

Umlagerungen von 5,5,6,6-Tetraalkyl-2-norbornyl-Kationen

Wolfgang Kirmse*, Uwe Mrotzeck und Rainer Siegfried

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

Eingegangen am 20. September 1990

Key Words: 2-Norbornyl cations, 5,5,6,6-tetramethyl- / Tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{1,6}]undec-3-yl cations / Wagner-Meerwein rearrangements / Alkyl-bridged ions

Rearrangements of 5,5,6,6-Tetraalkyl-2-norbornyl Cations

When the 6,6-dimethyl-2-norbornyl cation (**9**) is generated from the tosylhydrazone **5** by way of the diazonium ion **8**, a ²H label is distributed equally between positions 1 and 2 of the exo-alcohol **10**. The degeneracy of **9**, previously derived from solvolytic studies, is thus confirmed for the deaminative route. 5,5,6,6-Tetramethyl-2-norbornanone (**25**) and tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{1,6}]undecan-3-one (**31**) are prepared by using Diels-Alder methodology. The corresponding tosylhydrazones

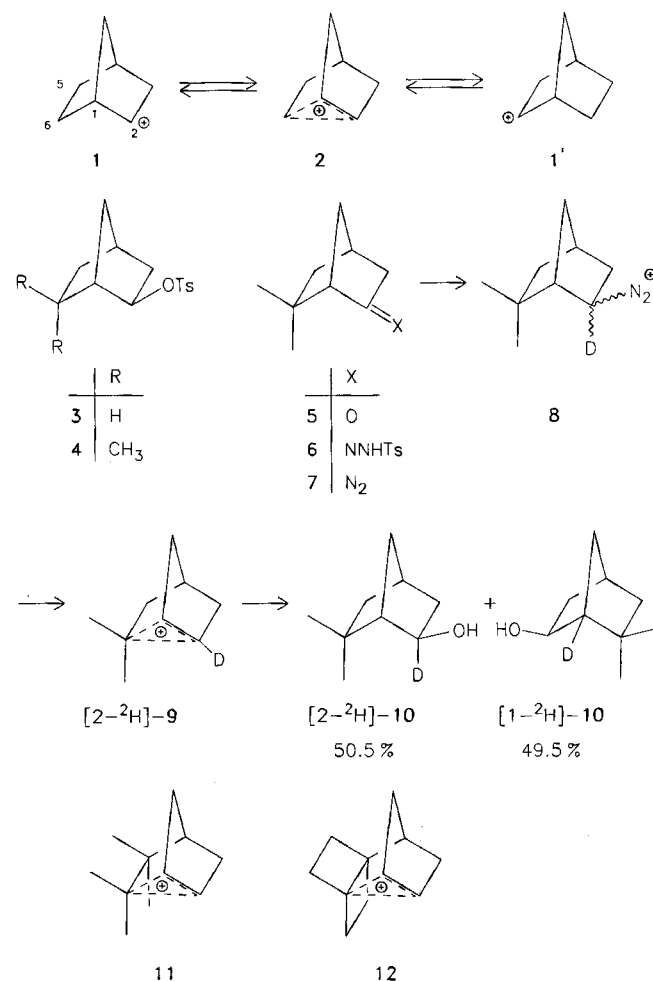
26 and **32** are employed as precursors for the 5,5,6,6-tetramethyl-2-norbornyl and tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{1,6}]undec-3-yl cations (**11** and **12**). Again, the distributions of ²H labels are close to 1:1. The angular distortions expected from repulsive interactions of the methyl groups in **11** and from cyclobutane annulation in **12** do not affect the relative energies of the bridged ions.

Das intensiv bearbeitete 2-Norbornyl-Kation¹⁾ eignet sich vorzüglich zur Untersuchung sterischer und elektronischer Effekte bei kationischen Umlagerungen²⁾. Je nach Art der Substituenten kann die verbrückte, symmetrische Struktur **2** als energieärmste Form oder als Übergangszustand der Wagner-Meerwein-Umlagerung $1 \rightleftharpoons 1'$ fungieren. Akzeptor-Substituenten an C-6 verlangsamen^{2,3)} oder unterbinden sie völlig⁴⁾, während 5-Substituenten das Umlagerungsverhalten kaum beeinflussen⁵⁻⁷⁾. Bereits 1965 berichtete Schleyer⁸⁾, daß 6,6-Dimethyl-*exo*-2-norbornyl-tosylat (**4**) 25mal langsamer solvolysiert als *exo*-2-Norbornyl-tosylat (**3**) (Eisessig, 25°C). Grob⁹⁾ fand einen Faktor 28 (80% Ethanol, 70°C). Die hieraus abgeleitete Destabilisierung des 6,6-Dimethyl-2-norbornyl-Kations (**9**) wurde unterschiedlich erklärt⁸⁻¹⁰⁾. Eine nachweisbare Verlangsamung der Wagner-Meerwein-Umlagerung ist damit aber nicht verbunden: Grob erhielt aus optisch aktivem **4** racemische Produkte⁹⁾. Um dieses Ergebnis auch für die Stickstoff-Abspaltung aus Diazonium-Ionen zu bestätigen, belichteten wir das Tosylhydrazone **6** des 6,6-Dimethyl-2-norbornanons¹¹⁾ (**5**) in D₂O/NaOD. Hierbei entstehen aus der Diazo-Verbindung **7** die in 2-Stellung deuterierten Diazonium-Ionen **8**. Das so erhaltene 6,6-Dimethyl-*exo*-2-norbornanol (**10**) zeigte eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf die Positionen 1 und 2 (49.5:50.5).

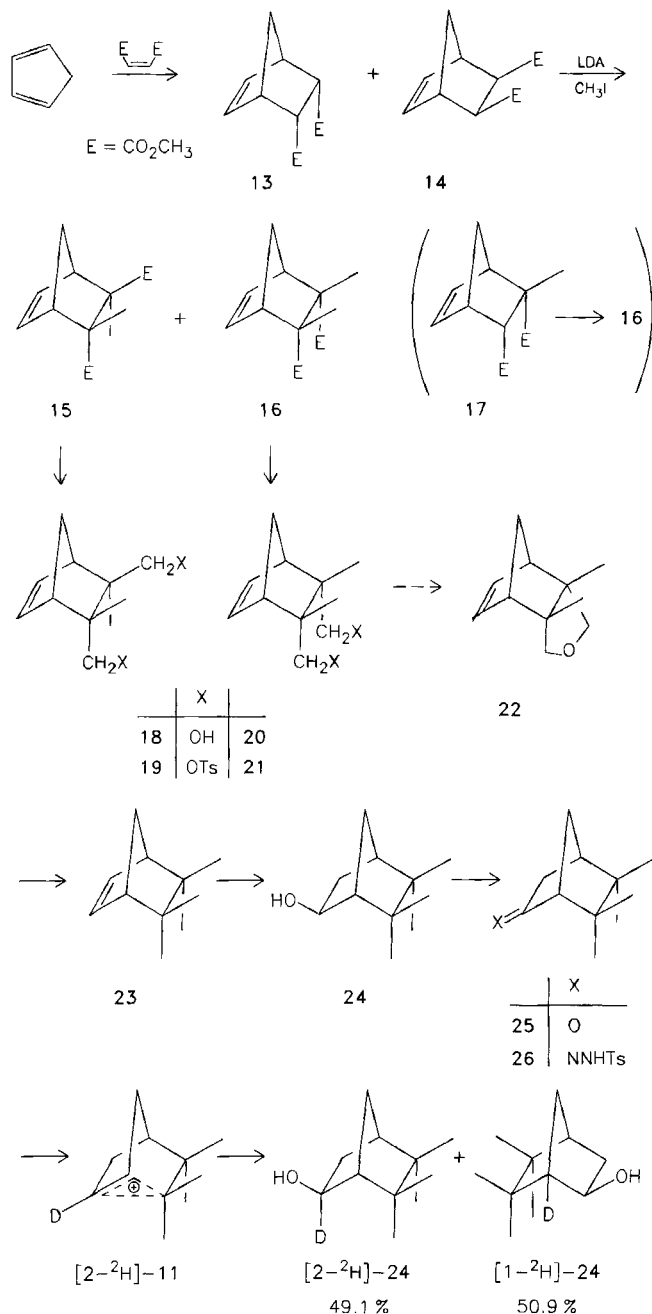
Wir prüften nun, ob die Geschwindigkeit der Wagner-Meerwein-Umlagerung durch Winkeldeformationen an C-6 beeinflusst wird. Als ein Modell diente das 5,5,6,6-Tetramethyl-2-norbornyl-Kation (**11**). Hier sollte gegenseitige Abstoßung die ekliptisch angeordneten Methyl-Gruppen „nach außen“ drängen. Die entgegengesetzte Verbiegung der C-6-R-Bindungen „nach innen“ erwartet man von den Cyclobutan-Ringen des Tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{1,6}]undec-3-yl-Kations (**12**).

Das durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Malesäure-dimethylester erhaltene Gemisch von **13** und **14** (77:23)¹²⁾ ergab bei wiederholter Methylierung (LDA, CH₃I)¹³⁾ **15** und **16** im Verhältnis 65:35. Analoge Methylierung von **17** (dargestellt aus Cyclopentadien und Citraconsäureanhydrid) liefert dagegen nur **16**¹⁴⁾. Reduktion des **15/16**-Gemischs mit LiAlH₄ führte zu einem Gemisch der Diole **18** und **20**. Tosylierung (TsCl, Pyridin, 0°C) ergab die Tosylate **19** und **21**, die mittels HPLC getrennt werden

konnten. Gelegentlich entstand auch der cyclische Ether **22**, vermutlich aus dem Monotosylat von **20** durch intramolekulare nu-



cleophile Substitutionen. Die Reduktion von **19/21** zu **23** gelang am besten mit LiAlH_4 in siedendem THF, doch war die Reinisolierung des flüchtigen **23** mittels PGC sehr verlustreich. Daher wurde aus dem Rohprodukt durch Hydroborierung der *exo*-Alkohol **24** und weiter durch Jones-Oxidation das Keton **25** dargestellt. Nach PGC-Reinigung betrug die Ausbeute 18%, bezogen auf **19/21**.

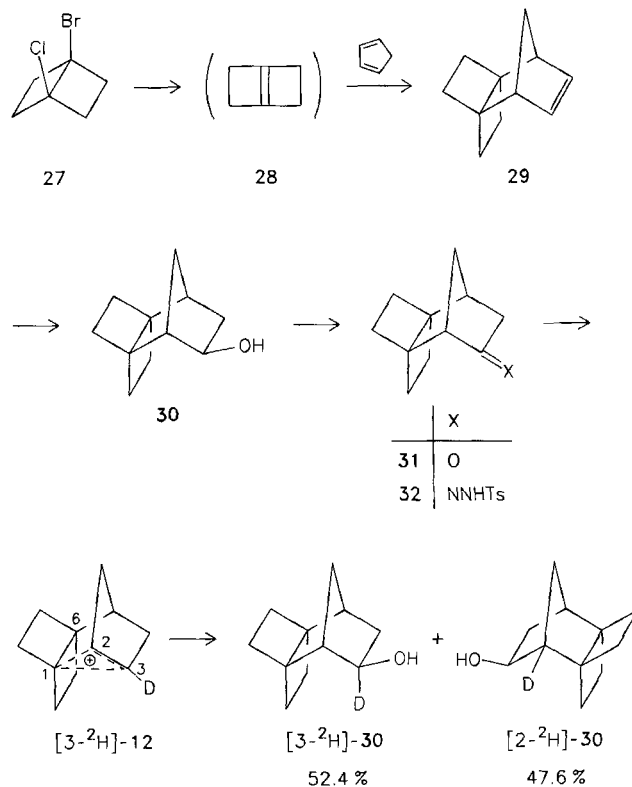


Bei Belichtung des Tosylhydrazons **26** in 0.5 N NaOH entstand der *exo*-Alkohol **24** als Hauptprodukt (94%) neben dem entsprechenden *endo*-Alkohol (3%), dem Alken **23** (1.5%) und dem Keton **25** (1.5%). Aus einer Belichtung von **26** in 0.5 N NaOD/ D_2O isoliertes **24** zeigte gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf die Positionen 1 und 2 (51:49).

Der Weg zum tetracyclischen Kation **12** war durch Wiberg¹⁵ und Casanova¹⁶ vorgezeichnet, die unter anderem durch kathodi-

sche Reduktion von 1-Brom-4-chlorbicyclo[2.2.0]hexan (**27**) das unbeständige Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en (**28**) erzeugen und mit Cyclopentadien zu **29** umsetzen konnten. Wir erhielten aus **29** durch Hydroborierung den *exo*-Alkohol **30** und durch dessen Jones-Oxidation das Keton **31**.

Belichtung des Tosylhydrazons **32** in 0.5 N NaOH ergab hauptsächlich **30** (94%). Der entsprechende *endo*-Alkohol entstand nur in Spuren; als Nebenprodukte traten **29** (3%) und **31** (3%) auf. Belichtung von **32** in 0.5 N NaOD/ D_2O führte zu annähernder Gleichverteilung des Deuteriums auf die Positionen 2 und 3 von **30** (47.6:52.4).



In allen hier untersuchten Beispielen verläuft die Wagner-Meerwein-Umlagerung rasch gegenüber der nucleophilen Substitution durch das Lösungsmittel. Die verbrückten Strukturen **9**, **11** und **12** sind Ausdruck dieses Verhaltens. Sie entsprechen entweder dem „globalen“ Energieminimum oder liegen (als Übergangszustände der Äquilibrierung offener Kationen) nur wenig (≤ 0.5 kcal/mol) darüber – andernfalls müßte die D-Verteilung deutlich von 1:1 abweichen. Die σ -Delokalisierung des 2-Norbornyl-Kations wird durch Alkyl-Substitution und Valenzwinkel-Deformation an C-6 nicht nachweisbar beeinträchtigt.

Wir danken Herrn Klaus Lanfermann für die Darstellung von **6** und Frau Annette M. Schleich für ergänzende Versuche mit **13**–**23**.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit.¹⁶.

6,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (**6**): 2.76 g (20 mmol) **5**¹¹ und 3.73 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 15 ml Ethanol versetzte man mit 3 Tropfen ges. methanolischer Salzsäure und erhitze 1 h unter Rückfluß. Nach 24 h bei Raumtemp. saugte man das ausgefallene **6** ab und kristallisierte aus Ethanol/Wasser (2:1) um; Ausb. 2.67 g (44%), Schmp.

Umlagerungen von 5,5,6,6-Tetraalkyl-2-norbornyl-Kationen

168–170 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3210 cm^{-1} , 3050, 2950, 2860, 1600, 1450, 1400, 1340, 1290, 1210, 1180, 1170, 1090, 1020, 930, 900, 820.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (306.4) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14
Gef. C 62.61 H 7.32 N 9.16

2.1 g (6.9 mmol) **6** wurden in einer Lösung von 0.40 g NaOD in 160 ml D_2O 8 h belichtet (Quecksilber-Hochdruckbrenner 150 W in Duran-Schacht, Umwälz-Apparatur). Man schüttelte zweimal mit Ether aus und trocknete die vereinigten Ether-Lösungen mit Natriumsulfat; Produktverteilung (GC, 58 m Carbowax, 110 °C); 0.8% 6,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en¹¹), 0.5% **5**, 3.4% 6,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol¹¹), 95.2% **10**¹¹). Nach Einengen i. Vak. wurde aus dem Rückstand (0.68 g, 70%) mittels PGC (6 m Carbowax, 180 °C) [¹H]-**10** abgetrennt: ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 4.12 (dt, J = 6.5 und 1.5 Hz, 2-H), 2.16 (br. t, J = 4.3 Hz, 4-H und br. s, OH), 1.69 (br. s, 1-H), 1.57 (dm, J = 13.3 Hz, exo-3-H), 1.52 und 1.47 (dm, J = 10 Hz, 7-H), 1.28 (dm, J = 13.3 Hz, endo-3-H), 1.21 (ddd, J = 12, 4.5 und 2.8 Hz, exo-5-H), 0.93 (s, CH_3), 0.90 (s, CH_3), 0.79 (dd, J = 12 und 2.5 Hz, endo-5-H). — ²H-NMR (CCl_4): δ = 4.01 (50.5%), 1.63 (49.5%).

2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15**, **16**): Zu 250 g (1.73 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 350 ml Dioxan tropfte man langsam 180 g (2.72 mol) Cyclopentadien und rührte 24 h bei Raumtemp. Fraktionierende Destillation i. Vak. ergab 325 g (90%) eines Gemischs von **13** und **14**¹²) (74:26, GC); Sdp. 113–117 °C/2 Torr.

Zu 111.3 g (1.10 mol) Diisopropylamin, 215.0 g (1.20 mol) Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und 500 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei 0 °C unter Argon 625 ml 1.6 M n-Butyllithium in Hexan (1.00 mol). Nach 30 min. Rühren kühlte man auf –78 °C ab und gab 100 g (0.48 mol) **13** + **14** in 100 ml THF langsam hinzu. Nach 1 h bei –78 °C ließ man auf 0 °C erwärmen, tropfte 177.5 g (1.25 mol) Methyljodid in 100 ml THF zu und rührte anschließend noch 2 h. Die Reaktionsmischung goß man in 300 ml eiskaltes Wasser und extrahierte 4 mal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden mit 2 N HCl, eiskaltem Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Rohprodukt (86 g, 76%) enthielt laut GC (35 m OV 101, 140 °C) neben 82% **15** und **16** noch 18% **17**¹⁴). Deshalb wurde die Methylierung nach dem oben beschriebenen Verfahren wiederholt; Ausb. 73 g (64%) **15** + **16**¹³) (65:35, GC). — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.09 (s, 3- CH_3 von **15**), 1.34 (s, 2- CH_3 von **15**), 1.43 (s, 2-, 3- CH_3 von **16**), 1.3–2.0 (m, 7-H), 2.65 und 2.9 (m, 1-, 4-H), 3.56 (s, CO_2CH_3 von **16**), 3.63 und 3.71 (s, CO_2CH_3 von **15**), 6.04 und 6.48 (dd, J = 5.6 und 3.0 Hz, 5-, 6-H von **15**), 6.20 (t, J = 1.8 Hz, 5-, 6-H von **16**). Soweit die Signale von **15** und **16** getrennt integrierbar waren, zeigten sie 64% **15** und 36% **16**.

2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dimethanol (**18**, **20**): Zu 40.0 g (1.06 mol) LiAlH_4 in 500 ml siedendem Ether tropfte man 62.8 g (0.26 mol) **15** + **16** in 150 ml Ether und erhitzte 16 h unter Rückfluß. Man verdünnte mit Ether und hydrolysierte überschüssiges LiAlH_4 durch tropfenweise Zugabe von Wasser. Der körnige Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether gewaschen. Die vereinigten Ether-Lösungen trocknete man mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Letzte Lösungsmittelreste entfernte man im Ölpumpenvakuum (8 h bei Raumtemp.) und erhielt 15.1 g (32%) eines Gemischs aus **18** und **20** (46:54, NMR, s. u.); Schmp. 216–218 °C. Aus dem Hydroxid-Niederschlag wurden durch kontinuierliche Extraktion mit 2 l Ether (Soxhlet-Apparat) 16.1 g (34%) nahezu reines **18** gewonnen; Schmp. 218–220 °C. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.95 (s, CH_3), 1.28 (s, CH_3), 1.35 und 1.85 (dm, J = 9 Hz, 7-H), 2.4 und 2.5 (m, 1-, 4-H), 3.31 (s, CH_2OH), 3.66 (AB-Signal, J \approx 11 Hz, CH_2OH), 6.21 (t, J =

2 Hz, 5-, 6-H). Damit lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum des **18**/**20**-Gemischs (s. o.) folgende Signale **20** zuordnen: δ = 1.20 (s, CH_3), 2.28 (m, 1-, 4-H), 6.05 (t, J = 1.8 Hz, 5-, 6-H). Überlagerung mit den Signalen von **18** stört im Bereich der 7-H- und CH_2O -Protonen.

2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diylldimethylenbis(p-toluolsulfonat) (**19**, **21**): Zu 20.0 g (0.11 mol) Diol-Gemisch (**18**, **20**) in 200 ml trockenem Pyridin gab man bei 0 °C 83.2 g (0.44 mol) p-Toluolsulfonylchlorid, rührte 5 h bei 0 °C und ließ 3 d bei –30 °C stehen. Man versetzte mit 200 ml eiskaltem Wasser, filtrierte den ausfallenden Feststoff ab, wusch mit wenig verd. Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser und trocknete 12 h im Ölpumpenvakuum. Bei einem Ansatz enthielt die nachgeschaltete Kühlfalle kleine Mengen **22**, das durch PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 125 °C) isoliert wurde [¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.09 (s, CH_3), 1.41 und 1.73 (dm, J = 9 Hz, 7-H), 2.46 (quint, J = 2.1 Hz, 1-, 4-H), 3.24 und 3.63 (dd, J = 9 Hz, CH_2OCH_2), 6.27 (t, J = 2.1 Hz, 5-, 6-H)]. Aus dem Tosylat-Gemisch (31.4 g, 59%), Schmp. 118–120 °C, konnten mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (7:3)] die Komponenten **21** und **19** (Reihenfolge der Elution) gewonnen werden; **19** wurde auch durch analoge Tosylierung von reinem **18** (s. o.) dargestellt.

19: Schmp. 108–110 °C. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.75 (s, CH_3), 1.05 (s, CH_3), 1.30 und 1.58 (dm, J = 9 Hz, 7-H), 2.43 (s, Ar- CH_3), 2.5 (m, 1-, 4-H), 3.58 (AB-Signal, J \approx 9 Hz, CH_2O), 3.95 (s, CH_2O), 6.0 (m, 5-, 6-H), 7.3 und 7.75 (AA'BB'-Signal, Ar-H).

21: Schmp. 149–151 °C. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.09 (s, CH_3), 2.5 (br. s, Ar- CH_3 und 1-, 4-H), 3.63 (br. s, CH_2O), 5.95 (t, J = 1.8 Hz, 5-, 6-H), 7.3 und 7.75 (AA'BB'-Signal, Ar-H).

5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**23**): Zu 15.5 g (0.41 mol) LiAlH_4 in 150 ml siedendem THF tropfte man 25.0 g (51 mmol) Tosylat-Gemisch (**19**, **21**) in 100 ml THF und erhitzte 60 h unter Rühren und Rückfluß. Anschließend verdünnte man mit 150 ml Ether und hydrolysierte vorsichtig unter Eiskühlung bis zur Bildung eines feinkörnigen Niederschlags, der abgesaugt und gründlich mit Ether gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte destillativ ein (50-cm-Füllkörperkolonne). GC des Rückstands zeigte neben **23** (91–93%) 2–3 Nebenprodukte. Ihr Anteil nahm erheblich zu, wenn die Reduktion in Ether oder Dioxan ausgeführt wurde. Zur Charakterisierung trennten wir aus einem Teil des Rohprodukts **23** mittels PGC (4.5 m OV 101, 145 °C) ab; Schmp. (im geschlossenen Rohr) 162 °C. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 3035 cm^{-1} , 2960, 1470, 1400, 1375, 1335, 1260, 1140, 1090, 1020, 915, 885, 870, 715. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.76 (s, endo- CH_3), 1.08 (s, exo- CH_3), 1.29 (dt, J = 8.7 und 1.8 Hz, 7-H), 1.82 (dm, J = 8.7 Hz, 7-H), 2.28 (quint, J = 1.8 Hz, 1-, 4-H), 6.17 (t, J = 1.8 Hz, 5-, 6-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.07
Gef. C 87.65 H 11.90

5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol (**24**): In die Lösung von **23** in Ether/THF (voranstehend) leitete man bei 0 °C Diboran, das aus 5.75 g (152 mmol) NaBH_4 und 21.6 g (152 mmol) $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ in 150 ml Diglyme entwickelt wurde. Nach Ende des Einleitens wurde noch 1 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung tropfte man 50 ml 3 N NaOH und anschließend 40 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zu, rührte 1 h bei Raumtemp., sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte mehrmals mit Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden gründlich mit Eisen(II)-sulfat- und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Aus einem Teil des Rückstands isolierte man **24** mittels PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 140 °C). **24** sublimiert bei Normaldruck zwischen 102 und

108°C, schmilzt aber im geschlossenen Rohr bis 200°C nicht. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–3200 cm^{-1} 2900, 1475, 1460, 1385, 1370, 1360, 1345, 1250, 1175, 1080, 1035, 990, 965, 905. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$): δ = 0.82 (s, CH_3), 0.87 (s, CH_3), 0.95 (s, 2 CH_3), 1.10–1.95 (m, 5H), 2.20 (ddd, J = 14, 6.4 und 3 Hz, *endo*-3-H), 4.20 (br. d, J = 6.4 Hz, 2-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98
Gef. C 78.47 H 11.87

5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**25**): Lösungen von 15.2 g (51 mmol) Natriumdichromat-dihydrat und 11.4 ml 97proz. Schwefelsäure in Wasser wurden gemischt und mit Wasser auf 60 ml aufgefüllt. Hierzu tropfte man die oben hergestellte Lösung von **24** in Ether und rührte 2 h bei Raumtemp. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Man trennte die Ether-Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether aus. Die vereinigten Ether-Phasen wurden mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ eingengt. Aus dem Rückstand isolierte man mittels PGC (0.5 m Carbowax, 150°C) 1.5 g (18%, bezogen auf **19**, **21**) reines **25**. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2940 cm^{-1} , 1740, 1540, 1245, 1210, 1150, 995, 970. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.92, 0.95, 1.05 und 1.12 (s, CH_3), 1.2–2.5 (m, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91
Gef. C 79.45 H 10.80

5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on-(p-toluylsulfonylhydrazon) (**26**): Zu 616 mg (3.3 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 3 ml heißem, trockenem Methanol gab man 6 Tropfen ges. methanolische Salzsäure und 500 mg (3.0 mmol) **25** und rührte 2 h unter Rückfluß. Bei langsamem Abkühlen kristallisierten 677 mg (67%) **26** aus; Schmp. 157–158°C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3190 cm^{-1} , 2920, 1585, 1450, 1390, 1330, 1280, 1205, 1170, 1160, 1080, 1000, 915, 805, 790, 700, 690. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.52, 0.75, 0.93, 0.98 (s, CH_3), 1.15–2.6 (m, 7H), 2.41 (s, Ar- CH_3), 7.30 und 7.85 (AA'BB'-Signal, 4H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (334.4) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38
Gef. C 64.58 H 7.80 N 8.43

34 mg (0.1 mmol) **26** in 10 ml 0.5 N NaOH wurden 1 h belichtet (Quecksilber-Hochdruckbrenner 150 W, Pyrex). Man verdünnte mit 10 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid, schüttelte mehrmals mit Ether aus, trocknete die vereinigten Ether-Auszüge mit Magnesiumsulfat und engte destillativ ein (10-cm-Vigreux-Kolonnen). GC (80 m Carbowax, 140°C) zeigte 1.4% **23**, 1.5% **25**, 3.0% *5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol* (s.u.) und 94.1% **24**. Um die Deuterium-Verteilung zu bestimmen, wurden 0.50 g (1.5 mmol) **26** in 25 ml 0.5 N NaOD/ D_2O 2 h belichtet. Nach Aufarbeitung (wie oben) trennte man **24** mittels PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 140°C) ab. – $^2\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.58 (50.9%), 4.07 (49.1%).

Eine Vergleichsprobe von *5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol* erhielten wir durch Reduktion des Ketons **25** (0.20 g, 1.2 mmol) mit LiAlH_4 (0.10 g, 2.6 mmol) in Ether (4 h bei Raumtemp.). **24** entstand hierbei nicht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der *endo*-Alkohol mittels PGC (0.5 m Carbowax, 140°C) von Lösungsmittelresten befreit; Schmp. (im geschlossenen Rohr) 198 bis 199°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–3200 cm^{-1} , 2900, 1450, 1385, 1360, 1180, 1125, 1095, 1075, 1040, 1000, 970, 890, 820. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.97, 0.99, 1.03, 1.18 (s, CH_3), 1.3–2.1 (m, 6H), 4.32 (m, 2-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98
Gef. C 78.49 H 11.80

Tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{1,6}]undecan-exo-3-ol (**30**): In einem Elektrolysegefäß mit Diaphragma, Quecksilber-Kathode und Platin-Netz-anode wurden bei –20°C unter Stickstoff 1.0 g (5.1 mmol) **27**¹⁸⁾ in

0.2 M $\text{Et}_4\text{NBr}/\text{DMF}$ (trocken!) elektrochemisch reduziert. Man arbeitete mit einem konstanten Strom von 100 mA (Potentiostat) und verfolgte den Reaktionsverlauf gaschromatographisch. Nach vollständiger Umsetzung von **27** wurde das Tongefäß mit der Anolyt-Lösung entfernt und die Katholyt-Lösung bei –20°C mit 1.0 g (15 mmol) Cyclopentadien 30 min gerührt. Man goß in eiskaltes Wasser und schüttelte mehrmals mit kaltem Pentan aus. Die vereinigten Pentan-Auszüge rührte man 3 h bei 0°C und 16 h bei Raumtemp., wusch mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Pentan weitgehend ab. GC des Rückstands zeigte Dicyclopentadien (65%) und **29** (35%). Eine Probe von **29** wurde mittels PGC (1.5 m SE 30, 90°C) abgetrennt; alle spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben^{15,16)} überein.

Aus insgesamt 8.0 g (41 mmol) **27** dargestellte Lösungen von **29** und Dicyclopentadien wurden nach der Vorschrift für **24** mit Diboran aus 22.2 g (0.59 mol) NaBH_4 und 83.5 g (0.59 mol) $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ umgesetzt. Mono- und Diol (aus Dicyclopentadien) wurden durch Chromatographie an Kieselgel [Ether/Hexan (1:1)] getrennt; die Alkohol-Fraktion (0.94 g, 14% bezogen auf **27**) enthielt 79% **30** und 5 Nebenprodukte. Mittels PGC (0.5 m Carbowax + KOH, 150°C) wurde unter großen Verlusten (Acrosol-Bildung) eine Probe von reinem **30** abgetrennt; Schmp. 78°C. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 3640 cm^{-1} , 3600–3200, 2950, 1250, 1135, 1075, 1035, 975, 940. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$): δ = 1.1–2.45 (m, 14H), 4.27 (br. d, J = 6.4 Hz, 3-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82
Gef. C 80.42 H 9.80

Tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{2,6}]undecan-3-on (**31**): Rohes **30** (0.84 g, 5.1 mmol) in Ether (35 ml) wurde nach den Angaben für **25** mit 6.7 ml Chromsäure-Lösung oxidiert. Man erhielt 0.71 g (86%) Roh-Keton, das 78% **31** und 6 Nebenprodukte enthielt. (Wie ein Blindversuch zeigte, stammen diese aus der Hydrobrierung des Dicyclopentadiens.) Nach zweimaligem Umkristallisieren des rohen Ketons aus Ether wurde **31** mit einer Reinheit von 97% (GC) erhalten; Schmp. 90–91°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 1750, 1445, 1270, 1250, 1150, 975, 960, 805, 785. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25–2.55 (m).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70
Gef. C 81.27 H 8.78

Tetracyclo[4.2.2.1^{2,5}.0^{2,6}]undecan-3-on-(p-toluylsulfonylhydrazon) (**32**): Aus 0.51 g (3.1 mmol) **31** und 0.65 g (3.5 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid erhielt man nach der Vorschrift für **26** 0.65 g (63%) **32**, das durch HPLC (Si 60-K8, 5 μ , Dichlormethan) gereinigt wurde; Schmp. 220–221°C (Zers.) (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3220 cm^{-1} , 2940, 1605, 1405, 1340, 1295, 1170, 1095, 1020, 930, 815, 725, 675. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.2–2.5 (m, 14H), 2.43 (s, Ar- CH_3), 2.69 (s, 1H), 7.30 und 7.85 (AA'BB'-Signal, 4H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (330.4) Ber. C 65.44 H 6.71 N 8.48
Gef. C 65.29 H 6.74 N 8.39

Die Belichtungen von **32** erfolgten nach den Angaben für **26**. Neben **30** (94%) waren **29** und **31** (jeweils 3%), aber kein *endo*-Alkohol nachweisbar. Aus der Belichtung in $\text{D}_2\text{O}/\text{DONa}$ wurde **30** mittels PGC (0.5 m Carbowax + KOH, 145°C) isoliert. – $^2\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.87 (47.6%), 4.15 (52.4%).

CAS-Registry-Nummern

5: 38476-45-8 / 6: 58728-89-5 / [1- ^2H]-**10**: 130433-84-0 / [2- ^2H]-**10**: 130433-85-1 / **13**: 39589-98-5 / **14**: 7184-07-8 / **15**: 84565-19-5 / **16**: 84621-58-9 / **18**: 130433-86-2 / **19**: 130433-87-3 / **20**: 130548-33-3 / **21**: 130548-34-4 / **22**: 130468-35-8 / **23**: 130433-88-4 / **24**: 130433-

89-5 / [1-²H]-**24**: 130433-99-7 / [2-²H]-**24**: 130433-98-6 / **25**: 130433-90-8 / **26**: 130433-91-9 / **27**: 33509-32-9 / **29**: 30830-22-9 / **30**: 130433-93-1 / [2-²H]-**30**: 130433-97-5 / [3-²H]-**30**: 130433-96-4 / **31**: 130433-94-2 / **32**: 130433-95-3 / 6,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol: 497-28-9 / 6,6-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol: 60322-71-6 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Maleinsäure-dimethylester: 624-48-6 / 5,5,6,6-Tetramethylbicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-ol: 130433-92-0

- 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⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} C. A. Grob, *Angew. Chem.* **94** (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 87. — ^{2b)} C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426.
- ³⁾ M. Fermann, E. Herpers, W. Kirmse, R. Neubauer, F.-J. Renneke, R. Siegfried, A. Wonner, U. Zellmer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 975.
- ⁴⁾ W. Kirmse, U. Mrotzcek, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97** (1985) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 55.
- ⁵⁾ ^{5a)} Y. Apeloig, D. Arad, D. Lenoir, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 879. — ^{5b)} D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 661.

- ⁶⁾ F. Fuso, C. A. Grob, P. Sawlewicz, G. W. Yao, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 2098.
- ⁷⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, G. Feldmann, S. Schoen, J. Schwarz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 477.
- ⁸⁾ P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson, W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 375.
- ⁹⁾ E. Altmann-Schaffner, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 43.
- ¹⁰⁾ M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Hrsg.), Bd. I, S. 34–41, Academic Press, New York 1980.
- ¹¹⁾ ^{11a)} M. M. Donaldson, *Dissertation*, Princeton 1961. — ^{11b)} D. E. McGreer, *Can. J. Chem.* **40** (1962) 1554.
- ¹²⁾ ^{12a)} K. Alder, G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514** (1934) 197. — ^{12b)} J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3183.
- ¹³⁾ C. Girard, R. Bloch, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3683.
- ¹⁴⁾ W. Kreiser, L. Janitschke, W. Voss, *Chem. Ber.* **112** (1979) 397; vergleiche auch: X. Creary, F. Hudock, M. Keller, J. F. Kerwin, Jr., J. P. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 409.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, P. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 246. — ^{15b)} K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3803.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} J. Casanova, H. R. Rogers, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3803. — ^{16b)} J. Casanova, J. Bragin, F. D. Cottrell, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2264.
- ¹⁷⁾ W. Kirmse, D. Mönch, *Chem. Ber.* **124** (1991), voranstehend.
- ¹⁸⁾ E. N. Cain, R. K. Solly, *Int. J. Chem. Kinetics* **4** (1972) 159.

[319/90]