

196. Die Hydrolyse von 7-*anti*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-[2-*endo*- und 2-*exo*-norbornyl]estern

Norbornanreihe. 12. Mitteilung

von Peter Flury und Cyril A. Grob*

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

(14.VII.83)

The Hydrolysis of 7-*anti*-Substituted 2-*endo*- and 2-*exo*-Norbornyl *p*-Toluenesulfonates

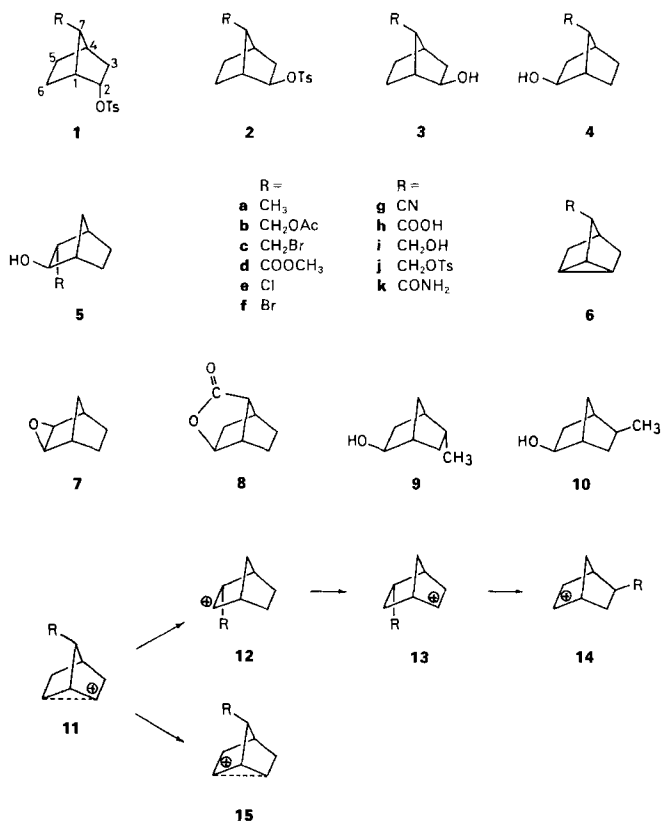
Summary

The hydrolysis products of the title compounds have been determined. The preparation of the hitherto unknown solvolysis products is described.

In den vorangegangenen Mitteilungen [1a] [1b] wurde über den Mechanismus der Solvolyse der 7-*anti*-substituierten *p*-Toluolsulfonsäure-(*endo*- und -2-*exo*-norbornyl)ester (Tosylate) **1a–g** bzw. **2a–g** berichtet. Unter den Reaktionsprodukten, welche in jener Arbeit aufgeführt wurden, befanden sich zahlreiche neue Norbornanderivate. Im folgenden wird die Herstellung der neuen Verbindungen für Vergleichszwecke, in erster Linie aber die Identifizierung und die Bildungsweise der Reaktionsprodukte der Tosylate **1a–g** und **2a–g** in 70 Vol-% Dioxan beschrieben.

Präparative Solvolysen. – Diese erfolgten in Gegenwart von 1,1 Äquiv. Et₃N. Die Produkte wurden durch quantitative Gaschromatographie und durch Vergleich der Retentionszeiten mit denjenigen authentischer Verbindungen bestimmt. Fehlten letztere, so wurden die ¹³C-NMR-Spektren der isolierten Produkte mit Literaturwerten oder mit den Daten geeigneter Modellverbindungen verglichen. Dies trifft besonders zu für die in Tab. 1 aufgeführten 3- und 5-substituierten 2-*exo*-Norbornanole **5a–d** bzw. **9** und **10**, deren gefundene und berechnete chemische Verschiebungen gut übereinstimmen.

Tab. 2 enthält die prozentualen Anteile der Produkte der *endo*-Tosylate **1a–g** und, in Klammern, der 2-*exo*-Tosylate **2a–g**, welche zu mehr als 95% erfasst werden konnten. Beide Reihen **1** und **2** ergaben die gleiche Art von Produkten, allerdings in oft deutlich verschiedener Ausbeute. Hauptprodukte waren jeweils die 7-*anti*-substituierten 2-*exo*-Alkohole **3a–g**, die im Fall der *endo*-Tosylate **1** unter Inversion, im Falle der *exo*-Tosylate **2** unter Retention der Konfiguration an C(2) gebildet werden. Wie andernorts begründet wird [1a] [1b], spricht dieses Resultat für eine starke C(6), C(2)-



Verbrückung in den 2-Norbornylkationen **11** (*Schema*) aus den *exo*-Tosylaten **2**, aber für wenig oder keine C(7), C(2)-Verbrückung in den Kationen aus den *endo*-Tosylaten **1**. Die viel kleineren Mengen von 7-*syn*-substituierten 2-*exo*-Norbornanolen **4** müssen durch eine Hydridverschiebung von C(6) nach C(2), gemäß **11** → **15** (*Schema*), gebildet worden sein. Stärker vertreten sind die 3-*endo*-substituierten 2-*exo*-Norbornanole **5a–d**, deren Bildung durch eine *Wagner-Meerwein*-Umlagerung über die Kationen **11** und **12** erklärt werden kann. Die Ausbeuten der Nortricyclane **6** sind überraschend hoch, zumal die 1,3-Eliminierung im Falle der entsprechenden 6-substituierten Norbornyltosylate weniger hervortritt [5].

Die Bildung geringer Mengen des Epoxids **7** bei der Hydrolyse der Tosylate **1** und **2**, R = Cl bzw. Br, und das Fehlen der Alkohole **5e** und **5f** lässt schliessen, dass sich letztere unter den Reaktionsbedingungen (vgl. *Tab. 3* im *Exper. Teil*) cyclisieren. Die geringen Mengen des 7,2-Lactons **8**, die bei der Solvolyse der Ester **1s** und **2d** sowie der Nitrile **1g** und **2g** entstehen, dürften durch Cyclisierung der entsprechenden Alkohole **4** oder der vorgelagerten Kationen **15** entstanden sein. Die Bildung geringer Mengen des 5-*endo*-Methyl-2-*exo*-norbornanols **9** aus **1a** und **3a** (R = CH₃) lässt sich durch die Hydridverschiebung **12** → **13** (*Schema*) erklären, während zur Bildung des 5-*exo*-Methyl-2-*exo*-norbornanols **10** eine zusätzlich *Wagner-Meerwein*-Umlagerung des Kations **13** zum Kation **14** angenommen werden muss.

Tab. 1. Vergleich der gefundenen mit den berechneten bzw. beschriebenen chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte **5a-d**, **9** und **10^{a)}**

		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)
5a	gef.	45,6	82,8	46,9	41,0	21,0	25,1	36,5
	[2]	45,4	82,5	46,6	40,9	21,0	25,0	36,5
5b	gef.	44,9	78,2	51,5	37,9	21,7	24,9	36,1
	ber. ^{b)}	44,6	78,1	52,2	37,5	21,4	24,8	34,9
5c	gef.	45,4	80,3	55,5	39,5	21,0	25,0	36,0
	ber. ^{c)}	45,5	81,7	58,2	39,1	22,8	25,1	35,5
5d	gef.	44,8	76,1	57,9	39,7	23,8	24,4	36,4
	[4]	45,2	76,6	58,3	39,8	23,8	24,2	36,3
9	gef.	45,8	75,0	35,1	41,1	32,6	33,7	36,4
	[2]	45,5	74,6	34,8	40,7	32,4	33,3	36,2
10	gef.	45,2	74,5	36,4	39,2	44,8	32,5	35,6
	[2]	45,5	74,6	36,4	39,1	44,6	32,2	35,5

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm bzgl. TMS (0 ppm).

^{b)} Berechnet aufgrund der chemischen Verschiebung von 2-endo-Acetoxyethyl-norbornan **22a**; vgl. *Exper. Teil*.

^{c)} Berechnet aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums von 6-endo-Brommethyl-2-exo-norbornanol (19).

 Tab. 2. Ausbeuten (in %) der Produkte der Reaktion von 7-anti-substituierten 2-endo- und (in Klammern) 2-exo-Norbornyl-tosylaten **1** bzw. **2** in 70 Vol-% Dioxan (Abweichungen vom Mittelwert $\pm 2\%$)

Reaktant	Produkte				
	3	4	5	6	Übrige
1 bzw. 2					
R					
a: CH ₃	51 (31)	2 (2)	42 (35)	2 (20)	9: 2 (4) 10: 1 (4)
b: CH ₂ OAc	48 (67)	5 (6)	14 (18)	28 (9)	
c: CH ₂ Br	69 (56)	6 (8)	9 (14)	15 (18)	
d: COOCH ₃	65 (60)	5 (8)	5 (10)	20 (14)	8: 1 (1)
e: Cl	80 (64)	8 (9)		1 (20)	7: 7 (2)
f: Br	82 (64)	9 (9)		1 (3)	7: 3 (14)
g: CN	71 (58)	2 (1)		23 (25)	8: 3 (7)

Synthesen von Vergleichssubstanzen. – Das bisher unbekannte, 7-anti-Acetoxyethyl-2-exo-norbornanol **3b** wurde wie folgt hergestellt: Der bekannte Tetrahydropyranyläther **16a** des 7-anti-Hydroxymethyl-2-endo-norbornanols **16b** [1c] wurde acetyliert und dann einer sauren Methanolyse zum 2-endo-Alkohol **16c** unterworfen. Nach Jones-Oxydation mit Chromsäure [6] wurde das gebildete Keton **17** mit NaBH₄ zu einem Gemisch des endo- und des exo-Alkohols **16c** bzw. **3b** im Verhältnis 4:1 reduziert. Der exo-Alkohol war mit dem entsprechenden Solvolysprodukt **3b** (Tab. 2) aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums¹⁾ identisch.

¹⁾ Die Signale von H_{endo}-C(2) erscheinen jeweils bei ca. 0,5 ppm höherem Feld als die von H_{exo}-C(2).

Tab. 3. Temperatur, Dauer und Produkte der Reaktion von 7-anti-substituierten 2-endo- und 2-exo-Norbornylester **1** bzw. **2**

Reaktant	Temp. [°C]	Dauer [Std.]	Produkte
1a	90	2,7	3a [1c]; 4a^a ; 5a^b ; 6a^a ; 9^b ; 10^b)
2a	40	1,0	
1b	100	9,3	3b^a ; 4b^a ; 5b^b ; 6b^a)
2b	60	1,6	
1c	110	2,5	3c [1c]; 4c^e ; 5c^b ; 6c^a)
2c	75	0,6	
1d	110	13,5	3d [1c]; 4d^e ; 5d^b ; 6d^a ; 8 [7a]
2d	60	5,6	
1e	120	11,8	3e [1c]; 4e [15]; 6e [15]; 7 [16]
2e	100	0,8	
1f	120	11,1	3f [1c]; 4f [17]; 6f [17]; 7 [16]
2f	100	1,1	
1g	120	43,3	3g [1c]; 4g^a ; 6g^a ; 8 [7a]
2g	110	2,2	

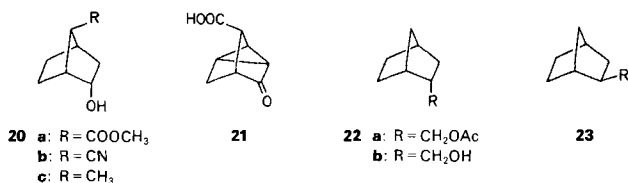
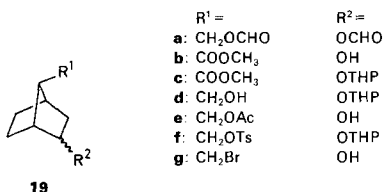
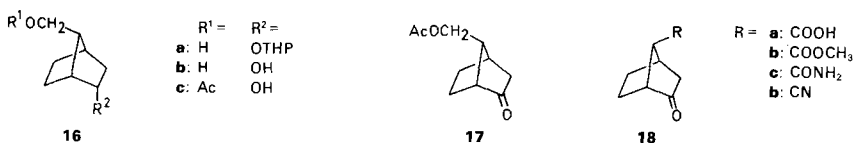
^a) Durch Vergleich der Retentionszeit mit jener der authentischen Substanz (vgl. diese Arbeit).

^b) Vgl. Tab. 1.

Die Herstellung der 7-*syn*-R-2-*exo*-Norbornanole **4** erfolgte ausgehend von der in der Literatur mehrfach erwähnten 7-*syn*-Keto-carbonsäure **18a** [7]. Besser als die beschriebenen Verfahren zur Synthese von **18a** verlief die säurekatalysierte Umsetzung von Norbornen mit CH₂O in HCOOH zum Gemisch der epimeren Diameisensäureester **19a** und deren Jones-Oxydation zur Säure **18a**, welche mit Diazomethan in den Methylester **18b** [5] übergeführt wurde. Reduktion von **18b** mit NaBH₄ ergab ein Gemisch der Hydroxyester **19a**, das chromatographisch in die epimeren 2-*exo*- bzw. 2-*endo*-Norbornanole **4d** bzw. **20a** aufgetrennt wurde¹). Verseifung des *exo*-Esters **4d** ergab die bekannte Hydroxysäure **4h** [7a], welche bei der Sublimation im Vakuum in das Lakton **8** [7a] überging.

Behandlung der Ketsäure **18a** mit SOCl₂ und anschliessend mit NH₃ lieferte das Amid **18c**, das mit TsCl in Pyridin zum Nitril **18d** dehydratisiert wurde. Reduktion desselben mit NaBH₄ führte zum Gemisch der epimeren Alkohole **4g** und **20b**, welches chromatographisch getrennt wurde.

Das obige Gemisch der Hydroxyester **19b** wurde mit Dihydropyran zum Äthergemisch **19c** umgesetzt. Reduktion desselben mit LiAlH₄ führte zum Alkoholgemisch **19d**, das einerseits durch Acetylierung und saure Methanolyse in das Alkoholgemisch **19e** übergeführt wurde, andererseits mit TsCl und Pyridin das Tosylatgemisch **19f** ergab. Die Umsetzung des letzteren mit LiBr und anschliessende saure Methanolyse ergab ein Gemisch der (Brommethyl)norbornanole **19g**, welches durch Hydrierung über Pd/C die bekannten 7-*syn*-2-*exo*- und 7-*syn*-2-*endo*-Methylnorbornanole **4a** bzw. **20c** [9] lieferte. Zur Identifizierung des Solvolyseproduktes **4a** war die Auftrennung des Gemisches nicht erforderlich.



Die Nortricyclane **6** (Tab. 2) wurden aus der bekannten tricyclischen Ketosäure **21** [10] hergestellt. Reduktion nach *Wolff-Kishner* ergab daraus die ebenfalls bekannte Säure **6h** [10], welche in den Methylester **6d** übergeführt wurde. Durch Reduktion mit LiAlH₄ ging letzterer in den bekannten Alkohol **6i** [11] über, der mit Acetanhydrid das Acetylderivat **6b**, mit TsCl das Tosylat **6j** lieferte. Letzteres ging mit LiBr in das Brommethyl-Derivat **6c** über, dessen Hydrierung das bekannte 3-Methylnortricyclan (**6a**) [12] lieferte.

Die obige Säure **6h** wurde auch über das Säurechlorid in das Amid **6k** verwandelt, welches durch Wasserabspaltung mit TsCl zum bereits auf anderem Wege erhältlichen Nitril **6g** [13] führte.

Zur Berechnung der chemischen Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum des Solvolyseproduktes **5b** wurde das 2-*endo*-(Acetoxymethyl)norbornan **22a** [14] benötigt. Es wurde durch Acetylierung eines Gemisches der bekannten 2-Hydroxymethylnorbornane **22b** und **23b** [11] erhalten. Zur ¹³C-NMR-Analyse von **22a** war die Auftrennung des Gemisches nicht erforderlich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [1c].

Solvolyse. In der Regel wurden $5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen der Norbornylester **1a–g** resp. **2a–g** in 70proz. wässr. Dioxan und in Gegenwart von 1,1 Äquiv. Et₃N während 10 Halbwertszeiten umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen und -zeiten sind in *Tab. 3* angegeben. Proben der Reaktionslösung wurden direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. Qual. Analysen: *Sigma 3*-Gerät von *Perkin-Elmer* mit 25-m-Quarzkapillarkolonnen, Gemische aus **1a, d–g** und **2a, d–g** auf *Carbowax 20 M*, aus **1b, c** und **2b, c** auf *SE 54*. Quant. Analysen: *Hewlett-Packard-5880A*-Gerät, Träger *Chromosorb W80/100WA*, 3% *Carbowax*. Beide GC-Geräte waren mit einem Integrator *5880A* der Firma *Hewlett-Packard* gekoppelt. Die bei der Solvolyse von **1e–g** und **2e–g** entstandenen Produkte konnten zu ca. 95% identifiziert werden. Hingegen enthielten die Reaktionslösungen von **1a–d** und **2a–d** ca. 10–40% Produkte, welche durch GC-Untersuchung nicht identifiziert werden konnten, deren Retentionszeiten aber darauf hinwiesen, dass es sich um umgelagerte Alkohole handelt. In diesen Fällen wurde wie folgt verfahren: Die Solvolyselösungen wurden mit CH₂Cl₂ extrahiert, die Extrakte mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄), i. RV. eingedampft und im Wasserstrahlvacuum destilliert. Die ¹³C-NMR der Destillate wurden entweder mit Literaturdaten oder mit den berechneten chemischen Verschiebungen verglichen (*Tab. 1*).

Essigsäure-(2-endo-hydroxy-9,10-dinorborn-8-yl)ester (16c). Eine Lösung von 3,9 g (17,3 mmol) **16a** in 2,0 g Ac₂O, 2 ml Pyridin und 20 ml CHCl₃ wurde 12 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde die Lösung mit 2 N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und am RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 ml MeOH gelöst, mit 200 mg TsOH versetzt und 10 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde auf H₂O gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert und die Extrakte mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und am RV. eingedampft. Destillation ergab 2,5 g (77%) **16c**, Sdp. 115°/0,05 Torr. IR (Film): 3400 (OH), 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,3 (*m*, Gerüst-H); 2,05 (*s*, 3 H, CH₃); 3,25 (*m*, 1 H); 4,05 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H–C(8)); 4,15 (*m*, 1 H, H_{exo}–C(2)).

C₁₀H₁₆O₃ (184,237) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 64,64 H 9,05%

Essigsäure-[2-oxo-9,10-dinorborn-8-yl]ester (17). Zu 1,0 g (5,4 mmol) **16c** in 30 ml Et₂O wurde unter Rühren bei 5–10° *Jones*-Reagenz [6] bis zur konstanten Braunfärbung getropft und noch 2 Std. bei RT. weitergerührt. Die Et₂O-phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation ergab 0,85 g (86%) **17**, Sdp. 155°/13 Torr. IR (Film): 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,2–2,7 (*m*, Gerüst-H); 2,05 (*s*, 3 H, CH₃); 2,52 (*br. s*, 2 H); 3,07 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H–C(8)).

C₁₀H₁₄O₃ (182,221) Ber. C 65,91 H 7,75% Gef. C 65,91 H 8,01%

Gemisch von 16c und Essigsäure-[2-exo-hydroxy-9,10-dinorborn-8-yl]ester (3b). Zu einer Lösung von 500 mg (1,37 mmol) **17** in 5 ml 2-Propanol wurden 26 mg (0,69 mmol) NaBH₄ gegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand destilliert: 450 mg (89%) **16c** und **3b** (4:1), Sdp. 115°/0,05 Torr. IR (Film): 3420 (OH), 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,75–2,25 (*m*, Gerüst-H); 2,05 (*s*, 3 H, CH₃); 2,7 (*br. s*, 1 H); 3,7 (*m*, 0,2 H, H_{endo}–C(2)); 4,08 (*s*, *J* = 7, 2 H, 2 H–C(8)); 4,2 (*m*, 0,8 H, H_{exo}–C(2)).

C₁₀H₁₆O₃ (184,237) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 64,83 H 9,05%

Diameisensäure-[8,10-dinorborn-9,2exo- und -9,2endo-diy]diester (19a). Zu einer Lösung von 37 g (1,28 mol) Paraformaldehyd, 450 ml HCOOH und 8 ml konz. H₂SO₄ wurden unter Rühren innert 1½ Std. 115 g (1,22 mol) 8,9,10-Trinorbornen bei 30°–35° portionsweise gefügt. Nach 12 Std. Rühren bei RT. wurde auf Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und am RV. eingedampft. Destillation ergab 174 g (72%) **19a**, Sdp. 102°/0,05 Torr. IR (Film): 1730 (C=O); 1180 (C–O); ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–2,05 (*m*, Gerüst-H); 2,3 (*br. s*, 3 H); 3,8–4,45 (*m*, 2 H, 2 H–C(9)); 4,8 (*m*, 1 H, H–C(2)); 7,9 (*s*, 1 H, OCHO); 8,8 (*s*, 1 H, OCHO).

C₁₀H₁₀O₄ (198,221) Ber. C 60,59 H 7,12% Gef. C 60,64 H 7,20%

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonsäure (18a). Zu einer Lösung von 34,3 g (173 mmol) **19a** in 100 ml Aceton wurde bei 5–10° *Jones*-Reagens [6] bis zur konstanten Braunfärbung getropft. Danach wurde die Lösung 4 Std. bei RT. gerührt, mit Et₂O nach *Kutscher-Stuedel* extrahiert, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus Diisopropyläther 10,7 g (40%) **18a**, Smp. 122–123° ([7a] 122–123°). IR (KBr): (ca. 3000 *br.* (OH), 1740 (C=O, COOH), 1680 (C=O)). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–2,4 (*m*, 6 H); 2,9 (*m*, 3 H); 10,8 (*s*, COOH).

C₈H₁₀O₃ (154,167) Ber. C 62,32 H 6,54% Gef. C 62,11 H 6,57%

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonsäure-methylester (18b). Eine Lösung von 1,54 g (10 mmol) **18a** in 20 ml Et₂O wurde mit CH₂N₂ in Et₂O bis zur konstanten Gelbfärbung behandelt. Nach 20 Min. wurde i. RV. eingedampft: 100% **18b**, Sdp. 80°/0,02 Torr. IR (Film): 1740 und 1720 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,35–2,3 (*m*, 6 H); 2,3–2,9 (*m*, 3 H); 3,68 (*s*, 3 H, –CH₃).

C₉H₁₂O₃ (168,183) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,15 H 7,29%

2-endo- und 2-exo-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonsäure-methylester (20a bzw. 4d). Zu einer Lösung von 1,1 g (6,49 mmol) **18b** in 30 ml Et₂O wurden 0,123 g (3,3 mmol) NaBH₄ gegeben. Nach 12 Std. Rühren bei RT. wurde mit konz. HCl angesäuert und 15 Min. bei RT. gerührt. Die Et₂O-Lösung wurde getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Destillation lieferte 1,06 g (95%) **20a/4d**, Sdp. 110–112°/0,02 Torr. Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O ergab 550 mg **20a**, gefolgt von einer Mischfraktion und von 150 mg reinem **4d**.

20a: IR (Film): 3410 (OH), 1725 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,65 (*m*, Gerüst-H); 3,15 (*br. s.*, 1 H, H_{anti}-C(7)); 3,63 (*s*, 3 H, CH₃); 4,4 (*m*, 1 H, H_{exo}-C(2)). ¹³C-NMR (CDCl₃): 20,2 (*t*, C(6)); 30,0 (*t*, C(5)); 37,5 (*t*, C(3)); 39,7 (*d*, C(4)); 45,1 (*d*, C(1)); 51,4 (*q*, CH₃O); 54,6 (*d*, C(7)); 70,7 (*d*, C(2)); 173,7 (*s*, C=O).

4d: IR (Film): 3420 (OH), 1725 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–1,9 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*br. s.*, 3 H); 3,63 (*s*, 3 H, CH₃); 3,63 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(2)).

C₉H₁₄O₃ (**20a/4d**) (170,210) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,46 H 8,42%

8,9,10-Trinorbornan-7-syn,2-exo-carbolacton (= 8,10-Dinorbornano-9,2-exo-lacton, 8). Eine Lösung von 100 mg (0,59 mmol) **4d** in 0,5 ml MeOH und 0,5 ml H₂O wurde mit 100 mg (2,5 mmol) NaOH versetzt und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit 2N HCl angesäuert, mit Et₂O extrahiert, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Sublimation bei 160°/13 Torr ergab 70 mg (86%) **8**, Smp. 119–121° ([7a] 120–121°). IR (KBr): 1765 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,2–1,9 (*m*, 6 H, Gerüst-H); 2,53 (*br. s.*, 2 H); 2,84 (*br. s.*, 1 H); 4,55 (*br. s.*, 1 H, H_{endo}-C(2)).

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carboxamid (18c). Zu 1,0 g (6,5 mmol) **18a** in 10 ml abs. CHCl₃ wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 4 ml SOCl₂ gegeben. Nach 24 Std. bei RT. wurde i. RV. eingedampft, der Rückstand in 50 ml abs. Et₂O aufgenommen und trockenes NH₃ bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde die Lösung mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus Aceton/AcOEt 820 mg (83%) **18c**, Smp. 172–174°. IR (KBr): 3390 und 3170 (N–H), 1735 (C=O, Keton), 1670 (C=O, Amid). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 1,1–2,8 (*m*, Gerüst-H); 6,85 und 7,42 (*br. s.*, 1 H, N–H).

C₈H₁₁NO₂ (153,167) Ber. C 62,72 H 7,24 N 9,14% Gef. C 62,76 H 7,44 N 9,08%

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonitril (18). Zu 1,5 g (9,8 mmol) **18c** in 6 ml abs. Pyridin wurden 2,5 g (12,5 mmol) TsCl gegeben und die Lösung 12 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde 1 g Eis zugefügt, 20 Min. bei RT. gerührt, anschliessend mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus Et₂O Pentan 1,15 g (87%) **18d**, Smp. 95–97°. IR (KBr): 2230 (CN), 1735 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,5–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,75 (*m*, 1 H); 2,95 (*m*, 2 H).

C₈H₉NO (135,167) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 71,15 H 6,91 N 10,35%

2-endo- und 2-exo-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonitril (20b bzw. 4g). Zu 900 mg (6,7 mmol) **18d** in 30 ml Et₂O wurden 150 mg (4,02 mmol) NaBH₄ gegeben und 48 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung mit 5 Tropfen HCl versetzt und 20 Min. gerührt, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Et₂O chromatographiert. Zuerst wurden 400 mg (44%) **20b**, gefolgt von 410 mg (45%) **4g** eluiert.

20b: IR (Film): 3420 (OH), 2235 (CN). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,4 (*m*, Gerüst-H); 2,5 (*br. s.*, 3 H); 3,45 (*br. s.*, 1 H); 4,55 (*m*, 1 H, H_{exo}-C(2)).

p-Toluolsulfonsäureester von **20b**, viskoses Öl.

C₁₅H₁₇NO₃S (291,364) Ber. C 61,85 H 5,88 N 4,81% Gef. C 61,77 H 6,06 N 4,73%

4g: IR (Film): 3420 (OH), 2235 (CN). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–1,7 (*m*, Gerüst-H); 1,85 (*m*, 2 H); 2,28 (*m*, 2 H); 2,6 (*br. s.*, 2 H); (*t*, *J* = 5, 1 H, H_{endo}-C(2)).

p-Toluolsulfonsäureester von **4g**, aus AcOEt/Hexan, Smp. 109–111°.

C₁₅H₁₇NO₃S (291,364) Gef. C 61,85 H 5,88 N 4,81% Gef. C 61,64 H 5,83 N 4,73%

2-endo- und 2-exo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-8,9,10-trinorbornan-7-syn-carbonsäure-methylester (**19c**). Eine Lösung von 1,8 g (10,6 mmol) **19b** (*exo/endo* 1:4), 1,3 g (15,5 mmol) Dihydropyran und 50 mg TsOH in 30 ml abs. Et₂O wurde 12 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde die Lösung mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Nach 12 Std. Trocknen i. HV. verblieben 2,64 g (98%) Isomerenmischung **19c** als viskoses Öl. IR (Film): 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,8 (*m*, Gerüst-H); 3,55 (*s*, 3 H, CH₃); 3,3–4 (*m*, 2 H, und 0,2 H, OCH₂ bzw. H_{endo}-C(2)); 4,5 (*m*, 1 H und 0,8 H, OCHO bzw. H_{exo}-C(2)).

C₁₄H₂₂O₄ (254,325) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 65,85 H 8,94%

2-endo- und 2-exo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-8,10-dinorbornan-9-ol (**19d**). Ein Gemisch von 2,6 g (10,2 mmol) **19c** und 0,78 g (18,3 mmol) LiAlH₄ in 40 ml abs. Et₂O wurde 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde vorsichtig mit 4 ml 1N NaOH versetzt und 4 Std. weitergerührt. Der entstandene körnige Niederschlag wurde abfiltriert, die Et₂O-Lösung getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Nach 12 Std. Trocknen i. HV. verblieben 2,2 g (95%) **19d** (1:4)-Gemisch von *exo/endo*-**19d** als viskoses Öl. IR (Film): 3370 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,4 (*m*, Gerüst-H); 3,1–3,8 (*m*, 2 H und 0,2 H, OCH₂ bzw. H_{endo}-C(2)); 3,55 (*d*, *J* = 7, 2 H, 2 H-C(9)); 4,2 (*m*, 0,8 H, H_{exo}-C(2)); 4,5 (*m*, 1 H, OCHO).

C₁₃H₂₂O₃ (226,306) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,72 H 9,96%

Essigsäure-[2-endo- und 2-exo-hydroxy-8,10-dinorborn-9-yl]ester (**19e**). Eine Lösung von 1,0 g (4,4 mmol) **19d**, 0,5 g Ac₂O, 0,5 ml Pyridin in 3 ml CHCl₃ wurde 24 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde auf Eiswasser gegossen und mit CHCl₃ extrahiert. Org. Phase mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml MeOH gelöst, mit 50 mg TsOH versetzt und 3 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde auf Eiswasser gegossen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, Extrakte mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation ergab 0,75 g (92%) (1:4)-Gemisch *exo/endo*-**19e**, Sdp. 115°/0,05 Torr. IR (Film): 3420 (OH), 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,4 (*m*, Gerüst-H); 2,1 (*s*, 3 H, CH₃); 3,8 (*m*, 0,2 H, H_{endo}-C(2)); 4,08 (*d*, *J* = 7, 2 H, 2 H-C(9)); 4,4 (*m*, 0,8 H, H_{exo}-C(2)).

C₁₀H₁₆O₃ (184,237) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 64,96 H 8,97%

p-Toluolsulfonsäure-[2-endo- und 2-exo-(3,4,5,-tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-8,10-dinorborn-9-yl]ester (**19f**). Das Gemisch **19d** wurde auf übliche Weise tosyliert. Chromatographie an Al₂O₃ (neutral) mit CH₂Cl₂ ergab ein (1:4)-Gemisch von *exo/endo*-**19f** als viskoses Öl. IR (Film): 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,3–4,5 (*m*, 4 H); 4,0 (*d*, *J* = 7, 2 H, 2 H-C(9)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*-System, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₂₀H₂₈SO₅ (380,442) Ber. C 63,14 H 7,42% Gef. C 63,09 H 7,69%

9-Brom-8,10-dinorbornan-2-endo- und -2-exo-ol (**19g**). Die Lösung von 7 g (18,5 mmol) **19f** und 6 g (68,7 mmol) LiBr in abs. Aceton wurde 16 Std. unter Rückfluss erhitzt, auf H₂O gegossen und mit Et₂O extrahiert. Nach dem Waschen und Trocknen (Na₂SO₄), der org. Phase wurde i. RV. eingedampft und der Rückstand in 50 ml MeOH gelöst, 100 mg TsOH zugesetzt und 12 Std. stehengelassen. Dann wurde die Lösung auf H₂O gegossen und mit Et₂O extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Destillation ergab 2,6 g (69%) eines (1:4)-Gemisches von *exo/endo*-**19g**, Sdp. 110°/0,05 Torr. IR (Film): 3360 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,75–2,3 (*m*, Gerüst-H); 3,9 (*s*, 1 H, OH); 3,38, (*d*, *J* = 8, 2 H 2 H-C(9)); 3,6 (*m*, 0,2 H, H_{endo}-C(2)); 4,28 (*m*, 0,8 H, H_{exo}-C(2)).

C₈H₁₃BrO (205,094) Ber. C 46,84 H 6,38% Gef. C 46,93 H 6,55%

8,10-Dinorbornan-2-endo- und 2-exo-ol (**20c** bzw. **4a**). Eine Lösung von 1,4 g (6,8 mmol) **19g** in 40 ml MeOH wurde mit 2 g Et₃N und 1 g 10proz. Pd/C versetzt und 12 Std. unter Normaldruck hydriert. Dann wurde über *Celite* filtriert und i. RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Et₂O aufgenommen, mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und i. RV. eingedampft. Nach der Destillation verblieben 0,75 g (87%) (15:85)-Gemisch **4a/20c**, Sdp. 125°/13 Torr. IR (Film): 3330 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,7–2,4 (*m*, Gerüst-H); 0,95 (*d*, *J* = 7, 3 H, CH₃); 4,45 (*m*, 0,85 H, H_{exo}-C(2)); 3,45 (*m*, 0,15 H, H_{endo}-C(2)).

C₈H₁₄O (126,198) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 75,96 H 11,13%

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonsäure (= *Nortricyclan-3-carbonsäure*; **6h**). In Anlehnung an [17] wurde 1,0 g (6,58 mmol) **21** [7] mit 2 ml 80proz. Hydrazinhydrat 2 Std. auf 100–110° erhitzt. Danach wurde mit 1,2 g KOH und 6 ml Triäthylenglycol versetzt gegeben und die Temp. allmählich auf 220° erhöht. Nach 2 Std. wurde abgekühlt, mit H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus Pentan 800 mg (88%), Smp. 47–49° ([11]: 42–46°). IR (KBr): ca. 3000 br. (OH), 1690 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–1,7 (*m*, Gerüst-H); 2,24 (*s*, 1 H); 2,43 (*s*, 1 H); 11,3 (*s*, 1 H, COOH).

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonsäure-methylester (**6d**). Eine Lösung von 2,5 g (18,1 mmol) **6h** in 10 ml Et₂O wurde unter Rühren mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung behandelt. Nach 20 Min. wurde i. RV. eingedampft. Destillation ergab 2,70 g (98%) **6d**, Sdp. 105–108°/14 Torr ([19]: 62–63°/0,05 Torr). IR (Film): 3060 (Cyclopropanring), 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05–1,55 (*m*, Gerüst-H); 2,20 (*s*, 1 H); 2,36 (*s*, 1 H); 3,65 (*s*, 3 H, CH₃O).

C₉H₁₂O₂ (152,195) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 70,86 H 7,97%

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-methanol (**6i**). Die Lösung von 5,5 g (36,2 mmol) **6d** in 50 ml abs. Et₂O wurde unter Rühren bei 10–15° portionsweise mit 2,7 g (70,74 mmol) LiAlH₄ versetzt. Nach weiteren 3 Std. Rühren bei RT. wurden unter Eiskühlung 10 ml 1 N NaOH langsam zugetropft. Es wurde nochmals 3 Std. gerührt, der entstandene körnige Niederschlag abfiltriert, die Et₂O-Lösung getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation ergab 4,25 g (95%) **6i**, als Öl, vom Sdp. 128°/14 Torr ([11]: 72–74°/2,5 Torr). IR (Film): 3320 (OH), 3060 (Cyclopropanring). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–1,8 (*m*); 1,85 (*s*, 1 H); 2,5 (*s*, 1 H); 3,4 (*d*, *J* = 7, 2 H, CH₂–C(3)). ¹³C-NMR (CDCl₃): 9,6 (*d*, C(6)); 11,2 (*d*, C(2)); 29,0 (*t*, C(7)); 31,0 (*d*, C(4)); 34,2 (*t*, C(5)); 47,9 (*d*, C(3)); 62,5 (*t*, C(5)).

C₈H₁₂O (124,184) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,21 H 10,01%

Essigsäure-[tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-methyl]ester (**6b**). Eine Lösung von 500 mg (4,03 mmol) **6i**, 1,64 g (16,1 mmol) Ac₂O und 0,5 ml Pyridin in 2 ml abs. CHCl₃ wurde bei RT. über Nacht stehengelassen. Danach wurde auf Eiswasser gegossen, mit 2 N HCl kongosauer gestellt und mit CHCl₃ extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2 N HCl und mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation ergab 640 mg (96%) **6b**, Sdp. 119–124°/14 Torr. IR (Film): 3060 (Cyclopropanring), 1735 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,2 (*m*, 9 H); 2,01 (*s*, 3 H, CH₃); 3,9 (*d*, *J* = 7, 2 H, CH₂–C(3)).

C₁₀H₁₄O₂ (166,222) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,29 H 8,68%

p-Toluolsulfonsäure-[tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-methyl]ester (**6j**). Auf übliche Weise wurden 5 g (40,3 mmol) **6i** tosyliert. Destillation ergab 10,2 g (91%) **6j** als Öl, Sdp. 135°/0,02 Torr. IR (Film): 3060 (Cyclopropanring), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,2 (*m*, 9 H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,8 (*m*, 2 H, CH₂–C(3)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*-System, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₅H₁₈SO₃ (266,297) Ber. C 64,73 H 6,52% Gef. C 64,88 H 6,59%

3-(Brommethyl)tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**6c**). Eine Lösung von 7,0 g (25,2 mmol) **6j** und 8,76 g (100,8 mmol) LiBr in 80 ml abs. Aceton wurde 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde auf Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Extrakte wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation ergab 3,53 g (75%) **6c** als Öl, Sdp. 148–150°/13 Torr. IR (Film): 3060 (Cyclopropanring). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,1 (*m*, 9 H); 3,25 (*m*, 2 H, CH₂Br). ¹³C-NMR. (CDCl₃): 9,7 (*d*, C(6)); 12,5 (*d*, C(1)); 15,1 (*d*, C(2)); 28,8 (*t*, C(5)); 33,7 (*t*, CH₂Br); 33,3 (*d*, C(4)); 34,2 (*t*, C(7)); 48,2 (*d*, C(3)).

3-Methyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (**6a**). Eine Lösung von 1,0 g (5,3 mmol) **6c** in 30 ml MeOH wurde mit 1,5 g Et₃N und 0,5 g 10proz. Pd/C versetzt und 12 Std. unter Normaldruck hydriert. Dann wurde über *Celite* filtriert und fraktioniert destilliert. 350 mg (61%) **6a**, Sdp. 95°/760 Torr. Die äusserst flüchtige Verbindung wurde spektroskopisch identifiziert. IR (Film): 3060 (Cyclopropanring), 2950, 2880, 1455, 1375, in Übereinstimmung mit [9a]. ¹³C-NMR (CDCl₃): 9,4 (C(6)); 11,9 (C(1)); 14,5 (C(2)); 16,5 (CH₃); 28,8 (C(4)); 34,5 (C(5)); 35,0 (C(7)); 39,2 (C(3)).

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carboxamid (**6k**). Zu 1,0 g (7,25 mmol) **6h** in 10 ml abs. CHCl₃ wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 3 ml SOCl₂ getropft. Die Lösung wurde 48 Std. bei RT. stehengelassen und dann i. RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in abs. Et₂O aufgenommen und mit trockenem NH₃ versetzt. Danach wurde die org. Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus AcOEt/

Hexan 900 mg (91%) **6k**, Smp. 192–193°. IR (KBr): 3340 und 3170 (NH), 3060 (Cyclopropanring), 1650 und 1620 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–1,5 (m, 7 H); 2,18 (br. s, 1 H); 2,3 (br. s, 1 H); 5,0–6,3 (2 H, NH₂).

C₈H₁₁NO (137,183) Ber. C 70,04 H 8,08 N 10,21% Gef. C 69,78 H 8,16 N 10,20%

Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonitril (6g). Eine Lösung von 280 mg (2,04 mmol) **6k** und 550 mg TsCl in 3 ml Pyridin wurde 24 Std. bei RT. stehengelassen, dann mit ca. 1 g Eis versetzt und 20 Min. gerührt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Nach der Destillation im Kugelrohr verbleiben 160 mg (66%) des flüchtigen Nitrils **6g**, Sdp. 80–90°/13 Torr. IR (Film): 3060 (Cyclopropanring), 2240 (CN). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,2–1,9 (m, 7 H); 2,35 (m, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 9,8 (d, C(6)); 10,9 (d, C(1)); 14,5 (d, C(2)); 31,3 (t, C(5)); 33,1 (t, C(7)); 34,0, 34,3 (2d, C(4) und C(3)); 120,8 (s, C(8)).

Essigsäure-[8,9,10-trinorbornan-2-endo- und -2-exomethyl]ester (22a bzw. 23a). Eine Lösung von 1,4 g (11,1 mmol) **22b/23b**, 2 g Ac₂O und 2 ml Pyridin in 20 ml abs. CHCl₃ wurde 48 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde die Lösung mit 2N HCl und ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Nach der Destillation verblieben 1,7 g (91%) **22a/23a** (7:3), Sdp. 125°/12 Torr. IR (Film): 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,5–1,8 (m, Gerüst-H); 2,03 (s, 3 H, CH₃); 2,2 (m, 2 H); 3,9 (m, 2 H, CH₂O), in Übereinstimmung mit [14]. ¹³C-NMR von **22a** (CDCl₃): 20,8 (q, CH₃); 22,7 (t, C(6)); 30,0 (t, C(5)); 33,8 (t, C(3)); 36,9 (d, C(4)); 38,5 (d, C(1)); 39,0 (t, C(7)); 39,9 (d, C(2)); 66,5 (t, CH₂O–); 170,8 (s, C=O). ¹³C-NMR von **23a** (CDCl₃): 20,8 (q, CH₃); 28,9 (t, C(6)); 29,98 (t, C(5)); 34,2 (t, C(3)); 35,3 (d, C(4)); 36,3 (d, C(1)); 41,2 (d, C(2)); 38,7 (t, C(7)); 67,9 (t, –CH₂O–); 170,8 (s, C=O).

C₁₀H₁₆O₂ (168,238) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,36 H 9,78%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *P. Flury & C. A. Grob*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1971 (1983); b) *P. Flury & C. A. Grob*, *Tetrahedron Lett.* eingereicht; c) *P. Flury & C. A. Grob*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1991 (1983).
- [2] *J. B. Stothers, C. T. Tan & K. C. Teo*, *Can. J. Chem.* **54**, 1211 (1976).
- [3] *W. Fischer, C. A. Grob, G. v. Sprecher & A. Waldner*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 928 (1980).
- [4] *G. C. Levy & G. L. Nelson*, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists', Wiley-Interscience, 1972.
- [5] a) *W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. v. Sprecher & A. Waldner*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2298 (1981); b) *C. A. Grob, B. Günther & R. Hanreich*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2312 (1981); c) *C. A. Grob & D. Herzfeld*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 2443 (1982).
- [6] *L. F. Fieser & M. Fieser*, 'Reagents for Organic Syntheses', Vol. 1, Wiley, New York, 1967, S. 142.
- [7] a) *S. Beckmann & H. Geiger*, *Chem. Ber.* **94**, 48 (1961); b) *A. Nickon, H. R. Kwasnik, C. T. Mathew, T. D. Swartz, R. O. Williams & J. B. DiGiorgio*, *J. Org. Chem.* **43**, 3904 (1978).
- [8] *M. Nakazaki, K. Naemura & H. Kadowaki*, *J. Org. Chem.* **41**, 3725 (1976).
- [9] a) *J. A. Berson, A. W. McRowe, R. G. Bergman & D. Houston*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2563 (1967); b) *W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, B. Zang & V. Zellmer*, *Chem. Ber.* **114**, 1793 (1981).
- [10] *N. R. Beeley, R. Peel & J. K. Sutherland*, *Tetrahedron* **37**, Suppl. 1, 411 (1981).
- [11] *P. G. Gassman & J. A. Nikora*, *J. Organomet. Chem.* **92**, 81 (1975).
- [12] *J. A. Berson & R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2569 (1967).
- [13] *M. Lajunen & T. Sura*, *Finn. Chem. Lett.* **1979**, 233.
- [14] *R. G. Foster & M. C. McIvor*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 280.
- [15] *J. D. Roberts, F. O. Johnson & R. A. Carboni*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5692 (1954).
- [16] *H. Kwart & W. G. Vosburgh*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5400 (1954).
- [17] *L. H. Zalkow & A. C. Oehlschlager*, *J. Org. Chem.* **29**, 1625 (1964).
- [18] *M. D. Soffer, M. B. Soffer & K. W. Sherk*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1435 (1945).
- [19] *S. Torii, H. Tanaka & T. Mandai*, *J. Org. Chem.* **40**, 2221 (1975).