

transform indicaxanthin into *betanidin* (II) by a base exchange with 5,6-dihydroxy-2,3-dihydroindole-2S-carboxylic acid (V).

The functional fragment common to the betacyanins and the betaxanthins is «*betalamic acid*» (VIII). An argument is presented for considering betalamic acid to be of special biochemical significance in certain plants of the centrospermae group.

Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. PIATELLI, L. MINALE & G. PROTA, Rend. Accad. Sci. fisiche mat. Napoli [4] **31**, 1 (1964); *Tetrahedron* **20**, 2325 (1964).
- [2] ANDRÉ S. DREIDING, The Betacyanins, A Class of Red Pigments in the Centrospermae, in W. D. OLLIS, «Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds», p. 194, Pergamon Press 1961.
- [3] H. WYLER & A. S. DREIDING, *Experientia* **17**, 23 (1961).
- [4] H. REZNICK, *Z. Botanik* **43**, 499 (1955).
- [5] H. REZNICK, *Planta* **49**, 406 (1957).
- [6] T. J. MABRY, H. WYLER, G. SASSU, M. MERCIER, I. PARIKH & A. S. DREIDING, *Helv.* **45**, 640 (1962); H. WYLER, T. J. MABRY & A. S. DREIDING, *Helv.* **46**, 1745 (1963).
- [7] TH. ZINCKE & W. WÜRKER, *Liebigs Ann. Chem.* **338**, 107 (1905).
- [8] W. KÖNIG & W. REGNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2823 (1930).
- [9] S. S. MALHOTRA & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1960**, 3812.
- [10] G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR & C. JUTZ, *Ber. Bunsenges. f. physik. Chem.* **67**, 560 (1963).
- [11] R. ATKINSON, Noch unveröffentlichte Resultate aus diesem Laboratorium.
- [12] L. HÖRHAMMER, H. WAGNER & W. FRITZSCHE, *Biochem. Z.* **339**, 398 (1964).
- [13] M. F. WILCOX, H. WYLER, T. J. MABRY & A. S. DREIDING, *Helv.* **48**, 252 (1965).

41. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf die Oxymercurierungsprodukte des Norbornens

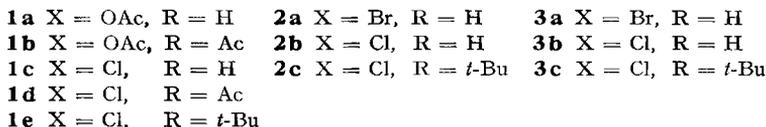
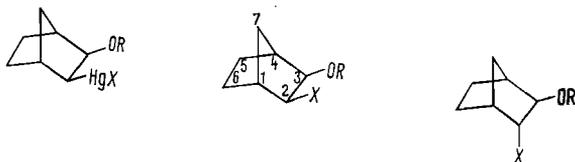
von Erich Tobler und Donald J. Foster

(12. XII. 64)

Für die Oxymercurierung von cyclischen Olefinen standen seit einiger Zeit sowohl *cis*- als auch *trans*-Addition an die Doppelbindung zur Diskussion. WRIGHT und Mitarbeiter [1] haben auf Grund von Dipolmoment-Messungen eine *trans*-Konfiguration für die Oxymercurierungsprodukte des Norbornens und eine *cis*-Konfiguration für die Oxymercurierungsprodukte von Cyclohexen und Cyclopenten vorgeschlagen. Andererseits interpretierten TRAYLOR & BAKER [2] ihre Desoxymercurierungsresultate in dem Sinne, dass die Oxymercurierung in den meisten Fällen zu *trans*-Addukten führt, mit Ausnahme des Norbornens, das *exo-cis*-Addukte (1) liefert. Die Analyse der Protonenresonanz-Spektren [3] unterstützt die Theorie der *trans*-Addition an Cyclohexen und der *cis*-Addition an Norbornen. In einer späteren Arbeit haben TRAYLOR & BAKER [4] ihre früheren Befunde bestätigt und ihre Resultate in früher vorgeschlagene Mechanismen für elektrophile Additionen eingeordnet. Mit diesen Untersuchungen

dürfte nun die *exo-cis*-Konfiguration der Oxymyrcurierungsprodukte des Norbornens als gesichert angesehen werden.

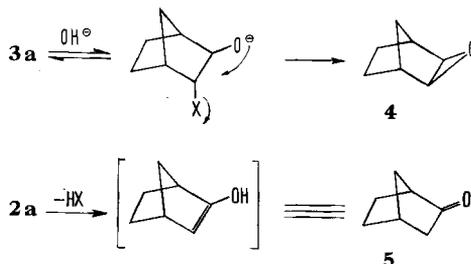
In einer früheren Arbeit [5] haben wir gezeigt, dass sich *t*-Butylhypochlorit an die Doppelbindung des Norbornens anlagert unter Bildung von 2-*endo*-Chlor-3-*exo-t*-butoxynorbornan (**3c**) und seines *exo-cis*-Isomeren **2c**. Durch Säurespaltung dieser beiden Addukte konnten die entsprechenden Chlorhydrine **3b** und **2b** erhalten werden. Durch Demercurierung von Oxymyrcurierungsprodukten vom Typ **1a**, **1c** und **1e** nach



der Gleichung $RHgX + X_2 \rightarrow RX + HgX_2$ [6] steht nun ein anderer Syntheseweg für die oben genannten Verbindungen offen. Bei diesen Untersuchungen hat sich eine Verschiedenheit im Verhalten von Chlor und von Brom herausgestellt, über die hier berichtet werden soll.

Resultate. Die Addition von Quecksilberacetat an Norbornen in Wasser ergibt in guter Ausbeute 2-*exo*-Acetoxymyrcuri-3-*exo*-hydroxynorbornan (**1a**), das mit etwas 2-*exo*-Acetoxymyrcuri-3-*exo*-acetoxynorbornan (**1b**) verunreinigt ist [4]. Das Addukt **1a** wird mittels verdünnter Natriumchlorid-Lösung in die Verbindung **1c** übergeführt.

Wenn Norbornen mit Quecksilberacetat in einem Überschuss von *t*-Butanol gerührt und das Reaktionsprodukt anschliessend mit wässriger Natriumchlorid-Lösung behandelt wird, so bildet sich nur die Acetoxyverbindung **1d**. Um die neue Quecksilberverbindung **1e** zu erhalten, muss man **1d** etwa eine Woche lang in *t*-Butanol, dem etwas konz. Salpetersäure oder Perchlorsäure als Katalysator beigelegt wurde, rühren. Der Verlauf der Reaktion kann bequem durch das Verschwinden der Carbonylbande im IR.-Spektrum verfolgt werden.



Versetzt man eine Aufschlammung von **1c** in Chloroform tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so erhält man nach dem Abfiltrieren des anorganischen Quecksilbersalzes ein gelbliches Öl, das laut gas-chromatographischer Analyse

aus 53% *2-exo*-Brom-3-*exo*-hydroxynorbornan (**2a**) und 38% seines *endo*-Brom-Isomeren **3a** besteht (Isomeren-Verhältnis **2a/3a** = 58/42). Einen ersten Hinweis darauf, dass die Reaktionsprodukte ihre Substituenten in 2,3-Stellung tragen, erhält man beim Behandeln des Rohproduktes mit wässrig-alkoholischem Alkali, wobei als Hauptprodukte *exo*-2,3-Epoxynorbornan (**4**) und Norcampher (**5**) erhalten werden. Dabei dürften sich **4** aus der *trans*-Verbindung **3a** durch intramolekulare Verdrängung und **5** aus der *cis*-Verbindung **2a** durch β -Elimination gebildet haben. Der definitive Strukturbeweis der stereoisomeren Bromhydrine **2a** und **3a** erfolgte durch *NMR*-spektrometrische Untersuchungen:

Das Spektrum des Gemisches der beiden Bromhydrine (50-proz. Lösung in Pyridin) zeigt, neben einem scharfen Signal bei 5,98 ppm (Hydroxylproton) und komplexen Banden in hohem Feld (Methylen- und Brückenkopfprotonen), Signale in der 4-ppm-Region, die zur strukturellen Aufklärung herbeigezogen werden können. Die beiden Quartette bei 3,74 ppm und 4,13 ppm haben eine grosse (6,0 cps) und eine kleine (1,5 bzw. 2,0 cps) Koppelungskonstante. Die 6,0-Koppelung ist typisch für eine *cis*-Orientierung, während die kleinen Koppelungen charakteristisch für eine *endo*-Konfiguration sind. Die absolute Zuordnung dieser Signale kann an Hand des Spektrums des Phenylurethan-Derivates vorgenommen werden. Die Phenylurethan-Gruppe schwächt die Abschirmung des geminalen Protons ab, was eine Verschiebung der Protonenresonanz nach tieferen Feldstärken bewirkt. Die beobachteten Verschiebungen (in Pyridin) betragen 1,14 ppm für das Quartett mit $J = 1,5$ cps und 0,12 ppm für das Quartett mit $J = 2,0$ cps. Diese Ergebnisse erlauben somit die Zuordnung des 3,74-ppm-Signals zum Proton H(3) geminal zur Hydroxylgruppe und des 4,13-ppm-Signals zum Proton H(2) geminal zum Brom-Atom (**2a**). Ein Triplett bei 3,88 ppm (eigentlich ein Quartett mit zusammenfallenden inneren Linien) hat 2 Koppelungskonstanten von gleicher Grösse (2,2 cps). Die Abwesenheit einer grösseren Koppelungskonstanten weist auf ein *endo*-Proton hin, und das Signal kann deshalb dem Proton H(3) zugeordnet werden. Eine der zwei 2,2-cps-Koppelungen ist verantwortlich

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Koppelungskonstanten der stereoisomeren Norbornan-2,3-brom- und -chlorhydrine (in Pyridin)

Proton	Struktur	(ppm)	J (cps)
<i>a</i>	Quartett	3,74	$ab = 6,0$; $ac = 1,5$
<i>b</i>	Quartett	4,13	$ab = 6,0$; $bc = 2,0$
<i>d</i>	Triplett	3,88	$de = 2,2$; $dg = 2,2$
<i>e</i>	verdeckt	4,13	—
<i>h</i>	Quartett	3,73	$hi = 6,0$; $hj = 1,6$
<i>i</i>	Quartett	3,89	$hi = 6,0$; $ij = 1,9$
<i>k</i>	Triplett	3,77	$kl = 2,2$; $kn = 2,2$
<i>l</i>	nicht aufgelöst	4,11	—

für eine Wechselwirkung mit dem 7-*anti*-Proton und die andere für eine Wechselwirkung mit dem vicinalen Proton H(2). Da der kleine Wert der Koppelungskonstante typisch für eine *trans*-Stellung ist, so kommt dem Proton H(2) eine *exo*-Stellung zu (**3a**). Berücksichtigt man die Intensitäten, so wird es klar, dass das Signal von H(2) vom 4,13-ppm-Quartett überlagert ist.

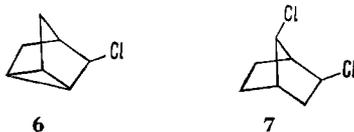
Von der Intensität des 3,88-ppm-Signals wird das Isomeren-Verhältnis **2a/3a** im Reaktionsgemisch (in guter Übereinstimmung mit dem auf gas-chromatographischem Wege erhaltenen Resultat) zu 56/44 berechnet.

In Tabelle 1 werden die NMR.-Daten der Bromhydrine mit denen der entsprechenden Chlorhydrine [5] verglichen.

Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn man der Dispersion von **1a** in Chloroform vor der Brom-Zugabe Pyridin beifügt (1 Mol Pyridin pro Mol Brom). In diesem Falle setzt sich das aufgearbeitete Reaktionsgemisch aus 68% **2a** und 27% **3a** zusammen.

Wird alles Chloroform als Reaktionsmedium durch Pyridin ersetzt, so bildet sich neben den beiden Bromhydrinen (je 36% **2a** und **3a**) eine erhebliche Menge Epoxy-norbornan **4** (26%).

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn man auf **1c** Chlor einwirken lässt. Wird eine Lösung von Chlor in Chloroform zu einer gerührten Aufschlammung von **1c** in Chloroform zugetropft, so wird ein Reaktionsgemisch isoliert, das aus 43% Nortricyclylchlorid (**6**) und 49% 2-*exo*-7-*syn*-Dichlornorbornan (**7**) besteht, während die zu erwartenden Chlorhydrine **2b** und **3b** nur in untergeordneten Mengen gebildet werden.



Da die beiden Verbindungen **6** und **7** bei der Chlorierung von Norbornen entstehen [7], so liegt die Vermutung nahe, dass hier hauptsächlich an Stelle einer Spaltung der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung eine Desoxymercurierung mit anschliessender Chlorierung stattfindet.

Wird die Reaktion so ausgeführt, dass man gasförmiges Chlor in eine Suspension von **1c** in Chloroform einleitet, so wird die Desoxymercurierung teilweise unterdrückt, und es treten neben den beiden Chlorverbindungen **6** (24%) und **7** (30%) die beiden Chlorhydrine **2b** (6,7%) und **3b** (27,5%) auf.

Wenn man der Chloroform-Aufschlammung von **1c** 1 Mol Pyridin (pro Mol Chlor) zugibt und erst dann 1 Mol Chlor einleitet, bildet sich als Hauptprodukt Epoxynorbornan **4** (65%), und von den beiden Chlorhydrinen überwiegt nun das *exo-cis*-Isomere **2b** (15,8%, verglichen mit 9,9% **3b**).

Leitet man gasförmiges Chlor in eine Lösung von **1c** in Pyridin ein, so bildet sich fast ausschliesslich die Epoxyverbindung **4** (97%), neben verschwindend kleinen Mengen der Chlorhydrine (2,1% **2b** und 0,9% **3b**).

Der prozentuale Anteil der Produkte, die bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf **1c** unter verschiedenen Bedingungen gebildet werden, ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

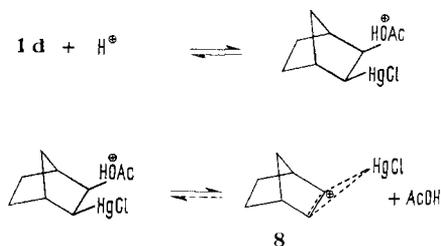
Tabelle 2. Halogenierung von **1c**: Art der Reaktionsprodukte und Ausbeuten

Reaktion von 1c mit	Reaktionsmedium	Produkte (%)		2a od. 2b	3a od. 3b	4
		6	7			
Brom (in CHCl ₃)	CHCl ₃	—	—	53,2	38,0	0,1
Brom (in CHCl ₃)	CHCl ₃ + 1 Mol Pyridin	—	—	68,2	27,3	0,3
Brom (in CHCl ₃)	Pyridin	—	—	36,1	36,4	26,1
Chlor (in CHCl ₃)	CHCl ₃	43,6	49,0		5	0,1
Chlor (gasförmig)	CHCl ₃	24,1	30,4	6,7	27,5	0,6
Chlor (gasförmig)	CHCl ₃ + 1 Mol Pyridin	—	—	15,8	9,9	65,0
Chlor (gasförmig)	Pyridin	—	—	2,1	0,9	97,0

Bei der Chlorbehandlung einer Lösung von **1e** in Pyridin werden die zu erwartenden 2-Chlor-3-*exo-t*-butoxynorbornane **2c** und **3c** gebildet. Das anfallende Reaktionsprodukt setzt sich aus 71% **2c**, 13% **3c** und einer nicht weiter untersuchten Verbindung¹⁾ zusammen.

Diskussion der Resultate. Als Zwischenprodukt der Oxymercurierungs-Reaktion wird allgemein die π -Komplex-Form der Additionsprodukte [8], ein Mercurinium-Ion [9], angenommen. Ein derartiger Komplex ist auch als Zwischenprodukt für die Reaktion der Addukte mit aromatischen Verbindungen oder mit Acetessigsäure in Gegenwart von starken Säuren vorgeschlagen worden [10].

Ohne Zweifel tritt ein Mercurinium-Ion auch bei der Umwandlung von **1d** in **1e** als Zwischenprodukt auf. Die Reaktion wird durch die Addition eines Protons eingeleitet, und im zweiten Reaktionsschritt wird dann durch Essigsäureverlust der π -Komplex⁸ gebildet.

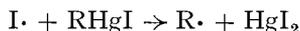


Den (nicht geschwindigkeitsbestimmenden) Reaktionsschritt (2) sieht ICHIKAWA [11] dadurch bestätigt, dass sich in alkoholischer Lösung das 2-Chlorquecksilberäthylacetat mit Perchlorsäure quantitativ in 2-Äthoxyäthylquecksilberchlorid überführen lässt. In der gleichen Weise kann zwanglos die Umwandlung von **1d** in **1e** erklärt werden. Nach KREEVOY [12] ist der Reaktionsschritt (2) der geschwindigkeitsbestimmende, und gestützt auf die leicht vor sich gehende Solvolyse von $\text{JHgCH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}$ erklärt er die obigen Resultate durch eine solvolytische Desoxymercurierung gefolgt von einer Wieder-Anlagerung.

Für die Reaktion $\text{RHgX} + \text{X}_2 \rightarrow \text{RX} + \text{HgX}_2$ sind je nach den experimentellen Bedingungen ein Radikal- und ein Ionen-Mechanismus beobachtet worden. So wurde z. B. gezeigt, dass 4-Jodcamphan, das durch die Einwirkung von Jod auf 4-Camphylquecksilberjodid entsteht, durch einen Radikal-Mechanismus gebildet wird [13].

¹⁾ Für zwei in Frage kommende Strukturen siehe unter Diskussion der Resultate.

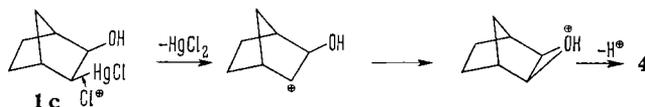
Die Bromolyse von *cis*- und *trans*-4-Methylcyclohexylquecksilberbromid [14] kann entweder einen Radikal-Verlauf nehmen (in nicht polaren Lösungsmitteln), was einen vollständigen Konfigurationsverlust zur Folge hat, oder ionisch ablaufen (in polaren Lösungsmitteln), wobei die Konfiguration der Molekel beibehalten wird. Eine stereospezifische Reaktion mit vollständiger Retention der Konfiguration konnte mit positiven Bromierungsmitteln, z.B. dem Brom-Pyridin-Komplex, erzielt werden. Die



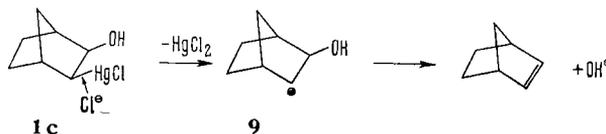
hohe Stereospezifität dieses Komplexes wurde durch einen (oder eine Kombination) der folgenden Faktoren erklärt: a) die Brom-Molekel ist durch die Komplexierung mit Pyridin stark polarisiert und kann deshalb nicht homolytisch dissoziieren und reagieren, b) das Lösungsmittel Pyridin polarisiert die Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung, c) Pyridin verhindert die Bildung freier Radikale, und d) die polare Natur des Pyridins begünstigt die polare Reaktion. Für die polare Reaktion kommen wahrscheinlich folgende Mechanismen in Betracht: a) eine S_E2 -Reaktion mit einem direkten Angriff der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung durch positives Brom, b) eine S_E2 -Reaktion, hervorgerufen durch einen Frontalangriff gegen Kohlenstoff, c) eine Vier-Zentren-Reaktion zwischen einer Brom-Molekel und einer Molekel $RHgBr$, und d) ein S_Ei -Mechanismus, eingeleitet durch einen Angriff des Broms auf Quecksilber, gefolgt von einer Umlagerung [14].

Die mit Brom erhaltenen Resultate lassen darauf schliessen, dass hier beide Mechanismen (radikal und polar) wirksam sind und dass die polare Reaktion durch zunehmende Mengen von Pyridin begünstigt wird.

Die Bildung von Epoxynorbornan (**4**) in Gegenwart von Pyridin lässt sich nicht durch Auftreten der Brom- oder Chlorhydrine als Zwischenprodukte erklären. Ein Gemisch von **2a** (bzw. **2b**) und **3a** (bzw. **3b**) müsste bei einer nachfolgenden HCl-Abspaltung sowohl das Epoxid **4** als auch erhebliche Mengen Norcampher (**5**) liefern, da **4** nur durch eine intramolekulare Verdrängung aus **3a** (bzw. **3b**) entstehen kann [5] [15]. Eine solche Reaktionsfolge ist um so unwahrscheinlicher, als beim Arbeiten in Pyridin die Bildung des Isomeren **2a** (bzw. **2b**) vorherrscht. Ein im Bereich der Möglichkeit stehender Mechanismus soll durch die folgende Reaktionsfolge angedeutet werden:

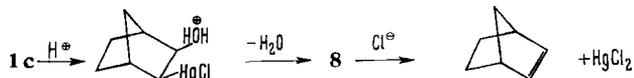


Das Resultat der Chloreinwirkung auf **1c** in Chloroform als Reaktionsmedium kann am besten durch eine Desoxymercurierung mit anschliessender Chlorierung des entstehenden Norbornens gedeutet werden. Die partielle Desoxymercurierung, die bei

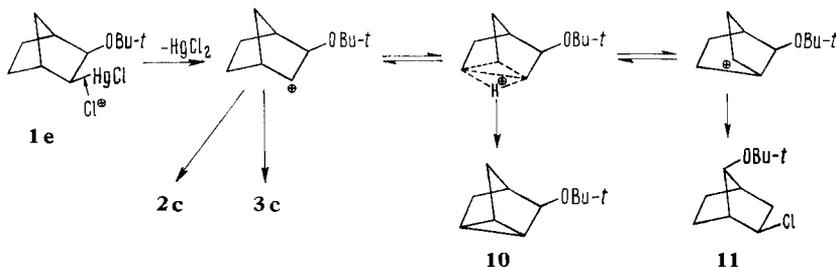


der Einwirkung von gasförmigem Chlor auf **1c** in Chloroform auftritt, wird sehr wahrscheinlich durch Chlor-Ionen induziert [8] [16] [17] und dürfte über das Carbanion **9** verlaufen [17]. Die gleichzeitige Bildung der Chlorhydrine weist darauf hin, dass die Reaktivität des Chlor-Ions für die beiden parallel verlaufenden Reaktionen (Desoxymercurierung und C-Hg-Spaltung) etwa von gleicher Grössenordnung ist.

Das Ergebnis der Einwirkung einer Lösung von Chlor in Chloroform auf **1c** (fast ausschliessliche Desoxymercurierung) lässt vermuten, dass wir es hier zusätzlich mit einer säurekatalysierten Desoxymercurierung [8] [11] [18] (HCl-Bildung durch längeren Kontakt mit Alkohol-haltigem (0,75%) Chloroform) zu tun haben, die in der folgenden Reaktionsfolge über das Mercurinium-Ion **8** verläuft [11]:



Die Reaktion von **1e** mit Chlor (in Pyridin) dürfte durch ein positives Chlor-Ion eingeleitet werden, und von den intermediär auftretenden Carbonium-Ionen können dann die folgenden Produkte erwartet werden:



Ist diese Formulierung richtig, so kommt der nicht weiter untersuchten dritten Komponente aller Wahrscheinlichkeit nach die Struktur **10** oder **11** zu.

Wir danken Herrn Dr. W. T. PACE für die Aufnahme und Interpretation der NMR.-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden im offenen Röhrchen in einer Apparatur nach TORTOLI bestimmt und sind korrigiert. IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem BECKMAN-IR-4-Spektrophotometer und NMR.-Spektren mit einem VARIAN-A-60-MHz-Spektrometer mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Für die Gas-Chromatographie wurde ein PERKIN-ELMER-226-Gas-Chromatograph verwendet. Es wurde mit einer Kapillarkolonne ($4570 \times 0,0254$ cm), die Apiezon L enthält und mit einem Temperaturprogramm von $45-190^\circ$ ($5^\circ/\text{min}$) gearbeitet.

2-exo-Chloromercuri-3-exo-hydroxynorboman (1c) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von WRIGHT *et al.* [1] durch Addition von Quecksilberacetat an Norbornen in Wasser und anschliessende Behandlung des Reaktionsproduktes **1a** mit wässriger NaCl-Lösung erhalten. Ausbeute: 96%, Smp. $128,5-130,5^\circ$ (Lit. [1]: Smp. $128,6-129,3^\circ$).

2-exo-Chloromercuri-3-exo-t-butoxynorboman (1e). 23,5 g Norbornen, 79,5 g Quecksilberacetat und 875 ml *t*-Butanol wurden 23 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Das Gemisch wurde in eine gerührte Lösung von 30 g NaCl in 1750 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen (75 g, Smp. $125,5-128^\circ$). Laut IR.-Spektrum handelt es sich um die Acetoxyverbindung **1d**. **1d** wurde mit 750 ml *t*-Butanol und 5 ml Perchlorsäure weitergerührt. Nach 52 Std. wurde eine Probe mit Wasser versetzt, das Wasser vom halb-festen Nieder-

schlag dekantiert, der Niederschlag 3mal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Laut IR.-Spektrum lag ein Gemisch der Verbindungen **1d** und **1e** vor. Nach 120 Stunden wurde das ganze Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, der kristalline Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Verschwinden der Carbonylbande im IR.-Spektrum und die Gegenwart eines Absorption-Dubletts bei 7,2 und 7,3 μ liessen keinen Zweifel daran, dass die Acetoxygruppe vollständig durch die *t*-Butoxygruppe ersetzt worden war. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol war die Verbindung **1e** rein. Smp. 83,5–84,5°.

$C_{11}H_{19}OClHg$	Ber. C 32,76	H 4,75	Cl 8,79	Hg 49,74%
(387,3)	Gef. „ 32,69	„ 4,44	„ 8,64	„ 49,59%

Reaktion von 1c mit Brom in Chloroform. Eine gerührte Aufschlammung von 17,3 g **1c** in 30 ml Chloroform wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 8,0 g Brom in 20 ml Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch weitere 2 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das anorganische Quecksilbersalz wurde abgenutscht und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wurde mit verd. Schwefelsäure, Wasser, gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum blieben 8,3 g (87%) eines gelblichen Öls zurück. Das IR.-Spektrum des Rohproduktes wies sämtliche Absorptionsbanden auf, die für die *exo-cis*-Verbindung **2a** von KRIEGER [19] veröffentlicht worden sind. Laut gas-chromatographischer Analyse bestand das Rohprodukt (neben 11 in Spuren vorhandenen, nicht identifizierten Verbindungen) aus 53,2% **2a** und 38,0% **3a**. Die stereoisomeren Bromhydrine wurden an Hand ihrer Protonenresonanz-Spektren identifiziert (siehe allgemeiner Teil). Das Reaktionsgemisch lieferte ein Phenylurethan, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CCl_4 bei 139–139,5° schmolz. Die Untersuchung seines NMR.-Spektrums zeigte eindeutig, dass es sich um das Phenylurethan der *exo-cis*-Verbindung **2a** handelte.

$C_{14}H_{16}O_2NBr$	Ber. C 54,20	H 5,20	N 4,51	Br 25,76%
(310,2)	Gef. „ 54,17	„ 5,14	„ 4,73	„ 25,66%

Versuche, das Phenylurethan des *trans*-Bromhydrins **3a** rein zu isolieren, waren erfolglos.

Reaktion von 1c mit Brom in Chloroform-Pyridin. Eine Lösung von 8,0 g Brom in 20 ml Chloroform wurde zu einem gerührten Gemisch von 17,3 g **1c**, 4,0 g Pyridin und 30 ml Chloroform unter einer Stickstoffatmosphäre zugetropft. Während der Brom-Zugabe klärte sich die anfängliche Suspension, worauf sich aber bald ein kristalliner Niederschlag abschied. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch eine Stunde weitergerührt und über Nacht stehengelassen. Durch Aufarbeiten wie oben erhielt man 8,4 g (88%) eines gelblichen Öls, dessen IR.-Spektrum mit dem oben erhaltenen fast identisch war. Die gas-chromatographische Untersuchung ergab, dass das Gemisch 68,2% **2a** und 27,3% **3a** enthielt.

Die Hydrolyse dieses Rohproduktes mit KOH in Äthanol-Wasser ergab ein Produkt, das laut Gas-Chromatographie aus 5,5% **2a**, 2,2% **3a**, 28,6% **4**, 48,9% **5** neben einigen unidentifizierten Verbindungen bestand.

Reaktion von 1c mit Brom in Pyridin. Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 17,3 g **1c** in 50 ml Pyridin tropfenweise mit 8,0 g Brom versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch bei Zimmertemperatur 3 Stunden weitergerührt. Dann wurde Wasser und Äther zugegeben, der ausgefallene Niederschlag abgenutscht, mit Äther gewaschen, die Ätherschicht vom Filtrat abgetrennt, die wässrige Pyridinphase 4 \times mit Äther extrahiert und die vereinigten Äther-Extrakte wie oben gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther im Vakuum abgezogen. Es verblieben 5,8 g eines gelben, viskosen Öls, dessen gas-chromatographische Untersuchung eine Zusammensetzung von 26,1% **4**, 36,1% **2a** und 36,4% **3a** ergab.

Reaktion von 1c mit Chlor in Chloroform. – A. Zu einem gerührten Gemisch von 69,4 g **1c** und 100 ml Chloroform wurde langsam eine Lösung von 14,0 g Chlor in 400 ml Chloroform getropft (Zimmertemperatur). Das Gemisch wurde 2 Std. weitergerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde erschöpfend ausgeäthert und der Ätherauszug getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum blieben 26,6 g eines gelblichen Öls zurück. Das IR.-Spektrum war praktisch identisch mit dem IR.-Spektrum, das man von den Chlorierungsprodukten des Norbornens [7] erhält, d. h. es handelte sich hauptsächlich um ein Gemisch von **6** und **7**. Eine schwache OH-Absorption wies auf die Anwesenheit von kleinen Mengen der Chlorhydrine **2b** und **3b** [5] hin. Die gas-chromato-

graphische Analyse des Rohproduktes ergab die folgende Zusammensetzung: 43,6% **6**, 49% **7** und 5% **2b** + **3b**.

B. Ein Gemisch von 10,4 g **1c** und 100 ml Chloroform in einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Gaseinleitungsröhrchen wurde mit einem Eisbad auf 5–10° gekühlt. 2,4 g gasförmiges Chlor wurden in eine Kühlfalle eingewogen. Die Kühlfalle wurde dann mit dem Gaseinleitungsröhrchen verbunden und das Chlor mit einem Stickstoffstrom in den Reaktionskolben geblasen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch 2 Std. bei Zimmertemperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung ergab 4,0 g eines zähflüssigen Öls, dessen IR.-Spektrum eine mittelstarke Hydroxyl- und eine schwache Carbonyl-Absorption sowie die charakteristischen Absorptionsbanden der Chlorverbindungen **6** und **7** aufwies. Das Gas-Chromatogramm des Rohproduktes ergab die folgende Zusammensetzung: 30,4% **7**, 24,1% **6**, 27,5% **3b**, 6,7% **2b**, 0,6% **5** und 0,3% **4**.

Reaktion von 1c mit Chlor in Chloroform-Pyridin. 2,4 g Chlor wurden wie oben in ein gerührtes Gemisch von 10,4 g **1c**, 2,7 g Pyridin und 100 ml Chloroform eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das kristalline Quecksilbersalz abgenutscht und mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wurde wie üblich gewaschen und getrocknet. Das nach dem Verjagen des Chloroforms zurückbleibende Öl (3,0 g) bestand (laut gas-chromatographischer Analyse) aus 15,8% **2b**, 9,9% **3b**, 65,0% **4** und 0,5% **5**.

Reaktion von 1c mit Chlor in Pyridin. 2,4 g Chlor wurden wie oben in eine gerührte Lösung von 10,4 g **1c** in 100 ml Pyridin eingeleitet. Die Aufarbeitung ergab 2,5 g eines gelblichen Feststoffes, dessen IR.-Spektrum identisch mit demjenigen von authentischem Epoxynorbornan **4** war. Die gas-chromatographische Analyse des Rohproduktes zeigte die Gegenwart von 97% **4**, 2,1% **2b** und 0,9% **3b an**.

Reaktion von 1e mit Chlor in Pyridin. 4,6 g Chlor wurden wie oben in eine gerührte Lösung von 26,0 g **1e** in 100 ml Pyridin eingeführt. Die Aufarbeitung ergab 13,4 g eines Öls, das laut gas-chromatographischer Analyse aus 71,1% **2c**, 13,3% **3c** [5] und 14,8% einer nicht weiter untersuchten Verbindung bestand.

SUMMARY

The action of bromine on the hydroxymercuration product of norbornene in chloroform results in the cleavage of the carbon-mercury bond to give a mixture of 2-*exo*-bromo-3-*exo*-hydroxynorbornane and its *endo*-bromo isomer. If the reaction medium is pyridine, the formation of 2,3-*exo*-epoxynorbornane is observed in addition to the bromohydrins.

With chlorine, in the absence of pyridine, the electrophilic substitution is accompanied by deoxymercuration and subsequent chlorination of the norbornene formed. In the presence of pyridine, treatment of the hydroxymercurial with chlorine affords the epoxynorbornane as the chief product.

Under the same conditions the novel 2-*exo*-chloromercuri-3-*exo-t*-butoxynorbornane undergoes the expected electrophilic substitution which leads predominantly to the mercury-free *exo-cis* product.

Research and Development Department
OLEFINS DIVISION, UNION CARBIDE CORPORATION
South Charleston, West Virginia, U.S.A.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. J. ABERCROMBIE, A. R. RODGMAN, K. R. BHARUCHA & G. F. WRIGHT, *Can. J. Chemistry* **37**, 1328 (1959).
- [2] T. G. TRAYLOR & A. W. BAKER, *Tetrahedron Letters* **1959**, 14 (no. 19).
- [3] M. M. ANDERSON & P. M. HENRY, *Chemistry & Ind.* **1961**, 2053.
- [4] T. G. TRAYLOR & A. W. BAKER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2746 (1963).
- [5] E. TOBLER, D. E. BATTIN & D. J. FOSTER, *J. org. Chemistry* **29**, 2834 (1964).

- [6] F. C. WHITMORE, «Organic Compounds of Mercury», The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1921, S. 67.
- [7] J. D. ROBERTS, F. O. JOHNSON & R. A. CARBONI, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5697 (1954).
- [8] I. CHATT, *Chem. Rev.* **48**, 7 (1951).
- [9] H. J. LUCAS, F. R. HEPNER & S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3102 (1939).
- [10] K. ICHIKAWA, H. OUCHI, S. FUKUSHIMA & M. TSUCHIDA, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6005 (1958); **87**, 3401 (1959); K. ICHIKAWA, H. OUCHI & S. FUKUSHIMA, *J. org. Chemistry* **24**, 1129 (1959); K. ICHIKAWA, K. FUJITA & H. OUCHI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5316 (1959).
- [11] K. ICHIKAWA, H. OUCHI & S. ARAKI, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3880 (1960).
- [12] M. M. KREEVOY & G. B. BODEM, *J. org. Chemistry* **27**, 4539 (1962).
- [13] S. WINSTEIN & T. G. TRAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2597 (1956).
- [14] F. R. JENSEN & L. H. GALE, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 148 (1960).
- [15] P. D. BARTLETT, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 224 (1935).
- [16] G. F. WRIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1993 (1935).
- [17] T. G. TRAYLOR & S. WINSTEIN, Abstracts, 135th Meeting of the A.C.S., Boston, Mass., April 1959, S. 82.
- [18] O. W. BERG, W. P. LAY, A. RODGMAN & G. F. WRIGHT, *Canad. J. Chemistry* **36**, 358 (1958); M. M. KREEVOY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1099 (1959).
- [19] H. KRIEGER, *Suomen Kemistilehti* **31 B**, 320 (1958).

42. Notiz über ringbildende Kondensationen von Homophtalsäure-dimethylester mit α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen

von W. Eisenhuth, H. B. Renfroe und H. Schmid

(27. I. 65)

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit wurde festgestellt, dass Homophtalsäure-dimethylester (I) sich mit α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Basenkatalyse in 40–55proz. Ausbeute zu hydroaromatischen Ringsystemen kondensiert. So entstehen aus Crotonsäure-methylester, Maleinsäure-dimethylester, Zimtsäure-methylester bzw. Cumarin die Dihydronaphthalinderivate II bis V. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine MICHAEL-Addition des Homophtalats an die β -Position der ungesättigten Carbonylverbindung, gefolgt von einer intramolekularen DIECKMANN-Cyclisierung. Auf Grund der unscharfen Schmelzpunkte und dünnschichtchromatographischer Evidenz handelt es sich bei den Reaktionsprodukten um Mischungen von Stereoisomeren. Alle diese Verbindungen geben rotviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktionen. Das 60 MHz-NMR.-Spektrum der Verbindung II in CDCl_3 (siehe exp. Teil) zeigt, dass die Verbindung in diesem Lösungsmittel praktisch vollständig enolisiert ist: Das Spektrum enthält nämlich das einem H-Atom entsprechende Singulett des chelierten Hydroxylprotons bei 12,3 ppm. Diese Verbindung, sowie die Stoffe III bis V zeigen in fester Phase bzw. in Lösung IR.-Banden bei 1733 ± 3 , 1651 ± 7 und $1620 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1739 ± 6 , 1664 ± 8 und $1623 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, die der gesättigten Estergruppierung, der chelierten α, β -ungesättigten Ester- bzw. Lactonfunktion und der enolischen Doppelbindung zugeschrieben werden können.

Die Struktur des Kondensationsproduktes V hat man durch folgende Umsetzungen erhärtet: Beim Stehen mit Kalilauge erleidet V eine Öffnung des Lactonringes, Decarboxylierung der β -Ketosäuregruppierung, Verseifung der Estergruppe und, nach