GC (54 m Triscyanoethoxypropan, 80°C) zeigte für **21** 94% **11**-OAc, 2% **12**-OAc und 3% **13**-OAc; für **24** 78% **11**-OAc, 7% **12**-OAc und 15% **13**-OAc. Vergleichsproben der Acetate wurden durch Acetylierung der Alkohole dargestellt, aber nicht rein isoliert. Nach Reduktion der Acetat-Gemische mit LiAlH₄ wurde die Zuordnung bestätigt und aus der Acetolyse von **24** ²H-**11** mittels PGC (1 m Marlophen, 110°C) isoliert. — ²H-NMR (CDCl₃): δ = 4.18. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug 23, daher befanden sich <5% des Deuteriums in 5-Position.

CAS-Registry-Nummern

2: 39858-65-6 / **3**: 130380-76-6 / **4**: 33315-89-8 / **5**: 130380-77-7 / **6** · HCl: 130380-78-8 / **6** (Azid): 130380-75-5 / **7**: 130380-79-9 / **8** · HCl: 130380-80-2 / **11**: 63389-14-0 / **11**-OAc: 130380-81-3 / **12**: 63389-15-1 / **13**: 130380-83-5 / **13**-OAc: 130380-82-4 / **14**: 63389-13-9 / **15**: 130380-84-6 / **16**: 130380-85-7 / **17**: 130380-86-8 / **18**: 130380-87-9 / **19**: 130380-88-0 / **20**: 130380-89-1 / **21**: 130380-90-4 / **22**: 130380-91-5 / **23**: 130380-92-6 / **24**: 130405-84-4

¹⁾ Zusammenfassungen: ^{1a)} G. D. Sargent, in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Hrsg.), Bd. III, S. 1099, Wiley, New York 1972. — ^{1b)} H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. v. R. Schleyer), Plenum, New York 1977. — ^{1c)} W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125. — ^{1d)} V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **116** (1984) 1. — ^{1e)} P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.

²⁾ S. Brandt, W. Kirmse, D. Mönch, H.-J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **123** (1990). Frühere Arbeiten sind dort zitiert.

³⁾ S. Wolff, W. L. Schreiber, A. B. Smith III, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7797.

⁴⁾ W. C. Agosta, S. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3355.

⁵⁾ T. Nakai, T. Mimura, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 531.

⁶⁾ E. Altmann-Schaffner, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 43.

⁷⁾ W. Kirmse, U. Mrotzeck, R. Siegfried, *Chem. Ber.* **124** (1991) 241, nachstehend.

^{8a)} *sek*-Butyl[⊕] → *tert*-Butyl[⊕]; –14 kcal/mol; M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, *J. Rosenfeld, Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 53. —

^{8b)} 4-Methyl-2-norbornyl[⊕] → 2-Methyl-2-norbornyl[⊕]; –7 kcal/mol; E. M. Arnett, N. Pienta, C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 398.

[320/90]