

100. Die Hydrolyse von 6*exo*-substituierten 2*exo*- und 2*endo*-Norbornylestern der *p*-Toluolsulfonsäure

Norbornanreihe. 3. Mitteilung

von Walter Fischer, Cyril A. Grob¹⁾, Georg von Sprecher und Adrian Waldner

Institut für Organische Chemie der Universität, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel

(14. III. 80)

The Hydrolysis of 6*exo*-Substituted 2*exo*- and 2*endo*-Norbornyl *p*-Toluenesulfonates. Norbornane Series. Part 3

Summary

Hydrolysis of the 6*exo*-substituted 2*exo*- and 2*endo*-norbornyl *p*-toluenesulfonates **1b-l** and **2b-l**, respectively, in 70% dioxane led to different amounts of the following products: Unrearranged 2*exo*-norbornanols **3** and norbornenes **5**, accompanied in some cases by small amounts of the rearranged *Rendo*-epimers **4** and **6** and by nortricyclenes **7**. When the 6*exo*-substituent was a nucleophilic group as in **1e-l** and **2e-l**, various amounts of tricyclic products were also formed by *endo*-cyclization. These results show that the 2*exo*- and 2*endo*-esters **1** and **2**, respectively, react by way of different intermediates. In cases where the 6*exo*-substituent was an *n*-electron donor, as in **1m-r** and **2m-r**, quantitative fragmentation to (3-cyclopentenyl)acetaldehyde (**13**) occurred.

Trotz des anhaltenden grossen Interesses am Mechanismus der Solvolyse von 2*exo*- und 2*endo*-Norbornylestern²⁾, wie der *p*-Toluolsulfonsäureester **1a** bzw. **2a**, ist der Einfluss von Substituenten an C(6) auf den Reaktionsverlauf bisher nicht systematisch untersucht worden³⁾. Von einer solchen Untersuchung sind Aufschlüsse über die noch umstrittene Natur der Zwischenstufen sowie der Übergangszustände ihrer Bildung und Zerstörung zu erwarten. Nachdem in zwei vorangegangenen Mitteilungen [5] über die Herstellung der 2*exo*- und 2*endo*-Norbornylester **1b-r** und **2b-r** berichtet worden ist, werden im folgenden die Produkte ihrer Hydrolyse in 70proz. Dioxan beschrieben⁴⁾.

¹⁾ Korrespondenz-Autor.

²⁾ Vgl. die Übersicht [1]. Der neue IUPAC-Name von «Norbornan» ist 8,9,10-Trinorbornan.

³⁾ Bisher ist der Einfluss der 6*exo*-Methylgruppe (Privatmitteilung von P. v. R. Schleyer), von 6,6-Dimethylgruppen [2], der 6*exo*-Methoxygruppe [3] und der Äthoxycarbonylgruppe [4] untersucht worden.

⁴⁾ Eine folgende Mitteilung befasst sich mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der Solvolysen dieser Verbindungen und mit dem Mechanismus. Vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen [6].

Resultate. Die Hydrolysen in wässrigem Dioxan wurden in der Regel in Gegenwart von Triäthylamin oder Natriumhydroxid durchgeführt. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Gas-Chromatographie und durch Vergleich mit authentischen Substanzen. Sofern diese unbekannt waren, wird ihre Herstellung weiter unten beschrieben. Die prozentualen Anteile der Produkte aus den *exo*- und *endo*-Norbornylestern **1** bzw. **2** sind in der *Tabelle 1* (letztere in Klammern) aufgeführt. Jede Bestimmung wurde mehrmals wiederholt, wobei die Abweichung vom Mittelwert meistens weniger als $\pm 2\%$ betrug.

Wie die *Tabelle 1* zeigt, lieferten die Norbornylester **1a-l** und **2a-l** meistens drei bis fünf Vertreter der folgenden Substitutions- und Eliminierungsprodukte: Nicht umgelagerte und umgelagerte *exo*-Norbornanole **3** bzw. **4**, nicht umgelagerte und umgelagerte 5-Norbornene **5** bzw. **6**, Nortricyclene **7**, sowie umgelagerte tricyclische Verbindungen **8-11** bzw. das Folgeprodukt von **11**, den Essigsäure-[hydroxynorbornyl]ester **12**. Nur die *p*-Toluolsulfonsäureester **1m-r** und **2m-r** lieferten ausschliesslich durch Fragmentierung und Hydrolyse des Primärproduktes **14** den (3-Cyclopentenyl)acetaldehyd (**13**).

Im Falle der racemischen, unsubstituierten *p*-Toluolsulfonsäureester **1a** und **2a** ($R=H$) können die umgelagerten Produkte **4** und **6** von den nicht umgelagerten **3** und **5** nicht unterschieden werden. Es ist aber seit langem bekannt [7], dass die Acetolyse des *p*-Brombenzolsulfonsäureesters von optisch aktivem 2*exo*-Norbornanol (**3a**) vollständig racemisierte Produkte liefert, was mit der Bildung eines symmetrisch verbrückten Kations **15** ($R=H$) [7] [8] oder durch die rasche entartete Umlagerung zweier enantiomerer Carbeniumionen **16a** und **16b** ($R=H$) erklärt

Schema 1

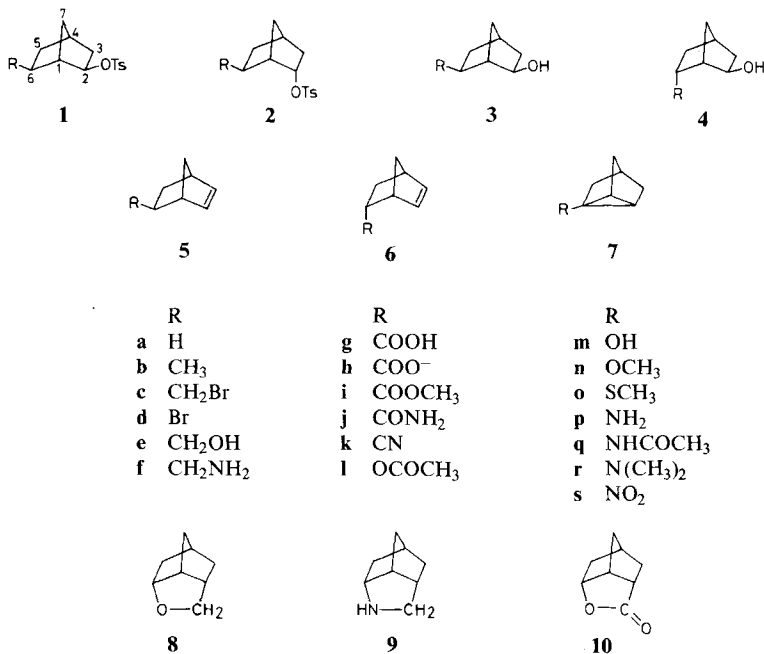


Tabelle 1. Ausbeuten (in %) der Produkte der Reaktion von 6exo-substituierten 2exo- und (in Klammern) von 2endo-Norbornylestern **1** bzw. **2** der p-Toluolsulfonsäure in 70 Vol.-% Dioxan. Maximale Abweichung vom Mittelwert $\pm 2\%$

Reaktant 1 bzw. 2 R	 3	 4	 5	 6	 7	Übrige Produkte
a: H	94 (93)	a)	0,5 (–)	a)	5,5 (7)	
b: CH ₃	31 (72)	7 (6)	62 (22)			
c: CH ₂ Br	70 (82)	20 (7)	10 (11)			
d: Br ^{b)}	44 (81) ^{c)}		54 (9) ^{d)}	2 (–)		
e: CH ₂ OH	85 (70)	3 (–)	12 (4)			8: – (26)
f: CH ₂ NH ₂	83 (64)	3 (9)	14 (24)			9: – (3)
g: COOH	25 (61)		12 (22)	1 (–)	36 (9)	10: 26 (8)
h: COO [–]	25 (30)		6 (58)		45 (9)	10: 24 (3)
i: COOCH ₃	32 (79)	4 (1)	24 (4)	1 (–)	11 (11)	10: 28 (5)
j: CONH ₂	50 (73)		15 (5)		– (6)	10: 35 (16)
k: CN	11 (71)		43 (14)	1 (–)	44 (14)	10: 1 (–)
l: OCOCH ₃	12 (53)	5 (–)	42 (37)			12: 41 (10)
m–r: s. Schema 1						13: 100 (100)

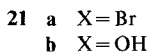
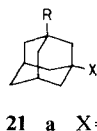
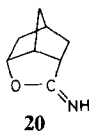
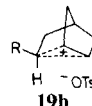
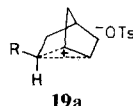
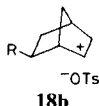
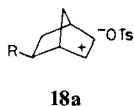
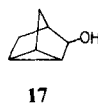
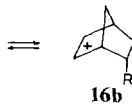
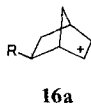
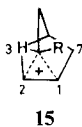
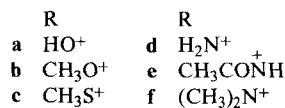
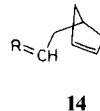
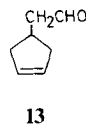
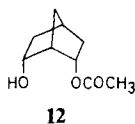
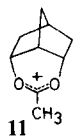
a) Umlagerung nicht feststellbar.

b) **2d** lieferte zudem 9% eines nicht identifizierten Gemisches zweier Produkte.

c) Berechnet aufgrund der Ausbeute des Folgeproduktes **13**.

d) Berechnet aufgrund der Folgeprodukte **17** und **5m**.

Schema 2



wird [1]. Die Acetolyse des entsprechenden optisch aktiven *p*-Brombenzolsulfonsäure-[2*endo*-norbornyl]esters hingegen führt je nach Lösungsmittel zu mehr oder weniger optisch aktiven Produkten [7] [8].

Bei der Hydrolyse der Bromnorbornylester **1d** und **2d** entstanden 44 bzw. 81% des Aldehyds **13**, also des Fragmentierungsproduktes des primär gebildeten 6*exo*-Brom-2*exo*-norbornanols (**3d**). Folgeprodukte sind auch das Nortricyclanol (**17**) und das 5-Norbornen-2*exo*-ol (**5m**), welche durch Hydrolyse des zunächst gebildeten 5*exo*-Brom-2-norbornens (**5d**) entstanden [9] [10]. Nur das umgelagerte 5*endo*-Brom-2-norbornen (**6d**; *Tabelle 1*) war unter den Reaktionsbedingungen stabil und wurde als solches nachgewiesen.

Besonderes Interesse verdienen die Ester **1e-l** und **2e-l**, weil sie unter Umlagerung und Beteiligung der nukleophilen Substituenten R an C(6) zu *endo*-Cyclisierungsreaktionen führten. So wurde aus dem 6*exo*-Hydroxymethyl-2*endo*-norbornylester **2e** zu 26% der tricyclische Äther **8** gebildet und aus dem entsprechenden Aminomethylnorbornylester **2f** das tricyclische Amin **9**. Im Falle der *exo*- und *endo*-Norbornylester **1g-k** und **2g-k** entstand durch analoge *endo*-Cyclisierungen bis zu 35% Lacton **10** (*Tabelle 1*). Bei der Hydrolyse der Ester **1i** und **2i** bildeten sich, ebenfalls durch *endo*-Cyclisierung, beträchtliche Mengen des Essigsäure-[6*endo*-hydroxy-2*endo*-norbornyl]esters (**12**).

Die restlichen Norbornylester **1m-r** und **2m-r** fragmentierten sich zu den Salzen **14a-f**, die rasch zum (3-Cyclopentenyl)acetaldehyd (**13**) hydrolysiert wurden. Dieser liess sich jeweils nahezu quantitativ in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons isolieren. Im Falle der Amine **1p** und **1r** wurde der bei der Hydrolyse der Salze **14d** und **14f** gebildete Ammoniak bzw. das Dimethylamin quantitativ als Ammoniumjodid und *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) isoliert.

Der 6*exo*-Nitro-2*exo*-norbornylester **1s** reagierte erst bei so hoher Temperatur (ca. 150°) mit messbarer Geschwindigkeit, dass Verharzung der Produkte erfolgte. Bei Zusatz von NaOH trat bei stark erhöhter Geschwindigkeit quantitative Cyclisierung zum Nitronortricyclen **7s** ein.

Diskussion. Wie die *Tabelle 1* zeigt, reagieren die *exo*-Norbornylester **1** im allgemeinen zu denselben Produkten wie die *endo*-Norbornylester **2**, meistens aber in recht verschiedener Ausbeute. Eine Ausnahme bilden die 6-unsubstituierten Ester **1a** und **2a**, bei welchen die Anteile der Produkte **3a**, **5a** und **7a** innerhalb der Fehlergrenze der gas-chromatographischen Analyse liegen. Die übrigen, sich nicht fragmentierenden *exo*- und *endo*-Norbornylester reagieren somit über verschiedene Zwischenstufen. Es könnte sich dabei um stereoisomere Ionenpaare [11] handeln, deren Kationen nach heutiger Auffassung konventionell (gemäss **18a** und **18b**) oder symmetrisch verbrückt (gemäss **19a** und **19b**) zu formulieren wären. Denkbar sind natürlich auch andere als die mittels der üblichen Strichsymbolik darstellbaren extremen Elektronenverteilungen **18** und **19** [6].

In der Regel entstehen aus den *endo*-Norbornylestern **2b-l** grössere Mengen der 2*exo*-Norbornanole **3** als aus den entsprechenden *exo*-Norbornylestern **1b-l** (*Tabelle 1*), was auf den freieren Zugang der Wassermolekeln auf der *exo*-Seite der Ionenpaare **18b** bzw. **19b** zurückgeführt werden kann. Ein weiterer wichtiger

Befund ist, dass sowohl die *exo*- als auch die *endo*-Norbornylester **1b-l** bzw. **2b-l** weit weniger umgelagerte als nicht umgelagerte Alkohole (weniger **4** als **3**) und Olefine (weniger **6** als **5**) liefern. Nur in jenen Fällen, in welchen ein nukleophiler Substituent R an C(6) zur Cyclisierung führt, treten vermehrt Umlagerungsprodukte auf. Dieser Befund lässt sich nur schwer mit einem symmetrisch verbrückten Kation **19** bzw. **15** als Vorläufer erklären, indem der Angriff des Wassers an C(2) und C(1) sowie an den Wasserstoffatomen an C(3) und C(7) von **15** zu den Alkoholen **3** und **4** bzw. zu den Olefinen **5** und **6** mit gleicher Leichtigkeit erfolgen sollte. Zudem ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Polarität des Substituenten und der Produktbildung zu erkennen.

Die Befunde lassen sich besser mit einem Gleichgewicht der epimeren Kationen **16a** $\rightleftharpoons$ **16b** erklären, in welchem das stabilere *exo*-Epimere **16a** zwar überwiegt, das *endo*-Epimere **16b** aber durch Cyclisierung abgefangen werden kann. Dies tritt besonders deutlich bei den Norbornylestern **1j**, **1l**, **2j** und **2l** in Erscheinung, welche unter Beteiligung der *endo*-ständigen CONH₂- oder OCOCH₃-Gruppe zu beträchtlichen Mengen der tricyclischen Zwischenstufen **20** bzw. **11**, den Vorläufern von **10** bzw. **12**, führen. Bemerkenswert ist ferner, dass nur die unsubstituierten Ester **1a** und **2a** sowie die Säurederivate **1g-k** und **2g-k** unter 1,3-Eliminierung zu Nortricyclenen **7** reagieren.

Aufgrund früherer Untersuchungen [12] war zu erwarten, dass sich *exo*-Norbornylester mit einem starken *n*-Elektronendonator an C(6) wie **1p** (R = NH₂) und **1r** (R = N(CH₃)₂) quantitativ fragmentieren würden. Nicht vorhersehbar war allerdings, dass auch weniger starke *n*-Donoren wie OH, OCH₃, SCH₃ und NHCOCH₃ die Fragmentierung ermöglichen würden, zumal sich die entsprechend substituierten Bromadamantane **21a** nicht fragmentieren, sondern durch Substitution Adamantanole **21b** liefern [13]. Besonders überraschte aber, dass sich auch die *endo*-Norbornylester **2m-r** quantitativ fragmentierten, obwohl die stereoelektronischen Voraussetzungen [12] nicht erfüllt sind⁵). Offensichtlich wird die Fragmentierung durch die Spannung des Norbornangerüsts begünstigt.

Die Vielfalt des reaktiven Verhaltens der Norbornylester **1a-r** und **2a-r** lässt die starken Einflüsse des Substituenten an C(6) auf die Struktur der Zwischenstufen erkennen. Über die Art dieser Einflüsse können indessen erst Vergleiche der Reaktionsgeschwindigkeit Auskunft geben, wie in einer folgenden Mitteilung ausgeführt werden wird.

Synthesen. Bei der Hydrolyse der Ester **1b-l** und **2b-l** entstanden mehrere bisher unbekannte Norbornan-Derivate, deren Herstellung im folgenden beschrieben wird.

6*endo*-Methyl-2*exo*-norbornanol (**4b**) wurde durch Hydrierung des 6*endo*-Brommethyl-2*exo*-norbornanols (**4c**) über Palladium erhalten. Letzteres entstand durch Hydrobrierung des bekannten 5*endo*-Brommethyl-2-norbornens (**6c**) [14] neben 5*endo*-Brommethyl-2*exo*-norbornanol, von dem es durch Kristallisation abgetrennt wurde. Das 6*endo*-Hydroxymethyl-2*exo*-norbornanol (**4e**) wurde durch Reduktion von 6*exo*-Hydroxy-2*endo*-norbornancarbonsäure (**4g**) mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Die analoge Reduktion des Nitrils **4k** ergab 6*endo*-Aminomethyl-2*exo*-norbornanol (**4f**).

Reduktion des bekannten 5-Norbornen-2*exo*-carbonsäure-methylesters (**5i**) [5a] mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das 2*exo*-Hydroxymethylderivat **5e**, dessen *p*-Toluolsulfonsäureester mit Lithiumbromid zum 5*exo*-Brommethyl-2-norbornen (**5c**) umgesetzt wurde. Umsatz des Carbonsäureesters **5i** mit Ammoniak lieferte 5-Norbornen-2*exo*-carboxamid (**5j**).

⁵) Denkbar ist ein Zweischnittmechanismus über die Kationen **16a** und **16b** (R wie bei **2m-r**).

Die Nortricyclen-Derivate **7g-k** wurden aus 6*exo*-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-2*exo*-norbornancarbon-säure-methylester (**1i**) hergestellt. Der Carbonsäureester **7i** entstand daraus durch Behandlung mit Natriumhydrid in Äther und wurde mit NaOH zur Carbonsäure **7g** verseift. Letztere wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt, welches mit Ammoniak das Amid **7j** lieferte. Behandlung dieses Amids mit Acetanhydrid unter Rückfluss ergab das Nitril **7k**. Das Nitronortricyclen **7s** wurde durch trockenes Erhitzen des Nitronorbornylesters **1s** [5a] mit NaOH auf 180° in 73% Ausbeute erhalten.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Gesuch Nr. 2.819.0.77) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem *Koflerblock* bestimmt und sind korrigiert ($\pm 1^\circ$). Wenn nicht anders vermerkt sind die IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Einklang mit den angegebenen Strukturen. GC. = Gas-Chromatographie, RV. = Rotationsverdampfer. Die Elementaranalysen wurden in unserem Institut von Herrn E. Thommen ausgeführt.

Synthesen. – *Herstellung von 5endo-Brommethyl-2-norbornen (6c).* Im zugeschmolzenen Bombenrohr wurden 60,5 g (0,5 mol) Allylbromid und 33 g (0,5 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien 2 Tage auf 180° erhitzt. Anschliessende Destillation lieferte **6c** in 80% Isomerenreinheit. Trennung mit einer 1-m-langen Drehbandkolonne ergab 30 g (32%) **6c** vom Sdp. 77°/13 Torr ([14]: 76°/12 Torr). – IR. (Film): 3060 (CH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0–3,0 (*m*, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 3,2 (*m*, 2 H, CH_2Br); 6,1 (*m*, 2 H, H–C(2), H–C(3)).

Herstellung von 6endo-Brommethyl-2exo-norbornanol (4c). In eine Lösung von 20 g (107 mmol) **6c** in 150 ml abs. THF wurde bei 0° Diboran, hergestellt aus 1,33 g NaBH_4 und 9,33 ml BF_3OEt_2 , geleitet. Nach beendeter Einleitung (ca. 3 Std.) wurden vorsichtig 8 ml H_2O zugetropft. Dann wurde mit 12 ml 3*N* NaOH basisch gestellt, tropfenweise mit 12 ml 30% H_2O_2 versetzt, so dass 40° nicht überschritten wurden, und noch 1 Std. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit NaCl gesättigt und 3mal mit 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im RV. eingedampft. Destillation lieferte das Isomere **4c** (neben dem 2,5-Isomeren) als farbloses Öl vom Sdp. 90°/0,04 Torr. Nach mehrfacher Kristallisation aus Äther 5 g (25%) reines **4c**, Smp. 74–75°. – IR. (KBr): 3300 (OH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,8–2,6 (*m*, 9 H, 9 Ring-H); 1,55 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 3,35 (*AB*-Teil eines *ABX*-Spektrums, 2 H, CH_2Br); 4,03 (*d*, $J=6$, 1 H, H–C(2)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 47,8 (C(1)); 68,5 (C(2)); 42,7 (C(3)); 36,8 (C(4)); 35,4 (C(5)); 40,7 (C(6)); 35,3 (C(7)); 36,1 (CH_2Br).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}$ (205,09) Ber. C 46,84 H 6,38% Gef. C 46,56 H 6,37%

Herstellung von 6endo-Methyl-2exo-norbornanol (4b). Eine Lösung von 2,5 g (12,2 mmol) **4c** in 100 ml abs. Methanol wurde nach Zusatz von 3,3 g Triäthylamin über 1 g 10proz. Pd/C unter Normaldruck bei 22° hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (12 Std.) wurde die Lösung über *Celite* filtriert und im RV. eingedampft. Dann wurde in 100 ml Äther aufgenommen und 2mal mit 20 ml H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Na_2SO_4 und Eindampfen im RV. wurde der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 1,5 g (98%) **4b** vom Smp. 25–26°. – IR. (Film): 3300 (OH), 2870 (CH_3). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,9 (*d*, $J=6$, 3 H, CH_3); 0,8–2,5 (*m*, 9 H, 9 Ring-H); 3,3 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 4,05 (*d*, $J=6$, 1 H, H–C(2)).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 75,95 H 11,19%

Herstellung von 6endo-Hydroxymethyl-2exo-norbornanol (4e). Eine Lösung von 500 mg (3,2 mmol) 6*exo*-Hydroxy-2*endo*-norbornancarbon-säure (**4g**) [15] in 3 ml abs. Tetrahydrofuran wurde zu einer Suspension von 1 g (26,4 mmol) LiAlH_4 in 25 ml abs. Äther getropft. Dann wurde 1 Std. bei 22° gerührt, mit 4 ml 4proz. wässriger NaOH-Lösung versetzt, 5 Std. stehen gelassen, filtriert und die Ätherlösung eingedampft. Aus Äther 400 mg (88%) **4e**, Smp. 58–60°.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142,19) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,42 H 10,05%

Herstellung des Hydrochlorids von 6endo-Aminomethyl-2exo-norbornanol (4f). Eine Lösung von 500 mg (2,55 mmol) 6exo-Acetoxy-2endo-norbornancarboxamid [15] in 3 ml abs. Tetrahydrofuran wurde zu einer Suspension von 1 g (26,4 mmol) LiAlH_4 in 25 ml abs. Äther getropft. Dann wurde 8 Std. unter Rückfluss erwärmt, mit 4 ml 4proz. wässriger NaOH-Lösung zersetzt und nach 12 Std. der körnige Niederschlag abfiltriert. Die Ätherlösung wurde mit ätherischer HCl-Lösung versetzt bis die Ausfällung von 4f·HCl beendet war: 420 mg (93%) hygroskopische Plättchen, Smp. 184° (Zers. in Kapillare).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClNO}$ (177,67) Ber. C 54,08 H 9,07 N 7,88% Gef. C 53,59 H 9,24 N 7,71%

Herstellung von (5-Norbornen-2exo-yl)methanol (5e). In 100 ml abs. Äther wurden 3,0 g (20 mmol) Ester 5i [5a] mit 1,5 g (40 mmol) LiAlH_4 unter Stickstoff 8 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden unter kräftigem Rühren tropfenweise 6 ml 4proz. wässrige NaOH-Lösung zugegeben und über Nacht weitergerührt. Die Lösung wurde filtriert und im RV. eingedampft. Destillation ergab 2,48 g (100%) 5e, Sdp. 92°/12 Torr (5e ist in [20] ohne nähere Angaben beschrieben). - IR. (Film): 3360 (OH), 3060 (CH). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0-3,0 (m, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 2,15 (s, br., 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 3,6 (m, 2 H, CH_2OH); 6,05 (m, 2 H, H-C(5), H-C(6)).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,94% Gef. C 77,31 H 9,94%

Herstellung von 5exo-Brommethyl-2-norbornen (5c). Ein Gemisch von 1,24 g (10 mmol) 5e und 2,9 g (15 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei 22° stehen gelassen. Dann wurde Eis zugegeben, nach 30 Min. mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen im RV. lieferte den *p*-Toluolsulfonsäureester von 5c. Dieser wurde in 30 ml abs. Aceton gelöst und mit 2,6 g (30 mmol) LiBr 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde mit 100 ml Äther verdünnt und 2mal mit 20 ml H_2O gewaschen. Nach Trocknen der Ätherlösung über Na_2SO_4 , Eindampfen im RV. und Destillation 1,42 g (80%) 5c vom Sdp. 75°/13 Torr. ([14]: 76°/13 Torr). - IR. (Film): 3060 (CH). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0-3,0 (m, 7 H, 7 Ring-H); 3,4 (d, $J = 8$, 2 H, CH_2Br); 6,1 (m, 2 H, H-C(2), H-C(3)).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$ (187,08) Ber. C 51,36 H 5,93% Gef. C 51,29 H 5,95%

Herstellung von (5-Norbornen-2exo-yl)methylamin (5f). Eine Lösung von 1,37 g (10 mmol) Amid 5j in 30 ml abs. CH_2Cl_2 wurde mit 760 mg (20 mmol) LiAlH_4 versetzt und 5 Tage unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Dann wurden 4 ml 4proz. NaOH-Lösung tropfenweise zugegeben und 12 Std. weitergerührt. Die organische Lösung wurde filtriert und im RV. eingedampft. Nach der Destillation im Kugelrohr verblieben 780 mg (62%) 5f, Sdp. 60-65°/11 Torr. ([14]: 61-62°/12 Torr).

Herstellung von 5-Norbornen-2exo-carbonsäure (5g). Ein Gemisch von 1,5 g (10 mmol) Ester 5i und 800 mg (20 mmol) NaOH in 10 ml H_2O wurde 3 Std. bei 80° gerührt. Dann wurde mit konz. HCl-Lösung sauer gestellt und mit CH_2Cl_2 4mal extrahiert. Trocknen der organischen Phasen über Na_2SO_4 und Eindampfen im RV. ergaben nach der Destillation im Kugelrohr 1,2 g (87%) 5g, Sdp. 130-150°/12 Torr. ([17]: 129°/13 Torr).

Herstellung von 5-Norbornen-2exo-carboxamid (5j). Die Lösung von 15,2 g (100 mmol) Ester 5i in 50 ml Äthanol wurde mit 1 g NH_4Cl versetzt und bei -10° mit Ammoniak-Gas gesättigt. Dann wurde im Bombenrohr 4 Tage auf 80° erwärmt, die Lösung mit 300 ml CH_2Cl_2 verdünnt und 2mal mit 30 ml H_2O gewaschen. Dann wurde die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und im RV. eingedampft. Aus CHCl_3 6,8 g (50%) farblose Plättchen vom Smp. 182-183°. - IR. (KBr): 3060 (CH), 3200 und 3380 (NH_2), 1650 und 1630 (Amid-I- und -II-Banden). - $^1\text{H-NMR}$. ($\text{DMSO}-d_6$): 1,9-2,9 (m, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 6,1 (m, 2 H, H-C(5), H-C(6)); 6,9 (d, br., $J = 36$, 2 H, CONH_2).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ (137,18) Ber. C 70,04 H 8,08 N 10,21% Gef. C 70,00 H 8,16 N 10,20%

Herstellung von 5-Norbornen-2exo-carbonitril (5k). Ein Gemisch von 2,74 g (20 mmol) 5j und 5,7 g (30 mmol) Tosylchlorid in 20 ml Pyridin wurde 2 Tage bei 22° gerührt, mit Eis versetzt und nach 30 Min. mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 3mal extrahiert. Trocknen der vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen im RV. ergaben 2,2 g (92%) 5k vom Sdp. 81°/11 Torr. ([16]: 81°/12 Torr). - IR. (Film): 3060 (CH), 2230 (CN). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0-3,3 (m, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 6,1 (m, 2 H, H-C(5), H-C(6)).

Herstellung von Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-2-carbonsäure-methylester (7i). Zu einer Suspension von 500 mg NaH in 30 ml abs. Äther wurden 1,45 g (4,5 mmol) Ester 1i gegeben. Dann wurde unter

Rühren und unter N_2 bei 22° 1 ml Methanol zugetropft. Nach 2 Std. wurde vom unverbrauchten NaH abfiltriert, die Ätherlösung mit 1N HCl und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im RV. eingedampft. Destillation im Kugelrohr ergab 400 mg (70%) **7i**, Sdp. $70-90^\circ/12$ Torr⁶⁾. - IR. (Film): 1720 ($COOCH_3$). - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,3 (*AB*-Teile von 2 *ABX*-Spektren, 4 H, 2 H-C(5) und 2 H-C(7)); 1,47 (*d*, $J=2$, 2 H, 2 H-C(3)); 1,85 (*s*, 2 H, H-C(1) und H-C(6)); 2,07 (*m*, 1 H, H-C(4)); 3,65 (*s*, 3 H, $COOCH_3$).

$C_9H_{12}O_2$ (152,19) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 70,81 H 8,11%

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-2-carbonsäure (**7g**) wurde quantitativ durch Verseifen von **7i** mit 3N NaOH erhalten, Smp. 120° ([18]: $119-120^\circ$).

Herstellung von Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-2-carboxamid (**7j**). Eine Lösung von 2 g (14,5 mmol) **7g** in 15 ml abs. $CHCl_3$ /Thionylchlorid 2:1 wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde im RV. zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 10 ml konz. wässrigem Ammoniak versetzt und 3mal mit 20 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen im RV. ergaben nach der Sublimation i. HV. 1,8 g (90%) **7j** vom Smp. 220° ([18]: $219-222^\circ$).

Herstellung von Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-2-carbonitril (**7k**). Eine Lösung von 1,5 g (11 mmol) **7j** in 15 ml abs. Acetanhydrid wurde 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde im RV. eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr lieferte 1,0 g (90%) **7k**, Sdp. $80-100^\circ/12$ Torr.

C_8H_9N (119,166) Ber. C 80,63 H 7,61 N 11,76% Gef. C 80,41 H 7,81 N 11,80%

Herstellung von 2-Nitrotricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**7s**). Rasch wurden 600 mg (1,93 mmol) Nitro-norbornylester **1s** [5a] mit 600 mg NaOH fein zerrieben und im Kugelrohr während 2 Std. bei 10 Torr allmählich auf 180° erhitzt. Das Destillat wurde in wenig Pentan aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und vorsichtig eingedampft. Kugelrohrdestillation bei $110^\circ/10$ Torr ergab 195 mg (73%) GC.-reines **7s**.

$C_7H_9NO_2$ (139,16) Ber. C 60,42 H 6,52 N 10,07% Gef. C 60,63 H 6,71 N 10,04%

Solvolysen. - *Allgemeine Vorschrift.* In der Regel wurden $4 \cdot 10^{-2}M$ Lösungen der Norbornyl-ester **1** oder **2** in 70proz. wässrigem Dioxan während 10 Halbwertszeiten, d.h. bei den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen, in Gegenwart von 2 Äquiv. Triäthylamin umgesetzt. Im Falle der Aminhydrochloride **1p** und **2p** sowie **1r** und **2r** wurden zusätzlich 1 Äquiv. NaOH, im Falle des Salzes **1h** und **2h** zusätzlich 3,3 Äquiv. NaOH zugesetzt.

Analyse der Produkte. Proben der Reaktionslösungen wurden direkt in den Gas-Chromatographen (Perkin-Elmer F 11) eingespritzt unter Verwendung der folgenden Kolonnen: a) für die Verbindungen **1a-c**, **1e**, **1i-l**, **2a-c**, **2e** und **2i-l** 3% Carbowax 20 M auf Chromosorb W bei $60-190^\circ$; b) für **1f**, **1j**, **2f** und **2j** 5% Apiezon L auf Anakrom bei $80-260^\circ$ und c) für **1g**, **1h**, **2g** und **2h** (nach Ansäuern) 5% FFAP auf Chromosorb W-DMCS bei $100-250^\circ$. Im Falle der fragmentierbaren Verbindungen **1m-r** und **2m-r** sowie bei **1d** und **2d** wurde eine 20-m-Kapillarkolonne mit Siliconöl SE-54 in einem GC.-Apparat Carlo Erba verwendet. Die Retentionszeiten wurden mit Hilfe von authentischen Proben und Eichgemischen geeicht. Die quantitative Auswertung der Pike erfolgte mit einem Varian-CDS-111-Integrator (vgl. Tabellen 1 und 2).

Aus den Verbindungen **1m-r** und **2m-r** wurde praktisch nur, aus **1d** und **2d** hauptsächlich (3-Cyclopentenyl)acetaldehyd (**13**) gebildet, der wie folgt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert wurde: 0,38 mmol zu hydrolysierender Norbornylester in 5 ml 80 Vol.-% Äthanol wurden während 10 Halbwertszeiten bei der in Tabelle 2 angegebenen Temp. umgesetzt. Dann wurden 0,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2,5 ml konz. H_2SO_4 -Lösung/ H_2O 2:3 gelöst, mit 5 ml Äthanol verdünnt und zu obiger Reaktionslösung gegeben. Nach 18 Std. bei 20° wurde durch Zugabe von Wasser die Fällung vervollständigt, der kristalline gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 i. V. getrocknet: 97-99% 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **13**, Smp. $125-127^\circ$, nach Umkristallisieren aus Aceton/Wasser $126-127^\circ$.

$C_{13}H_{14}N_4O_4$ (290,28) Ber. C 53,79 H 4,86 N 19,30% Gef. C 53,85 H 4,87 N 19,43%

⁶⁾ In [18] ohne physikalische Daten beschrieben.

Tabelle 2. Temperatur, Dauer und Produkte der Reaktion von 6exo-substituierten 2exo- und 2endo-Norbornylestern in 70proz. Dioxan

Reaktant	Temp. [°C]	Dauer [Std.]	Produkte				
1a	40	1,3		5a ¹⁾			
2a	90	3,3	3a [19]	–	7a [10]		
1b	50	1,4					
2b	90	4,3	3b [5a]	4b ²⁾	5b [20]		
1c	80	6,7					
2c	120	3,3	3c [5a]	4c ²⁾	5c ²⁾		
1d	120	33					
2d	130	2,2	3d [5a]	5d [9]	6d [9]		
1e	50	2,7		4e ²⁾		–	
2e	110	1	3e [5a]	–	5e ²⁾	8 ³⁾	
1f	50	1,7				–	
2f	110	1,4	3f [5a]	4f ²⁾	5f ²⁾	9 ³⁾	
1g	120	1,8					
2g	120	5,8	3g [5a]	5g ²⁾	6g [17]	7g ²⁾	10 [21]
1h	50	0,3					
2h	70	17	3h [5a]	5h ²⁾	7h ²⁾	10 [21]	
1i	110	5					
2i	120	9	3i [5a]	4i ³⁾	5i [5a]	6i ³⁾	7i ²⁾ 10 [21]
1j	100	1,4					
2j	120	2,4	3j [5a]	5j ²⁾	–	10 [21]	
1k	130	38					
2k	130	40	3k [5a]	5k ²⁾	6k [16]	7k ²⁾	10 [21]
1l	120	19					
2l	120	19,5	3l [5a]	4l ⁴⁾	5l [5a]	12 ⁴⁾	
1m	100	0,3					
2m	100	1	13 ²⁾				
1n	100	0,3					
2n	100	2,4	13 ²⁾				
1o	100	0,3					
2o	100	5	13 ²⁾				
1p	25	8,7					
2p	70	7,5	13 ²⁾				
1q	100	0,4					
2q	120	1,7	13 ²⁾				
1r	25	2,1					
2r	70	30,5	13 ²⁾				
1s	150	8,8	Verharzung				

¹⁾ Käuflich bei Fluka.²⁾ Diese Arbeit.³⁾ Unveröffentlichte Versuche [15].⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche [22].

Nachweis der Fragmentierung von 1p und 1r. Der Ester **1p** wurde mit 2N NaOH in 80proz. Äthanol 15 Std. unter Rückfluss erhitzt und der freigesetzte Ammoniak mittels eines N₂-Stroms durch den Kühler in wässrige Jodwasserstoffsäure geleitet. Eindampfen bei 100°/13 Torr und Trocknen des Rückstandes ergaben 100,1% reines Ammonium-jodid. Im Falle von **1r** wurde das durch Fragmentierung gebildete Dimethylamin wie beschrieben [23] mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in das *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid übergeführt. Ausbeute 99%, Smp. nach Kristallisation aus Hexan 81–82°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. C. Brown, 'The Nonclassical Ion Problem', with comments by P. v. R. Schleyer, Plenum Press, New York 1977.
- [2] P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson & W. E. Watts, J. Amer. chem. Soc. 87, 375 (1965).
- [3] P. v. R. Schleyer, P. T. Stang & D. J. Raber, J. Amer. chem. Soc. 92, 4725 (1970).
- [4] G. W. Oxe & D. Wege, Tetrahedron Letters 1971, 457.
- [5] a) W. Fischer, C. A. Grob & G. von Sprecher, Helv. 63, 806 (1980); b) W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner. *ibid.* 63, 816 (1980).
- [6] W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, Tetrahedron Letters 1979, 473, 1901, 1905.
- [7] S. Winstein & D. Trifan, J. Amer. chem. Soc. 74, 1147, 1154 (1952).
- [8] S. Winstein, E. Clippinger, R. Howe & E. Vogelfanger, J. Amer. chem. Soc. 87, 376 (1965).
- [9] J. Paasivirta, Suomen Khemist. 38b, 130 (1965); *idem*, *ibid.* 44b, 135 (1971).
- [10] J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett & R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 72, 3116 (1950).
- [11] K. B. Becker & C. A. Grob, Helv. 56, 2723, 2733, 2747 (1973).
- [12] C. A. Grob, Angew. Chemie 81, 543 (1969); *ibid.* Int. Ed. 8, 535 (1969).
- [13] W. Fischer & C. A. Grob, Helv. 61, 1588 (1978).
- [14] K. Alder & E. Windemuth, Chem. Ber. 71, 1939 (1938).
- [15] B. Günther, Dissertation Universität Basel, in Vorbereitung.
- [16] K. Alder, K. Heimbach & R. Reubke, Chem. Ber. 91, 1516 (1958).
- [17] K. Alder & G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 514, 216 (1934).
- [18] H. Hart & R. A. Martin, J. org. Chemistry 24, 1267 (1959).
- [19] H. C. Brown & G. Zweifel, Organic Reactions 13, 1 (1963).
- [20] H. Kwart & L. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. 83, 4552 (1961).
- [21] S. Beckmann & H. Geiger, Chem. Ber. 94, 48 (1961).
- [22] R. Hanreich, Dissertation Universität Basel, in Vorbereitung.
- [23] C. A. Grob, F. Ostermayer & W. Raudenbusch, Helv. 45, 1672 (1962).