

275. Die Synthese von 6-substituierten 2-Norbornanolen

Norbornane¹⁾, 7. Mitteilung

von Cyril A. Grob²⁾, Bettina Günther und Adrian Waldner

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

(21.IX.81)

The Synthesis of 6-substituted 2-Norbornanols

Summary

The preparation of several 6-*exo*- and 6-*endo*-substituted 2-*exo*- and 2-*endo*-norbornanols and their *p*-toluenesulfonates is described.

Für eine mechanistische Untersuchung, über die kürzlich berichtet worden ist [1]³⁾, wurden die *p*-Toluolsulfonsäureester **1a**–**1i** der entsprechenden 6-*endo*-substituierten 2-*exo*-Norbornanole **2a**–**2i** benötigt⁴⁾. Im folgenden wird die Synthese dieser Verbindungen beschrieben, einschliesslich die Herstellung einiger zum Vergleich benötigter 6-*exo*-alkylsubstituierter 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornanole **4** bzw. **6** sowie ihrer *p*-Toluolsulfonsäureester **3** und **5**.

Als Ausgangsmaterial für die meisten der zum grössten Teil noch unbekannt 6-*endo*-substituierten Verbindungen **1** und **2**⁵⁾ diente der 6-*exo*-Hydroxy-2-*endo*-norbornancarbonsäuremethylester (**2b**), welcher durch Hydroborierung des bekannten 5-Norbornen-2-*endo*-carbonsäuremethylesters (**7**) [7] in einem (3:2)-Gemisch mit dem 5-*exo*-Hydroxyester **8b** erhalten wurde. Eine Auftrennung gelang durch fraktionierte Kristallisation der entsprechenden Carbonsäuren **2a** und **8a**. Behandlung des reinen Methylesters **2b** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid) in Pyridin nach 24 Std. bei 22° führte zum *p*-Toluolsulfonsäureester **1b**. Die Struktur von **2a** und **2b** wurde mittels der ¹³C-NMR.-Spektren sichergestellt, wobei die gefundenen Daten im Falle der 2,6-Isomeren **2** jeweils gut mit den berechneten übereinstimmten. Die C,H-Kopplungen in den «off-resonance»-¹³C-NMR.-Spektren waren zudem mit den Strukturen **2a** und **2b** im Einklang (vgl. Tab.).

1) Der neue IUPAC-Name von «Norbornan» ist 8,9,10-Trinorbornan.

2) Korrespondenzautor.

3) Vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen [2].

4) Über die Herstellung entsprechender 6-*exo*-substituierter 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornanole **4** bzw. **6** und ihrer *p*-Toluolsulfonsäureester **3** bzw. **5** ist bereits berichtet worden [3].

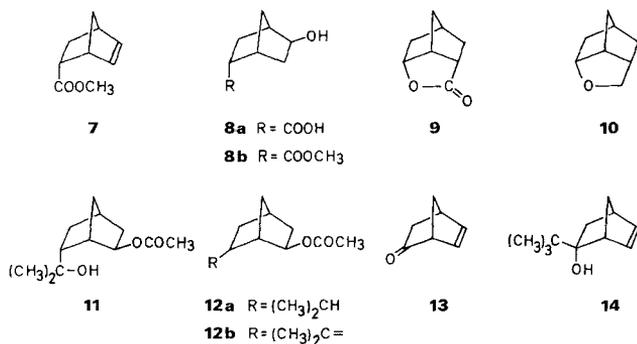
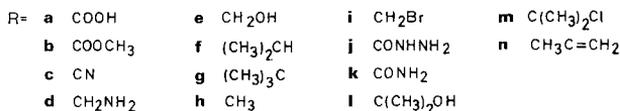
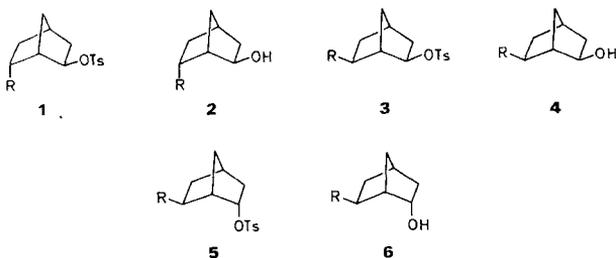
5) Bekannt sind nur der Methylester **2b** [4] sowie das Methyl- [5] und Brommethyl-Derivat [6] **2h** bzw. **2i**.

Tabelle. Gefundene und berechnete [20] chemische Verschiebungen [ppm] in den ^{13}C -NMR.-Spektren von 6-exo-Hydroxy-2-endo-norbornancarbonsäure (**2a**) und deren Methyl ester **2b**

C-Atom	Chem. Verschiebung für 2a			Chem. Verschiebung für 2b		
	Ber.	Gef.	Multiplizität ^{a)}	Ber.	Gef.	Multiplizität ^{a)}
1	48,7	48,6	<i>d</i>	48,5	47,8	<i>d</i>
2	41,1	42,5	<i>d</i>	40,8	41,8	<i>d</i>
3	30,9	31,4	<i>t</i>	31,0	30,9	<i>t</i>
4	36,7	36,9	<i>d</i>	36,5	36,3	<i>d</i>
5	41,8	43,5	<i>t</i>	41,7	42,7	<i>t</i>
6	69,6	70,1	<i>d</i>	69,4	70,2	<i>d</i>
7	36,5	36,7	<i>t</i>	36,3	36,2	<i>t</i>
8	180,5	176,5	<i>s</i>	174,6	175,0	<i>s</i>
9				52,0	51,6	<i>qa</i>

^{a)} Im 'off-resonance'-Experiment bestimmt.

Umsetzung des Hydroxyesters **2b** mit Hydrazin lieferte das Hydrazid **2j**, das mit *Raney*-Nickel quantitativ zum Hydroxyamid **2k** reduziert wurde. Mit 2,5 Mol-Äquiv. Tosylchlorid ging **2k** direkt in das Tosyloxynitril **1c** über, das mit Diboran zum Tosyloxymethylamin **1d** reduziert wurde.



Der *p*-Toluolsulfonsäureester **1a** der Hydroxycarbonsäure **2a** konnte nicht isoliert werden, weil er sich spontan zum bekannten Lacton **9** [8] cyclisierte.

So lieferte die Umsetzung des Esters **1b** mit NaOH oder mit Chlorwasserstoff in Äthanol, sowie mit Bortrichlorid in Methylenchlorid [9] nur **9** und, bei kürzerer Reaktionsdauer, nicht umgesetztes **1b** neben **9**.

Auch der *p*-Toluolsulfonsäureester **1e** des 6-*endo*-Hydroxymethyl-2-*exo*-norbomanols (**2e**) liess sich nicht isolieren. So führte die Reduktion des Esters **1b** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in quantitativer Ausbeute zum cyclischen Äther **10** und zwar offensichtlich durch Cyclisierung des zunächst gebildeten primären Alkohols **1e**.

Zur Herstellung des *p*-Toluolsulfonsäureesters **1f** wurde der Hydroxyester **2b** mit Methylmagnesiumjodid zum Diol **21** umgesetzt und letzteres mit Acetanhydrid/Pyridin in die Mono-*O*-acetylverbindung **11** übergeführt. Wasserabspaltung mit Thionylchlorid und Hydrierung unter Druck des gebildeten **12b** mit deaktiviertem Raney-Nickel führte zu einem (3:1)-Gemisch der 6-*endo*- und 6-*exo*-Isopropyl-derivate **12a** (¹H-NMR.-Spektrum). Alkalische Hydrolyse lieferte das entsprechende Gemisch der Alkohole **2f** und **4f**, aus welchem durch Tosylierung und fraktionierte Kristallisation das mehrheitlich vorhandene 6-*endo*-Isopropyl-derivat **1f** in reiner Form erhalten wurde. Die *endo*-Konfiguration der Isopropylgruppe folgt aus der chemischen Verschiebung von H(*endo*)-C(2) im ¹H-NMR.-Spektrum, indem das betreffende Signal bei tieferem Feld erscheint als jenes im 6-*exo*-Isopropyl-derivat **3f**⁶).

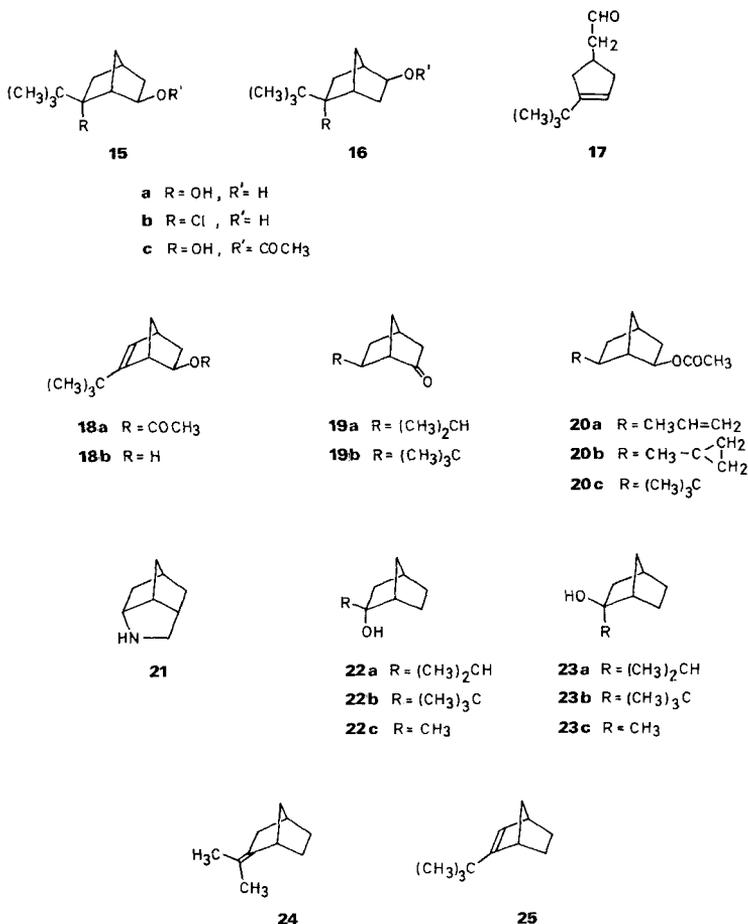
Zur Herstellung des 6-*endo-t*-Butyl-derivates **1g** wurde Norbornenon **13** [10] mit *t*-Butyllithium bei -78° zum tertiären *endo*-Alkohol **14** umgesetzt. Hydroborierung der Doppelbindung ergab ein Gemisch der kristallinen Diole **15a** und **16a** im Verhältnis 1:2 (¹H-NMR.⁶)), das durch Chromatographie an Silicagel getrennt wurde. Die Strukturzuordnung aufgrund der ¹H-NMR.-Spektren war nicht eindeutig. Da sich aber das in geringerer Ausbeute entstandene Diol bei der versuchten Überführung ins tertiäre Chlorid mit HCl in Äther zum Aldehyd **17** fragmentierte [11], kommen ihm und dem tertiären Chlorid die Strukturen **15a** bzw. **15b**⁷) zu. Im Gegensatz dazu war das aus dem mehrheitlich erhaltenen 2,5-Diol **16a** gebildete tertiäre Chlorid **16b** stabil. Der Aldehyd **17** liess sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällen, wenn das 2,6-Diol **15a** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und konz. HCl-Lösung umgesetzt wurde.

Um die erwähnte Fragmentierung des Diols **15a** zu verhindern, wurde die stabilere Mono-*O*-acetylverbindung **15c** mit Thionylchlorid/Pyridin zum endocyclischen Olefin **18a** umgesetzt. Nach Hydrolyse zu **18b** und Hydrierung über Platin zum 2-*exo*-Norbomanol **2g** wurde wie üblich zu **1g** tosyliert. Die *endo*-Konfiguration der *t*-Butylgruppe in **2g** folgt aus der chemischen Verschiebung von H(*endo*)-C(2) im ¹H-NMR.-Spektrum, indem das betreffende Signal bei tieferem Feld erscheint als jenes im 6-*exo-t*-Butyl-derivat **4g**⁶).

Zur Herstellung der *p*-Toluolsulfonsäureester **3f** und **5f** bzw. **3g** und **5g** diente der kürzlich beschriebene 6-*exo*-Hydroxy-2-*exo*-carbonsäuremethylester (**4b**) [3a].

⁶) Vgl. exper. Teil.

⁷) Im Falle von **15b** ist die Struktur mit einem 6-*exo*-Cl-Atom und einer 6-*endo-t*-Butylgruppe ebenso wahrscheinlich.



Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid lieferte das Diol **4i**, das mit HCl in Chloroform das Chlorid **4m** ergab. Die Abspaltung von HCl mit Kalium-*t*-butylat lieferte das Olefin **4n**, das über Platin zum 6-*exo*-Isopropyl-2-*exo*-norbornanol (**4f**) hydriert wurde. Wurde **4f** mit Jones-Reagenz zum Keton **19a** oxydiert und anschliessend mit *L*-Selectrid (Lithiumtri(*s*-butyl)borhydrid [12] reduziert, so entstand der 2-*endo*-Alkohol **6f**. Beide Alkohole **4f** und **6f** wurden wie üblich in die *p*-Toluolsulfonsäureester **3f** bzw. **5f** übergeführt.

Zur Herstellung der *p*-Toluolsulfonsäureester **3g** und **5g** wurde der ungesättigte Alkohol **4n** zunächst zu **20a** acetyliert und mit Methylenjodid und Kupferstaub [13] in das Cyclopropanderivat **20b** übergeführt. Hydrierung und Verseifung ergaben dann das *O*-Acetylderivat **20c** bzw. den Alkohol **4g**, der zu **3g** tosyliert wurde. Der entsprechende 6-*exo-t*-Butyl-2-*endo*-norbornylester **5g** wurde aus **4g** in analoger Weise über das Keton **19b** hergestellt.

Bei der Solvolyse der *p*-Toluolsulfonsäureester **1**, **3** und **5** in 70% Dioxan [1] entstanden mehrere, noch nicht beschriebene Norbornanderivate, welche zur

Identifizierung benötigt wurden. Die Herstellung des 2-Oxatricyclo[4.2.1.0^{4,8}]nonans (**10**) ist oben erwähnt worden. Das 2-Azatricyclo[4.2.1.0^{4,8}]nonan **21** entstand durch Hydrolyse von **1d**, das als Hydrochlorid eingesetzt wurde, weil die konjugate Base instabil ist und nicht isoliert werden kann.

Die tertiären 2-endo-Norbornanole **22a**, **22b** und **22c** wurden durch Anlagerung von Isopropylmagnesiumbromid, bzw. *t*-Butyllithium [14] bzw. Methylmagnesiumjodid an 2-Norbornanon hergestellt. Der epimere 2-*exo*-Alkohol **23a** (R = iso-C₃H₇) entstand zusammen mit 2-Isopropylidennorbornan (**24**) durch Hydridwanderung bei der Hydrolyse von **1f** und **3f** [1]. Der 2-*exo*-Alkohol **23b** (R = *t*-C₄H₉) bildete sich teilweise bei der Säure-katalysierten Epimerisierung des 2-*endo*-Alkohols **22b** nach *Rei & Brown* [15]. Wasserabspaltung aus letzterer Verbindung mit Thionylchlorid ergab 2-*t*-Butyl-2-norbornen (**25**). Der bekannte 2-*exo*-Alkohol **23c** (R = CH₃) entstand bei der Hydrolyse des *p*-Nitrobenzoesäureesters von **22c** in 80% Aceton.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil⁸⁾

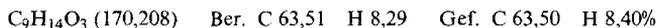
Allgemeines. Vgl. [3]. Ausserdem: Die ¹³C-NMR.-Spektren wurden von Herrn K. Aegerter aufgenommen. «Flash»-Chromatographie bedeutet Chromatographie an Merck-Kieselgel 60, Korngrösse 0,040–0,063 mm unter leichtem Druck nach *Sill* [16].

Die Herstellung von 5-Norbornen-2-endo-carbonsäuremethylester (**7**) erfolgt nach [7]; Sdp. 75°/11 Torr, Ausbeute 80%. 5-*exo*- und 6-*exo*-Hydroxy-2-endo-norbornancarbonsäuremethylester (**2b** bzw. **8b**) wurden in Anlehnung an [3a] hergestellt; Sdp. 80°/0,01 Torr [14]; Sdp. 69–72°/0,1 Torr, Ausbeute 85%.

*Herstellung von 6-*exo*-Hydroxy-2-endo-norbornancarbonsäure (2a).* Ein Gemisch von 50 g (0,295 mol) **2b/8b** und 148 ml 3N NaOH (1,5 Mol-Äquiv.) wurde 12 Std. erwärmt. Ansäuern mit konz. HCl-Lösung und kontinuierliche Extraktion mit Äther ergab quantitativ **2a** und **8a**. Nach mehrfacher Kristallisation aus Aceton: 16 g (36%) **2a**, Smp. 138–140°. – IR. (KBr): 3400 (OH), 1700 (COOH). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0–2,8 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,7 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D₂O); 3,7 (*br. d*, *J* = 6, 1 H, H–C(6)); 6,8 (*br. s*, 1 H, COOH).



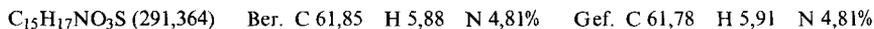
Der 6-*exo*-Hydroxy-2-endo-norbornancarbonsäuremethylester (**2b**) wurde aus **2a** durch Veresterung mit Diazomethan hergestellt. Sdp. 88°/0,1 Torr, Smp. 35–36°, Ausbeute 90%.



*Herstellung von 6-*exo*-Hydroxy-2-endo-norbornancarboxamid (2k).* Analog zur Herstellung von **4k** [3a] wurde **2b** ins Hydrazid **2j** übergeführt und dieses mit deaktiviertem Raney-Nickel zu **2k** reduziert. Aus Aceton Smp. 188–190°, Ausbeute 90%. – IR. (KBr): 3190 (N–H); 1650 und 1630 (CONH₂, Amid-I und Amid-II). – ¹H-NMR. (D₆-DMSO): 0,8–2,6 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 3,6 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,25 (*d*, *J* = 4, 1 H, HO, verschwindet mit D₂O); 6,7 und 7,1 (*br. s*, je 1 H, CONH₂).



*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-endo-cyan-2-*exo*-norbornyl]ester (1c).* Ein Gemisch von 1,55 g (10 mmol) **2k** und 5 g (25 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin wurde 1 Tag bei RT. stehen gelassen. Der Überschuss an Tosylchlorid wurde mit Eiswasser zerstört. Dann wurde mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und 2mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Eindampfen i. RV. ergab kristallines **1c**. Aus Äther/Pentan 2,7 g (94%) vom Smp. 122–125°. – IR. (KBr): 2240 (CN); 1600 (CC-Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–2,9 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,75 (*t*, *J* = 6, 1 H, H–C(6)); 7,21 und 7,63 (AA'BB'System, *J*(AB) = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).



⁸⁾ Unter Mitwirkung von Herrn Rolf Biemann.

Die Herstellung des *Hydrochlorids* von *p-Toluolsulfonsäure-[6-endo-aminomethyl-2-exo-norbornyl]-ester (1d)* erfolgte analog zu jener von **3d** · HCl [3a]. Aus Äther 60% **1d** · HCl, Smp. 117–120°.

$C_{15}H_{22}ClNO_3S$ (331,86) Ber. C 54,28 H 6,68 N 4,22% Gef. C 54,15 H 6,78 N 4,14%

Herstellung von 6-exo-Tosyloxy-2-endo-norbornancarbonsäuremethylester (1b). Zu 1 g (5,88 mmol) **2b** wurden bei 0° langsam 1,7 g (8,82 mmol) Tosylchlorid in 5 ml abs. Pyridin getropft. Nach 2 Tagen bei RT. wurde 30 Min. mit 0,8 g Eis hydrolysiert, mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. ergab kristallines **1c**. Aus Äther/Pentan 1,61 g (85%) vom Smp. 74–75°.

$C_{16}H_{20}O_5S$ (324,395) Ber. C 59,25 H 6,22 Gef. C 59,06 H 6,35%

Herstellung von 2-(6-exo-Hydroxy-2-endo-norbornyl)-2-propanol (2i). Zu 7,1 g (294 mmol) Magnesiumspänen in 50 ml abs. Äther wurde innerhalb von 1 Std. eine Lösung von 41,8 g (294 mmol) Methyljodid in 170 ml abs. Äther getropft. Darauf wurde das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss erwärmt. Bei RT. wurde dann innert 45 Min. eine Lösung von 10 g (58,8 mmol) **2b** in 80 ml abs. Äther zugetropft. Nach 3 Std. unter Rückfluss wurde bei RT. mit 200 ml 10proz. wässriger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Aus Äther 8,2 g (82%) **2i**, Smp. 122–123°. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,85–2,25 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,1 (*s*, 3 H, CH_3); 1,3 (*s*, 3 H, CH_3); 1,5 (*s*, 2 H, 2 HO; verschwindet mit D_2O); 4,6 (*br. d.*, *J* = 6, 1 H, H–C(6)).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170,252) Ber. C 70,55 H 10,66% Gef. C 70,26 H 10,60%

Herstellung von Essigsäure[6-endo-(1-hydroxy-1-methyläthyl)-2-exo-norbornyl]ester (11). Eine Lösung von 10,4 g (61,1 mmol) **2i** in 90 ml abs. Pyridin wurde mit 51 g (0,5 mol) Acetanhydrid versetzt und 17 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde mit Eiswasser versetzt und 30 Min. gerührt. Das Gemisch wurde 3mal mit Äther extrahiert; die Ätherphasen wurden mit 2N HCl, 2N $KHCO_3$ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, die vereinigten Ätherphasen über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Nach der Destillation verblieben 10,2 g (78%) **11**, Sdp. 87°/0,07 Torr.

$C_{12}H_{20}O_3$ (212,29) Ber. C 67,89 H 9,50% Gef. C 67,87 H 9,74%

Herstellung von Essigsäure[6-isopropyliden-2-exo-norbornyl]ester (12b). Zu 2,9 g (13,66 mmol) **11** in 20 ml abs. Pyridin wurden bei 0° 3,25 g (27,3 mmol) Thionylchlorid getropft. Danach wurde das Gemisch noch 1 Std. bei RT. gerührt, mit Eiswasser versetzt, mit Äther extrahiert und das Extrakt mit 2N HCl, 2N $KHCO_3$ und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Trocknen des vereinigten Extraktes über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. ergaben 2 g (76%) **12b** als farbloses Öl, Sdp. 60°/0,05 Torr. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 0,75–3,0 (*m*, 8 H, 8 cycloaliph. H); 1,55 (*s*, 3 H, CH_3); 1,73 (*s*, 3 H, CH_3); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,55 (*m*, 1 H, H–C(2)).

$C_{12}H_{18}O_2$ (194,274) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,91 H 9,38%

Herstellung des Gemisches Essigsäure[6-exo- und 6-endo-isopropyl-2-exo-norbornyl]ester (12a). Eine Lösung von 1 g (5,1 mmol) **12b** in 10 ml abs. Äthanol wurde über desaktiviertem Raney-Nickel [17]⁹⁾ 7 Std. bei 90°/200 atm hydriert. Dann wurde über *Celite* filtriert und i.RV. eingedampft. Nach Zugabe von 100 ml Äther wurde 2mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Kugelrohrdestillation lieferte 0,8 g (80%) **12a** als Öl Sdp. 87°/0,05 Torr, das aufgrund des 1H -NMR. 75% 6-endo- und 25% 6-exo-Isomer enthält. – 1H -NMR. ($CDCl_3$; 6-exo-Isomer): 0,75–2,4 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 0,95 (*m*, 6 H, $(CH_3)_2C$); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,55 (*m*, 1 H, H–C(2)). – 1H -NMR. ($CDCl_3$; 6-endo-Isomer): 0,75–2,4 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 0,95 (*m*, 6 H, $(CH_3)_2C$); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,85 (*m*, 1 H, H–C(2)). Die Integration der Signale bei 4,55 ppm bzw. 4,85 ppm ergibt die obige Zusammensetzung des Gemisches.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196,29) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,19 H 10,25%

Herstellung des Gemisches 6-exo- und 6-endo-Isopropyl-2-exo-norbornanol (4f bzw. 2f). Ein Gemisch von 500 mg (2,55 mmol) **12a**, 0,8 g KOH und 8 ml Äthanol/Wasser 7:3 wurde 3 Std. unter Rückfluss

⁹⁾ Aktiveres Raney-Nickel führt zu mehr *exo*-Isomeren.

erhitzt. Danach wurde i.RV. eingengt, in Äther aufgenommen, die ätherische Phase mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Kugelrohrdestillation ergab 300 mg (76%) Gemisch aus 75% **2f** und 25% **4f**, Sdp. $85^\circ/0,01$ Torr.

Daten von **2f**. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,5-2,19 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 0,83 (*m*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 2,3 (*s*, 1 H, HO verschwindet mit D_2O); 4,0 (br. *d*, $J=6$, 1 H, $\text{H-C}(2)$).

Daten von **4f**. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,5-2,19 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 0,83 (*m*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 2,3 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 3,72 (br. *d*, $J=6$, 1 H, $\text{H-C}(2)$):

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154,253) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,72 H 11,98%

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure-[6-endo-isopropyl-2-exo-norbornyl]ester (**1f**). Die Tosylierung von 1 g (6,5 mmol) **2f/4f** 3:1 zu **1f/3f** wurde wie üblich (1 Tag bei RT.) vorgenommen. Mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Äther/Hexan lieferte 0,6 g (30%) reines **1f**, Smp. $35-36^\circ$. Die Substanz zersetzt sich allmählich bei RT. und i.V. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,8 (*m*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,0-2,5 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 2,55 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,6 (*t*, $J=4$, 1 H, $\text{H-C}(2)$)¹⁰; 7,21 und 7,63 (*A'B'B'*-System, $J(\text{AB})=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (308,448) Ber. C 66,21 H 7,85% Gef. C 65,97 H 8,04%

2-exo-*t*-Butyl-5-norbornen-2-endo-ol (**14**) wurde in Anlehnung an [14] hergestellt. Zu 60 ml 1,7M *t*-Butyllithium in Hexan wurden bei -78° 10 g (92 mmol) 5-Norbornen-2-on (**13**) [10] in 92 ml Hexan getropft. Das Gemisch wurde 6 Std. bei -30° gerührt, mit 100 ml 20proz. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation ergab 9,3 g (61%) **14**, Sdp. $85^\circ/12$ Torr. - IR. (Film): 3600 (HO); 3070 (CH). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,2-3,0 (*m*, 6 H, 6 cycloaliph. H); 1,3 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 6,4 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(5)$ und $\text{H-C}(6)$). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 27,1 (*qa*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 37,4 (*s*, C(8)); 40,2 (*t*, C(7)); 42,5 (*d*, C(4)); 48,6 (*d*, C(1)); 50,3 (*t*, C(3)); 85,3 (*s*, C(2)); 136,7 (*d*, C(6)); 140,6 (*d*, C(5)).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,214) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,67 H 11,19%

Herstellung eines Gemisches von 2-exo-*t*-Butyl-2-endo-, 6-exo- und 2-exo-*t*-Butyl-2-endo-, 5-exo-norbornandiol (**15a** bzw. **16a**). Die Lösung von 5,6 g (33,7 mmol) **14** in 75 ml abs. THF wurde wie üblich [3a] bei 0° hydroboriert und oxidiert. Ausbeute 6,1 g (98%): 40% **15a** und 60% **16a** (gemäss $^1\text{H-NMR}$). Chromatographie an Kieselgel mit Äther ergab zuerst 3,4 g (57%) reines **16a**, Smp. $158-160^\circ$ und dann 1,8 g (30%) reines **15a**, Smp. $136-139^\circ$.

Daten von **15a**. - IR. (KBr): 3250 (HO). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,98 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,2 (*s*, 2 H, 2 HO, verschwindet mit D_2O); 1,3-2,25 (*m*, 8 H, 8 cycloaliph. H); 4,55 (br. *d*, $J=6$, 1 H, $\text{H-C}(2)$).

Daten von **16a**. - IR.: wie bei **15a**. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,97 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,4 (*s*, 2 HO, verschwindet mit D_2O); 1,6 (*m*, 8 H, 8 cycloaliph. H); 4,0 (*m*, 1 H, $\text{H-C}(2)$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,279) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,42 H 11,19%

Herstellung von Essigsäure-[2-exo-*t*-butyl-2-endo-hydroxy-6-exo-norbornyl]ester (**15c**). Die Acetylierung von 1,8 g (9,8 mmol) **15a** wurde mit 10,5 g Acetanhydrid und 16,2 g abs. Pyridin wie für **11** beschrieben durchgeführt. Aus Essigester 2,1 g (95%) **15c**, Smp. $120-121^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226,316) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,79 H 9,81%

Herstellung von Essigsäure-[6-*t*-butyl-5-norbornen-2-exo-yl]ester (**18a**). Zu einer Lösung von 2,1 g (9,3 mmol) **15c** in 30 ml abs. Pyridin wurden bei -15° 2,2 g (16,4 mmol) Thionylchlorid getropft. Nach 5 Min. wurde mit Eiswasser hydrolysiert und wie bei **12b** aufgearbeitet. Destillation i.HV. lieferte 1,3 g (71%) **18a**, Sdp. $47-48^\circ/0,03$ Torr. - IR. (Film): 3070 (CH); 1740 (CH_3COO). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,1-1,9 (*m*, 4 H, 4 cycloaliph. H); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 2,8 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(4)$); 4,65 (br. *d*, $J=6$, 1 H, $\text{H-C}(2)$); 5,63 (*d*, $J=3$, 1 H, $\text{H-C}(5)$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208,301) Ber. C 74,96 H 9,68% Gef. C 74,46 H 9,80%

Herstellung von 6-*t*-Butyl-5-norbornen-2-exo-ol (**18b**). Ein Gemisch von 2,5 g (12 mmol) **18a**, 4,25 g KOH und 25 ml 50proz. Äthanol wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde i.RV. eingengt

¹⁰) Vgl. die Lage des entsprechenden Protons im 6-exo-Isopropyl-2-exo-norbornylester **3f**.

und 3mal mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden 1mal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Der amorphe Rückstand wurde aus Hexan durch Abkühlen auf -78° gefällt und bei 50/0,01 Torr sublimiert: 1,65 g (83%) **18b**, Smp. 68–70°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,264) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,22 H 11,09%

Herstellung von 6-endo-t-Butyl-2-exo-norbornanol (2g). In 10 ml abs. Methanol wurde 1 g (6 mmol) **18b** in Gegenwart von 100 g PtO_2 17 Std. bei Normaldruck hydriert. Dann wurde über *Celite* filtriert und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft. Der amorphe Rückstand wurde aus Äther durch Abkühlen auf -78° gefällt und bei 40/0,01 Torr sublimiert: 0,9 g (83%) **2g**, Smp. 67–68°. – IR. (KBr): 3250 (OH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,1–2,0 (m, 7 H, 7 cycloaliph. H); 2,2 (s, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 2,35 (s, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 4,25 (br. d, $J=6$, 1 H, H–C(2)). Die Konfiguration von **2g** wurde aufgrund eines Vergleichs des $^1\text{H-NMR}$. mit jenem des 6-*exo*-Isomeren **4g** abgeleitet (s. unten).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168,280) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,37 H 12,16%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-endo-t-butyl-2-exo-norbornyl]ester (1g). Übliche Tosylierung von 300 mg (1,8 mmol) **2g** lieferte nach Kristallisation aus Äther/Pentan 0,48 g (83%) **1g** vom Smp. 61–63°. Die Substanz ist temperatur- und vakuumempfindlich! – IR. (KBr): 1600 (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,8 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,1–2,35 (m, 9 H, 9 cycloaliph. H); 2,45 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,95 (t, $J=6$, 1 H, H–C(2)); 7,21 und 7,63 (AA'BB'-System, $J(A'B)=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{SO}_3$ (322,46) Ber. C 67,06 H 8,13% Gef. C 67,28 H 8,31%

6-*exo*-Hydroxy-2-*exo*-norbornancarbonsäure-methylester (**4b**) wurde nach [3a] hergestellt.

2-(6-*exo*-Hydroxy-2-*exo*-norbornyl-2-*propanol* (**41**) wurde analog **21** (s. oben) aus 28,33 g (167 mmol) **4b** hergestellt und aus Aceton/Petroläther kristallisiert: 23,72 g (83,6%) **41**, Smp. 100–100,5°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170,252) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,32 H 10,94%

*Herstellung von 6-*exo*-(1-Chlor-1-methyläthyl)-2-*exo*-norbornanol (4m).* In eine auf -20° abgekühlte Suspension von 8,02 g (47,2 mmol) **41** in 160 ml abs. Chloroform wurde während 20 Min. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die klare Lösung wurde $3\frac{1}{2}$ Std. bei 0° stehen gelassen und danach i.RV. bei max. 15° eingedampft. Aus Äther/Pentan 6,7 g (75%) **4m**, Smp. 80–82°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,52 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,13–1,77 (m, 7 H, 7 cycloaliph. H); 1,6 (s, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 2,33 (br. m, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 3,77 (d, $J=6$, 1 H, H–C(6)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}$ (188,698) Ber. C 63,62 H 9,05% Gef. C 63,52 H 9,04%

*Herstellung von 6-*exo*-Isopropenyl-2-*exo*-norbornanol (4n).* Eine Lösung von 9,6 g (50,9 mmol) **4m** in 310 ml (155 mmol) 0,5M Kalium-*t*-butylat in *t*-Butylalkohol wurde 15 Std. bei 80° gerührt. Dann wurde das braune Gemisch mit 1 l H_2O verdünnt und 3mal mit je 900 ml Petroläther extrahiert; die organischen Extrakte wurden 3mal mit je 500 ml H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. bei 40° eingedampft. Destillation ergab 5,57 g (72%) **4n**, Sdp. 60–65/0,04 Torr. Für die Analyse wurde eine Probe mittels «Flash»-Chromatographie (Äther/Petroläther 1:1) gereinigt und nochmals destilliert. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,07–2,4 (m, 10 H, 9 cycloaliph. H und 1 HO, Veränderung mit D_2O); 1,72 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 3,78 (d, $J=6$, 1 H, H–C(2)); 4,67 (s, 2 H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152,237) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,85 H 10,74%

*Herstellung von 6-*exo*-Isopropyl-2-*exo*-norbornanol (4f).* Eine Lösung von 4,0 g (26,3 mmol) **4n** in 50 ml abs. MeOH wurde in Gegenwart von 630 mg PtO_2 unter Normaldruck hydriert. Dann wurde das Gemisch filtriert und i.RV. eingedampft. Destillation lieferte 3,61 g (89%) **4f**, Sdp. 62–63/0,05 Torr. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,77–0,98 (m, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,02–2,3 (m, 10 H, 10 cycloaliph. H); 1,77 (s, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 3,72 (d, $J=6$, 1 H, H–C(2)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154,253) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,75 H 11,70%

*Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-*exo*-isopropyl-2-*exo*-norbornyl]ester (3f).* Übliche Tosylierung von 680 mg (4,4 mmol) **4f** und Kristallisation aus Äther/Pentan lieferten 1 g (73,5%) **3f**, Smp. 62,5°. –

¹H-NMR. (CDCl₃): 0,73–0,83 (*m*, 6 H, (CH₃)₂C); 1,0–2,37 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 2,43 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,4 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,21 und 7,63 (*AA'BB'*-System, *J*(*AB*) = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₇H₂₄O₃S (308,44) Ber. C 66,21 H 7,85% Gef. C 66,35 H 8,06%

Herstellung von 6-exo-Isopropyl-2-norbornanon (19a). Zu einer eisgekühlten Lösung von 3,53 g (22,9 mmol) **4f** in 70 ml Aceton wurden innerhalb von 15 Min. 24,7 g *Jones*-Reagens [18] getropft. Nach 2,5 Std. bei RT. wurde mit 6 ml 2-Propanol versetzt (bis grüne Farbe) und i.RV. eingedampft. Der ölige, graue Rückstand wurde in 35 ml H₂O aufgenommen und 3mal mit Pentan extrahiert. Die organischen Extrakte wurden nochmals mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation ergab 2,86 g (82%) **19a**, Sdp. 92–93°/12 Torr.

C₁₀H₁₆O (152,237) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,67 H 10,79%

Herstellung von 6-exo-Isopropyl-2-endo-norbornanol (6f). Zu einer auf –20° gekühlten Lösung von 2,58 g (17 mmol) **19a** in 55 ml abs. THF wurden innerhalb 10 Min. 25,3 ml (25,3 mmol) 1*M* *L-Selectrid* getropft, so dass die Temp. –10° nie überstieg. Danach wurde noch 1 Std. bei –20° und 3¼ Std. bei RT. gerührt und bei 0° mit 14,5 ml 3*N* NaOH und 14,5 ml 30proz. H₂O₂-Lösung versetzt. Nach 1 Std. wurde 3mal mit je 50 ml Äther extrahiert, der organische Extrakt mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Sublimation bei 45°/0,02 Torr lieferte 2 g (76,3%) **6f**, Smp. 47–48°.

C₁₀H₁₈O (154,253) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,83 H 11,92%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-isopropyl-2-endo-norbornyl]ester (5f). Übliche Tosylierung von 725 mg (47 mmol) **6f** und Kristallisation aus Äther/Petroläther lieferten 1,36 g (94%) **5f**, Smp. 65°. –¹H-NMR. (CDCl₃): 0,75–0,83 (*m*, 6 H, (CH₃)₂C); 0,93–2,42 (*m*, 10 H, 10 cycloaliph. H); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,8 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,21 und 7,63 (*AA'BB'*-System, *J*(*AB*) = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₇H₂₄O₃S (308,44) Ber. C 66,21 H 7,85% Gef. C 66,18 H 8,01%

Herstellung von Essigsäure-[6-exo-isopropenyl-2-exo-norbornyl]ester (20a). Ein Gemisch von 6,42 g (42,2 mmol) **4n**, 42 ml (445 mmol) Acetanhydrid und 74 ml abs. Pyridin wurde 22 Std. bei RT. stehen gelassen. Dann wurde unter Eiskühlung mit ca. 50 ml Eis versetzt, ½ Std. gerührt, mit Äther überschichtet, mit konz. HCl-Lösung sauer gestellt, 3mal mit Äther extrahiert und das Extrakt 4mal mit 1*N* Na₂CO₃ und 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation lieferte 6,72 g (82%) **20a**, Sdp. 112–114°/12 Torr.

C₁₂H₁₈O₂ (194,24) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,91 H 9,51%

Herstellung von Essigsäure-[1'-methylcyclopropyl]-2-exo-norbornyl]ester (20b). Eine Aufschlämmung von 21,1 g (332 mmol) Kupferpulver in 10 ml abs. Toluol wurde mit einigen Kristallen Jod versetzt und 45 Min. bei RT. gerührt. Danach wurde eine Lösung von 6,44 g (33,2 mmol) **20a** in 10 ml abs. Toluol und 8,1 ml (26,7 g; 99,7 mmol) Methylenjodid zugegeben. Dieses Gemisch wurde 38 Std. bei 110° gerührt und nach der 16 bzw. 22 Std. je weitere 4,5 ml Methylenjodid zugegeben. Dann wurde mit 450 ml Äther verdünnt, über *Celite* filtriert und i.RV. eingedampft. Fraktionierte Destillation ergab 5,43 g (78,6%) **20b**, Sdp. 122–124°. –¹H-NMR. (CDCl₃): 0,17–0,33 (*m*, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')); 0,97 (*s*, 3 H, H₃C–C(1')); 1,07–2,4 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,98 (*s*, 3 H, CH₃COO); 4,6 (*d*, *J* = 6, 1 H, H–C(6)).

C₁₃H₂₀O₂ (208,301) Ber. C 74,96 H 9,85% Gef. C 74,86 H 9,68%

Herstellung von Essigsäure-[6-exo-t-butyl-2-exo-norbornyl]ester (20c). Ein Gemisch von 4,32 g (20,8 mmol) **20b**, 67 ml Eisessig und 1,0 g PtO₂ wurde 14 Std. bei 55° und 4,8 atm hydriert. Dann wurde filtriert, i.RV. bei 50° eingedampft und im Kugelrohr bei 120°/12 Torr destilliert: 3,93 g (90%) **20c**.

C₁₃H₂₂O₂ (210,317) Ber. C 74,24 H 10,54% Gef. C 74,47 H 10,75%

Herstellung von 6-exo-t-Butyl-2-exo-norbornanol (4g). Zu 2,27 g (56,7 mmol) NaOH in 72 ml 11:0/Äthanol 1:5 wurden 3,93 g (18,7 mmol) **20c** gegeben. Nach 3½ Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde das Äthanol i.RV. bei 30–40° abgedampft, der Rückstand in 150 ml H₂O aufgenommen und 3mal mit Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Zweimalige Sublimation bei 60°/0,02 Torr lieferte 2,75 g (87,6%) **4g**, Smp. 66–67°. –

$^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,83 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,0–2,4 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,53 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 3,73 (*d*, $J=6$, 1 H, $\text{H-C}(2)$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168,280) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,31 H 12,20%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-t-butyl-2-exo-norbornyl]ester (3g). Übliche Tosylierung von 300 mg (1,78 mmol) **4b** und Kristallisation aus Pentan lieferten 440 mg (77%) **3g**, Smp. 52,5–53°. Die Substanz ist temperatur- und vakuumempfindlich. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,73 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0,9–2,7 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 2,40 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 5,40 (*m*, 1 H, $\text{H-C}(2)$); 7,21 und 7,63 ($\text{AA}'\text{BB}'$ -System, $J(\text{AB})=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (322,46) Ber. C 67,06 H 8,13% Gef. C 67,15 H 8,15%

Die *Herstellung von 6-exo-t-Butyl-2-norbornanon (19b)* erfolgte wie bei **19a**. Das ölige Rohprodukt wurde durch «Flash»-Chromatographie (Äther/Petroläther 3:7) gereinigt und im Kugelrohr bei 125–130°/12 Torr destilliert: 2,02 g (75%) **19b**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166,264) Ber. C 79,46 H 10,91% Gef. C 79,26 H 11,09%

Die *Herstellung von 6-exo-t-Butyl-2-endo-norbornanol (6g)* erfolgte wie bei **6f**. Der wachsartige Rückstand wurde mittels «Flash»-Chromatographie (Äther/Petroläther 3:7) gereinigt: 1,47 g (83%) **6g**. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,83 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1,17–2,27 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,48 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 4,18 (*m*, 1 H, $\text{H-C}(2)$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168,280) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,22 H 12,05%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-t-butyl-2-endo-norbornyl]ester (5g). Übliche Tosylierung von 350 mg (2,1 mmol) **6g** und Kristallisation aus Äther/Petroläther lieferten 430 mg (64%) **5g**, Smp. 77–79°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (322,44) Ber. C 67,06 H 8,13 Gef. C 67,32 H 8,26%

Herstellung von 2-exo-Isopropenyl-2-endo-norbornanol (22a). Zu 1,22 g (50 mmol) Magnesiumspänen in 10 ml abs. Äther wurden 6,15 g (50 mmol) Isopropylbromid in 25 ml abs. Äther getropft. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluss wurde bei RT. eine Lösung von 5 g (45,4 mmol) Norbornanon (**19**, $\text{R}=\text{H}$) in 25 ml abs. Äther zugetropft, nochmals 3 Std. erhitzt und dann mit 50 ml 20proz. NH_4Cl -Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase 3mal mit Äther extrahiert, das vereinigte Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet und i.RV. eingedampft und der Rückstand mittels «Flash»-Chromatographie und Destillation gereinigt: 1,75 g (25%) **22a**, Sdp. 92°/15 Torr. – IR. (Film): 3470 (OH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,85 und 0,95 (*d*, $J=7$, je 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,15–2,1 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,42 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 2,25 (*br. s*, 2 H, $\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 15,92 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 17,19 (*qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22,81 (*t*, C(6)); 28,33 (*t*, C(5)); 36,13 (*d*, C(8)); 37,5 (*d*, C(4)); 38,6 (*t*, C(7)); 44,48 (*t*, C(3)); 45,32 (*d*, C(1)); 81,54 (*s*, C(2)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154,257) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,88 H 12,00%

Herstellung von 2-endo-Isopropyl-2-exo-norbornanol (23a). Bei 50° wurden 2 g (6,5 mmol) **1f/3f** (3:1; *s*. oben) in 40 ml 70proz. Dioxan und 0,9 ml Triäthylamin 6 Std. gerührt. Danach wurde mit Pentan extrahiert und 5mal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. wurde der Rückstand mittels «Flash»-Chromatographie (Pentan/Äther 2:1) und Destillation im Kugelrohr bei 70°/19 Torr gereinigt: 200 mg (20%) **23a**, Smp. 27°. – IR. (Film): 3460 (OH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,85 und 0,95 (*d*, $J=7$, je 3 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,1–2,05 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 1,3 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 2,15 (*m*, 2 H, $\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 16,99 und 17,22 (2 *qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 22,81 (*t*, C(6)); 28,39 (*t*, C(5)); 33,45 (*d*, C(8)); 36,58 (*d*, C(4)); 37,17 (*t*, C(7)); 46,82 (*t*, C(3)); 47,37 (*d*, C(1)); 82,4 (*s*, C(2)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154,257) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,76 H 11,81%

Herstellung von 2-Isopropylidennorbornan (24). Bei 50° wurden 1,4 g (4,5 mmol) **1f/3f** (3:1; *s*. oben) in 40 ml 70proz. Dioxan 6 Std. gerührt. Danach wurde wie bei **23a** aufgearbeitet. «Flash»-Chromatographie (Pentan) und Destillation bei 60°/11 Torr ergaben 0,31 g (50%) **24** ([19]: Sdp. 78°/30 Torr). – IR. (Film): 2980, 2930, 2870 (CH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,15 (*m*, 8 H, 8 cycloaliph. H); 1,5 (*s*, 3 H, CH_3); 1,6 (*s*, 3 H, CH_3); 2,3 (*s*, 1 H, $\text{H-C}(4)$); 2,85 (*s*, 1 H, $\text{H-C}(1)$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 20,21 und 20,45

(2 *qa*, (CH₃)₂C=); 28,75 (*t*, C(7)); 29,24 (*t*, C(5)); 37,04 (*d*, C(4)); 37,78 (*t*, C(6)); 39,54 (*t*, C(3)); 41,1 (*d*, C(1)); 117,9 (*s*, C(8)); 138,24 (*s*, C(2)).

C₁₀H₁₆ (136,238) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,17 H 12,09%

Herstellung des 2',4'-Dinitrophenylhydrazons von (3-t-Butyl-3-cyclopentenyl)acetaldehyd (17). Zu einer Lösung von 100 mg (0,5 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5,5 ml konz. HCl-Lösung/H₂O/96proz. Äthylalkohol 2:3:6 wurden 100 mg (0,54 mmol) **15a** gegeben. Nach 18 Std. bei 20° wurde die Fällung durch Zugabe von 5 ml H₂O vervollständigt, der hellorange Niederschlag abfiltriert, mit H₂O gewaschen und bei 25°/0,005 Torr über P₂O₅ getrocknet. Aus Äthanol 150 mg (80%), Smp. 90-92°. - IR. (CHCl₃): 3320 (N-H); 1640 (C=N); 1600 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,05 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 1,5-2,9 (*m*, 7 H, 2 H-C(2), 2 H-C(5), H-C(1) und CH₂CH=N); 5,3 (*m*, 1 H, H-C(4)); 7,5 (*t*, *J*=4, 1 H, CH₂CH=N); 7,85 (*d*, *J*=10, 1 H, H-C(6')); 8,25 (*d*×*d*, *J*₁=9, *J*₂=2,5, 1 H, H-C(5')); 9,1 (*d*, *J*=2,5, 1 H, H-C(3')); 11,0 (*s*, 1 H, NH, verschwindet mit D₂O).

C₁₇H₂₂N₂O₄ (346,391) Ber. C 58,94 H 6,40 N 16,18% Gef. C 59,16 H 6,56 N 16,15%

2-*exo-t*-Butyl-2-*endo-norbornanol* (**22b**) wurde nach [14] aus 2-Norbornanon und *t*-Butyllithium hergestellt. Ausbeute nach Sublimation 39%, Smp. 65-67° ([14]: 39%, Smp. 66-67°). 2-*endo-t*-Butyl-2-*exo-norbornanol* (**23b**) entstand im Gemisch mit **22b** nach [15].

Herstellung von 2-t-Butyl-2-norbornen (25). Eine Lösung von 1,0 g (5,9 mmol) **22b** in 5 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 830 mg (7,0 mmol) Thionylchlorid versetzt. Nach 10 Min. wurde mit Eiswasser hydrolysiert, in Pentan aufgenommen, mit 2N HCl gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und die organische Phase über wenig *Alox* (basisch, Akt.1) filtriert und eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 80-90°/25 Torr ergab 800 mg (90%) **25**. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 1,0-1,8 (*m*, 6 H, 6 cycloaliph. H); 2,6-3,0 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(4)); 5,5 (*m*, 1 H, H-C(3)).

C₁₁H₁₈ (150,28) Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,77 H 12,08%

Herstellung von 2-endo-Methyl-2-exo-norbornanol (23c). Eine Lösung von 2,75 g (10 mmol) *p*-Nitrobenzoesäureester von **22c** und 1,1 g (11 mmol) Triäthylamin in 70 ml 80proz. Aceton wurde 3 Tage im verschlossenen Bombenrohr bei 150° zur Reaktion gebracht. Dann wurde mit 150 ml H₂O verdünnt, im *Kutscher-Steudel*-Apparat mit Pentan extrahiert, der Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet, i.RV. eingedampft und im Kugelrohrföfen bei 80-100°/11 Torr destilliert: 650 mg (50%) **23c**, Smp. 84-86° ([16]: 86°).

Herstellung von 2-Oxatricyclo[4.2.1.0^{4,8}]nonan (10). Zu 1,5 g (4,62 mmol) **1b** in 30 ml abs. Äther wurden langsam bei RT. unter N₂ 9,5 ml (9,5 mmol) 1M Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) getropft. Nach 10 Min. wurde mit 1,5 g Eis hydrolysiert, mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 2N Na₂CO₃ und mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Kugelrohrdestillation ergab 0,41 g (72%) **10** vom Sdp. 70°/12 Torr. - IR. (Film): 1075 (C-O-C); 1125, 1140 (C-O-C). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0-2,7 (*m*, 9 H, 9 cycloaliph. H); 3,65 (*m*, 2 H, 2 H-C(3)); 4,28 (*t*, *J*=6, 1 H, H-C(1)).

C₈H₁₂O (124,183) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,62 H 10,00%

Herstellung des Hydrochlorids von 2-Azatricyclo[4.2.1.0^{4,8}]nonan (21). Bei 90° wurden 200 mg (0,603 mmol) **1d** · HCl mit 2 Mol-Äquiv. NaOH (24 mg) in 10 ml 70proz. Dioxan 15 Std. erhitzt. Danach wurde die abgekühlte Lösung mit konz. HCl-Lösung sauer gestellt und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml 3N NaOH aufgenommen und 8 Std. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Hydrochlorid mit HCl-ges. Äther gefällt. Aus CHCl₃/Äther 80 mg (83%) **21** · HCl, Smp. 170-172°.

C₈H₁₄ClN (159,75) Ber. C 60,18 H 8,84 N 8,77% Gef. C 60,32 H 9,08 N 8,80%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *W. Fischer, C.A. Grob, R. Hanreich, G. von Sprecher & A. Waldner*, *Helv. Chim. Acta* 64, 2298 (1981); b) *C.A. Grob, B. Günther & R. Hanreich*, *ibid.* 64, 2312 (1981).
- [2] a) *W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner*, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1901 und 1905; b) *W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher*, *ibid.* 1979, 473; *C.A. Grob, B. Günther, R. Hanreich & A. Waldner*, *ibid.* 1981, 835; d) *C.A. Grob, B. Günther & R. Hanreich*, *ibid.* 1981, 1211.
- [3] a) *W. Fischer, C.A. Grob & G. von Sprecher*, *Helv. Chim. Acta* 63, 806 (1980); b) *W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner*, *ibid.* 63, 816 (1980); c) *W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner*, *ibid.* 63, 928 (1980).
- [4] *E. Crundwell & W. Templeton*, *J. chem. Soc.* 1964, 1400.
- [5] *J. B. Stothers, C. T. Tan & K. C. Theo*, *J. Magn. Reson.* 1975, 570.
- [6] *D. E. Gwynn & L. Skillern*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1968, 490.
- [7] *J. Sauer & J. Kredel*, *Tetrahedron Lett.* 1966, 731; *J. Sauer, D. Lang & H. Wiest*, *Z. Naturforsch.* 17b, 206 (1962).
- [8] *S. Beckmann & H. Geiger*, *Chem. Ber.* 94, 48 (1961).
- [9] *P. S. Manchand*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 667.
- [10] *P. F. Freeman, D. M. Balls & D. J. Brown*, *J. Org. Chem.* 33, 2211 (1968); *H. Krieger*, *Suomen Khem.* 36B, 68 (1963).
- [11] *C. A. Grob & P. W. Schiess*, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967).
- [12] *H. C. Brown & S. Krishnamurthy*, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7159 (1972).
- [13] *N. Kawabata, M. Naka & S. Yamashita*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2676 (1976).
- [14] *J. D. Buhler*, *J. Org. Chem.* 38, 904 (1973).
- [15] *M.-H. Rei & H. C. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5335 (1966).
- [16] *W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).
- [17] *R. Mozingo*, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, 181 (1955).
- [18] *L. F. Fieser & M. Fieser*, 'Reagents for Organic Synthesis', *John Wiley & Sons Inc.* 1967, Bd. I, S. 142.
- [19] *K. Alder & A. J. Ache*, *Chem. Ber.* 95, 503 (1952).
- [20] *G. C. Levy & G. L. Nelson*, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry', *Wiley Interscience*, 1972.
- [21] *N. J. Toivonen & P. J. Mälkönen*, *Suomen Khem.* B32, 277 (1959).