

Umlagerungen von Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]non-6-yl-, Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl- und Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undec-3-yl-Kationen

Wolfgang Kirmse*, Dietmar Mönch, Katja Müller und Klaus Gomann

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

Eingegangen am 11. Januar 1992

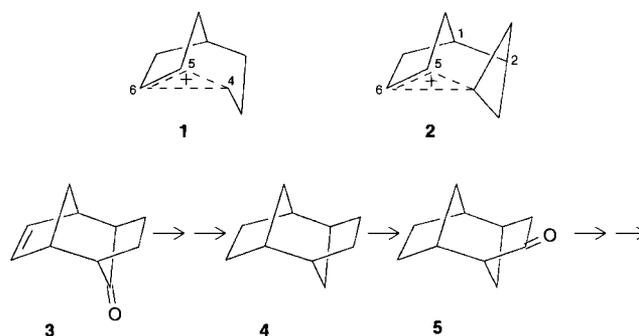
Key Words: Wagner-Meerwein rearrangement / Carbocations, tricyclic / Substitution, nucleophilic

Rearrangements of Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]non-6-yl, Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-3-yl, and Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undec-3-yl Cations

The tricyclic ketones **5**, **9**, **13**, and **24** were prepared by modified or novel routes. The corresponding tosylhydrazones **10**, **11**, **14**, and **25** were photolyzed in 0.5 N NaOH (NaOD) to generate the title cations **2**, **15**–**17**, and **28**, respectively, by way of diazonium precursors. The distribution of deuterium labels revealed rapid degenerate Wagner-Meerwein rearrangements

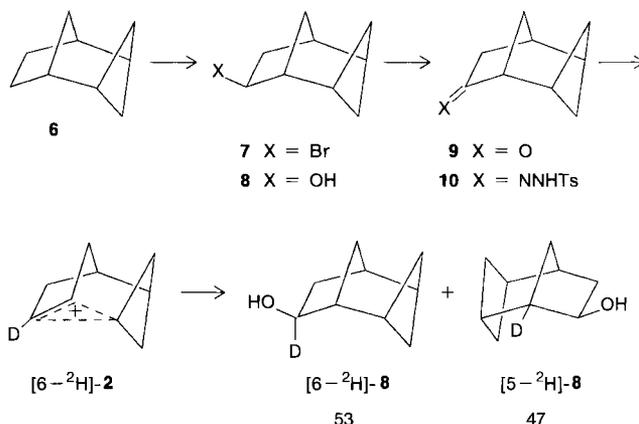
of **2** and **28** contrasting the unsymmetrical behavior of the parent bicyclo[3.2.1]oct-6-yl cation (**1**). The virtually irreversible rearrangement of **17** to **15**, on the other hand, mirrors the preferred chair conformation of **1**. The results with tricyclic carbocations support our previous explanation for the exceptional reactivity of **1**.

Im Gegensatz zum 2-Norbornyl-Kation zeigt das homologe Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kation (**1**) keine symmetrische Verbrückung^[1]. Wir erklären das abweichende Verhalten von **1** durch konformative Effekte (bevorzugte Sesselkonformation des Sechsrings). In Übereinstimmung mit diesem Konzept wird die „Unsymmetrie“ von **1** durch Methyl-Substituenten an C-4 verstärkt^[2], durch Einführung einer Doppelverbindung zwischen C-2 und C-3^[3] oder eines Sauerstoff-Atoms in 4-Position^[4] aber weitgehend aufgehoben. Zur weiteren Absicherung untersuchten wir einige tricyclische Carbokationen, die Strukturelemente von **1** enthalten, jedoch ein starres Molekülgerüst besitzen.



6-Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]non-6-yl-Kationen (**2**)

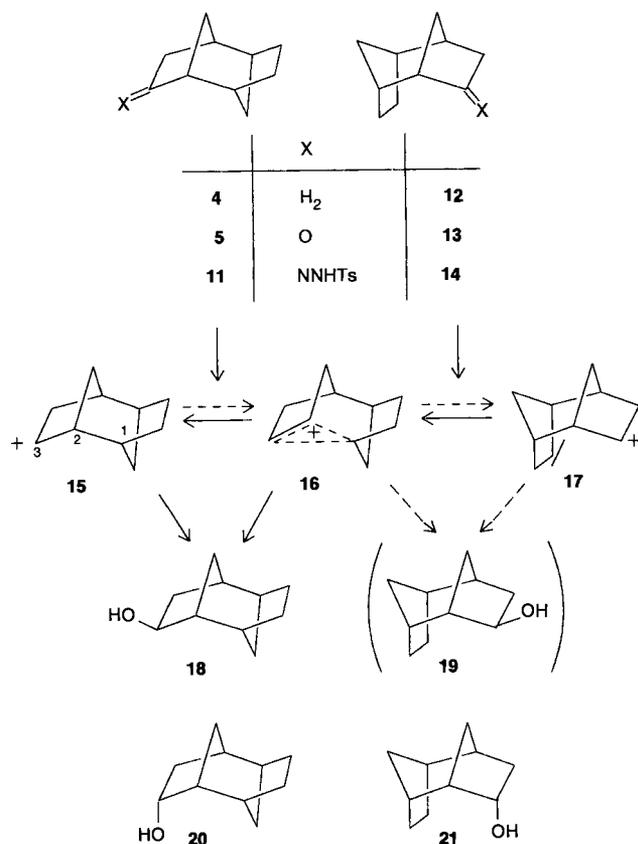
Von unseren Modellen steht **2** dem Stammsystem **1** besonders nahe. Der in **1** bestehende Unterschied zwischen Sessel- und Wannen-Seite verschwindet durch Einführung der zusätzlichen Methyl-Brücke zwischen C-2 und C-4, so daß in **2** symmetrische Verbrückung zu erwarten ist. Als Edukt zur Erzeugung von **2** benötigt man Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]nonan-6-on (**9**), das Musso und Otterbach im Zuge ihrer Diasteran-Synthese dargestellt haben^[5]. Die Synthese geht von **3** aus, das seinerseits aus 2-Chlorcyclopentanon und Cyclopentadien gut zugänglich ist^[6]. Da die Wolff-Kishner-Reduktion von **3** zu Ringöffnung führt^[7], wurde die Doppelbindung zunächst hydriert und nach Reduktion der C=O-Gruppe (\rightarrow **4**) durch Bromierung/ Eliminierung wieder eingeführt. Hydroborierung und anschließende Oxidation ergab das Keton **5**^[5]. Diesen Abschnitt der Synthese konnten wir durch direkte Oxidation von **4** mit RuO₄ (kat.)/NaBrO₃^[8] zu **5** (45–48%) wesentlich abkürzen. Leider ließ sich diese Methode nach der Ringverengung zu **6**^[5] nicht erneut anwenden. An dieser Stelle haben wir das Bromid **7**^[5] durch AgBF₄-unterstützte Hydrolyse in den Alkohol **8** umgewandelt und diesen zu **9** oxidiert. Belichtung des Tosylhydrazons **10** in 0.2 N NaOD/D₂O erzeugte auf dem Weg über Diazo-Verbindung und Diazonium-Ion das deuterierte Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]non-6-yl-Kation ([6-²H]-**2**), aus dem die isotopomeren Alkohole [6-²H]-**8** und [5-²H]-**8** im Verhältnis 53:47 hervorgingen (²H-NMR). Bei analoger Erzeugung von [6-²H]-**1** war die D-Verteilung 91:9^[1]. Im Gegensatz zu **1** verläuft die formale Wagner-Meerwein-Umlagerung von **2** rasch im Vergleich zur nucleophilen Substitution.



Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]dec-*syn*- und -*anti*-3-yl-Kationen (**15**, **17**)

Verbindet man die Positionen 2 und 5 von **1** durch eine zusätzliche Ethylen-Brücke, so erhält man die offenen Kationen **15** und **17** bzw. die verbrückte Struktur **16**. Der Sechsring von **1** wird damit in der Sesselkonformation (**15**) oder Wannenkonformation (**17**) fixiert. Zur Erzeugung der Carbokationen dienten die Tosylhydrazone **11** und **14**. Das zur Darstellung von **11** benötigte Keton **5** trat bereits als Zwischenstufe bei der Darstellung von **9** auf; *syn*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-3-on (**13**) erhielten wir durch Oxidation des bekannten Kohlenwasserstoffs **12**^[9]. Bei Belichtung von **11** und **14** in

0.5 N NaOH verlief die Bildung der *exo*-Alkohole einseitig zugunsten von **18**; aus **11** wurde **18** ausschließlich (>99.9%), aus **14** stark überwiegend (**18**:**19** = 99.5:0.5) erhalten. Daneben fanden wir kleine Mengen der jeweiligen *endo*-Alkohole (1.5% **20** aus **11**, 4.9% **21** aus **14**)^[10]. Die nahezu vollständige Wagner-Meerwein-Umlagerung auf dem Weg **14** → **18** bestätigt frühere Solvolysversuche mit dem Tosylat von **19**^[11]. Die Ergebnisse weisen auf eine praktisch irreversible Umwandlung von **17** in **15** oder eine stark unsymmetrische Verbrückung in **16** hin. Verantwortlich dafür ist die höhere Ringspannung von **17**. Nach Kraftfeldrechnungen unterscheiden sich die Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe **4** und **12** um 10–11 kcal/mol^[12]. Dagegen beträgt der Enthalpieunterschied zwischen Sessel- und Wannenkonformation des Bicyclo[3.2.1]octans nur 5.5–6.5 kcal/mol^[1]. Es überrascht daher nicht, daß die mit 1 beobachtete „Unsymmetrie“ in **15–17** verstärkt auftritt.

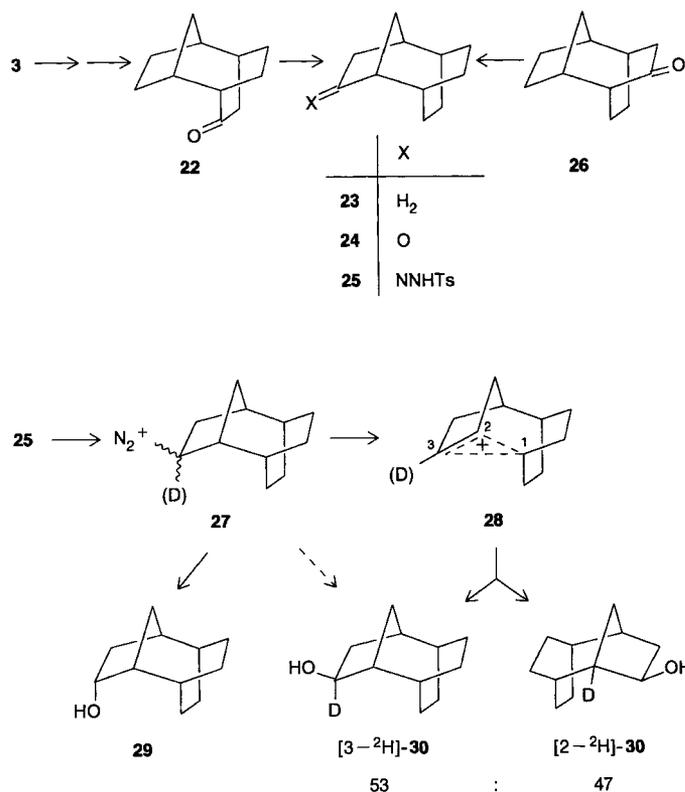


3-Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undec-3-yl-Kationen (**28**)

In **28** ist die Symmetrie von **2** wieder hergestellt, jedoch der Vierer- zum Sechser- erweitert. Der bereits auf anderem Weg dargestellte Kohlenwasserstoff **23**^[13] war auch aus **5** oder **13** durch modifizierte Tiffeneau-Demjanov-Reaktion und anschließende Wolff-Kishner-Reduktion der Ketone **22** und **26** zugänglich. Mit Chromtrioxid erfolgte nahezu statistische Oxidation aller Ethylenbrücken von **23**. Aus dem Gemisch der Ketone **22**, **24** und **26** wurde **24** mittels PGC abgetrennt. Die Belichtung des Tosylhydrazons **25** in 0.5 N NaOD/D₂O ergab neben 7% *endo*-Alkohol **29** den *exo*-Alkohol **30** mit nahezu gleichmäßiger D-Verteilung auf die Positionen 2 und 3.

Das übereinstimmende Verhalten von **2** und **28** zeigt, daß die Ringgröße keinen signifikanten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Wagner-Meerwein-Umlagerung hat. „Unsymmetrie“ der kationischen Zwischenstufen wird nur dann beobachtet, wenn Konfor-

mation (wie in **1**) oder Isomerie (wie in **15–17**) zu deutlichen Energieunterschieden der „Grenzstrukturen“ führen.



Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit.^[2].

anti-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-3-on (**5**): 4.45 g (29.5 mmol) Natriumbromat in 40 ml Wasser wurden mit 45 mg (0.34 mmol) Rutheniumdioxid 5 min gerührt. Man gab 65 ml CCl₄, 20 ml Acetonitril und 2.0 g (14.6 mmol) *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**4**)^[6,9] hinzu und erhitze im Ölbad unter Rückfluß auf 130 °C (Badtemp.). Nach 2–4 d war **4** zu >90% umgesetzt (GC-Kontrolle). Man trennte die organische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase 3mal mit je 40 ml CCl₄ aus. Zu den vereinigten organischen Phasen gab man einige Tropfen Ethanol (restlicher Katalysator fiel als schwarzer Feststoff aus), filtrierte und engte durch Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen ein. Chromatographie des Rohprodukts [Kieselgel, Pentan/Ether (5:1)] ergab 1.05 g (48%) **5**; Schmp. 154 °C (Lit.^[5b] 158 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (ddtd, *J* = 12.5, 6.2, 3.1 und 1.5 Hz, 1H), 1.36 (dddd, *J* = 12.5, 6.2, 3.1 und 1.5 Hz, 1H), 1.57–1.61 (m, 2H), 1.65–1.77 (m, 2H), 1.78 (d, *J* = 13 Hz, 1H), 2.07 (dd, *J* = 11.5 und 5.0 Hz, 1H), 2.13 (d, *J* = 18 Hz, 1H), 2.14 (d, *J* = 18 Hz, 1H), 2.21 (m, 2H), 2.26 (m, 2H). – Die NMR-Daten stimmen mit denen in Lit.^[5b], nicht aber mit denen in Lit.^[11] überein.

Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]nonan-6-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (**10**): 100 mg (0.82 mmol) Tricyclo[3.2.1.1^{2,4}]nonan (**6**) (dargestellt aus **5** nach Lit.^[5]), 60 ml (0.38 mmol) Brom und 1.4 ml CCl₄ wurden in einer Glasampulle auf 150 °C erhitzt und 1 h mit einer Halogenlampe belichtet. Man wusch die dunkle Reaktionsmischung mit 0.5 ml ges. Natriumthiosulfat-Lösung und 0.5 ml ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und erhielt durch Kurzwegdestillation (80 °C/0.01 Torr) 90 mg Rohprodukt, das vorwiegend **7** und restliches **6** enthielt (GC).

200 mg rohes **7**, 200 mg Silbertetrafluorborat, 2 ml Aceton und 0.5 ml Wasser wurden 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab 1 ml ges. Natriumchlorid-Lösung hinzu, schüttelte mit Ether aus, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und engte destillativ ein. Das Rohprodukt (140 mg) enthielt ca. 50% **8**; eine Probe des Alkohols wurde mittels PGC abgetrennt und durch ihr ¹H-NMR-Spektrum^[5b] identifiziert.

Bei -50°C versetzte man 0.06 ml Oxalylchlorid in 0.6 ml trockenem Dichlormethan mit 0.08 ml Dimethylsulfoxid, rührte 2 min und gab dann 140 mg rohes **8** hinzu. Nach weiteren 15 min bei -50°C versetzte man mit 0.33 ml Triethylamin, ließ auf Raumtemp. erwärmen, gab 0.5 ml Wasser hinzu, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase 3mal mit je 0.5 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Kurzwegdestillation (80°C/0.01 Torr) ergab 62 ml Rohprodukt, das laut GC 64% **9** erhielt. Eine Probe des Ketons wurde mittels PGC abgetrennt und durch ihr ¹H-NMR-Spektrum^[5b] identifiziert.

62 mg rohes **9** (ca. 0.3 mmol) und 54 mg (0.29 mmol) *p*-Tolylsulfonylhydrazid in 1.5 ml trockenem Methanol wurden mit 2 Tropfen methanolischer Salzsäure versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Im Tiefkühlschrank (-20°C) fielen nach 2–5 d Kristalle des Tosylhydrazons **10** aus, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurden: 47 mg (ca. 50%); Schmp. 157–158°C. – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.10 (dm, *J* = 12 Hz, 1H) 1.37 (br. t, *J* = 10.5 Hz, 1H), 1.61 (m, 2H), 2.02 (dd, *J* = 11.0 und 9.5 Hz, 1H), 2.18 (dd, *J* = 16.5 und 5.0 Hz, 1H), 2.32 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.52 (m, 2H), 2.77 (m, 1H), 7.37 und 7.80 (AA'BB'-Signal, 4H).

C₁₆H₂₀N₂O₂S (304.4) Ber. C 63.13 H 6.26 N 9.20
Gef. C 62.96 H 6.57 N 9.16

60 mg (0.2 mmol) **10** und 102 mg (26 mmol) NaOD wurden in 12.5 ml D₂O 1 h bei 25°C mit einem Quecksilber-Mitteldruckbrenner (TQ 150, Hanau) belichtet. Man sättigte die Lösung mit Natriumchlorid und schüttelte viermal mit je 4 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ (10-cm-Vigreux-Kolonne) auf 1 ml eingengt. Mittels HPLC [Kieselgel, Pentan/Ether (3:1)] isolierte man 12 mg (43%) [²H]-**8** dessen ¹H-NMR-Spektrum bis auf reduzierte Intensitäten bei δ = 2.13 und 4.34 mit den Angaben in Lit.^[5b] übereinstimmte. – ²H-NMR (CHCl₃): δ = 2.13 (47 ± 1%), 4.34 (53 ± 1%). – In Lit.^[5b] wird 5-H irrtümlich einem Signal bei δ = 2.48 zugeordnet, jedoch erscheint auch im ¹H-NMR-Spektrum von Bicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-ol das Signal von 1-H bei höherem Feld als das von 4-H; die benachbarte OH-Gruppe hat einen abschirmenden Effekt.

anti-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-3-*on*-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (**11**): Zu einer siedenden Lösung von 186 mg (1 mmol) *p*-Tolylsulfonylhydrazid in 1 ml trockenem Ethanol tropfte man 130 mg (0.86 mmol) **5** in 2 ml Ethanol, gab 2 Tropfen methanolische Salzsäure hinzu und erhitze 2 h unter Rückfluß. Man ließ 16 h bei Raumtemp. auskristallisieren, saugte ab, wusch mit wenig Pentan und kristallisierte aus Ethanol um. Ausb. 186 mg (67%); Schmp. 192–193°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3230 cm⁻¹ (NH), 1600 (C=N), 1330 (SO₂), 1175 (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–2.8 (m, 15H), 2.40 (s, 3H), 7.28 (m, 2H), 7.82 (m, 2H).

C₁₇H₂₂N₂O₂S (318.4) Ber. C 64.12 H 6.96
Gef. C 64.10 H 7.08

100 mg (0.3 mmol) **11** wurden in 15 ml 0.5 N NaOH nach den Angaben für **10** 2 h belichtet. GC zeigt 3.7% eines unbekanntes [Eliminierungs-(?)]Produkts, 94.9% **18** und 1.4% **20**. Mittels HPLC [Kieselgel, Ether/Hexan (1:1)] wurde **18** abgetrennt; das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit den Angaben in Lit.^[11] überein. Der *endo*-

Alkohol **20** wurde zum GC-Vergleich durch Reduktion von **5** [60 mg (1.6 mmol)] mit LiAlH₄ in Ether dargestellt. Ausb. 60 mg (99%); Schmp. 177–178°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–1.2 (m, 2H), 1.4–2.3 (m, 12H), 2.49 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H) 4.43 (m, 1H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.87 H 10.69

syn-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-3-*on*-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (**14**): Man löste 1.8 g (18 mmol) Chromtrioxid in 8 ml Eisessig und 8 ml Acetanhydrid, rührte 1 h bei Raumtemp., kühlte dann auf 0°C ab und gab 1.3 g (9.6 mmol) *syn*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan (**12**)^[9] portionsweise hinzu, so daß die Temp. nicht über 3°C anstieg. Nach 10 h bei 0°C ließ man langsam auf Raumtemp. erwärmen, erhitzte 0.5 h auf 75°C, gab 8 ml Wasser zu und rührte weitere 2 h bei 100°C. Nachdem Abkühlen versetzte man vorsichtig mit 16 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser, verdünnte mit 25 ml Wasser und schüttelte 5mal mit je 25 ml Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wusch man mit ges. NaHCO₃-Lösung und mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und trennte *syn*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-3-*on* (**13**) mittels HPLC ab [Kieselgel, Hexan/Ether (4:1)]. Ausb. 150 mg (27%, bezogen auf 38% Umsatz); Schmp. 191–192°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78 (ddd, *J* = 12.0, 4.0 und 2.6 Hz, 1H), 1.07 (dt, *J* = 12.5 und 3.0 Hz, 1H), 1.32–1.66 (m, 4H), 1.74 (dd, *J* = 18.5 und 6.4 Hz, 1H), 2.03–2.10 (m, 2H), 2.29 (dd, *J* = 18.5 und 5.3 Hz, 1H), 2.38–2.55 (m, 3H), 2.66 (m, 1H); in Lit.^[11] wird ein abweichendes ¹H-NMR-Spektrum angegeben. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.60 (t), 27.61 (t), 27.62 (t), 30.32 (t), 33.32 (d), 34.99 (d), 35.17 (d), 41.77 (t), 50.11 (d), 221.73 (s, C=O).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.84 H 9.43

Zur Darstellung des Tosylhydrazons **14** wurden 41 mg (0.22 mmol) **13** nach der Vorschrift für **11** umgesetzt (16stdg. Erhitzen unter Rückfluß). Ausb. 25 mg (40%); Schmp. 167–168°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5–0.9 (m, 2H), 1.1–2.5 (m, 12H), 2.41 (s, 3H), 2.77 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.84 (m, 2H).

C₁₇H₂₂N₂O₂S (318.4) Ber. C 64.12 H 6.96
Gef. C 64.14 H 6.91

12 mg (0.04 mmol) **14** wurden in 10 ml 0.5 N NaOH nach den Angaben für **10** belichtet. GC zeigte 2.9% **13**, 91.9% **18**, 0.5% **19** und 4.7% **21**. Zum GC-Vergleich wurde **21** durch Reduktion von **13** (20 mg, 0.1 mmol) mit LiAlH₄ in Ether dargestellt. Ausb. 19 mg (94%); Schmp. 205–208°C. – ¹H-NMR CDCl₃: δ = 0.54 (m, 2H), 1.2–2.9 (m, 13H), 4.18 (m, 1H).

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.62 H 10.82

Isomerisierung von **21** (5 mg, 0.03 mmol) mit Aluminiumisopropylat (1 ml ges. Lösung in 2-Propanol) und 0.2 mg **13** (4 d bei 150°C) ergab **19** [3 mg (60%) nach PGC], dessen Schmp. und ¹H-NMR-Spektrum mit den Angaben in Lit.^[11] übereinstimmten.

Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undecan-7-*on* (**22**) und -9-*on* (**26**): Zu einer Mischung von 20.0 g (0.13 mol) *anti*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-9-*on* (aus der Hydrierung von **3**) und 150 mg Zinkiodid tropfte man unter Rühren 14.5 g (0.15 mol) Trimethylsilylcyano. Nach 16 h wurde in 30 ml trockenem Ether aufgenommen, zu einer Suspension von 8.0 g (0.21 mol) LiAlH₄ in 50 ml Ether getropft und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab tropfenweise Wasser hinzu, bis ein flockiger Hydroxid-Niederschlag entstanden war, filtrierte, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde in 400 ml 10proz. Essigsäure suspendiert und unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 11.3 g (0.16 mol) Natriumnitrit in 30 ml Wasser zugetropft. Man rührte 1 h bei 0°C und 16 h bei Raumtemp., machte dann mit 15proz. Kaliumhydroxid alkalisch und schüttelte 4mal mit je 200 ml Ether aus. Die vereinigten Ether-Auszüge trocknete man mit Magnesiumsulfat, engte

im Rotationsverdampfer ein und isolierte **22** durch Chromatographie an Kieselgel [Hexan/Ether (4:1)]. Ausb. 6.0 g (27%); Schmp. 234 °C. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (dt, *J* = 13 und 4 Hz, 1H), 1.2–2.8 (m, 15H).

Analog erhielten wir aus 1.0 g (6.7 mmol) *syn*-Tricyclo[4.2.1.1^{2,5}]-decan-9-on^[9] 390 mg (35%) **26**; Schmp. 208 °C. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85–2.65 (m, 16H).

C₁₁H₁₆O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82

22 Gef. C 80.55 H 9.73

26 Gef. C 80.37 H 9.74

Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undecan-3-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (**25**): 6.0 g (36 mmol) **22**, 70 ml Triethylenglycol und 10 ml 100proz. Hydrazinhydrat wurden 2 h bei 90 °C gerührt. Man gab 8.0 g festes, gepulvertes Kaliumhydroxid hinzu und erhitzte 16 h auf 240 °C, wobei Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undecan (**23**) in den Rückflußkühler sublimierte. Man spülte den Rückflußkühler mit 80 ml Pentan aus, wusch die Pentan-Lösung 2mal mit je 10 ml ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte das Pentan im Rotationsverdampfer. Ausb. 4.0 g (72%); Schmp. 213 °C (Lit.^[13] 210–214 °C). ¹H-NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit dem in Lit.^[13].

4.0 g (27 mmol) **23** oxidierte man nach der Vorschrift für **12** mit 4.6 g (46 mmol) Chromtrioxid in 22 ml Eisessig und 22 ml Acetanhydrid. GC zeigte neben restlichem **23** die Ketone **22** (42.4%), **24** (23.2%) und **26** (34.4%). Man trennte sie mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (9:1); Reihenfolge der Elution: **24**, **22**, **26**] und reinigte **24** anschließend durch Sublimation. Ausb. 50 mg (1%); Schmp. 211 °C. — IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–2.8 (m, 16H).

C₁₁H₁₆O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.39 H 9.94

Zur Darstellung des Tosylhydrazons **25** wurden 45 mg (0.27 mmol) **24** nach der Vorschrift für **11** umgesetzt (5stdg. Erhitzen unter Rückfluß). Ausb. 50 mg (55%); Schmp. 171 °C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.2 (m, 14H), 2.3–2.9 (m, 3H), 2.41 (s, 3H), 7.29 (m, 2H), 7.84 (m, 2H).

C₁₈H₂₄N₂O₂S (332.5) Ber. C 65.03 H 7.28

Gef. C 64.94 H 7.30

30 mg (9.09 mmol) **25** wurden in 10 ml 0.5 N NaOD/D₂O 3 h belichtet, wie für **10** beschrieben. GC zeigte **29** und **30** im Verhältnis 1:13. Mittels HPLC [Kieselgel, Ether/Hexan (1:1)] wurde [²H]-**30** abgetrennt. — ²H-NMR (CHCl₃): δ = 2.04 (46.7 ± 0.4%), 4.44 (53.3 ± 0.3%). — Eine Vergleichsprobe von **29** erhielten wir durch Reduktion von **24** (20 mg, 0.12 mmol) mit LiAlH₄ in Ether (**29**:**30**

= 97.4:2.6). **29** wurde mittels HPLC [Kieselgel, Ether/Hexan (1:1)] und Sublimation gereinigt. Ausb. 17 mg (84%); Schmp. 201 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95–2.85 (m, 17H), 4.35 (dt, *J* = 10 und 6 Hz, 1H). — Isomerisierung von **29** [10 mg (0.06 mmol)] nach den Angaben für **21**, gefolgt von HPLC und Sublimation, erbrachten 3 mg (30%) **30**; Schmp. 163 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–1.9 (m, 13H), 2.0 (m, 2H), 2.35 (m, 1H), 2.52 (ddd, *J* = 14.4, 6.2 und 2.0 Hz, 1H), 4.51 (dt, *J* = 6.6 und 2.0 Hz, 1H).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91

29 Gef. C 79.53 H 10.81

30 Gef. C 79.38 H 10.79

CAS-Registry-Nummern

1: 139311-69-6 / **2**: 139311-70-9 / **3** (gesättigt): 66953-29-5 / **4**: 49700-70-1 / **5**: 72196-15-7 / **6**: 108471-09-6 / **7**: 139342-30-6 / **8**: 139342-31-7 / **9**: 108471-13-2 / **10**: 139200-18-3 / **11**: 139200-19-4 / **12**: 49700-69-8 / **13**: 72244-12-3 / **14**: 139342-32-8 / **15**: 139200-20-7 / **17**: 139342-33-9 / **18**: 72244-11-2 / **19**: 66337-85-7 / **20**: 119478-23-8 / **21**: 119478-21-6 / **22**: 139200-21-8 / **23**: 64822-53-3 / **24**: 139200-22-9 / **25**: 139200-23-0 / **26**: 139342-34-0 / **28**: 139311-71-0 / **29**: 139200-26-3 / **30** (2-²H): 139200-25-2 / **30** (3-²H): 139200-24-1

- [¹] S. Brandt, W. Kirmse, D. Mönch, H. J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 887.
 [²] W. Kirmse, D. Mönch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 237.
 [³] W. Kirmse, D. Mönch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1287–1293.
 [⁴] W. Kirmse, D. Mönch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1295–1296, voranstehend.
 [⁵] [^{5a}] A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 554. — [^{5b}] A. Otterbach, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1986**.
 [⁶] [^{6a}] H. E. Zimmerman, L. W. Linder, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1637. — [^{6b}] B. Föhlich, R. Joachimi, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1951.
 [⁷] A. Otterbach, H. Musso, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2257.
 [⁸] [^{8a}] P. H. J. Carlsen, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 19. — [^{8b}] S. Giddings, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1103.
 [⁹] B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta.* **1978**, *62*, 1107.
 [¹⁰] Zum Mechanismus der Bildung von *endo*-Alkoholen aus Norbornandiazonium-Ionen vgl.: W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 950.
 [¹¹] L. A. Paquette, C. W. Doecke, G. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7599.
 [¹²] [^{12a}] N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. W. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1637. — [^{12b}] E. M. Engler, J. D. Andose, P. von Rague' Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8005. — [^{12c}] Mit MMPMI wird $\Delta\Delta H_f^\ddagger = 9.1$ kcal/mol berechnet.
 [¹³] B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta.* **1978**, *61*, 1775.

[11/92]