

Hochdruckversuche, XIII¹⁾

Die Reaktion von *tert*-Butylisonitril und von Toluol mit Bicyclo[2.2.1]hepten unter Hochdruckbedingungen

Axel Nonnenmacher^a, Hans Plieninger†^a und Manfred L. Ziegler*^b

Organisch-^a und Anorganisch-Chemisches Institut^b der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 26. September 1984

Unter einem Druck von etwa 10 kbar verbindet sich *tert*-Butylisonitril mit Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen) in geringer Ausbeute zu mehreren Produkten, von denen die Verbindungen 2–11 aufgeklärt werden konnten. Mit reinem Toluol entsteht in 41proz. Ausbeute *exo*-2-Benzylbicyclo[2.2.1]heptan (10). Mit sauerstoffhaltigem Toluol wird auch *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]heptan (2) erhalten. Von Methanopyrroloindol 6 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

High Pressure Experiments, XIII¹⁾

Reaction of *tert*-Butyl Isonitrile and of Toluene with Bicyclo[2.2.1]heptene (Norbornene) at High Pressure

At pressure of about 10 kbar *tert*-butyl isonitrile reacts with bicyclo[2.2.1]heptene (norbornene) in low yield to give many products of which addition compounds 2–11 were identified. With pure toluene *exo*-2-benzylbicyclo[2.2.1]heptane (10) was found. With oxygen containing toluene also *exo*-2,3-epoxybicyclo[2.2.1]heptane (2) was isolated. The structure of methanopyrroloindole 6 is confirmed by an X-ray structure analysis.

Nachdem von Krebs et al.²⁾ gezeigt worden war, daß bei der Addition von Isonitrilen an ringgespannte Acetylene Cyclopropanimin-Derivate entstehen, lag es nahe, durch eine analoge Reaktion zu Cyclopropanaminen zu kommen. Positive Ergebnisse anderer Autoren sind uns nicht bekannt. Aufgrund der Theorie über Hochdruckreaktionen ist anzunehmen, daß diese [2 + 1]-Cycloaddition durch Druck begünstigt wird. Von Quast et al.³⁾ wurde gezeigt, daß Cyclopropanimine auf anderem Wege synthetisiert werden können und stabil sind.

Umsetzungen von *tert*-Butylisonitril mit Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen) in Toluol bei 10 kbar

Da das leicht zugängliche Norbornen als ringgespanntes Olefin den von Krebs verwendeten Acetylderivaten am ähnlichsten ist, setzten wir dieses mit dem ebenfalls leicht zugänglichen *tert*-Butylisonitril um, um zu dem Cyclopropanimin-derivat 1 zu kommen. Bei Normaldruck sowie unterhalb von 9 kbar wird kaum eine Reaktion beobachtet. Selbst bei 10 kbar, 80°C und 60 h wird das im Un-

terschuß eingesetzte Isonitril nur zu etwa 11% umgesetzt, wobei mehr als 30 Verbindungen entstehen; Temperaturerhöhung führt zu vermehrter Bildung von braunen Polymeren. Trotz des geringen Umsatzes und der zahlreichen Produkte schien es uns sinnvoll, nach 1 oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen zu suchen und die wichtigsten aufzuklären.

Bei Einsatz von Toluol, das an der Luft gestanden hat, werden die Verbindungen 2–11 gebildet, wohingegen in getrocknetem und entgasten Toluol die sauerstoffhaltigen Verbindungen 2–7 nicht entstehen. Die Ausbeute der anderen Produkte ändert sich dabei nur unwesentlich, und das in Abb. 1 dargestellte Aufarbeitungsschema wurde beibehalten. Auf eine Aufklärung der Fraktionen X-2, 3 und 4 wurde verzichtet, da sie eine große Zahl in geringer Menge entstandener Verbindungen enthielten, in denen nach ihrer Polarität sich das gesuchte Cyclopropaniminderivat mit Sicherheit nicht befand. Außerdem zeigte sich beim Besprühen mit einem Reagens auf N-haltige Verbindungen keine positive Reaktion.

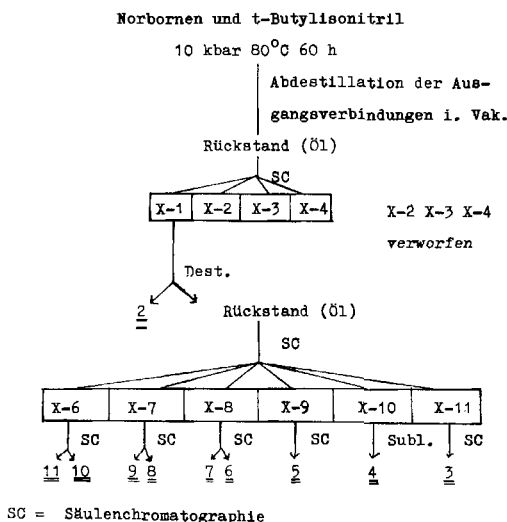
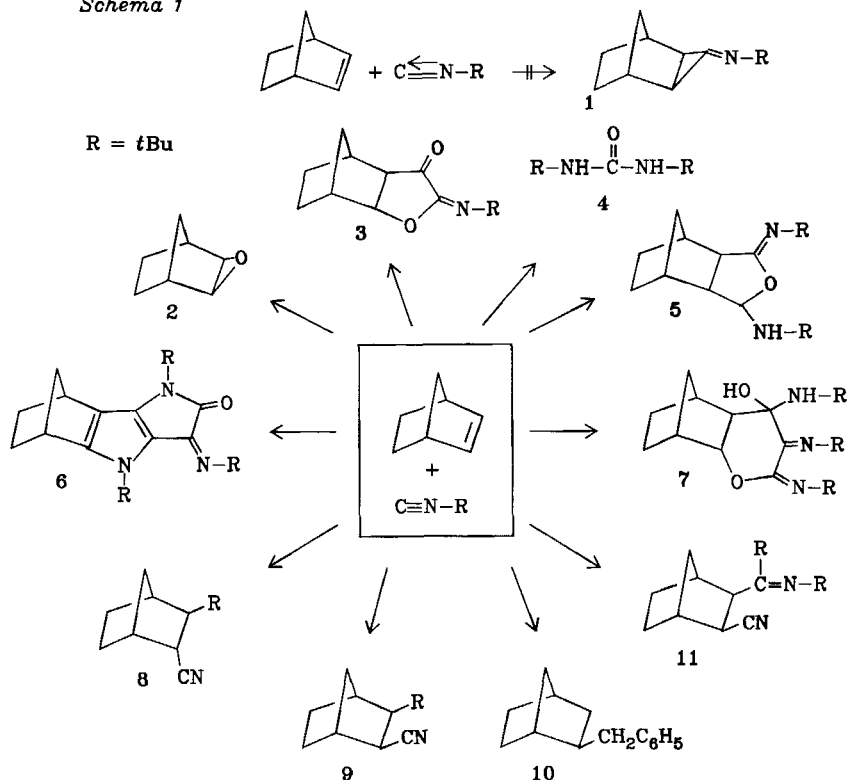


Abb. 1. Aufarbeitungsschema der Hochdruckversuche

Die bekannten ^1H -NMR-Analysen⁴⁾ von Norbornanderivaten erlaubten, eine eindeutige Aussage über die Stellung der Substituenten zu treffen. In allen Fällen, außer bei der Verbindung 8, konnte eine *exo*-Ständigkeit der Substituenten festgestellt werden. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei Additionen an die Doppelbindung des Norbornens nahezu immer die *exo*-Seite bevorzugt wird. Die ^{13}C -NMR-, IR- und hochaufgelösten Massenspektren sowie die Elementaranalysen beweisen die in Schema 1 gezeigten Strukturen. Da spektroskopische Methoden keine eindeutige Aussage über die Struktur der Verbindung 6 zuließen, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch. Abb. 1 zeigt das Aufarbeitungsschema des Reaktionsgemisches (Laufmittel für die chromatographischen Trennungen sind im exp. Teil genannt).

Schema 1



Zuordnung der Reaktionsprodukte

Das durch Vakuumdestillation erhaltene *exo*-2,3-Epoxybicyclo[2.2.1]heptan (2) wurde durch Vergleichsspektren und Schmelzpunkt identifiziert. Die Bildung von 2 durch Addition von molekularem Sauerstoff an Norbornen ist wahrscheinlich, da es nach Entgasung des Toluols nicht entsteht und auch ohne Isonitril aus Norbornen und sauerstoffhaltigem Toluol erhalten werden kann.

Fraktion X-11: Als polarstes Produkt wurde aus dieser Fraktion das kristalline 4-(*tert*-Butylimino)-3-oxa-*exo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-5-on (3) erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind 11 nicht äquivalente C-Atome erkennbar, wobei die Signale bei 202.27 (C=O) und 161.38 ppm (C=N) für die Formulierung der Struktur von Bedeutung sind; ebenso die entsprechenden IR-Absorptionsbanden bei 1703 und 1766 cm^{-1} . Aus dem 1H -NMR-Spektrum ist die Zuordnung zu den *exo*-Norbornenderivaten erkennbar⁵⁾. Analyse, NMR-Spektren und hochaufgelöstes Massenspektrum sind mit der Struktur 3 gut vereinbar. Über die genaue Bildung von 3 kann vorläufig nur spekuliert werden⁵⁾; sicher ist jedoch, daß in Toluol gelöster Sauerstoff an der Reaktion beteiligt ist.

Fraktion X-10: *N,N'*-Di-*tert*-butylharnstoff konnte aus der Fraktion X-10 isoliert werden, dessen Bildung wir durch eine Anlagerung von *tert*-Butylamin an

tert-Butylisocyanat deuten. Letzteres muß aus *tert*-Butylisonitril und gelöstem Sauerstoff entstanden sein⁵).

Fraktion X-9: Aus dieser Fraktion wird eine kristalline Verbindung erhalten, der wir die Struktur **5**, *N-tert*-Butyl-5-(*tert*-butylimino)-4-oxa-*exo*-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]decan-3-amin, zuordnen. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt 13 nicht äquivalente C-Atome, darunter die Signale für die zwei verschiedenen *tert*-Butylgruppen. Erst nach Einstrahlungsexperimenten gelang die vollständige Zuordnung der Protonen, wodurch sich auch die eindeutige *exo*-Struktur ergab⁵).

Die beiden IR-Absorptionsbanden bei 1670 und 3288 cm⁻¹ lassen sich als C=N- und C-NH-Schwingungen deuten. Wir glauben, daß **5** durch Addition von *tert*-Butylisonitril und *tert*-Butylformamid an Norbornen entsteht, wobei das Formamid durch Spuren von Wasser aus dem Isonitril gebildet werden kann⁵).

Fraktion X-8: Bei Drucken oberhalb von 9.5 kbar zeigt das Reaktionsgemisch eine orange Färbung, die von einer roten kristallinen Verbindung (**6**) in der Fraktion X-8 hervorgerufen wird. Da die Struktur aus spektroskopischen Daten nicht zu ermitteln war, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Diskussion der Struktur von **6**

Die Bindungsabstände in **6** (Abb. 2, Tab. 1) liegen im Erwartungsbereich; so weisen z. B. die Abstände im Pyrrolring B diesen als aromatisches System aus. Im

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] von **6**; die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n)

N(1) - C(1)	138(1)	C(3) - C(4)	137(1)	C(13) - C(131)	153(1)
N(1) - C(3)	144(1)	C(3) - C(11)	139(1)	C(13) - C(132)	152(1)
N(1) - C(14)	152(1)	C(4) - C(5)	154(2)	C(13) - C(133)	152(1)
N(2) - C(9)	136(1)	C(4) - C(9)	138(2)	C(11) - C(12)	144(1)
N(2) - C(11)	139(1)	C(5) - C(6)	152(2)	C(14) - C(141)	151(1)
N(2) - C(13)	152(1)	C(5) - C(10)	152(2)	C(14) - C(142)	153(1)
N(3) - C(12)	129(1)	C(6) - C(7)	153(2)	C(14) - C(143)	153(1)
N(3) - C(15)	149(1)	C(7) - C(8)	150(2)	C(15) - C(151)	158(2)
C(1) - O(1)	121(1)	C(8) - C(9)	154(1)	C(15) - C(152)	154(1)
C(1) - C(12)	155(1)	C(8) - C(10)	155(1)	C(15) - C(153)	150(2)

O(1) - C(1) - N(1)	125.9(10)	N(2) - C(11) - C(3)	108.6(7)
O(1) - C(1) - C(12)	127.2(9)	N(2) - C(13) - C(131)	109.6(5)
N(1) - C(1) - C(12)	106.9(8)	N(2) - C(13) - C(132)	108.9(5)
C(1) - C(1) - C(3)	109.9(7)	N(2) - C(13) - C(133)	108.6(6)
C(1) - N(1) - C(14)	128.0(7)	C(131) - C(13) - C(132)	109.2(6)
C(3) - N(1) - C(14)	122.1(6)	C(131) - C(13) - C(133)	109.8(5)
N(1) - C(3) - C(4)	141.7(9)	C(132) - C(13) - C(133)	110.7(6)
N(1) - C(3) - C(11)	109.6(7)	C(11) - C(3) - C(4)	108.6(9)
C(3) - C(4) - C(5)	148.2(12)	C(11) - C(12) - C(1)	103.7(7)
C(3) - C(4) - C(9)	105.6(9)	C(11) - C(12) - N(3)	126.8(8)
C(4) - C(5) - C(6)	104.5(9)	C(11) - N(2) - C(13)	124.5(6)
C(4) - C(5) - C(10)	99.8(10)	C(12) - C(11) - C(3)	109.8(8)
C(5) - C(9) - C(8)	108.6(9)	C(12) - N(3) - C(15)	128.0(8)
C(5) - C(9) - C(10)	104.1(10)	N(3) - C(15) - C(151)	101.7(8)
C(5) - C(9) - C(11)	105.6(10)	N(3) - C(15) - C(152)	111.2(8)
C(5) - C(10) - C(8)	96.0(8)	N(3) - C(15) - C(153)	111.4(7)
C(6) - C(5) - C(10)	100.2(9)	N(3) - C(12) - C(1)	129.5(8)
C(6) - C(7) - C(8)	104.7(9)	C(151) - C(15) - C(153)	108.9(8)
C(7) - C(8) - C(9)	106.0(9)	C(151) - C(15) - C(152)	110.7(8)
C(7) - C(8) - C(10)	100.2(9)	C(152) - C(15) - C(153)	112.4(10)
C(8) - C(9) - N(2)	137.4(9)	N(1) - C(14) - C(141)	110.4(6)
C(9) - C(8) - C(10)	96.9(7)	N(1) - C(14) - C(142)	109.1(6)
C(9) - N(2) - C(11)	104.9(7)	N(1) - C(14) - C(143)	108.2(6)
C(9) - N(2) - C(13)	130.6(7)	C(141) - C(14) - C(142)	109.7(6)
N(2) - C(9) - C(4)	112.2(9)	C(141) - C(14) - C(143)	110.3(7)
N(2) - C(11) - C(12)	141.1(8)	C(142) - C(14) - C(143)	109.1(6)

Tab. 2. Daten zu den Ebenen und besten Ebenen in 6.
Die die Ebene definierenden Atome sind mit * gekennzeichnet. Die Abstände der Atome von der Ebene sind in pm angegeben
(Standardabweichungen der Ebenen in Klammern)

Ebene A (1.86)	C(1)* 0.41	C(3)* -2.4	C(11)* 2.63	C(12)* -1.79	N(1)* 1.15	O(1) 3.83	N(2) -4.44	N(3) -6.04
Atom								
Abstand								
Ebene B (1.18)	C(3)* 0.29	C(4)* 0.75	C(9)* -1.51	C(11)* -1.16	N(2)* 1.64	C(5) -198.17	C(8) -193.12	
Atom								
Abstand								
Ebene C (1.7)	C(4)* 2.06	C(5)* -1.24	C(8)* 1.24	C(9)* -2.06	C(10) -85.34			
Atom								
Abstand								
Ebene D (0.03)	C(5)* -0.02	C(6)* 0.03	C(7)* -0.03	C(8)* 0.02	C(10) 85.17			
Atom								
Abstand								
Ebene E (0.0)	C(5)* 0	C(8)* 0	C(10)* 0			Ebene F (0.0) Atom Abstand	C(9)* 0	C(11)* 0
Atom								N(2)* 0
Abstand								
Ebene G (0.35)	C(9)* -0.31	C(11)* -0.28	C(13)* -0.33	N(2)* 0.93				
Atom								
Abstand								
Ebene H (0.45)	C(1)* -0.78	O(1)* -0.28	N(1)* 0.24	C(12)* 0.22				
Atom								
Abstand								
Ebene I (0.0)	C(12)* 0	C(15)* 0	N(3)* 0			Ebene K (0.0) Atom Abstand	C(1)* 0	C(3)* 0
Atom								N(1)* 0
Abstand								
Ebene L (4.41)	C(1)* -2.01	O(1)* -2.84	C(3)* 4.5	C(4)* -3.19	C(9)* -6.76	C(11)* 6.56	C(12)* -3.83	N(1)* 4.24
Atom								N(2)* 3.33
Abstand								

Tab. 3. Interplanarwinkel [Grad]

	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
A	5.8	4.1	108.1	52.1	6.6	6.2	1.3	4.1	1.7	2.4
B		9.9	102.3	46.3	2.0	1.2	5.4	9.8	5.7	3.4
C			112.3	56.2	10.6	10.3	4.8	1.6	4.6	6.5
D				56.1	101.7	101.9	107.7	111.9	107.9	105.7
E					45.7	45.9	51.6	55.9	51.9	49.7
F						0.8	6.4	10.2	6.9	4.3
G							6.0	10.0	6.4	3.8
H									0.6	2.2
I									6.9	4.3
K										2.7

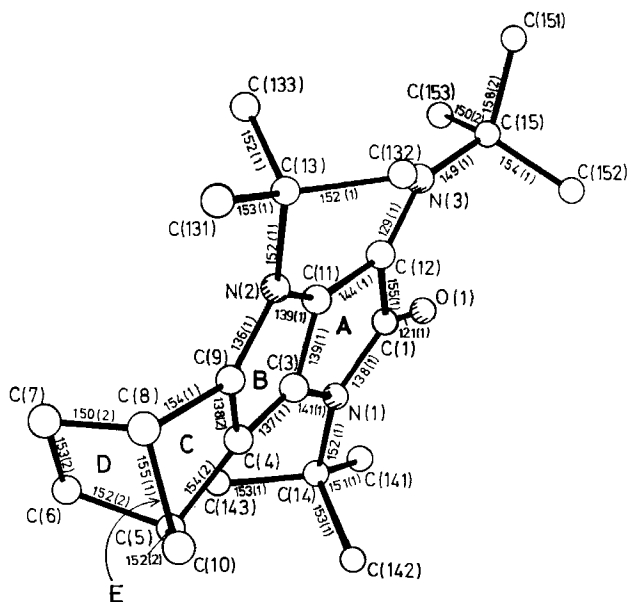


Abb. 2. Räumliche Darstellung und Atombezeichnungen von 6

Ring A liegt aufgrund der Bindungsabstände eine Einfachbindung nur zwischen C(1) und C(12) (155(1) pm) vor. Alle anderen Bindungen sind kürzer; es ist anzunehmen, daß sich die π -Elektronendichte über den Ring A hinaus bis zum Azomethin-Stickstoff N(3) und Carbonylsauerstoff O(1) erstreckt. Der an den Pyrrolring B kondensierte Norbornen-Teil ist mit anderen röntgenographisch untersuchten Norbornenderivaten weitgehend vergleichbar. So stimmen die Bindungsparameter in *syn,exo*-Sesquinorbornenanhydrid⁶⁾, *exo*-2-(Phenylsulfonyl)-*syn*-sesquinorbornen⁶⁾ und 5-Norbornen-*endo*-2,3-dicarbonsäureanhydrid⁷⁾ innerhalb 2σ , in *anti,endo*-Sesquinorbornenanhydrid⁶⁾ innerhalb 3σ mit denen in 6 überein. Of-

fensichtlich ist, daß eine Ebene vorliegt, die sich über die Ringe A, B und C erstreckt; dies wird durch die in Tab. 2 zusammengestellten Daten zu Ebenen und besten Ebenen deutlich. In der Ebene der Ringe A, B und C liegen auch der Carbonylsauerstoff O(1), das Stickstoffatom N(3) der Azomethingruppe sowie die Kohlenstoffatome C(13), C(14) und C(15) der *tert*-Butylreste. Dies ergibt sich aus Tab. 2 sowie durch die Innenwinkelsummen an C(1), C(12), N(2) und N(1), die alle 360°C betragen. Während die Winkel zwischen den Ebenen A, B und C nur eine äußerst schwache Abwinkelung belegen, ist die Ebene D gegen C mit 67.7° deutlich abgewinkelt. Die Ebene C(5), C(8), C(10) (Ebene E) bildet mit den Ebenen C und D übereinstimmende Winkel (56.2° und 56.1°) (Tab. 3).

Alle Spektren sind mit der angegebenen Struktur in guter Übereinstimmung. Die rote Farbe wird durch die vom Stickstoff über die beiden „Pyrrolringe“ zum Sauerstoff durchgehende Konjugation hervorgerufen. Der Bildungsmechanismus ist weitgehend hypothetisch, wobei jedoch sicher ist, daß vier *tert*-Butylisonitril-Moleküle am Aufbau beteiligt sein müssen und ein *tert*-Butylaminrest wieder ausgetreten ist⁵⁾.

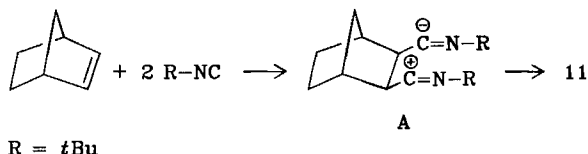
Fraktion X-8 enthält die zweite N-haltige kristalline Verbindung 7, deren Analyse für C₂₂H₃₉N₃O₂ spricht. Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man 15 nicht äquivalente C-Atome, unter anderem die verschiedenen *tert*-Butylgruppen. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist die *exo*-Stellung des angegliederten Sechsrings ersichtlich, wobei jedoch die vollständige Zuordnung der Protonen bisher nicht möglich ist. Man erhält im IR-Spektrum eine breite Absorptionsbande von 1648–1665 cm⁻¹, die von den CN-Schwingungen hervorgerufen wird. Die NH-Schwingungsbande liegt bei 3304 und die OH-Bande bei 3353 cm⁻¹. Aufgrund der obigen Angaben wurde die Verbindung als 6-(*tert*-Butylamino)-4,5-bis(*tert*-butylimino)-3-oxa-*exo*-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecan-6-ol (7) identifiziert. Der Bildungsmechanismus aus drei Molekülen *tert*-Butylisonitril, einem Sauerstoff und einem Wassermolekül ist hypothetisch⁵⁾.

Fraktion X-7: Aus dieser Fraktion konnte nach umfangreichen Trennoperationen eine bei tiefer Temperatur kristalline Verbindung erhalten werden, bei der es sich um *exo*-3-*tert*-Butylbicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (9) handelt; Analyse und Spektren lassen keinen Zweifel an dieser Struktur. In der Mutterlauge von 9 befindet sich eine Verbindung, die durch Säulenchromatographie (auch HPLC und Gaschromatographie) nicht vollständig von 9 zu trennen war. Die Spektren⁵⁾ der angereicherten Verbindung stimmen weitgehend mit denen von 9 überein, allerdings ist das Signal des Protons an C-1 im ¹H-NMR-Spektrum um 0.4 ppm nach tieferem Feld verschoben und zeigt eine Aufspaltung. Unter Vorbehalt ordnen wir der Verbindung die Struktur 8 als Stereoisomeres von 9 mit *endo*-ständiger Cyangruppe zu. Die Verbindungen 8 und 9 kann man sich aus dem gesuchten Additionsprodukt, dem Cyclopropanimin 1, durch Umlagerung entstanden denken. Es gibt aber auch andere Erklärungen für die Bildung von 8 und 9⁵⁾.

Fraktion X-6: Eine kleine Menge des bekannten *exo*-2-Benzylbicyclo[2.2.1]heptans (10) konnte aus der Fraktion X-6 isoliert werden. Diese Verbindung entsteht auch zu 40% aus Norbornen und Toluol unter hohem Druck. Ebenfalls aus dieser Fraktion wurde *exo*-3-[1-(*tert*-Butylimino)-2,2-dimethylpropyl]-

bicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**11**) als ölige, destillierbare Verbindung isoliert. Für die Struktur sprechen Analyse, hochaufgelöstes Massenspektrum und ^{13}C -NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum sind die beiden Schwingungen bei 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$) und bei 1634 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) erkennbar. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum ersieht man wiederum die *exo*-Ständigkeit der Substituenten an C-2 und -3. Für die Bildung von **11** gibt es einleuchtende Mechanismen; entweder durch Addition von zwei Molekülen Isonitril an Norbornen zum Dipol A oder durch Addition eines Isonitrilmoleküls an **1** ebenfalls zum Dipol A, dessen Übergang in **11** plausibel, aber doch überraschend ist.

Schema 2



Außer **11** wurden aus X-6 noch zwei weitere reine N-haltige Verbindungen isoliert. Die Spektren deuten auf Zusammentritt von zwei Norbornenmolekülen, einem Toluol- und einem Isonitrilmolekül. Auf eine Aufklärung der Strukturen wurde vorläufig verzichtet.

Mit anderen Isonitrilen als *tert*-Butylisonitril wurden bisher keine definierten Produkte erhalten.

Wir danken Herrn R. Bühler für die Bedienung des Hochdruckautoklaven, Frau Dr. D. Krauß und Frau E. Wallenwein für die Massenspektren und ihre Diskussion, Frau G. Reißmann und Herrn Dr. P. Kunzelmann für die Aufnahme der meisten NMR-Spektren und Herrn W. Purkott für Unterstützung bei der Laborarbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 221. — ^1H -NMR-Spektren: Bruker WH 300. — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 300. — HMS-Spektren: MICROMASS. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.02–0.5 mesh, der Fa. Macherey & Nagel, Kieselgel 60, Korngröße 0.04–0.063 mesh, der Fa. Merck, Kieselgel Lichroprep, Korngröße 0.015–0.025 mesh. — Hochdruckreaktionen: Autoklav der Fa. Hofer, Mühlheim, in Polyamidschläuchen. — Schmelzpunkte: Monoskop der Fa. Bock, Frankfurt, unkorrigiert. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Universität Heidelberg und des Max-Planck-Instituts Heidelberg. — Alle für Chromatographie und Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und destilliert. — Toluol wurde entweder nach längerem Stehenlassen an der Luft oder nach Trocknen, Destillation und Entgasung im Argonstrom eingesetzt.

3-Oxa-*exo*-bicyclo[3.2.1]octan (**2**): 19.2 g (0.20 mol) Norbornen und 10.8 ml (0.10 mol) *tert*-Butylisonitril in 80 ml Toluol werden 60 h bei 80°C und einem Druck von etwa 10 kbar umgesetzt. Anschließend werden das Toluol sowie unumgesetztes Norbornen (etwa 89%) und *tert*-Butylisonitril bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende rotbraune Öl filtriert man durch eine Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Methanol (95:5). Dabei wird das Eluat so in die Fraktionen X-1 bis X-4 aufgeteilt, daß X-1 ca. 70% ausmacht. Das

Gemisch X-1 wird anschließend bei 18.6 mbar/Ölbad 95°C destilliert. Ausb. unter 3%, Schmp. 131°C.

4-(*tert*-Butylimino)-3-oxa-exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-5-on (3): Nach Entfernen des Epoxids 2 durch Destillation wird der Rückstand X-5 säulenchromatographisch an Kieselgel (Tetrachlormethan/Ethylacetat 4.5:1) in die Gemische X-6 bis X-11 aufgetrennt. Die Fraktion X-11 enthält die polarste Verbindung 3 mit $R_F = 0.05$, welche säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether 60–70%/Ethylacetat (1:1) abgetrennt wird. Ausb. 516 mg (2.3%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Schmp. 98.5°C. — IR (KBr): 1766 (C=O), 1703 cm⁻¹ (O—C=NR). — ¹H-NMR (CDCl₃)*: $\delta = 1.174$ (s, 2H, 7-H), 1.255–1.369 (m, 2H, 5-, 6-H_{endo}), 1.554 (s, 9H, CH₃), 1.583–1.766 (m, 2H, 5-, 6-H_{exo}), 2.342 (s, $J = 6$ Hz; 1H, 3-H_{endo}), 2.573–2.606 (m, 2H, 1-, 4-H), 3.819 (d, $J = 6$ Hz; 1H, 2-H_{endo}). — ¹³C-NMR (CDCl₃)*: $\delta = 25.913$ (t; C-6), 27.561 (q; CH₃), 27.98 (t; C-5), 31.515 (t; C-7), 40.891 (d; C-4), 41.64 (d; C-1), 49.549 (d; C-3), 56.769 (s), 59.974 (d; C-2), 161.379 (s; C=N), 202.27 (s; C=O). — HMS (70 eV): $m/e = 221$ (43.9%, M⁺), 206 (2.41, M – CH₃), 178 (2.49, M – CH₃ – CO), 66 (98.44, C₅H₅).

C₁₃H₁₉NO₂ (221.3) Ber. C 70.60 H 8.6 N 6.3 Gef. C 70.63 H 8.75 N 6.84

N,N'-Di-*tert*-butylharnstoff (4): Nachdem der größte Teil des Laufmittels der Fraktion X-10 verdunstet ist, bilden sich an den oberen Rändern der Reagenzgläser farblose Kristalle aus, die sublimiert werden. Ausb. 798 mg (4.2%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Schmp. 250°C (subl.). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.315$ (s, 9H, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 157.275$ (s; C=O), 50.238 (s), 29.747 (q; CH₃).

N-tert-Butyl-5-(*tert*-butylimino)-4-oxa-exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-3-amin (5): Die Fraktion X-9 wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether (1:1) aufgetrennt. Da 5 als Öl anfällt, erhitzt man es in wenig *n*-Hexan und läßt die Lösung bis zu Beginn der Kristallisation offen bei Raumtemp. stehen. Nach mehrtägiger Aufbewahrung bei –20°C ist das Kristallwachstum beendet. Die Mutterlauge wird rasch mit einer Pipette abgesaugt, und die Kristalle werden mit sehr wenig *n*-Hexan nachgewaschen. Ausb. 372 mg (1.2%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Schmp. 100°C (aus *n*-Hexan). — IR (KBr): 3288 (NH), 1670 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.03$ (d, $J = 10.5$ Hz; 1H, 10-H_{anti}), 1.088 (s, 9H, CH₃ Amin), 1.116–1.157 (m, 2H, 8-, 9-H_{endo}), 1.175–1.210 (d, $J = 10.5$ Hz; 1H, 10-H_{syn}), 1.429 (s, 9H, CH₃ Azomethin), 1.457–1.557 (m, 2H, 8-, 9-H_{exo}), 1.955–2.017 (dd, $J = 6.9$ und 10.5 Hz; 1H, 2-H), 2.351–2.363 (m, 1H, 1-H), 2.599 (s, 1H, 7-H), 3.426 (d, $J = 10.5$ Hz; 1H, 6-H), 3.622 (d, $J = 6.9$ Hz; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.523$ (t; C-9), 28.07 (q; NHC–CH₃), 28.699 (t; C-8), 29.488 (q; C=NC–CH₃), 31.275 (t; C-10), 37.027 (d; C-2), 41.73 (d; C-7), 44.217 (d; C-1), 50.687 (d; CHNH), 54.102 (s; C=N–C), 55.361 (d; C-6), 64.677 (d; C-3), 175.668 (s; C-5). — HMS (70 eV): $m/e = 263$ (98.2%, M – CH₃).

C₁₇H₃₀N₂O (278.4) Ber. C 73.2 H 10.86 N 10.05 Gef. C 73.61 H 10.74 N 9.69

1,4-Di-*tert*-butyl-3-(*tert*-butylimino)-3,4,5,6,7,8-hexahydro-5,8-methanopyrrolo[3,2-*b*]indol-2(1H)-on (6): Bei der säulenchromatographischen Trennung von X-8 an Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol (93:3) wandert 6 als rote Zone und kann somit leicht erkannt werden. Sie fällt leicht verunreinigt an und wird aus Isooctan umkristallisiert. Ausb. 974 mg (2.8%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Schmp. 192–198°C (aus Isooctan). — IR (KBr): 1699 (C=O), 1600 (C=N), 1534, 1429, 1383 cm⁻¹ (Pyrrol). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.095$ –1.27 (m, 2H, 6-, 7-H_{endo}), 1.44 (s, 1H, 9-H_{syn}), 1.465 (s, 9H, 4-*t*Bu), 1.57 (s, 1H, 9-H_{anti}), 1.57 (s, 9H, CH₃-Azomethin), 1.673 (s, 9H, 1-*t*Bu), 1.815–1.9 (m, 2H, 6-, 7-H_{exo}),

* Norbornan-Bezifferung.

3.275 (s, 1H, 8-H), 3.611 (s, 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 27.441 (t), 28.819 (t), 29.058 (q), 29.658 (q), 29.777 (q), 41.521 (d; C-8), 43.797 (s; C-5), 48.291 (t; C-9), 55.4 (s), 56.14 (s), 58.658 (s), 115.515 (s; C-3'), 119.349 (s; C-2'), 134.2 (s; C-4'), 142.8 (s; C-5'), 148.168 (s; C-3), 159.5 (s; C-2). — HMS (70 eV): m/e = 369 (38.4%, M^+), 354 (14.03, $\text{M} - \text{CH}_3$), 314 (5.61, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7$), 313 (27.26, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 256 (40.39, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$, — C_4H_9), 57 (99.13, C_4H_9).

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$ (369.5) Ber. C 74.75 H 9.55 N 11.37 Gef. C 74.4 H 9.79 N 11.25

Röntgenstrukturanalyse von 6: Ein nadelförmiger Kristall wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Gitterkonstanten wurden zunächst grob mittels Drehkristall- bzw. Weissenberg-Aufnahmen ($\text{Cu-K}\alpha$) bestimmt, die genaue Ermittlung der

Tab. 4. Röntgenographische Daten von 6

Kristallgröße: $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm	Farbe: rot
Kristallsystem: monoklin	Raumgruppe: $\text{C}_{2h}^2 - P2_1/a$
Systematische Auslöschungen:	Drehachse: a
$0k0$ mit $k=2n+1$ $h0l$ mit $l=2n+1$	
$a = 1186.7(5)$ pm	$\beta = 102.31(4)^\circ$
$b = 1281.0(6)$ pm	
$c = 1479.9(8)$ pm	$V = 2197.94 \times 10^6$ pm ³
$M = 369.55$ AMU	$Z = 4$
$\mu = 0.64$ cm ⁻¹	$t_{\text{ideal}} = 3.125$ cm
$d_{\text{röntg}} = 1.116$ Mg m ⁻³	$\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 71.069$ pm
$F(000) = 808$	$2^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$
Vermessener Bereich:	883
Unabhängige Reflexe:	2.148 ($n = 883, p = 362$)
„Goodness of fit“ Wert:	$R_{\text{aniso}} = 0.057$
$R_{\text{iso}} = 0.121$	

Tab. 5. Lageparameter ($\cdot 10^4$) der Nichtwasserstoffatome in Bruchteilen der Zellkanten und thermische Parameter ($\cdot 10^3$) von 6. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	U _{equiv}
N(1)	2044(5)	7196(5)	1348(4)	55(6)	30(4)	36(4)	2(4)	21(4)	7(3)	29(3)
N(2)	789(5)	7904(4)	3205(4)	57(6)	37(4)	32(4)	3(4)	22(4)	-3(4)	40(3)
N(3)	1174(7)	5381(6)	2935(5)	45(6)	48(5)	33(5)	-1(5)	9(5)	5(4)	42(3)
O(1)	2308(7)	5445(5)	1234(5)	96(7)	40(5)	78(6)	-0(5)	54(5)	-2(4)	66(4)
C(1)	1976(9)	6163(8)	1606(7)	46(8)	38(7)	50(7)	3(6)	20(6)	9(6)	43(5)
C(3)	1582(9)	7849(7)	1948(7)	62(8)	24(5)	39(6)	0(6)	33(6)	1(5)	38(4)
C(4)	1281(10)	8866(9)	2058(7)	81(10)	45(8)	39(6)	-3(7)	29(7)	2(6)	53(5)
C(5)	1380(13)	22(9)	1801(9)	109(15)	30(6)	50(9)	-4(7)	34(10)	-0(6)	61(7)
C(6)	2335(8)	453(7)	2563(7)	74(8)	47(6)	95(8)	10(6)	8(7)	22(6)	74(5)
C(7)	1816(12)	437(9)	3423(8)	93(12)	39(7)	75(9)	8(8)	-4(8)	-5(7)	72(6)
C(8)	621(10)	6(8)	3093(7)	59(9)	44(6)	67(7)	3(7)	30(7)	-7(6)	54(5)
C(9)	779(9)	8867(7)	2814(6)	93(10)	27(5)	63(7)	2(6)	28(7)	-5(5)	59(5)
C(10)	325(9)	461(7)	2103(7)	75(9)	24(5)	84(8)	23(6)	-9(7)	7(6)	65(5)
C(11)	1268(8)	7250(6)	2639(5)	35(7)	29(5)	26(4)	3(5)	-0(4)	-4(4)	31(3)
C(12)	1428(7)	6159(7)	2466(5)	40(7)	40(6)	28(5)	4(5)	9(5)	7(4)	36(4)
C(13)	359(5)	7544(5)	4049(4)	42(7)	43(6)	31(5)	0	0	0	40(4)
C(131)	-34(7)	8486(6)	4534(5)	75(8)	65(7)	55(6)	-11(6)	29(6)	-18(5)	63(4)
C(132)	-660(6)	6808(6)	3739(5)	61(8)	76(7)	49(6)	-5(6)	17(6)	-1(5)	61(4)
C(133)	1335(7)	6992(7)	4700(5)	89(9)	69(8)	47(6)	14(7)	20(6)	16(5)	68(5)
C(14)	2522(6)	7629(5)	547(4)	79(8)	54(6)	32(5)	15(6)	28(5)	5(5)	53(4)
C(141)	3008(10)	6757(6)	55(7)	244(17)	79(8)	160(12)	43(10)	176(13)	46(8)	141(8)
C(142)	1556(8)	8182(8)	-130(6)	80(10)	108(10)	74(8)	4(8)	-14(7)	-8(7)	92(6)
C(143)	3465(8)	8419(7)	937(6)	101(14)	113(11)	76(9)	-30(10)	45(10)	-4(9)	93(7)
C(15)	1280(9)	4245(6)	2751(7)	85(9)	13(4)	73(7)	-7(5)	40(6)	12(5)	54(4)
C(151)	780(10)	3738(8)	3557(8)	120(12)	46(7)	69(9)	0	0	0	81(6)
C(152)	548(11)	3935(8)	1801(7)	102(12)	48(7)	81(9)	-25(7)	23(8)	-22(7)	77(6)
C(153)	2516(11)	3933(9)	2863(9)	64(10)	37(7)	131(12)	29(7)	34(8)	13(7)	75(6)

$$U_{\text{equiv}} = (U_{11}U_{22}U_{33})^{1/3}; T = \exp[-2\pi^2(U_{11}^2a^2 + U_{22}^2b^2 + \dots)]$$

Gitterparameter erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R 3, monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung). Die Intensitätsmessung erfolgte mit demselben Gerät (Θ -2 Θ -Abtastung, 3-Wertmessung). Nur Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtungsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP- und Absorptionskorrekturen (empirisch, ψ -scans von sieben Reflexen) durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert monoklin ($P2_1/a$) mit $Z = 4$. Die Lageparameter aller Nichtwasserstoffatome wurden durch direkte Vorzeichenbestimmung (SOLV, SHELXTL⁸) ermittelt, die der H-Atome ergaben sich aus Differenz-Fourier-Synthesen. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Nichtwasserstoffatome wurden isotrop (4 Zyklen) und anisotrop (4 Zyklen) verfeinert, die H-Atome isotrop ($U = B/8\pi^2$). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL⁸, die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography⁹ entnommen. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 4, die Lageparameter sowie die thermischen Parameter in Tab. 5, Bindungsabstände und -winkel in Tab. 1 sowie die Daten zu Ebenen bzw. beste Ebenen in Tab. 2 und Interplanarwinkel in Tab. 3 zusammengefaßt *).

6-(tert-Butylamino)-4,5-bis(tert-butylimino)-3-oxa-exo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecan-6-ol (7): Nachdem die Fraktion X-8 in die Verbindung 6 und ein Gemisch getrennt ist, wird 7 als Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Methylenchlorid/Ether (60:30:8) erhalten. Man fügt wenig *n*-Hexan hinzu und läßt so lange bei Raumtemp. stehen, bis eine Kristallbildung zu beobachten ist. Anschließend wird die Lösung wenige Tage bei -25°C aufbewahrt, die Kristalle werden rasch abgesaugt und mit sehr wenig -30°C kaltem *n*-Hexan gewaschen. Ausb. 789 mg (1.9%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Schmp. 121°C (aus *n*-Hexan). — IR (KBr): 3353 (OH), 3304 (NH), 1665–1648 cm^{-1} (CN). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, 3H, CH_3 -Amin), 1.31 (s, 3H, CH_3 -Azomethin), 1.38 (s, CH_3 -Azomethin), 1.45–1.62 (m, 2H, 9-, 10- H_{exo}), 2.388 (m, 1H, 8-H), 2.449 (m, 1H, 1-H), 2.938 (d, $J = 6.6$ Hz; 1H, 7-H), 3.6 (d, $J = 6.6$ Hz; 1H, 2-H), 6.48 (s, 1H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.834$ (t; C-10), 27.531 (q), 29.478 (t; C-9), 31.5 (q), 31.72 (t; C-11), 38.195 (d; C-8), 41.58 (d; C-1), 44.127 (d; C-7), 50.927 (s), 51.077 (s), 54.372 (s), 64.168 (d; C-2), 70.01 (s; C-6), 170.665 (s; C-5), 174.081 (s; C-4).

$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2$ (377.6) Ber. C 69.98 H 10.40 N 11.12 Gef. C 69.93 H 10.01 N 10.77

exo-3-tert-Butylbicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-carbonitril (9): Aus der Fraktion X-7 wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether 60– 70°C /Methylenchlorid/Ether (60:30:8) ein Gemisch aus 8 und 9 als helles Öl erhalten. Nach einigen Tagen bilden sich darin Kristalle aus, die auf einem Tonteller abgepreßt und anschließend mit kaltem *n*-Hexan gewaschen werden. Ausb. 1.9 g (9.8%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Sdp. $44.5^\circ\text{C}/0.13$ mbar, Schmp. $42\text{--}43^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 2210 cm^{-1} (CN). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.87$ (s, 3H, CH_3), 1.19–1.26 (m, 1H, 5- H_{endo}), 1.27–1.33 (m, 1H, 7- H_{anti}), 1.34–1.42 (m, 1H, 6- H_{endo}), 1.47 (d, $J = 7.2$ Hz; 1H, 3-H), 1.56–1.62 (m, 2H, 5-, 6- H_{exo}), 2.24 (s, 1H, 4-H), 2.4–2.43 (dd, $J = 7.2$ Hz; 1H, 2-H), 2.49 (s, 1H, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.175$ (t; C-5), 27.531 (q), 31.545 (t; C-6), 33.312 (s), 34.331 (d; C-1), 37.237 (t; C-7), 38.045 (d; C-4), 40.232 (d; C-3), 59.135 (d; C-2). — HMS (70 eV): $m/e = 177$ (2.24%, M^+), 162 (12.17, $\text{M} - \text{CH}_3$), 135 (1.74, $\text{M} - \text{CH}_3 - \text{HCN}$), 57 (100, C_4H_9).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ (177.3) Ber. C 81.30 H 10.80 N 7.89 Gef. C 81.09 H 10.63 N 7.56

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50507, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

exo-2-Benzylbicyclo[2.2.1]heptan (**10**): Durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Ethylacetat (20:1) wird aus dem Gemisch X-6 reines **10** als farbloses Öl abgetrennt. Ausb. 225 mg (1.1%, bezogen auf umgesetztes Norbornen). — ^{13}C -NMR (CCl_4): δ = 28.9 (t; C-6), 30.1 (t; C-5), 35.13 (t; CH_2Ph), 36.89 (d; C-4), 38.0 (t; C-7), 40.51 (d; C-2), 42.0 (t; C-3), 43.7 (d; C-1), 125.37 (d; C-4 Aromat), 128.14 (d; C-2, -6 Aromat), 128.95 (d; C-3, -5 Aromat), 141.81 (s; C-1 Aromat).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.22 H 9.94

Synthese von **10**: 960 mg (10 mmol) Norbornen werden in 80 ml Toluol 16 h einem Druck von 10 kbar ausgesetzt. Durch anschließende Destillation werden das Toluol und unumgesetztes Norbornen entfernt. Der ölige Rest wird an Kieselgel säulenchromatographisch (Laufmittel: Tetrachlormethan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. Ausb. 763 mg (41%).

exo-3-[1-(*tert*-Butylimino)-2,2-dimethylpropyl]bicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**11**): Das Gemisch X-6 wird an Kieselgel mit Petrolether 60–70°C/Methylenchlorid/Ether (80:10:8) so in zwei Fraktionen getrennt, daß sich in ihnen jeweils die stickstoffhaltigen Verbindungen befinden. Säulenchromatographie von einem Gemisch an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Ether (80:1) liefert **11** als farbloses Öl. Ausb. 1.94 g (6.8%, bezogen auf umgesetztes Norbornen), Sdp. 63°C/0.13 mbar. — IR (Film): 2200 (CN), 1634 cm^{-1} (C=N). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.79 (s, 9H, CH_3CC), 1.16–1.26 (m, 2H, 5-, 6- H_{endo}), 1.28–1.36 (m, 2H, 7-H), 1.39 (s, 9H, CH_3C), 1.44–1.6 (m, 2H, 5-, 6- H_{exo}), 1.898 (d, J = 6.6 Hz; 1H, 3- H_{endo}), 2.203 (s, 1H, 4-H), 2.59 (s, 1H, 1-H), 2.66–2.696 (dd, J = 6.6 Hz; 1H, 2- H_{endo}). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.648 (t; C-5), 28.04 (q), 29.418 (q), 31.545 (t; C-6), 33.292 (s; N=C-C), 38.237 (t; C-7), 38.914 (d; C-2), 41.251 (d; C-1), 52.425 (d; C-4), 55.331 (d; C-3), 57.937 (s; N-C), 113.268 (s; CN), 141.248 (s; C=N). — HMS (70 eV): m/e = 260 (2.22%, M^+), 245 (12.11, M – CH_3), 204 (11.57, M – C_4H_8), 203 (52.1, M – C_4H_9), 147 (83.63, M – C_4H_8 , – C_4H_9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (260.4) Ber. C 78.4 H 10.83 N 10.75 Gef. C 78.34 H 10.37 N 10.34

- ¹⁾ XII. Mitteil.: A. Nonnenmacher, R. Mayer und H. Plieninger, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 2135.
- ²⁾ A. Krebs und H. Kimling, Angew. Chem. **83**, 401 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 409 (1971).
- ³⁾ H. Quast, R. Frank, A. Heublein und E. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1814.
- ⁴⁾ A. P. Marchand und N. W. Marchand, Tetrahedron Lett. **1971**, 1365.
- ⁵⁾ A. Nonnenmacher, Dissertation, Univ. Heidelberg 1983.
- ⁶⁾ W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett und A. A. M. Roof, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2022 (1981).
- ⁷⁾ R. Destro, G. Filippini, C. M. Gramaccioli und M. Simonetta, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 2465 (1969).
- ⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Version 1980, Anorg.-Chem. Institut, Universität Göttingen.
- ⁹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

[290/84]