

Wolfgang Kraus und Peter Schmutte

Bicyclische Verbindungen, VI¹⁾

Ringerweiterung von Norbornanderivaten

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. Januar 1966)

Die Ringerweiterung von 2-Methyl-2-aminomethyl- und 2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan wird gaschromatographisch untersucht. Aus der Aminoverbindung entstehen bei der Umsetzung mit salpetriger Säure die tertiären Methyl-bicyclo[3.2.1]octanole-(2) (**16**, **18**) und -(3) (**20**, **22**). Die Acetolyse von 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-norbornan (**4**) liefert vorwiegend 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**24**), dagegen entstehen bei der Hydrolyse des Tosylats ausschließlich *cis*- und *trans*-2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octanol-(2) (**18**, **16**), die sich auf diese Weise gezielt darstellen lassen.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktionen bicyclischer Systeme berichteten wir früher über die Darstellung tertiärer Methyl-bicyclooctanole²⁾ und Methyl-bicyclooctene³⁾.

Die Synthese dieser Verbindungen aus den durch Ringerweiterung von Hydroxymethyl-^{4,5)} und Aminomethylnorbornan^{4,5c,5d,6)} zugänglichen Bicyclooctanolen stößt jedoch insofern auf erhebliche Schwierigkeiten, als diese Ringerweiterungen nicht zu einheitlichen Produkten führen⁴⁾. Wie wir zeigen konnten⁴⁾, liefern zwar sowohl die Umsetzung von 2-Aminomethylnorbornan mit salpetriger Säure^{5c,5d,6)} als auch die Acetolyse von 2-Hydroxymethyl-norbornan-arylsulfonaten⁵⁾ überwiegend *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.2.1]octanol-(2) (**17** und **15**), daneben entstehen aber auch *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.2.1]octanol-(3) (**19** und **21**) sowie Bicyclo[2.2.2]octanol-(2) (**13**) in nicht unbedeutender Menge. Weder die Alkohole noch die hieraus durch Oxydation erhältlichen Ketone lassen sich befriedigend trennen. Das nach diesen Methoden gewonnene Bicyclo[3.2.1]octanon-(2) ist somit für die Darstellung der *cis-trans*-isomeren 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octanole-(2)²⁾ wenig geeignet, da letztere nur durch langwierige Trennoperationen rein erhalten werden können.

¹⁾ V. Mittel.: *W. Kraus* und *H. Suhr*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ *W. Kraus*, Liebigs Ann. Chem. **685**, 97 (1965).

³⁾ *W. Kraus* und *R. Dewald*, Liebigs Ann. Chem. **689**, 21 (1965).

⁴⁾ *W. Kraus*, Chem. Ber. **97**, 2726 (1964).

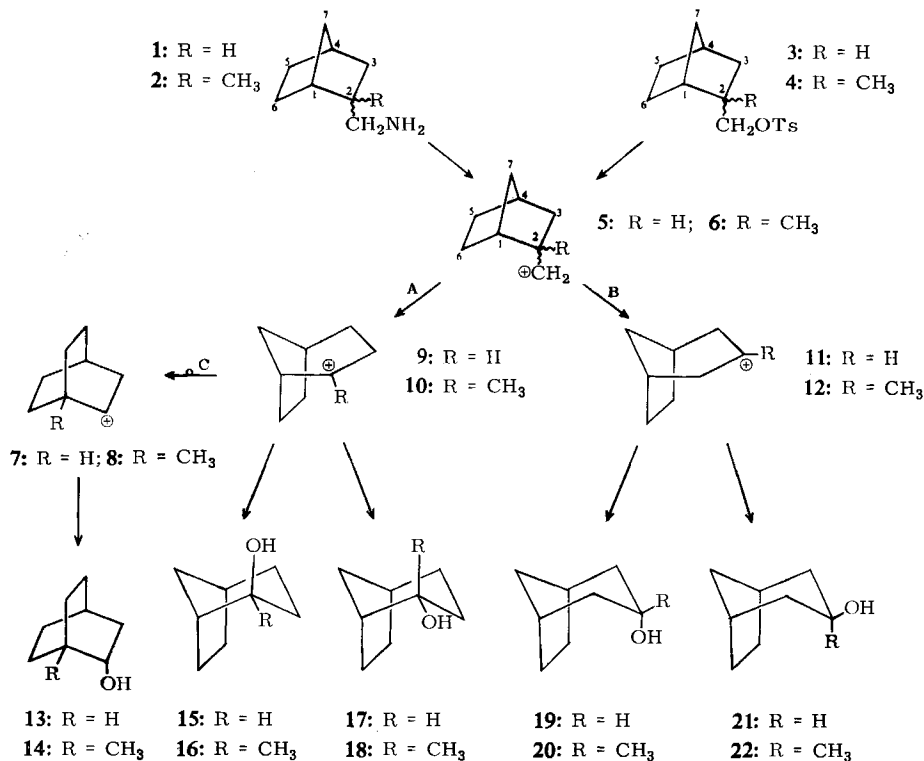
⁵⁾ ^{5a)} *P. Nedenskov*, *H. Heide* und *N. Clauson-Kaas*, Acta chem. scand. **16**, 246 (1962);

^{5b)} *R. R. Sauer* und *R. J. Tucker*, J. org. Chemistry **28**, 876 (1963); ^{5c)} *J. A. Berson* und *P. Reynolds-Warnhoff*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 595 (1964); ^{5d)} *J. A. Berson* und *D. Willner*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 609 (1964).

⁶⁾ *K. Alder* und *R. Reubke*, Chem. Ber. **91**, 1525 (1958), und frühere Arbeiten.

Durch Umsetzung von Dibromcarben mit Norbornen^{7,8)} sind zwar Bicyclo[3.2.1]octanon-(2)²⁾, Bicyclo[3.2.1]octanon-(3)^{7a,8)} und damit auch die entsprechenden tertiären Methylbicyclooctanole selektiv darstellbar²⁾, der Syntheseweg ist jedoch immer noch relativ lang; die Dehydratisierung der Alkohole wiederum führt nicht zu einheitlichen Olefinen³⁾.

Eine wesentlich kürzere und einfachere Darstellungsmöglichkeit für *cis*- und *trans*-2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octanol-(2) (**18** und **16**) sowie für 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**24**) fanden wir in der nachstehend mitgeteilten Ringerweiterung von tert.-Norbornyl-carbinylderivaten.



Desaminierung von **1** und Acetolyse von **3** führen über **5** unter Ringerweiterung zu den Bicyclooctyl-Kationen **9** (Weg A) und **11** (Weg B), deren Natur⁹⁾ und Solvation zunächst nicht diskutiert werden sollen. Durch Umlagerung bildet sich **7** aus **9** (Weg C). Der nucleophile Angriff des Lösungsmittels liefert dann die entsprechenden Bicyclooctanole **13**, **15**, **17**, **19** und **21** (bzw. ihre Ester), deren Mengenverhältnisse vom räumlichen Bau der Ausgangsstoffe und von den Reaktionsbedingungen abhängen⁴⁾. Olefine entstehen in nur geringer Menge. Nimmt man für die tert.-Carbinylderivaten **2** und **4** einen analogen Reaktionsverlauf an, so sind in erster Linie die tertiären Alkohole **16**, **18** (Weg A), **20** und **22** (Weg B) mit dem Bicyclo[3.2.1]octan-

7) 7a) C. W. Jefford, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 64; 7b) W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, J. org. Chemistry 28, 2200 (1963).

8) W. Kraus, Chem. Ber. 97, 2719 (1964).

9) vgl. z. B. J. A. Berson, l. c.^{5c,d)}

Gerüst zu erwarten. **6** besitzt die Struktur eines Neopentyl-Kations und sollte deshalb die Ringerweiterung noch leichter eingehen als **5**. Dagegen sollte die Umlagerung von **10** nach **8** (Weg C) weitgehend unterdrückt sein, da dies einem Übergang vom tertiären zum sekundären Ion entsprechen würde.

A. Ringerweiterung von 2-Methyl-2-aminomethyl-norbornan (**2**)

2-Methyl-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) wurde nach *Yashunsky* und Mitarbb.¹⁰⁾ durch Dien-Synthese aus Methacrylnitril und Cyclopentadien dargestellt. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß ein Gemisch der *exo-endo*-isomeren Nitrile vorlag. Katalytische Hydrierung über Palladium/Calciumcarbonat und anschließende Reduktion mit Lithiumalanat führte zum entsprechenden Gemisch der beiden 2-Methyl-2-aminomethyl-norbornane (**2**), das ohne weitere Trennung der Demjanov-Reaktion unterworfen wurde. Die Umsetzungen mit salpetriger Säure in Essigsäure wurden sowohl mit dem Hydrochlorid als auch mit dem freien Amin unter jeweils gleichen Bedingungen vorgenommen. Die in den Reaktionsprodukten neben den Alkoholen enthaltenen Acetate wurden sowohl alkalisch hydrolysiert als auch reaktiv mit Lithiumalanat gespalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Olefine waren nur in sehr geringer Menge entstanden. Sie sind in Tab. 1 nicht berücksichtigt. Die gaschromatographische Analyse der Rohprodukte an einer Carbowax-Säule zeigte, daß kein 2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan enthalten, die Ringerweiterung also quantitativ verlaufen war.

Die tertiären Alkohole **16**, **18** und **20** ließen sich mittels präparativer Gaschromatographie an einer Diglycerol-Säule in reiner Form isolieren und durch Vergleich ihrer IR-Spektren mit den Spektren authentischer Präparate²⁾ identifizieren (s. S. 2265). **22** konnte ebenfalls gaschromatographisch abgetrennt werden, allerdings enthielt es noch etwas **18**. Auf Grund seines IR-Spektrums schreiben wir ihm die Struktur des bisher noch unbekanntes 3-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-*trans*-ols-(3)¹¹⁾ mit äquatorialer OH-Gruppe zu (ν_{C-O} 1100/cm, tertiäre Hydroxylgruppe). Diese Konfiguration ergibt sich aus dem gaschromatographischen Befund, daß der Alkohol entsprechend der in äquatorialer Lage an C-3 am wenigsten abgeschirmten OH-Gruppe gegenüber den anderen tertiären Methyl-bicyclooctanolen die längste Retentionszeit aufweist¹²⁾.

Tab. 1. Desaminierung von 2-Methyl-2-aminomethyl-norbornan (**2**, Isomerengemisch) mit salpetriger Säure; gaschromatographische Analyse der Rohprodukte (nur Alkohole*) an einer Diglycerol-Säule

		16	18	20	22	nicht identifiziert
Amin-hydrochlorid	a)	49%	38%	8%	4%	1%
	b)	55	37	7	—	1
Amin	a)	50	31	11	5	3
	b)	48	30	14	4	4

* relative Zusammensetzung des Alkoholgemisches ohne Berücksichtigung der Olefine.

a) alkalische Aufarbeitung mit Natronlauge.

b) reduktive Aufarbeitung mit Lithiumalanat.

10) *V. G. Yashunsky, A. P. Terentysev und Y. G. Nekhlin, J. allg. Chem. (russ.), engl. Übersetzung* **26**, 831 (1956).

11) Die Präfixe „*cis*“ bzw. „*trans*“ kennzeichnen hier die Konfiguration der Hydroxygruppe, und zwar relativ zur Äthylenbrücke.

12) vgl. I. c. ⁸⁾ S. 2721; I. c. ²⁾ S. 100.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, hatte die Art der Aufarbeitung der Desaminierungsprodukte keinen wesentlichen Einfluß auf die Produktverteilung. Dagegen stieg der Anteil an **20** auf fast das Doppelte, wenn man vom freien Amin statt vom Amin-hydrochlorid ausging. Parallel hierzu nahm der Anteil an Kohlenwasserstoffen ab. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt¹³⁾, daß sich **20** sehr viel leichter dehydratisieren läßt als **16** oder **18**; wir nehmen deshalb an, daß es in Gegenwart schon geringer Mengen Amin-hydrochlorid unter Olefinbildung teilweise verbraucht wurde.

Die überwiegende Bildung des an C-2 substituierten Bicyclo[3.2.1]octans (Alkohole **16** und **18**) in allen Fällen entspricht der beim 2-Aminomethyl-norbornan⁴⁾ gefundenen Produktverteilung. Dies bedeutet, daß in **5** wie in **6** die Methylenbindung C-2—C-3 in weit stärkerem Maße an der Ringerweiterung beteiligt ist als die Methinbindung C-1—C-2, obwohl normalerweise die höher substituierten Alkylreste leichter wandern¹⁴⁾. Inwieweit die Bildung der einzelnen Isomeren **16**, **18**, **20** und **22** vom räumlichen Bau des eingesetztenamins abhängt⁴⁾, soll in einer späteren Arbeit geklärt werden.

In allen Reaktionsprodukten war ein geringer Prozentsatz einer Substanz enthalten, die bisher nicht identifiziert werden konnte. Möglicherweise handelte es sich hierbei um den sekundären Alkohol **14**.

Die kurze Retentionszeit im Gaschromatogramm (15.0 Min.) machte diese Annahme jedoch sehr unwahrscheinlich, da die sekundären Bicyclooctanole bedeutend längere Retentionszeiten aufweisen als ihre tertiären Analoga. Immerhin würde dies bedeuten, daß der Weg C von **10** aus erwartungsgemäß in weit geringerem Maße beschritten wird als von **9** aus (vgl. S. 2260).

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Kotani*¹⁵⁾, der bei der Demjanov-Reaktion von 1-Methyl-1-aminomethyl-cyclohexan neben Ringerweiterungsprodukten erhebliche Mengen an 1-Äthyl-cyclohexanol, 1-Äthyl-cyclohexen und Äthyliden-cyclohexan erhielt, ergeben sich bei der Desaminierung von **2** keinerlei Hinweise auf ähnliche Nebenreaktionen. Nach *Kotani* entstehen die Nebenprodukte aus dem zunächst gebildeten Carboniumion durch Methylwanderung, die zu einer Verminderung der Gruppenthäufung an C-1 und damit zu einer Abnahme der Ringspannung führt, welche durch die mit der Umlagerung konkurrierende Ringerweiterung gleichfalls erreicht wird. Aus dem gleichen Grund wird aber offenbar in **6** die Methylwanderung verhindert, da sie zu einem Äthyl-norbornyl-Kation führen würde, das trotz Verminderung der Gruppenthäufung sicherlich stärker gespannt wäre als die Bicyclooctyl-Kationen **10** und **12**. Hier beeinflussen also beide Effekte den Reaktionsverlauf in der gleichen Richtung.

B. Ringerweiterung von 2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan

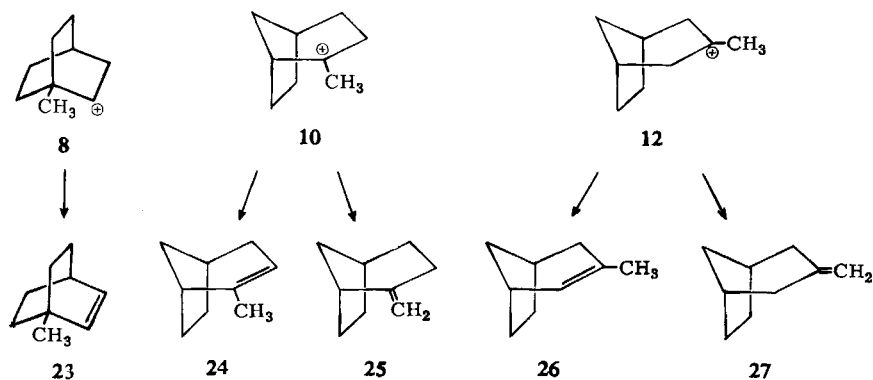
Bei der Acetolyse von 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-norbornan (**4**) waren neben Alkoholen bzw. deren Estern die Olefine **23**—**27** zu erwarten.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (käufliches *exo-endo*-Isomeren-gemisch) wurde katalytisch zum 2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan hydriert und dieses in das Tosylat **4** übergeführt. Dessen Acetolyse unter verschiedenen Bedingungen

¹³⁾ W. Kraus, unveröffentlichte Beobachtungen.

¹⁴⁾ vgl. I. c.^{5b)}; M. Stiles und R. P. Mayer, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1497 (1959).

¹⁵⁾ R. Kotani, J. org. Chemistry **30**, 350 (1965).



(s. u.) ergab neben geringen Mengen komplizierter Alkoholgemische, die nicht näher untersucht wurden, im wesentlichen olefinische Produkte. Die gaschromatographischen Analysen der Kohlenwasserstoffe sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Acetolyse von 2-Methyl-2-tosyloxymethyl-norbornan (**4**) (gaschromatographische Analyse der destillierten Olefine *)

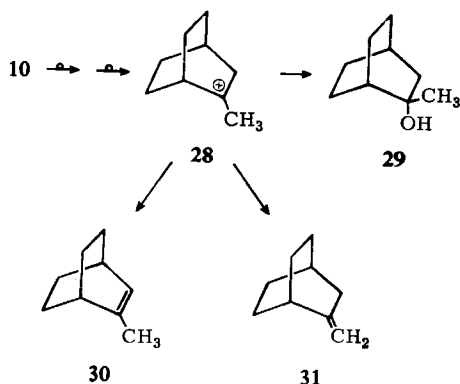
Solvolysebedingungen	% Olefin	Relative Zusammensetzung des Olefingemisches						
		23	24	25	26	30	31	nicht identif.
HOAc + NaOAc	17		96	2	2			
22-proz. wäßr. HOAc	25	4	82	3	5	2	4	
HOAc, ungepuffert	2	1	77	2	2			18

*) relative Zusammensetzung der Olefingemische.

In allen Olefingemischen stellte das 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**24**) den Hauptanteil. Es wurde gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit einem authentischen Produkt³⁾ identifiziert. Die anderen in Tab. 2 aufgeführten Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe gaschromatographischer Vergleichsanalysen zugeordnet.

Das durch Acetolyse in natriumacetat-gepuffertem Eisessig erhaltene 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**24**) enthielt nur geringe Mengen der Methylenverbindung **25** und seines Isomeren **26**. Trotz der noch relativ geringen Ausbeute (17%) bietet sich hier ein einfacher Weg zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffes, der in vergleichbarer Reinheit bisher nur schwer zugänglich war³⁾. Dagegen nahm der Anteil an Nebenprodukten zu, wenn man die Acetolyse in wäßriger Essigsäure ausführte. Neben **24**, **25** und **26** traten nun auch die Umlagerungsprodukte **23**, **30** und **31** auf.

Während **23** offenbar durch Protonabspaltung aus **8** (Weg C, vgl. Schema S.2260) entsteht, läßt sich die Bildung von **30** und **31** aus **10** nur durch eine Folge von Umlagerungen zum 2-Methyl-bicyclo[2.2.2]octyl-(2)-Kation (**28**) erklären, wie sie auch bei der Dehydratisierung tertiärer Methyl-bicyclooctanole auftreten³⁾. Den zugehörigen tertiären Alkohol **29** konnten wir jedoch bisher nicht mit Sicherheit nachweisen.



Die Acetolyse in ungepuffertem Eisessig lieferte neben Polymerisationsprodukten in nur 2-proz. Ausbeute ein Olefingemisch, in dem die Umlagerungsprodukte **30** und **31** nicht, und **23** nur in Spuren enthalten waren. Dagegen zeigte das Gaschromatogramm eine neue Komponente mit wesentlich kürzerer Retentionszeit (3.5 Min.), die noch nicht näher untersucht wurde.

Überraschend war das Ergebnis der Hydrolyse des Tosylats **4** in Aceton/Wasser (20:80) in Gegenwart von Calciumcarbonat. Neben etwas Kohlenwasserstoff entstanden ausschließlich *cis*- und *trans*-2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octanol-(2) (**18** und **16**) im Verhältnis 1:2. Damit war es gelungen, diese beiden Alkohole auf einfache Weise frei von Strukturisomeren in 94-proz. Ausbeute darzustellen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Gaschromatographie

Nitrile und Hydroxymethylverbindungen: Beckman GC-2; Säule: 4 m Carbowax (30% Polyäthylenglycol 4000 auf Chromosorb R); Temperatur 160°, Trägergas Wasserstoff 2.1 at. Retentionszeiten (Min.): 2-Methyl-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (*exo-endo*-Isomerengemisch) 6 und 8, 2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan (*exo-endo*-Isomerengemisch) 25 und 29.

Ringerweiterungsprodukte und tertiäre Alkohole: F&M Research Chromatograph Modell 810 mit Flammenionisationsdetektor; Säule: 6 m Diglycerol (25% auf Chromosorb WS); Temperatur 140°, Trägergas Stickstoff 50 ccm/Min. Retentionszeiten (Min., bez. auf Diäthyläther = 0): Olefine 1.0 (nicht getrennt), 3-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-*cis*-ol-(3) (**20**) 12.0, 2-Methyl-bicyclo[2.2.2]octanol-(2) (**29**) 24.0, 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-*trans*-ol-(2) (**16**) 21.0, 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-*cis*-ol-(2) (**18**) 30.0, 3-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-*trans*-ol-(3) (**22**) 34.0.

Olefine: Perkin-Elmer Fraktometer Modell 116 mit Flammenionisationsdetektor; Bedingungen und Retentionszeiten s. IV. Mitteil.³⁾

IR-Spektren: Beckman-Spektralphotometer IR 8. Flüssigkeiten wurden ohne Lösungsmittel (Schichtdicke 0.05 mm), Festsubstanzen in CS₂-Lösung (30 mg/ccm) aufgenommen.

2-Methyl-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)¹⁰⁾: 17.0 g Methacrylnitril und 25.0 g Cyclopentadien, beide frisch destilliert, erhitzte man mit 0.01 g Hydrochinon in einem Autoklaven

8 Stdn. auf 160°. Die Rohausb. betrug 26.6 g (51%), Sdp.₁₀ 80–160°. Fraktionierte Destillation über eine kurze Vigreuxkolonne ergab 12.7 g (25%) 2-Methyl-2-cyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) als Isomerengemisch, Sdp.₁₀ 85°, Schmp. 53–54°.

IR: 2213 (—C≡N), 700, 719, 728, 3070 (—C=CH), 1375/cm (—CH₃).

C₉H₁₁N (133.2) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.52 Gef. C 81.00 H 8.30 N 10.44

2-Methyl-2-cyan-norbornan: 20.5 g des ungesättigten Nitrils wurden in 100 ccm Äthanol mit 2.0 g Palladium/Calciumcarbonat hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme (3.8 l, ber. 3.45 l) war nach 3 Stdn. beendet. Die Destillation ergab 17.7 g (86%) Nitril, Sdp.₁₀ 80–81°. Das Produkt liegt bei Raumtemp. als glasklare, unterkühlte Schmelze vor.

IR: 2213 (—C≡N), 1375/cm (—CH₃).

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.94 H 9.60 N 10.63

2-Methyl-2-aminomethyl-norbornan (2): Zu einer Suspension von 8.0 g Lithiumalanat in 500 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren eine Lösung von 8.7 g des Nitrils in 200 ccm absol. Äther, rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 30 Min. bei Siedetemp. Am andern Morgen wurde das überschüss. Lithiumalanat mit Wasser zersetzt, die Ätherphase abgetrennt und der feste Rückstand 2 Stdn. mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge destillierte man nach dem Trocknen mit Natriumsulfat über eine Vigreuxkolonne. 8.75 g (97%) 2, Sdp.₁₀ 74.5°.

C₉H₁₇N (139.2) Ber. C 77.63 H 12.31 N 10.06 Gef. C 75.16 H 11.88 N 9.49

Hydrochlorid (mit trockenem Chlorwasserstoff in absol. Äther).

C₉H₁₈N]Cl (175.7) Ber. C 61.47 H 10.24 Cl 20.20 N 7.97

Gef. C 60.84 H 10.04 Cl 19.93 N 7.68

3-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-cis-ol-(3) (20)¹¹ und 2-Methyl-bicyclo[2.2.2]octanol-(2) (29) sowie cis- und trans-2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octanol-(2) (18 und 16)¹¹: Durch Grignardierung der entsprechenden Ketone mit Methylmagnesiumjodid in Äther²).

Desaminierungen: 3.0 g Amin bzw. 3.0 g Amin-hydrochlorid in 17.5 g Wasser versetzte man mit einer gesätt. Lösung von 1.3 g Natriumnitrit in Wasser, erhitze das Gemisch zum Sieden und tropfte unter Rühren 1.5 ccm Eisessig hinzu. Die Aufarbeitung nach beendeter Stickstoff-Entwicklung erfolgte auf zwei Wegen: a) Man versetzte mit 40-proz. Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, kochte 2 Stdn. unter Rückfluß und destillierte die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf ab. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel destillierte man über eine Vigreuxkolonne ab und analysierte den Rückstand ohne weitere Reinigung gaschromatographisch. Ergebnisse s. Tab. 1. b) Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit 8 g Lithiumalanat in 500 ccm Äther reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Rohprodukte ohne weitere Reinigung gaschromatographisch analysiert. Ergebnisse s. Tab. 1.

Zur Trennung der tertiären Alkohole durch präparative Gaschromatographie wurde ein F&M Research-Chromatograph Modell 810 mit präparativer Zusatzeinrichtung benutzt. Säule und Bedingungen s. S. 2264. Getrennt wurde ein Alkoholgemisch aus einer Desaminierung desamins mit reduktiver Aufarbeitung. Es wurden 4 Fraktionen in CS₂ aufgefangen und IR-spektroskopisch untersucht. Frakt. 1 war identisch mit 3-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-cis-ol-(3) (20)², gaschromatographisch enthielt sie Spuren des nicht identifizierten Nebenprodukts (vgl. S. 2262). Frakt. 2 wurde IR-spektroskopisch als 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-trans-ol-(2) (16)², Frakt. 3 als 2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octan-cis-ol-(2) (18)² identifiziert. Beide Fraktionen waren gaschromatographisch rein. Frakt. 4 ließ sich nicht rein isolieren, das IR-Spektrum zeigte eine ν_{C—O}-Schwingung bei 1100/cm, die Banden der Verunreinigung (Frakt. 3) waren nicht enthalten.

2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan: 100 g *2-Methyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)* (Isomerenmischung; Ega-Chemie, Heidenheim/Brenz) wurden in 200 ccm Äthanol über 3.0 g Palladium/Calciumcarbonat hydriert. Die *Wasserstoff*-Aufnahme (18.7 l, ber. 16.1 l) war nach 9 Stdn. beendet. Die Destillation lieferte 80.3 g (80%) *2-Methyl-2-hydroxymethyl-norbornan*, Sdp.₁₀ 90–92°, das bei Raumtemp. nur teilweise kristallisierte.

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.46 H 11.07

p-Nitro-benzoat (mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin): Schmp. 57–58° (Methanol/Wasser).

C₁₆H₁₉NO₄ (289.3) Ber. N 4.84 Gef. N 4.57

2-Methyl-2-tosyloxymethyl-norbornan (4): Eine Lösung von 23.7 g des *Alkohols* in 13 ccm Pyridin versetzte man unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 41.0 g *p*-Toluolsulfchlorid in 48.0 ccm Pyridin und ließ bei Raumtemp. 24 Stdn. stehen. Die übliche Aufarbeitung ergab ein zähes Öl (84%), das im Laufe mehrerer Monate bei –30° kristallisierte. Spätere Ansätze konnten durch Animpfen bei 0° rasch zur Kristallisation gebracht werden. Reinausb. 22.7 g (45%) 4, Schmp. 47–48° (Petroläther).

C₁₆H₂₂O₃S (294.3) Ber. C 65.29 H 7.53 S 10.87 Gef. C 65.24 H 7.65 S 10.71

Hydrolyse: 5.0 g *Tosylat* 4 wurden mit 4.0 g *Calciumcarbonat* in 62 ccm Aceton/Wasser (20% Aceton) 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, nach Sättigen der wäßr. Phase mit Natriumchlorid in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreuxkolonne abdestilliert, der Rückstand (2.2 g; 94.5%) hatte die Zusammensetzung 67% 16 und 33% 18 (gaschromatographisch).

Acetolysen

a) *Gepuffert*: 5.0 g 4 wurden mit 3.0 g *Natriumacetat* in 30 ccm *Eisessig* und 2.0 ccm Acetonhydrid 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, neutralisierte mit NaHCO₃-Lösung, trocknete über Natriumsulfat und reduzierte mit 2.0 g *Lithiumalanat* in 50 ccm Äther. Das Gaschromatogramm des Rohproduktes (2.0 g) zeigte neben Olefinen ein kompliziertes Alkoholgemisch mit längerer Retentionszeit, das sich nicht vollständig trennen ließ. Die Destillation ergab 0.35 g (17%) fast reines *2-Methyl-bicyclo[3.2.1]octen-(2)* (24), Sdp. 155–156° (vgl. Tab. 2).

b) *Ungepuffert*: 5.0 g 4 wurden in 90 ccm *Eisessig* 24 Stdn. bei 60° gerührt. Die Aufarbeitung wie unter a) lieferte 3.0 g Rohprodukt, das nach gaschromatographischer Analyse neben geringen Mengen Olefinen mindestens 11 alkoholische Komponenten mit längerer Retentionszeit enthält. Die Destillation i. Vak. ergab nur 0.05 g (2%) Kohlenwasserstoff, Sdp.₁₀ 38–40°; Gaschromatogramm s. Tab. 2.

c) *In wäßriger Essigsäure*: 5.0 g *Tosylat* 4 erhitzte man in 7.5 ccm *Eisessig* und 27 ccm *Wasser* mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Die Aufarbeitung wie unter a) ergab 2.35 g Rohprodukt. Das Gaschromatogramm zeigte neben Kohlenwasserstoffen wiederum ein kompliziertes Alkoholgemisch. Die Destillation lieferte 0.5 g (25%) *Olefin*, Sdp. 158–160°; Gaschromatogramm s. Tab. 2.

[29/66]