

# TRANSFERREAKTIONEN MIT HILFE VON $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n\text{—VI}^1$

## ZUR REAKTIVITÄT VERBRÜCKTER OLEFINE

E. ZBIRAL und A. STÜTZ

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 22 March 1971; Received in the UK for publication 24 July 1971)

**Zusammenfassung**—Die Umsetzung der typischen Brückenverbindungen Camphen **1**, Norbornen **10**, Benzonorbornen **15** und Dibenzobarrelen **22** mit dem Titelreagens unterstreicht in deutlicher Weise einen polaren Reaktionsablauf. Es kommt zu den für Carboniumionenzwischenstufen charakteristischen Gerüstumlagerungen unter Bildung der zu erwartenden Endprodukte **7**, **14**, **20**, **21**, **26** und **27**. Diese Umlagerungsreaktionen zeigen eine enge Verwandtschaft zu den Halogenierungsreaktionen derselben Brückenverbindungen unter polaren Reaktionsbedingungen.

**Abstract**—The reaction of the bridged compounds camphene **1**, norbornene **10**, benzonorbornene **15**, and dibenzobarrelene **22** with  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  confirms the suggestion of a polar reaction mechanism. The reactions point to carbonium intermediates, yielding **7**, **14**, **20**, **21**, **26**, and **27** by characteristic skeletal rearrangement. The close resemblance of these reactions to the halogenation of the same bridged olefins under polar conditions is noteworthy.

IN FRÜHEREN ARBEITEN<sup>2</sup> wurde bereits über eine Reihe von Reaktionen des Titelreagens, das durch Umsetzung von  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  erzeugt wird, berichtet. Das Resultat der Umsetzung von n-Hexen-1 mit dem Reagens, bei welcher dominant 1-Azido-2-acetoxyhexan gebildet wird<sup>3</sup>, zeigt bei Zugrundelegung eines polaren Reaktionsschemas nach Markownikoff an, dass man formal einen primären Transfer von "positivem" Azid, gefolgt von einer Absättigung durch ein Acetation formulieren kann. Um augenscheinliche Argumente für den polaren Ablauf der Reaktionen von  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  mit Olefinen in die Hand zu bekommen, studierten wir das Verhalten dieses neuartigen Reagens gegenüber charakteristischen Brückenkopfverbindungen mit einer Doppelbindung im Molekül, welche als Sonden für einen polaren bzw. radikalischen Reaktionsablauf fungieren können. Zum Einsatz gelangten Camphen, Norbornen, Benzonorbornen und Dibenzobarrelen. Bei diesen Verbindungen kommt es bei einer Primärattacke von positiv polarisiertem X aus XY jeweils zu einer sehr typischen Gerüstumlagerung,<sup>4</sup> welche bei einer Absättigung der Doppelbindung durch Radikalteilchen ausbleibt.

Alle hier zu erörternden Resultate indizieren eindeutig ein polares Reaktionsgeschehen. Die Azidfunktion befindet sich jeweils an demjenigen C-Atom, welches auch bei anderen polaren Reaktionsabläufen zum Träger positiver Teilchen wird. Die Reaktionsbilder — charakteristische Gerüstumlagerungen — entsprechen vollkommen den polaren Halogenierungsreaktionen oder der Addition von  $\text{HCl}$ .<sup>4</sup>

In Abb. 1 werden die von uns erhaltenen Ergebnisse bei Camphen **1** den Reaktionen mit  $\text{Cl}_2$ <sup>5,6</sup> und  $\text{HCl}$ <sup>7</sup> gegenübergestellt. Die Korrespondenz der Reaktionen ist

bemerkenswert. Für 9 kann keine definierte sterische Anordnung von  $-\text{CH}_2\text{N}_3$  und  $\text{N}_3$  angegeben werden. Als Pendant zur Bildung von 9 kann die kinetisch kontrollierte Addition von  $\text{HCl}$  an Camphen angesehen werden, bei der 2 entsteht. 2 kann durch Ionenpaarbildung umgruppiert werden. Ein solche Reaktion scheidet

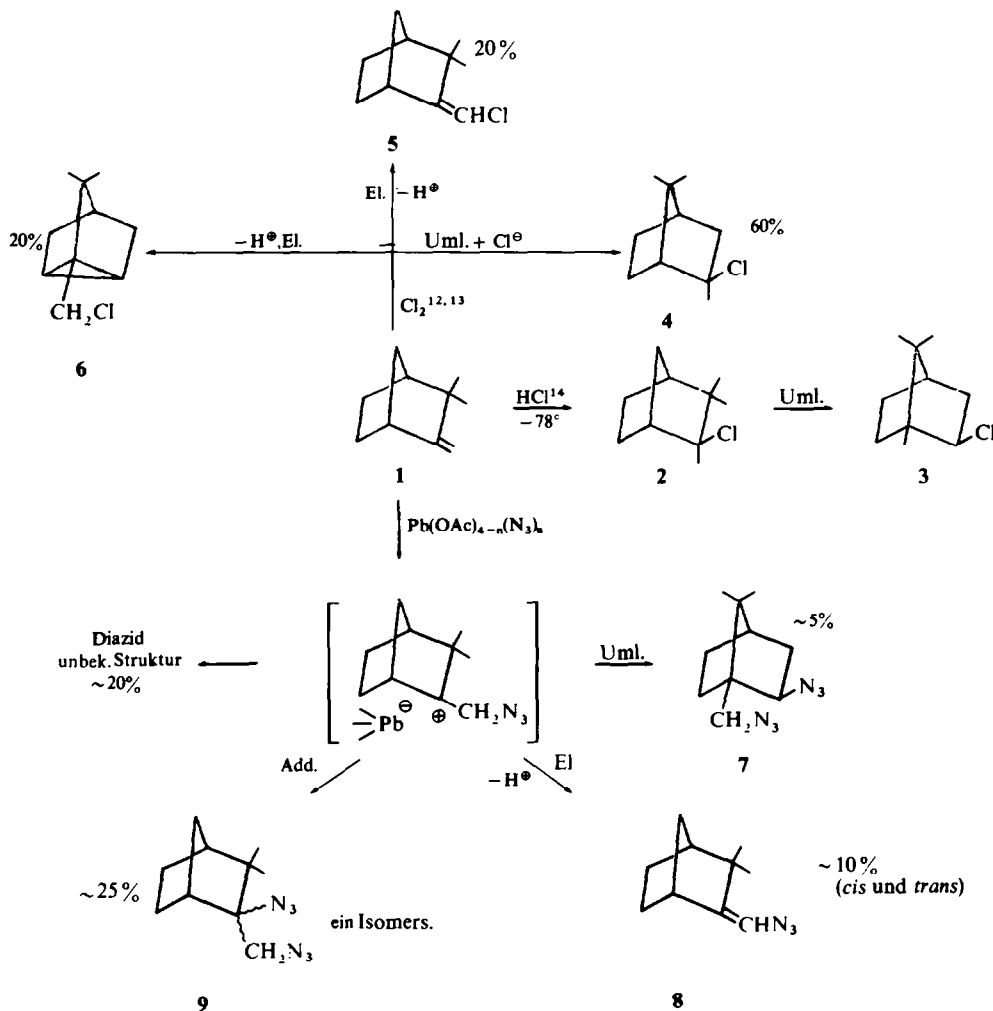


ABB 1

bei 7 aus, da die Azidgruppe keine geeignete leaving group darstellt. Ausser den in Abb.1 angeführten Verbindungen konnten noch 20% eines weiteren Diazids gefunden werden, dessen Struktur aber nicht aufgeklärt werden konnte. Bemerkenswerterweise liessen sich keine Reaktionsprodukte mit einer Azid- und Acetoxygruppe in nennenswerter Menge isolieren (bezüglich der Strukturzuordnungen siehe Diskussion der NMR-Spektren).

Als nächste Brückenkopfverbindung setzten wir das Norbornen 10 mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  und  $(\text{N}_3)_n$  um. Die in Abb. 2 vergleichsweise angeführte polare  $\text{Cl}_2$ -Anlagerung<sup>8</sup> unter-

streicht die auffallende Entsprechung zwischen polarer Halogenaddition und dem  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  als polarem Reagens. Gleichzeitig beeindruckt der Kontrast zur radikalischen Chloranlagerung durch Phenylioddichlorid,<sup>9</sup> die ohne Gerüstumlagerung verläuft und die vicinalen Dichloride **13a** und **13b** liefert. Bemerkenswert ist, dass das zu **14** strukturanaloge Diazid nicht entstand, während bei Camphen nur Diazide isoliert werden konnten. Dies ist wahrscheinlich so zu interpretieren, dass die sehr reaktive Doppelbindung des Norbornens bereits mit einer Spezies  $\text{Pb}(\text{OAc})_3\text{N}_3$  reagiert (vgl. weiters Diskussion der NMR-Spektren).

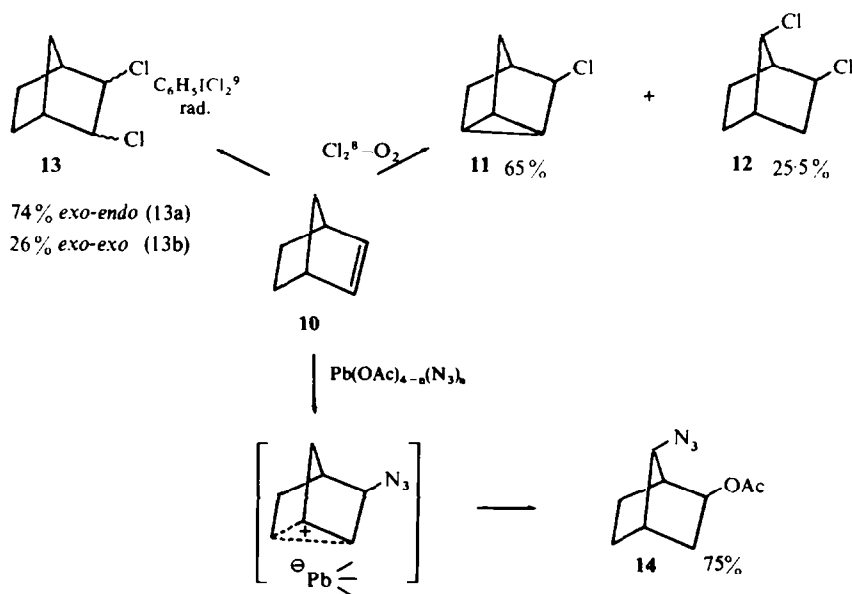


ABB 2

Das Reaktionsbild, das sich bei der Umsetzung von Benzonorbornen **15** mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  darbietet (Abb 3), entspricht ganz dem polaren Reaktionsmuster bei der  $\text{Cl}_2$ -Anlagerung<sup>10</sup> bzw. der polaren Addition von  $\text{ClN}_3$ <sup>11</sup> und  $\text{IN}_3$ <sup>12</sup> an diesen reaktiven Kohlenwasserstoff. Die radikalische Anlagerung von  $\text{Cl}_2$  mittels  $\text{PhICl}_2$ <sup>10</sup> läuft bekanntlich ohne Gerüstumlagerung ab und liefert **16**.

Nach der schon oben geäußerten Vorstellung, dass reaktive Olefine bereits mit einer Spezies  $\text{Pb}(\text{OAc})_3\text{N}_3$  reagieren, wie das Auftreten von 85% 5-Exo-acetoxy-7-anti-azido-benzonorbornan **21** zeigt, sollte bei längerer Austauschzeit der Diazidanteil **20** beträchtlich steigen. Tatsächlich erhielt man bei einer Austauschzeit von 1 h bei  $-5^\circ$  und darauffolgende Zugabe von **20** 58% **15** und nur mehr 34% **21**.

Zur Probe setzten wir **15** auch mit der Azidradikale erzeugenden Kombination  $\text{NaN}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ <sup>13</sup> um und erhielten dabei nur das einer Anlagerung von 2 Azidradikalen entstammende vic. 5,6-Diazidobenzonorbornan **19**. Aufgrund des NMR-Vergleichs mit den beiden bekannten vic. 5,6-Dichlorbenzonorbornanverbindungen<sup>21</sup> (*exo-exo* bzw. *exo-endo*) handelt es sich bei **19** sehr wahrscheinlich um den 5-*exo*-6-*exo*-Typ (vgl. exp. Teil).

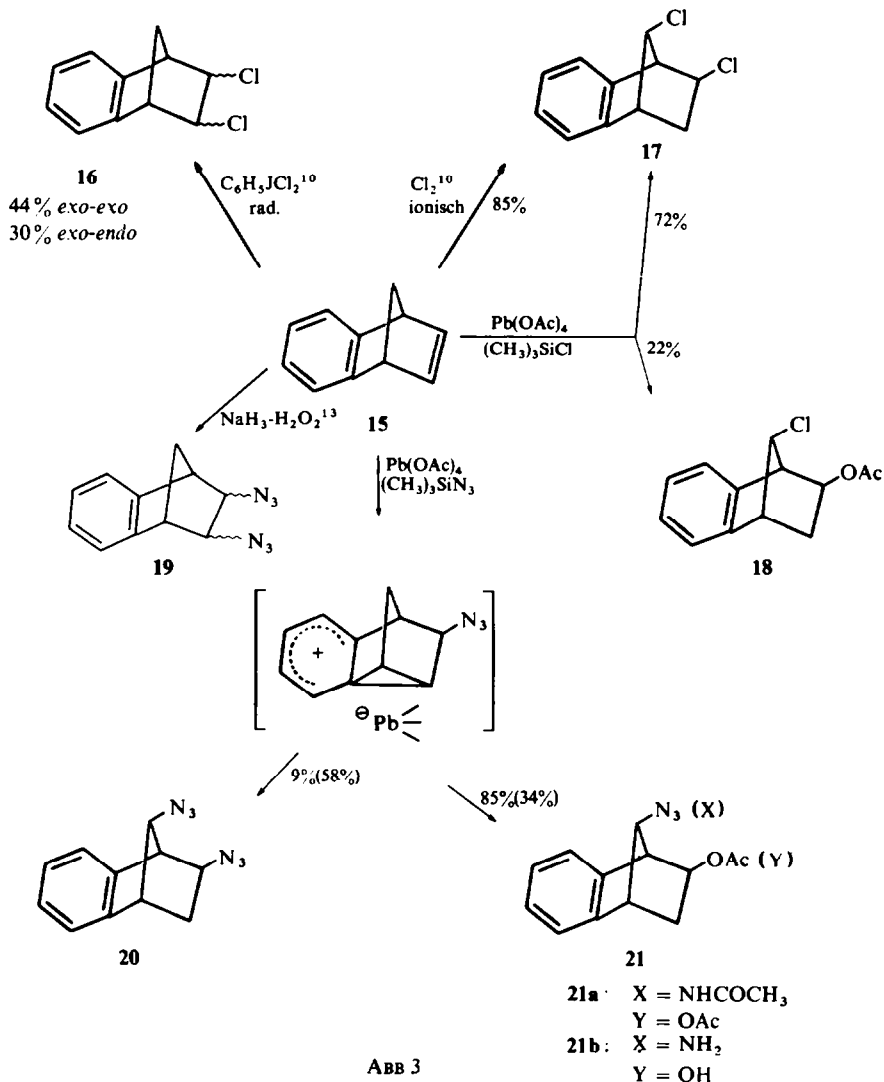


ABB 3

Die erst kürzlich berichteten Ergebnisse bei der Umsetzung von  $\text{Pb(OAc)}_4$ - $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  mit verschiedenen Olefinen<sup>14</sup> veranlassten uns, am Beispiel des Benzonorborens beide Systeme zu vergleichen. Wie man aus der Abb. 3 entnehmen kann, kommt es auch hier zur Entstehung der zu 20 und 21 analogen Strukturen 17 und 18. Bezüglich der Bildung der Acetoxyverbindungen 18 und 21 ergibt sich eine auffallende Differenzierung der beiden Systeme, wie der Vergleich der Ausbeuten von 18 und 21 zeigt. (Siehe auch Diskussion der NMR-Spektren, weiter unten).

Durch Reduktion von 21 mit  $\text{H}_2/\text{Pd}$  bzw.  $\text{LiAlH}_4$  erhält man leicht Verbindungen mit einer N-Funktion am Brücken-C-Atom, deren Darstellung bisher nur auf kompliziertere Weise gelungen ist.<sup>15</sup> Solche Verbindungen zeichnen sich durch pharmakologische Wirksamkeit aus<sup>16</sup> und sind Inhalt mehrerer Patente<sup>17</sup>.

Eine weitere Brückenverbindung, welche Unterschiede von ionischem und radikalischem Reaktionsmechanismus indiziert, ist das Dibenzobicyclo[2,2,2]-octatrien **22**, das von Cristol,<sup>18</sup> Tanner<sup>19</sup> und Masson<sup>20</sup> untersucht wurde. Während radikalische Reaktionen zur direkten Anlagerung an der Doppelbindung führen, erfolgt unter ionischen Bedingungen Umlagerung zu Dibenzobicyclo[3,2,1]-octadienverbindungen.

Wieder wurden die Vorstellungen über  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  als polarem Reagens in eindrucksvoller Weise bestätigt. Die Tatsache, dass nur eine Stereoisomerentyp, nämlich die 4-*exo*-8-*syn*-Verbindungen **26** und **27**, entsteht, weist darauf hin, dass vermutlich eine kinetische Kontrolle der Reaktion vorliegt. Bei der ionischen Reaktion mit  $\text{I}_2$ <sup>19</sup> entsteht nur das 4-*endo*-8-*syn*-Isomere, bei den meisten anderen bisher untersuchten Reaktionen aber Gemische beider Isomeren (siehe auch Diskussion der NMR-Spektren).

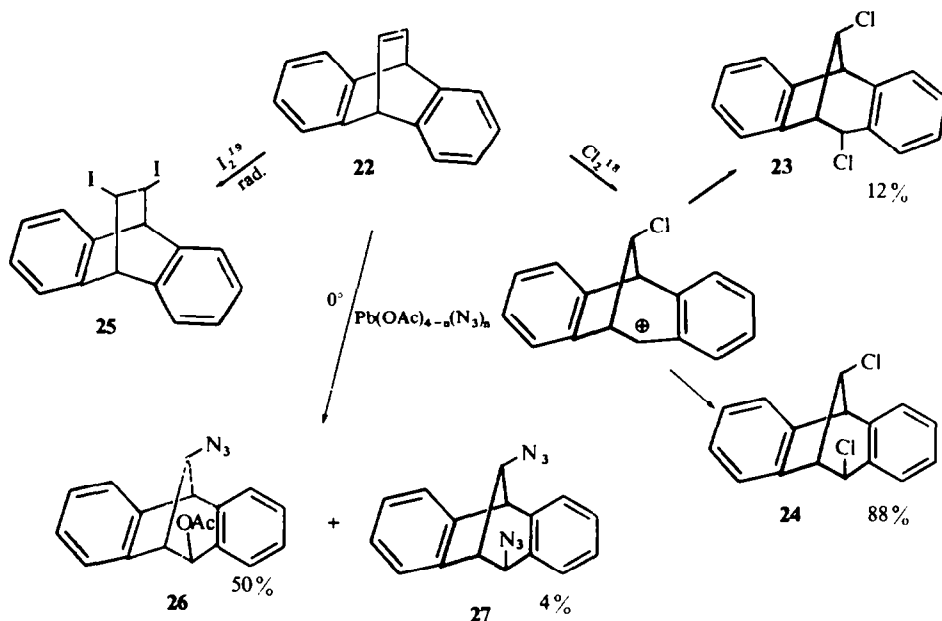


ABB 4

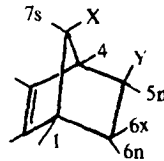
**Diskussion der NMR-Spektren.** Die Struktur von 8-Azidocamphen **8** wurde durch Vergleich mit dem in der Literatur<sup>5, 6</sup> beschriebenen und abgebildeten<sup>6</sup> Spektrum von 8-Chlorocamphen ermittelt. Das Spektrum weist auf 2 Vinylproton (*cis*- und *trans*) ( $\delta = 5.95$  und  $5.70$ ) im Verhältnis 2:3 und 2 allylische Brückenkopfprotonen ( $\delta = 3.0$  und  $2.55$ ) im Verhältnis 3:2 hin. Aus den gleichen Gründen, wie in der Literatur angegeben,<sup>6</sup> kann man dem *trans*-Isomeren den intensiveren Vinylpeak bei höherem Feld ( $\delta = 5.70$ ) und den intensiveren Brückenkopfpeak bei tieferem Feld ( $\delta = 3.0$ ) zuordnen. Neben einem komplexen Multipllett von  $\delta = 1 - 2$  können, wieder in Analogie zum 8-Chlorocamphen, zwei Methylsignale ( $\delta = 1.10$  und  $1.14$ ) den geminalen

Methylgruppen des *cis*-Isomeren und ein Methylpeak ( $\delta = 1.02$ ) den Methylgruppen des *trans*-Isomeren zugeordnet werden.

Das Umlagerungsprodukt *exo*-2,10-Diazidobornan **7** konnte unschwer durch das Auftreten eines AB-Quartetts bei  $\delta = 3.45$  ( $J = 12$  Hz) (2H) und eines Pseudotriplets bei  $\delta = 3.70$  ( $W_{1/2} = 14$  Hz) ermittelt werden. Das bekannte analoge *exo*-2,10-dichlorobornan<sup>20,3</sup> **4** zeigt ebenfalls ein AB-Quartett bei  $\delta = 3.70$  ( $J_{AB} = 11$  Hz) und ein Pseudotriplett ( $J_{AX+BX} = 14$  Hz) an. Weitere Signale:  $\delta = 1.4-2.3$  (kompl. Multipl.  $\delta = 0.87$  (Methyl),  $\delta = 0.97$  (Methyl).

Ebenso eindeutig war das Spektrum von *5*-Azidomethyl-5-azido-6,6-dimethylnorbornan **9**. Wieder wurde ein AB-Quartett mit dem Zentrum bei  $\delta = 3.5$  ( $J = 13$  Hz) gefunden, jedoch keine weitere Absorption in diesem Bereich. Es muss sich daher um die Additionsverbindung **9** handeln. Weitere Signale:  $\delta = 1.2-2.6$  (kompl. Multipl.  $\delta = 0.92$  (Methyl),  $\delta = 1.08$  (Methyl). Dass es sich dabei um ein einziges Isomeres handelt, wird durch die in unserem Arbeitskreis durchgeführte Reaktion von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  mit Camphen<sup>11</sup> bekräftigt, bei der ein Stereoisomeregemisch von *5*-Azidomethyl-5-chloro-6,6-dimethylnorbornan erhalten wurde (AB-Quartett bei  $\delta = 3.81$ ,  $J = 12$  Hz und ein durch Entartung von  $CH_2N_3$  entstandenes Singlett bei  $\delta = 3.57$ ).

Die Stereochemie der Benzonorbornanverbindungen wurde von Cristol und Nachtigall<sup>21</sup> untersucht. Die *5-exo-7-anti*-Verbindungen ergeben dabei charakteristische Aufspaltungsbilder.  $H_{5n}$  wird durch Kopplung mit  $H_n^6$  ( $J \sim 8$  Hz),



$H_{6x}$  ( $J \sim 4$  Hz) und durch eine schwache long-range-Kopplung  $H_{5n-7s}$  ( $J \sim 1$  Hz) zu 4 Dubletts aufgespalten. Die beiden Dubletts (vgl. Tab. 1) des geminalen Kopplungssystems  $H_{6x}-H_{6n}$  erfahren einerseits durch Kopplung mit  $H_{5n}$  ( $J_{trans} \sim 4$  Hz) und  $H_1$  ( $J \sim 4$  Hz) Aufspaltung zu zwei Triplets, andererseits durch Kopplung mit  $H_{5n}$  ( $J_{cis} \sim 8$  Hz) Aufspaltung zu zwei Dubletts.  $H_{7s}$  zeigt durch Kopplung mit  $H_1$  und  $H_4$  ( $J \sim 1.5$  Hz) und mit  $H_{5n}$ ,  $H_{6n}$  (long range  $J \sim 1$  Hz) meist ein schlecht aufgelöstes Quintett.  $H_1$  und  $H_4$  sind wenig differenzierte Multiplets.

Neben den schon bekannten Verbindungen *5-exo-7-anti*-Dichloro-benzonorbornan **17** und *5-exo*-Acetoxy-7-anti-chloro-benzonorbornan **18** ergeben die Verbindungen *2-exo-7-anti*-Diazido-benzonorbornan **20**, *5-exo*-Acetoxy-7-anti-azido-benzonorbornan **21** und das kürzlich in unserem Arbeitskreis durch Reaktion von  $C_6H_5J(Cl)(N_3)$  mit Benzonorbornen erhaltene *5-exo*-Azido-7-anti-chlor-benzonorbornan **28**<sup>11</sup> ausgezeichnete Übereinstimmung mit diesen Aufspaltungsbildern. Lediglich der Aminoalkohol **21b** und das *5-exo*-Acetoxy-7-syn-azidonorbornan **14** (für diesen Verbindungstyp gelten z. T. ebenfalls die oben angeführten Regeln) benötigten noch weitere Versuche zur einwandfreien Klärung (siehe unten). Diese Verbindungen sind im folgenden in ihren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten tabellarisch zusammengefasst.

Der Aminoalkohol **21b** zeigte bei  $\delta = 3.85$  zwei Pseudotriplets ( $J = 7$ ) an, die bei der Aufnahme in Benzol als zwei symmetrische Multiplets (Quintetts) erscheinen. Gleich-

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER (BENZO)-NORBORNANVERBINDUNGEN IN  $\delta$ -EINHEITEN

Verb.	H <sub>1</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5n</sub>	H <sub>6x</sub>	H <sub>6n</sub>	H <sub>7s</sub>	Arom.	Andere	Lsm.
17	3·4 bm	3·54 sm	3·73 4d	2·67 2t	2·17 2d	3·97 qui	7·12		$\text{CCl}_4$
18	3·37 bm	3·52 sm	4·56 4d	2·36 2t	1·91 2d	3·98 qui	7·09	$\text{COCH}_3$ 2·0	$\text{CCl}_4$
20	3·36 bm	3·50 sm	3·58 4d	2·12 2t	1·82 2d	3·87 qui	7·16		$\text{CCl}_4$
21	3·25 bm	3·56 sm	4·60 4d	2·14 2t	1·87 2d	3·87 qui	7·06	$\text{COCH}_3$ 2·06	$\text{CCl}_4$
28	3·42 bm	3·50 sm	3·65 4d	2·38 2t	1·88 2d	4·02 qui	7·18		$\text{CDCl}_3$
21b	3·15 bm	3·20 sm	3·85 2 pseudo t*	2·14 2t	1·88 2d	3·50 qui	7·07	OH u. $\text{NH}_2$ 2·6- 3·0	$\text{CDCl}_3$
14	2·20 bm	2·45 bm	4·70 2t*	1·92 2d		3·72 qui		$\text{COCH}_3$ 2·06	$\text{CDCl}_3$

bm: breites Multiplett

sm: symmetrisches Multiplett

\* siehe Text

zeitig fielen die Signale für H<sub>4</sub> und H<sub>7s</sub> zusammen. Durch Entkopplungsversuche und die sich daraus ergebenden Vereinfachungen der Aufspaltungsbilder konnten die Lagen der einzelnen Protonen und die entsprechenden Kopplungskonstanten ermittelt werden. Überraschend war, dass H<sub>5n</sub> mit H<sub>4</sub> koppelt ( $J_{5n-4+5n-7s} = 2\cdot5$  Hz). Somit konnte das Auftreten der beiden Pseudotriplets bzw. Multiplets bei  $\delta = 3\cdot85$

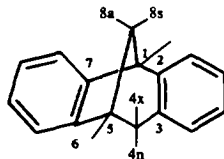
## Kopplungskonstanten (in Hz)

Verb.	1-6 <sub>x</sub>	1-7 <sub>s</sub> = 4-7 <sub>s</sub>	5 <sub>n</sub> -6 <sub>x</sub>	5 <sub>n</sub> -6 <sub>n</sub>	5 <sub>n</sub> -7 <sub>s</sub>	6 <sub>n</sub> -7 <sub>s</sub>	6 <sub>n</sub> -6 <sub>x</sub>
17	~ 4	~ 1·3	4·5	8	1·2	1·2	13
18	3·7	1·3	3·7	7·6	1·3	1·3	13·7
20	~ 4	~ 1·5	~ 4	8	~ 1	~ 1	13
21	~ 3·5	~ 1·5	~ 3·5	~ 7	~ 1	~ 1	13
28	~ 4	~ 1	~ 4	8·5	~ 1	~ 1	13
21b	4	+ $\begin{cases} \text{H}_{1-7s} \\ \text{H}_{1-4} \\ 3\cdot0 \end{cases}$	2·7	~ 7·0	+ $\begin{cases} \text{H}_{5n-7s} \\ \text{H}_{5n-4} \\ 2\cdot5 \end{cases}$	0	13
14			~ 4	~ 7	~ 1		

erklärt werden. Für den Fall einer *endo*-5-OH-Gruppe sollte ein gänzlich verschiedenes Aufspaltungsbild von  $H_{6x}$  und  $H_{6n}$  gefunden werden, wie das beschriebene 5-*endo*-7-*anti*-Dichlorbenzonorboman<sup>21</sup> zeigt. Somit stand die Struktur von 5-*exo*-Hydroxy-7-aminobenzonorboman **21b** fest.

Die Norbornanverbindung **14** zeigte bei  $\delta = 4.7$  ein Triplett an. Durch Entkoppelung von  $H_4$  ergab sich keine Veränderung des Triplets (im Fall einer *endo*-5-Acetoxygruppe müsste  $H_{5x}$  mit  $H_4$  zu etwa 4 Hz koppeln). Zudem konnte durch Aufnahme in  $C_6D_6$  dieses Signal in 4 schwach aufgespaltene Dubletts umgewandelt werden, womit die *exo*-Ständigkeit der OAc-Gruppe bewiesen war.

Die Stereochemie der Dibenzo-bicyclo[3,2,1]-octadien-verbindungen **26** und **27** konnte leicht durch Vergleich der Kopplungskonstanten der einzelnen Aufspaltungen mit den in der Literatur<sup>19, 22</sup> angegebenen ermittelt werden\*. Im folgenden seien



die Signale der Verbindungen **26** und **27** sowie die Kopplungskonstanten im Vergleich mit den Durchschnittswerten der bereits bekannten Verbindungen angeben: Diese Vergleiche gestatten die eindeutige Klassifizierung von **26** als 4-*exo*-Acetoxy-8-*syn*-azido-bicyclo[3,2,1]-octadien und von **27** als 4-*exo*-8-*syn*-Diazido-bicyclo[3,2,1]-octadien.

TABELLE 2. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IN  $\delta$  (Lsgm.  $CDCl_3$ )

Verb.	$H_1$	$H_5$	$H_4$	$H_8$	Arom.	Andere	
26	3.96 d	3.73 d	5.85 d	4.61 t	7.16	$COCH_3$	2.21
27	4.05 d	3.36 d	4.42 d	4.70 t	7.2		

Kopplungskonstanten in Hz

	Literatur <sup>19</sup>	26	27
<i>exo</i> -4-Subst ( <i>endo</i> -4-H)	$J_{4,5} = 1.8 \pm 0.5$	1.7	1.7
<i>endo</i> -4-Subst	$J_{4,5} = 5.1 \pm 0.5$		
<i>syn</i> -8-Subst ( <i>anti</i> -8-H)	$J_{1,8} = J_{5,8} = 4.2 \pm 1.0$	4.7	4.7
<i>anti</i> -8-Subst	$J_{1,8} = J_{5,8} = 1$		

\* Für die Übersendung von Vergleichsspektren sei S. Masson (Faculté des Sciences de Caen) herzlich gedankt.



## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die 60-MHz-Kernresonanzspektren wurden auf einem Varian-A-60-Spektrometer aufgenommen.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift.** Die Reaktionen wurden in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das molare Mengenverhältnis betrug: Olefin:  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 = 1:1:4$ . 0.01 m Olefin (gelöst in 50 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 4.4 g  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (gelöst in 150 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 4.6 g  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  (gelöst in 50 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurden, wenn nicht anders vermerkt, im Eisbad zusammengefügt und über Nacht rühren und zur R. T. erwärmen gelassen. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$ , Abfiltrieren des ausgefallenen  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  wurde die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  behandelt und nach Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Die Reaktionsgemische wurden über Kieselgel (0.05–0.2 Merck, ca 100 g pro Gramm Substanz) mittels einer Stufensäule<sup>23</sup> chromatographiert. Die Trennung konnte mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl, Merck) verfolgt werden. Das Sichtbarmachen erfolgte mittels UV-Lampe oder in einer Jod-Kammer.

Darstellung des vicinalen 5,6-Diazidobenzonbornans **19** mit Hilfe von  $\text{NaH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ :<sup>13</sup> 1.4 g Benzonbornen, 0.2 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 1 g  $\text{NaN}_3$ , 4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wurden in einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> Aceton und 5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und auf 0° gekühlt. Dazu wurde langsam eine Mischung von 2.5 cm<sup>3</sup> 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  getropft, wobei die Temperatur zwischen 0° und 5° gehalten wurde. Nach dem Ende der Reaktion wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, mit Petroläther extrahiert, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lsm. i.V. verjagt. Der ölige Rückstand enthielt ausser Ausgangsmaterial hauptsächlich Diazid. Reinprodukt konnte nur durch Chromatographie über Kieselgel (Pe:Ac = 9:1) erhalten werden, wobei teilweise Zersetzung zum Ausgangsmaterial eintrat. Ausbeute: 40% (farbloses Öl, das bei ca. +4° kristallisierte) IR: 2100, 1250 cm<sup>-1</sup> (Azid). Das Kernresonanzspektrum zeigte ein Dublett bei  $\delta = 3.65$  ( $\text{H}_5$  und  $\text{H}_6$ ), ein Triplett bei  $\delta = 3.3$  ( $\text{H}_1$  und  $\text{H}_4$ ), zwei Triplets bei  $\delta = 2.25$  ( $\text{H}_{7a}$ :  $J_{8\text{em}} = 10$  Hz,  $J_{1-7a} = J_{4-7a} = 1.5$  Hz), zwei Multipletts (Quartett oder Quintett) bei  $\delta = 1.9$  ( $\text{H}_{7b}$ :  $J_{8\text{em}} = 10$  Hz,  $J_{1-7b} = 1.8$  Hz), und ein schwach gespaltenes, symmetrisches Signal bei  $\delta = 7.1$  (Phenyl) (Lsm:  $\text{CCl}_4$ ). Der Vergleich mit den vicinalen 5-exo-6-exo- und 5-endo-6-exo-Dichlorbenzonbornanverbindungen<sup>41</sup> macht die Zuordnung zum 5-exo-6-exo-Diazid sehr wahrscheinlich, da ebenso wie beim exo-exo-Dichlorid die chem. Verschiebungen für  $\text{H}_5$  und  $\text{H}_6$  identisch sind, während beim 5-endo-6-exo-Dichlorid diese Protonen um 0.82 ppm verschieden liegen.

**Umsetzung von Camphen 1.** Nach Säulenchromatographie (Petroläther: Aceton = 25:1) wurde bei  $R_f \sim 0.8$  etwa 10% 8-Azidocamphen **8** (cis- und trans-Gemisch) isoliert (eine genauere Angabe kann wegen der starken Lösungsmittelflüchtigkeit nicht gemacht werden. Dies trifft in geringerem Mass auch für die anderen Produkte zu, so dass die tatsächlichen Ausbeuten beträchtlich höher sein können); IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C); NMR: siehe obenstehende Diskussion. Bei  $R_f \sim 0.75$  folgten 20% eines Diazids (IR: 2120 cm<sup>-1</sup> und 2110 cm<sup>-1</sup>; Ber: N, 38.2; Gef: N, 37.1%), dessen NMR nicht interpretiert werden konnte, da die bei tiefstem Feld erscheinende Absorption bei  $\delta = 2.3$  (Multiplett) bzw.  $\delta = 2.15$  (Dublett, J = 12 Hz) liegt. Vergleichsweise liegen die  $-\text{CH}_2\text{N}_3$ - bzw.  $-\text{CHN}_3$ -Absorptionen der Verbindungen **9** und **7** bei  $\delta = 3.4\text{--}3.7$  (vgl. NMR-Diskussion). Bei  $R_f \sim 0.70$  folgte exo-2-10-Diazidobornan **7** (5%); IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid); NMR: siehe Diskussion. Schliesslich wurden bei  $R_f \sim 0.65$  25% 5,5-Dimethyl-6-azido-methyl-6-azidonornbornan **9** isoliert; IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid); NMR: siehe Diskussion. Weitere Fraktionen enthielten Azid und  $-\text{OAc}$ , waren jedoch so gering, dass sie nicht weiter untersucht wurden. **9** und **7**:  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6$ .

**Umsetzung von Norbornen 10.** Nach Säulenchromatographie (Petroläther: Aceton = 9:1) wurden bei  $R_f \sim 0.6$  75% 5-exo-Acetoxy-7-syn-azidonornbornan **14** (farbloses Öl) gefunden; IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1725 cm<sup>-1</sup> (Ester); NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 55.4; H, 6.66; N, 21.5.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  Gef: C, 55.51; H, 6.21; N, 22.0%). Andere Produkte konnten nicht gefunden werden.

**Umsetzung von Benzonornbornen 15**

(1) Mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ . Nach Säulenchromatographie (Petroläther: Aceton = 9:1) konnten bei  $R_f \sim 0.5$  9% 5-exo-7-anti-Diazidobenzonornbornan **20** isoliert werden (weisse Kristalle, Schmp. 37–39° aus Petroläther); IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid); NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 58.4; H, 4.42; N, 37.15.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_6$  Gef: C, 58.42; H, 3.99; N, 36.23%). Bei  $R_f \sim 0.4$  folgten 83% 5-exo-Acetoxy-7-anti-azido-benzonornbornan **21** (weisse Kristalle, Smp. 45–47° aus Petroläther); IR: 2110 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1735 cm<sup>-1</sup> und 1240 cm<sup>-1</sup> (Ester); NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 64.2; H, 5.35; N, 17.3.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  Gef: C, 63.75; H, 4.91; N, 17.82%). Bei geänderten Reaktionsbedingungen (siehe Seite 4955)—1 h Austauschzeit von  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  bei  $-5^\circ$  und darauffolgende Zugabe von Benzonornbornen—wurden 50% Ausgangsmaterial zurückgewon-

nen und 58% Diazid **28** und 34% Azid-acetoxyverbindung **21** (bezogen auf umgesetzte Menge) erhalten. Reduktion von 5-*exo*-Acetoxy-7-anti-azidobenzonorbornan **21**.

(a) Mit  $\text{LiAlH}_4$ , 3 mmol **21**, gelöst in 20 ml abs. Äther, wurden unter  $\text{N}_2$  zu einer Suspension von 6 mmol  $\text{LiAlH}_4$  in 40 ml abs. Äther getropft und anschließend 2 h auf Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von wässrigem Äther,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ansäuern mit 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde 1 g Weinsäure zugegeben, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Entfernung des Äthers wurde ein gelbes Kristallinat erhalten, das im Hochvakuum bei  $110^\circ/0,001$  Torr sublimiert wurde. Man erhielt 60% 5-*exo*-Hydroxy-7-anti-aminobenzonorbornan **21b** (weisse Kristalle, Smp.  $125\text{--}127^\circ$  aus Äther-Petroläther); IR:  $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  breite Bande ( $-\text{OH}$  und  $-\text{NH}_2$ ) NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 75.4; H, 7.43, N, 8.0.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$  Gef: C, 75.0; H, 6.55; N, 8.25%).

(b) Reduktion mit  $\text{Pd}/\text{H}_2$ . In Eisessig und Acetylierung des Aminoalkohols **21b** mit  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{Pyridin}$  führten zu nichtkristallisiertem 5-*exo*-Acetoxy-7-anti-acetylamino-benzonorbornan **21a**, NMR: breites Signal bei  $\delta = 6.5$  ( $-\text{NH}$ ),  $\delta = 4.86$  Multiplett ( $\text{H}_{5n}$ ),  $\delta = 4.25$  Dublett ( $J = 7$  Hz) ( $\text{H}_{7a}$  aufgespalten durch  $-\text{NH}$ ), breites Signal bei  $\delta = 3.4$  ( $\text{H}_1$  und  $\text{H}_4$ ),  $\delta = 2.0$  und  $2.1$  Singlett ( $\text{NHCOCH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ).

(2) Mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (1:4). Ausführung wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Nach der Säulenchromatographie (Petroläther: Aceton = 9:1) wurden bei  $R_f \sim 0.5$  72% 5-*exo*-7-anti-Dichlorobenzonorbornan **10** erhalten (Smp.  $51\text{--}53^\circ$ , Lit.<sup>10</sup>:  $52\text{--}53^\circ$ ). Die NMR-Daten (siehe auch Diskussion) stimmten mit der Literaturangabe<sup>21</sup> vollkommen überein. Bei  $R_f \sim 0.4$  wurden 22% 5-*exo*-Acetoxy-7-anti-chlorobenzonorbornan **27** (Smp.  $56\text{--}58.5^\circ$  Lit.<sup>10</sup>:  $58.5\text{--}59.5^\circ$ ) isoliert. Das NMR-Spektrum war mit der Literaturangabe<sup>21</sup> identisch (siehe auch Diskussion).

Umsetzung von Dibenzo-bicyclo[2.2.2]-octatrien **22** (Dibenzobarrelen)

Nach Säulenchromatographie (Petroläther: Aceton = 9:1) wurde bei  $R_f = 0.4$  ein mit gelbem Öl durchsetztes Kristallinat isoliert, aus dem durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther 4% farbloses 4-*exo*-8-*syn*-Diazidobicyclo[3.2.1]-octadien **27** erhalten werden konnte (Smp.  $106.5\text{--}107.5^\circ$ ); IR:  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid); NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 66.4; H, 4.17; N, 29.2;  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$  Gef: C, 66.25; H, 4.53; N, 29.37%) Bei  $R_f \sim 0.3$  wurden 50% 4-*exo*-Acetoxy-8-*syn*-azidobicyclo[3.2.1]-octadien **26** (Smp.  $140\text{--}141.5^\circ$  aus Petroläther-Äther) gefunden; IR:  $2110\text{ cm}^{-1}$  (Azid),  $1730\text{ cm}^{-1}$  und  $1230\text{ cm}^{-1}$  (Ester); NMR: siehe Diskussion. (Ber: C, 70.8; H, 4.92; N, 13.78.  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  Gef: C, 70.83; H, 4.93; N, 14.29%).

Die Analysen wurden von Herrn H. Bieler (Org. chem. Institut der Universität Wien) und Dr. J. Zak (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Wien) durchgeführt.

Danksagungen—Der Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Unterstützung der Arbeiten aufrichtig gedankt. Der Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich, A-1010 Wien, Liebiggasse 5/1 förderte diese Arbeiten in grosszügiger Weise mit dem Projekt Nr. 1029/1969.

Für die Durchführung und Diskussion der Doppelresonanzexperimente auf einem 100-MHz-Kernresonanzspektrometer sei Dr. Schulz (Sandoz AG, Wien) herzlich gedankt.

## LITERATUR

- 1 E. Zbiral, G. Nestler, *Tetrahedron* **27**, 2293 (1971)
- 2 E. Zbiral, G. Nestler, K. Kischka, *Ibid.* **26**, 1427–34 (1970) und dort angeführte Arbeiten
- 3 E. Zbiral, K. Kischka, *Tetrahedron Letters* 1167–68 (1969)
- 4 Vgl.: *Topics in Stereochemistry* (E. L. Eliel, N. L. Allinger), Vol 3, 1968. Kapitel: *The Stereochemistry of Electrophilic Additions to Olefins and Acetylenes* (R. C. Fahey)
- 5 B. H. Jannings, G. B. Herschbach, *J. Org. Chem.* **30**, 3902–8 (1965)
- 6 H. G. Richey, J. E. Grant, T. J. Garbacia, D. L. Dull, *Ibid.* **30**, 3909–12 (1965)
- 7 H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3901 (1967)
- 8 M. L. Poutsma, *Ibid.* **87**, 4293 (1965)
- 9 D. D. Tanner, G. C. Gidley, *J. Org. Chem.* **33**, 38 (1968)
- 10 St. J. Cristof, G. W. Nachtigall, *Ibid.* **32**, 3727 (1967)
- 11 E. Zbiral u. J. Ehrenfreund, *Tetrahedron* **27**, 4125 (1971)
- 12 A. Hassner, J. S. Teeter, *J. Org. Chem.* **35**, 3397 (1970)
- 13 F. Minisci, R. Galli, M. Cecere, *Gazz. Chim. Italiana* Vol. 94, 67–90 (1964)
- 14 E. Zbiral, K. Kischka, *Tetrahedron* **25**, 1545–55 (1969)
- 15 H. Tanida, T. Tsuji, T. Iru, *J. Org. Chem.* **31**, 3941 (1966)
- 16 H. Krieger, *Z. Arzneimittelforschung*, **18** (2), 129–34, **18** (3), 324–30, **18** (4), 487–93 (1968)

- <sup>17</sup> Brit. 1,090687; 1,090686; siehe C. A. 69 (1968), 43687w, 86474s
- <sup>18</sup> St. J. Cristol, *J. Org. Chem.* **28**, 1374 (1962)
- <sup>19</sup> D. D. Tanner, B. G. Brownlee, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 771 (1966)
- <sup>20</sup> S. Masson, A. Thuillier, *Bul. Soc. Chim. Fr.* 4368 (1969)
- <sup>21</sup> St. J. Cristol, G. W. Nachtigall, *J. Org. Chem.* **32**, 3738 (1967)
- <sup>22</sup> St. J. Cristol, J. R. Mohrig, D. E. Plorde, *Ibid.* **30**, 1956 (1965)
- <sup>23</sup> G. A. Fischer, J. J. Kabara, *Anal. Biochem.* **9**, 303 (1964)