

223. Synthese und Hydrolyse von *6endo*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[*2endo*-norbornyl]estern.

Norbornanreihe¹⁾, 9. Mitteilung

von Cyril A. Grob²⁾, Bettina Günther und Reinhard Hanreich

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

(12.VIII.82)

The Synthesis and Hydrolysis of *6endo*-Substituted *2endo*-Norbornyl *p*-Toluenesulfonates

Summary

The hydrolysis products of the *p*-toluenesulfonates of several hitherto unknown *6endo*-substituted *2endo*-norbornanols have been determined.

Für eine mechanistische Untersuchung³⁾, über welche in der vorangegangenen Mitteilung berichtet wurde⁴⁾, wurden die *6endo*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[*2endo*-norbornyl]ester **1a–1j** benötigt. Im folgenden werden die Synthesen und die Hydrolyseprodukte dieser bisher unbekannten Verbindungen beschrieben.

Verbindung **1a** wurde aus dem früher beschriebenen *6endo*-Methyl-*2exo*-norbornanol (**2a**) [3] hergestellt⁵⁾. Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure/Schwefelsäure und Reduktion des gebildeten Ketons **3a** mit *L*-Selectrid ergab *6endo*-Methyl-*2endo*-norbornanol (**4a**), welches mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid) in Pyridin nach 24 Std. bei 22° den *p*-Toluolsulfonsäureester **1a** lieferte. Das *6endo*-Brommethyl-*2endo*-norbornanol (**4b**) konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, weil sich der durch Reduktion des Ketons **3b** gebildete *2endo*-Alkohol **4b** spontan zum Äther **21** cyclisierte. Die Herstellung des *p*-Toluolsulfonsäureesters **1c** gelang hingegen auf dem oben beschriebenen Weg. Das früher beschriebene *6endo*-*t*-Butyl-*2exo*-norbornanol (**2c**) [12] wurde zum Keton **3c** oxydiert und dieses zum *2endo*-Alkohol **4c** reduziert. Anschliessende Tosylierung ergab **1c**.

Dieser Weg eignete sich nicht zur Herstellung des Cyanderivates **1d**, weil die Cyangruppe ebenfalls reduziert wird. Die Hydroxysäure **2k** wurde daher zu **5k** acetyliert und über das Säurechlorid in das Amid **5l** übergeführt. Wasserabspaltung mit Thionylchlorid lieferte **5d**, das durch Methanolyse das Hydroxynitril **2d** ergab.

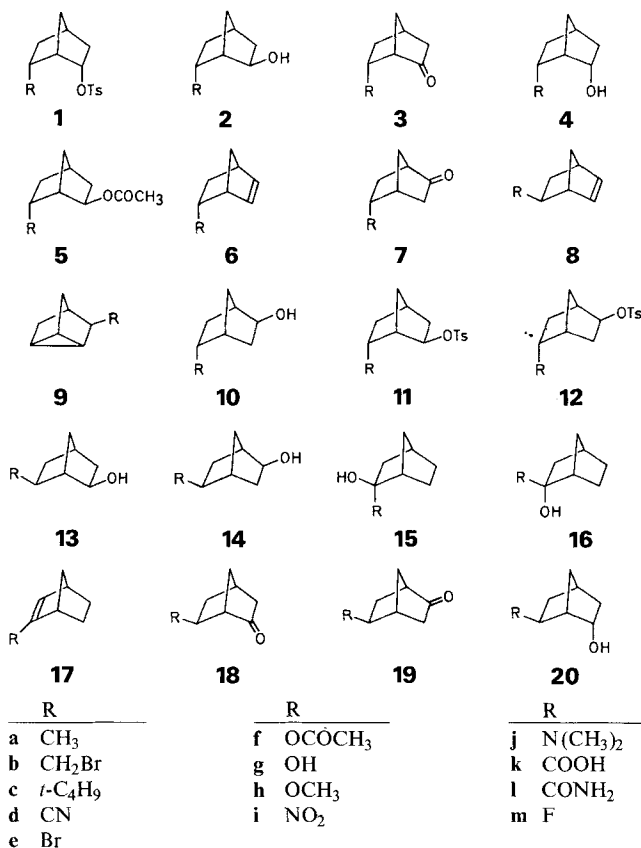
¹⁾ Der IUPAC-Name von «Norbornan» ist 8,9,10-Trinorbornan.

²⁾ Korrespondenzautor.

³⁾ Vgl. die Übersicht [1].

⁴⁾ Vgl. Norbornanreihe, 8. Mitt. [2].

⁵⁾ Die Alkohole **2a** und **4a** sind von *Stothers et al.* [4] ohne nähere Angaben erwähnt worden.



Das durch Oxydation gebildete Oxonitril **3d** führte bei der Reduktion mit *L*-Selektid, NaBH₄ und NaBH₃CN nicht zum gewünschten Alkohol **4d**, sondern direkt zu dessen Cyclisierungsprodukt, dem bekannten Lacton **22** (s. unten). Hingegen führte der folgende Weg zum Ziel. Das Lacton **22** wurde mit Ammoniak zum Hydroxyamid **4l** geöffnet, das mit 2,5 Äquiv. Tosylchlorid in Pyridin direkt in das Cyanderivat **1d** überging.

Das Bromderivat **1e** wurde aus dem unten beschriebenen 6endo-Brom-2exonorbornanol (**2e**) hergestellt. Oxydation mit Chromsäure lieferte das Keton **3e**, das mit Diboran zum endo-Alkohol **4e** reduziert wurde. Übliche Tosylierung lieferte **1e**.

Die 6endo-Acetoxy- und 6endo-Hydroxyderivate **1f** bzw. **1g** wurden aus dem bekannten Essigsäure-[5-norbornen-2endo-yl]ester (**6f**) hergestellt. Hydroborierung mit Diboran und anschließende Oxydation ergab die Ketoderivate **3f** und **7f**. Nach der Reduktion des Gemisches mit Diboran wurde der reine Hydroxynorbornylester **4f** durch Chromatographie abgetrennt und zu **1f** tosyliert. Methanolyse ergab daraus **1g**.

Das Methoxyderivat **1h** wurde in analoger Weise aus dem bekannten 5endo-Methoxy-2-norbornen (**6h**) hergestellt. Hydroborierung und Oxydation ergaben ein

Gemisch der Ketone **3h** und **7h**. Reduktion mit Diboran und präparative Säulenchromatographie an Kieselgel lieferte reinen Alkohol **4h**, der zu **1h** tosyliert wurde.

Zur Identifizierung der Solvolyseprodukte der untersuchten *p*-Toluolsulfonsäure-norbornylester wurden einige bisher unbekannte *6endo*-substituierte *2exo*-Norbornanole **2** benötigt. Der Bromalkohol **2e** wurde wie folgt erhalten: Cyclopentadien wurde in bekannter Weise [6] mit Vinylbromid zu einem Gemisch aus 34% *5exo*-Brom-2-norbornen (**8e**) und 58% des *5endo*-Isomeren **6e** sowie 8% «Nortricyclylbromid» **9e** umgesetzt; bei der Behandlung dieses Gemisches mit 70% Dioxan wurde das *endo*-Bromid **6e** nicht merklich hydrolysiert und konnte daher durch Destillation von den aus **8e** und **9e** entstandenen, höher siedenden Alkoholen abgetrennt werden; Hydroborierung von **6e** führte zu einem Gemisch der Alkohole **2e** und **10e**, aus welchem ersterer durch Chromatographie abgetrennt wurde; Tosylierung lieferte **11e**.

Die *6endo*-Acetoxy- und *6endo*-Hydroxynorbornylester **11f** bzw. **11g** wurden aus dem oben erwähnten **6f** hergestellt. Hydroborierung und anschliessende Tosylierung lieferte ein (3:2)-Gemisch der isomeren Sulfonsäureester **11f** und **12f**, aus welchem ersteres durch Kristallisation abgetrennt wurde. Saure Methanolyse von **11f** ergab **11g**.

Das Methoxyderivat **11h** wurde aus dem erwähnten Ester **6f** hergestellt. Hydrolyse lieferte den bekannten Alkohol **6g** [6], der durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Methyljodid in den bekannten Äther **6h** [7] übergeführt wurde. Durch Hydroborierung ging letzterer in ein Gemisch der *6endo*- und *5endo*-Methoxy-*2exo*-norbornanole (**2h** bzw. **10h**) über. Tosylierung lieferte ein Gemisch der Isomeren **11h** und **12h**, aus welchem ersteres durch präparative Säulenchromatographie abgetrennt wurde.

Zur Synthese des Nitroalkohols **2i** diente das früher beschriebene *5endo*-Nitro-2-norbornen (**6i**) [3], das von Roberts *et al.* [8] durch Addition von Nitroäthylen an Cyclopentadien erhalten wurde. Das gebildete Gemisch der epimeren Nitroolefine **6i** und **8i** konnte mittels einer Drehbandkolonne getrennt werden. Die Hydroborierung von **6i** analog [9] verlief jedoch unbefriedigend, da Epimerisierung zu den Nitroalkoholen **13i** und **14i** eintrat. Da der gewünschte *6endo*-Nitroalkohol **2i** nur zu ca. 30% im Gemisch vorlag und zudem bei der Tosylierung mit weiterer Epimerisierung zu rechnen war, wurde auf diese Herstellungsweise verzichtet.

Für die Herstellung von *6endo*-Dimethylamino-*2exo*-norbornanol (**2j**) diente der bekannte Essigsäure-[5-norbornen-*2exo*-yl]ester (**8f**) [10] als Ausgangsmaterial. Hydroborierung und anschliessende Oxydation lieferte ein Gemisch der isomeren Ketoderivate **18f** und **19f**. Reduktive Aminierung mit Dimethylammonium-chlorid und Natriumcyanoborhydrid und anschliessende Umesterung mit CH₃OH/HCl lieferte ein Gemisch der isomeren Hydrochloride von **2j** und **10j**, aus welchem reines **2j** · HCl durch Kristallisation erhalten wurde. Die Tosylierung des freien Aminoalkohols **2j** gelang nicht, vermutlich weil sich der *p*-Toluolsulfonsäureester **11j** spontan fragmentierte.

Solvolysen. Diese erfolgten auf die früher beschriebene Weise in 70proz. wässrigem Dioxan [3]. Die quantitative Bestimmung der Produkte erfolgte durch Gaschromatographie und durch Vergleich mit authentischen Substanzen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Temperatur, Dauer und Produkte der Reaktion von *6endo*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[2*endo*-norbornyl]estern **1** in 70proz. Dioxan

	R	Temp. [°C]	Dauer [Std.]	Produkte
1a	CH ₃	110	3,2	13 [9], 2 [3], 15 [12]
1c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	110	2,1	13 [12], 2 [12], 15 [12], 16 [12] 17 [12]
1d	CN	140	320	13 [9], 2 ^a , 8 [3], 6 [18], 20 ^b , 22 [14]
1e	Br	135	107	8 [16], 6 [16], 24 [3]
1f	OAc	130	34	2 ^a , 6 [17], 23 [20]
1g	OH	70	2,6	24 [3]
1h	OCH ₃	110	7,8	2 ^a , 24 [3]
1m	F ^b)	130	26	13 , 2 , 6 , 24

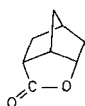
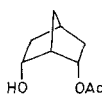
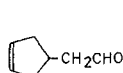
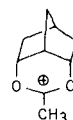
a) Vgl. diese Arbeit. b) Unveröffentlicht.

Tabelle 2. Prozentuale Anteile der Produkte der Reaktion der *6endo*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[2*endo*-norbornyl]ester **1** in 70proz. Dioxan

	R	Produkte (in Klammern die Ausbeuten in %)
1a	CH ₃	13 (36), 2 (19), 15 (45)
1c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	13 (23), 2 (4), 15 (20), 16 (2), 17 (51)
1d	CN	13 (4), 2 (76), 8 (1), 6 ^a), 20 (2), 22 (4)
1e	Br	8 (13), 6 (2), 24 ^b) (75)
1f	OCOCH ₃	2 (64), 6 (17), 23 (15)
1g	OH	24 (96) ^c)
1h	OCH ₃	2 (4), 24 (92) ^c)
1m	F ^d)	13 (7), 2 (63), 6 (10), 24 ^b) (10)

a) Spuren. b) Die Vorläufer von **24** sind wahrscheinlich das *6endo*-Brom- bzw. *2endo*-Fluor-2*exo*-norbornanol, die sich spontan zu **24** fragmentieren. c) Neben nicht identifizierten Produkten. d) Unveröffentlichte Versuche von R. Hanreich.

Wie ersichtlich liefern die Hydrolysen der *6endo*-Alkylnorbornylester **1a** und **1b** mehr umgelagerte (**13**, **15**–**17**) als nicht umgelagerte Produkte, nämlich Alkohole und Olefine. Die Alkohole **13** entstammen einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung, **15**–**17** einer anschliessenden C(6)→C(2)-*endo*-Hydridverschiebung. Ausser dem nicht umgelagerten *6exo*-Hydroxy-2*endo*-norbornylester **2f** und dem Olefin **6f** lieferte das Acetoxyderivat **1f** beträchtliche Mengen von Essigsäure-[*6endo*-hydroxy-2*endo*-norbornyl]ester (**23**) unter Retention, vermutlich über das *endo*-cyclisierte Kation **25** [3]. Das Fluorderivat **1m** ergab hauptsächlich nicht umgelagerten Alkohol

**21****22****23****24****25**

2m und das Olefin **6m** neben wenig Aldehyd **24**, vermutlich durch Fragmentierung der intermediär gebildeten Fluoralkohole **13m** und **2m**. Im Falle des Bromderivats **1e** ist die Fragmentierung der intermediären Bromalkohole **13e** und **2e** viel ausgeprägter, weil das Bromatom ein stärkeres Nucleofug darstellt als das F-Atom.

Das Cyanderivat **1d** führte hauptsächlich zum nicht umgelagerten *6exo*-Hydroxynitril **2d** neben wenig umgelagertem Isomeren **13d**. Indessen konnten auch kleine Mengen des *6endo*-Hydroxynitrils **20d** nachgewiesen werden⁶⁾. Die Hydroxy- und Methoxyderivate **1g** bzw. **1h** fragmentierten sich praktisch quantitativ zum Aldehyd **24**. Die mechanistischen Aspekte dieser Befunde wurden in der vorangegangenen Mitteilung [2] besprochen.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert ($\pm 1^\circ$). Wenn nicht anders vermerkt sind die IR.- und ^1H -NMR.-Spektren im Einklang mit den angegebenen Strukturen. GC. = Gas-Chromatographie, RV. = Rotationsverdampfer. Die Elementaranalysen wurden von Herrn E. Thommen ausgeführt; die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden von Herrn K. Aegerter aufgenommen.

Herstellung von 6endo-Methyl-2-norbornanon (3a). Zu einer Lösung von 1,63 g (12,9 mmol) **2a** [5] in 30 ml Aceton wurden unter Eiskühlung 11,5 g Jones-Reagens [11] getropft. Das Gemisch wurde 24 Std. bei RT. gerührt, dann die Acetonlösung abdekantiert, der ölige, grüne Rückstand in Wasser gelöst und 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und i.V. eingedampft. Destillation im Wurstkolben lieferte 1,2 g (75%) **3a** vom Sdp. $55^\circ/11$ Torr. – IR. (Film): 1740 ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124,183) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,13 H 9,74%

Herstellung von 6endo-Methyl-2endo-norbornanol (4a). Zu einer Lösung von 1 g (8,1 mmol) **3a** in 25 ml abs. THF wurden bei -40° 12,5 ml (12,5 mmol) 1M *L*-Selectrid-Lösung in abs. THF getropft. Nach beendeter Zugabe wurde langsam auf 0° erwärmt. Nach weiteren 2 Std. wurde mit 2,5 ml 3N NaOH und 2,5 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung versetzt. Nach 12 Std. Rühren bei RT. wurde die Lösung mit NaCl gesättigt und 3mal ausgeäthert. Nach Trocknen und Eindampfen der org. Phase wurde der Rückstand im Wurstkolben destilliert: 0,85 g (84%) **4a**, Sdp. $70^\circ/11$ Torr, Smp. $58-59^\circ$. – IR. (Film): 3380 (OH). – ^1H -NMR. (CDCl_3): 0,8–2,3 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 1,35 (*s*, 3 H, CH_3); 2,5 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 4,3 (*m*, 1 H, H-C(2)). – ^{13}C -NMR.⁷⁾ (CDCl_3): 19,33 (*qa*, CH_3 -C); 35,2 (*d*, C(6)); 37,9 (*t*, C(5)); 39,27 (*d*, C(4)); 39,44 (*t*, C(3)); 40,0 (*t*, C(7)); 47,1 (*d*, C(1)); 76,4 (*d*, C(2)).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 75,93 H 11,34%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-methyl-2endo-norbornyl]ester (1a). Eine Lösung von 500 mg (4,0 mmol) **4a** und 1 g (5,33 mmol) Tosylchlorid in 4 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei RT. stehengelassen und wie üblich aufgearbeitet [9]: 1 g (90%) öliges **1a**. – IR. (Film): 1600 (Aromat). – ^1H -NMR. (CDCl_3): 0,9–2,5 (*m*, 12 H, 12 aliph. Ring-H); 2,55 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,95 (*m*, 1 H, H-C(2)); 7,21 und 7,63 (*AA'**BB'*-System, $J_{AB}=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (280,38) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,40 H 7,39%

Herstellung von 6endo-Brommethyl-2-norbornanon (3b). Eine Lösung von 3,3 g (16,1 mmol) Brommethylalkohol **2b** [3] in 15 ml Aceton wurde mit 18,2 g Jones-Reagens [11] versetzt und nach 24 Std.

⁶⁾ Diplomarbeit Danielle Herzfeld, 1982.

⁷⁾ In guter Übereinstimmung mit den Werten von Stothers et al. [4].

wie bei **3a** aufgearbeitet. Kugelrohrdestillation bei 130°/0,1 Torr lieferte 2,4 g (73%) reines **3b**. – IR. (Film): 1740 (C=O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0–3,0 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 3,25 (*d*, *J* = 6, 2 H, CH₂Br).

C₈H₁₁BrO (203,07) Ber. C 47,40 H 5,45% Gef. C 47,26 H 5,68%

Herstellung von 6endo-t-Butyl-2-norbornanon (3c). Zu 400 mg (2,4 mmol) Alkohol **2c** [12] in 5 ml Äther wurden bei 0° 2,6 ml Natriumdichromatlösung (hergestellt aus 100 g Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O, 300 ml H₂O und 136 g 97% H₂SO₄-Lösung) unter Rühren getropft. Die Lösung wurde 30 Min. weitergerührt, danach die Ätherphase abgetrennt und die wässrige Phase 2mal mit Äther extrahiert. Die org. Phasen wurden 1mal mit 2N NaHCO₃ und 3mal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation im Kugelrohr ergab 300 mg (76%) **3c**, Sdp. 105°/11 Torr. – IR. (Film): 1745 (C=O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,9 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 1,1–2,0 (*m*, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 2,65 (*s*, 2 H, H–C(1) und H–C(4)).

C₁₁H₁₈O (166,264) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,19 H 11,18%

Herstellung von 6endo-t-Butyl-2endo-norbornanol (4c). Zu 300 mg (1,83 mmol) **3c** in 5 ml abs. THF wurden bei –15° 3,7 ml (3,7 mmol) 1M *L-Selectrid*-Lösung in THF getropft. Nach 5 Min. Rühren bei RT. wurde wie bei **4a** aufgearbeitet. Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Eindampfen i.RV. lieferten **4c** als wachsartigen Rückstand. Ausfrieren mit Pentan bei –30° und anschliessende Sublimation bei 40°/0,01 Torr ergaben 225 mg (75%) **4c**, Smp. 59–60°. – IR. (KBr): 3350 (OH). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 1,1–2,4 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 1,2 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D₂O); 4,45 (*m*, 1 H, H–C(2)).

C₁₁H₂₀O (168,280) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,39 H 12,26%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-t-butyl-2endo-norbornyl]ester (1c). Alkohol **4c** wurde wie üblich tosyliert. Aus Äther/Pentan 150 mg (78%) **1c**, Prismen vom Smp. 115–117°. – IR. (KBr): 1600 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,95 (*s*, 9 H, (CH₃)₃C); 1,1–2,2 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 2,44 (*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).

C₁₈H₂₆O₃S (322,46) Ber. C 67,06 H 8,13% Gef. C 66,94 H 8,22%

Herstellung von 6exo-Acetoxy-2endo-norbornancarbonsäure (5k). Unter Rückfluss wurden 10 g (64,1 mmol) Hydroxysäure **2k** [12] mit 130 ml Acetylchlorid und einem Tropfen konz. H₂SO₄-Lösung 16 Std. erhitzt. Das überschüssige Acetylchlorid wurde i.RV. abgedampft, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Trocknen der org. Phase über Na₂SO₄ und Eindampfen i.RV. lieferte **5k** als viskoses Öl. Nach der Destillation 10 g (79%), Sdp. 145°/0,1 Torr. – IR. (Film): 3500–2400 br. (COOH); 1740 (C=O); 1720 (COOH). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–2,9 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 4,7 (*m*, 1 H, H–C(6)); 10,32 (*s*, 1 H, COOH).

C₁₀H₁₄O₄ (198,218) Ber. C 60,59 H 7,12% Gef. C 60,49 H 7,25%

Herstellung von Essigsäure-[6endo-carbamoyl-2exo-norbornyl]ester (5l). Unter Rückfluss wurden 7,5 g (38 mmol) **5k** mit 83 ml Thionylchlorid 1 Std. erhitzt und das Gemisch danach i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 300 ml abs. Äther gelöst und trockener Ammoniak bei 0° während 1 Std. in die Lösung geleitet. Diese wurde dann i.RV. eingedampft, der kristalline Rückstand in CHCl₃ aufgenommen, die Lösung 1mal mit einer ges. KHCO₃-Lösung und 1mal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Nach Kristallisation aus Aceton/Äther 5,8 g (76%) **5l** vom Smp. 155°. – IR. (KBr): 3380 und 3200 (NH); 1725 (C=O); 1660 und 1630 (CONH₂, Amid-I- und -II-Banden). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,3–2,5 (*m*, 12 H, 12 aliph. Ring-H); 4,6 (*m*, 1 H, H–C(2)); 5,5 (br. *s*, 2 H, CONH₂).

C₁₀H₁₅NO₃ (197,211) Ber. C 60,89 H 7,67 N 7,10% Gef. C 61,12 H 7,59 N 7,10%

Herstellung von Essigsäure-[6endo-cyan-2exo-norbornyl]ester (5d). Eine Lösung von 2 g (10,14 mmol) **5l** in 23 ml Thionylchlorid wurde 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids i.RV. wurde der Rückstand mit Eiswasser versetzt, dann mit ges. KHCO₃-Lösung alkalisch gestellt und 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden 2mal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Kugelrohrdestillation bei 130°/

0,01 Torr lieferte 1,4 g (77%) **5d**. – IR. (Film): 2240 (CN); 1735 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,1–3,0 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 5,1 (*br. d*, *J* = 6, 1 H, H–C(2)).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179,218) Ber. C 67,02 H 7,31 N 7,82% Gef. C 66,61 H 7,42 N 8,17%

Herstellung von 6exo-Hydroxy-2endo-norbornancarbonitril (2d). Eine Lösung von 4 g (22,3 mmol) **5d** und 0,8 g *p*-Toluolsulfonsäure wurde in 80 ml CH_3OH 6 Tage bei RT. stehengelassen. Dann wurde i.RV. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung 1 Std. über K_2CO_3 stehengelassen. Nach dem Abfiltrieren über *Celite* und Eindampfen i.RV. wurde der Rückstand bei 140°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert. Es verblieben 2,73 g (89%) **2d**. – IR. (Film): 3430 (OH); 2240 (CN). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,1–2,9 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 1,9 (*s*, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 4,35 (*br. d*, *J* = 6, 1 H, H–C(6)).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ (137,181) Ber. C 70,04 H 8,08 N 10,21% Gef. C 69,59 H 8,26 N 10,08%

Herstellung von 6-Oxo-2endo-norbornancarbonitril (3d). Zu 1,2 g (8,7 mmol) **2d** in 6 ml Äther wurden bei 0° 9 ml Natriumdichromatlösung [13] getropft. Nach 30 Min. Rühren wurde die Lösung wie bei **3e** aufgearbeitet. Aus Äther/Pentan kristallisierten 0,85 g (71%) **3d** vom Smp. 119–121°. – IR. (KBr): 2240 (CN); 1745 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,1–3,2 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ (135,166) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 71,32 H 6,78 N 10,39%

Herstellung von 6endo-Hydroxy-2endo-norbornancarboxamid (4l). Eine Lösung von 2 g (14,5 mmol) Lacton **22** [14] und 0,2 g Ammoniumchlorid in 10 ml abs. CH_3OH wurde im Bombenrohr bei –78° mit 10 g fl. NH_3 versetzt. Nach 12 Std. bei 150° wurde die abgekühlte Lösung i.RV. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. lieferten **4l**. Aus CHCl_3 0,5 g (22%) vom Smp. 127–129°. Es spaltet spontan NH_3 ab unter Rückbildung des Lactons **22**. – IR. (KBr): 3325 und 3120 (NH); 1680 und 1620 (CONH_2 , Amid-I- und -II-Banden). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0–2,5 (*m*, 7 H, 7 aliph. Ring-H); 2,7 (*m*, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 4,3 (*m*, 2 H, H–C(6) und HO, verschwindet mit D_2O); 6,1 (*br. s*, 2 H, CONH_2).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (155,192) Ber. C 61,91 H 8,44 N 9,03% Gef. C 62,09 H 8,67 N 8,98%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-cyan-2endo-norbornyl]ester (1d). Ein Gemisch von 300 mg (1,93 mmol) **4l** und 904 mg (4,82 mmol) Tosylchlorid in 3 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei RT. stehengelassen und dann wie üblich aufgearbeitet. Aus CHCl_3 /Äther kristallisierten 520 mg (92%) **1d**, Smp. 134–135°. – IR. (KBr): 2240 (CN); 1600 (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,9–3,0 (*m*, 9 H, 9 aliph. Ring-H); 2,45 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,9 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,21 und 7,63 (*AA'BB'*-System, J_{AB} = 8, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (291,364) Ber. C 61,85 H 5,88 N 4,81% Gef. C 61,66 H 5,85 N 4,75%

Herstellung von 6endo-Brom-2-norbornanon (3e). Zu 2,3 g (12 mmol) Bromalkohol **2e** in 30 ml Äther wurden bei 0° 13 ml Natriumdichromatlösung (hergestellt aus 100 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 300 ml H_2O und 136 g 97% H_2SO_4) getropft. Nach 15 Min. Rühren wurde wie bei **3e** aufgearbeitet. Destillation ergab 1,82 g (80%) **3e**, Sdp. 82°/0,1 Torr. – IR. (Film): 1750 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,5–2,9 (*m*, 8 H, 8 aliph. Ring-H); 4,4 (*m*, 1 H, H–C(6)).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}$ (189,054) Ber. C 44,46 H 4,80% Gef. C 44,21 H 4,94%

Herstellung von 6endo-Brom-2endo-norbornanol (4e). Diboran, hergestellt aus 203 mg (5,21 mmol) NaBH_4 und 1 ml Bortrifluorid-ätherat (8 mmol) in Diglyme, wurde mit N_2 langsam in eine Lösung von 1,5 g (8 mmol) **3e** in 10 ml abs. THF bei 0° geleitet. Der Diboran-Generator wurde noch 1 Std. auf 60–70° erwärmt, die Einleitung unterbrochen und überschüssiges Diboran mit 0,1 ml Wasser zerstört. Trocknen der Lösung über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. lieferten **4e** als gelbes Öl. Ausfrieren mit Pentan bei –70° und anschliessende Kugelrohrdestillation bei 80°/0,03 Torr ergaben 1,1 g (73%) **4e**, Smp. 24–26°. – IR. (Film): 3620 und 3500 (OH). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,3–2,8 (*m*, 8 H, 8 aliph. Ring-H); 3,0 (*br. d*, *J* = 8, 1 H, HO, verschwindet mit D_2O); 4,35 (*m*, 2 H, H–C(2) und H–C(6)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 37,5 (*t*, C(7)); 37,7 (*t*, C(5)); 39,8 (*d*, C(4)); 42,3 (*t*, C(3)); 46,7 (*d*, C(2)); 49,0 (*d*, C(1)); 76,1 (*d*, C(6)).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}$ (191,07) Ber. C 43,99 H 5,80% Gef. C 43,76 H 5,91%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-brom-2endo-norbornyl]ester (1e). Alkohol **4e** wurde wie üblich tosyliert. Aus Äther 0,17 g (94%) **1e**, Smp. 90–92°. – IR.: 1600 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,8–2,8 (*m*, 8 H, 8 aliph. Ring-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,31 (*m*, 1 H, H–C(6)); 5,0 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,21 und 7,63 (*AA'**BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₄H₁₇BrO₃S (345,26) Ber. C 48,68 H 4,96% Gef. C 48,88 H 4,94%

Herstellung von Essigsäure-[6-oxo-2endo-norbornyl]ester (3f). Eine Lösung von 15,0 g (98,6 mmol) Essigsäure-[5-norbornen-2endo-yl]ester (**6f**) in 100 ml abs. Äther wurde, wie für das 2*exo*-Isomere von **6f** [5] beschrieben, hydroboriert und oxydiert. Destillation lieferte 9,9 g (60%) Gemisch von 64% **3f** und 36% des 5-Oxo-Isomeren **7f**, Sdp. 65–66°/0,05 Torr.

C₉H₁₂O₃ (168,19) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,01 H 7,21%

Herstellung von Essigsäure-[6endo-hydroxy-2endo-norbornyl]ester (4f). In eine Lösung aus 4,0 g (23,8 mmol) **3f/7f** (*s. oben*) in 30 ml abs. Äther wurde bei RT. während 2½ Std. Diboran (hergestellt aus 0,7 g (18,5 mmol) NaBH₄ und 6,8 g (48 mmol) Bortrifluorid-ätherat) eingeleitet. Dann wurden unter Eiskühlung 2 ml CH₃OH und 25 ml 2N HCl zugetropft. Sättigen mit NaCl, Ausäthern und Waschen der Extrakte mit ges. NaCl-Lösung lieferten nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen auf dem Dampfbad 3,7 g (91%) farbloses Öl. Zusammensetzung nach GC. (10% Carbowax 20M, 140°): 60% **4f** und 40% 2,5-Isomeres. Das Gemisch lieferte nach Trennung durch Blitzchromatographie mit CH₂Cl₂/Äther 3:1 und Destillation im Kugelrohr bei 90°/0,05 Torr 1,9 g (78%) reines **4f**. – IR. (Film): 3560 und 3450 (OH), 1735 (C=O, CH₃COO), 1240 (C–O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,1–1,35 (*m*, 4 H, 2 CH₂); 2,05 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,05–2,55 (*m*, 4 H, 2 CH und CH₂); 2,85 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O); 4,3 (*m*, 1 H, H–C(6)); 5,3 (*m*, 1 H, H–C(2)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 21,2 (*qa*, CH₃COO); 36,3 (*t*, C(7)); 36,7 (*d*, C(4)); 38,2 (*t*, C(3)); 39,9 (*t*, C(5)); 44,2 (*d*, C(1)); 75,1 (*d*, C(6)); 77,4 (*d*, C(2)); 170,1 (*s*, CH₃COO).

C₉H₁₄O₃ (170,21) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,32 H 8,52%

Herstellung von Essigsäure-[6endo-tosyloxy-2endo-norbornyl]ester (1f). Hydroxyester **4f** wurde wie üblich tosyliert. Aus Hexan/Äther 1:1 650 mg (92%) **1f**, Smp. 86,5–87,5°. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,3–2,25 (*m*, 7 H, CH und 3 CH₂); 2,05 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,85 (*m*, 1 H, H–C(1)); 4,95 (*m*, 2 H, H–C(2) und H–C(6)); 7,3 und 7,75 (*AA'**BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 20,7 (*qa*, CH₃C₆H₄); 21,2 (*qa*, CH₃COO); 35,5 (*t*, C(7)); 35,7 (*d*, C(4)); 35,8 (*t*, C(3)); 36,3 (*t*, C(5)); 43,2 (*d*, C(1)); 74,1 (*d*, C(2)); 81,5 (*d*, C(6)); 127,5 (*d*, C(2'), C(6')); 129,5 (*d*, C(3'), C(5')); 133,8 (*s*, C(1')); 144,2 (*s*, C(4')); 171,1 (*s*, CH₃COO).

C₁₆H₂₀O₅S (324,40) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,26 H 6,28%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-hydroxy-2endo-norbornyl]ester (1g). Eine Lösung von 280 mg (0,9 mmol) **1f** und 230 mg (1,2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 4 ml abs. CH₃OH wurde 2 Tage bei RT. stehengelassen. Das Gemisch wurde in 40 ml Äther aufgenommen, mit ges. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde i. RV. eingedampft: 225 mg (92%) Öl. – IR. (CHCl₃): 3350 (intramolekulare H-Brücke, OH), 1600 (Aromat), 1360 (ROSO₂), 1185 (ROSO₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,1–2,25 (*m*, 7 H, CH und 3 CH₂); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,45 (*m*, 1 H, H–C(1)); 3,75 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O); 4,3 (*m*, 1 H, H–C(6)); 5,05 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,35 und 7,81 (*AA'**BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₄H₁₈O₄S (282,36) Ber. C 59,56 H 6,43% Gef. C 59,47 H 6,56%

Herstellung von 6endo-Methoxy-2endo-norbornanol (4h). Sie erfolgte wie oben für **3f** beschrieben und ergab 60% (1:1)-Gemisch von **3h** und dem 2,5-Isomeren **7h**, Sdp. 94–96°/14 Torr.

In eine Lösung von 2,7 g (19,3 mmol) **3h/7h** (1:1) in 30 ml abs. Äther wurde bei RT. während 3 Std. Diboran (hergestellt aus 1,0 g (26,4 mmol) NaBH₄ und 10,0 g (70 mmol) Bortrifluorid-ätherat) eingeleitet. Aufarbeitung wie bei **4f** lieferte einen öligen Rückstand, welcher über eine Kieselgelsäule mit Hexan/Äther 1:2 chromatographiert wurde: 1,0 g (70%) öliges, hygroscopisches 2,6-Isomeres **4h**. – IR. (Film): 3450 (OH), 2830 (C–H), 1085 (C–O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,05–1,4 (*m*, 4 H, 2 CH₂); 1,85–2,2 (*m*, 3 H, CH und CH₂); 2,6 (*m*, 1 H, H–C(1)); 3,35 (*s*, 3 H, CH₃O); 4,15 (*m*, 2 H, H–C(2) und H–C(6)); 4,35 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O).

C₈H₁₄O₂ (142,20) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 66,99 H 9,92%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-methoxy-2endo-norbornyl]ester (1h). Eine Lösung von 500 mg (3,6 mmol) **4h** in 5 ml abs. Pyridin wurde wie üblich tosyliert. Aus Hexan/Äther 1,0 g (94%) **1h**, Smp. 81,5–82°. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–1,35 (*m*, 4 H, 2 CH₂); 1,85–2,15 (*m*, 3 H, CH und CH₂); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,75 (*m*, 1 H, H–C(1)); 3,3 (*s*, 3 H, CH₃O); 3,9 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,9 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*/*BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 21,5 (*qa*, CH₃C₆H₄); 35,6 (*t*, C(7)); 36,0 (*d*, C(4)); 36,3 (*t*, C(5)); 37,6 (*t*, C(3)); 42,7 (*d*, C(1)); 57,1 (*qa*, CH₃O); 82,2 (*d*, C(6)); 82,4 (*d*, C(2)); 127,7 (*d*, C(2'), C(6')); 129,7 (*d*, C(3'), C(5')); 134,6 (*s*, C(1')); 144,3 (*s*, C(4')).

C₁₅H₂₀O₄S (296,39) Ber. C 60,80 H 6,80% Gef. C 60,81 H 6,77%

Herstellung von Essigsäure-[5-norbornen-2endo-yl]ester (6f). Nach Vorschriften in [8] und [15] wurde durch Addition von Essigsäurevinylester an Cyclopentadien ein Gemisch von **6f** und **8f** hergestellt, Sdp. 68–72°/10 Torr, Ausbeute 48%. Zusammensetzung nach GC. (3% Carbowax 20M, 70°): 75% *endo*-Ester **6f** und 25% *exo*-Ester **8f**. Fraktionierte Destillation über eine Drehbandkolonne (Länge: 1 m, Drehzahl: 2000 U/Min., Rückflussverhältnis 1:70) ergab reines **6f**. Aus 233 g Isomerengemisch destillierten 44 g (25%) 98proz. *endo*-Ester **6f**, Sdp. 72°/10 Torr ([15]: Sdp. 72°/10 Torr).

Durch Destillation des Isomerengemisches bei ca. 30 Torr und wiederholte Fraktionierung der mit **6f** angereicherten Fraktionen konnte die Ausbeute an **6f** auf 64% verbessert werden.

Herstellung eines Gemisches von Essigsäure-[5exo- und 6exo-hydroxy-2endo-norbornyl]ester (10f bzw. 2f). In Anlehnung an eine frühere Vorschrift [9] wurde in eine Lösung von 18,0 g (118 mmol) **6f** in 80 ml abs. THF bei ca. 10° mittels eines N₂-Stromes Diboran eingeleitet, das aus 1,7 g (45 mmol) NaBH₄ und 15 ml (120 mmol) Bortrifluorid-ätherat hergestellt wurde. Destillation des Rohproduktes lieferte 15,0 g (75%) (3:2)-Gemisch des 2,6- und 2,5-Isomeren **2f** bzw. **10f**, Sdp. 83–85°/0,05 Torr. – IR. (Film; **2f**): 3420 (OH), 1730 (CH₃COO), 1250 (C–O). – ¹H-NMR. (CDCl₃; **2f**): 0,7–1,8 (*m*, 6 H, 3 CH₂); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,2 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,5 (*m*, 1 H, H–C(1)); 2,9 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O); 4,2 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,9 (*m*, 1 H, H–C(2)).

C₉H₁₄O₃ (170,21) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,22 H 8,18%

Herstellung von Essigsäure-[6exo-tosyloxy-2endo-norbornyl]ester (11f). Die Tosylierung von **2f/10f** erfolgte wie üblich. Aus Pentan/Äther 1,8 g (53%) reines **11f**, Smp. 58–59° (das 2,5-Isomere **12f** war ein Öl). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,7–1,8 (*m*, 6 H, 3 CH₂); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,2 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,5 (*m*, 1 H, H–C(1)); 4,9 (*m*, 2 H, H–C(6) und H–C(2)); 7,3 und 7,7 (*AA'*/*BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 20,8 (*qa*, CH₃COO); 21,5 (*qa*, CH₃C₆H₄); 34,4 (*t*, C(7)); 35,6 (*t*, C(3)); 36,0 (*d*, C(4)); 40,0 (*t*, C(5)); 46,3 (*d*, C(1)); 72,3 (*d*, C(2)); 79,6 (*d*, C(6)); 127,7 (*d*, C(2'), C(6')); 129,9 (*d*, C(3'), C(5')); 134,5 (*s*, C(1')); 141,6 (*s*, C(4')); 170,2 (*s*, CH₃COO).

C₁₆H₂₀O₅S (324,40) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,11 H 6,43%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-hydroxy-2exo-norbornyl]ester (11g). Eine Lösung von 1,0 g (3,1 mmol) **11f** und 0,6 g (3,2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 5 ml abs. CH₃OH wurde 12 Std. bei RT. stehengelassen und dann, wie für **1g** beschrieben, aufgearbeitet. Chromatographie des Rückstandes über eine 60-g-Kieselgelsäule mit Äther lieferte 0,62 g (71%) **11g** als viskoses Öl. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,7–1,7 (*m*, 6 H, 3 CH₂); 2,2 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,5 (*m*, 1 H, H–C(1)); 2,9 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O); 4,2 (*m*, 1 H, H–C(6)); 5,1 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,3 und 7,7 (*AA'*/*BB'*-System, *J*_{AB} = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₄H₁₈O₄S (282,36) Ber. C 59,56 H 6,43% Gef. C 59,45 H 6,68%

Herstellung von 5-Norbornen-2endo-ol (6g). Sie erfolgte in Anlehnung an [6]. Eine Lösung von 20,0 g (131 mmol) **6f** und 9,0 g (160 mmol) KOH in 100 ml CH₃OH wurde auf dem Dampfbad 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das dunkle Gemisch wurde wasserdampfdestilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Trocknen der Extrakte mit Na₂SO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels ergaben einen wachsartigen Rückstand. Nach Sublimation im Wasserstrahlvakuum weisse, wachsartige Kristalle vom Smp. 104–105° ([6]: Smp. 109,4–110,8°). – ¹H-NMR. (CDCl₃): mit dem in [16] angegebenen identisch.

Herstellung von 5endo-Methoxy-2-norbornen (6h). Zu 6,0 g (200 mmol) NaH (80proz.) in 100 ml abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung aus 10,0 g (91 mmol) **6g** in 20 ml abs. Äther getropft. Nach 45 Min. wurden 30,0 g (211 mmol) CH₃I zugetropft. Das Gemisch wurde über Nacht unter

Rückfluss erwärmt und dann unter Eiskühlung mit CH_3OH versetzt, um überschüssiges NaH zu zerstören. Darauf wurde mit 6N HCl angesäuert und ausgeäthert. Waschen der Extrakte mit ges. Na_2CO_3 -Lösung und Trocknen über CaCl_2 lieferten nach Destillation 9,4 g (83%) **6h**, Sdp. 41–42°/12 Torr ([7]; Sdp. 50–53°/18 Torr).

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6endo-methoxy-2exo-norbornyl]ester (11h). Die Lösung von 6,0 g (48,3 mmol) **6h** wurde wie für **6f** beschrieben hydroboriert. Destillation ergab 4,5 g (66%) Rohprodukt, Sdp. 105–108°/13 Torr, bestehend aus 52% des 2,6-Isomeren **2h** und 48% des 2,5-Isomeren **10h**. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3). Signale von **2h**: 0,7–2,45 (*m*, 8 H, 2 CH und 3 CH_2); 2,75 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D_2O); 3,3 (*s*, 3 H, CH_3O); 3,75 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,25 (*m*, 1 H, H–C(2)). Signale von **10h**: 0,7–2,45 (*m*, 8 H, 2 CH und 3 CH_2); 2,75 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D_2O); 3,2 (*s*, 3 H, CH_3O); 3,75 (*m*, 2 H, H–C(2) und H–C(5)).

Das obige Gemisch **2h/10h** wurde wie üblich tosyliert. Chromatographie des öligen Rückstandes über Kieselgel mit Petroläther/Äther 2:1 lieferte reines **11h**. Aus Hexan/Äther 5:1 860 mg (71%), Smp. 72–72,5°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,7–2,0 (*m*, 6 H, 3 CH_2); 2,2 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,4 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 2,7 (*m*, 1 H, H–C(1)); 3,15 (*s*, 3 H, CH_3O); 3,65 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,85 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*-System, $J_{AB}=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 21,5 (*qa*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 34,3 (*t*, C(7)); 35,9 (*t*, C(5)); 36,0 (*d*, C(4)); 40,0 (*t*, C(3)); 45,6 (*d*, C(1)); 57,0 (*qa*, CH_3O); 79,3 (*d*, C(6)); 80,2 (*d*, C(2)); 127,8 (*d*, C(2')). C(6'); 129,8 (*d*, C(3')). C(5'); 134,7 (*s*, C(1')); 144,4 (*s*, C(4')).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (296,39) Ber. C 60,80 H 6,80% Gef. C 60,98 H 6,88%

Herstellung von 5endo-Brom-2-norbornen (6e). Diese erfolgte in Anlehnung an [6] aus 100 g (0,94 mol) Vinylbromid und 40 g (0,61 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien bei 170° und 24 Std. im Glasbombenrohr. Destillation ergab 68,6 g (66%) Gemisch, Sdp. 59–62°/13 Torr ([6]; Sdp. 63–65,5°/15 Torr). Zusammensetzung nach GC.: 57% **6e**, 36% 5-exo-Brom-2-norbornen (**8e**) und 7% «Nortri-cyclylbromid» **9e**. Davon wurden 31 g (179 mmol) zusammen mit 8 g (0,2 mol) NaOH in 200 ml 70proz. Dioxan unter Rühren 15 Std. unter Rückfluss (Ölbad 170°) erwärmt. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase ausgeäthert. Trocknen über CaCl_2 , Einengen auf dem Dampfbad und Destillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen ergaben 15 g **6e**, Sdp. 58–60°/13 Torr. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): mit dem in [16] angegebenen identisch.

Herstellung von 6endo-Brom-2exo-norbornanol (2e). Eine Lösung von 15,0 g (86,7 mmol) **6e** in 60 ml abs. THF wurde mit Diboran (aus 1,3 g (34,4 mmol) NaBH_4 und 13,0 g (91,6 mmol) Bortrifluorid-ätherat) wie bei [9] umgesetzt und ergab 13,8 g (85%) (2:3)-Gemisch **2e/10e**. Eine Probe (3,6 g) davon wurde über eine Kieselgelsäule mit Petroläther/Äther 1:1 chromatographiert und ergab nach Kristallisation aus Pentan/ CHCl_3 1,35 g (94%) **2e**, Smp. 68–70°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,15–2,0 (*m*, 6 H, 3 CH_2); 1,95 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D_2O); 2,2 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,4 (*m*, 1 H, H–C(1)); 4,2 (*m*, 1 H, H–C(6)); 4,45 (*m*, 1 H, H–C(2)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 34,7 (*t*, C(7)); 36,2 (*d*, C(4)); 40,3 (*t*, C(5)); 41,9 (*t*, C(3)); 49,0 (*d*, C(6)); 50,9 (*d*, C(1)); 70,7 (*d*, C(2)).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}$ (191,07) Ber. C 43,99 H 5,80% Gef. C 43,85 H 5,91%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-endo-brom-2exo-norbornyl]ester (11e). Eine Lösung von 1,57 g (8,2 mmol) **2e** und 2,5 g (13,1 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin wurde 3 Tage bei RT. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan/Äther ergaben 2,7 g (95%) **11e**, Smp. 50,5–51,5°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,2–1,8 (*m*, 6 H, 3 CH_2); 2,25 (*m*, 1 H, H–C(4)); 2,45 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 2,6 (*m*, 1 H, H–C(1)); 4,15 (*m*, 1 H, H–C(6)); 5,05 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*-System, $J_{AB}=8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 21,6 (*qa*, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 35,2 (*t*, C(7)); 36,2 (*d*, C(4)); 39,8 (*t*, C(3)); 40,1 (*t*, C(5)); 46,9 (*d*, C(6)); 49,0 (*d*, C(1)); 82,1 (*d*, C(2)); 127,9 (*d*, C(2')). C(6'); 129,9 (*d*, C(3')). C(5'); 134,2 (*s*, C(1')); 144,7 (*s*, C(4')).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ (345,26) Ber. C 48,70 H 4,96% Gef. C 48,91 H 4,96%

Herstellung eines Gemisches von Essigsäure-[6- und 5-oxo-2exo-norbornyl]ester (18f bzw. 19f). In Anlehnung an eine Vorschrift in [5] wurden 40 g (263 mmol) Essigsäure-[5-norbornen-2exo-yl]ester (**8f**) [10] in 200 ml abs. Äther mit Diboran (aus 3,8 g (100 mmol) NaBH_4 und 33,5 ml (267 mmol) Bortrifluoridätherat) hydroboriert und dann oxydiert. Destillation des Rückstandes ergab 24,2 g (55%) **18f/19f**, Sdp. 79–81°/0,05 Torr ([5]; Sdp. 122–126°/10 Torr).

Herstellung von 6endo-Dimethylamino-2exo-norbornanol (2j). Zu einer Lösung aus 5,0 g (29,7 mmol) **18f/19f** (s. oben) und 8,1 g (99,3 mmol) Dimethylammonium-chlorid in 20 ml abs. CH_3OH wurden

nach 30 Min. 2,4 g (38,2 mmol) Natriumcyanoborhydrid in 10 ml abs. CH₃OH getropft. Das Gemisch wurde noch 20 Std. bei RT. gerührt und der pH von Zeit zu Zeit mit methanolischer HCl-Lösung auf 4 gestellt. Danach wurde mit halbkonz. HCl-Lösung auf pH 1 angesäuert und i.RV. eingeeengt. Der Rückstand wurde in 40 ml Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und mit fester KOH basisch gestellt. Ausäthern und Trocknen der Extrakte über K₂CO₃ lieferten nach dem Eindampfen i.RV. 4,5 g öligen Rückstand, der in 30 ml mit HCl-Gas ges. Methanol aufgenommen wurde. Die nach 2 Tagen ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert. Kristallisation aus CH₃OH ergab 2,2 g (64%) **2j** · HCl, Smp. 279–280° (Zers.).

C₉H₁₈ClNO (191,70) Ber. C 56,38 H 9,46 N 7,30% Gef. C 56,19 H 9,64 N 7,14%

Eine Lösung von 2,0 g (10,4 mmol) **2j** · HCl in 10 ml 2N NaOH wurde kontinuierlich mit Äther extrahiert. Trocknen des Extraktes über K₂CO₃ und Eindampfen auf dem Dampfbad ergaben nach Kristallisation aus Hexan und Sublimation i.HV. 1,3 g (80%) **2j**, Smp. 43–44°. – IR. (KBr): 3340 und 3190 (OH), 2825 und 2785 (CH), 1355 (N–CH₃). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,85–1,8 (*m*, 6 H, 3 CH₂); 2,0–2,25 (*m*, 3 H, 2 CH und H–C(6)); 2,15 (*s*, 6 H, (CH₃)₂N); 3,7 (*s*, 1 H, HO, austauschbar mit D₂O); 4,2 (*m*, 1 H, H–C(2)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 35,0 (*t*, C(7)); 35,4 (*t*, C(5)); 36,6 (*d*, C(4)); 43,6 (*t*, C(3)); 45,1 (*qa*, N(CH₃)₂); 48,0 (*d*, C(1)); 67,1 (*d*, C(6)); 67,9 (*d*, C(2)).

Die Herstellung von Sendo-Nitro-2-norbornen (**6i**) ist bereits beschrieben worden [3].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob, *Angew. Chem.* **94**, 87 (1982); *ibid.* *Int. Ed.* **21**, 87 (1982).
- [2] C. A. Grob, B. Günther & R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2110 (1982).
- [3] W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63**, 928 (1980).
- [4] J. B. Stothers, C. T. Tan & K. C. Theo, *Can. J. Chem.* **54**, 1211 (1976).
- [5] W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63**, 816 (1980).
- [6] J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett & R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3116 (1950).
- [7] J. S. McConaghy, jr. & J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **33**, 3425 (1968).
- [8] J. D. Roberts, C. C. Lee & W. H. Saunders, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4501 (1951).
- [9] W. Fischer, C. A. Grob & G. von Sprecher, *Helv. Chim. Acta* **63**, 806 (1980).
- [10] S. J. Cristol, T. C. Morrill & R. A. Sanchez, *J. Org. Chem.* **31**, 2733 (1966).
- [11] L. F. Fieser & M. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', John Wiley & Sons Inc. 1967, Bd. I, S. 142.
- [12] C. A. Grob, B. Günther & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2709 (1981).
- [13] H. C. Brown, Ch. P. Garg & K.-T. Liu, *J. Org. Chem.* **36**, 387 (1971).
- [14] S. Beckmann & H. Geiger, *Chem. Ber.* **94**, 48 (1961).
- [15] K. Alder & H. F. Rickert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **543**, 1 (1939).
- [16] J. Paasivirta, *Suomen Khem.* **38b**, 130 (1965); *idem*, *ibid.* **44b**, 135 (1971).
- [17] E. F. Mangoon & L. H. Slaugh, *J. Organomet. Chem.* **55**, 409 (1973).
- [18] K. Alder, K. Heimbach & R. Reubke, *Chem. Ber.* **91**, 1516 (1958).
- [19] H. C. Brown & G. Zweifel, *Org. React.* **13**, 1 (1963).
- [20] G. W. Oxer & D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 457.