

Bicyclofulvene, IX¹⁾

Stereoelektronische Effekte bei der Addition an 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate

Reinhard W. Hoffmann*, Norbert Hauel und Bernd Landmann

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 6. April 1982

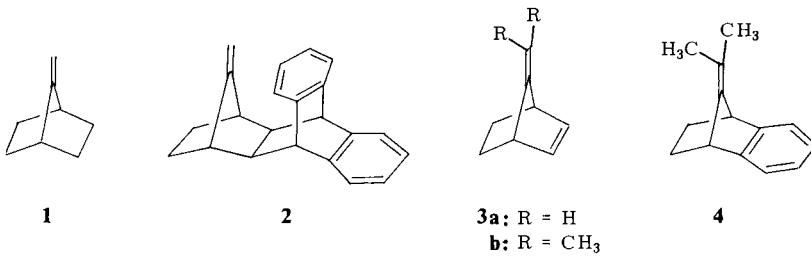
Das Aziridin-Derivat **9** wird bei der Dichlorcarben-Addition, der Hydroborierung und der Hydrierung etwas mehr von der *syn*- als von der *anti*-Seite her angegriffen. Während bei **9** keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen Dreiring und semicyclischer Doppelbindung besteht, lässt sich eine deutliche Orbital-Wechselwirkung bei den Cyclopropan-Derivaten **6** und **7** nachweisen. Dies wird mit einem bevorzugten *anti*-Angriff der genannten Reagenzien auf die Doppelbindung in **6** und **7** in Zusammenhang gebracht.

Bicyclofulvenes, IX¹⁾Stereoelectronic Effects in Additions to 8-Methylenetricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane Derivatives

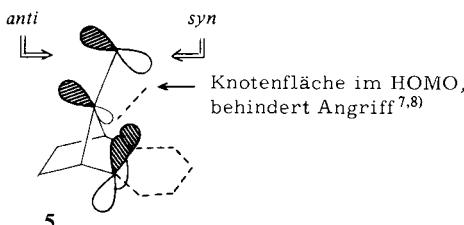
Addition of dichlorocarbene to the double bond of the aziridine derivative **9** as well as hydroboration or hydrogenation proceed with a slight *syn* preference. Whereas **9** lacks significant interaction between the three-membered ring and the semicyclic double bond, interaction is marked in the cyclopropane derivatives **6** and **7**. This is considered to cause the preferred *anti*-attack by the above mentioned reagents.

Oberseite und Unterseite einer Doppelbindung sind nur bei solchen Olefinen gleich, in denen die Ebene der Doppelbindung eine Symmetrieebene des Moleküls ist, wie z. B. bei **1**. Bei anderen Olefinen kann die Störung, die zu einer Ungleichheit der Ober- und Unterseite führt, sterische und elektronische Ursachen haben: So liegt z. B. in **2**²⁾ eine einseitige elektronische und sterische Wechselwirkung vor.

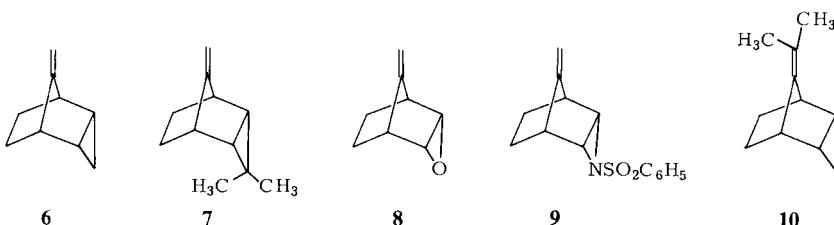
Daß die Doppelbindung in **2** von Elektrophilen *anti* zum Aryl-Rest angegriffen wird, ergibt sich damit allein schon aus sterischen Gründen. Um den Einfluß elektro-



nischer Effekte frei von sterischen Effekten untersuchen zu können, wären Olefine von Interesse, deren Doppelbindung auf einer der beiden Seiten einer Wechselwirkung unterliegt, ohne daß dies zu einer sterischen Abschirmung oder Entschirmung führt. Aus diesem Grunde wurden bisher Verbindungen des Typs **3** und **4** untersucht, bei denen aus den Photoelektronenspektren eine Wechselwirkung der beiden π -Teilsysteme deutlich wird^{3,4)}, die sich auch in einer Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung ausdrückt^{5,6,7)}. Diese einseitige π/π -Wechselwirkung⁷⁾ oder möglicherweise auch σ/π -Wechselwirkung⁴⁾ könnte weiterhin zu einer Abwinklung der Doppelbindung (vgl. **5**) führen. Allerdings liegen bisher keine Strukturbestimmungen vor, die diese qualitativ vorhergesagte Abwinklung belegen. Ebensowenig gibt es Rechnungen, die die Größe einer derartigen Abwinklung aufzeigen.



Die durch diese Wechselwirkungen bedingte Orbitaldistortion⁹⁾ sollte zu einer erhöhten Elektronendichte auf der *anti*-Seite der Doppelbindung führen und den Angriff von Elektrophilen dorthin dirigieren. Es kommt dann zu einer elektronischen Steuerung der Stereoselektivität⁴⁾ zugunsten des *anti*-Angriffs, selbst wenn der *syn*-Angriff sterisch bevorzugt ist. Schwache Elektrophile greifen **3** und **4** in der Tat bevorzugt von der *anti*-Seite an^{4,7,10)}, doch ist nicht klar, ob dies eine Folge der höheren Orbital-Koeffizienten auf der *anti*-Seite ist, oder ob der *syn*-Angriff durch störende sekundäre Orbitalwechselwirkungen erschwert wird^{7,8)}. Andererseits greifen starke Elektrophile **3** und **4** von der *syn*-Seite an⁴⁾, sei es, daß die Steuerung durch eine vorgelagerte π -Komplex-Bildung ausgelöst wird, sei es, daß dies einfach durch die geringere sterische Hinderung der *syn*-Seite bedingt ist. Diese Ergebnisse, einschließlich der an substituierten Derivaten von **4** gewonnenen^{4,11)}, zeigen, daß die die Stereoselektivität bestimmenden Faktoren doch sehr viel komplizierter als erwartet sind.

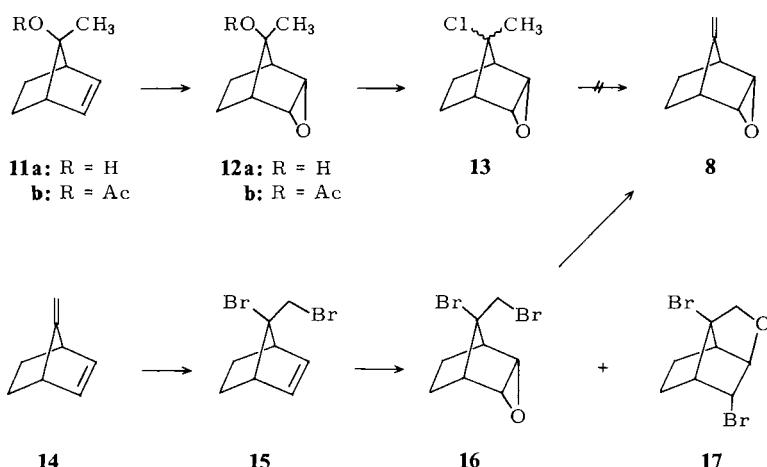


Parallel zu den genannten Arbeiten führten wir Untersuchungen am System **6** aus¹²⁾, das folgende Vorteile bietet: 1. Die Orbitalwechselwirkung zwischen dem e_S -Orbital des Dreiringes und der semicyclischen Doppelbindung in **6** ist größer¹³⁾ als die Wechselwirkungen in **3** und **4**. Dies sollte auch für die aus dieser Wechselwirkung resultierenden

Effekte gelten. 2. Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Walsh- und π -System läßt sich in der Serie **6** bis **9** dadurch abstufen, daß die Energie des e_g -Orbitals des Dreiringes variiert. Sofern die *anti-/syn*-Selektivität bei der Addition von Elektrophilen an die Doppelbindung von **6** von dieser Wechselwirkung bestimmt ist, sollte sie sich entsprechend ändern. 3. Die sterische Abschirmung der *syn*- und *anti*-Seite der Doppelbindung ist bei **6** annähernd gleich, allenfalls ergibt sich eine geringfügige Begünstigung des *syn*-Angriffs¹⁴⁾. Die sterische Situation ändert sich beim Wechsel von **6** zu **7**, **8** oder **9** vermutlich kaum¹⁴⁾. Inzwischen ist mit ähnlicher Zielsetzung die Reaktion von **10** mit Singulett-Sauerstoff untersucht worden¹⁵⁾.

Synthesen

Die Methylentricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate **6** und **7** waren bereits früher von uns beschrieben worden¹⁶. Zur Darstellung von **8** wollten wir ein geeignetes Norbornen-Derivat von der *endo*-Seite her epoxidieren. Dazu muß der günstigere *exo*-Angriff durch einen 7-*syn*-ständigen Substituenten abgeschirmt werden¹⁷. Wir hofften deswegen, daß die Reaktionsfolge von **11** über **12** zu **8** führen könnte.

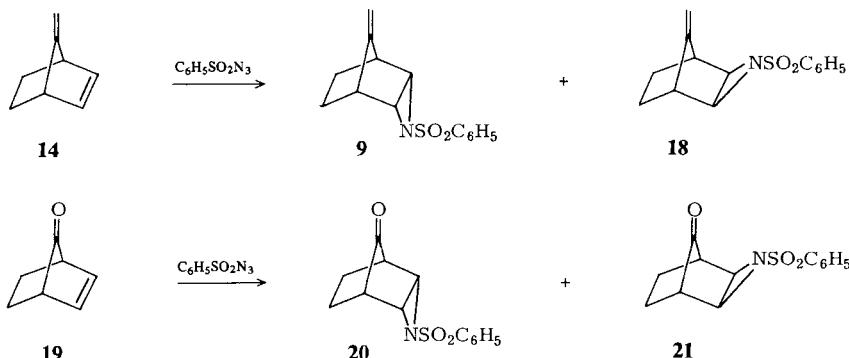


Während die Epoxidierung des Alkohols **11a**¹⁸⁾ mit *meta*-Chlorperbenzoësäure nicht gelang, führte die des Acetats **11b** zu einem 4:1-Gemisch aus *endo*- und *exo*-Epoxid. Daraus konnte nach Abspaltung der Acetatgruppe das *endo*-Isomere **12a** kristallin erhalten werden. Zahlreiche Versuche, aus **12a** Wasser abzuspalten, blieben erfolglos¹⁹⁾, vgl. auch Lit.¹⁶⁾. Bei der Umsetzung von **12a** mit Tosylchlorid erhielten wir überraschenderweise **13**. Doch auch daraus ließ sich kein Chlorwasserstoff abspalten. Da somit typische E₁- oder E₂-Eliminierungen an **12** und **13** versagten, versuchten wir eine reduktive Eliminierung aus **16**. Dazu wurde zunächst an **14**²⁰⁾ Brom angelagert²¹⁾. Die Epoxidierung des erhaltenen **15** führte zum *endo*-Epoxid **16** und bei langer Reaktionsdauer zu einer weiteren, nur teilweise charakterisierten Verbindung. Vermutlich handelt es sich um **17**, das aus dem *exo*-Epoxid entstanden sein müßte. Bei der Reduktion des Gemisches mit NaI in Aceton wurde **16** in das gesuchte **8** umgewandelt, während **17** nicht reagierte. Nach kur-

zer Reaktionszeit bei der Epoxidierung von **15** ließ sich neben **8** auch das dazu stereoisomere *exo*-tricyclische Epoxid isolieren.

Ansatzpunkt zur Darstellung von **9** waren Berichte²²⁾, wonach Norbornen-Derivate bei der Umsetzung mit Benzolsulfonylazid überwiegend *endo*-Aziridine ergeben. Bei der analogen Umsetzung von **14** erhielten wir **9** und **18** im Verhältnis 3:2, die chromatographisch getrennt wurden. Die Strukturzuordnung war anhand der charakteristischen²³⁾ Aziridinsignale im ¹H-NMR-Spektrum problemlos.

Die Struktur von **9** wurde darüber hinaus durch eine Röntgenstrukturanalyse¹⁴⁾ gesichert.



Die geringe Ausbeute (26%) ließ uns jedoch Alternativen prüfen. So entstanden bei der analogen Umsetzung von **19**²⁴⁾ die Aziridine **20** und **21** zwar mit höherer Ausbeute (47%), doch lag das *endo/exo*-Verhältnis mit 4:7 ungünstiger.

Eigenschaften der 8-Methylentricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate **6 – 9**

Man sollte erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen Walsh-Orbital und Doppelbindung in **7** größer als in **6** ist, da bei SolvolySEN ein α -ständiger Dimethylcyclopropyl-Rest eine größere Kationstabilisierung bietet als ein Cyclopropyl-Rest²⁵⁾. In der Tat liegt das Ionisierungspotential der Doppelbindung in **7** niedriger als in **6**.

Tab. 1. Kriterien für die Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Dreiring

	7	6	8	9
<i>IP</i> der Doppelbindung aus PE-Spektren (eV)	8.80 ^{a)}	9.1 ^{b)}	9.36 ^{c)}	–
$\Delta\Delta\delta^d)$ (ppm)	16.5	15.0	6.5	3.8

^{a)} Weitere Banden bei 9.30 eV. – ^{b)} Lit.²⁶⁾. – ^{c)} Weitere Banden bei 10.12, 10.61 eV. – ^{d)} Zur Definition s. Lit.⁵⁾, abweichend zu Lit.¹³⁾ dienen die Daten von **1** als Bezugswert.

In Übereinstimmung damit reagierte **7** auch deutlich rascher mit Diphenylketen als **6**²⁷⁾. Epoxid-Ringe^{28,29)} und Aziridine^{29,30)} zeigen bei Solvolyse-Reaktionen in

α -Stellung zum Ring keinen beschleunigenden Einfluß. Die Donor-Fähigkeit des Dreiringes ist dank der niedriger liegenden Walsh-Orbitale^{30,31)} stark herabgesetzt. Insofern ist auch das Ionisierungspotential der Doppelbindung von **8** nicht durch die Wechselwirkung mit dem Oxiran-Ring erniedrigt, wenn man es mit dem von **1** (9.40 eV)³²⁾ vergleicht. Möglicherweise halten sich bei **8** eine geringe induktive Stabilisierung und eine schwache Destabilisierung durch through-space-Wechselwirkung gerade die Waage.

Für das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Dreiring und semicyclischer Doppelbindung kann auch die durch diese Wechselwirkung hervorgerufene Polarisierung der Doppelbindung als Maß dienen¹³⁾. Nach diesem Kriterium nimmt die Wechselwirkung in der Reihe **7** > **6** > **8** > **9** ab. Mit den Verbindungen **6** bis **9** stehen damit Substanzen zur Verfügung, in denen die Doppelbindung bei konstanten sterischen Verhältnissen¹⁴⁾ unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkungen mit einem Störelement (Dreiring) ausgesetzt ist.

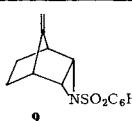
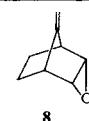
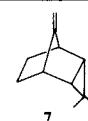
Reaktionen an der Doppelbindung von **6** – **9**

Die Wahl des Reaktionspartners stellte sich als der eigentliche limitierende Faktor dieser Untersuchung heraus. Die gesuchten Reagenzien sollten in irreversibler Reaktion an die Doppelbindung addieren, so daß das Isomerenverhältnis der Produkte die Stereochemie der Reaktion (*anti*- oder *syn*-Angriff) widerspiegelt. Die Reagenzien dürfen dabei nicht zu selektiv sein, so daß wie bei der Addition von Diphenylketen an **6**²⁷⁾ nur noch ein einziges Addukt resultiert. Eine weitere Einschränkung ergibt sich daraus, daß die Reagenzien selektiv die Doppelbindung und nicht den Dreiring angreifen sollen, was vor allem bei **8** und **9** zum Problem wurde. Schließlich muß man starke Elektrophile vermeiden, die z. B. an **6** unter Ausbildung eines stabilen Trishomocyclopropenyl-Kations³³⁾ addieren³⁴⁾. So mißlang z. B. eine saubere Epoxidierung von **6** oder die Reaktion von **6** mit Chlorsulfonylisocyanat¹⁹⁾.

Dichlorcarben ließ sich an alle vier Olefine addieren. Im Falle von **9** dominierte der *syn*-Angriff, ähnlich wie bei der Dichlorcarben-Addition an **3b** bzw. **4**⁴⁾. Bei **6** und etwas ausgeprägter bei **7** überwog der *anti*-Angriff (vgl. Tab. 2). Bei **8** trat konkurrierend zur Addition eine Desoxygenerierung des Epoxids ein³⁵⁾.

Bei der *Hydroborierung mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)* fand man ähnliche Trends: Bei **9** überwog wiederum der *syn*-Angriff, jedoch isolierte man nicht den aus dem *anti*-Angriff hervorgehenden Alkohol **24a**, sondern das daraus abgeleitete Folgeprodukt **28**. Bei der Hydroborierung von **6** und **7** wurde bevorzugt der Alkohol gebil-

Tab. 2. Verhältnisse von *anti*- zu *syn*-Angriff bei den Reaktionen an **6** – **9**

Reagens				
CCl ₂	36:64	–	56.1:43.9	66:34
9-BBN	35:65	–	88.8:11.2	95:5
H ₂ /Pt	50:50	47:53	59.7:40.3	75:25
HN = NH	43:57	62:38	42.5:57.5	58:42

det, der aus einem *anti*-Angriff resultiert. **8** konnte nicht in die Untersuchungen mit einbezogen werden, da **9-BBN** mit dem Oxiran-Ring reagierte.

Die Wahl weiterer Reaktionen war sehr eingeschränkt, da die semicyclischen Olefine weder Diels-Alder-Reaktionen^{19,36)}, noch 1,3-dipolare Additionen eingingen¹⁹⁾. Deswegen wurde faute de mieux die *katalytische Hydrierung* der Doppelbindung von **6–9** untersucht. Auch hier zeigte sich ein ähnlicher Trend: Bei **9** und **8** waren *syn*- und *anti*-Angriff etwa gleich schnell, bei **6**, und stärker bei **7**, dominierte der *anti*-Angriff.

Schließlich wurde auch die *Diimid-Reduktion* der Doppelbindung untersucht. Beträgt man nur die Werte für **9**, **6** und **7**, so beobachtet man den oben erkennbaren Übergang von *syn*- zum *anti*-Angriff erst beim Wechsel von **6** zu **7**. Aus dieser Sicht passt der bevorzugte *anti*-Angriff bei **8** nicht ins Bild.

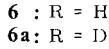
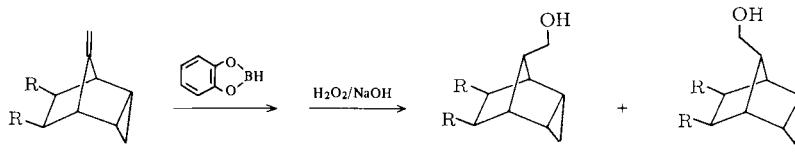
Diskussion

Geht man davon aus, daß in **9** die Wechselwirkung des Aziridin-Ringes mit der semicyclischen Doppelbindung vernachlässigbar ist, dann würden die *anti/syn*-Additionsverhältnisse bei **9** ausschließlich die sterisch bedingte Situation widerspiegeln, nämlich eine aufgrund der Röntgenstrukturanalyse¹⁴⁾ erwartete leichte Präferenz für einen *syn*-Angriff. Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß der *syn*-Angriff durch eine Vorkomplexierung der Reagenzien mit dem Benzolring des Benzolsulfonyl-Restes bedingt ist.

Beim Übergang zu **6** und **7** kommt dann in verstärktem Maße der *anti*-Angriff zum Zuge. Dies müßte eine Folge der zunehmenden Wechselwirkung zwischen Dreiring und semicyclischer Doppelbindung sein. Insofern decken sich unsere Befunde mit denen, die bei der Umsetzung von **4** und seinen Derivaten mit schwachen Elektrophilen gefunden wurden⁴⁾.

Man könnte z. B. annehmen, daß diese Wechselwirkung zu dem auf Seite 390 ange- sprochenen Abknicken der Doppelbindung führt, so daß dann der *anti*-Angriff sterisch begünstigt sei. Dies scheint uns wenig plausibel angesichts der geringen Energiebeträge, die für die Bindungswinkeldeformation nötig sind, und obendrein ist ein Schluß von Grundzustandseigenschaften der Edukte auf die der Übergangszustände nur bei Reaktionen mit frühem Übergangszustand akzeptabel. Dies träfe allenfalls auf die Dichlorcarben-Addition zu. Diese nimmt jedoch keine Sonderstellung ein, da alle *anti/syn*-Verhältnisse der Addition an **6** in einer linearen Freie-Energie-Beziehung zu denen der Addition an **7** stehen¹²⁾. Um zu prüfen, ob der *anti*-Angriff überhaupt nennenswert sterisch bedingt ist, haben wir die Hydroborierung von **6a** (85% D₂) und **6** mit Catecholboran überprüft.

Die *anti/syn*-Verhältnisse der Produkte waren in beiden Fällen übereinstimmend und ergeben keinen Hinweis auf einen sterisch bedingten sekundären Isotopeneffekt.



77.4	:	22.6
77.2	:	22.8

Deswegen glauben wir, daß der bevorzugte *anti*-Angriff bei **6** und **7** durch elektronische Effekte bedingt ist. Es ist allerdings nicht klar, ob eine erhöhte Elektronendichte auf der *anti*-Seite der Doppelbindung von **6** und **7** für die beobachtete *anti*-Präferenz der Reaktionen maßgeblich ist, denn die *anti*-Präferenz wurde nicht nur bei der Dichlorcarben-Addition oder Hydroborierung, sondern auch bei der katalytischen Hydrierung oder der Diimid-Reduktion beobachtet, Reaktionen, die nicht als betont elektrophil einzustufen sind³⁷⁾. Auch bei der Umsetzung der semicyclischen Doppelbindung in **3b** und **10** mit Singulett-Sauerstoff war eine *anti*-Präferenz beobachtet worden¹⁵⁾. Diese war auf eine Verlangsamung des *syn*-Angriffs infolge von sekundären Orbital-Wechselwirkungen zurückgeführt worden. Auch das kann nicht die alleinige Ursache der beobachteten Effekte sein, da der *anti*-Angriff bei **10** rascher als bei **3b** verläuft^{15,27)}. Unsere Untersuchungen führten also ähnlich wie die an **4** zu dem Schluß, daß die Verhältnisse doch komplizierter als erwartet sind.

Strukturzuordnung der Addukte

Die Strukturzuordnung der durch *anti*- oder *syn*-Additionen an **6** – **9** erhaltenen isomeren Produkte basiert vor allem auf den ¹H-NMR-Spektren. Als Folge der vom Dreiring ausgehenden Anisotropieeffekte³⁸⁾ erscheinen die ¹H-NMR-Signale des 8-*syn*-ständigen Substituenten in **22**, **24** und **26** jeweils bei tieferem Feld als die der isomeren Verbindungen **23**, **25** und **27**. In einigen Fällen wurden auch die ¹³C-NMR-Spektren herangezogen. Hier erscheinen z. B. in **27** die Signale von C-6, 7 aufgrund des γ -gauche-Effektes³⁹⁾ bei höherem Feld als die von **26**.

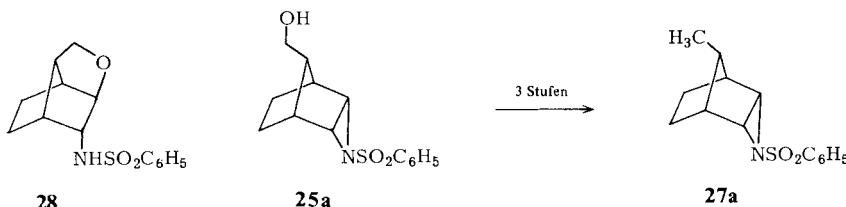
Tab. 3. Zur Strukturzuordnung herangezogene ¹H- und ¹³C-NMR-Daten

X	22	23	24	25	26	27
a NSO ₂ C ₆ H ₅	1.69	1.44	...	3.46	1.08 (27.2) ^{a)}	0.82 (23.5) ^{a)}
b CH ₂	1.63	1.36	3.77 (27.26) ^{a)}	3.30 (24.27) ^{a)}	1.07	0.82
c C(CH ₃) ₂	1.63	1.40	3.90	3.45	1.12	0.82
d O	1.12 (26.4) ^{a)}	0.80 (22.7) ^{a)}

a) δ-Werte der C-Atome 6 und 7.

Darüber hinaus wurden zusätzliche Bestätigungen und Korrelationen der Strukturen gesucht. Deswegen wurde bei **24c** die Europium-induzierte Verschiebung der ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Sie wurde mit den für die Strukturen **24c** und **25c** berechneten Werten verglichen, wobei sich Übereinstimmung für den Strukturvorschlag **24c** ergab¹⁹⁾. Weiterhin wurde ein 78:22-Gemisch aus **24b**/**25b** durch Umsetzung mit Methansulfonylchlorid/Pyridin und anschließend mit LiAlH(OCH₃)₃ · CuI⁴⁰⁾ in ein 80:20-Gemisch aus **26b**/**27b** umgewandelt.

Nach der Hydroborierung von **9** wurde nur ein Alkohol erhalten, von dem wir vermuten, daß er Struktur **25a** besitzt. Anstelle eines dazu isomeren Produktes **24a** isolierten wir **28**, das wohl bei der Aufarbeitung aus **24a** entstanden ist.



Um den Strukturvorschlag **25a** für den Alkohol weiter zu erhärten, wurde dieser über drei Stufen (2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol/Pyridin; I_2 ⁴¹; NaBH_3CN ⁴²) in **27a** umgewandelt, womit **25a** als Produkt der *syn*-Hydroborierung ausgewiesen ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt auch der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

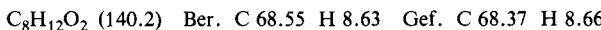
Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – NMR-Spektren: Varian A 60, T 60, CFT 20, HA 100, XL 100, JEOL FX 100, Bruker WH 400. – Gaschromatographische Analysen: Perkin-Elmer F 900, a) Kapillarsäule 100 m \times 0.25 mm mit Squalan, 40 ml N_2 /min; b) dito mit UCON-Polypropylenglycol; c) dito mit Carbowax 20 M; d) 3 m \times 0.4-cm-Säule mit 2.5% SE 30 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80/100 mesh, 30 ml N_2 /min. – Gaschromatographische Trennungen und Reinigungen: Wilkins Aerograph A-90-P3 und Perkin-Elmer F 21; e) 1.2 m \times 0.6-cm-Säule mit 4.5% SE 30 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 60/80 mesh; f) 1.5 m \times 0.6-cm-Säule mit SE 30 wie zuvor; g) 2 m \times 0.6-cm-Säule mit 5% SE 30 wie zuvor; h) 1.5 m \times 0.6-cm-Säule mit 3% Apiezon M, auf Chromosorb G, AW-DMCS 60/80 mesh; i) 3 m \times 25-mm-Säule mit 3% SE 30 auf Chromosorb G, AW-DMCS, 80/100 mesh. – Mitteldruck-Flüssigchromatographische Trennung: Lobar Fertigsäule Größe B mit LiChroPrep Si 60 (0.040–0.063 mm) der Firma Merck (Darmstadt).

1. *anti*-7-Acetoxy-*syn*-7-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**11b**): 1.24 g (10.0 mmol) *anti*-7-Hydroxy-*syn*-7-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**11a**)¹⁸ wurden in 15 ml Pyridin mit 6 ml Acetanhydrid 3 d belassen. Nach Versetzen mit 30 ml Wasser wurde dreimal mit je 15 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde im Kugelrohr bei $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert: Ausb. 0.85 g (51%). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (Säule e, 180 ml He/min, 115°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8$ –2.1 (m, 4H), 1.48 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.95 (m, 2H), 6.03 (t, $J = 2$ Hz, 2H).

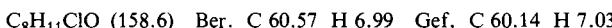
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.06 H 8.47

2. *syn*-8-Methyl-3-oxa-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-anti-8-ol (**12a**): Eine Lösung von 1.7 g (10 mmol) **11b** wurde in 30 ml Benzol mit 4.9 g (20 mmol) 70proz. *m*-Chlorperbenzoësäure 3 d geführt. Jeden Tag wurden jeweils weitere 2.5 g (10 mmol) Persäure hinzugefügt. Das Reaktionsgut wurde zweimal mit je 30 ml 10proz. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß *endo*- und *exo*-

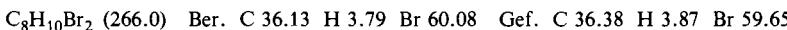
Epoxid im Verhältnis 4:1 vorlagen. Das Rohprodukt wurde in 30 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 0.50 g Kaliumcarbonat 30 min gerührt. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde mit 30 ml Methylenechlorid durchgeschüttelt und filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats verblieb eine leicht gelbliche Kristallmasse, aus der sich durch Sublimation bei $60^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-3}$ Torr 770 mg (55%) **12a** vom Schmp. 92–93 °C gewinnen ließen.



3. 8-Chlor-8-methyl-3-oxa-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (13): Eine Lösung von 0.98 g (7.0 mmol) **12a** in 15 ml wasserfreiem THF wurde bei 5 °C mit 8 mmol *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min wurde eine Lösung von 1.7 g (9.0 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml wasserfreiem THF zugegeben, nach 3 h bei Raumtemp. i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde das zurückbleibende hellgelbe Öl i. Vak. umkondensiert und gaschromatographisch gereinigt (Säule f, 200 ml He/min, 120 °C): 380 mg (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 87–90 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–2.0 (m, 4H), 1.8 (s, 3H), 2.2 (m, 2H), 3.6 (m, 2H). – MS (70 eV): *m/z* = 123.2 (39%), 104.2 (23), 102.2 (87), 101.3 (64), 95.2 (68), 93.2 (100), 81.2 (53), 80.2 (33), 77.2 (23), 67.3 (49), 55.3 (34), 53.3 (35), 41.4 (37), 26.8 (24).



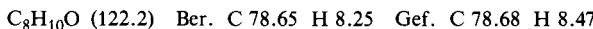
4. anti-7-Brom-syn-7-(brommethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-en (15): Zu einer Lösung von 600 mg (5.7 mmol) 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**14**)²⁰ in 10 ml CCl₄ wurde langsam eine Lösung von 850 mg (5.3 mmol) Brom in 6 ml CCl₄ getropft. Das Reaktionsgut wurde fraktioniert: 1.2 g (86%) **15** vom Sdp. 50–60 °C/0.005 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0–1.4 (m, 2H), 2.2–2.5 (m, 2H), 2.98 (m, 2H), 3.93 (s, 2H), 6.04 (t, *J* = 2 Hz, 2H).



5. 8-Methylen-3-oxa-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (8): 26.6 g (0.10 mol) **15** wurden in 200 ml Methylenchlorid mit 34 g (0.16 mol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoësäure bei 35 °C gerührt. Nach einer Woche wurden weitere 14 g (0.065 mol) Persäure zugesetzt. Nach einer weiteren Woche wurde filtriert und die ausgeschiedene *m*-Chlorbenzoësäure gründlich mit Methylenchlorid gewaschen. Die Filtrate wurden achtmal mit je 140 ml 10proz. Natronlauge gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Befreien vom Lösungsmittel blieben 26.1 g eines 1:1-Gemisches aus **16** und **17** zurück. – **16:** ¹³C-NMR (CDCl₃), Auszug: δ = 25.95, 39.38, 47.50, 56.36, 82.67.

19.5 g dieses Gemisches wurden in 180 ml Aceton mit 31.1 g (0.21 mol) NaI 8 h unter Rückfluß gekocht. Es wurde in 500 ml Wasser gegossen und fünfmal mit je 100 ml Petrolether (40–60 °C) extrahiert. Die Extrakte wurden mit 5 ml gesätt. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine 20-cm-Füllkörperkolonne vorsichtig abdestilliert und der Rückstand i. Vak. umkondensiert. Der Rückstand bestand vermutlich aus **17:** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.62–1.72 (m, 1H), 1.82–1.92 (m, 1H), 2.07–2.16 (m, 1H), 2.22–2.33 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 4.0–4.1 (m, 4H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.97 t, 27.43 t, 51.19 d, 51.39 d, 52.28 d, 65.17 s, 72.38 t, 83.43 d.

Das Kondensat wurde gaschromatographisch gereinigt (Säule i, 450 ml N₂/min, 100 °C): 1.98 g (22%) **8** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26–1.64 (m, 4H), 2.50 (m, 2H), 3.56 (m, 2H), 4.44 (s, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.37, 41.40, 58.10, 95.40, 163.41.



In einem weiteren Versuch wurde die Epoxidierung nach 5 d abgebrochen und wie oben aufgearbeitet. 0.85 g des dabei erhaltenen Rohproduktes wurden in 7 ml wasserfreiem Ether mit 3.3 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei 0 °C umgesetzt. Nach 15 min bei 25 °C wurde mit 15 ml Wasser hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit je

10 ml Ether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vorsichtig eingeengt. Nach Umkondensieren und gaschromatographischer Trennung (Säule e, 200 ml He/min, 100 °C) gewann man **8** und das dazu stereoisomere *exo*-Epoxid: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3 - 1.7$ (m, 4H), 2.8 (breites s, 2H), 3.25 (s, 2H), 4.8 (s, 2H).

6. 8-Methylen-3-(phenylsulfonyl)-3-aza-endo- (9) und -exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (18): 2.16 g (20.3 mmol) 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**14**)²⁰ in 65 ml CCl_4 wurden mit 5.01 g (27.3 mmol) Benzolsulfonylazid 4 h auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgut wurde nach Entfernen des Lösungsmittels an 400 g Kieselgel chromatographiert. Mit 2.1 l Petrolether (60 – 70 °C)/Methylenchlorid (1:4) wurde überschüssiges Benzolsulfonylazid eluiert. Mit 1.3 l Methylenchlorid erhielt man 1.39 g (26%) **9**, das aus Petrolether (60 – 70 °C) umkristallisiert wurde: Schmp. 90.5 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36 - 1.54$ (m, 4H), 2.59 (m, 2H), 3.45 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.52 (s, 2H), 7.51 – 8.00 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.22, 40.68, 46.74, 97.20, 127.57, 128.91, 133.28, 138.34, 162.54$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (261.3) Ber. C 64.34 H 5.79 N 5.36 S 12.27
Gef. C 64.16 H 5.76 N 5.42 S 12.33

Durch weitere Elution mit Methylenchlorid gewann man ein Gemisch von **9** und **18**. Letzteres zeigte folgende spektroskopische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40 - 1.47$ (m, 2H), 1.53 – 1.62 (m, 2H), 2.72 (m, 2H), 3.10 (s, 2H), 4.70 (s, 2H), 7.50 – 7.96 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.76, 40.99, 41.81, 103.62, 127.50, 128.90, 133.16, 138.76, 147.09$.

7. 3-(Phenylsulfonyl)-3-aza-endo- (20) und -exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-on (21): 1.80 g (16.6 mmol) Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (**19**)²⁴ wurden in 55 ml CCl_4 mit 4.10 g (22.4 mmol) Benzolsulfonylazid 16 d auf 100 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an 400 g Kieselgel chromatographiert; mit 2.5 l Methylenchlorid wurde das überschüssige Benzolsulfonylazid eluiert, mit Methylenchlorid/Aceton (19:1) erhielt man 2.07 g (47%) eines 1:1.7-Gemisches aus **20** und **21**. Eine Probe wurde mit Essigsäure-ethylester/Petrolether (60 – 70 °C) (1:1.5) durch Mitteldruck-Flüssigchromatographie getrennt.

20: Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CCl_4 gelbliche Kristalle vom Schmp. 144 – 147 °C.
– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.53 - 1.65$ (m, 4H), 2.42 (m, 2H), 3.45 (t, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.56 – 8.01 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.45, 36.67, 39.39, 126.77, 128.25, 132.86, 136.89, 203.74$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (263.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 5.32 S 12.18
20: Gef. C 58.85 H 4.93 N 5.47 S 12.06
21: Gef. C 59.25 H 4.93 N 5.25 S 12.33

21: Farblose Kristalle vom Schmp. 150 – 151 °C aus Petrolether (60 – 70 °C)/Methylenchlorid.
– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.74 - 1.88$ (m, 4H), 2.42 (m, 2H), 3.49 (t, $J = 1$ Hz, 2H), 7.52 – 7.95 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.48, 41.27, 41.59, 127.46, 129.00, 133.62, 137.73, 204.23$.

8. 2',2'-Dichlor-3-(phenylsulfonyl)spiro[3-aza-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8,1'-cyclopropan] (22a und 23a): Eine Lösung von 0.52 g (2.0 mmol) **9** in 2.4 g Chloroform wurde mit 4 ml 50proz. Natronlauge und 0.08 g Benzyltriethylammoniumchlorid 4 h bei 40 °C turbiert. Dann wurde mit 15 ml Wasser verdünnt, über wenig Kieselgel filtriert, das Kieselgel mit Chloroform ausgewaschen und die wäßrige Phase dreimal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Im Rückstand wurde das Verhältnis von **22a** und **23a** aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt. Das Rohprodukt konnte aus Petrolether (60 – 70 °C) kristallisiert werden: 0.35 g (51%) des Isomerengemisches. Durch weiteres Umkristallisieren konnten **22a**, Schmp. 133 – 140 °C, und **23a**, Schmp. 147 – 151 °C, angereichert werden.

23a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 2H), $1.56 - 1.65$ (m, 4H), 2.25 (m, 2H), 3.72 (t, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.65 (m, 1H), 7.97 (m, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ (344.3) Ber. C 52.33 H 4.39 Cl 20.60 N 4.07 S 9.31
Gef. C 52.50 H 4.40 Cl 20.32 N 3.99 S 9.24

9. 2,2-DichlorSpiro[cyclopropan-1,8'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan] (22b) und (23b): Wie unter 8. wurden 1.2 g (10 mmol) 6 umgesetzt. Man erhielt 1.87 g (92%) rohes Produktgemisch, in dem kein 6 mehr nachzuweisen war. Das Verhältnis von **22b** zu **23b** wurde gaschromatographisch (Säule c, 150°C) bestimmt. Das Gemisch ergab bei der Kristallisation aus CCl_4 reines **22b** vom Schmp. 72 – 74°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.65 - 1.8$ (m, 8H), 1.63 (s, 2H), 1.95 (m, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (203.1) Ber. C 59.13 H 5.96 Gef. C 58.63 H 5.99

Aus der Mutterlauge kann man die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **23b** (CCl_4) entnehmen: $\delta = 0.65 - 1.8$ (m, 8H), 1.36 (s, 2H), 1.95 (m, 2H).

10. 2,2-Dichlor-3',3'-dimethylSpiro[cyclopropan-1,8'-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan] (22c und 23c): 1.48 g (10.0 mmol) 7 ergaben wie unter 8. beschrieben 2.00 g (87%) des Gemisches aus **22c** und **23c**, dessen Zusammensetzung gaschromatographisch (Säule b, 150°C) bestimmt wurde. Eine Probe des Gemisches wurde gaschromatographisch (Säule f, 200 ml He/min, 180 – 190°C) abgetrennt: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (231.2) Ber. C 62.35 H 6.98 Gef. C 62.46 H 6.98

11. 3-(Phenylsulfonyl)-3-aza-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-anti-8-methanol (25a) und N-[(IR*,2R*,3R*,6R*,7S*)-4-Oxatricyclo[4.3.0.0^{5,7}]non-2-yl]benzolsulfonamid (28): Zu 0.53 g (4.3 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) wurde bei 0°C unter Stickstoff eine Lösung von 0.57 g (2.2 mmol) 9 in 5 ml wasserfreiem THF gegeben. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde bei 0°C mit 1.66 ml 3 N NaOH und dann tropfenweise mit 2.0 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 – 30°C wurde mit 13 ml Wasser verdünnt und viermal mit je 6 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (0.72 g) wurde an 75 g Kieselgel chromatographiert. Mit 500 ml Diethylether eluierte man 190 mg rohes **28**, das noch zweimal aus Petrolether (60 – 70°C)/Methylenchlorid umkristallisiert wurde: farblose Kristalle vom Schmp. 128 – 130°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27 - 1.74$ (m, 4H), 2.19 (m, 1H), 2.32 (m, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.57 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 3.65 und 3.75 (AB, $J = 8.3$ Hz, 2H), 5.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), $7.49 - 7.99$ (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.76$ t, 24.07 t, 43.18 d, 45.08 d, 48.72 d, 56.79 d, 66.33 t, 81.51 d, 126.86 d, 128.97 d, 132.52 d, 140.00 s.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (279.4) Ber. C 60.19 H 6.13 N 5.01 S 11.48

28: Gef. C 60.15 H 6.13 N 5.08 S 11.15

25a: Gef. C 60.31 H 6.30 N 4.87 S 11.48

Mit weiteren 500 ml Diethylether erhielt man 310 mg **25a**, das noch zweimal aus Petrolether (60 – 70°C) umkristallisiert wurde: farblose Kristalle vom Schmp. 90 – 91°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32 - 1.47$ (m, 5H), 2.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.40 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.46 (d, 2H), $7.50 - 8.04$ (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.92$ t, 38.43 d, 49.76 d, 59.91 t, 64.59 d, 127.51 d, 128.91 d, 133.29 d, 138.29 s.

12. Überführung von 25a in 27a: 167 mg (0.95 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol⁴³, 4 ml Ether, 79 mg (1.0 mmol) Pyridin und 0.24 g (0.92 mmol) **25a** wurden 15 h gerührt. Nach Befreien vom Ether wurde in 2 ml Chloroform aufgenommen und mit 0.24 g (0.93 mmol) Iod 20 h gerührt. Nach Versetzen mit 3 ml Methylenchlorid wurde mit 3 ml 5proz. Natronlauge, 3.5 ml Natriumhydrogensulfit-Lösung und 3 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Filtrieren über Na_2SO_4 wurde vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 2.5 ml HMPT mit

108 mg (1.72 mmol) Natriumcyan-borhydrid 9.5 h bei 70°C gerührt. Nach Versetzen mit 10 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung wurde viermal mit je 5 ml Ether extrahiert. Die Extrakte wurden dreimal mit je 5 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 filtriert. Aus dem nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand wurde **27a** durch Mitteldruck-Flüssigchromatographie mit Petrolether (60–70°C)/Essigsäure-ethylester (7:1) abgetrennt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.82$ (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.30–1.48 (m, 4H), 2.12 (m, 2H), 2.23 (m, 1H), 3.40 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H), 7.50–7.98 (m, 5H).

13. Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-methanol (24b und 25b): 1.2 g (10 mmol) **6** und 1.6 g (13 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan wurden wie unter 11. beschrieben umgesetzt. Das Rohprodukt wurde bei 90°C/10⁻² Torr umkondensiert: 1.05 g (76%) eines Gemisches aus **24b** und **25b**, deren Mengenverhältnis aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt wurde. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (Säule e, 400 ml N_2 /min, 150°C).

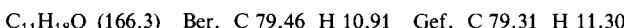


14. Überführung von 24b/25b in 26b/27b: 0.57 g (4.1 mmol) eines 78:22-Gemisches von **24b** und **25b** in 10 ml Pyridin wurden mit 0.52 g (4.5 mmol) Methansulfonylchlorid 3 h bei 0°C gerührt. Nach Versetzen mit 10 g Eis extrahierte man dreimal mit 10 ml Methylchlorid, wusch die organischen Extrakte mit Wasser, trocknete über MgSO_4 und engte ein: 0.82 g (93%) der Mesylate.

Eine gerührte Aufschämmung von 0.80 g (4.2 mmol) Kupfer(I)-iodid in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol Lithium-trimethoxyaluminimumhydrid in 10 ml THF versetzt. Nach weiteren 30 min bei 0°C wurde das Gemisch der Mesylate zugegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Eintropfen von 3.5 ml Methanol und Zufügung von 40 ml Ether wurde über 3 g Celite filtriert, das Filtrat mit 10 ml gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und über eine Füllkörperkolonne vom Lösungsmittel befreit. Die gaschromatographische Analyse (Säule a, 120°C) zeigte eine 80:20-Mischung von **26b** und **27b** an. Eine Probe wurde gaschromatographisch abgetrennt (Säule h, 600 ml N_2 /min, 130°C).



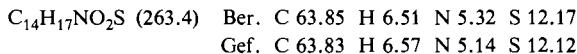
15. 3,3-Dimethyltricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-methanol (24c und 25c): 0.50 g (3.4 mmol) **7** und 0.73 g (6.0 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan wurden wie unter 11. beschrieben umgesetzt. Im Rohprodukt wurde das Isomerenverhältnis anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeschätzt. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan wurde **24c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 78–79°C erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (s, 3H), 1.07 (m, 2H), 1.53 (s, 3H), 1.20–1.93 (m, 5H), 2.00–2.43 (m, 3H), 3.90 (d, $J = 8$ Hz, 2H).



16. 8-Methyl-3-(phenylsulfonyl)-3-aza-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (26a und 27a)

a) *Durch Diimid-Reduktion:* Zu einer gerührten Suspension von 0.20 g (0.77 mmol) **9** und 0.55 g (2.8 mmol) Dikalium-azodicarboxylat in 10 ml Methanol wurde während 45 min eine Lösung von 0.34 g (5.7 mmol) Eisessig in 5 ml Methanol getropft. Nach 3.5 h Rühren wurde mit 15 ml Wasser verdünnt und viermal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: Da der Umsatz mit 20 % zu gering war, wurde erneut in 10 ml Methanol aufgenommen und mit 3 g (15 mmol) Dikalium-azodicarboxylat versetzt. Zu der gerührten Suspension wurde in 6 h eine Lösung von 1.85 g (31 mmol) Eisessig in 5 ml Methanol zugetropft. Nach 2 h wurde wie oben aufgearbeitet, worauf das Verhältnis von **26a** zu **27a** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt wurde.

b) Durch katalytische Hydrierung: 0.20 g (0.77 mmol) **9** wurden in 8 ml Methanol mit einer Spatelspitze 5proz. Pt/Kohle (Firma Roth, Karlsruhe, Engelhard-Katalysator) 1 h bei 1 at Wasserstoff hydriert. Nach dem Hydrieren wurde das Lösungsmittel entfernt: 0.19 g (94%) eines 1:1-Gemisches aus **26a** und **27a**. Zur Analyse wurde zweimal aus Petrolether (60 – 70 °C) umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 90 – 105 °C.



17. 8-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**26b** und **27b**)

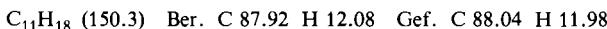
a) Durch Diimid-Reduktion: 1.2 g (10 mmol) **6**, 17 ml 90proz. Hydrazinhydrat, 7 ml Wasser, 50 ml Methanol und 50 mg Kupfer(II)-acetat wurden unter Sauerstoff 15 h kräftig gerührt. Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser wurde dreimal mit je 30 ml Petrolether (40 – 60 °C) extrahiert. Die Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und über eine kurze Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Das Verhältnis von **26b** zu **27b** wurde gaschromatographisch bestimmt (Säule a, 120 °C). Eine Probe wurde zur Analyse gaschromatographisch gereinigt (Säule f, 550 ml N₂/min, 110 °C).



b) Durch katalytische Hydrierung: 0.60 g (5.0 mmol) **6** wurden wie unter 16. beschrieben hydriert, das Produktverhältnis wurde wie oben bestimmt.

18. 3,3,8-Trimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**26c** und **27c**)

a) Durch Diimid-Reduktion: 1.10 g (7.4 mmol) **7** wurden wie unter 17. beschrieben umgesetzt. Das Produktverhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt (Säule b, 120 °C). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch abgetrennt (Säule f, 500 ml N₂/min, 120 °C).

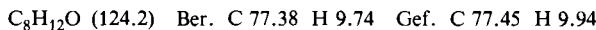


b) Durch katalytische Hydrierung: 0.59 g (4.0 mmol) **7** wurden wie unter 16. beschrieben hydriert. Das Produktverhältnis wurde wie oben bestimmt.

19. 8-Methyl-3-oxa-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (**26d** und **27d**)

a) Durch Diimid-Reduktion: 0.54 g (4.4 mmol) **8** wurden wie unter 17. beschrieben reduziert. Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert (Säule d, 80° (4 min) – 260 °C, 8°/min).

b) Durch katalytische Hydrierung: 0.20 g (1.6 mmol) **8** wurden wie unter 16. beschrieben hydriert. Das Produktverhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt (Säule a, 120 °C). Eine Probe wurde gaschromatographisch abgetrennt (Säule g, 170 ml He/min, 70 °C).



20. Hydroborierung von **6** mit Catecholboran: 1.2 g (10 mmol) **6** wurden mit 1.40 g (11.7 mmol) Catecholboran (1,3,2-Benzodioxaborol) unter Stickstoff in einem Schlenkgefäß 4 h auf 100 °C erhitzt. Dann wurde in 25 ml THF/Ethanol (1:1) gelöst und bei 0 °C tropfenweise zuerst mit 17 ml 3 N NaOH, dann mit 6.8 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Man erwärme 2 h auf 30 °C, verdünnte mit 30 ml Wasser, sättigte mit Kaliumcarbonat und extrahierte mit *n*-Pentan. Die Extrakte wurden über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde bei 90 °C/10⁻² Torr umkondensiert: 1.15 g (83%) eines Gemisches aus **24b** und **25b**, dessen Zusammensetzung aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmt wurde.

exo-6,exo-7-Dideuterio-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (6a) wurde aus *exo-6,exo-7-Dideuterio-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-8-on*⁴⁴⁾ wie in Lit.¹⁶⁾ beschrieben dargestellt. Der Deuterierungsgrad wurde aus dem ¹H-NMR-Spektrum zu 85% bestimmt. Die Hydroborierung von **6a** mit Catecholboran wurde wie oben ausgeführt.

- ¹⁾ VIII. Mitteil.: *N. S. Zefirov, N. V. Averina, M. Bakhbukh, A. M. Boganov, R. W. Hoffmann, Yu. M. Grishin, V. I. Minkin und R. M. Minyaev*, Zh. Org. Khim. **16**, 241 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 7485r (1980)].
- ²⁾ *D. N. Butler, I. Gupta, W. W. Ng und S. C. Nyburg*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 596.
- ³⁾ *E. Heilbronner und H. D. Martin*, Helv. Chim. Acta **55**, 1490 (1972).
- ⁴⁾ *L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter, M. C. Böhm, M. A. Beno und G. C. Christoph*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7106 (1981).
- ⁵⁾ *R. W. Hoffmann und H. Kurz*, Chem. Ber. **108**, 119 (1975).
- ⁶⁾ *K. Tori, M. Ueyama, T. Tsuji, H. Matsumura, H. Tanida, H. Iwamura, K. Kushida, T. Nishida und S. Satoh*, Tetrahedron Lett. **1974**, 327; *L. A. Paquette, L. W. Hertel, R. Gleiter und M. Böhm*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6510 (1978).
- ⁷⁾ *K. Okada und T. Mukai*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6509 (1978).
- ⁸⁾ Vgl. *P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row und K. N. Houk*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2438 (1981).
- ⁹⁾ *E. M. Burgess und C. L. Liotta*, J. Org. Chem. **46**, 1703 (1981), dort weitere Literatur.
- ¹⁰⁾ *T. Sasaki, K. Hayakawa, T. Manabe und S. Nishida*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 565 (1981).
- ¹¹⁾ *L. A. Paquette, F. Klinger und L. W. Hertel*, J. Org. Chem. **46**, 4403 (1981); *J. R. Malpass und M. P. Walker*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 585.
- ¹²⁾ *R. W. Hoffmann und N. Hauel*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4959.
- ¹³⁾ *R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und H. D. Martin*, Chem. Ber. **111**, 1275 (1978).
- ¹⁴⁾ *W. Massa, M. Birkhahn, B. Landmann und R. W. Hoffmann*, Chem. Ber. **116**, 404 (1983), nachstehend.
- ¹⁵⁾ Vgl. *K. Okada und T. Mukai*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3429.
- ¹⁶⁾ *R. W. Hoffmann, H. R. Kurz, J. Becherer und M. T. Reetz*, Chem. Ber. **111**, 1264 (1978).
- ¹⁷⁾ *H. C. Brown, J. H. Kawakami und S. Ikegami*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6914 (1970).
- ¹⁸⁾ *J. Warkentin*, Can. J. Chem. **48**, 1391 (1970).
- ¹⁹⁾ Für Details s. *N. Hauel*, Dissertation, Univ. Marburg 1979.
- ²⁰⁾ *R. W. Hoffmann, H. Kurz, M. T. Reetz und R. Schüttler*, Chem. Ber. **108**, 109 (1975).
- ²¹⁾ *J. Becherer*, Dissertation, Univ. Marburg 1976.
- ²²⁾ *R. L. Hale und L. H. Zalkow*, Tetrahedron **25**, 1393 (1969); *L. H. Zalkow und A. C. Oehlschlager*, J. Org. Chem. **28**, 3303 (1963).
- ²³⁾ *L. H. Zalkow und C. D. Kennedy*, J. Org. Chem. **28**, 3309 (1963); *J. E. Franz, C. Osuch und M. W. Dietrich*, ebenda **29**, 2922 (1964).
- ²⁴⁾ *P. G. Gassman und P. G. Pape*, J. Org. Chem. **29**, 160 (1964).
- ²⁵⁾ *H. C. Brown, E. N. Peters und M. Ravindranathan*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 505 (1977).
- ²⁶⁾ *H. D. Martin, C. Heller, R. Haider, R. W. Hoffmann, J. Becherer und H. R. Kurz*, Chem. Ber. **110**, 3010 (1977).
- ²⁷⁾ *J. Becherer und R. W. Hoffmann*, Tetrahedron **34**, 1193 (1978).
- ²⁸⁾ *J. M. Hornback*, J. Org. Chem. **38**, 4122 (1973).
- ²⁹⁾ *A. de Meijere*, Angew. Chem. **91**, 867 (1979), und zwar S. 880; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 809 (1979).
- ³⁰⁾ *G. Szeimies*, Chem. Ber. **106**, 3695 (1973).
- ³¹⁾ Siehe z. B. *O. Pilet, A. Chollet und P. Vogel*, Helv. Chim. Acta **62**, 2341 (1979), und dort zitierte Arbeiten.
- ³²⁾ *R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer und A. Schweig*, Angew. Chem. **84**, 533 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 512 (1972).
- ³³⁾ *H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1953 (1967); *M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer*, ebenda **89**, 1954 (1967); *S. Masamune, M. Sakai und A. v. Kemp-Jones*, Can. J. Chem. **52**, 858 (1974).
- ³⁴⁾ Vgl. die ähnlichen Probleme bei *L. A. Paquette, F. Bellamy, G. J. Wells, M. C. Böhm und R. Gleiter*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7122 (1981); *L. A. Paquette und F. Klinger*, J. Org. Chem. **47**, 272 (1982).

- 35) *I. Tabushi, Y. Kuroda und Z. Yoshida*, Tetrahedron **32**, 997 (1976).
- 36) *B. Landmann*, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1981.
- 37) Siehe z. B. *D. J. Pasto und D. M. Chipman*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2290 (1979).
- 38) *C. D. Poulter, R. S. Boikess, J. I. Brauman und S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2291 (1972).
- 39) Vgl. *J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970).
- 40) *S. Masamune, P. A. Rossy und G. S. Bates*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6452 (1973).
- 41) *E. J. Corey und J. E. Anderson*, J. Org. Chem. **32**, 4160 (1967).
- 42) *R. O. Hutchins, D. Kandasamy, C. A. Maryanoff, D. Masilamani und B. E. Maryanoff*, J. Org. Chem. **42**, 82 (1977).
- 43) *P. C. Crofts, J. H. H. Markes und H. N. Rydon*, J. Chem. Soc. **1958**, 4250.
- 44) *P. K. Freeman, T. A. Hardy, R. S. Raghavan und D. G. Kuper*, J. Org. Chem. **42**, 3882 (1977).

[105/82]