

Einfache Synthese von 3-Acetyl-2-norbornanon durch Diels-Alder-Reaktion und Reaktivität seiner Derivate

Franz-Josef Gottschalk und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

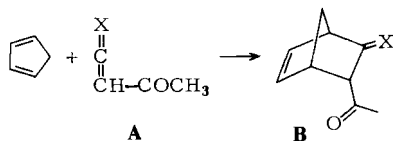
Eingegangen am 2. Mai 1979

Cyclopentadien reagiert SnCl_4 -katalysiert mit dem leicht zugänglichen Benzylether **1b** zum Norbornen **2**. Benzylspaltung mit Natrium führt zum Diol **3**, während Hydrierung das 3-Acetylnorbornanol **13** ergibt, dessen Oxidation und Methylierung über **6** zu **7** führt. Im Diketon **7** reagiert die Acetylgruppe selektiv mit Ylen (\rightarrow **8**) und Orthoameisensäureester (\rightarrow **8**), mit Methylithium wird dagegen das Diol **12** gebildet. Eine selektive Reaktion der 2-Ketogruppe ist nur nach Schützen der Acetylfunktion in **2** (\rightarrow **5** \rightarrow **14** \rightarrow **10** \rightarrow **19**) möglich. Die Grignard-Reaktion von **2** ist sterisch gehindert. Sie führt mit Methyl- bzw. Ethyl-magnesiumhalogenid zu **4a** bzw. **b**, woraus nach Hydrierung (\rightarrow **15a**, **b**), Oxidation (\rightarrow **11a**, **b**) und Wasserabspaltung die α,β -ungesättigten Ketone **16** bzw. **17a** und **b** erhalten werden.

Simple Synthesis of 3-Acetyl-2-norbornanone via Diels-Alder Reaction and Reactivity of its Derivatives

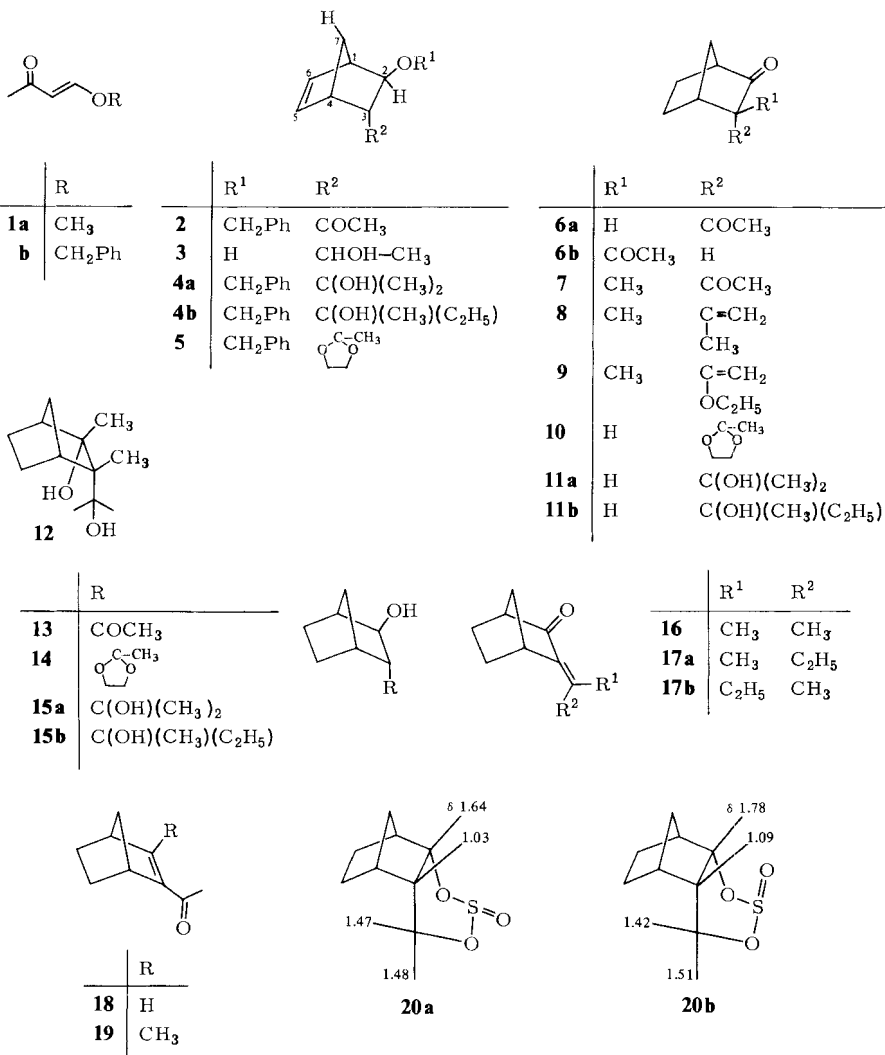
Cyclopentadiene reacts SnCl_4 -catalyzed with the readily accessible benzyl ether **1b** to give norbornene **2**. Benzyl cleavage leads to the diol **3**, on the other hand hydrogenation yields the 3-acetylnorbornanol **13** which is oxidized and methylated *via* **6** to **7**. The acetyl group of diketone **7** reacts selectively with ylen (\rightarrow **8**) and orthoformate (\rightarrow **9**). With methyl lithium however the diol **12** is formed. Selective reaction of the 2-ketogroup of **2** is only possible after protecting the acetyl function in **2** (\rightarrow **5** \rightarrow **14** \rightarrow **10** \rightarrow **19**). The Grignard reaction of **2** is sterically hindered and leads with methyl or ethyl magnesium halide to **4a** or **b**. The α,β -unsaturated ketones **16** resp. **17a** and **b** are obtained from **4a** resp. **b** *via* hydrogenation (\rightarrow **15a**, **b**), oxidation (\rightarrow **11a**, **b**) and dehydration.

Im Rahmen von Untersuchungen in der Santalenreihe¹⁾ interessierten wir uns für selektive Reaktionen von 3-substituierten 2-Norbornanonon bzw. -olen mit Keto- oder Hydroxyl-Funktionen in der Seitenkette. Offenbar existiert keine kurze Synthese für diese Verbindungstypen, da selbst einfach gebaute Vertreter unbekannt waren. Andererseits sind 2,3-bifunktionelle Norbornane interessant, wie verschiedene Synthesen zeigen, die sich solcher Dienophile bedienen, die in verkappter Form die gewünschten Funktionen einführen²⁾. Eine direkte Synthese ist die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acetyllallen (**A**: X = CH_2), die **B** (X = CH_2) liefert³⁾.



Eine formale Übertragung dieser Reaktion auf Acetylketen (**A**: X = O), die dann das Norbornenon-Derivat **B** (X = O) ergeben sollte, scheitert von vornherein aus zwei Gründen. Zum einen besteht kaum Hoffnung, Acetylketen herzustellen, da selbst sterisch anspruchsvollere Acylketene nur *in situ* bekannt sind und spontan dimerisieren⁴⁾, zum anderen aber sollte die Dienophilie der C=C-Bindung trotz Acetylsubstitution viel zu gering sein. Dies gilt sicher auch für die wenigen bisher bekannten empfindlichen Acylyketenacetale⁵⁾.

Wir planten daher, acetylierte Enolether als Dienophile einzusetzen, in der Hoffnung, deren an sich geringe Reaktivität katalytisch verstärken zu können⁶⁾. Hierbei sollten 3-acetylierte Norbornenylether entstehen, aus denen dann leicht, bei geeigneter Etherfunktion, die entsprechenden 2-Norbornanole bzw. 2-Norbornanone herstellbar sein müßten.



Diese Bedingungen erfüllt ideal der aus dem in technischem Maßstab zugänglichen Acetessigaldehyd-1-dimethylacetal über Methoxy-butenon (**1a**) leicht herstellbare Benzylether **1b**⁷⁾. Bei der SnCl₄-katalysierten Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien wird mit über 75% Ausbeute das substituierte Norbornen **2** erhalten. Nach ¹H-NMR-Spektrum sind im Rohprodukt etwa 3% des Isomeren mit *exo*-Acetylgruppe enthalten, einmaliges Umkristallisieren liefert bereits ein sterisch einheitliches Produkt. Die nach der *endo*-Regel zu erwartende Konfiguration **2** wird durch eine W-Kopplung⁸⁾ von 2 Hz zwischen *syn*-7-H und *endo*-2-H und Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit literaturbekannten Acetylnorbornenen⁹⁾ bewiesen.

Bei der Benzylspaltung von **2** mit Natrium in flüssigem Ammoniak trat daneben noch Reduktion der Ketogruppe zum Diol **3** ein. Dagegen ergab die Hydrogenolyse mit Pd/Kohle in Methanol unter gleichzeitiger Hydrierung der Doppelbindung quantitativ das destillierbare Aldol **13**, das erst beim Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure das α,β -ungesättigte Keton **18** liefert. Die Oxidation von **13** zum 1,3-Diketon **6** ist nicht problemlos. CrO₃ in Pyridin¹⁰⁾ bzw. Pyridinium-chlorochromat¹¹⁾ ergaben hauptsächlich Polymere. Durch Jones-Oxidation konnten trotz Optimierung bei kurzen Reaktionszeiten und geringem Überschuß an Reagenz nur mäßige Ausbeuten erzielt werden. Dennoch ist diese Methode für größere Mengen vorteilhaft, wengleich mit DMSO/Trifluoacetanhydrid¹²⁾ über 90% Ausbeute erzielt wurde. Das nach beiden Methoden erhaltene Produkt besteht aus einem 9:1-Gemisch von **6a** und **b**, die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch eindeutig zuzuordnen sind. Eine merkliche Enolisierung von **6** ist weder im IR- noch ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Bei der Methylierung des **6a/b**-Gemischs mit Kalium in Benzol¹³⁾ entsteht in Übereinstimmung mit Alkylierungen von Norbornanonon¹⁴⁾ ausschließlich die *exo*-methylierte Verbindung **7**. Diese ist nun die ideale Ausgangssubstanz für Reaktionen an den beiden sterisch gehinderten Carbonylgruppen.

Die *Wittig*-Reaktion mit Methylene-triphenylphosphoran ergab ausschließlich Angriff auf die Seitenkette unter Bildung von **8**. Ebenfalls völlig unangegriffen bleibt die Norbornanonon-Funktion bei der Reaktion mit Orthoameisensäure-triethylester. Hier wird als Rohprodukt ein Acetal/Enolether-Gemisch isoliert, das durch Destillation über Natriumacetat den reinen Enolether **9** ergab. Während in diesen beiden Fällen trotz großem Überschuß an Reagenz und langen Reaktionszeiten völlige Regioselektivität erreicht wird, vermag Methyllithium zwischen beiden Carbonylgruppen von **7** nicht zu unterscheiden. Auch bei tiefen Temperaturen und sehr kurzen Reaktionszeiten wird das Diol **12** erhalten. Der Angriff erfolgt von der *exo*-Richtung, d. h. die Hydroxylgruppe in 2-Stellung ist *endo*-ständig. Dies läßt sich leicht durch die quantitative Umsetzung mit SOCl₂ zu den beiden cyclischen Sulfiten **20a** und **b** beweisen, die bei *exo*-2-OH-Gruppe aus sterischen Gründen nicht gebildet würden. ¹H-NMR-spektroskopisch lassen sich die Isomeren leicht zuordnen, da die Entschirmung der *exo*-Methylgruppen durch die S=O-Gruppe in **20b** gegenüber **a** deutlich ist (s. Formelschema)¹⁵⁾.

Da die selektive Methylierung von **7** nicht zu erreichen war, wir aber an der Synthese sterisch gehinderter, α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen wie z. B. **16** oder **19** aus mehreren Gründen interessiert waren, wurden zwei Umwege eingeschlagen. Nach der Acetalisierung von **2** mit Glycol/*p*-Toluolsulfonsäure zu **5** wurde entbenzyliert. Bei der Hydrierung mit Pd/Kohle trat dabei auch Öffnung des Dioxolanringes ein; mit H₂ in

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} von Norbornanen

und Norbornenen



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	Substituenten an C-3
Norbornan ^{b)}	37.3	30.6	30.6	37.3	30.6	30.6	39.2	
2-Norbornanon ^{b)}	49.7	217.4	45.1	35.3	27.1	24.2	37.6	
6a	49.3	209.8	68.5	37.8	26.6	25.0	36.1	200.6; 30.0 (COCH ₃)
6b	50.7	209.8	65.9	38.3	24.3	23.0	36.3	200.6; 30.5 (COCH ₃)
7	50.4	214.6	64.3	44.3	24.6	22.8	33.6	207.7; 27.2 (COCH ₃), 19.5 (CH ₃)
11a	51.5	219.0	63.1	38.9	24.4	22.5	37.2	70.8; 27.5, 30.7 C(OH)(CH ₃) ₂
16	51.3	207.0	136.6	40.6	27.8	24.0	37.2	142.0 (C=); 23.0 (Z-CH ₃); 20.3 (E-CH ₃)
17a	51.3	206.7	136.0	40.6	27.9	24.1	37.1	147.4 (C=); 20.2 (CH ₃); 28.9; 12.6 (CH ₂ CH ₃)
17b	51.3	207.7	136.0	40.3	27.9	24.1	37.3	148.1 (C=); 17.8 (CH ₃); 29.9; 12.4 (CH ₂ CH ₃)
2- <i>exo</i> -Norbornanol ^{b)}	44.6	74.6	42.5	36.2	29.3	25.4	35.2	
13	44.9	73.6	66.4	39.5	24.3	23.3	36.8	208.9; 29.6 (COCH ₃)
12c)	52.0	82.6	50.3	49.0	25.7	21.2	36.2	23.2 (CH ₃); 77.9; 27.1; 28.3 [C(OH)(CH ₃) ₂]
15a	45.2	73.5	61.2	38.2	24.4	22.7	36.7	69.3; 31.5; 29.2 [C(OH)(CH ₃) ₂]
2d)	42.0	24.8	24.8	42.0	135.8	135.8	48.8	
4a^{e)}	47.1	81.3	61.3	44.0	136.6	134.4	47.1	207.6; 28.7 (COCH ₃)
4a^{e)}	46.1	82.2	58.0	42.8	137.0	134.2	48.6	71.2; 29.8; 29.5 [C(OH)(CH ₃) ₂]
21a^{d)}	42.8	36.5	56.7	50.8	138.1	134.3	47.1	211.5; 25.4 (COCH ₃); 26.3 (CH ₃)
21b^{f)}	42.8	36.1	56.1	49.2	139.0	133.6	48.7	212.8; 26.1 (COCH ₃); 23.4 (CH ₃)

a) In CDCl₃, δ -Werte; off resonance.

b) Vergleichssubstanzen, Werte nach Lit. 16a).

c) 29.3 (2-CH₃).d) 71.8; 138.5; 127.6 – 128.4 (OCH₂ – C₆H₅).e) 71.8; 138.8; 127.6 – 128.3 (OCH₂ – C₆H₅).f) **21**: $\text{a: } 3\text{-R}^1 = \text{CH}_3; 3\text{-R}^2 = \text{COCH}_3; \text{b: } 3\text{-R}^1 = \text{COCH}_3; 3\text{-R}^2 = \text{CH}_3$; dargestellt nach Lit. 17).

Gegenwart von Pd/CaCO₃ wurde jedoch quantitativ das Acetal **14** erhalten. Dessen Oxidation zu **10** gelang am besten mit Pyridinium-chlorochromat¹¹⁾, wobei auch hier etwa zu 10% Isomerisierung zum entsprechenden *exo*-Produkt eintrat. Der nach der Reaktion von **10** mit Methyllithium erhaltene Alkohol wurde wegen seiner Instabilität nicht isoliert, sondern direkt durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton unter gleichzeitiger Entacetalisierung in das Endprodukt **19** umgewandelt. Dabei verlief die Wasserabspaltung eindeutig, ein zu **19** Isomeres mit exocyclischer Doppelbindung ließ sich nicht nachweisen.

Die Umsetzung des Ketons **2** mit Grignard-Reagenzien gelingt nur noch teilweise. So wird mit Methylmagnesiumiodid **4a** und mit Ethylmagnesiumbromid **4b** erhalten. Butyl- und Cyclohexylmagnesiumhalogenide reagieren jedoch nicht mehr. Die Hydrogenolyse von **4a** bzw. **b** zu **15a** bzw. **b** mit H₂ und Pd/Kohle und die anschließende Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat zu den Hydroxyketonen **11a** bzw. **b** verlaufen problemlos. Bei der Wasserabspaltung mit SOCl₂ in Pyridin bei 0°C wird aus **11a** zwar **16** als Hauptprodukt gebildet, etwa 5% Nebenprodukt mit Isopropenyl-Seitenkette sind jedoch stets vorhanden. Destillation von **11a** in Gegenwart von Iod liefert dagegen quantitativ und völlig rein das α,β -ungesättigte Keton **16**. Sein Geruch ist minzig und ähnelt dem Menthol, nicht jedoch dem Pulegon, mit dem strukturelle Verwandtschaft besteht. Auch **11b** ergibt bei der Wasserabspaltung mit Iod ausschließlich α,β -ungesättigtes Produkt; die Isomeren **17a** und **b** werden im Verhältnis 51:49 (GC) gebildet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Gemischs ist bei 270 MHz eindeutig zuzuordnen, wobei besonders die Lage der CH₃-Gruppe in **17a** mit $\delta = 2.13$, hervorgerufen durch den Anisotropie-Effekt der Ketogruppe gegenüber $\delta = 1.82$ in **17b** charakteristisch ist.

¹³C-NMR-Spektren

Durch die fixierte Geometrie des starren Norbonan-Systems spiegeln sich strukturelle Änderungen im ¹³C-NMR-Spektrum besonders deutlich wider. Vergleiche mit publizierten Daten¹⁶⁾ gestatten die Zuordnung der von uns vermessenen Verbindungen und bekräftigen frühere Aussagen (s. Tab. 1).

Die paramagnetische Verschiebung von C-1 und C-3 sowie die diamagnetische Wirkung auf C-6 und C-7 des 2-Norbornanons gegenüber der Stammverbindung^{16a)} wird bei den Diketonen **6** und **7** verstärkt. Das enolisierbare Diketon **6** weist bei den C=O-Gruppen gegenüber Norbornanon oder auch **11** eine Tieffeldverschiebung von 8–9 ppm auf und erreicht fast die Werte der α,β -ungesättigten Ketone **16** und **17**, wobei getrennte Signale für eine Enolform jedoch nicht zu beobachten sind. Die *endo*-ständige Acetylgruppe in **6a** verschiebt die Werte für C-5 und C-6 gegenüber **6b** um etwa 2 ppm nach tieferem Feld. Bei den Norbornanolen ist die starke Hochfeldverschiebung von C-3 (50.3 ppm) in **12** im Vergleich zu **15a** (61.2 ppm) bemerkenswert, deren Ursache in der weitgehenden Abschirmung durch C-5 und die vier Substituenten an C-2 und C-3 liegt. Dieser Effekt wird auch beim Vergleich von **7** mit **6** deutlich. Die Norbornen-Derivate **21** weisen an C-3 ebenfalls starke Abschirmung auf, wie die um etwa 5 ppm kleineren δ -Werte gegenüber **2** zeigen, obwohl dieses noch in 2-Stellung benzyloxy-substituiert ist. Die Abschirmung der *endo*-Methylgruppe in **21b** gegenüber der *exo*-ständigen (**21a**) zeigt sich in einer Verschiebung um 3 ppm nach höherem Feld.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257; in CCl_4 . – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH-270; in CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben (TMS als innerer Standard). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT-20; in CDCl_3 . – Massenspektren: Varian MAT CH-7 und 711, 70 eV. – Schmp.: Mettler FP-1. – Sdp. bei Kugelrohrdestillation sind die Temp. des Luftbades. – GC: Perkin-Elmer F-7, Glassäule 82 S 5.57, N_2 als Trägergas. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Bei allen Aufarbeitungen werden die organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet.

E-4-Benzoyloxy-3-buten-2-on (1b): Aus 4-Methoxy-3-buten-2-on (**1a**) und Benzylalkohol nach Lit.⁷⁾. Sdp. 102–103°C/0.1 Torr (Lit.⁷⁾ 135°C/1 Torr). – IR: 1690 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.05$ (s; CH_3), 4.85 (s; CH_2), 5.60 (d, $J = 13$ Hz; 3-H), 7.30 (m; Phenyl), 7.48 (d, $J = 13$ Hz; 4-H). – MS: $m/e = 176$ (M^+ , 6%), 161 (3; M – CH_3), 147 (11), 133 (20, M – CH_3CO), 91 (100), 65 (90).

exo-2-Benzoyloxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-yl-endo-1-ethanon (2): Zu einer Lösung von 2.0 g SnCl_4 in 150 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C ein Gemisch aus 70.5 g (0.40 mol) **1b** und 66.0 g (1.00 mol) frisch monomerisiertem Cyclopentadien getropft und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit 5proz. Salzsäure, 5proz. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, eingengt, destilliert und über eine Vigreux-Kolonnen rektifiziert, Sdp. 110°C/0.02 Torr. Das Destillat erstarrt im Kühlschrank und wird aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 73.4 g (76%), Schmp. 43°C. – IR: 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.70$ (ddt, $J_{\text{syn-7,anti-7}} = 9$, $J_{\text{syn-7,endo-2}} = 2$, $J_{\text{syn-7,1 bzw. 4}} = 1.5$ Hz; syn-7-H), 1.93 (dt, $J_{\text{anti-7,syn-7}} = 9$, $J_{\text{anti-7,1 bzw. 4}} = 1.5$ Hz; anti-7-H), 2.11 (s; CH_3), 2.82 (t, $J_{\text{exo-3,endo-2}} = J_{\text{exo-3,4}} = 3$ Hz; exo-3-H), 2.98–3.01 (m; 1-H), 3.08–3.12 (m; 4-H), 3.87 (dd, $J_{\text{endo-2,syn-7}} = 2$, $J_{\text{endo-2,exo-3}} = 3$ Hz; $J_{\text{endo-2,5}} \approx 0$ Hz; endo-2-H), 4.48, 4.61 (AB-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 12$ Hz; OCH_2), 6.04, 6.11 (AB-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 6$ Hz, A-Teil mit 3, B-Teil mit 2.5 Hz angepalten; 5-H, 6-H), 7.2–7.4 (m; Phenyl). Einstrahlung bei $\delta = 3.8 \rightarrow 1.70$ (dt, $J = 9$ und 1.5 Hz). – MS: $m/e = 242$ (1%, M^+), 199 (1, M – CH_3CO), 177 (99), 159 (31), 151 (22), 109 (61), 92 (53), 91 (100), 66 (67), 65 (67), 43 (99).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3) Ber. C 79.31 H 7.49 Gef. C 79.61 H 6.97

Katalytische Hydrierung von **2**, **5**, **4a** und **b**

Allgemeine Vorschrift: 5.0 mmol Benzylether werden in 25 ml Methanol gelöst, mit 0.1 g Katalysator versetzt und bei Raumtemp. und Normaldruck bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme hydriert. Nach dem Filtrieren wird eingengt und destilliert.

exo-2-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-3-yl-endo-1-ethanon (13): Aus **2** mit Pd (10%) auf Kohle. Ausb. 99%, Sdp. 88°C/0.02 Torr (KRD). IR: 3650, 3460 (br, OH), 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ –1.13 (m; 6-H), 1.22–1.38 (m; exo-5-H), 1.31 (d, br, $J = 10$ Hz; anti-7-H), 1.42–1.55 (m; endo-5-H), 1.81 (d, br, $J = 10$ Hz; syn-7-H), 2.08–2.23 (m; 3-H und OH), 2.12 (s; CH_3), 2.62 (mc; 1-H und 4-H), 4.10 (mc; 2-H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.31 H 9.19

endo-3-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (14): Aus **5** mit Pd (10%) auf CaCO_3 . Ausb. 99%, Sdp. 80°C/0.03 Torr (KRD), Schmp. 53°C. – IR: 3620 (sh), 3480 cm^{-1} (br, OH). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.05$ –1.34 (m; 2H), 1.24 (dd, br, $J_{\text{anti-7,syn-7}} = 9$, $J_{\text{anti-7,endo-2}} = 2$ Hz; anti-7-H), 1.29 (s; CH_3), 1.41–1.58 (m; 2H), 1.60–1.76 (m; 1H), 1.95–2.01 (m; 4-H), 2.12–2.18 (m; 3-H), 2.29–2.35 (m; 1-H), 3.65 (mc; 2-H), 3.85–4.05 (m; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). – MS: $m/e = 183$ (9%, M – CH_3), 165 (4), 137 (6), 87 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.69 H 9.03

endo-3-(1-Hydroxy-1-methylethyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol (15a): Aus **4a** mit Pd (10%) auf Kohle. Nach Umkristallisieren aus Ether/Benzin (1:1) Ausb. 91%, Schmp. 95°C. – IR (KBr): 3360 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.95 – 1.1 (m; 2H), 1.01 (d, br, J = 9 Hz; *anti*-7-H), 1.12 (s; CH₃), 1.16 (s; CH₃), 1.25 – 1.42 (m; 2H), 1.55 (d, br, J = 9 Hz; *syn*-7-H), 1.9 – 2.1 (m; 4- und 3-H), 2.18 (mc; 1-H), 3.35 (mc; tert. OH), 3.55 (mc; 2-H), 4.25 (d, J = 4.5 Hz; sec. OH). – MS: *m/e* = 170 (0.5%, M⁺), 155 (1, M – CH₃), 152 (11, M – H₂O), 137 (21), 134 (3), 124 (11), 109 (15), 94 (40), 81 (20), 67 (33), 66 (100), 59 (57).

C₁₀H₁₈O₂ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.37 H 10.49

endo-3-(1-Hydroxy-1-methylpropyl)bicyclo[2.2.1]heptan-exo-2-ol (15b): Aus **4b** (als Rohprodukt) mit Pd (10%) auf Kohle. Nach Umkristallisieren aus Benzin Ausb. 52%, Schmp. 98°C. – IR: 3610, 3440 cm⁻¹ (br, OH). – ¹H-NMR: δ = 0.94 (t, J = 7 Hz; CH₂CH₂), 1.04 – 1.31 (m; 3 H), 1.19 (s; CH₃), 1.43 – 1.72 (m; 5 H), 1.81 (mc; 3-H), 2.13 (mc; 4-H), 2.32 (mc; 1-H), 3.75 (mc; 2-H). – MS: *m/e* = 166 (3%, M – H₂O), 155 (16, M – C₂H₅), 137 (60, M – H₂O, – C₂H₅), 109 (15), 95 (19), 94 (33), 73 (52), 71 (45), 67 (45), 66 (100).

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.99 H 10.96

endo-3-(1-Hydroxyethyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (3): Zu 100 ml fl. NH₃ wird eine Lösung von 1.21 g (5.0 mmol) **2** in 10 ml Ether getropft, stückweise 1.6 g (70 mmol) Na zugegeben und 1.5 h gerührt. Nach Zugabe von 10 g NH₄Cl wird NH₃ abgedampft, mit Ether aufgenommen, filtriert, mit Wasser gewaschen, eingeengt und destilliert. Ausb. 0.47 g (61%), Sdp. 85°C/0.02 Torr (KRD), Schmp. 122°C. – IR (KBr): 3300 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR: δ = 1.21 (d, J = 6 Hz; CH₃), 1.65 (mc; 3-H), 1.60 (dd, br, *J*_{*syn*-7-H,*anti*-7-H} = 8.5, *J*_{*syn*-7-H,2} = 2 Hz; *syn*-7-H), 1.87 (d, br, J = 8.5 Hz; *anti*-7-H), 2.65 (mc; 4-H), 2.73 (mc; 1-H), 3.20 (dq, J = 10 und 6 Hz; 1'-H), 3.68 (mc; 2-H), 6.08 (mc; 5- und 6-H). – MS: *m/e* = 154 (2%, M⁺), 136 (13, M – H₂O), 88 (16, Retro-Diels-Alder), 71 (42), 66 (100).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.12 H 9.44

endo- bzw. exo-3-Acetylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (6a bzw. b) durch Oxidation von 13: a) mit Jones-Reagenz: Zu 5.85 g (38 mmol) **13** in 25 ml Aceton werden bei 0°C 1.1 ml Jones-Reagenz (aus 2.6 g CrO₃, 4 ml Wasser und 2.3 ml konz. Schwefelsäure, aufgefüllt auf 10 ml) getropft und noch 0.5 h gerührt. Danach werden 5 ml 2-Propanol zugegeben, mit 100 ml Wasser versetzt, mit NaCl gesättigt und mehrfach ausgeethert. Nach Einengen wird destilliert. Ausb. 2.44 g (42%), Sdp. 80°C/3 Torr (KRD), (**a**: **b** = 9:1 (nach ¹H-NMR). – IR: 1760 (C=O im Ring), 1720 cm⁻¹ (COCH₃). – ¹H-NMR: δ = 1.3 – 2.0 (m; 6 H), 2.27 (s; CH₃, **b**), 2.28 (s; CH₃, **a**), 2.60 (mc; 4-H, **a**), 2.70 (mc; 4-H, **b**), 2.95 (mc; 1-H, **a**), 3.02 (d, J = 4 Hz; 3-H, **a**), 3.14 (mc; 1-H, **b**). – MS: *m/e* = 152 (31%, M⁺), 137 (2, M – CH₃), 124 (26), 109 (68, M – CH₃CO), 96 (36), 95 (53), 82 (65), 81 (77), 43 (100).

C₉H₁₂O₂ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.97 H 7.92

b) Mit Trifluoacetanhydrid/DMSO: Zu 1.56 g (20 mmol) DMSO in 10 ml CH₂Cl₂ werden bei –65°C 3.14 g (15 mmol) Trifluoacetanhydrid in 5 ml CH₂Cl₂ innerhalb von 10 min unter Rühren getropft. Nach weiteren 10 min werden 1.54 g (10 mmol) **13** in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft, noch 5 min bei –65°C belassen und nach Entfernen des Kältebades noch 1 h gerührt. Dann werden langsam 4 ml Triethylamin in 20 ml Ether zugegeben und mit verd. Salzsäure, Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Einengen wird destilliert. Ausb. 1.4 g (91%) **6a/b** (etwa 9:1 nach ¹H-NMR).

Oxidation von 14, 15a und b mit Pyridinium-chlorochromat

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von 15 mmol Pyridinium-chlorochromat und 3.0 mmol Natriumacetat in 15 ml CH₂Cl₂ werden 10 mmol des jeweiligen Alkohols in 15 ml CH₂Cl₂

getropft und 0.5 h gerührt. Danach werden 20 ml Ether zugegeben, über 3 g Kieselgel in einer Säule filtriert, eingeeengt und destilliert (KRD).

endo-3-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (10): Aus **14**. Ausb. 71%, Sdp. 115 °C/3 Torr; enthält etwa 10% *exo*-Isomeres nach ¹H-NMR. – IR: 1750 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.38 (s; CH₃), 1.5–1.7 (m; 5- und 6-H), 1.7–2.0 (m; 7-H), 2.48 (mc; 4-H), 2.60 (mc; 1-H), 2.75 (mc; 3-H), 3.85–4.05 (m; OCH₂CH₂O). – MS: *m/e* = 196 (0.5%, M⁺), 181 (11, M – CH₃), 153 (9), 87 (100).

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.59 H 8.21

endo-3-(1-Hydroxy-1-methylethyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (11a): Aus **15a**. Ausb. 82%, Sdp. 80 °C/0.05 Torr, Schmp. 42 °C (aus Benzin). – IR: 3590, 3510 (br, OH), 1735 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.28 (s; CH₃), 1.41 (s; CH₃), 1.5–1.7 (m; 5- und 6-H), 1.8–2.1, (m; 7-H), 2.21 (d, br, *J* = 5 Hz; 4-H), 2.56 (s; OH), 2.66 (d, br, *J* = 5 Hz; 3-H), 2.75 (mc; 1-H). – MS: *m/e* = 168 (16%, M⁺), 153 (18, M – CH₃), 150 (20, M – H₂O), 135 (9), 123 (21), 100 (45), 82 (100), 67 (86), 66 (79), 59 (89).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.33 H 9.41

endo-3-(1-Hydroxy-1-methylpropyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (11b): Aus **15b**. Ausb. 88%, Sdp. 70 °C/0.03 Torr. – IR: 3580 (sh), 3520 (br, OH), 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.92 (t, *J* = 7 Hz; CH₃CH₂), 1.20 (s; CH₃), 1.4–2.2 (m; 9 H), 2.25 (d, br, *J* = 5 Hz; 4-H), 2.65 (d, br, *J* = 5 Hz; 3-H), 2.72 (mc; 1-H). – MS: *m/e* = 182 (0.5%, M⁺), 167 (3, M – CH₃), 164 (28, M – H₂O), 153 (34), 136 (17), 125 (17), 123 (16), 110 (33), 107 (16), 82 (53), 73 (41), 67 (62), 66 (60), 43 (100).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.48 H 9.88

endo-3-Acetyl-exo-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (7): Zur Lösung von 1.67 g (11 mmol) **6a/b** in 15 ml Benzol werden unter N₂ 0.65 g (16.5 mmol) Kalium gegeben und 1 h auf 60 °C erwärmt. Danach werden 3.15 g (22 mmol) CH₃I zugegeben und noch 2 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Wasser zugefügt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, eingeeengt und destilliert. Ausb. 1.45 g (79%), Sdp. 80 °C/3 Torr. Erstarrt im Kühlschrank, Schmp. 35 °C (aus Benzin). – IR: 1760 (C=O im Ring), 1720 cm⁻¹ (COCH₃). – ¹H-NMR: δ = 1.1–1.9 (m; 5- und 6-H), 1.31 (s; CH₃), 1.62 (d, br, *J* = 11 Hz; *anti*-7-H), 1.92 (d, br, *J* = 11 Hz; *syn*-7-H), 2.19 (s; COCH₃), 2.65 (mc; 1- und 4-H). – MS: *m/e* = 166.0995 (24%, M⁺; ber. C₁₀H₁₄O₂ 166.0994), 151 (2, M – CH₃), 124 (44), 123 (35, M – CH₃CO), 119 (35), 117 (36), 109 (35), 96 (100), 95 (62), 67 (55).

exo-3-Methyl-endo-3-(1-methylvinyl)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (8): Eine Ylen-Lösung aus 3.57 g (10.0 mmol) Methyltriphenyl-phosphonium-bromid und 10.0 mmol mit Toluol gewaschenem NaH in 20 ml DMSO wird zu einer Lösung von 1.00 g (6.0 mmol) **7** in 5 ml DMSO gegeben und 2 h auf 60 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 30 ml Wasser gegossen, mehrmals mit Pentan extrahiert, mit NaCl-Lösung gewaschen, eingeeengt und an 60 g Kieselgel mit Benzin/Ether (9:1) chromatographiert. Ausb. 0.66 g (68%), Öl. – IR: 1745 (C=O), 1640 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.19 (s; CH₃), 1.4–1.8 (m; 5- und 6-H), 1.52 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *anti*-7-H), 1.73 (s, br; CH₂C=), 1.95 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *syn*-7-H), 2.43 (mc; 4-H), 2.60 (mc; 1-H), 4.81 (s, br; HC=), 4.86 (s, br; HC=). – MS: *m/e* = 164.1202 (47%, M⁺; ber. für C₁₁H₁₆O 164.1201), 149 (6, M – CH₃), 123 (8), 121 (20), 95 (100).

endo-3-(1-Ethoxyvinyl)-exo-3-methylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (9): 0.50 g (3.0 mmol) **7**, 0.46 g (3.1 mmol) Orthoameisensäure-triethylester, 0.14 g (3.1 mmol) Ethanol und 1.5 mg konz. Salzsäure werden 2 d gerührt, danach mit einem Tropfen Pyrrolidin alkalisiert und destilliert. Dieses Rohprodukt enthält nach ¹H-NMR noch Acetal und wird mit einer Spatelspitze Natriumacetat re-

destilliert (KRD). Ausb. 0.41 g (71%), Sdp. 120°C/15 Torr. – IR: 1745 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.0–1.2 (m; *exo*-5-H), 1.25 (s; CH₃), 1.29 (t, *J* = 7 Hz; CH₃CH₂), 1.48 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *anti*-7-H), 1.5–1.65 (m; 6-H), 1.65–1.8 (m; *endo*-5-H), 1.87 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *syn*-7-H), 2.50 (mc; 4-H), 2.60 (mc; 1-H), 3.71 (q, *J* = 7 Hz; OCH₂), 3.92 (d, *J* = 2.5 Hz; *E*-HC=C), 4.09 (d, *J* = 2.5 Hz; *Z*-HC=C). – MS: *m/e* = 194.1305 (3%, M⁺; ber. für C₁₂H₁₈O₂ 194.1307), 166 (35, M – C₂H₄), 151 (7), 141 (14), 124 (42), 123 (28), 96 (100), 95 (58).

Reaktionen von 7 und 10 mit Methylolithium

Allgemeine Vorschrift: 3.0 mmol Keton werden in 6 ml Ether bei 0°C mit 9 mmol etherischer CH₃Li-Lösung 1.5 h gerührt. Danach werden 10 ml Wasser zugegeben, mit NaCl-Lösung gewaschen und eingeeengt.

(3-Methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-1-ethanon (**19**): Aus **10**. Das Rohprodukt wird mit 20 ml Aceton und einigen mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 h unter Rückfluß erhitzt und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Ether aufgenommen, mit NaCl-Lösung gewaschen, eingeeengt und destilliert. Ausb. 69%, Sdp. 95°C/3 Torr (KRD). – IR: 1650 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.3–1.5 (m; 2-H), 1.42 (d, br, *J* = 8.5 Hz; *anti*-7-H), 1.71 (d, br, *J* = 8.5 Hz; *syn*-7-H), 2.0–2.1 (m; 2 H), 2.41 (s, br, 3-CH₃), 2.54 (s; CH₃CO), 3.10 (mc; 4-H), 3.23 (mc; 1-H). – MS: *m/e* = 150.1054 (29%, M⁺; ber. für C₁₀H₁₄O 150.1054), 135 (6, M – CH₃), 122 (35), 107 (44, M – CH₃CO), 79 (30), 69 (79), 43 (100).

endo-3-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-*exo*,*exo*-2,3-dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-ol (**12**): Aus **7**. Ausb. 73%, Schmp. 140°C (aus Benzin). – IR: 3420 cm⁻¹ (br, OH). – ¹H-NMR: δ = 0.97 (s; 2-CH₃), 1.15 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *anti*-7-H), 1.29 (s; CH₃), 1.32 (s; CH₃), 1.37 (s; CH₃), 1.70 (d, br, *J* = 10.5 Hz; *syn*-7-H), 1.9–2.0 (m; 4-, 5- und 6-H), 2.55 (mc; 1-H), 3.75 (s, br; OH). – MS: *m/e* = 198 (1%, M⁺), 180 (21, M – H₂O), 165 (23, M – H₂O, – CH₃), 147 (6), 137 (34), 122 (22), 94 (69), 81 (25), 68 (37), 63 (100).

C₁₂H₂₂O₂ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.77 H 11.12

anti- und *syn*-12-Sulfit (**20a** und **b**): Zu 5 ml Pyridin und 0.2 g (1 mmol) **12** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei 0°C eine Mischung aus 1 ml Pyridin und 1 ml SOCl₂ getropft und 30 min gerührt. Danach werden 10 ml Pentan zugegeben und unter Kühlung 27 ml 3 N HCl zugetropft. Nach Phasentrennung wird mit Pentan extrahiert und eingeeengt. Der Rückstand wird aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 235 mg (96%), Schmp. 142°C; **a**: **b** = 6:4 (GC). – ¹H-NMR: δ = 1.03 (s; 3-CH₃, **a**), 1.09 (s; 3-CH₃, **b**), 1.32 (d, br, *J* = 11 Hz; *anti*-7-H), 1.35–1.83 (m; 5-, 6-, *syn*-7-H), 1.42 (s; 1'-CH₃, **b**), 1.47 (s; 1'-CH₃, **a**), 1.48 (s; 1'-CH₃, **a**), 1.51 (s; 1'-CH₃, **b**), 1.64 (s; 2-CH₃, **a**), 1.78 (s; 2-CH₃, **b**), 2.07 (mc; 4-H, **a**), 2.15 (mc; 4-H, **b**), 2.31 (mc; 1-H, **a**), 2.48 (mc; 1-H, **b**). – MS: *m/e* = kein M⁺, 180 (19%, M – SO₂), 165 (44, M – SO₂, – CH₃), 137 (66), 94 (54), 81 (43), 67 (40), 43 (100).

C₁₂H₂₀O₃S (244.4) Ber. C 58.99 H 8.25 S 13.12

Gef. C 58.95 H 8.15 S 12.93

Grignard-Reaktion von 2

Allgemeine Vorschrift: Zu einer wie üblich aus 1.2 g (0.05 mol) Mg und 0.05 mol Alkylhalogenid in Ether hergestellten Grignard-Lösung werden 9.7 g (0.04 mol) **2** gegeben, 2 h unter Rückfluß erhitzt und mit Eis/NH₄Cl-Lösung aufgearbeitet. Die Produkte **4a** und **b** werden sofort weiter umgesetzt.

2-(*exo*-2-Benzoyloxybicyclo[2.2.1]hept-5-en-*endo*-3-yl)-2-propanol (**4a**): Mit CH₃I. Ausb. 85%, Sdp. 115°C/0.05 Torr.

2-(*exo*-2-Benzoyloxy-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-*endo*-3-yl)-2-butanol (**4b**): Mit C₂H₅Br. Ausb. 66%. Öl, Zers. beim Versuch der Destillation.

Wasserabspaltungen aus 11a und b mit Iod

Allgemeine Vorschrift: Etwa 1 mmol Hydroxyketon werden mit einem Körnchen Iod bei 15 Torr im Kugelrohr destilliert.

3-(1-Methylethyliden)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (16): Aus 11a. Ausb. 88%, Sdp. 105°C/15 Torr. – IR: 1720 (C=O), 1650 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.4–1.6 (m; 2 H), 1.47 (d, br, J = 10 Hz; anti-7-H), 1.66 (d, br, J = 10 Hz; syn-7-H), 1.7–1.85 (m; 2-H), 1.83 (s; E-CH₃), 2.13 (s; Z-CH₃), 2.63 (mc; 4-H), 3.22 (mc; 1-H). – MS: m/e = 150.1046 (100%, M⁺; ber. für C₁₀H₁₄O 150.1045), 135 (15, M – CH₃), 122 (89), 107 (32), 94 (33), 79 (65), 58 (32).

E- und Z-3-(1-Methylpropyliden)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17a und b): Aus 11b. Ausb. 77%, Sdp. 120°C/15 Torr, 51:49 (GC). – IR: 1720 (C=O), 1640 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 0.99 (t, J = 7 Hz; CH₃CH₂, a), 1.05 (t, J = 7 Hz; CH₃CH₂, b), 1.4–1.6 (m; 3 H), 1.65 (d, br, J = 10 Hz; syn-7-H), 1.7–1.9 (m; 2 H), 1.82 (s; CH₃–C=, b), 2.13 (s; CH₃–C=, a), 2.14 (q, angespalten, J = 7 Hz; CH₃CH₂, a), 2.5–2.75 (m; 4-H und CH₃CH₂, b), 3.18 (mc; 1-H), 3.23 (mc; 1-H). – MS: m/e = 164.1206 (78%, M⁺; ber. für C₁₁H₁₆O 164.1206), 149 (12, M – CH₃), 136 (100), 135 (21), 121 (23), 107 (18), 98 (43), 79 (19), 67 (18).

(Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-1-ethanon (18): 0.25 g (1.6 mmol) 13 werden in 20 ml Aceton mit 50 mg p-Toluolsulfonsäure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wird in Ether aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, erneut eingengt und destilliert. Ausb. 0.14 g (64%), Sdp. 60°C/5 Torr (KRD). – IR: 1665 (C=O), 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.0–1.2 (m; 5-H), 1.22 (d, br, J = 8 Hz; anti-7-H), 1.45 (d, br, J = 8 Hz; syn-7-H), 1.65–1.85 (m; 6-H), 2.24 (s; CH₃), 3.05 (mc; 1-H), 3.34 (mc; 4-H), 6.88 (d, br, J = 3 Hz; 3-H). – MS: m/e = 136 (31%, M⁺), 121 (6, M – CH₃), 108 (67), 93 (74), 91 (14), 81 (20), 65 (37), 43 (100).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.29 H 9.01

endo-3-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-exo-2-benzyloxybicyclo[2.2.1]hept-5-en (5): 12.1 g (50 mmol) 2, 14.0 g (60 mmol) Ethylenglycol, 50 mg p-Toluolsulfonsäure und 200 ml Toluol werden 24 h am Wasserabscheider erhitzt. Danach wird säurefrei gewaschen, eingengt und destilliert. Ausb. 12.7 g (89%), Sdp. 115°C/0.02 Torr (KRD). – ¹H-NMR: δ = 1.28 (s; CH₃), 1.60 (dd, J_{syn-7,anti-7} = 8, J_{syn-7,2} = 2 Hz; syn-7-H), 1.84 (d, br, J = 8 Hz; anti-7-H), 2.26 (t, br, J = 3 Hz; 3-H), 2.82 (mc; 4-H), 2.91 (mc; 1-H), 3.45 (dd, J_{2,3} = 3, J_{2,syn-7} = 2 Hz; 2-H), 3.75–4.0 (m; OCH₂CH₂O), 4.57, 4.63 (AB-Spektrum, J = 12 Hz; OCH₂), 5.96 (dd, J_{5,6} = 6, J_{5,4} = 2.5 Hz; 5-H), 7.2–7.4 (m; Phenyl). – MS: m/e = kein M⁺, 211 (2%), 177 (15), 151 (9), 108 (11), 92 (100).

C₁₈H₂₂O₃ (286.4) Ber. C 75.50 H 7.74 Gef. C 75.41 H 7.77

Literatur

- 1) H. Düttmann und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1753.
- 2) 2a) P. Chamberlain und A. R. Rooney, Tetrahedron Lett. **1979**, 383. – 2b) B. M. Trost und G. Lunn, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7079 (1977).
- 3) A. B. Smith, III und R. K. Dieter, Tetrahedron Lett. **1976**, 327.
- 4) Z. B. G. Jüger, Chem. Ber. **105**, 137 (1972).
- 5) T. Kato, Y. Yamamoto und S. Takeda, Yakugaku Zasshi **1974**, 884 [Chem. Abstr. **81**, 104677 (1974)].
- 6) K. N. Houk und R. W. Strozier, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4094 (1973).
- 7) R. Müller und H. Plieninger, Chem. Ber. **92**, 3009 (1959).
- 8) 8a) J. Meinwald und Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2514 (1963). – 8b) G. Buchbauer, G. W. Hana und H. Koch, Monatsh. Chem. **107**, 387 (1976).
- 9) 9a) J. G. Dinwiddle jr. und S. P. McManus, J. Org. Chem. **30**, 766 (1965). – 9b) S. W. Baldwin und J. C. Tomesch, ebenda **39**, 2382 (1974).

- ¹⁰⁾ G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler und L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 422 (1953).
¹¹⁾ E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
¹²⁾ ^{12a)} K. Omura, A. K. Sharma und D. Swern, *J. Org. Chem.* **41**, 957 (1976). – ^{12b)} S. L. Huang, K. Omura und D. Swern, ebenda **41**, 3329 (1976).
¹³⁾ S. Hünig und M. Salzwedel, *Chem. Ber.* **99**, 823 (1966).
¹⁴⁾ E. J. Corey, R. Hartmann und P. A. Vatakencherry, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2611 (1962).
¹⁵⁾ F. J. Cole, J. M. Coxon und M. P. Hartshorn, *Aust. J. Chem.* **26**, 1595 (1973).
¹⁶⁾ ^{16a)} E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, N. Belikova und A. Platé, *Org. Magn. Reson.* **2**, 581 (1970). – ^{16b)} D. Zimmermann, J. Reisse, J. Coste, F. Plénat und H. Christol, ebenda **6**, 492 (1974). – ^{16c)} J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7107 (1970). – ^{16d)} N. H. Werstiuk, R. Taillefer, R. A. Bell und B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **50**, 2146 (1972). – ^{16e)} J. B. Stothers, C. T. Tan und K. C. Teo, ebenda **51**, 2893 (1973).
¹⁷⁾ Y. Kobuke, T. Fueno und J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6584 (1970).

[147/79]