

200. Synthese einiger 1,2-Dihalogen-norbornane

von Ernst-Peter Krebs¹⁾ und Reinhart Keese²⁾³⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(13. VIII. 82)

Synthesis of some 1,2-Dihalogenonorbornanes

Summary

The synthesis of 1,2*exo*-Dibromo-norbornane as well as the preparation of the configurational isomers of 2-bromo-1-iodo- and 2-chloro-1-iodo-norbornane are described.

Einleitung. – Von den vielen bekannt gewordenen Methoden zur Herstellung von *Bredt*-Olefinen [1] eignet sich die reduktive Eliminierung von entsprechend 1,2-disubstituierten Norbornanen für die Bildung von $\Delta^{1,2}$ -Norbornen [2] bisher am besten. Um mit der Hilfe des Konkurrenzprinzips [3] nachzuweisen, dass bei dieser Reaktion freies $\Delta^{1,2}$ -Norbornen auftritt, wurden konfigurationsisomere 1,2-Dihalogen-norbornane benötigt. Darüber hinaus war von Interesse, welche Rolle die Natur der Halogene bei der durch Lithiumalkyle eingeleiteten reduktiven Bisdehalogenierung spielt. Wir berichten hier zunächst über die Herstellung von 1,2*exo*-Dibrom-norbornan (**3**) sowie der konfigurationsisomeren 1,2-Dihalogen-norbornane **11a/18a** und **11b/18b**.

Das Konzept zur Synthese der benötigten 1,2*exo*-Dihalogen-norbornane beruht auf definierten Umlagerungen leicht zugänglicher Vorläufer mit Norbornanstruktur. Wenn notwendig, wurden Substitutionsreaktionen angeschlossen, von denen bekannt oder zu vermuten war, dass sie mechanistisch über Radikale ablaufen. Dabei wurde erwartet, dass die radikalischen Zwischenprodukte ohne Gerüstumlagerungen reagieren und zum Radikalzentrum α -ständige Halogensubstituenten erhalten bleiben.

*Synthese des 1,2*exo*-Dibrom-norbornans (3).* Norcampher (**1**) reagiert mit Dibromtrichlorphosphan zu 2,2-Dibrom-norbornan (**2**). Wie 2,2-Dichlor-norbornen [**4**] isomerisiert sich **2** in Gegenwart einer *Lewis*säure – hier Aluminiumtribromid – zu 1,2*exo*-Dibrom-norbornan (**3**). Die Konfiguration von **3** ergibt sich zunächst aus

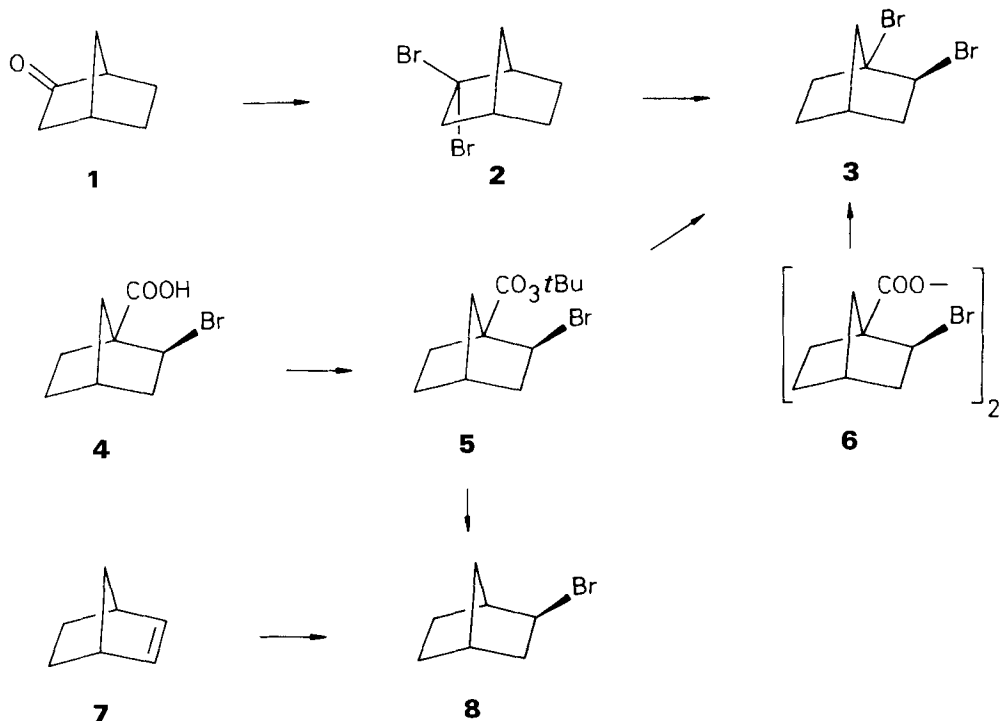
¹⁾ Gegenwärtige Adresse: *F. Hoffmann-La Roche AG*, CH-4002 Basel.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

³⁾ Korrespondenzautor.

mechanistischen Erwägungen [4]. Diese wird durch die grössere Reaktivität des *exo*-ständigen Br-Atoms eingeleitet und verläuft analog zu den Umlagerungen von 2,2-Dichlor- und 2,2-Dijod-norbornan [5] sowie von **10a** und **10b**.

Schema 1



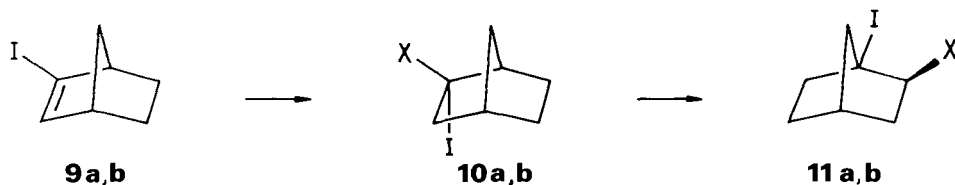
Unabhängig von diesen mechanistischen Überlegungen wurde die Konfiguration durch eine weitere Synthese von **3** festgelegt: Ausgehend von 2*exo*-Brom-norbornancarbonsäure (**4**), deren Konfiguration bekannt ist [6], kann **3** durch Zersetzung des entsprechenden Percarbonsäure-*t*-butylesters (**5**) oder des entsprechenden Diacylperoxides (**6**) in Bromtrichlormethan oder Tetrabrommethan hergestellt werden. Dass die Konfiguration des Substituenten in 2*exo*-Stellung bei dieser radikalisch ablaufenden [7] decarboxylierenden Substitution am Brückenkopf nicht tangiert wird, geht aus der Tatsache hervor, dass bei der Zersetzung von **5** in Cumol 2*exo*-Brom-norbornan (**8**) entsteht, das mit dem aus **7** hergestellten [8] identisch ist⁴⁾. Diese Beweisführung ist unseres Erachtens nur dann gerechtfertigt, wenn die H-Abstraktion aus Cumol langsamer als die von Brom aus Bromtrichlormethan verläuft. Wenn unter diesen Voraussetzungen 2*exo*-Brom-norbornan (**8**) entsteht, ist eine Isomerisierung auf der Radikalstufe unter Bildung von 2*endo*-Brom-1-norbornyl aus-

⁴⁾ Bei der Reaktion von Cyclopentadien mit Vinylbromid [8][14] wird neben 5*endo*-Brom-norborn-2-en auch 5*exo*-Brom-norborn-2-en gebildet. Aus letzterem entsteht durch Hydrierung ebenfalls die Verbindung **8**.

zuschliessen. Würde die H-Abstraktion aus Cumol hingegen rascher sein, könnte sich zwischen die Geschwindigkeit dieser und der Br-Abstraktion durchaus die Isomerisierungsreaktion schieben. Die Erhaltung der Konfiguration bei der Bildung von **3** wäre dann nicht zweifelsfrei. Da Methylradikale bei 65° mit Bromtrichlormethan *ca.* 500mal rascher als mit Cumol reagieren [9a], ist die mechanistische Verknüpfung der Konfiguration von **3** mit **5** gegeben. Wie weiter unten erwähnt wird, wurden die Dihalogenide **11a** und **18a,b** durch thermische Zersetzung entsprechender Perester in Gegenwart von Jod hergestellt. Wie bei der Reaktion **5** → **3** (bzw. **6** → **3**) gilt als gesichert, dass während dieser Jodierungsreaktion die Konfiguration des Halogensubstituenten in 2-Stellung erhalten bleibt, da Kohlenstoffradikale mit Jod fast diffusionskontrolliert reagieren [9b]. Weiter wird diese Annahme durch die Beobachtung gestützt, dass die Zersetzung des Peresters **17a** mit Jod das Dihalogenid **18a** liefert, das seinerseits bei der Reaktion mit *t*-Butyllithium und Methanol *2endo*-Bromnorbornan ergibt (siehe weiter unten).

Synthese des 2exo-Brom-1-jodo- und des 2exo-Chlor-1-jodo-norbornans (11a) und (11b). Bei der Reaktion von 2-Jod-2-norbornen (**9**) [5] mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff entstehen die geminalen Dihalogenide **10a** und **10b**, deren Konfiguration aus der bevorzugten *exo-syn*-Reaktivität von 2-Norbornen [10] folgt. Weiter wird die Struktur von **10a** und **10b** durch die Produkte der mit *Lewis*säuren katalysierten Umlagerung erhärtet: erfahrungsgemäss wandert bei Umlagerungen in der Norbornan-Reihe u. a. aus stereoelektronischen Gründen [10][11] bevorzugt ein *2exo*-Substituent rascher als ein *2endo*-Substituent.

Schema 2

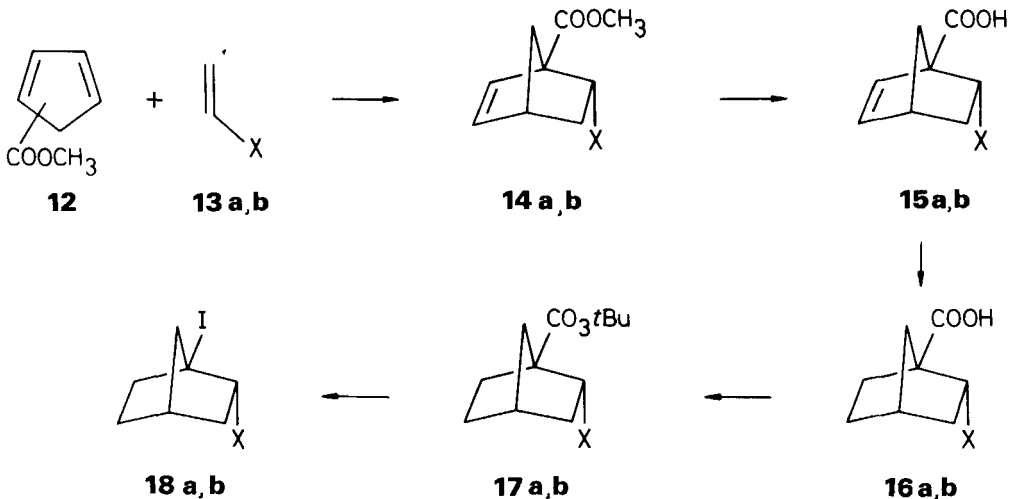


a) X = Br, b) X = Cl

Neben dieser mechanistischen Verknüpfung wurde **11a** bei der thermischen Zersetzung des Percarbonsäureesters **5** mit Jod in sehr guter Ausbeute erhalten. Zudem ist **11a** das Hauptprodukt bei der Bestrahlung von **4** und *t*-Butylhypojodit nach *Barton et al.* [12].

Synthese des 2endo-Brom-1-jod- und des 2endo-Chlor-1-jod-norbornans (18a) und (18b). Bei der Reaktion von Cyclopentadiencarbonsäuremethylester (**12**) [13] mit Vinylbromid bzw. -chlorid entstehen Gemische von Cycloaddukten, aus denen durch fraktionierte Destillation die Ester **14a** bzw. **14b** angereichert werden können. Durch Verseifung und weitere Behandlung mit Basen können schliesslich die Halogencarbonsäuren **15a** und **15b** rein erhalten werden.

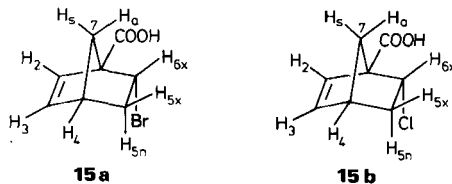
Schema 3



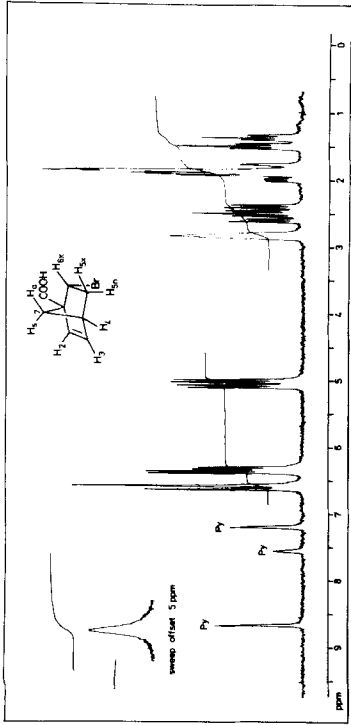
a) X = Br; b) X = Cl

Die *endo*-Konfiguration des Substituenten in 2-Stellung beider Verbindungen folgt aus ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die das Aufspaltungsmuster 1. Ordnung zeigen (*Figur*). Bemerkenswert ist, dass **15a** und **15b** praktisch gleiche Kopplungskonstanten zeigen. Für die *endo*-Konfiguration des Halogensubstituenten in 6-Stellung sind vor allem die in der *Tabelle* angegebenen Daten von Bedeutung.

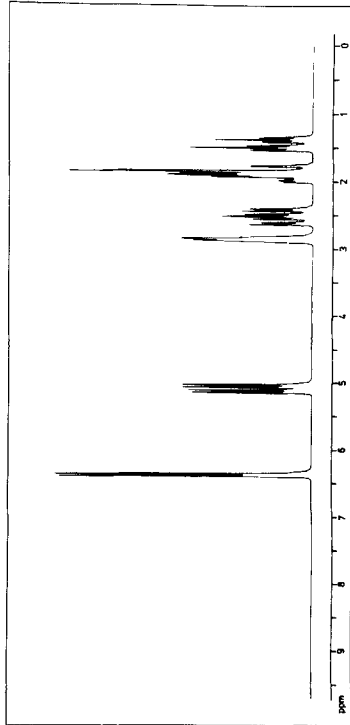
Tabelle. a) *Chemische Verschiebungen und Kopplungsmuster 1. Ordnung von 15a und 15b* (δ in ppm mit TMS als internem Standard in (D_5) Pyridin)
 b) *Kopplungskonstanten von 15a und 15b* (in Hz)



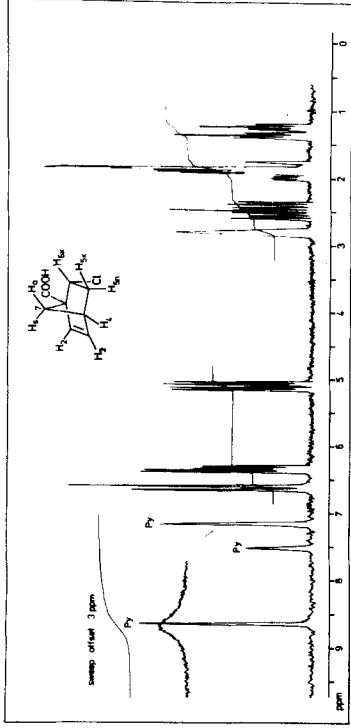
a)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5x)	H(5n)	H(6x)	H(7s)	H(7a)
15a	7,61	6,36	2,84	2,5	1,43	5,07	1,95	1,81
	<i>d</i>	<i>d</i> × <i>d</i>	<i>m</i>	<i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i> × <i>t</i>	<i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i>
15b	6,66	6,36	2,82	2,49	1,30	5,13	1,95	1,82
	<i>d</i>	<i>d</i> × <i>d</i>	<i>m</i>	<i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i> × <i>t</i>	<i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i>	<i>d</i>
b)	H(2)–H(3)	H(3)–H(4)	H(4)–H(5x)	H(4)–H(7s)	H(4)–H(7a)	H(5x)–H(5n)	H(5x)–H(6x)	H(5n)–H(6x)
15a	6,0	3,0	3,0	2,0	1,0	12,0	8,0	3,5
15b	6,0	3,0	3,0	2,0	1,0	12,0	8,0	3,5



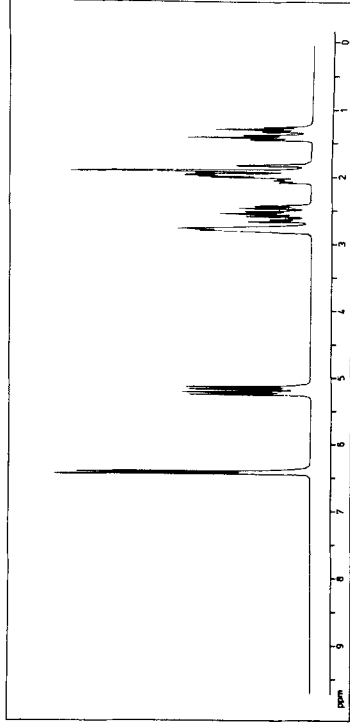
15a gemessen



15a berechnet ohne H(2)



15b gemessen



15b berechnet ohne H(2)

Figur. ¹H-NMR.-Spektren von 15a und 15b

Die chemische Verschiebung der geminalen Protonen H(5x) (**15a**: 2,5; **15b**: 2,49 ppm) und H(5n) (**15a**: 1,34; **15b**: 1,30 ppm) entsprechen der Lage von H(5x) und H(5n) in *6endo*-Brom- bzw. *5endo*-Chlor-norbornen [14]. Wie zu erwarten, weisen diese geminalen Protonen je 3 Kopplungskonstanten auf (vgl. *Tabelle*). Abgesehen von der geminalen Kopplung mit H(5n) und der vicinalen mit H(6x) koppelt H(5x) mit H(4) am Brückenkopf, während H(5n) eine Fernkopplung mit H(7s) zeigt. Die chemische Verschiebung von H(6x) in **15a** bzw. **15b** liegt mit $\delta = 5,07$ bzw. 5,13 ppm im erwarteten Bereich; das Signal ist Teil eines *ABX*-Systems und zeigt keine Kopplung mit H(7s). Zudem wird die *exo*-Konfiguration von H(6x) in **15a** bzw. **15b** dadurch gestützt, dass die *cis*-Kopplung $J_{H(6x)-H(5x)}$ mit 8 Hz grösser als die *trans*-Kopplung $J_{H(6x)-H(5n)}$ mit 3,5 Hz ist [14].

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das aus der *6endo*-Bromcarbonsäure **15a** erhaltene *2endo*-Brom-1-jod-norbornan (**18a**) bei der Reaktion mit *t*-Butyllithium und danach mit Methanol ein Brom-norbornan ergibt, das mit unabhängig hergestelltem *2endo*-Brom-norbornan [8] identisch war [2b].

Die durch Hydrierung erhaltenen *2endo*-Halogen-norbornancarbonsäuren **16a** und **16b** wurden in die Perester **17a** und **17b** umgewandelt. Diese wurden wie in der *exo*-Reihe der decarboxylierenden Jodierung unterworfen. Diese decarboxylierende Substitution durch Thermolyse der Percarbonsäure-*t*-butylester hat den Vorteil, dass die ursprüngliche Carboxylgruppe sowohl durch Wasserstoff (aus Cumol) als auch durch Halogen (aus Tetrachlorkohlenstoff bzw. Bromtrichlormethan) ersetzt werden kann. Die Substitution der Carboxylgruppe durch ein I-Atom zur Herstellung von 1-Jod-norbornanen erwies sich als brauchbare Alternative zur Reaktion mit Bleitetraacetat/Jod [15] und war der decarboxylierenden Jodierung von **4** mit *t*-Butylhypoiodit [12] in Ausbeute und reproduzierbarer Reaktionsführung überlegen. Die konfigurationsisomeren 2-Halogen-1-jod-norbornane **11a/18a** und **11b/18b** reagieren mit Butyllithium unter Jodid/Lithium-Austausch. Bei der anschließenden Eliminierung entsteht $\Delta^{1,2}$ -Norbornen [2].

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Wenn nicht anders vermerkt, wurden Reaktionsansätze aufgearbeitet, indem die Gemische auf Eis gegossen und mit den angegebenen Reagenzien behandelt wurden. Die wässrige Phase wurde 3mal ausgeäthert, die gesamte organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (RV.) im Wasserstrahlvakuum (i. V.) entfernt. Für die Gas-Chromatographie wurde ein *Varian-Aerograph P-90* (He als Trägergas) mit Glaskolonnen (stationäre Phase *Carbowax 20M (CW)* oder *Apiezon L (AL)*), für präparative Trennungen ein Gerät *Perkin-Elmer F 21* (N_2 als Trägergas) verwendet. Rf-Werte wurden auf Dünnschichtplatten (*Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄*) bestimmt; zur Chromatographie wurde *Merck Kieselgel (0,05–0,2)* und Aluminiumoxid, basisch, (*Woelm, Aktivität I*) verwendet. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einem *Tottoli*-Gerät gemessen und sind nicht korrigiert. Die IR.-Spektren (Absorptionsbanden in cm^{-1}) wurden, wenn nicht anders vermerkt, in $CHCl_3$ mit einem *Perkin-Elmer 125* und *257* Infrarotspektrometer (*vs*=sehr stark, *s*=stark, *m*=mittel, *w*=schwach), die 1H -NMR.-Spektren (chemische Verschiebungen in ppm bzgl. TMS (=0 ppm) als interner Standard, Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *m*=Multipllett), wenn nicht anders vermerkt, in $CDCl_3$, mit den Geräten *Varian A 60* und *HA-100* gemessen. Die Massenspektren (*Hitachi-Perkin-Elmer RMU-A* und *RMU-6D*) sind in *m/z* (%) angegeben.

Herstellung von 2,2-Dibrom-norbornan (2) [16]. Eine Mischung aus 12 g (0,087 mol) Phosphortrichlorid (*Fluka*) und 10,2 g (0,064 mol) Brom wurde über Nacht im Eisbad stehen gelassen. Dann wurde bei 0° unter Rühren langsam 7,0 g (0,064 mol) Norcampher (**1**) in kleinen Portionen zugegeben. Nach 2 Std. Rühren hatte die anfänglich rote Lösung RT. und eine gelbe Farbe erreicht. Das Gemisch wurde

50 g Eis, das mit 100 ml Äther überschichtet war, gegossen und unter weiterer Eiskühlung vorsichtig mit einer NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Nach dem Aufarbeiten und einer Kugelrohrdestillation ($40^\circ/0,1$ Torr) verblieben 13 g farbloses Öl, das gemäss GC. (CW) aus drei Komponenten im Verhältnis 12:8:80 bestand. Für die Isomerisierung **2** \rightarrow **3** wurde das Destillat an Silicagel mit CH_2Cl_2 chromatographiert und das erhaltene Gemisch von **2** und **3** als solches verwendet. Analysenreines **2** wurde durch GC.-Trennung erhalten. Rf. (Pentan) 0,55, $n_D^{20} = 1,555$. – IR. (liquid): 2970_s, 2950_s, 2870_s, 1450_s, 1440_s, 1305_s, 1070_s, 950_s, 900_s, 670_s. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,05–3,20 (Signalhaufen). – MS.: 176 (7), 175 (95), 174 (11), 173 (99), 93 (100), 91 (22), 77 (24), 67 (26), 65 (29).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (253,98) Ber. C 33,10 H 3,95 Br 62,93% Gef. C 33,34 H 4,01 Br 62,91%

Herstellung von 1,2exo-Dibrom-norboman (3) [16]. Zu einer Lösung von 1–3 g AlBr_3 in 800 ml CS_2 wurden bei 0° 62 g (0,246 mol) eines chromatographisch gereinigten Gemisches von **2** und **3** getropft, wobei die Farbe von gelb nach rötlich umschlug. Das Gemisch wurde noch 2 Std. bei dieser Temp. belassen und ergab nach dem Aufarbeiten 54,1 g eines rötlichen Öls, das gemäss GC. (CW) zu 90% aus **3** bestand. Analysenreines **3** wurde durch Destillation durch eine Drehbandkolonne (System Dr. Abegg) erhalten (Sdp. $62^\circ/0,12$ Torr). Rf. (Pentan) 0,40, $n_D^{19} = 1,5566$. – IR.: (Substanz) 2970_s, 2950_s, 2870_s, 1450_s, 1310_s, 1295_s, 1225_s, 1215_s, 990_s, 950_s, 775_s. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,7–2,8 (*m*, 9H); 4,2 (*d* \times *d* \times *d*, *J* = 7,6, 3,0 und 2,0, 1H). – MS.: 254 (4), 176 (6), 175 (98), 174 (8), 173 (100), 93 (91), 77 (26), 67 (27), 65 (30), 39 (25).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (253,98) Ber. C 33,10 H 3,97 Br 62,93% Gef. C 33,37 H 3,69 Br 62,80%

Herstellung des Säurechlorids von 4 [17]. Eine Lösung von 30 g (0,138 mol) **4** [6a] in 50 ml (0,7 mol) SOCl_2 wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des überschüssigen SOCl_2 i. V. ($40^\circ/9$ Torr) wurde der Rückstand umkristallisiert. Ausbeute: 26,3 g (81%), Smp. $52,5^\circ$. – IR.: 2990_s, 1792_s, 1305_s, 1120_s, 850_s. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,2–2,6 (*m*, 9H); 4,3 (*m*, 1H). – MS.: 204 (6), 203 (20), 202 (7), 201 (72), 175 (26), 173 (27), 157 (34), 129 (37), 93 (100), 91 (30), 79 (20), 77 (38), 67 (36), 65 (29).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrClO}$ (237,35) Ber. C 40,45 H 4,24 Br 33,64 Cl 14,93%
Gef. „ 40,64 „ 4,24 „ 33,59 „ 14,98%

*Herstellung von 2exo-Brom-norboman-1-percarbonsäure-*t*-butylester (5)* [17]. – Das Natriumsalz von *t*-Butylhydroperoxid [18] wurde aus 6,3 g 95proz. (70 mmol) *t*-Butylhydroperoxid [19] und 1,5 g (62,5 mmol) Natriumhydrid in 300 ml Äther hergestellt. Die Suspension wurde bei -5° bereitet und 24 Std. bei RT. mit einem Vibromischer vermengt, wobei eine beachtliche Volumenzunahme zu beobachten war. Das gebildete Salz wurde abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und bei RT. getrocknet. Nach [20] besass das Salz (0,7 g) eine Peroxidaktivität von 89%; der Basengehalt betrug 99% (0,1 N H_2SO_4 , Methylorange).

Eine Suspension aus 1,66 g 89proz. (14,8 mmol) Natrium-*t*-butylperoxid und 1,20 g (5,2 mmol) Säurechlorid von **4** wurde in 20 ml Äther bei -3° bereitet und 1 Std. mit einem Vibromischer vermengt. Nach Filtration durch *Celite* wurde i. V. eingedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert: 1,29 g (91%), Smp. $35,5$ – $36,5^\circ$. – IR.: 2980_s, 2890_s, 1765_s, 1455_s, 1395_s, 1370_s, 1310_s, 1180_s, 1140_s, 1130_s. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,38 (*s*, 9H); 1,4–2,5 (*m*, 9H); 4,19 (*m*, 1H). – MS.: 254 (0,3), 253 (0,7), 252 (0,3), 96 (24), 95 (100), 93 (36), 84 (36), 79 (27), 67 (87), 66 (42), 65 (23), 59 (32), 58 (75), 55 (20), 53 (24), 44 (58), 41 (59); (*m**: 49).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3$ (291,19) Ber. C 49,48 H 6,53 Br 27,44% Gef. C 49,22 H 6,51 Br 27,61%

Herstellung von 1,2exo-Dibrom-norboman (3) aus 5. Eine Lösung von 0,473 g (1,62 mmol) **5** in 30 ml CBrCl_3 wurde 75 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Abdampfen von CBrCl_3 verbleibende braunrote Rückstand wurde mit Pentan chromatographiert und ergab durch Kugelrohrdestillation (Sdp. 90 – $110^\circ/0,5$ Torr) 0,18 g 97proz. **5** (Ausbeute 42,3%). Gas-chromatographisch (CW) gereinigtes Produkt ($n_D^{20} = 1,5615$) war im IR.-Spektrum identisch mit dem aus **2** hergestellten **3**.

Herstellung von Di(2exo-brom-norboman-1-yl-formoyl)peroxid (6) [17]. In eine Mischung aus 0,216 g (2,7 mmol) Natriumperoxid und 1,12 g (4,7 mmol) Säurechlorid von **4** in 30 ml CH_2Cl_2 wurde unter kräftigem Rühren bei 0° ein feuchter N_2 -Strom eingeleitet. Nach 30 Std. wurde abfiltriert und das Diacylperoxid **6** aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 0,42 g (54%), Smp. 114 – 115° . Diese Substanz verursachte Kopfschmerzen und Würgeiz. – IR.: 2975_s, 1800_s, 1775_s, 1450_s, 1310_s, 1270_s, 1185_s,

1125s, 990s. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,0–2,6 (Signalhaufen, 18H); 4,1–4,35 (*m*, 2H). – MS.: 394 (3), 392 (6), 390 (3), 350 (3), 348 (6), 346 (3), 139 (82), 95 (91), 93 (47), 77 (22), 67 (100), 66 (33), 65 (22), 44 (43), 41 (27).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_4$ (436,16) Ber. C 44,06 H 4,62 Br 36,65% Gef. C 43,93 H 4,52 Br 36,75%

Herstellung von 1,2-exo-Dibrom-norbornan (3) aus 6. Im Kugelrohr wurde eine Mischung aus 0,58 g (1,33 mmol) **6** und 2 g (6 mmol) CBr_4 innerhalb 10 Min. auf 250° erhitzt. Das Destillat wurde mit Hexan durch Silicagel filtriert und ergab nach erneuter Kugelrohrdestillation bei $80^\circ/0,2$ Torr 0,3 g (52%) **3**. Das IR-Spektrum von gas-chromatographisch (CW) gereinigtem Dibromid war mit dem aus **2** hergestellten **3** identisch.

Herstellung von 2-exo-Brom-norbornan (8). Eine Mischung aus 0,2 g (0,68 mmol) **5** und 1,7 g Cumol wurde bei 130° unter Ar langsam destilliert. Der Rückstand ergab nach Kugelrohrdestillation 0,54 g (55%) **8**. Eine gas-chromatographisch gereinigte Probe war im IR-Spektrum identisch mit dem 2-exo-Bromnorbornan, das aus **7** nach [8] hergestellt wurde.

Herstellung von 2-exo-Brom-2-endo-jod-norbornan (10a). In eine Lösung von 1,419 g (6,44 mmol) 2-Jod-2-norbornen (**9**) [5] in 30 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei 0° so lange HBr eingeleitet, bis im DC. (Laufmittel Pentan, Rf 0,5) kein **9** mehr festgestellt wurde. Nach 4 Std. wurde 2mal mit 60 ml ges. NaHCO_3 -Lösung unter Zusatz von 5 ml wässrig. 2 M Na_2SO_3 geschüttelt. Nach dem Trocknen und Einengen verblieben 1,770 g eines Öles, das 2mal bei -70° aus 8 ml Pentan kristallisiert wurde. Nach 2,5stdg. Aufbewahren i. HV. bei 0° wurden 1,167 g (60%) Dihalogenid **10a** als leicht rosa gefärbtes Öl erhalten. Rf (Pentan) 0,45, $n_D^{20} = 1,6086$. – IR. (KBr): 2970s, 2950s, 2870s, 1452s, 1446s, 1305s, 1062s, 950s, 930s, 754s, 654vs. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 1,0–2,3 (Signalhaufen, 7H); 2,72 (*d x d*, $J = 15,0$ und 3,0, 1H); 3,0 (*m*, 1H); 3,20 (*d x d x d*, $J = 15,0$, 5,0 und 2,0, 1H). – MS.: 302 (4), 300 (4), 221 (23), 220 (41), 192 (100), 175 (58), 173 (59), 93 (86), 91 (31), 77 (33), 67 (24), 65 (81).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrI}$ (300,97) Ber. C 27,93 H 3,32 Br 26,55 I 42,17%
Gef. „ 27,90 „ 3,35 „ 26,44 „ 42,07%

Verbindung **10a** ist recht unbeständig und wird am besten in festem Zustand bei $T < -20^\circ$ aufbewahrt.

Herstellung von 2-exo-Brom-1-jod-norbornan (11a). – a) Eine Lösung von 0,628 g (2,09 mmol) **10a** und 0,338 g (0,77 mmol) SnBr_4 [21] in 5 ml Benzol wurde 9 Tage bei 59° unter Ar und Lichtausschluss gerührt. Die leicht angedunkelte Lösung wurde mit 10 ml Äther verdünnt, auf Eis gegossen, mit 10 ml 1 M Na_2CO_3 -Lösung geschüttelt und aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation ($70^\circ/0,02$ Torr) ergab 0,497 g (79%) **11a** als farbloses Öl. Eine analytisch reine Probe wurde gas-chromatographisch (CW) erhalten. Rf (Pentan) 0,3, $n_D^{20} = 1,6037$, Smp. $5-8^\circ$. – IR. (KBr): 2970s, 2950s, 2875s, 1447s, 1295s, 1225s, 1210s, 1205s, 983s, 986s, 940s, 900s, 630s. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,02–2,8 (Signalhaufen, 9H); 4,17 (*d x d x d*, $J = 7,0$, 3,0 und 1,5, 1H). – MS.: 303 (2,5), 302 (31), 301 (2,5), 300 (31), 221 (100), 94 (24), 93 (51); (m^* : 162,5 und 89).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrI}$ (301,0) Ber. C 27,93 H 3,35 I 42,17% Gef. C 27,98 H 3,31 I 42,31%

Verbindung **11a** konnte auch direkt aus **9** erhalten werden. Dazu wurde **9** mit 40proz. HBr-Lösung im Vibromischer vermengt. Nach Extraktion mit Äther wurde neben **9** chromatographisch **11a** rein erhalten (Ausbeute 20%).

b) Aus **5**. In einem mit Al-Folie umwickelten Kolben mit kurzem Destillieraufsatz wurden 5,12 g (17,6 mmol) **5** und 11,28 g (45,5 mmol) Jod in 100 ml Chlorbenzol auf 125° erhitzt. Unter Rühren wurde in die Lösung Ar so eingeleitet, dass die Destillationstemp. bis 96° stieg. Nach 5 Std. waren total 40 ml karminrote Flüssigkeit abdestilliert, die durch Zugabe von 0,5 M I_2 in Chlorbenzol ersetzt wurde. Als nach 24 Std. kein **5** mehr nachweisbar war, wurde auf Eis gegossen, mit Pentan verdünnt und mit einer wässrig. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Aufarbeiten und Eindampfen i. V. ($30^\circ/0,5$ Torr) wurde das gelbe Öl mit Hexan durch wenig Silicagel filtriert und die Lösung eingedampft. Durch Kugelrohrdestillation ($80^\circ/0,2$ Torr) wurden 4,71 (89%) **11a** als leicht gelbliches Öl erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe gas-chromatographisch gereinigt.

c) Aus **4** [12]. *t*-Butylhypojodit wurde *in situ* aus 1,952 g (19,5 mmol) subl. *t*-BuOK und 5,103 g (20,2 mmol) Jod in 70 ml Benzol hergestellt und unter O_2 -Ausschluss durch eine G-3-Fritte [22] zu einer Mischung aus 0,438 g (2 mmol) **4** und 2 ml Sulfolan filtriert. Diese Lösung wurde bei 20° mit einer 500-W-Lampe unter ständigem Durchperlen von N_2 bis zum Ende der CO_2 -Entwicklung bestrahlt. Die Lösung

wurde mit Hexan verdünnt und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung sowie 1 M NaOH geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten wurde das leicht rosa gefärbte Rohprodukt mit Pentan chromatographiert und ergab 0,403 g (69%) **11a**.

Herstellung von 2exo-Chlor-2endo-jod-norbornan (10b). In eine Lösung von 6,125 g (27,9 mmol) **9** in 40 ml CH_2Cl_2 wurde bei -5° – 0° während 2 Std. HCl-Gas eingeleitet. Nachdem im DC. kein **9** mehr festzustellen war, wurde mit Äther verdünnt und wie bei **10a** beschrieben aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt wurde mit Pentan chromatographiert und ergab 93proz. (GC.) **10b**. Ausbeute 5,71 g (80%). Analytisch reines **10b** wurde gas-chromatographisch (CW) erhalten. Rf (Pentan) 0,45, $n_D^{21,5} = 1,5798$. – IR. (KBr): 2960s, 2940s, 2920m, 2900m, 2870m, 1450m, 1445m, 1435m, 1305s, 1290m, 1168m, 1135m, 1115m, 1065s, 960m, 950m, 930m, 900m, 870m, 803m, 755s, 685s. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 1,02–2,3 (Signalhaufen, 7H); 2,55 ($d \times d$, $J = 15,0$ und $3,0$, 1H); 2,7–3,0 (m, 2H). – MS.: 258 (0,25), 256 (0,9), 220 (4), 131 (33), 129 (100), 100 (24), 93 (76), 91 (26), 77 (33), 67 (34), 65 (35).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClI}$ (256,51) Ber. C 32,78 H 3,90 Cl 13,82% Gef. C 32,89 H 3,96 Cl 13,68%

Herstellung von 2exo-Chlor-1-jod-norbornan (11b). Eine Lösung von 4,2 g (16,4 mmol) **10b** und 0,5 ml SnCl_4 in 50 ml Benzol wurde 40 Std. bei 48° gerührt und wie bei **11a** aufgearbeitet. Nach Chromatographie (Pentan) und Kugelrohrdestillation ($80^\circ/1$ Torr) wurden 3,63 g (86%) gas-chromatographisch (CW) einheitliches **11b** erhalten. Rf (Pentan) 0,25, $n_D^{22,0} = 1,5793$. – IR. (KBr): 2970s, 2950s, 2870s, 1448s, 1295s, 989s, 970s, 945s, 765s, 680s. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 1,1–2,7 (Signalhaufen, 9H); 4,00 ($d \times d \times d$, $J \approx 7$, ≈ 4 und ≈ 1 , 1H). – MS.: 259 (0,75), 258 (12), 257 (3), 256 (38), 93 (100), 77 (22); (m^+ : 89).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClI}$ (256,51) Ber. C 32,27 H 3,90 I 49,49% Gef. C 32,75 H 3,92 I 49,36%

Herstellung von Cyclopentadiencarbonsäuremethylester (12) [13]. Diese Verbindung wurde aus dem Gemisch der Dimeren von **12** («Thiele-Ester» [23]) durch langsame Destillation bei 160 – $190^\circ/10$ Torr gewonnen und bei -70° aufgefangen.

Das Gemisch der Dimeren von **12** wurde nach Wiese [24] hergestellt: Mit dem Vibromischer in 150 ml Xylol fein pulverisiertes Natrium (46 g, 2 At-Gramme) wurde nach dem Abkühlen in einen 1-l-Dreihalskolben mit wirksamem KPG-Rührer transferiert. Nach Zugabe von weiteren 350 ml Xylol sowie 3 ml 2-Propanol wurden im Verlauf von 3 Std. 200 ml (2,44 mol) monomeres Cyclopentadien [25] so zuge tropft, dass die Temp. zwischen 40° – 50° blieb. Die hellbraune Suspension wurde nach dem Abkühlen auf 250 – 300 g zerstoßenes Trockeneis gegossen. Beim Aufwärmen wurde die fast klare Lösung bei ca. -10° braun und hochviskos. Es wurde vorsichtig unter Rühren mit eiskaltem Wasser (kein Eis) versetzt und die organische Masse, nach dem Auflösen des Natriumsalzes, abgetrennt. Die wässrige Phase wurde 2mal mit Äther ausgeschüttelt und mit eiskalter halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht. Der weisse Niederschlag wurde abgenutscht, 12 Std. bei 80 – 90° getrocknet, pulverisiert und die letzten Reste Wasser durch azeotrope Destillation mit ca. 1 l Benzol entfernt. Veresterung mit 350 ml Methanol und 10 ml konz. Schwefelsäure lieferte nach Destillation (Sdp. 75 – $130^\circ/0,2$ Torr) 181 g (73%) eines gelblichen, langsam erstarrenden Öls.

Herstellung von Vinylbromid (13a) [26]. Zu einer Lösung von 60 g (1,07 mol) Kaliumhydroxid in 500 ml Äthanol wurden unter Rückfluss innerhalb 1–2 Std. 128 g (0,68 mol) 1,2-Dibromäthan getropft. Das gebildete Vinylbromid wurde im N_2 -Strom über einen mit 30° warmem Wasser beschickten Rückflusskühler in eine auf -70° gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wurde mit Eis/Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet; nach Fraktionierung über eine 40 cm Vigreuxkolonne resultierten 60 g (56%) **13a**.

Herstellung von 6endo-Brom-norborn-2-en-1-carbonsäure (15a). Im Autoklaven wurden 49 g (0,395 mol) monomeres **12** mit 100 g (0,93 mol) **13a** über Nacht auf 165° erhitzt. Nach dem Kühlen auf -70° wurde überschüssiges **13a** entfernt und das zurückbleibende, braune Öl i. V. destilliert ($T < 85^\circ/0,8$ Torr) und dann in einer Drehbandkolonne bei 0,01 Torr fraktioniert. Die gelbliche, ölige Fraktion von 47° – 51° umfasste 20,2 g (22%) bezogen auf **12** und bestand gemäss GC. aus **14a** und 3 weiteren Komponenten. Zur Verseifung wurden 24 g des so erhaltenen Estergemisches in einer Lösung von 16 g (0,4 mol) Natriumhydroxid in 200 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 85:15 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wurde das braune Öl (22 g) mit 180 ml einer ges. NaHCO_3 -Lösung und 20 ml 0,1 M Jod 1 Std. gerührt. Das Gemisch wurde mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung behandelt und 2mal mit Äther extrahiert. Das nach Ansäuern der wässrg. Phase und Aufarbeiten erhaltene Säuregemisch (20 g) wurde in CH_2Cl_2 auf 30 g Silicagel aufgezogen und an 150 g Silicagel mit CH_2Cl_2 , das 1–5% Essigsäure enthielt, chromatographiert.

Aus Äther/Pentan wurden 10,25 g (10%) **15a** vom Smp. 131–132° erhalten. – IR.: 3050_s, 2990_s, 2910_s, 2875_s, 1750_s, 1710_s, 1448_s, 1425_s, 1315_s, 1285_s, 1270_s, 1285_s. – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₅)Pyridin): siehe *Tabelle* und *Figur*. – MS.: 218 (3), 216 (3), 110 (100), 91 (24), 82 (31), 66 (36), 65 (14), 30 (46).

C₈H₉BrO₂ (217,06) Ber. C 44,26 H 4,18 Br 36,82% Gef. C 44,29 H 4,22 Br 36,70%

Herstellung von 2endo-Brom-norbornan-1-carbonsäure (16a). Hydrierung von 10,55 g (4,75 mmol) **15a** in Methanol mit H₂/Pd/C ergab nach Sublimation und Kristallisation aus Äther/Pentan 9 g (84,5%) **16a** vom Smp. 108,5–110°. – IR.: 2970_s, 2880_s, 1740_s, 1705_s, 1420_s, 1310_s, 1295_s, 1255_s. – ¹H-NMR. (100 MHz, (D₅)Pyridin): 1,6–2,7 (Signalhaufen, 10H); 5,04 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 5 und 2, 1H); 13,55 (br., 1H). – MS.: 220 (8), 218 (85), 93 (32), 91 (28), 79 (22), 67 (61), 66 (28), 65 (38), 53 (31), 51 (27), 45 (45), 41 (42), 39 (100).

C₈H₁₁BrO₂ (219,08) Ber. C 43,86 H 5,06 Br 36,48% Gef. C 43,89 H 5,08 Br 36,58%

Herstellung des Säurechlorids von 16a. Nach Erhitzen unter Rückfluss von 6,627 g (30,2 mmol) **16a** in 20 ml SOCl₂ wurden nach Kugelrohrdestillation (80–100°/0,5 Torr) 7,115 g (99%) des Säurechlorids von **16a** erhalten: n_D²⁰ = 1,5295. – IR.: 2970_s, 1788_s, 1458_s, 1155_s, 850_s. – ¹H-NMR.: 1,2–2,75 (Signalhaufen, 10H); 4,70 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 4,5 und 2, 1H). – MS.: 240 (5), 238 (19), 236 (15), 203 (98), 202 (54), 201 (100), 93 (82), 91 (19), 77 (24), 67 (21), 39 (24).

C₈H₁₀BrClO (237,52) Ber. C 40,44 H 4,26 Br 33,64 Cl 14,92%
Gef. „ 40,52 „ 4,27 „ 33,50 „ 14,83%

*Herstellung von 2endo-Brom-norbornan-1-percarbonsäure-(*t*-butyl)ester (17a)*. Eine Lösung von 7,115 g (30 mmol) Säurechlorid von **16a** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0° zu einem Gemisch aus 50 ml Pyridin und 3 g 96proz. (36 mmol) *t*-Butylhydroperoxid getropft und 6 Std. bei 0° belassen. Die entstandene Suspension wurde in eiskalter, halbkonzentrierte Salzsäure gegossen, die mit Äther überschichtet war. Die Ätherphase wurde noch 3mal mit eiskalter, halbkonzentrierter Salzsäure extrahiert und anschließend mit NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Das nach dem Aufarbeiten verbleibende Öl wurde an neutralem Aluminiumoxid der Akt. IV mit Hexan → Äther chromatographiert und ergab 7,26 g (83,5%) **17a**. Zur Analyse wurde eine Probe aus wenig Pentan bei –70° kristallisiert: n_D²⁸ = 1,4923. – IR.: 2980_s, 2880_s, 1773_s, 1370_s, 1180_s. – ¹H-NMR. (100 MHz): 1,20–2,65 (ca. 19H); 4,60 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 4,5 und 2, 1H). – MS.: 256 (12), 254 (24), 252 (24), 250 (12), 248 (12), 246 (12), 192 (18), 190 (18); 95 (98), 93 (12), 68 (12), 66 (12), 58 (42), 44 (96), 43 (100).

C₁₂H₁₉BrO₃ (291,18) Ber. C 49,49 H 6,58 Br 27,44% Gef. C 49,57 H 6,69 Br 27,54%

Herstellung von 2endo-Brom-1-jod-norbornan (18a). – a) Das Dihalogenid **18a** wurde aus **17a** wie **11a** aus **5** hergestellt. Aus 1,474 g (5,05 mmol) **17a** wurden 1,040 g (68,5%) **18a** als schwach rosa gefärbtes Öl erhalten. Zur Analyse wurde **18a** gas-chromatographiert (AL): n_D²³ = 1,5972. GC. Auf einer *Apiezon-L*-Säule bei 180°: t_R von **18a** ca. 35 Min., t_R von **11a** 42 Min. – IR. (Substanz): 2970_s, 2950_s, 2910_s, 1451_s, 1412_s, 1393_s, 1239_s, 1220_s, 1218_s, 974_s, 935_s, 890_s, 770_s. – ¹H-NMR.: 1,2–2,84 (Signalhaufen, 9H); 4,41 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 4,5 und 2, 1H). – MS.: 303 (1), 302 (19), 301 (1), 300 (17), 93 (100), 91 (23), 77 (29), 39 (26).

C₇H₁₀BrI (300,97) Ber. C 27,93 H 3,35 I 42,17% Gef. C 27,94 H 3,40 I 42,02%

b) Nach [15] wurde **18a** direkt aus **16a** [27] hergestellt: Zu einer Mischung von 0,691 g (3,15 mmol) **16a** und 1,76 g (3,95 mmol) Bleitetraacetat wurde unter Rückfluss und Belichtung mit einer 500-W-Lampe im Verlauf von 4,5 Std. eine Lösung von 0,967 g (3,81 mmol) Jod in 15 ml Benzol getropft. Als die Lösung rot blieb, wurde abgekühlt und die Bleisalze mit Äther ausgefällt. Die organische Phase wurde mit NaHSO₃-, NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Aufarbeiten ergab die Kugelrohrdestillation (100°/0,04 Torr) 0,469 g (49%) **18a**, dessen IR.-Spektrum und t_R-Wert mit dem nach Verfahren a) hergestellten identisch waren. Rf (Pentan) 0,33.

Herstellung von 6endo-Chlor-norborn-2-en-1-carbonsäure-methylester (14b) [28]. Bei –70° wurden 150 ml Vinylchlorid und 48 g (0,388 mol) monomerer Ester **12** gemischt und in einen auf diese Temperatur vorgekühlten 600-ml-Autoklaven gegossen. Nach 20 Std. bei 180° und einem Innendruck von 60 bar wurde bei RT. überschüssiges Vinylchlorid abgedampft und der Rückstand destilliert (63–130°/0,1

Torr). Das Destillat (53,85 g) enthielt nach GC. ein Hauptprodukt (ca. 50%) und mindestens vier weitere Komponenten. Durch Fraktionierung durch eine Drehbandkolonne (39°/0,005 Torr) wurde **14b** angereichert; durch GC.-Trennung (*CW*) wurde eine Probe von **14b** mit den folgenden Analysendaten erhalten: $n_D^{25} = 1,510$. – IR. (Substanz): 2980s, 2950s, 1738s, 1448s, 1438s, 1318s, 1275s, 1255s, 770s. – ¹H-NMR.: 1,3 (*d* × *t*, *J* = 13 und 3,5, 1H); 1,75 (*m*, 1H); 2,52 (*d* × *d* × *d*, *J* = 12, 8 und 3,5, 1H); 3,0 (*br.*, 1H); 3,8 (*s*, 3H); 4,73 (*d* × *d*, *J* = 8,5 und 3,5, 1H); 6,26 (*d*, *J* = 5, 1H); 6,4 (*d* × *d*, *J* = 5 und 3, 1H); 1,95 (Verunreinigung). – MS.: 188 (0,35), 187 (0,39), 186 (0,82), 96 (36), 93 (44), 91 (65), 79 (50), 65 (100), 63 (32), 62 (21), 59 (26), 51 (27).

C₉H₁₁ClO₂ (186,61) Ber. C 57,92 H 5,94 Cl 19,00% Gef. C 58,01 H 5,98 Cl 19,01%

Herstellung von 6endo-Chlor-norborn-2-en-1-carbonsäure (15b) [29]. Aus 18,6 g des auf 78,6% angereicherten Esters **14b** wurde durch Verseifung mit 20 g NaOH in CH₃OH ein Gemisch an Säuren erhalten, aus dem **15b** wie folgt rein erhalten wurde: Nach Behandlung mit ges. NaHCO₃-Lösung und KI₃ über 12 Std. wurde die weiter angereicherte Säure (15,32 g) 5 Std. unter Rückfluss mit 1,8 Mol-Äquiv. Natriumhexanolat in 290 ml abs. Hexanol erhitzt. Nach dem Aufarbeiten verblieben 11,9 g, die nach Behandlung mit Aktivkohle, mehrmaligem Kristallisieren aus Äther/Pentan und Sublimation (90°, 0,3 Torr) 8,89 g (58%) **15b** ergaben, Smp. 126,5°, *p*K_{MCS} 6,62. – IR.: 2985*m*, 2950*m*, 1750*m*, 1710*s*, 1448*m*, 1425*m*, 1312*m*, 1280*m*, 997*m*, 975*m*, 860*m*, 825*m*. – ¹H-NMR. ((D₅) Pyridin): siehe *Tabelle* und *Figur*. – MS.: 174 (2), 172 (5), 110 (100), 91 (12), 82 (38), 66 (48), 65 (15), 39 (16), 28 (35); (*m**: 61,5).

C₈H₉ClO₂ (172,61) Ber. C 55,66 H 5,26 Cl 20,54% Gef. C 55,60 H 5,28 Cl 20,62%

Herstellung von 2endo-Chlor-norbornan-1-carbonsäure (16b). Eine Lösung von 4,49 g (0,026 mol) **15b** in Methanol wurde ca. 90 Min. mit H₂/Pd/C behandelt. Nach Filtration, Abdampfen und mehrmaliger Kristallisation aus Äther/Pentan verblieben 4,0 g (88%) **16b**, Smp. 101°, *p*K_{MCS} 7,02. – IR.: 2970*m*, 2880*m*, 1740*m*, 1700*s*, 1455*m*, 1415*m*, 1310*m*, 1298*m*, 1270*m*, 955*m*. – ¹H-NMR. ((D₅) Pyridin): 1,2–2,8 (*m*, 9H); 5,0 (*d* × *d* × *d*, *J* = 10, 5 und 2, 1H); 12,5 (*br.*, 1H). – MS.: 176 (6), 174 (14), 150 (28), 149 (11), 147 (24), 145 (84), 111 (40), 110 (58), 93 (66), 91 (35), 82 (33), 81 (23), 79 (26), 77 (31), 69 (47), 67 (100), 66 (64), 65 (32), 53 (23), 42 (23), 40 (33), 39 (49).

C₈H₁₁ClO₂ (174,63) Ber. C 55,02 H 6,34 Cl 20,30% Gef. C 55,05 H 6,31 Cl 20,33%

Herstellung von 2endo-Chlor-norbornan-1-carbonsäure-methylester. Eine Probe **16b** wurde mit Diazomethan verestert und ergab nach Kugelrohrdestillation (70°/0,3 Torr) GC.-reinen (*CW*) Methylester, $n_D^{21} = 1,4859$. – IR.: 2960s, 1730s, 1455s, 1435s, 1340s, 1310s, 1290s, 1268s, 1090s. – ¹H-NMR. (100 MHz): 1,2–2,6 (*m*, 9H); 3,71 (*s*, 3H); 4,6 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 4,2 und 2,2 1H). – MS.: 190 (9), 188 (29), 159 (54), 125 (26), 93 (100), 79 (31), 77 (59), 67 (55), 66 (37), 65 (56), 59 (29), 53 (46), 51 (31), 41 (54), 40 (21), 39 (97); (*m**: 134,5).

C₉H₁₁ClO₂ (188,65) Ber. C 57,30 H 6,95 Cl 18,80% Gef. C 57,23 H 6,96 Cl 18,66%

Herstellung des Säurechlorids von 16b. Eine Lösung von 3,025 g (0,017 mol) **16b** in 20 ml SOCl₂ wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und ergab nach Kugelrohrdestillation (86°/0,2 Torr) 3,18 g (96%) des Säurechlorids von **16b**. – IR.: 2975*m*, 2880*m*, 1785s, 1455*m*, 1300*m*, 1280*m*, 1155*m*, 1130*m*, 1118*m*, 1060*m*, 1000*m*, 980*m*, 955*m*, 920*m*, 855*m*. – ¹H-NMR. (60 MHz): 1,2–2,8 (*m*, 9H); 4,7 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 5 und 2, 1H). – MS.: 194 (1), 192 (2), 157 (43), 93 (94), 91 (37), 79 (20), 77 (51), 66 (25), 65 (58), 63 (29), 53 (40), 51 (33), 41 (38), 39 (100); (*m**: 89).

C₈H₁₀Cl₂O (193,07) Ber. C 49,76 H 5,22 Cl 36,73% Gef. C 49,77 H 5,19 Cl 36,73%

*Herstellung von 2endo-Chlor-norbornan-1-percarbonsäure-(*t*-butylester (17b)*. Analog zur Herstellung von **5** wurden 3,07 g (15,9 mmol) des Säurechlorides von **16b** in 150 ml abs. Äther mit 5,1 g 70proz. *t*BuOONa bei 0° zur Reaktion gebracht. Nach dem Aufwärmen (1 Std.) und Filtrieren durch *Celite* sowie ca. 20 g Alox neutral (Akt. I) verblieben 2,6 (70%) **17b** als farbloses Öl, $n_D^{21} = 1,4787$. – IR.: 2980s, 2880*m*, 1760s, 1455*m*, 1392*m*, 1370s, 1308*m*, 1260*m*, 1180s, 1135*m*, 1220*m*, 1075*m*, 1028*m*, 990*m*, 970*m*, 918*m*, 845*m*. – ¹H-NMR. (100 MHz): 1,1–2,6 (*m*, 18H); 4,6 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11,8, 4,2 und 1,0, 1H). Verunreinigungen bei 3,71 (*s*), und 4,17 (*qa*). – MS.: 204 (0,7), 202 (2), 93 (31), 82 (10), 67 (10), 66 (10), 59 (12), 57 (10), 53 (26), 43 (100), 41 (56), 39 (82).

$C_{12}H_{20}ClO_3$ (246,73) Ber. C 58,41 H 7,76 Cl 14,43% Gef. C 58,35 H 7,68 Cl 14,61%

Herstellung von Zendo-Chlor-1-jodnorbornan (18b). Analog zur Gewinnung von **11a** aus **5** wurden 1,1 g (4,47 mmol) **17b** mit Jod in Chlorbenzol zur Reaktion gebracht. Als auf der Dünnschicht (Laufmittel: Hexan/Äther 8:1) nach 16–20 Std. kein **11a** mehr nachzuweisen war, wurde aufgearbeitet und das verbleibende, gelbe Öl durch wenig Kieselgel mit Hexan filtriert. Nach Kugelrohrdestillation (73°/0,3 Torr) verblieben 0,798 g (70%) gelbliches **18b**, das beim Stehenlassen langsam rötlich wurde. Zur Analyse gelangte gas-chromatographisch (AL) gereinigtes farbloses **18b**, $n_D^{25} = 1,5745$. – IR.: 2980s, 1452s, 1318s, 1295s, 980s, 950s, 940s, 895s. – 1H -NMR. (100 MHz): 1,2–2,8 (m, 9H); 4,32 (d × d × d, J = 11, 4,8 und 2, 1H). – MS.: 259 (3), 258 (31), 257 (8), 256 (100), 131 (22), 129 (69), 94 (26), 93 (89), 91 (54), 77 (63), 67 (34), 66 (34), 65 (32), 53 (25), 41 (31); (m^+ : 90).

$C_7H_{10}ClI$ (256,51) Ber. C 32,77 H 3,92 Cl 13,82% Gef. C 32,90 H 3,94 Cl 13,55%

Wir danken Prof. A. Eschenmoser und dem Laboratorium für organische Chemie für Sachmittel. Für die Aufnahmen von NMR-Spektren sind wir Frau I. Buhrow, für Elementaranalysen dem mikroanalytischen Laboratorium unter Herrn W. Manser zu persönlichem Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Keese, *Angew. Chem.* 87, 568 (1975), *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 528 (1975).
- [2] a) R. Keese & E. P. Krebs, *Angew. Chem.* 83, 254 (1971), *Angew. Chem. Int. Ed.* 10, 262 (1971).
b) R. Keese & E. P. Krebs, *Angew. Chem.* 84, 540 (1972), *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 518 (1972).
- [3] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970), *Angew. Chem. Int. Ed.* 9, 751 (1970).
- [4] A. J. Fry & W. B. Farnham, *J. Org. Chem.* 34, 2314 (1969).
- [5] H. Camenzind, E. P. Krebs & R. Keese, *Helv. Chim. Acta*, 65, 2042 (1982).
- [6] a) W. R. Boehme, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2762 (1959).
b) H. Kwart & G. Null, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2765 (1959).
- [7] P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt & R. Helgeson, *Acc. Chem. Res.* 3, 177 (1970).
- [8] J. D. Roberts, E. R. Trumbull, jr., W. Bennett & R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3116 (1950).
- [9] a) K. Ingold in J. K. Kochi, Hrsg., 'Free Radicals', J. Wiley, New York 1973, Vol. I, S. 85.
b) D. M. Golden & S. W. Benson, *Chem. Rev.* 69, 125 (1969).
- [10] H. C. Brown, 'The Nonclassical Ion Problem', Plenum Press, New York 1977.
Für Ausnahmen siehe
C. A. Grob & E. Lutz, *Helv. Chim. Acta* 64, 153 (1981).
- [11] W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. v. Sprecher & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* 64, 2298 (1981).
- [12] D. H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov & N. F. Woolsey, *J. Chem. Soc.* 1965, 2438.
- [13] D. Peters, *J. Chem. Soc.* 1959, 1761.
- [14] P. Laszlo & P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2709 (1963); P. Laszlo & P. v. R. Schleyer, *ibid.* 86, 1171 (1964).
- [15] R. A. Sheldon & J. K. Kochi, *Org. Reactions* 19, 279 (1972).
- [16] a) J. Frank, Diplomarbeit, ETH-Zürich 1969;
b) A. Eberle, Praktikumsarbeit, ETH-Zürich 1970;
c) W. Luef, Diplomarbeit, Universität Bern 1981.
- [17] P. Bützer, Diplomarbeit, ETH-Zürich 1970.
- [18] P. D. Bartlett & J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1965, 1727.
- [19] a) N. A. Milas & D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 205 (1946);
b) C. Walling & S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6032 (1955).
- [20] R. D. Mair & A. J. Graupner, *Anal. Chem.* 36, 194 (1964), Methode I.
- [21] R. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 9, 365 (1895).
- [22] Houben-Weyl, «Methoden der org. Chemie», 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 361 (Abb. 46); vgl. auch R. K. Müller – R. Keese, «Grundoperationen der präp. org. Chemie», 3. Auflage, Juris-Verlag 1981, S. 109 und R. Keese, R. K. Müller, T. Toube, 'Fundamentals of preparative organic Chemistry', Ellis-Horwood Ltd., Chichester, England 1982, S. 102.

- [23] a) *J. Thiele*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. *34*, 68 (1901);
b) *G. L. Dunn & J. K. Donohue*, Tetrahedron Lett. *1968*, 3485.
- [24] *H. K. Wiese*, US Patent 2, 781 395 [CA *51*, 13913i (1957)].
- [25] *B. Moffett*, Org. Synth. Coll. Vol. *4*, 238.
- [26] *J. P. Wibaut*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *50*, 316 (1931).
- [27] *E. Stamm*, Dissertation, Universität Bern 1978; vgl. auch *E. Stamm, L. Walder & R. Keese*, Helv. Chim. Acta *61*, 1545 (1978).
- [28] *F. Marti*, Diplomarbeit, ETH-Zürich 1970.
- [29] *H. Hauser*, Diplomarbeit, ETH-Zürich 1971.