

17. Über die Reaktion 1,2-disubstituierter Norbornane mit Dinatriumtetracarbonylferrat (-II)

Vorläufige Mitteilung

von **Hugo Camenzind**, **Ulrich Christian Vögeli** und **Reinhart Keese**¹⁾

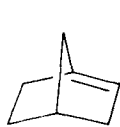
Institut für organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(5.XI.82)

Summary

Reductive elimination at 1,2*exo*-diiodonorbornane (**6**) was induced by *Collman's* reagent. Surprisingly, 1,2*endo*-diiodonorbornane (**9**) and 1-iodo-2*endo*-trifluoromethylsulfonyloxy-norbornane (**10b**) lead only to reactions of the substituent in 2-position. Mechanistic aspects are related to the reactions of monosubstituted iodonorbornanes with *Collman's* reagent.

Einleitung. – Nach wie vor ist die Reaktivität von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (**1**) weitgehend unbekannt. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass das hoch reaktive *Bredt*-Olefin **1** [1] im Gegensatz zu Bicyclo[3.3.1]-1-nonen (**2**) [2], Bicyclo[4.2.1]-1-nonen (**3**) und Bicyclo[4.2.1]-1(8)nonen (**4**) [3] selbst unterhalb Raumtemperatur nicht isoliert werden konnte. Es lag daher nahe, **1** durch reversible Cycloadditionen abzufangen, wie dies beispielsweise bei **3** und **4** gelingt [4].



1



2



3

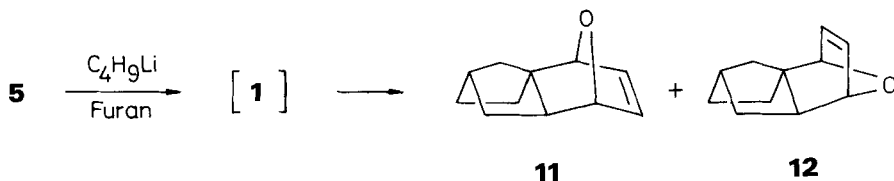


4

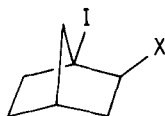
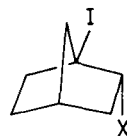
Es stellte sich jedoch heraus, dass die typischen [2+4]-Cycloaddukte **11** und **12**, wie sie bei der Reaktion von **5** mit Butyllithium *via* **1** mit Furan entstehen (*Schema 1*), dafür nicht in Frage kommen, da **12** bis 260° stabil ist [5]. Die reversible Stabilisierung von **1** als Komplex mit Bistriphenylphosphan-platin(O) [4] war nicht sehr erfolgversprechend, da die Elektrolyse von 1-Jod-2*exo*-bromnorbornan (**5**) [6] in einem Gemisch aus Furan und Tetrahydrofuran zwar die

¹⁾ Korrespondenzautor.

Schema 1



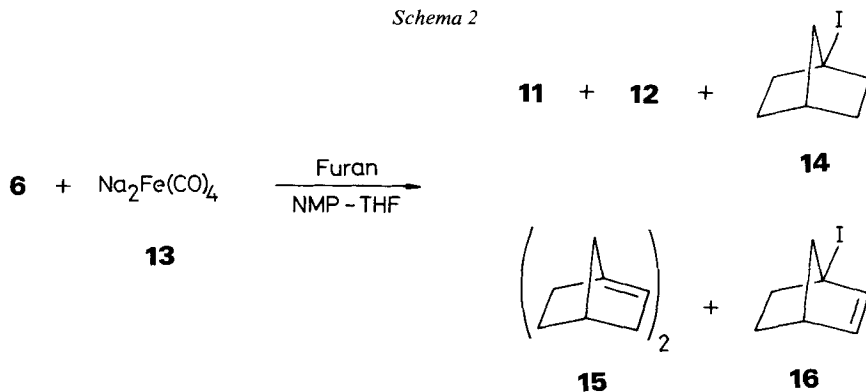
Furanaddukte **11** und **12** im erwarteten Verhältnis 25:75 ergab, die Ausbeute aber stark von der relativen Menge Furan abhing [7]: Bei einem molaren Verhältnis von 1:10 entstehen nur noch 1% der Furanaddukte. Dies spricht für eine hohe spezifische Geschwindigkeit der Dimerisierung von **1** relativ zur Cycloaddition mit Furan. Ein orientierender Versuch, bei dem **5** in Gegenwart von 0,3 Mol-Äquiv. Bistriphenylphosphan-äthylen-platin(O) bei -30° in Tetrahydrofuran elektrolysiert wurde, ergab ein Produkt, das wegen seiner Labilität nicht charakterisiert werden konnte, jedoch zu einem der Dimeren von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (**15**) führte [7]. Wegen der besonderen Bindungsverhältnisse und chemischen Eigenschaften, wie möglicherweise einer hohen Tendenz zur Isomerisierung [4b], wurde dieses Konzept der reversiblen Stabilisierung von **1** als Komplex eines Übergangsmetalls weiterverfolgt. Wir berichten hier über unsere Resultate bei der Reaktion von 1,2-Dijod-norbornan (**6**) [8] mit Collman's Reagens (**13**).

**5** X = Br**6** X = I**7a** X = OH**b** X = OSO₂CF₃**c** X = OSO₂-p-C₆H₄-CH₃**8** X = Br**9** X = I**10a** X = OH**b** X = OSO₂CF₃**c** X = OSO₂-p-C₆H₄-CH₃

Resultate und Diskussion. – Bei der Reaktion von 1,2-*exo*-Dijod-norbornan (**6**) [8] mit Dinatriumtetracarbonylferrat(-II) (**13**) in einem Gemisch von Tetrahydrofuran/*N*-Methylpyrrolidon/Furan 34:10:56 (v/v) bei tiefer Temperatur entstehen die Furanaddukte **11** und **12** mit sehr variabler Ausbeute, aber in dem für freies **1** [1] typischen Verhältnis von 25:75. Daneben wurden 1-Jod-norbornan (**14**), das Dimere **15** von **1**, sowie Spuren von 1-Jod-norbornen (**16**) gefunden; in einer dieser Reaktionen konnte auch Norbornan nachgewiesen werden. Ohne Furan entstehen im wesentlichen **14** und das Dimere **15** (Schema 2).

Bei der analogen Reaktion von 1,2-*endo*-Dijod-norbornan (**9**) [8] konnten weder die Furanaddukte **11** und **12**, noch Dimere von **1** (**15**) nachgewiesen werden, es entstanden lediglich 1-Jod-norbornan (**14**) und 1-Jod-norbornen (**16**). In gleicher

Schema 2



Weise verhielt sich Trifluormethansulfonsäureester (Triflat) von 1-Jod-2-*endo*-hydroxy-norbornan **10b**²⁾.

Werden hingegen die *endo*-Verbindungen **9** und **10b** mit Butyllithium in Furan umgesetzt, so entstehen die Furanaddukte **11** und **12** jeweils im erwarteten Verhältnis (vgl. Tab.). Auch die *p*-Toluolsulfonsäureester (Tosylate) des *exo*- bzw. *endo*-Jodhydrins **7c** bzw. **10c** reagieren mit Butyllithium und Furan leicht zu **11** und **12**.

Tabelle. Ausbeuten und Verhältnisse der Furanaddukte **11** und **12** aus der Reaktion von 1,2-disubstituierten Norbornanen mit Butyllithium in Gegenwart von Furan

1,2-Disubstituiertes Norbornan	Furanaddukte 11 und 12	
	Ausbeute [%]	Verhältnis 11 : 12
7c	93	27:73
9	44	22:78
10b	15	26:74
10c	31	25:75

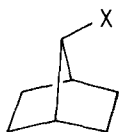
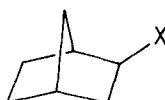
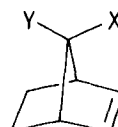
Der Unterschied in der Reaktivität zwischen Butyllithium und *Collman's* Reagens gegenüber den 1,2-disubstituierten Norbornanen ist markant. Dass sich ausserdem *exo*- und *endo*-1,2-Dijod-norbornan **6** bzw. **9** gegenüber **13** so unterschiedlich verhalten, ist bemerkenswert und deutet auf ein komplexes Reaktionsgeschehen hin.

Bei einer mechanistischen Interpretation ist davon auszugehen, dass es sich bei *Collman's* Reagens **13** um ein Supernukleophil handelt, das mit vielen primären, aber auch mit sekundären Alkylhalogeniden und Toluolsulfonsäureestern – bei letzteren unter Inversion der Konfiguration – reagiert. Aus den so gebildeten Alkyltetracarbonylferraten (-I) entstehen mit Säuren Alkane; mit Kohlenmonoxid werden in einem weiteren, unter Retention verlaufenden Reaktionsschritt Acyltetra-

²⁾ Der Trifluormethansulfonsäureester von 1-Jod-2-*exo*-hydroxy-norbornan (**7b**) war zu labil, als dass er für eine analoge Reaktion zur Verfügung stand.

carbonylferrate (-I) gebildet, die ihrerseits nach oxydativer Aufarbeitung Carbon-säuren ergeben [9].

Um zu klären, ob eine solche Reaktionsweise bei **6** überhaupt in Frage kommt, wurden die Norbornyljodide **14** und **17a–20a** mit **13** und anschliessend mit Essig-säure umgesetzt. Bei **17a** und **18a** konnte wie erwartet Norbornan nachgewiesen werden. Während **17a** und **18a** mit **13** reagieren, wobei **18a** wesentlich rascher als **17a** umgesetzt wird, ist 1-Jod-norbornan (**14**) unter den gleichen Reaktions-bedingungen weitgehend inert.

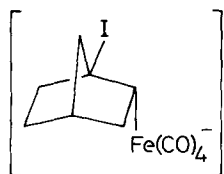
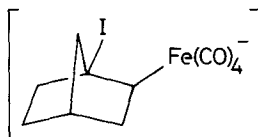
**17 a** X = I**b** X = COOH**c** X = COOCH₃**18 a** X = I**b** X = COOH**c** X = COOCH₃**d** X = Br**19 a** X = I**b** X = COOH**c** X = COOCH₃**d** X = Br**20 a** X = I, Y = H**b** X = COOCH₃, Y = H**c** X = H, Y = COOCH₃**d** X = H, Y = OH**e** X = H, Y = CN

Wird **17a** mit *Collman's Reagents* (**13**) und Kohlenmonoxid umgesetzt, entsteht nach Oxydation die Carbonsäure **17b**. Analog wurde ein (9:1)-Gemisch von *2endo*- und *2exo*-Jod-norbornan (**18a** und **19a**) umgesetzt. Da hier ein (1:9)-Gemisch von *2endo*- und *2exo*-Norbornancarbonsäure (**18b** und **19b**) entstand, verläuft die Substitutionsreaktion bei beiden stereoisomeren 2-Jod-norbornanen unter Inversion. Hingegen verläuft bei **20a** die Substitution wesentlich weniger selektiv: Aus reinem **20a** entstand nach Oxydation und Veresterung ein (3:7)-Gemisch der *syn*- und *anti*-Verbindungen **20b** und **20c**. Dieses Verhältnis liegt in der gleichen Grössenordnung, wie es bei der Carboxylierung der aus 7*syn*-Brom-norbornen hergestellten *Grignard*-verbindung beobachtet wird (**20b/20c** 1:2; Gleichgewicht **20b/20c** 55:45) [10]. Abgesehen von der geringen Stereoselektivität bei **20a** entsprechen diese Ergebnisse dem bekannten Reaktivitätsmuster von *Collman's Reagents* (**13**).

Auch die Beobachtung, dass **5** mit Bromid als Abgangsgruppe im Gegensatz zu **6** nur langsam mit **13** reagiert, passt in das mechanistische Bild, ebenso die viel grössere Reaktivität des Triflates **10b** im Vergleich mit dem Tosylat **10c**³⁾.

Überträgt man diese für *Collman's Reagents* (**13**) typische Reaktionsmuster auf die Dijodide **6** und **9**, müsste man erwarten, dass daraus zunächst **21** und **22** gebildet würden. Die Reaktion mit Essigsäure würde dann in beiden Fällen 1-Jod-norbornan (**14**) ergeben. Zu unserer Überraschung entstand jedoch weder aus **6** noch aus **9** bei der Reaktion mit **13** und anschliessender Behandlung mit deuterierter Essig-säure (CH₃COOD) deuteriertes **14**. Hingegen war **14**, das aus **6** mit *Collman's Reagents* [Na₂Fe(CO)₄ · 1,5 dioxan!] in (D₈)Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht worden

³⁾ In S_N2-Reaktionen reagieren Triflate 10⁴mal rascher als Toluolsulfonsäureester [11].

**21****22**

war, nach dem Aufarbeiten mit Essigsäure zu *ca.* 17% deuteriert. Dies spricht dafür, dass bei der Reaktion von **6** mit **13** ein Zwischenprodukt entsteht, das aus Dioxan bzw. Tetrahydrofuran ein H-Atom abstrahieren kann. Würden aus **6** bzw. **9** die Zwischenprodukte **21** bzw. **22** wirklich gebildet, so könnte man vermuten, dass **22** rascher zu $\Delta^{1,2}$ -Norbornen (**1**) reagiert als **21**. Folgende Beobachtung legt dies nahe [1b]: Die durch Butyllithium induzierte reduktive Bisdehalogenierung führt bei 1-Jod-2-*endo*-brom-norbornan (**8**) zu einem (Lithium/Jodid)-Austausch, dem eine Abspaltung von Bromid-Ion folgt. Dieser Reaktionsschritt läuft so langsam ab, dass durch Protonierung 2-*endo*-Brom-norbornan (**18d**) entsteht. Bei 1-Jod-2-*exo*-Brom-norbornan (**5**) ist die dem (Lithium/Jodid)-Austausch folgende Abspaltung hingegen zu rasch, als dass 2-*exo*-Brom-norbornan (**19d**) durch Protonierung abgefangen werden könnte. Obwohl bei **6** bzw. **9** die Reaktion mit *Collman's* Reagens zu einer Entfernung des I-Atoms in 2-Stellung und nicht wie bei der Reaktion von **5** und **8** mit Butyllithium am Brückenkopf führt, ist doch zu erwarten, dass das *exo*-Zwischenprodukt **22** sich rascher als **21** unter Bildung von **1** fragmentieren würde⁴⁾.

Nun wurde aber eingangs erwähnt, dass nur bei der Reaktion von 1,2-*exo*-Dijod-norbornan (**6**) mit **13** die Furanaddukte **11** und **12** entstehen. Dies deutet darauf hin, dass Tetracarbonylferrat(-II) (**13**) mit **6** mechanistisch anders als mit **9** reagiert.

Zusammenfassung. – *Collman's* Reagens (**13**) verhält sich vor allem gegenüber primären Alkylhalogeniden und -tosylaten als Supernukleophil mit einer Reihe von präparativ interessanten Folgereaktionen [9e]. Bei sekundären Substraten wie Jod-norbornanen treten vermehrt Nebenreaktionen auf. *Exo*- und *endo*-1,2-Dijod-norbornan (**6** und **9**) reagieren mit *Collman's* Reagens markant unterschiedlich. Die vorliegenden Resultate deuten bei Reaktionen von **13** mit speziellen Substraten auf mechanistische Alternativen, wobei möglicherweise radikalische Zwischenprodukte gebildet werden.

Herrn Dr. H. U. Blaser danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie vom Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie wurde uns grosszügige Unterstützung zuteil.

⁴⁾ Neben dieser Fragmentierung könnte **1** aus **22** durch stereochemisch bevorzugt *syn*-ablaufende β -Eliminierung entstehen. Solche β -Eliminierungen, bei denen Olefine und Übergangsmetallhalogenide entstehen, sind bekannt [12].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. S. [4b] [6]. Alle Reaktionen mit Dinatriumtetracarbonylferrat(-II), das 1,5 Mol-Äquiv. Dioxan enthält (nach [9e] hergestellt oder von *Alfa-Ventron*, Karlsruhe, bezogen), wurden unter Ar durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden verwendet: CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Furan (destilliert und kurz vor der Reaktion durch basisches Aluminiumoxid filtriert), Diäthyläther (über LiAlH_4 destilliert), Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan (über Kalium mit etwas Benzophenon destilliert), *N*-Methylpyrrolidon (NMP) (über Calciumhydrid destilliert).

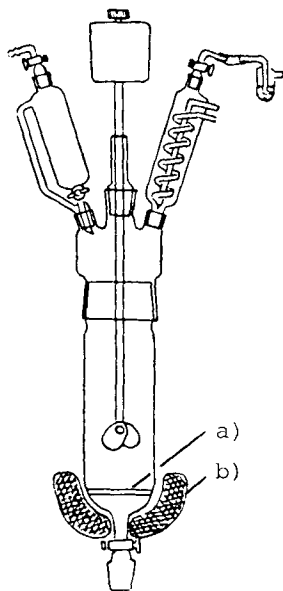
Herstellung von Dinatriumtetracarbonylferrat(-II) · 1,5 Dioxan (13) (*Collman's Reagents*). Diese Verbindung wurde nach [9e] in einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit G-3 Fritte (*Fig.*) hergestellt. Das fast weisse Pulver wurde unter striktem O_2 -Ausschluss in einer *Dribox* (*Vacuum Atmospheres*) abgefüllt. Zur Bestimmung des Gehaltes wurde in eine Lösung von 0,77 g (2,23 mmol) **13** in 50 ml THF und 5 ml NMP bei RT. unter Ar ein Gemisch aus 0,525 ml (0,66 g, 2,46 mmol) 1-Joddecan und 0,2 ml (0,177 g) Decalin injiziert. Nach 3 Std. wurde zum braunen Gemisch 0,2 ml Essigsäure gegeben, nach weiteren 20 Min. mit 50 ml Äther verdünnt, mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die org. Phase auf ca. 50 ml eingengt und gas-chromatographisch aus dem Verhältnis Decan/Decalin der Gehalt von **13** zu 98% bestimmt.

Herstellung von Ausgangssubstanzen. 1,2*exo*-Dijod-norbornan (**6**) und 1,2*endo*-Dijod-norbornan (**9**) wurden nach [8] hergestellt.

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure[1-jod-2-*exo*-norbornyl]ester (7c**).** Dieser Ester wurde aus 1-Jod-2-*exo*-hydroxynorbornan (**7a**) [8] und Tosylchlorid in CHCl_3 in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin hergestellt und aus Pentan/Äther kristallisiert. Smp. 111–112°. $\text{Rf}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 0,59. – IR.: 2980 m , 2950 m , 2880 m , 1370, 1355, 1175, 930, 885, 835, 820, 790, 780, 670, 555. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,8–2,5 (Stapel, 12 H); 4,33 (*m*, 1 H); 7,32 und 7,82 (*AA'BB'*-System, J_{AB} = 8,0, je 2 H). – MS.: 393 (3), 392 (24, M^+), 193 (54), 192 (30), 157 (27), 155 (100), 93 (24), 91 (95), 66 (22), 65 (32).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{IO}_3\text{S}$ (329,3) Ber. C 42,87 H 4,37 S 8,17 I 32,36% Gef. C 42,80 H 4,37 S 8,15 I 32,23%

Herstellung von Trifluormethansulfonsäure[1-jod-2-*endo*-norbornyl]ester (10b**).** – a) 1-Jod-2-*endo*-hydroxy-norbornan (**10a**). Eine Lösung von 5,5 g (23,3 mmol) 1-Jod-norbornan-2-on [8] in 25 ml THF wurde bei 0° zu einer Suspension von 0,52 g (13,7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml THF getropft und 18 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 ml 10proz. Schwefelsäure und Äther



Figur. Apparatur zur Herstellung von **13**. a) G-3 Fritte, b) Heizkalotte.

versetzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 5,53 g Jodhydrin (88,7%), das nach GC. (CW) aus einem (11:89)-Gemisch von **7a** und **10a** bestand. Reines **10a** wurde durch präparative GC. (CW) gewonnen. Smp. 47–48°; Rf(CH₂Cl₂) 0,31. – IR. (CHCl₃): 3720–3350_w, 3580_m, 2975, 1090, 1035, 1025, 846. – IR. (KBr): 2865, 1288, 1250, 1232, 1087, 1037, 1021, 842, 738. – ¹H-NMR.: 0,9–2,34 (Stapel, 8 H); 2,34–2,80 (m, 2 H); 4,38 (br. d, 1 H). – MS.: 239 (3), 238 (45, M⁺), 193 (13), 192 (10), 111 (87), 93 (100), 91 (24), 77 (19), 67 (62), 66 (15), 55 (13), 42 (10).

C₇H₁₁IO (238,1) Ber. C 35,32 H 4,66 I 53,31% Gef. C 35,49 H 4,60 I 53,59%

b) *Trifluormethansulfonsäure* [1-jod-2-endo-norbornyl]ester (**10b**). Dieses Triflat wurde bei –15° aus 1,01 g (4,24 mmol) **10a** und 1,72 g (6,11 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in einer Lösung aus 15 ml Pyridin und 5 ml CHCl₃ hergestellt. Nach 13 Std. bei –10°–0° wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Äther versetzt, je 2mal mit 30 ml 2N HCl und 10 ml Natriummetabisulfidlösung geschüttelt. Die orangegelbe org. Phase wurde eingengt und in Pentan/Äther 4:1 mit Aktivkohle behandelt. Bei –75° kristallisierte 0,74 g (47,2%) reines **10b** in feinen weissen Nadeln. Smp. 65°–66°; Rf(Pentan/Äther 4:1) 0,65. – IR. (KBr): 2985, 1450, 1410, 1392, 1370, 1248, 1218, 1198, 1150, 1138, 992, 965, 930, 915, 899, 745, 615, 585, 525. – ¹H-NMR.: 1,25–2,7 (Stapel, 9 H); 5,23 (br. d, J = 10,0, 1 H). – MS.: 370 (24, M⁺), 243 (18), 192 (23), 93 (100), 91 (43), 77 (34), 67 (24), 65 (28).

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure [1-jod-2-endo-norbornyl]ester (**10c**). Dieser Ester wurde analog zu **7c** und **10a** hergestellt, chromatographisch an Silicagel mit CH₂Cl₂ gereinigt, aus Pentan/Äther 1:1 kristallisiert und in einer Ausbeute von 44% erhalten. Smp. 97°, Rf(CH₂Cl₂) 0,61. – IR. (KBr): 1345, 1310, 1180, 1105, 970, 880, 845, 825, 820, 670, 580, 560. – ¹H-NMR.: 1,20–2,73 (Stapel, 12 H); 4,80 (br. d, J = 10,0, 1 H); 7,38 und 7,88 (A'A''BB'-system, J_{AB} = 8, je 2 H). – MS.: 393 (4), 392 (27, M⁺), 193 (51), 192 (23), 157 (24), 155 (100), 91 (69), 65 (22).

C₁₄H₁₇IO₃S (292,3) Ber. C 42,87 H 4,37 S 8,17 I 32,36% Gef. C 43,00 H 4,39 S 8,30 I 32,28%

Herstellung von 7-Jod-norbornan (**17a**). Zu einer Mischung aus 13,5 g (69,5 mmol) Kaliumazodicarboxylat [22], 3,0 g (13,5 mmol) *syn*-7-Jod-norborn-2-en (**20a**)⁵ und 150 ml Dioxan wurde während 4 Std. eine Lösung von 4,1 ml Essigsäure in 40 ml Dioxan getropft. Nach 12 Std. wurde nochmals die gleiche Menge Essigsäure in Dioxan zugegeben. Nach weiteren 32 Std. wurde auf Eis gegossen, mit 60 ml Pentan extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation (10 Torr, Ofentemp. < 135°) ergab 2,57 g (85,7%) GC.-reines (AL) **17a**. – IR. (flüssig): 2960, 2915, 2875, 1455, 1310, 1215, 700. – ¹H-NMR.: 1,0–2,5 (Stapel, 10 H); 3,85 (m, 1 H). – ¹³C-NMR.: 27,0 (t, stark gekoppelt); 28,4 (t, stark gekoppelt); 35,9 (d); 44,0 (d). Diese δ-Werte stimmen innerhalb ± 0,24 ppm mit den publizierten [23] überein. – MS.: 222 (38, M⁺), 96 (0,1), 95 (100), 93 (1,3), 67 (63,8), 55 (0,1), 41 (0,1), 39 (0,1), 28 (37,5).

Umsetzung von Norbornyl-jodiden und -sulfonsäureestern mit Collman's Reagents 13 ohne CO. – a) *Mit 1,2-exo-Dijod-norbornan* (**6**). Zu der sich braun färbenden Lösung von 3,3 g (9,65 mmol) **13** in 30 ml THF/NMP/Furan 3:1:5 (v/v) wurde binnen 40 Min. bei –75° unter Ar eine Lösung von 1,84 g (5,28 mmol) **6** [8] in 20 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches getropft. Nach 15 Std. wurde bei 0° die Lösung von 2 ml 25proz. Salzsäure in 5 ml CH₃OH injiziert. Das schwarze Gemisch wurde nach 15 Min. auf Eiswasser gegossen, mit Pentan extrahiert und aufgearbeitet. Das grüne Öl ergab, an Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert, zwei Fraktionen, in denen gas-chromatographisch (AL) die folgenden Produkte nachgewiesen und spektroskopisch (IR., ¹H-NMR., MS., bei **15** nur MS.) identifiziert wurden: **11** und **12** [1] (33,7%, **11/12** = 24:76), **14** [8] (6,4%), **15** [8] (22,5%).

b) *Mit 1,2-endo-Dijod-norbornan* (**9**). Analog zu a) wurden zu einer Lösung von 0,125 g (0,621 mmol) **13** in 10 ml THF und 2 ml NMP 0,167 g (0,48 mmol) **9** [8], gelöst in 5 ml Furan, zugetropft. Die mit Essigsäure versetzte und aufgearbeitete Lösung wurde eingedampft und mit Äther auf 5 ml verdünnt. Gas-chromatographisch (CW) wurden darin die folgenden Produkte nachgewiesen und mit Hilfe einer Referenzlösung von **14** die Ausbeuten bestimmt: **14** (90,1%), **16** [8] (11,9%). Die Produkte **11**, **12** und **15** wurden nicht beobachtet.

c) *Mit Trifluormethansulfonsäure* [1-jod-2-endo-norbornyl]ester (**10b**). Analog zur Umsetzung von **9** wurden 0,16 g (0,43 mmol) **10b** mit **13** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden die Produkte **14** (49%) und **16** (3,4%) gas-chromatographisch bestimmt.

⁵) Nach [17] aus Norbornen in zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 10% hergestellt. – ¹³C-NMR.: 21,8; 45,6; 50,9; 134,4.

d) *Mit den Jodiden 14 [8], 17a und 18a*⁶⁾. Eine Lösung von 1,11 g (5 mmol) des jeweiligen Jodides in 25 ml THF/NMP 4:1 bei -5° unter Ar wurde zu 1,78 g (5,14 mmol) **13** in 135 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches getropft. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde mit Essigsäure versetzt, auf Eis gegossen, mit Decan extrahiert und gas-chromatographisch⁷⁾ (*AL*) das Verhältnis Norbornan/eingesetztes Norbornyliodid bestimmt: **14** (9 Std.) 20:80, **17a** (9 Std.) 84:16, **18a** (1 Std.) 100:0.

Umsetzung von Norbornyl-jodiden mit Collman's Reagents 13 und CO. – a) *Mit 7-Jod-norbornan (17a)*. Unter einem langsamen Strom von Kohlenmonoxid wurden 0,80 g (3,64 mmol) **17a** mit 2,16 g (6,24 mmol) **13** in 210 ml THF bei 0° versetzt. Nachdem 4 Std. O_2 durchgeleitet worden war, wurden langsam 0,9 ml (17,6 mmol) Br_2 injiziert. Das auf Eiswasser gegebene und mit HCl auf pH 2 angesäuerte Gemisch wurde mit Äther extrahiert und dieser mit $NaHSO_3$ gewaschen. Die ätherische Phase wurde mit 2N NaOH ausgezogen und die wässr. Phase angesäuert. Nach dem Aufarbeiten wurde die Carbonsäure **17b** mit Diazomethan in üblicher Weise verestert, Ausbeute an **17c**: 0,083 g (14,4%). – IR.: 2965, 1725, 1300, 1175, 1145. – 1H -NMR.: 0,83–2,03 (Stapel, 10 H); 2,45 (br. s, 2 H); 3,67 (s, 3 H). – ^{13}C -NMR.: 28,1 (*t*, stark gekoppelt); 29,9 (*t*, stark gekoppelt); 29,2 (*d*); 51,18 (*qa*); 53,7 (*d*); 173,5 (*s*). – MS.: 154 (2, M^+), 122 (19), 100 (100), 95 (22), 80 (22), 69 (16), 67 (27), 55 (14).

IR.- und ^{13}C -NMR.-Spektrum des Esters **17c** stimmen mit denen von 7-Carbomethoxy-norbornan überein, das auf anderem Weg (s. unten) hergestellt wurde.

b) *Mit 18a/19a*. Analog wurde aus einem 9:1-Gemisch von **18a** und **19a**⁶⁾ 0,17 g (11%) 2-Carboxy-norbornan erhalten, das nach dem Verestern mit Diazomethan die Ester **18c** und **19c** im Verhältnis (GC. (*CW*)) 7:93 ergab. Die spektroskopischen Daten stammen von diesem Gemisch. – IR.: 2950, 1720, 1175. – 1H -NMR.: 0,97–2,13 (Stapel, 8 H); 2,13–2,6 (Stapel, 3 H); 3,67 (s, 3 H). – ^{13}C -NMR. von **18c**: 40,4 (*d*, C(1)); 45,9 (*d*, C(2)); 31,9 (*t*, C(3)); 37,0 (*d*, C(4)); 29,1 (*t*, C(5)); 24,9 (*t*, C(6)); 40,1 (*t*, C(7)); 51,3 (*qa*). – ^{13}C -NMR. von **19c**: 40,9 (*d*, C(1)); 46,3 (*d*, C(2)); 34,1 (*t*, C(3)); 36,0 (*d*, C(4)); 29,4 (*t*, C(5)); 28,6 (*t*, C(6)); 36,4 (*t*, C(7)); 51,5 (*qa*); 176,3 (*s*). Die δ -Werte des Norbornangerüsts in den Isomeren **18c** und **19c** stimmen mit Ausnahme von C(1) in **18c** (Abweichung 1 ppm) innerhalb $\pm 0,5$ ppm mit den publizierten [16] überein. – MS. ($\times 10$): 154 (1, M^+), 139 (0,3); 125 (7), 123 (6), 122 (10), 95 (34), 87 (100), 80 (11), 67 (28), 55 (10).

$C_9H_{14}O_2$ (154,2) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 69,85 H 9,20%

c) *Mit syn-7-Jodnorbornen-2-en (20a)*. Aus 2,22 g (10 mmol) reinem **20a**⁵⁾ wurden 0,091 g (6%) der Ester **20b** und **20c** im Verhältnis (GC. (*CW*)) 30:70 erhalten. Die spektroskopischen Daten stammen von diesem Gemisch. – IR.: 2950 m , 2875 m , 1720, 1430 m , 1340 m , 1330 m , 1290 m , 1280 m , 1250, 1155 m , 1122 m , 1090 m , 1040 m , 1025 m . – 1H -NMR.: 0,8–1,5 (Stapel, 3 H); 1,5–2,15 (Stapel, 2 H); 2,4 (br. s, 1 H); 2,9–3,25 (m , 2 H); 5,96–6,15 (m , 2 H). – ^{13}C -NMR. von **20b**: 24,7 (*t*); 44,1 (*d*); 51,2 (*qa*); 62,6 (*d*); 135,4 (*d*); 171,9 (*s*). – ^{13}C -NMR. von **20c**: 22,6 (*t*); 43,1 (*d*); 51,2 (*qa*); 60,98 (*d*); 133,1 (*d*); 171,9 (*s*). – MS.: 152 (15, M^+), 125 (8), 124 (100), 96 (39), 93 (27), 91 (28), 87 (11), 79 (42), 77 (25), 66 (27), 65 (28), 59 (34), 39 (20).

$C_9H_{12}O_2$ (152,2) Ber. C 71,03 H 7,95% Gef. C 70,87 H 8,20%

Herstellung von Vergleichssubstanzen. – *Herstellung von syn- und anti-7-Methoxycarbonyl-norborn-2-en (20b) und (20c)*. – a) 7-anti-Cyan-norborn-2-en (**20e**) [18]. Analog zu **10a** wurden 2,2 g (85proz., 17 mmol) anti-7-Hydroxy-norborn-2-en (**20d**) [19] tosyliert [20]. Das rohe, ölige Tosylat wurde bei 0° mit 10 ml Äthanol aufgenommen und mit einer Lösung von 6,5 g (99,8 mmol) KCN in 75 ml Äthanol/Wasser 2:1 versetzt. Nach 16 Std. Rühren wurde auf Eis-Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Das nach dem Aufarbeiten verbleibende gelbe Öl wurde «flash»-chromatographiert [21] und ergab nach präparativer GC.-Trennung 0,198 g (9,8%) **20e**. – IR.: 2980, 2950, 2238 m , 1323, 1200 m , 875 m . – 1H -NMR.: 0,9–2,3 (Stapel, 4 H); 2,37 (m , 1 H); 3,1 (m , 2 H); 6,03 (*t*, 2 H). – MS.: 120 (1), 119 (10, M^+), 118 (4), 91 (100), 64 (10).

b) *syn- und anti-7-Carbomethoxy-norborn-2-en (20b und 20c)*. Ein Gemisch aus 0,198 g (1,66 mmol) **20e** und 0,2 g (3,56 mmol) KOH wurde in 1 ml Äthylenglykol bei 150° 10 Std. gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, die wässr. Phase mit konz. Phosphorsäure auf pH 2 angesäuert und diese mit Äther extrahiert. Nach dem Aufarbeiten wurde mit ätherischem Diazomethan verestert.

⁶⁾ Hergestellt nach [13]: Gemisch aus **18a** und **19a** im Verhältnis 9:1.

⁷⁾ Der Unterschied in der Empfindlichkeit des FI-Detektors auf Alkyljodide und Kohlenwasserstoffe [14] wurde berücksichtigt.

Die Kugelrohrdestillation (10 Torr, Ofentemp. $< 110^\circ$) ergab 0,094 g (37,2%) eines (44:56)-Gemisches (GC. (CW)) von **20b** und **20c**, das gas-chromatographisch aufgetrennt wurde. – $^1\text{H-NMR}$. von **20b** (80 MHz, (D_6)Aceton): 0,85–1,15 ($\approx d \times d$, 2 H); 1,6–1,85 ($\approx d$, br., 2 H); 2,31 (*m*, 1 H); 3,09 (*m*, 2 H); 3,50 (*s*, 3 H); 5,88 (*t*, 2 H). – $^1\text{H-NMR}$. von **20c** (80 MHz, (D_6)Aceton): 0,75–1,15 ($\approx d \times d$, 2 H); 1,55–1,95 (br. $\approx d$, 2 H); 2,31 (*m*, 1 H); 3,0 (*m*, 2 H); 3,56 (*s*, 3 H); 6,0 (*t*, 2 H). Die δ -Werte entsprechen denen von *Sauers* & *Hawthorne* [10]; Doppelresonanzexperimente haben gezeigt, dass in **20c** H–C(7) mit H(*endo*)–C(5) und H(*endo*)–C(6) gekoppelt ist.

Herstellung von 7-Methoxycarbonyl-norbornan (17c). In Diäthyläther wurde bei -70° **17a** erst mit *t*-BuLi und dann mit CO_2 versetzt. Nach dem Aufarbeiten ergab eine Sublimation (80° , 0,1 Torr) kristallines 7-Carboxy-norbornan (**17b**) mit Smp. $75\text{--}76^\circ$ ([15] $76\text{--}77,5^\circ$) und einem IR.-Spektrum, das dem in [15] entsprach. Veresterung mit Diazomethan lieferte **17c**.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *D. Manser*) ausgeführt. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren verdanken wir Herrn *P. Strähli* und die Massenspektren Herrn *H. Gfeller* (Leitung des MS-Service: Prof. Dr. *U.P. Schlunegger*). Für gas-chromatographische Analysen danken wir Herrn *A. Saxer* (Leitung des GC-Service: Prof. Dr. *H. Arm*). Herrn Dr. *H. Schori* danken wir für die Formelvorlagen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *R. Keese & E. P. Krebs*, *Angew. Chem.* **83**, 254 (1971), *Internat. Ed.* **10**, 262 (1971).
b) *R. Keese & E. P. Krebs*, *Angew. Chem.* **84**, 540 (1972), *Internat. Ed.* **11**, 518 (1972).
- [2] *J. R. Wiseman & W. A. Pleicher*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 956 (1970).
- [3] *K. B. Becker*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 81 (1977).
- [4] a) *E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel, O. Ermer & R. Keese*, *Angew. Chem.* **91**, 746 (1979), *Angew. Chem. Internat. Ed.* **18**, 685 (1979).
b) *E. Stamm, K. B. Becker, P. Engel & R. Keese*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 2181 (1979).
- [5] *E. P. Krebs & R. Keese*, unveröffentlicht.
- [6] *E. P. Krebs & R. Keese*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2029 (1982).
- [7] *E. Stamm & R. Keese*, unveröffentlicht.
- [8] *H. Camenzind, E. P. Krebs & R. Keese*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2042 (1982).
- [9] a) *M. P. Cooke*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6080 (1970).
b) *J. P. Collman, S. R. Winter & D. R. Clark*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1788 (1972).
c) *J. P. Collman, S. R. Winter & R. G. Komoto*, *ibid.* **95**, 249 (1973).
d) *J. P. Collman*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 342 (1975).
e) *Org. Synthesis* **59**, 102 (1980).
- [10] *R. R. Sauers & R. M. Hawthorne*, *J. Org. Chem.* **29**, 1685 (1964).
- [11] *A. Streitwieser, jr., C. L. Wilkins & E. Kiehlman*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1598 (1968).
- [12] *J. K. Kochi*, 'Organometallic Mechanisms and Catalysis', Academic Press, New York 1978, Kap. 12.1.B.
- [13] *H. C. Brown, N. R. De Lue, G. W. Kabalka & H. C. Hedgcock, jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1290 (1976).
- [14] *G. Schomburg*, «Gaschromatographie», Verlag Chemie, Weinheim 1977, Kap. 5.3.2.
- [15] *H. Kwart & L. Kaplan*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4072 (1954).
- [16] *E. Breitmaier & W. Voelter*, « $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie», Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 211.
- [17] *N. H. Werstivik, I. Vancas, J. Warkentin & F. R. S. Clark*, *Can. J. Chemistry* **50**, 291 (1972).
- [18] *H. Tanida & Y. Hata*, *J. Org. Chem.* **30**, 977 (1965).
- [19] a) *Org. Synth.* **48**, 25 (1968).
b) *P. G. Gassman & P. G. Pape*, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).
- [20] *S. Winstein*, *Quart. Rev.* **23**, 141 (1969).
- [21] *W. C. Still, M. Kalm & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978); siehe auch *R. K. Müller & R. Keese*, «Grundoperationen der präp. organischen Chemie», 3. Auflage, Juris-Verlag, Zürich 1981, S. 40; *R. Keese, R. K. Müller & T. P. Toubé*, 'Fundamentals of Preparative Organic Chemistry', Ellis-Horwood Ltd., Chichester, Sussex, England 1982, p. 46.
- [22] *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie. G. Thieme Verlag, Stuttgart, Bd 10/2, S. 816.
- [23] *K. B. Wiberg, W. E. Pratt & W. F. Bailey*, *J. Org. Chem.* **45**, 4936 (1980).