

Darstellung und Dehydratisierung von (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Dialkyl- bzw. -Diaryl-2-exo,3-exo-bornandiolen

Franz Dallacker*, Manfred Erkens und Sari Kusumawati

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 9. Januar 1978

Durch Reaktion von $(-)(1R,2S,4S)$ -2-*exo*-Hydroxy-2-*endo*-methyl-3-bornanon (**3**) bzw. -ethyl-3-bornanon (**7**) mit Ethyl- oder homologen Alkylmagnesiumhalogeniden entstehen nur die Glycole **4** und **8**. Ethyl-, Butyl- und Isobutyl- sowie Phenyl- und *p*-Tolyllithium führen zu den (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-*endo*-Ethyl- (**10**), -Butyl- (**12**), -Isobutyl- (**14**), -Phenyl- (**16**) bzw. -*p*-Tolyl-2-*endo*-methyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiolen (**18**). Die Behandlung von (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandion mit Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Phenyl- und *p*-Tolyllithium ergibt die (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*endo*,3-*endo*-Dialkyl- bzw. -Diaryl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiole **20**, **22**, **24**, **26**, **28** und **30**. Die *cis*-Konfiguration der Glycole wurde durch die Bildung der Carbonate bewiesen. Die Bornandiole **20**, **22** und **24** wurden einer durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierten Dehydratisierung unterworfen. Dabei entstanden Gemische der (1*S*,4*R*)-2,3-Dialkylidenbornane **32**–**34** und der homologen Ketone **35**–**37**.

Preparation and Dehydration of (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Dialkyl- and -Diaryl-2-exo,3-exo-bornanediols

Reaction of $(-)(1R,2S,4S)$ -2-*exo*-hydroxy-2-*endo*-methyl-3-bornanone (**3**) or -ethyl-3-bornanone (**7**) with ethyl- or homologous alkylmagnesium halides yields only the glycols **4** and **8**. Ethyl-, butyl-, isobutyl-, phenyl- and *p*-tolyllithium give (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-*endo*-ethyl- (**10**), -butyl- (**12**), -isobutyl- (**14**), -phenyl- (**16**), and -*p*-tolyl-2-*endo*-methyl-2-*exo*,3-*exo*-bornanediol (**18**). Treatment of (1*R*,4*S*)-2,3-bornanedione with ethyl-, propyl-, butyl-, isobutyl-, phenyl-, and *p*-tolyllithium yields the (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*endo*,3-*endo*-dialkyl- and -diaryl-2-*exo*,3-*exo*-bornanediols **20**, **22**, **24**, **26**, **28**, and **30**. The *cis*-configuration of the glycols is verified by formation of the carbonates. By dehydration of the bornanediols **20**, **22**, and **24**, catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid, mixtures of the (1*S*,4*R*)-2,3-dialkylidenebornanes **32**–**34** and of the homologous ketones **35**–**37** were obtained.

Um Vorhersagen über die Produktbildung bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 2,3-Dialkyl-2,3-bornandiolen machen zu können, bedarf es zunächst der Darstellung einiger Bornanglycole. Sowohl Bornanglycole mit unterschiedlichen (Typ A) als auch solche mit gleichen Alkyl- bzw. Arylresten (Typ B) wurden dargestellt.

Bornanglycole vom Typ A

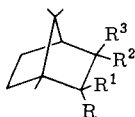
Zur Darstellung der Glycole vom Typ A verwendeten wir (1*R*,4*S*)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (**1**), das durch partielle Acetalisierung von (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandion¹⁾ leicht darstellbar ist²⁾. Die Einwirkung von Methylmagnesiumiodid ergibt das leicht zum Ketol

¹⁾ F. Dallacker, M. Erkens und C. Knops, Chem. Ber. 111, 3183 (1978), voranstehend.

²⁾ K. M. Baker und B. R. Davis, Tetrahedron 24, 1655 (1968).

3 hydrolysierbare Hydroxyacetal **2**. Aus sterischen Gründen tritt bei Behandlung von **3** mit Ethyl-, n-Propyl- oder n-Butylmagnesiumhalogeniden nur Reduktion zum Glycol **4** ein, dessen OH-Funktionen, wie durch die Carbonatbildung (**5**) nachgewiesen werden kann, *cis*-konfiguriert sind. Ähnlich verhält sich auch das Acetal **6**, das nach Hydrolyse zu **7** mit Ethylmagnesiumbromid das Reduktionsprodukt **8** ergibt. Das Carbonat **9** entsteht gleichfalls glatt. Unter Verwendung der räumlich weniger anspruchsvollen Lithium-Organyle wurden auf analoge Weise aus dem Hydroxyketon **3** die Addukte **12**, **14**, **16**, **18** und deren Carbonate **13**, **15**, **17**, **19** dargestellt.

Tab. 1. Dargestellte Glycole und Carbonate vom Typ B



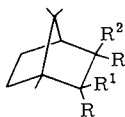
	C-2		C-3			C-2		C-3	
	R	R ¹	R ³	R ²		R	R ¹	R ³	R ²
1		=O	O-CH ₂ CH ₂ -O		11	CH ₃	O-CO-O		C ₂ H ₅
2	CH ₃	OH	O-CH ₂ CH ₂ -O		12	CH ₃	OH	OH	n-C ₄ H ₉
3	CH ₃	OH	=O		13	CH ₃	O-CO-O		n-C ₄ H ₉
4	CH ₃	OH	OH	H	14	CH ₃	OH	OH	i-C ₄ H ₉
5	CH ₃	O-CO-O		H	15	CH ₃	O-CO-O		i-C ₄ H ₉
6	C ₂ H ₅	OH	O-CH ₂ CH ₂ -O		16	CH ₃	OH	OH	C ₆ H ₅
7	C ₂ H ₅	OH	=O		17	CH ₃	O-CO-O		C ₆ H ₅
8	C ₂ H ₅	OH	OH	H	18	CH ₃	OH	OH	C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)
9	C ₂ H ₅	O-CO-O		H	19	CH ₃	O-CO-O		C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)
10	CH ₃	OH	OH	C ₂ H ₅					

Bornanglycole vom Typ B

Die Behandlung des (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandions mit Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Isobutyl- sowie mit Phenyl- und *p*-Tolyllithium führt in guten Ausbeuten zu den Glycolen **20**, **22**, **24**, **26**, **28** und **30**. Die *cis*-Konfiguration der OH-Funktionen ließ sich durch die Bildung der Carbonate **21**, **23**, **25**, **27**, **29** und **31** beweisen.

Tab. 2. Bornanglycole und Carbonate vom Typ B

	R	R ¹	R ²		R	R ¹	R ²
	20	C ₂ H ₅	OH		OH	26	i-C ₄ H ₉
21	C ₂ H ₅	O-CO-O		27	i-C ₄ H ₉	O-CO-O	
22	n-C ₃ H ₇	OH	OH	28	C ₆ H ₅	OH	OH
23	n-C ₃ H ₇	O-CO-O		29	C ₆ H ₅	O-CO-O	
24	n-C ₄ H ₉	OH	OH	30	(<i>p</i>)-CH ₃ C ₆ H ₄	OH	OH
25	n-C ₄ H ₉	O-CO-O		31	(<i>p</i>)-CH ₃ C ₆ H ₄	O-CO-O	

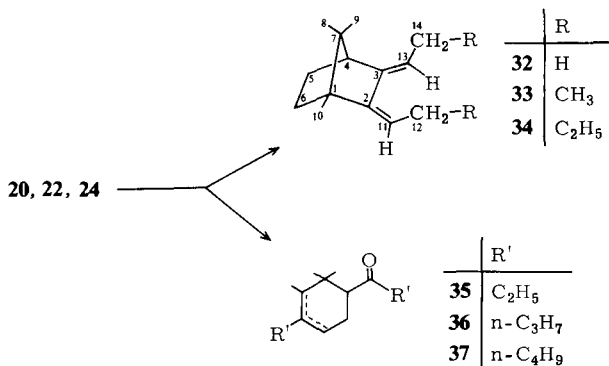


Dehydratisierung

Unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure als Dehydratisierungskatalysator wurden die Glycole **20**, **22** und **24** am Wasserabscheider erhitzt. Während diese Reaktion bei (+)(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*endo*,3-*endo*-Dimethyl-2-*exo*,3-*exo*-bornandiol bereits nach 8 h beendet war¹⁾, dauerte die Dehydratisierung bei den homologen Verbindungen **20**, **22** und **24** 15–20 h. Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes führte zu zwei leicht voneinander trennbaren Fraktionen.

Die 1. Fraktion war praktisch einheitlich. Sie enthielt weder OH- noch CO-Funktionen. Auf Grund von Elementaranalyse und Spektren liegen die Diene **32**–**34** vor.

Die Fraktion 2 bildet ein destillativ nur schwer auftrennbares Gemisch von drei nicht-kristallisierenden Komponenten, deren IR-Spektren intensive Carbonyl-Absorptionsbanden aufweisen. Sie bilden keine Semicarbazone. Hier lassen die Elementaranalyse und die spektroskopischen Untersuchungen auf das Vorliegen der homologen Ketone **35**–**37** schließen.



Es entstehen also bei der Dehydratisierung von 2,3-Dialkyl-2,3-bornandiolen sowohl Diene als auch Gemische isomerer Ketone. Über Reaktionen der 2,3-Diarylglycole soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Es wurden die gleichen Geräte wie in Lit.¹⁾ benutzt.

(+)(1*R*,4*S*)-3,3-Ethylendioxy-2-bornanon (**1**): Man erhitzt ein Gemisch von 137.6 g (0.828 mol) (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandion¹⁾, 57.4 g (0.924 mol) Ethylenglycol, 900 ml Benzol und 4 g *p*-Toluolsulfonsäure 30 h am Wasserabscheider, wäscht mit NaHCO₃-Lösung neutral und trocknet über K₂CO₃. Aus Wasser/Methanol (1:1) 80 g (46%) farblose Kristalle, Schmp. 86°C (Lit.²⁾ 81.5°C), $[\alpha]_D^{25} = 60.40^\circ$ ($c = 1.02$ in Ethanol).

(1*R*,2*S*,4*S*)-2-*endo*-Methyl-3,3-ethylendioxy-2-*exo*-bornanol (**2**) und (–)(1*R*,2*S*,4*S*)-2-*exo*-Hydroxy-2-*endo*-methyl-3-bornanon (**3**): Zu einer Lösung von 45 g (1.85 mol) Mg, 282 g (19.8 mol) Methylidid und 500 ml Ether tropft man 105 g (0.5 mol) **1**, gelöst in 500 ml Ether. Nach 3 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird in 1.5 Liter Eis/Wasser, das 300 g NH₄Cl enthält, gegossen. Die

Ether-Phase wird neutral gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Den öligen Rückstand (2) erhitzt man zusammen mit 450 ml Ethanol und 650 ml ca. 3 N HCl 1 h unter Rückfluß, extrahiert mit Ether, wäscht den Extrakt neutral und trocknet über $MgSO_4$. Aus Petrolether 60 g (66%) farblose Kristalle, Schmp. $197^\circ C$ (Lit.²⁾ $190-190.5^\circ C$), $[\alpha]_D^{25} = -117.8^\circ$ ($c = 1.01$ in Ethanol). – IR (KBr): 1730 (C=O), 3400 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 2.95$ (s, OH), $2.28-1.35$ (m, CH_2 und CH), 1.18 (s, CH_3), 1.09 (s, CH_3), 0.97 (s, 2 CH_3).

(–)(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo-Methyl-2-exo,3-exo-bornandiol (4): Man versetzt 25 g (1.03 mol) Mg, 200 ml Ether und 137 g n-Butylbromid mit 46 g (0.25 mol) 3 in 250 ml Benzol, erhitzt 3 h unter Rückfluß und 15 h bei Raumtemp., hydrolysiert anschließend, wäscht die Ether-Phase neutral und trocknet über K_2CO_3 . Das bei $110^\circ C$ und 12 Torr sublimierte Produkt wird aus n-Hexan umkristallisiert. 28 g farblose Kristalle, Schmp. $213^\circ C$. $[\alpha]_D^{25} = -9.36^\circ$ ($c = 1.01$ in Methanol).

IR (KBr): 3300 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 3.32$ (s, 1H), 2.9 (s, 2H, mit D_2O austauschbar), $1.87-1.00$ (m, 5H), 1.16 (s, CH_3), 1.1 (s, CH_3), 0.82 (s, CH_3), 0.80 (s, CH_3).

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94

Gef. C 71.77 H 10.97 Molmasse 183.1 (kryoskop. in Methanol)

Verwendet man Ethyl- oder n-Propylmagnesiumbromid an Stelle von n-Butylmagnesiumbromid, so erhält man ebenfalls nur 4.

Vorschrift zur Darstellung der (*1R,2S,3R,4S*)-2-exo,3-exo-Carbonyldioxybornane 5, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31: Man versetzt eine auf $90^\circ C$ erwärmte Lösung von 0.05 mol Bornandiol in 14.17 g (0.12 mol) Diethylcarbonat portionsweise mit 0.115 g (0.5 mol) Na. Beim Erwärmen des Heizbades auf ca. $150^\circ C$ destilliert das entstehende Ethanol über eine Vigreux-Kolonne ab. Man extrahiert mit Benzol, wäscht den Extrakt mit Wasser, extrahiert die Waschwasser erneut mit Benzol und trocknet die vereinigten Extrakte über $MgSO_4$. Durch Umkristallisieren aus n-Hexan entstehen farblose Kristalle.

(*1R,2S,3R,4S*)-2-exo,3-exo-Carbonyldioxy-2-endo-methylbornan (5): Ausb. 9.0 g (86%), Schmp. $183-184^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -2.08^\circ$ ($c = 0.63$ in Ethanol). – IR ($CHCl_3$): 1775 cm^{-1} (–O–CO–O–). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.96$ (s, CH_3), 0.98 (s, CH_3), 1.07 (s, CH_3), 1.46 (s, CH_3), $0.8-2.16$ (m, 5H), 4.08 (s, 1H).

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.3) Ber. C 68.53 H 8.63 Gef. C 68.68 H 8.71

(*1R,2S,3R,4S*)-2-exo,3-exo-Carbonyldioxy-2-endo-ethylbornan (9): Ausb. 9.4 g (84%), Schmp. $76^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = +6.33^\circ$ ($c = 0.62$ in Ethanol). – IR ($CHCl_3$): 1775 cm^{-1} (–O–CO–O–). 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.99$ (s, 2 CH_3), 1.11 (s, CH_3), $0.8-2.2$ (m, 10H), 4.15 (s, 1H).

$C_{13}H_{20}O_3$ (224.3) Ber. C 69.13 H 8.99 Gef. C 69.84 H 9.06

(*1R,2S,3R,4S*)-2-exo,3-exo-Carbonyldioxy-3-endo-ethyl-2-endo-methylbornan (11): Ausb. 10.3 g (86%), Schmp. $108^\circ C$ (n-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = -32.42^\circ$ ($c = 0.61$ in Ethanol). – IR ($CHCl_3$): 1780 cm^{-1} (–O–CO–O–). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.00$ (s, 2 CH_3), 1.17 (s, CH_3), 1.36 (s, CH_3), $0.7-2.23$ (m, 10H).

(*1R,2S,3R,4S*)-3-endo-Butyl-2-exo,3-exo-carbonyldioxy-2-endo-methylbornan (13): Ausb. 12 g (90%), Schmp. $103-104^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -30.74^\circ$ ($c = 0.62$ in Ethanol). – IR (KBr): 1780 cm^{-1} (–O–CO–O–). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.97$ (s, 2 CH_3), 1.15 (s, CH_3), $0.73-2.17$ (m, 14H), 1.36 (s, CH_3).

$C_{16}H_{26}O_3$ (266.4) Ber. C 72.14 H 9.83

13: Gef. C 72.17 H 9.74

15: Gef. C 72.12 H 9.86

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-3-*endo*-isobutyl-2-*endo*-methylbornan (15): Ausb. 12.2 g (92%), Schmp. 117–118°C, $[\alpha]_D^{25} = 16.05^\circ$ ($c = 0.61$ in Ethanol). – IR (CHCl₃): 1777 cm⁻¹ (–O–CO–O–). – Das ¹H-NMR-Spektrum besitzt nur wenig Aussagekraft.

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*-methyl-3-*endo*-phenylbornan (17): Ausb. 12.5 g (88%), Schmp. 179°C (n-Hexan/Cyclohexan). – $[\alpha]_D^{25} = 46.24^\circ$ ($c = 0.62$ in Ethanol). – IR (CHCl₃): 1775 cm⁻¹ (–O–CO–O–). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.01$ (s, CH₃), 1.04 (s, CH₃), 1.25 (s, CH₃), 1.43 (s, CH₃), 1.13–2.63 (m, 5H), 7.35 (s, 5H).

C₁₈H₂₂O₃ (286.4) Ber. C 75.50 H 7.74 Gef. C 75.89 H 7.86

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*-methyl-3-*endo*-*p*-tolylbornan (19): Ausb. 12.7 g (85%), Schmp. 164–166°C (n-Hexan/Cyclohexan). – IR (CHCl₃): 1775 cm⁻¹ (–O–CO–O–). – $[\alpha]_D^{25} = -48.77^\circ$ ($c = 0.61$ in Aceton). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.02$ (s, CH₃), 1.05 (s, CH₃), 1.26 (s, CH₃), 1.36 (s, CH₃), 2.31 (s, CH₃), 7.2 (s, 4H).

C₁₉H₂₄O₃ (300.4) Ber. C 75.96 H 8.05 Gef. C 76.08 H 8.14

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*,3-*endo*-diethylbornan (21): Ausb. 10.6 g (84%), Schmp. 133°C, $[\alpha]_D^{25} = -7.54^\circ$ ($c = 1.03$ in Ethanol). – IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (–O–CO–O–).

C₁₅H₂₄O₃ (252.3) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.43 H 9.71

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*,3-*endo*-dipropylbornan (23): Ausb. 12.4 g (88%), Schmp. 150–151°C. – $[\alpha]_D^{25} = +5.20^\circ$ ($c = 1.00$ in Aceton). – IR (KBr): 1767 cm⁻¹ (–O–CO–O–).

C₁₇H₂₈O₃ (280.4) Ber. C 72.81 H 10.06 Gef. C 72.60 H 9.90

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*endo*,3-*endo*-Dibutyl-2-*exo*,3-*exo*-carbonyldioxybornan (25): Ausb. 10 g (65%), Schmp. 78–79°C (n-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = +5.59^\circ$ ($c = 0.62$ in Ethanol). – IR (CHCl₃): 1767 cm⁻¹ (–O–CO–O–).

C₁₉H₃₂O₃ (308.5) Ber. C 73.98 H 10.46

25: Gef. C 74.18 H 10.69

27: Gef. C 74.03 H 10.43

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*,3-*endo*-diisobutylbornan (27): Ausb. 12.5 g (81%), Schmp. 145–146°C, $[\alpha]_D^{25} = +14.67^\circ$ ($c = 0.61$ in Ethanol). – IR (CHCl₃): 1770 cm⁻¹ (–O–CO–O–).

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*,3-*endo*-diphenylbornan (29): Ausb. 12.2 g (70%), Schmp. 203°C, $[\alpha]_D^{25} = +122.76^\circ$ ($c = 0.61$ in Aceton). – IR (KBr): 1775 cm⁻¹ (–O–CO–O–). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.94$ (s, CH₃), 1.17 (s, CH₃), 1.34 (s, CH₃), 6.7–7.4 (m 10H).

C₂₃H₂₄O₃ (348.4) Ber. C 79.27 H 6.94 Gef. C 79.52 H 7.07

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-*exo*,3-*exo*-Carbonyldioxy-2-*endo*,3-*endo*-*di*-*p*-tolylbornan (31): Das Ölbad wird bei dieser Reaktion auf 190°C erhitzt. Aufarbeitung wie beschrieben. Ausb. 12.8 g (68%), Schmp. wachsartig, geht ab 90°C allmählich in den flüssigen Zustand über; $[\alpha]_D^{25} = +44.90^\circ$ ($c = 0.60$ in Aceton). – IR (CHCl₃): 1780 cm⁻¹ (–O–CO–O–).

C₂₅H₂₈O₃ (376.5) Ber. C 79.75 H 7.50 Gef. C 79.54 H 7.53

(1*R*,2*S*,4*S*)-2-*endo*-Ethyl-3,3-ethylendioxy-2-*exo*-bornanol (6): Zu 8.6 g (1.25 mol) Li, 54.5 g (0.5 mol) Ethylbromid und 400 ml Ether rührt man eine Lösung von 31.5 g (0.15 mol) **1** und 100 ml absol. Ether, wobei man die Temp. unterhalb von –5°C hält. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei Raumtemp. belassen und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man trennt das überschüssige Li ab, hydrolysiert mit 250 ml Eis/Wasser, dem man 5 ml verd. Schwefelsäure zugesetzt hatte,

extrahiert mit Ether, wäscht den Extrakt neutral und trocknet über MgSO_4 . Der Rückstand wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 25.5 g (70%), Schmp. 43–45°C, $[\alpha]_D^{25} = +15.79^\circ$ ($c = 1.01$ in Ethanol). – IR (KBr): 3550 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.78$ (s, 2 CH_3), 1.07 (s, CH_3), 0.6–1.76 (m, 10H), 2.3 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 3.7–4.0 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240.3) Ber. C 69.96 H 10.06 Gef. C 69.83 H 9.83

(1*R*,2*S*,4*S*)-2-endo-Ethyl-2-exo-hydroxy-3-bornanon (7): 15.0 g (0.062 mol) 6, 130 ml Ethanol und 195 ml 3 *N* HCl werden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man extrahiert mit Ether, wäscht den Extrakt neutral und trocknet über MgSO_4 . 9.8 g (80%) farblose Kristalle, Schmp. 62–63.5°C (Petrolether). – IR (KBr): 3440 (OH), 1740 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196.3) Ber. C 73.42 H 10.27 Gef. C 73.33 H 10.15

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo-Ethyl-2-exo,3-exo-bornandiol (8): Wie bei 4 beschrieben, werden 9.8 g (0.05 mol) 7 mit Ethylmagnesiumbromid, dargestellt aus 0.2 mol Mg und 0.2 mol Ethylbromid, umgesetzt. 5.0 g (60%) farblose Substanz, Schmp. 101–102°C (*n*-Hexan), $[\alpha]_D^{25} = -6.90^\circ$ ($c = 1.00$ in Ethanol). – IR (KBr): 3300 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.81$ (s, CH_3), 0.85 (s, CH_3), 1.15 (s, CH_3), 0.6–1.8 (m, 10H), 2.7 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 3.40 (s, 1H + OH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.68 H 11.16

Vorschrift zur Darstellung der 3-Alkyl- bzw. 3-Aryl-2-methylbornandiole: Man versetzt unter N_2 11.1 g (1.6 mol) Li und 300 ml Ether bei -10°C tropfenweise mit 0.66 mol Alkylbromid, gelöst in 150 ml Ether. Anschließend tropft man eine Lösung von 27.3 g (0.15 mol) 3 in 100 ml Ether so zu, daß die Temp. von -5°C nicht überschritten wird. Nach 15 stg. Stehenlassen bei Raumtemp. erhitzt man 2 h unter Rückfluß, trennt das überschüss. Li ab und setzt 250 g Eis/Wasser, dem man 5 ml verd. Schwefelsäure zugefügt hat, zu. Die neutrale Ether-Phase trocknet man über MgSO_4 . Der Rückstand wird sublimiert oder umkristallisiert.

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-endo-Ethyl-2-endo-methyl-2-exo,3-exo-bornandiol (10): 18 g (56%) farblose Substanz, Schmp. 69–70°C (*n*-Hexan), $[\alpha]_D^{25} = -9.74^\circ$ ($c = 1.01$ in Methanol). – IR (KBr): 3330 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.85$ (s, 2 CH_3), 1.13 (s, CH_3), 1.25 (s, CH_3), 0.7–2.0 (m, 10H), 3.4 (s, 2OH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (212.3) Ber. C 73.53 H 11.39 Gef. C 73.39 H 11.30

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-endo-Butyl-2-endo-methyl-2-exo,3-exo-bornandiol (12): Man erhitzt das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß. Ausb. 22.4 g (62%), Schmp. 80°C (*n*-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = -9.75^\circ$ ($c = 1.00$ in Methanol). – IR (KBr): 3200–3600 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.84$ (s, 2 CH_3), 1.13 (s, CH_3), 1.24 (s, CH_3), 0.7–1.8 (m, 14H), 3.6 (s, 2OH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (240.4) Ber. C 74.95 H 11.74

12: Gef. C 75.07 H 11.91

14: Gef. C 74.92 H 11.78

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-3-endo-Isobutyl-2-endo-methyl-2-exo,3-exo-bornandiol (14): Man hält die Reaktionstemp. auf -30 bis -40°C und rührt weitere 15 h bei dieser Temperatur. Ausb. 29.2 g (81%) farblose Substanz, Schmp. 89°C (*n*-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = -16.02^\circ$ ($c = 0.81$ in Ethanol). – IR (KBr): 3320 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.8$ (s, 2 CH_3), 1.06 (s, CH_3), 1.22 (s, CH_3), 0.9–2.0 (m, 14H), 2.66 (s, 2OH, mit D_2O austauschbar).

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo-Methyl-3-endo-phenyl-2-exo,3-exo-bornandiol (16): 11.1 g (1.6 mol) Li und 300 ml Ether werden so schnell mit einer Lösung von 103.6 g (0.66 mol) Brombenzol in 200 ml Ether versetzt, daß der Ether unter Rückfluß siedet. Anschließend wird bei Raumtemp. eine Lösung von 27.3 g (0.15 mol) 3 in 100 ml Ether zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 2 h zum Sieden

erhitzt, abgekühlt und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wird bei 110°C/0.2 Torr sublimiert und aus *n*-Hexan umkristallisiert. 19.9 g (51%) farblose Kristalle, Schmp. 153°C (*n*-Hexan), $[\alpha]_D^{25} = -1.54^\circ$ ($c = 1.01$ in Ethanol). – IR (KBr): 3290 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.84$ (s, CH_3), 0.9 (s, CH_3), 1.06 (s, CH_3), 1.23 (s, CH_3), 0.7–2.3 (m, 5H), 2.26 (s, OH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.26 H 9.21

(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo-Methyl-3-endo-*p*-tolyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**18**): Man versetzt 152 g (1.2 mol) *p*-Chlortoluol in 400 ml Ether mit 17.3 g (2.5 mol) Li und 300 ml Ether, wie bei **16** beschrieben. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 4 h unter Rückfluß und tropft bei Raumtemp. eine Lösung von 30 g (0.16 mol) **3** in 100 ml Ether zu. Man erhitzt erneut 4 h unter Rückfluß, kühlt ab und arbeitet wie beschrieben auf. 16 g (36%) farblose Kristalle, Schmp. 147°C (*n*-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = +6.48^\circ$ ($c = 1.00$ in Ethanol). – IR (KBr): 3230 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.7$ (s, CH_3), 0.76 (s, CH_3), 0.9 (s, CH_3), 2.28 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 3.4 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 6.63–7.27 (m, 4H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 Gef. C 78.81 H 9.45

Darstellung der (*1R,2S,3R,4S*)-2-endo,3-endo-Dialkyl-2-exo,3-exo-bornandiole (**20**, **22**, **24**, **26**): Zu einer auf –30 bis –40°C gekühlten Alkylolithium-Lösung, dargestellt aus 20.8 g (3.0 mol) Li und 1.2 mol Alkylbromid in 500 ml Ether, tropft man eine gesättigte benzolische Lösung von 83 g (0.5 mol) (–)(*1R,4S*)-2,3-Bornandion. Anschließend rührt man 15 h bei –10°C, trennt das überschüssige Li ab und rührt in 1 Liter Eis/Wasser, dem 5 ml konz. Schwefelsäure zugefügt wurden. Man wäscht die organische Phase neutral und trocknet über MgSO_4 . Der ölige Rückstand wird durch Sublimation oder durch Umkristallisation gereinigt.

(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo,3-endo-Diethyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**20**): 42.4 g (37%) farblose Kristalle, Schmp. 97°C (*n*-Pentan), $[\alpha]_D^{25} = -1.28^\circ$ ($c = 1.02$ in Aceton). – IR (KBr): 3333 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.62$ (s, OH, mit D_2O austauschbar), 2.40 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 1.23 (s, CH_3), 0.84 (s, CH_3), 0.8 (s, CH_3), 1.2–1.7 (m, 10H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 74.28 H 11.58 Gef. C 74.28 H 11.64

(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo,3-endo-Dipropyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**22**): 38.3 g (30%) farblose Kristalle, Schmp. 93°C (3 mal aus Aceton); $[\alpha]_D^{25} = +4.97^\circ$ ($c = 1.02$ Aceton). – IR (KBr): 3311 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.62$ (s, OH, mit D_2O austauschbar), 2.43 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 0.82 (s, CH_3), 0.89 (s, CH_3), 1.2–1.7 (m, 14H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (254.4) Ber. C 75.53 H 11.88 Gef. C 75.44 H 11.68

(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo,3-endo-Dibutyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**24**): Bei der Reaktion tritt neben der Addition auch Reduktion ein. Man entfernt die Reduktionsprodukte durch Sublimation aus dem Rohprodukt und kristallisiert den Rückstand 2 mal aus Aceton um. 36.7 g (26%) farblose Kristalle, Schmp. 61–62°C (Aceton), $[\alpha]_D^{20} = +5.22^\circ$ ($c = 1.02$ in Aceton). – IR (CHCl_3): 3448 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.68$ (s, OH, mit D_2O austauschbar), 2.52 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 1.28 (s, CH_3), 0.88 (s, CH_3), 0.82 (s, CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (282.5) Ber. C 76.54 H 12.13 Gef. C 76.77 H 12.21

(*1R,2S,3R,4S*)-2-endo,3-endo-Diisobutyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**26**): Bei dieser Reaktion wird etwa 25% Reduktionsprodukt gebildet, das durch Sublimation entfernt wurde. 16.2 g (22%) farblose Substanz, Schmp. 46–47.5°C (3 mal aus Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -2.71^\circ$ ($c = 0.81$ in Ethanol). – IR (CHCl_3): 3470 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.91$ (s, CH_3), 1.01 (s, CH_3), 1.29 (s, CH_3), 2.6 (s, 2OH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (282.5) Ber. C 76.54 H 12.13 Gef. C 76.56 H 12.28

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Diphenyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**28**): Analog **16** werden 47.4 g (0.28 mol) (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandion in 200 ml Ether mit Phenyllithium, dargestellt aus 17.3 g (2.5 mol) Lithium und 188.4 g (1.2 mol) Brombenzol in 600 ml Ether, umgesetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan/n-Hexan (1:1) 70 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 161–163 °C, $[\alpha]_D^{25} = +161.18^\circ$ ($c = 0.80$ in Ethanol). – IR (KBr): 3380 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8$ (s, CH_3), 1.03 (s, CH_3), 1.48 (s, CH_3), 2.53 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 4.6 (s, OH, mit D_2O austauschbar), 6.64–7.32 (m, 10 H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (322.4) Ber. C 81.94 H 8.12 Gef. C 82.22 H 8.29

(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Di-*p*-tolyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**30**): Darstellung wie bei **18** beschrieben aus 33.2 g (0.2 mol) (1*R*,4*S*)-2,3-Bornandion in 200 ml Ether, das man mit einer Lösung von 17.3 g (2.5 mol) Li und 152 g (1.2 mol) *p*-Chlortoluol in 600 ml Ether behandelt. Aus dem als gelbe Masse anfallenden Rohprodukt entfernt man unter vermindertem Druck die letzten Spuren *p*-Chlortoluol und reinigt, indem man in Methanol/Wasser (1:1) löst und auf –20 °C kühlt. Nach Trocknen im Vakuum-Exsikkator erhält man 22 g (33%) wachsartige Substanz, Schmp. unscharf ab 65 °C. $[\alpha]_D^{25} = +62.16^\circ$ ($c = 0.81$ in Ethanol). – IR (CHCl_3): 3460 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.20$ (s, Ar- CH_3), 2.33 (s, Ar- CH_3), 6.6–7.6 (m, 8 H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (350.5) Ber. C 82.23 H 8.63 Gef. C 82.17 H 8.61

Vorschrift zur Dehydratisierung der (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Dialkyl-2-exo,3-exo-bornandiole **20**, **22**, **24**: Man erhitzt ein Gemisch von 0.1 mol Bornandiol **20**, **22** oder **24**, 200 ml Benzol und 2 g *p*-Toluolsulfonsäure 20 h am Wasserabscheider, nimmt in Ether auf, wäscht neutral und trocknet über MgSO_4 . Den öligen Rückstand fraktioniert man mit Hilfe einer beheizbaren Kolonne.

(1*S*,4*R*)-2,3-Diethylidenbornan (**32**) und Ethyl[(1*S*)-4-ethyl-2,2,3-trimethyl-3- bzw. -4-cyclohexen-1-yl]keton (**35**): Aus 22.6 g (0.1 mol) **20** werden erhalten:

Fraktion 1 (**32**): 6.2 g (33%) farbloses Öl, Sdp. 49 °C/0.4 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +26.49^\circ$ ($c = 1.1$ in Ethanol). – IR (kapillar): 824 (=CH), 3058 cm^{-1} (C=C–H). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.62$ (q, $J = 7$ Hz, 1H), 5.19 (q, $J = 7$ Hz, 1H), 2.5 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 1.81 (d, $J = 2$ Hz, CH_3), 1.70 (d, $J = 2$ Hz, CH_3), 1.6–1.1 (m, 4H), 0.9 (s, CH_3), 0.88 (s, CH_3), 0.7 (s, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 190$ (100%, M^+), 175 (93.7), 161 (34.8), 147 (76.6), 133 (45.6), 119 (71.5), 105 (59.5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 147.91$ (C-2), 146.63 (C-3), 116.84 (C-11), 111.52 (C-13), 52.49 (C-1), 50.29 (C-4), 47.02 (C-7), 35.00 (C-6), 26.59 (C-5), 20.11 (C-8), 18.62 (C-9), 14.83 (C-12 und C-14), 13.04 (C-10).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ (190.2) Ber. C 88.34 H 11.65 Gef. C 87.96 H 11.42

Fraktion 2 (**35**): 7.8 g (38%) farbloses Öl, Sdp. 70 °C/0.4 Torr. – IR (kapillar): 1700 (C=O), 1362 cm^{-1} (CO– CH_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.21$ (m, 1H), 2.19 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 1.0 (s, CH_3), 0.9 (s, CH_3), 0.86 (s, CH_3). Es sind zwei verschiedene GC/MS-Spektren erhältlich: GC/MS I (70 eV): $m/e = 208$ (M^+ , 70%), 193 (28.3), 179 (25), 165 (31.6), 151 (48.3), 135 (33.3), 121 (45), 107 (35), 109 (48.5), 57 (100). II: $m/e = 208$ (M^+ , 40%), 193 (8.3), 179 (20), 165 (11.6), 151 (51.6), 135 (18.3), 113 (60), 96 (100).

(1*S*,4*R*)-2,3-Dipropylidenbornan (**33**) und Propyl[(1*S*)-4-propyl-2,2,3-trimethyl-3- bzw. -4-cyclohexen-1-yl]keton (**36**): Aus 25.4 g (0.1 mol) **22** erhielten wir:

Fraktion 1 (**33**): 5.3 g (24%) farbloses Öl, Sdp. 75 °C/0.3 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +81.15^\circ$ ($c = 1.10$ in Ethanol). – IR (kapillar): 3021 (C=CH), 959 cm^{-1} (C=CH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.1$ –4.8 (breites m, 2H), 2.32 (m, 1H), 0.98 (s, CH_3), 0.88 (s, CH_3), 0.76 (s, CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (218.4) Ber. C 88.0 H 12.0 Gef. C 87.76 H 11.9

Fraktion 2 (**36**): 6.5 g (28%) farbloses Öl, Sdp. 86 °C/0.2 Torr. – IR (kapillar): 1697 (C=O), 1362 cm^{-1} (CO– CH_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.1$ (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 0.95 (s, CH_3), 0.9 (s, CH_3), 0.86 (s, CH_3).

(1*S*,4*R*)-2,3-Dibutylidenbornan (**34**) und Butyl[(1*S*)-4-butyl-2,2,3-trimethyl-3- bzw. -4-cyclohexen-1-yl]keton (**37**): Aus 28.2 g (0.1 mol) **24** erhielten wir:

Fraktion 1 (**34**): 4.0 g (18%) farbloses Öl, Sdp. 107°C/1 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +51.51^\circ$ ($c = 1.06$ in Ethanol). – IR (kapillar): 3021 (C=CH), 957 cm^{-1} (C=CH). – GC/MS (70 eV): $m/e = 246$ (M^+ , 26.6%), 231 (18.3), 218 (64.4), 217 (66.5), 203 (44.3), 189 (42), 175 (64), 161 (65), 147 (69), 133 (60), 119 (76), 105 (100).

$C_{18}H_{30}$ (246.4) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.45 H 12.31

Fraktion 2 (**37**): Farbloses Öl, 6.9 g (26%), Sdp. 130°C/1 Torr. – IR (kapillar): 1698 (C=O), 1360 cm^{-1} (CO–CH₂). – MS (70 eV): $m/e = 264$ (M^+ , 13%), 249 (9), 221 (11), 207 (16), 193 (7), 179 (28), 163 (16), 149 (10), 137 (20), 121 (29), 95 (31), 85 (100).

$C_{18}H_{32}O$ (264.4) Ber. C 81.76 H 12.20 Gef. C 81.48 H 12.12

[7/78]