

86. Die Synthese von *6exo*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[*2exo*-norbornyl]estern

Norbornanreihe, 1. Mitteilung

von Walter Fischer, Cyril A. Grob¹⁾ und Georg von Sprecher

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

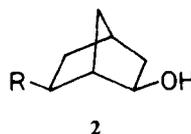
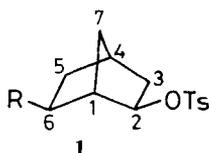
(22. II. 80)

The Synthesis of *6exo*-Substituted *2exo*-Norbornyl *p*-Toluenesulfonates

Summary

A number of hitherto unknown *6exo*-substituted *2exo*-norbornanols and their *p*-toluenesulfonates have been prepared by functionalization of intermediate norbornenes.

Für eine Untersuchung polarer Effekte in der Bicyclo[2.2.1]heptan(Norbornan)-Reihe [1] wurden die *p*-Toluolsulfonsäureester **1a–1q** der entsprechenden *6exo*-R-substituierten *2exo*-Norbornanole **2** benötigt. Diese zum grössten Teil unbekanntem Verbindungen²⁾ können unterteilt werden in solche, deren Substituent R über ein Kohlenstoffatom mit dem Norbornangerüst verbunden ist (**1a–h** und **2a–h**) und solche, welche ein Heteroatom an C(6) enthalten (**1i–q** und **2i–q**). Im folgenden wird über die Herstellung dieser Verbindungen in obiger Reihenfolge berichtet.



a R = COOCH₃
b R = COOH
c R = CONH₂
d R = CN
e R = CH₂NH₂
f R = CH₂OH

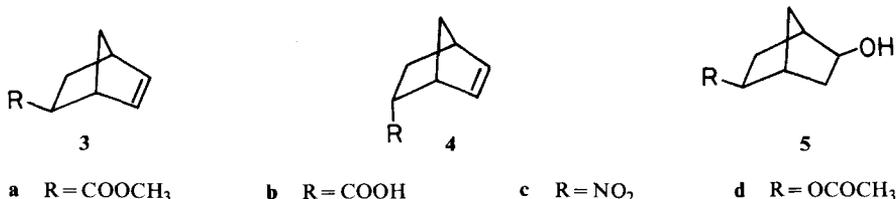
g R = CH₂Br
h R = CH₃
i R = NO₂
j R = NH₂
k R = N(CH₃)₂
l R = NHCOCH₃

m R = OH
n R = OCH₃
o R = OCOCH₃
p R = Br
q R = SCH₃
r R = CONHNH₂
s R = COCl

¹⁾ Korrespondenzautor.

²⁾ Ausser der Säure **2b** und deren Methylester **2a** [2] [3] sind nur die *6exo*-Methyl- und *6exo*-Methoxy-Verbindung **1h** bzw. **1n** in der Literatur erwähnt [4], allerdings ohne nähere Angaben.

Die Hydroxysäure **2b** und ihr Methylester **2a** sind bereits hergestellt worden [2], allerdings nach einem Verfahren, das für grössere Ansätze wenig geeignet ist. Nach einem in der Literatur kurz erwähnten Weg [3] wurde aus Cyclopentadien und Acrylsäure-methylester in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von 5-Norbornen-2-*exo*- und -2-*endo*-carbonsäure-methylester (**3a** bzw. **4a**) im Verhältnis 1:3 erhalten. Durch Epimerisierung mit einer katalytischen Menge von Natriummethoxid unter laufendem Abdestillieren des tiefer siedenden *exo*-Esters erhöhte sich dessen Ausbeute auf ca. 85%.



Die Hydroborierung des reinen *exo*-Esters **3a** ergab ein (3:2)-Gemisch von 6-*exo*-Hydroxyester **2a** und 5-*exo*-Hydroxyester **5a**, wie aufgrund des ¹³C-NMR.-Spektrums ermittelt wurde. Alkalische Hydrolyse des Gemisches lieferte 45% der kristallinen 6-Hydroxysäure **2b**. Die Struktur des Esters **2a** und der Säure **2b** folgt aus der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten chemischen Verschiebungen in den ¹³C-NMR.-Spektren (s. Tab. 1). Die maximale Abweichung betrug 0,7 ppm, während die 2-*exo*, 5-*exo*-Isomeren **5a** und **5b** Abweichungen bis ±5 ppm ergeben hätten. Zudem stimmten die C,H-Kopplungen in den *off-resonance*-Spektren mit den Strukturen **2a** und **2b** überein (Tab. 1).

Umsetzung des Hydroxyesters **2a** mit Hydrazin lieferte das Hydroxyhydrazid **2r**, das mit Raney-Nickel in Äthanol quantitativ zum Hydroxyamid **2c** reduziert wurde. Mit 2,5 Mol-Äquiv. *p*-Toluolsulfonylchlorid (Tosylchlorid) in Pyridin ging **2c** direkt in das γ -Tosyloxynitril **1d** über, das durch Reduktion mit Diboran das entsprechende Tosyloxymethylamin **1e** lieferte. Behandlung des Hydroxyamids **2c** mit Acetanhydrid ergab das γ -Acetoxynitril **6a**, das durch Methanolyse in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in das γ -Hydroxynitril **2d** überging. Zur Bildung

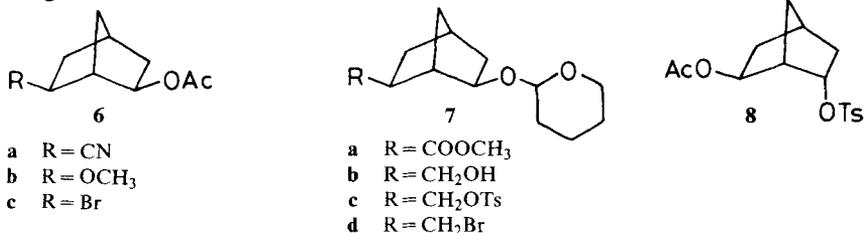
Tabelle 1. Gefundene und berechnete [5] chemische Verschiebungen in den ¹³C-NMR.-Spektren der 6-*exo*-Hydroxy-2-*exo*-norbornancarbonsäure (**2b**) und des Methylesters **2a**. OR. = *off-resonance*-Entkoppelung.

C-Atom	Hydroxysäure 2b			Hydroxyester 2a		
	Ber.	Gef.	OR.	Ber.	Gef.	OR.
C(1)	49,1	48,5	<i>d</i>	49,6	48,9	<i>d</i>
C(2)	41,6	40,9	<i>d</i>	42,3	42,3	<i>d</i>
C(3)	33,2	33,9	<i>t</i>	33,0	33,4	<i>t</i>
C(4)	35,6	34,9	<i>d</i>	35,4	35,4	<i>d</i>
C(5)	42,1	42,1	<i>t</i>	41,3	41,2	<i>t</i>
C(6)	73,4	73,2	<i>d</i>	73,2	73,9	<i>d</i>
C(7)	32,8	32,5	<i>t</i>	32,5	33,0	<i>t</i>
C=O	178,0	177,3	<i>s</i>	175,7	176,0	<i>s</i>
COOCH ₃	-	-		52,0	51,6	<i>qa</i>

des Tosyloxynitrils **1d** aus **2d** war, wie in den anderen Fällen, eine zweitägige Behandlung mit Tosylchlorid in Pyridin bei 25° erforderlich. Das Tosylderivat **1b** der Hydroxycarbonsäure **2b** war am besten durch kurze Verseifung des γ -Tosyloxysters **1a** mit NaOH in Äthanol erhältlich³⁾.

Reduktion des γ -Hydroxyesters **2a** mit LiAlH₄ führte zum Diol **2f**, dessen sekundäre Hydroxygruppe erwartungsgemäss nicht selektiv tosyliert werden konnte. Das gewünschte 6-Tosyloxynorborn-2-yl-methanol **1f** entstand aber bei der Reduktion des γ -Tosyloxysters **1a** mit LiBH₄ in Tetrahydrofuran, allerdings erst nach drei Tagen Stehenlassen bei 25°. Bei Verwendung von Diisobutylaminiumhydrid [6] war die Ausbeute bereits nach zehn Minuten quantitativ. Das γ -Tosyloxamid **1c** konnte nicht durch Tosylierung des γ -Hydroxyamids **2c** gewonnen werden. Hingegen entstand es aus der γ -Tosyloxysäure **1b** durch Umsetzung mit Thionylchlorid zum Säurechlorid **1s** und anschliessende Behandlung mit Ammoniak.

Das 6-Brommethyl- und das 6-Methylnorbornanol **2g** bzw. **2h** waren nur auf einem Umweg aus dem Hydroxyester **2a** erhältlich. Nach dem Schutz der Hydroxygruppe durch Bildung des Tetrahydropyranyläthers **7a** wurde die Estergruppe mit LiAlH₄ zum Alkohol **7b** reduziert. Das Tosylderivat **7c** dieser Verbindung ergab mit LiBr den Brommethyläther **7d**, der mit wässriger Säure zum Brommethyl-norbornanol **2g** hydrolysiert wurde. Die Hydrierung dieser Verbindung lieferte das Methylnorbornanol **2h**, das wie **2g** in üblicher Weise in das Tosylderivat **1h** übergeführt wurde.



Zur Synthese der Nitro- und Aminoderivate **1i**, **1j** und **1k** diente als Ausgangsmaterial *2exo*-Nitro-5-norbornen (**3c**), das bereits von Roberts *et al.* durch Kondensation von Cyclopentadien und Nitroäthylen erhalten wurde [7a]. Durch *in situ* Bereitung dieser leicht polymerisierbaren Ausgangsverbindungen wurde die Ausbeute an Nitronorbornen (ca. 90% *endo*-Form **4c** und 10% *exo*-Form **3c**) wesentlich verbessert. Epimerisierung mit Triäthylamin ergab ein (3:2)-Gemisch von **3c** und **4c**, das durch Destillation an einer Drehbandkolonne gut getrennt werden konnte. Hydroborierung des reinen *exo*-Isomeren **3c** lieferte ein Gemisch der *6exo*- und *5exo*-Nitroalkohole **2i** bzw. **5c**, allerdings nur dann, wenn bei der Zersetzung des Borans mit Wasserstoffperoxid 3M wässrige Natriumacetat-Lösung statt Natriumhydroxid verwendet wurde. In letzterem Fall trat Epimerisierung der Nitrogruppe ein. Da sich das Gemisch **2i/5c** nicht auftrennen liess, wurde es direkt tosyliert. Fraktionierte Kristallisation des Rohproduktes lieferte reinen *6exo*-Nitro-2*exo-p*-toluolsulfonsäureester **1i**.

³⁾ Bei längerer Reaktionsdauer tritt bereits Solvolyse ein (vgl. eine spätere Mitteilung).

Hydrierung von **1i** über *Raney*-Nickel in Äthanol und in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure ergab das entsprechende Salz des γ -Tosyloxyaminos **1j**. Als freie Base fragmentiert die Verbindung **1j** leicht [1], ebenso das γ -Tosyloxy-dimethylamin **1k**, das bei der Hydrierung in Gegenwart von Formaldehyd entsteht. Acetylierung von **1j** mit Acetanhydrid führte zum Acetylamo-*p*-toluolsulfonsäureester **1l**.

Die *6exo*-Hydroxy-, *6exo*-Methoxy- und *6exo*-Acetoxyverbindungen **1m**, **1n** und **1o** wurden aus dem bekannten Essigsäure-[5-norbornen-2*exo*-yl]ester (**3d**) [8] hergestellt. Hydroborierung lieferte ein Gemisch der 2-Hydroxy-6- und -5-norbornylester **2o** bzw. **5d**, welche durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt wurden. Ersteres ergab durch Tosylierung den Tosyloxynorbornylester **1o**, der durch saure Methanolyse das leicht fragmentierbare Tosyloxynorbornanol **1m** ergab.

Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natriumhydrid und Methyljodid ging **2o** in das Methoxyderivat **6b** über, welches zum γ -Methoxyalkohol **2n** verseift wurde. Dieses ergab bei der Tosylierung den von *Schleyer et al.* [4] erwähnten γ -Methoxy-*p*-toluolsulfonsäureester **1n**. Dieselbe Verbindung entsteht, allerdings in geringerer Ausbeute, aus dem 6-Tosyloxy-2-norbornanol **1m** durch bortrifluorid-katalysierte Methylierung mit Diazomethan.

Zur Herstellung des Bromderivats **1p** und das Methylthioderivats **1q** diente der in der folgenden Mitteilung [9] beschriebene Essigsäure-[6*endo*-tosyloxy-2*exo*-norbornyl]ester (**8**). Umsetzung mit Lithiumbromid in Dimethoxyäthan ergab den [6*exo*-Brom-2*exo*-norbornyl]ester **6c**, der durch saure Methanolyse in den Bromalkohol **2p** überging. Tosylierung lieferte das Bromderivat **1p**. Wurde das 6*endo*-Tosyloxyderivat **8** mit Natriummethylthiolat in *t*-Butylalkohol umgesetzt, so trat unter gleichzeitiger Thiolyse der Essigsäureester-Funktion Substitution zum *6exo*-Methylthio-2*exo*-norbornanol (**2q**) ein, dessen Tosylierung das Methylthioderivat **1q** ergab.

In *Tabelle 2* sind die Signale der ^{13}C -NMR.-Spektren einiger *p*-Toluolsulfonsäureester **1** aufgeführt. Sie stimmen mit den für [6*exo*-R-2*exo*-Norbornyl]ester berechneten Werten überein.

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen in den ^{13}C -NMR.-Spektren einiger p-Toluolsulfonsäure-[6exo-R-2-exo-norbornyl]ester 1^{a)}b)

R	C(1) <i>d</i>	C(2) <i>d</i>	C(3) <i>t</i>	C(4) <i>d</i>	C(5) <i>t</i>	C(6) <i>d</i>	C(7) <i>t</i>	C in R
NO ₂	48,9	80,4	38,5 ^{c)}	34,8	36,1 ^{c)}	83,3	33,0	
Br	45,8	81,2	38,6 ^{c)}	36,1	42,4 ^{c)}	52,5	32,7	
OCOCH ₃	48,0	81,0	38,7 ^{c)}	34,6	38,6 ^{c)}	72,7	32,5	169,9 (<i>s</i>) 21,0 (<i>qa</i>)
SCH ₃	47,4	83,4	39,1	35,3	37,2	43,4	32,4	15,5 (<i>qa</i>)
OCH ₃	46,8	82,0	39,1 ^{c)}	34,3	38,1 ^{c)}	79,6	32,0	56,1 (<i>qa</i>)
CN	47,0	81,7	38,5	35,3	34,8	26,5	34,1	121,8 (<i>s</i>)
H	42,1	85,3	39,7	35,4	27,9	23,9	35,0	

a) In CDCl₃ auf einem *Bruker* 90-MHz-NMR.-Spektrographen aufgenommen.

b) Die Signale der aromatischen C-Atome sind nicht aufgeführt.

c) Diese Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden und sind eventuell zu vertauschen.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr. 2.819.0.77) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [10]. Wenn nicht anders vermerkt, sind die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Einklang mit den angegebenen Strukturen. RV.=Rotationsverdampfer; GC.=Gas-Chromatographie. Die Elementaranalysen wurden von Herrn E. Thommen ausgeführt.

Herstellung von 5-Norbornen-2-exo- und -2-endo-carbonsäure-methylester (3a + 4a). Zu 430 g (5 mol) Acrylsäure-methylester wurden unter Rühren 330 g (5 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 2 Std. bei 120° weitergerührt. Destillation ergab 646 g (85%) Isomerengemisch **3a/4a** vom Sdp. $71\text{--}76^\circ/11$ Torr. Zusammensetzung nach GC. (3% Carbowax 20 M, 100°): 25% **3a** und 75% **4a**.

Epimerisierung von 3a/4a zu 3a. Nach der Zugabe von 11,5 g (0,21 mol) Natriummethylat wurden 646 g (4,25 mol) des obigen Gemisches **3a/4a** 12 Std. auf 120° erhitzt. Dann wurde ohne Entfernung des Natriummethylats mittels einer 1-m-Drehbandkolonne fraktioniert. (Drehzahl: 3000 U./Min., Rückflussverhältnis 1:90). Nach dem ersten Durchlauf wurde ein Gemisch aus 85% *exo*-Ester **3a** und 15% *endo*-Ester **4a** vom Sdp. $71\text{--}73^\circ/11$ Torr erhalten. Dieses Gemisch wurde nochmals ohne Zusatz von Natriummethylat destilliert, wobei **3a** in 98% Reinheit in einer Gesamtausbeute von 40% erhalten wurde, Sdp. $70,5^\circ/11$ Torr.

Herstellung von 5-exo- und 6-exo-Hydroxy-2-exo-norbornancarbonsäure-methylester (5a + 2a). In eine Lösung von 200 g (1,32 mol) **3a** in 700 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) wurden bei 0° und unter N_2 während ca. 6 Std. 1,2 Äquiv. Diboran eingeleitet, das aus 16,4 g (0,43 mol) NaBH_4 und 115 ml (0,9 mol) Bortrifluorid-ätherat hergestellt wurde [11]. Dann wurde der Überschuss an Diboran mit 70 ml H_2O vorsichtig hydrolysiert. Anschliessend wurde das Organoboran mit 144 ml 3N NaOH-Lösung und dann tropfenweise mit 144 ml 30proz. H_2O_2 -Lösung versetzt, so dass die Temp. 40° nicht überschritt. Dann wurde noch 1 Std. bei RT. weitergerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit NaCl gesättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen der Lösung i.RV. ergab quantitativ die Hydroxyester **5a** und **2a**. Nach der Destillation 217 g (97%) **5a/2a**, Sdp. $60^\circ/0,01$ Torr. - $^{13}\text{C-NMR}$. (C_6D_6): 60% **2a** und 40% **5a**.

Herstellung von 6-exo-Hydroxy-2-exo-norbornancarbonsäure (2b). Während 12 Std. wurden 200 g (1,18 mol) des obigen Gemisches **2a/5a** mit 1,5 Mol-Äquiv. (70,6 g) 3N NaOH bei 40° verseift. Ansäuern mit konz. HCl-Lösung und Extraktion mit Äther im *Kutscher-Stuedel*-Apparat ergab **5b/2b** in quantitativer Ausbeute. Kristallisation aus Aceton lieferte reines **2b** vom Smp. 162° , Ausbeute 45%. ([2]: $161\text{--}163^\circ$).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156,176) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,41 H 7,94%

6-exo-Hydroxy-2-exo-norbornancarbonsäure-methylester (2a) wurde aus **2b** durch Veresterung mit Diazomethan hergestellt, Sdp. $60^\circ/0,01$ Torr, Ausbeute 100%.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170,208) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,25 H 8,34%

Herstellung von 6-exo-Tosyloxy-2-exo-norbornancarbonsäure-methylester (1a). Zu 1,7 g (10 mmol) **2a** wurden bei 0° langsam 2,85 g (15 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin getropft. Nach 2 Tagen bei RT. wurde 30 Min. mit 1 g Eis hydrolysiert, mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na_2SO_4 und Eindampfen i.RV. ergab **1a** als viskoses Öl. Aus abs. Methanol 3,1 g (95%) Plättchen vom Smp. $43\text{--}45^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (324,391) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,17 H 6,27%

Herstellung von 6-exo-Hydroxy-2-exo-norbornancarboxamid (2c). Eine Lösung von 10 g (59 mmol) **2a** in 100 ml Äthanol/Hydrazinhydrat 1:1, wurde 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen i.V. wurde in 200 ml Äthanol aufgenommen und 50 g frisch hergestelltes *Raney*-Nickel [12] zugegeben. Dann wurde so lange unter Rückfluss erhitzt bis kein NH_3 mehr entwich (4–6 Std.). Abfiltrieren des Nickels und Abdampfen des Lösungsmittels i.V. ergab **2c** quantitativ. Aus Aceton/Methylenchlorid 8,5 g (99%) **2c** vom Smp. 158° (in zugeschmolzener Kapillare).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (155,192) Ber. C 61,91 H 8,44 N 9,03% Gef. C 61,84 H 8,55 N 9,10%

Herstellung von 6exo-Aminomethyl-2exo-norbornanol (2e). In eine Lösung von 2 g (12,9 mmol) **2c** in 50 ml abs. THF wurden bei 0° unter N₂ 3 Äquiv. Diboran [11] eingeletet, und das Gemisch wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Lösung wurden 5 ml 6N HCl gegeben, und THF wurde unter Normaldruck abdestilliert bis die H₂-Entwicklung beendet war. Sättigung der wässrigen Phase mit NaOH und erschöpfende Extraktion mit CH₂Cl₂ lieferte **2e**. Aus Methylchlorid/Pentan farblose Nadeln vom Smp. 91-93° (in zugeschmolzener Kapillare), Ausbeute 90%.

C₈H₁₅NO (141,213) Ber. C 68,04 H 10,71 N 9,92% Gef. C 67,88 H 10,70 N 9,83%

Herstellung von 6exo-Hydroxymethyl-2exo-norbornanol (2f). Ein Gemisch von 1,7 g (10 mmol) **2a** und 0,4 g (10 mmol) LiAlH₄ in abs. Äther wurde unter N₂ 10 Std. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit 2 ml 4proz. NaOH-Lösung versetzt und 12 Std. kräftig gerührt. Der körnige Niederschlag wurde abfiltriert und die Ätherlösung i.RV. eingedampft. Aus Benzol 1,3 g (93%) **2f** vom Smp. 88°.

C₈H₁₄O₂ (142,19) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,36 H 10,08%

Herstellung von 6exo-Acetoxy-2exo-norbornanarbonitril (= Essigsäure-[6exo-cyan-2exo-norbornyl]ester; 6a). Ein Gemisch von 5 g (32,2 mmol) **2c** und 50 ml abs. Acetanhydrid wurde 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde i.RV. eingedampft und dann i.HV. fraktioniert: 5,55 g (96%) **6a** vom Sdp. 85°/0,01 Torr.

C₁₀H₁₃NO₂ (179,218) Ber. C 67,02 H 7,31 N 7,81% Gef. C 66,98 H 7,42 N 7,98%

Herstellung von 6exo-Hydroxy-2exo-norbornanarbonitril (2d). Ein Gemisch von 5 g (28 mmol) **6a**, 100 ml Methanol und 1,0 g *p*-Toluolsulfonsäure wurde 6 Tage bei RT. stehen gelassen. Dann wurde das Methanol i.RV. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und 1 Std. über K₂CO₃ stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren über *Celite* und Eindampfen der Lösung i.RV. wurde der Rückstand i.HV. fraktioniert: 3,5 g (91%) Öl vom Sdp. 95°/0,01 Torr.

C₈H₁₁NO (137,181) Ber. C 70,04 H 8,08 N 10,21% Gef. C 69,90 H 8,24 N 10,38%

Herstellung von 6exo-Tosyloxy-2exo-norbornanarbonitril (= p-Toluolsulfonsäure-[6exo-cyan-2exo-norbornyl]ester; 1d). Ein Gemisch von 1,55 g (10 mmol) **2c** und 5 g (25 mmol) Tosylchlorid in 15 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei RT. gerührt. Der Überschuss an Tosylchlorid wurde mit 2 g Eis während 30 Min. zerstört. Dann wurde mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und mit CH₂Cl₂ 2mal extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Eindampfen i.RV. ergab **1d** als viskoses Öl. Aus Äther/Pentan 2,7 g (94%) farblose Plättchen vom Smp. 96-98°.

C₁₅H₁₇NO₃S (291,364) Ber. C 61,85 H 5,88 N 4,81% Gef. C 61,90 H 5,99 N 4,67%

Herstellung des Hydrochlorids von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-aminomethyl-2exo-norbornyl]ester (1e). In eine Lösung aus 1,0 g (3,4 mmol) **1d** in 60 ml abs. THF wurden bei 0° unter Stickstoff 8,0 mmol Diboran, hergestellt aus 1,0 g NaBH₄ und 10 ml Bortrifluorid-ätherat, eingeletet. Darauf wurde noch 1 Tag unter N₂ weitergerührt. Anschliessend wurde über H₂SO₄ getrocknetes HCl-Gas eingeletet bis die H₂-Entwicklung beendet war. Dann wurden 5 ml abs. Methanol zugetropft. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde das Lösungsmittel i.V. entfernt, der ölige Rückstand in CHCl₃/Methanol 1:1 aufgenommen und die Lösung i.RV. wieder eingedampft. Letzteres wurde so lange wiederholt (ca. 3-4mal) bis kein Bor mehr nachweisbar war. Dann wurde in CHCl₃ aufgenommen, über *Celite* filtriert und aus Äther kristallisiert, Smp. 123-124°, Ausbeute 98%.

C₁₅H₂₂ClNO₃S (331,86) Ber. C 54,28 H 6,68 N 4,22% Gef. C 54,07 H 6,77 N 4,06%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-hydroxymethyl-2exo-norbornyl]ester (1f). Zu 1,14 g (3,5 mmol) **1a** in 30 ml abs. Äther wurden unter N₂ bei RT. langsam 7 ml (7 mmol) 1M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung getropft. Nach 10 Min. wurde mit 1 g Eis hydrolysiert, mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und mit CH₂Cl₂ 2mal extrahiert. Nach dem Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i.RV. wurden 1,04 g (100%) farbloses, nicht kristallisierbares Öl erhalten, das i.HV. getrocknet wurde.

C₁₅H₂₀O₄S (296,38) Ber. C 60,79 H 6,80% Gef. C 60,71 H 7,00%

Herstellung von 6exo-Tosyloxy-2exo-norbornancarbonsäure (1b). Zu 5 g (15,4 mmol) **1a** in 5 ml 96proz. Äthanol wurde unter Rühren 1,0 g (25 mmol) NaOH in 10 ml Äthanol getropft. Nach 1 Std. bei RT. wurde mit konz. HCl-Lösung sauer gestellt und mit CH₂Cl₂ 4mal extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Eindampfen i.RV. lieferte **1b**. Aus CHCl₃/Pentan 4,3 g (90%) Nadeln vom Smp. 100–102°.

C₁₅H₁₈O₅S (310,364) Ber. C 58,05 H 5,84 O 25,77% Gef. C 58,03 H 5,87 O 25,50%

Herstellung von 6exo-Tosyloxy-2exo-norbornancarboxamid (1c). Zu 1,55 g (5 mmol) **1b** in 10 ml abs. Chloroform wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 10 ml Thionylchlorid getropft. Die Lösung wurde 12 Std. bei 40° stehen gelassen und dann i.V. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ml Ammoniak-gesättigtem Äther versetzt und 15 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde i.RV. zur Trockene verdampft, der Rückstand in 50 ml Äther aufgenommen und die Lösung 2mal mit 10 ml H₂O gewaschen. Das nach dem Trocknen der Ätherlösung über Na₂SO₄ und Eindampfen i.RV. erhaltene **1c** ergab nach Kristallisation aus Äther/Pentan 1,5 g (98%) farblose Plättchen vom Smp. 119–120°.

C₁₅H₁₉NO₄S (309,38) Ber. C 58,24 H 6,19 N 4,53% Gef. C 58,24 H 6,15 N 4,41%

Herstellung von 6exo-Tetrahydropyranloxy-2exo-norbornancarbonsäure-methylester (7a). Die Lösung von 8,5 g (50 mmol) **2a** in 30 ml abs. Äther wurde unter Feuchtigkeitsausschluss mit 8,4 g (100 mmol) Dihydropyran in 30 ml abs. Äther und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bei RT. 12 Std. gerührt. Danach wurde die Lösung mit 10 ml 2N KHCO₃ gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation ergab 12,3 g (97%) **7a** vom Sdp. 67°/0,01 Torr.

C₁₄H₂₂O₄ (254,325) Ber. C 66,11 H 8,72 Gef. C 66,18 H 8,97%

Herstellung von (6exo-Tetrahydropyranloxy-2exo-norbornyl)methylalkohol (7b). Ein Gemisch von 10 g (39,3 mmol) **7a** und 3 g (78,6 mmol) LiAlH₄ in 200 ml abs. Äther wurde unter N₂ 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurden 12 ml 4proz. NaOH-Lösung langsam zuge tropft und 12 Std. intensiv weitergerührt. Der entstandene körnige Niederschlag wurde abfiltriert, die ätherische Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Destillation ergab 8,7 g (98%) **7b** als farbloses Öl vom Sdp. 78°/0,01 Torr.

C₁₃H₂₂O₃ (226,306) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,70 H 10,02%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[(6exo-tetrahydropyranloxy-2exo-norbornyl)methyl]ester (7c). Die Lösung von 7,0 g (31 mmol) **7b** in 5 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 8,8 g (46 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin versetzt und 2 Tage bei RT. stehen gelassen. Dann wurde mit 2 g Eis versetzt, 30 Min. gerührt, mit konz. HCl-Lösung kongosauer gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i.RV. lieferte 11 g (94%) **7c** als farbloses Öl vom Sdp. 90°/0,01 Torr.

C₂₀H₂₈O₅S (380,498) Ber. C 63,14 H 7,42% Gef. C 63,16 H 7,45%

Herstellung von 6exo-Brommethyl-2exo-norbornanol (2g). Die Lösung von 10 g (26,3 mmol) **7c** und 6,9 g (79 mmol) LiBr in 200 ml abs. Aceton wurde 36 Std. unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Dann wurden ca. 150 ml Aceton abdestilliert und unter Rühren 50 ml 2N HBr zugegeben. Darauf wurde 3mal mit 70 ml CH₂Cl₂ extrahiert, mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Der Rückstand wurde destilliert, Sdp. 90°/0,04 Torr. Aus Äther/Pentan 3,7 g (69%) **2g** vom Smp. 39–40°.

C₈H₁₃BrO (205,094) Ber. C 46,84 H 6,38% Gef. C 46,78 H 6,39%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-brommethyl-2exo-norbornyl]ester (1g). Ein Gemisch von 2 g (9,7 mmol) **2g** und 1,84 g (9,7 mmol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei RT. gerührt. Dann wurden 30 ml 1N HCl zugegeben und 15 Min. weitergerührt. Darauf wurde 2mal mit CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und i.RV. eingedampft. Aus Hexan 3,1 g (89%) **1g** vom Smp. 95°.

C₁₅H₁₉BrO₃S (359,277) Ber. C 50,14 H 5,33% Gef. C 50,39 H 5,46%

Herstellung von 6exo-Methyl-2exo-norbornanol (2h). Eine Lösung von 2,05 g (10 mmol) **2g** in 100 ml Methanol wurde mit 3 g Triäthylamin und 1 g 10proz. Pd/C versetzt und 12 Std. unter

Normaldruck hydriert. Dann wurde die Lösung über *Celite* filtriert und i.R.V. eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 ml Äther aufgenommen und mit 2N KHCO_3 -Lösung 2mal gewaschen. Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen i.R.V. ergaben nach der Destillation 1,2 g (96%) **2h** vom Sdp. 80–82°/13 Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126,198) Ber. C 76,14 H 11,18 Gef. C 76,13 H 11,37%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-methyl-2exo-norbornyl]ester (1h). Wie üblich wurden 1,0 g (7,9 mmol) **2h** mit 2,25 g (11,8 mmol) Tosylchlorid umgesetzt. Aus Äther/Pentan 2,0 g (90%) vom Smp. 96–98° (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (280,38) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,09 H 7,28%

Herstellung von Essigsäure-[2-nitroäthylester]. Zu 27 g (296 mmol) 2-Nitroäthanol (*Fluka*) wurden bei 0° unter Rühren langsam 30 g (382 mmol) Acetylchlorid getropft. Das Gemisch wurde 90 Min. unter Rückfluss gehalten, eingedampft und destilliert: 38,3 g (97%), Sdp. 98–100°/10 Torr ([13]: 62–64°/1,3 Torr).

Herstellung von 2exo- und 2endo-Nitro-5-norbornen (3c bzw. 4c). Vgl. [13] [14]. Nach [15] wurden 56,4 g (425 mmol) Dicyclopentadien (*Fluka*) pyrolysiert und das Monomere direkt in ein auf 0° gekühltes Gemisch aus 23,4 g (285 mmol) wasserfreiem Natriumacetat, 270 ml 96proz. Äthanol und 222 mg (1 mmol) 2,5-Di(*t*-butyl)hydrochinon destilliert. Gleichzeitig wurden innert 5 Std. 38 g (284 mmol) Essigsäure-[2-nitroäthylester] bei 0° so zugetropft, dass immer ein Überschuss an Dien vorlag. Nach 30 Min. Rühren bei 25° wurde eingedampft, in Äther aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde 2mal mit 50 ml 1N KHCO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft: 30,5 g (77%) Gemisch **3c/4c** im Verhältnis 1:10, Sdp. 90–93°/10 Torr. – Nach 24stdg. Kochen unter Rückfluss von 34,5 g (248 mmol) des obigen Gemisches **3c/4c** in 30,3 g (300 mmol) Triäthylamin betrug das Verhältnis **3c/4c** 3:2. Fraktionierung über eine 1-m-Drehbandkolonne ergab 18,1 g (52%) *exo*-Isomeres **3c**, Sdp. 81,9–82,4°/10 Torr, sowie 8,85 g (25%) *endo*-Isomeres **4c**, Sdp. 90,0–90,4°/10 Torr, das teilweise kristallisierte. Redestillation der ersten Fraktion ergab 16,2 g (47%) praktisch reines **3c**. Das $^1\text{H-NMR}$. war mit dem von *Paasivirta* angegebenen [7b] identisch. Die reinen Isomeren **3c** und **4c** sind bei –18° stabil, bei 22° tritt allmähliche Isomerisierung ein.

Herstellung des Gemisches von 5exo- und 6exo-Nitro-2exo-norbornanol (5c/2i). Zu 1,97 g (52 mmol) NaBH_4 in 10 ml abs. Diglyme wurden unter N_2 bei 25° langsam 14,8 g (104 mmol) Bortrifluoridätherat in 20 ml Diglyme getropft. Das gebildete Diboran wurde mittels eines langsamen N_2 -Stromes in die Lösung von 14,5 g (104 mmol) **3c** in 50 ml abs. Tetrahydrofuran bei 24–26° geleitet. Nach 3–5 Std. wurde der Diboran-Generator auf 50–80° erwärmt und das Einleiten nach 30 Min. unterbrochen. Das überschüssige Diboran wurde unter Eiskühlung mit ca. 2,5 ml Wasser zersetzt. Dann wurden 35 ml 3M wässrige Natriumacetat-Lösung (105 mmol) zugegeben und darauf unter starkem Rühren und Kühlen 12 ml 30proz. Wasserstoffperoxid bei 30–50° zugetropft. Nach 18 Std. Rühren wurde mit NaCl gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Destillation lieferte 13,54 g (83%) Gemisch **2i/5c** vom Sdp. 103–105°/0,01 Torr. $^{13}\text{C-NMR}$.: ca. 75% 2,6-Isomeres **2i** und 25% 2,5-Isomeres **5c**.

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-nitro-2exo-norbornyl]ester (1i). In 8 ml abs. Pyridin wurden 1,57 g (10 mmol) **2i/5c** mit 2,29 g (12 mmol) Tosylchlorid höchstens 2 Tage bei 25°, d.h. bis zu 90%, umgesetzt, um die Epimerisierung der Nitrogruppe zu vermeiden. Das Gemisch wurde mit 2 ml Eiswasser und dann mit Äther geschüttelt und die Ätherphase mit 2N HCl, 2N KHCO_3 und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Fraktionierte Kristallisation aus abs. Äther/Hexan 1:1 und dann 5:1 lieferte 780 mg (25%) reines **1i**, Smp. 102–103°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ (311,35) Ber. C 54,02 H 5,51 N 4,50% Gef. C 54,00 H 5,40 N 4,48%

Herstellung des p-Toluolsulfonsäure-Salzes von p-Toluolsulfonsäure-[6exo-amino-2exo-norbornyl]ester (1j). Eine Lösung von 1,0 g (3,2 mmol) **1i** in 40 ml Äthanol wurde in Gegenwart von 5 g *Raney-Nickel* und 684 mg (3,6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat bei 24°/742 Torr hydriert. Nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff (3 Mol-Äquiv.) wurde filtriert und eingedampft. Aus Methanol/Äther 920 mg (64%) Salz von **1j**, Smp. 190–191°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{S}_2$ (453,57) Ber. C 55,62 H 6,00 N 3,09% Gef. C 55,66 H 6,17 N 3,12%

Herstellung von N-(6-exo-Tosyloxy-2-exo-norbornyl)acetamid (II). Die Lösung von 65,2 mg (0,663 mmol) Kaliumacetat und 250 mg (0,552 mmol) **Ij** in 4 ml Acetanhydrid wurde 3 Std. bei 25° gehalten. Nach kurzem Erwärmen auf 60° wurde mit 4 ml Methanol versetzt, 10 Min. unter Rückfluss gekocht und i.V. eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml CHCl₃ aufgenommen, die Lösung mit 2N NaOH und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Äther 169 mg (94%), Smp. 128-129°.

C₁₆H₂₁NO₄S (323,41) Ber. C 59,43 H 6,55 N 4,33% Gef. C 59,55 H 6,68 N 4,29%

Herstellung des p-Toluolsulfonsäure-Salzes von p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-dimethylamino-2-exo-norbornyl]ester (Ik). Wie oben wurden 750 mg (2,4 mmol) **Ii** mit 2,25 g Raney-Nickel in Gegenwart einer Lösung von 513 mg (2,7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in Äthanol hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff (3 Mol-Äquiv., 5 Std.) wurden 0,45 g (5,4 mmol) 38proz. wässrige Formaldehydlösung zugegeben und bis zum Stillstand weiter hydriert. Nach Filtration, Eindampfen und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol/Äther wurden 700 mg (61%) Salz von **Ik** erhalten, Smp. 150-151°.

C₂₃H₃₁NO₆S₂ (481,62) Ber. C 57,37 H 6,49 N 2,91% Gef. C 57,37 H 6,42 N 2,83%

Herstellung von Essigsäure-[6-exo-hydroxy-2-exo-norbornyl]ester (2o). Diboran aus 675 mg (17,32 mmol) NaBH₄ und 3,38 ml (26,9 mmol) Bortrifluorid-ätherat in Diglyme wurde mit N₂ langsam in eine Lösung von 4,05 g (26,6 mmol) Essigsäure-[5-norbornen-2-exo-yl]ester (**3d**) [8] in 25 ml abs. THF bei 25° geleitet. Nach 1 Std. wurde der Diboran-Generator 1 Std. auf 60-70° erwärmt und dann die Einleitung abgebrochen. Überschüssiges Diboran wurde mit 0,6 ml Wasser zerstört. Dann wurden 3,1 ml 30proz. H₂O₂-Lösung (27 mmol) zugegeben und unter starkem Rühren langsam 35 ml 1M Phosphatpufferlösung⁴⁾ zugetropft. Nach 18 Std. wurde die wässrige Phase mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel⁵⁾ mit THF/Hexan 1:4 lieferte 0,72 g (16%) kristallinen Essigsäure-[5-exo-hydroxy-2-exo-norbornyl]ester (**5d**) sowie 1,75 g (39%) öliges **2o**.

C₉H₁₄O₃ (170,20) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,55 H 8,30%

Herstellung von Essigsäure-[6-exo-tosyloxy-2-exo-norbornyl]ester (Io). Wie üblich wurden 3 g (17,64 mmol) **2o** mit 5,15 g (27,05 mmol) Tosylchlorid in 13,5 ml abs. Pyridin bei 25° umgesetzt. Aus Äther/Petroläther 4,60 g (81%) **Io**, Smp. 66-67°.

C₁₆H₂₀O₅S (324,40) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,24 H 6,44%

Herstellung von p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-hydroxy-2-exo-norbornyl]ester (Im). Eine Lösung von 1,623 g (5 mmol) **Io** und 0,95 g (5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in abs. Methanol wurde 18 Std. bei 25° stehen gelassen. Die Lösung wurde bei 20°/13 Torr eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und dieser durch 20 g Kieselgel filtriert, um die Säure zu entfernen. Eindampfen der Äther-Eluate bei 30° lieferte 1,25 g (88%) **Im** als viskoses Öl, das sich allmählich durch Fragmentierung zersetzt [1].

C₁₄H₁₈O₄S (282,36) Ber. C 59,56 H 6,43% Gef. C 59,61 H 6,42%

Herstellung von Essigsäure-[6-exo-methoxy-2-exo-norbornyl]ester (6b). Ungefähr 645 mg (ca. 15 mmol) mit Pentan gewaschenes Natriumhydrid wurden mit 10 ml Methyljodid und 1,0 g (5,88 mmol) **2o** in 8 ml abs. Äther versetzt. Nach 2tägigem Rühren wurde durch eine Glasfritte filtriert und eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 120-140°/11 Torr lieferte 965 mg (89%) **6b** als Öl.

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,32 H 8,92%

Herstellung von 6-exo-Methoxy-2-exo-norbornanol (2n). In 8 ml Methanol wurden 900 mg (4,88 mmol) **6b** und 843 mg (15 mmol) KOH 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab nach der Destillation im Kugelrohr bei 130-140°/11 Torr 580 mg (83%) **2n** als Öl.

C₈H₁₄O₂ (142,20) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,33 H 10,16%

⁴⁾ Aus 68 g KH₂PO₄, 87 g K₂HPO₄ und Wasser bis 500 ml; pH ca. 6.

⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. R. Maurer, Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für die Durchführung dieser Trennung.

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure-[6*exo*-methoxy-2*exo*-norbornyl]ester (**1n**). Wie üblich wurden 300 mg (2,11 mmol) **2n** mit Tosylchlorid in Pyridin umgesetzt. Aus Äther/Pentan 1:5 520 mg (83%) **1n**, Smp. 48–50,5°.

Umsetzung von **1m** mit Diazomethan in abs. Äther in Gegenwart von wenig Bortrifluorid-ätherat ergab dasselbe Produkt in 39% Ausbeute.

$C_{15}H_{20}O_4S$ (296,38) Ber. C 60,80 H 6,80% Gef. C 60,82 H 6,96%

Herstellung von Essigsäure-[6*exo*-brom-2*exo*-norbornyl]ester (**6c**). In einem Druckgefäß wurden 900 mg (2,77 mmol) Essigsäure-[6*endo*-tosyloxy-2*exo*-norbornyl]ester (**8**) [9] und 1,441 g (16,6 mmol) wasserfreies Lithiumbromid in 4 ml abs. Dimethoxyäthan 5 Std. auf 100° erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab ein Öl, das im Kugelrohr bei 60–65°/0,01 Torr destilliert wurde: 600 mg (93%) gas-chromatographisch einheitliches **6c**.

$C_9H_{13}BrO_2$ (233,11) Ber. C 46,37 H 5,62% Gef. C 46,11 H 5,58%

Herstellung von 6*exo*-Brom-2*exo*-norbornanol (**2p**). Wie für **1o** → **1m** beschrieben, wurden 540 mg (2,32 mmol) **6c** mit 441 mg (2,32 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 2,5 ml abs. Methanol umgeestert. Destillation des Rohproduktes im Kugelrohr bei 55–60°/0,01 Torr ergab 405 mg (91%) gas-chromatographisch einheitliches **2p**.

$C_7H_{11}BrO$ (191,07) Ber. C 44,00 H 5,80% Gef. C 43,76 H 5,92%

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure-[6*exo*-brom-2*exo*-norbornyl]ester (**1p**). Die Umsetzung von **2p** mit Tosylchlorid in Pyridin ergab nach Kristallisation aus Äther/Pentan 96% **1p**, Smp. 101–102°.

$C_{14}H_{17}BrO_3S$ (345,35) Ber. C 48,70 H 4,96% Gef. C 48,51 H 4,89%

Herstellung von 6*exo*-Methylthio-2*exo*-norbornanol (**2q**). Die Lösung von 1,08 g (15,4 mmol) Natriummethylthiolat [16] und 1,0 g (3,08 mmol) Essigsäure-[6*endo*-tosyloxy-2*exo*-norbornyl]ester (**8**) [9] in 10 ml abs. *t*-Butylalkohol wurde 1 Std. bei 100° im Druckgefäß erhitzt. Nach Eindampfen i.V. wurde in Äther aufgenommen, filtriert und das Filtrat an 25 g Kieselgel chromatographiert. Die Eluate wurden eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 110–120°/11 Torr destilliert: 236 mg (48%) öliges **2q**, das für die nächste Stufe eingesetzt wurde.

Herstellung von *p*-Toluolsulfonsäure-[6*exo*-methylthio-2*exo*-norbornyl]ester (**1q**). Obiges Rohprodukt **2q** wurde wie üblich mit Tosylchlorid in Pyridin umgesetzt. Aus Äther 94% **1q**, Smp. 109–111°.

$C_{15}H_{20}O_3S_2$ (312,44) Ber. C 57,68 H 6,46% Gef. C 57,43 H 6,54%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Tetrahedron Letters* 1979, 473, 1901 und 1905; C.A. Grob, *Nachr. chem. techn. Lab.* 28, 165 (1980).
- [2] S. Beckmann, G. Eder & H. Geiger, *Chem. Ber.* 102, 815 (1969).
- [3] G. W. Oxe & D. Wege, *Tetrahedron Letters* 1969, 3513.
- [4] P. von R. Schleyer, P. J. Stang & D. J. Raber, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4725 (1970).
- [5] G. C. Levy & G. L. Nelson, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance', Wiley Interscience 1972.
- [6] E. R. H. Walker, *Chem. Soc. Rev.* 5, 23 (1976); L. I. Zakharkin & I. M. Khorlina, *Tetrahedron Letters* 1962, 619.
- [7] a) J. D. Roberts, C. C. Lee & W. H. Saunders, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4501 (1954); b) J. Paasivirta, *Suomen Khemist.* 38 B, 130 (1965).
- [8] E. F. Magoon & L. H. Slauch, *J. organometal. Chemistry* 55, 409 (1973).
- [9] Vgl. W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Helv.* 63, 816 (1980).
- [10] W. Fischer, C.A. Grob & H. Katayama, *Helv.* 59, 1953 (1976).
- [11] G. Zweifel & H. C. Brown, 'Organic Reactions' 13, 1 (1963).
- [12] E. Shaw, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6021 (1959).
- [13] R. B. Kaplan & H. Shechter, *J. org. Chemistry* 26, 982 (1961).
- [14] H. Feuer, R. Miller & C. B. Lawyer, *J. org. Chemistry* 26, 1357 (1961).
- [15] R. B. Moffett, 'Organic Syntheses', Coll. Vol. IV, 238 (1961).
- [16] E. Bittmann & K. A. Jensen, *Bull. Soc. chim. France* (5), 3, 2318 (1936).