

197. Die Synthese von 7-*anti*-substituierten 2-*exo*- und 2-*endo*-Norbornanolen

Norbornanreihe. 13. Mitteilung

von Peter Flury und Cyril A. Grob*

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

(14.VII.83)

The Synthesis of 7-*anti*-Substituted 2-*exo*- and 2-*endo*-Norbornanols

Summary

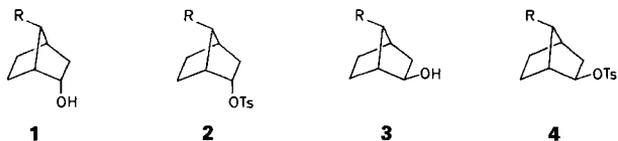
The title compounds and the corresponding *p*-toluenesulfonates were prepared in connection with a mechanistic study of C-participation in carbocations.

Für eine Untersuchung, über welche gesondert berichtet wird [1], wurden mehrere der im Titel genannten Norbornanole **1a–j** und **3a–j**, und der daraus erhältlichen *p*-Toluolsulfonsäureester (Tosylate) **2a–j** und **4a–j**, benötigt. Von diesen waren nur die 7-Chlor- [2] und die 7-Bromverbindungen **1j, g** und **3f, g** [3], sowie das 7-Methylderivat **3a** [4] und der 7-Carbonsäureester **3d** [5] bekannt. Da sich jedoch die beschriebenen Verfahren für den vorliegenden Zweck als zu wenig ergiebig erwiesen, wurden die folgenden Synthesen ausgearbeitet.

Als Ausgangsmaterial erwies sich die bekannte 2-*exo*-Brom-5-oxonorbornan-*syn*-carbonsäure (**5**) [6] als besonders geeignet¹⁾. Sie ist ausgehend von Norbornadien (**13**) in drei Stufen zugänglich. Reduktion der Ketogruppe in **5** mit NaBH₄ lieferte mehrheitlich die kristalline *endo*-Hydroxysäure **6** neben dem *exo*-Isomeren **7**. Reduktive Eliminierung des Br-Atoms in **6** über Pd/C in wässrigem NaOH ergab die *endo*-Hydroxysäure **1e**, die mit Diazomethan in den Methylester **1d** übergeführt wurde. Die Behandlung dieser Verbindung mit Tosylchlorid in Pyridin während zwei Tagen bei 20° ergab das Tosylat **2d**.

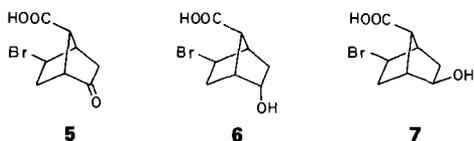
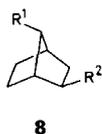
Die entsprechenden 2-*exo*-Derivate können durch Umkehr der Konfiguration an C(2) hergestellt werden und zwar durch Solvolyse der *endo*-Tosylate mit HCOOH in Gegenwart von Ammoniumformiat. Neben nicht identifizierten Produkten entstand aus **2d** hauptsächlich die 2-*exo*-Formyloxyverbindung **8a**, die nach Verseifung des rohen Gemisches mit NaOH die reine Hydroxysäure **3e** ergab. Veresterung mit Diazomethan lieferte den Ester **3d**, der in das Tosylat **4d** übergeführt wurde.

¹⁾ Zur Struktur und Konfiguration vgl. [7].

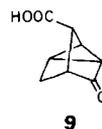


R =

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a: CH ₃
b: CH ₂ OCOCH ₃
c: CH ₂ Br
d: COOCH ₃
e: COOH | f: Cl
g: Br
h: CN
i: CH ₂ OH
j: CONH ₂ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

R¹ =R² =

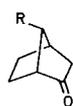
- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| a: COOCH ₃
b: COOCH ₃
c: CH ₂ OH
d: CH ₂ OTs
e: Cl | OCHO
OTHP
OTHP
OTHP
OCHO |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|



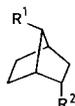
Bei der Hydrierung der Bromketosäure **5** mit Pd/C in wässrigem NaOH trat einerseits eine baseninduzierte 1,3-Eliminierung zur tricyclischen Ketosäure **9** ein; andererseits entstand die 2-Oxonorboman-7-*anti*-carbonsäure (**10a**), deren Methylester **10b** sich mit der in [5] beschriebenen Verbindung als identisch erwies. Die Ketosäure **10a** entstand ebenfalls durch Jones-Oxydation der Hydroxysäuren **1e** und **3e**, deren ¹³C-NMR-Signale mit den berechneten Werten [8] gut übereinstimmen.

Reduktion der Estergruppe im *endo*-Tosylat **2d** mit Diisobutylaluminiumhydrid lieferte den Alkohol **2i**, der in das Acetylderivat **2b** übergeführt wurde. Verseifung der Estergruppe in **2d** ergab die Säure **2e**, welche über das Säurechlorid in das Amid **2j** verwandelt wurde. Behandlung dieser Verbindung mit Tosylchlorid und Pyridin ergab unter Wasserabspaltung das Nitril **2h**.

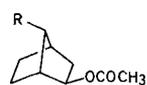
Zur Herstellung der 7-*anti*-Methyl- und 7-*anti*-Brommethyl-2-*endo*-tosylate **2a** bzw. **2c**, wurde der Hydroxyester **1d** zunächst in den Tetrahydropyranyläther **11a** verwandelt. Reduktion mit LiAlH₄ ergab den primären Alkohol **11b**, der durch Tosylierung in **11c** übergeführt wurde. Durch Umsetzung mit LiBr in Aceton und anschließende saure Hydrolyse entstand 7-*anti*-Brommethyl-2-*endo*-norbornanol (**1c**), das mit Pd/C in Gegenwart von Et₃N zum 7-Methylderivat **1a** reduziert wurde. Die entsprechenden Tosylate **2a** und **2c** wurden auf übliche Weise hergestellt.


10

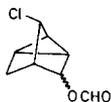
R =
a: COOH
b: COOCH₃
c: Br


11

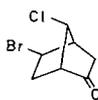
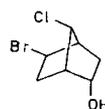
R¹ = R² =
a: COOCH₃ OTHP
b: CH₂OH OTHP
c: CH₂OTs OTHP


12

R =
a: COOH
b: CONH₂
c: CN


13

14

15

16

17

18

Die entsprechenden Verbindungen der 2-*exo*-Reihe wurden aus dem Hydroxyester **3d** hergestellt. Dessen Tosylat **4d** wurde zur Säure **4e** verseift. Reduktion von **4d** mit Diisobutylaluminiumhydrid ergab den Alkohol **4i**, der das Acetylderivat **4b** lieferte. Der Hydroxyester **3d** wurde zudem in den Tetrahydropyranyläther **8b** verwandelt und anschliessend mit LiAlH₄ zum Alkohol **8c** reduziert. Tosylierung ergab **8d**, welches durch Umsetzung mit LiBr und anschliessende saure Hydrolyse den Brommethylalkohol **3c** lieferte. Hydrierung mit Pd/C/Et₃N führte diesen in **3a** über, welcher das Tosylat **4a** lieferte. Das Tosylat **4c** wurde auf übliche Weise hergestellt.

Die Nitrile **3h** und **4h** wurden aus der Hydroxycarbonsäure **3e** hergestellt. Dessen Acetylderivat **12a** wurde über das Säurechlorid in das Amid **12b** übergeführt, welches mit Tosylchlorid und Pyridin das Nitril **12c** ergab. Milde alkalische Hydrolyse lieferte das Hydroxynitril **3h**, das in das Tosylat **4h** übergeführt wurde.

Wie einleitend erwähnt, weisen die bisherigen Verfahren zur Herstellung der 7-Chlor- und 7-Brom-norbornanole **1f, g** und **3f, g** [3 a] [9] Nachteile auf. Besser verlief die Synthese ausgehend von Norbornadien (**13**), das mit *N*-Chlorsuccinimid in HCOOH in guter Ausbeute zu einem Gemisch der epimeren tricyclischen Ameisensäureester **14** führte. Diese Reaktion²⁾ verläuft vermutlich über das Homoallylkation **15**, welches auf beiden Seiten durch HCOOH koordiniert wird. Jones-Oxydation des Gemisches **14** ergab das Chlorketon **16**, das mit HBr (analog **9** → **5** [6]) unter Ringöffnung

²⁾ Sie entspricht der bekannten Umsetzung von **13** mit *N*-Chlordiäthylamin und H₂SO₄/AcOH, bei welcher allerdings eine weniger gute Ausbeute der **14** entsprechenden Essigsäureester erhalten wurde [10].

zum Bromchlorketon **17** reagierte³). Reduktion mit NaBH₄ lieferte den *endo*-Alkohol **18**, aus welchem durch selektive Hydrierung über Pd/C das bekannte 7-*anti*-Chlor-2-*endo*-norbornanol **1f** [2a] gebildet wurde. Das entsprechende Tosylat **2f** war aufgrund der physikalischen Daten mit der in [2a] beschriebenen Verbindung identisch. Durch Erwärmen von **2f** mit HCOOH und Ammoniumformiat entstand der *exo*-Ameisensäureester **8e**, der wie üblich in den *exo*-Alkohol **3f** bzw. dessen Tosylat **4f** übergeführt wurde.

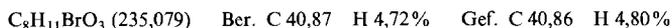
Zur Herstellung des 7-*anti*-Brom-2-*endo*-norbornanols (**1g**) wurde Ketosäure **10a** mit Br₂ und Quecksilberoxid nach *Cristol* [11] zum 7-*anti*-Bromketon **10c** abgebaut. Das dabei entstandene 7-*syn*-Isomere liess sich durch Chromatographie abtrennen. Reduktion von **10c** mit NaBH₄ lieferte den *endo*-Alkohol **1g**, der wie üblich in das Tosylat **2g** übergeführt wurde. Die entsprechenden 2-*exo*-Isomeren **3g** und **4g** wurden durch analogen Abbau der Acetoxysäure **12a** und anschliessende Verseifung, bzw. Tosylierung erhalten.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem *Kofler-Block* bestimmt und sind korrigiert. Wie üblich aufgearbeitet heisst: Mit angegebenem Lösungsmittel extrahieren, die Extrakte (oder Reaktionslösung) mit in Klammern angegebenen Waschlösungen waschen, über Na₂SO₄ trocknen und im Vakuum-Rotationsverdampfer (RV.) eindampfen. Wie üblich tosylieren heisst: Ein Äquiv. des Alkohols in 5–10 Teilen abs. Pyridin lösen, mit 1,3 Äquiv. TsCl versetzen und 2 Tage bei 22° stehen lassen. Dann überschüssiges TsCl mit wenig Eiswasser zersetzen (30 Min.), zwischen Et₂O und 2N HCl verteilen und die org. Phase mit verd. NaHCO₃ und H₂O waschen, über Na₂SO₄ trocknen und am RV. eindampfen. Die Elementaranalysen wurden von *Herrn E. Thommen* ausgeführt; die ¹³C-NMR-Spektren von *Herrn K. Aegerter* aufgenommen.

2-*exo*-Brom-5-*endo*-hydroxy-8,9,6-trinorbornan-7-*anti*-carbonsäure (**6**). Zur Lösung von 40,4 g (171 mmol) Ketosäure **5** in 600 ml 2-Propanol und 175 ml H₂O wurde innert 30 Min. bei 15–20° 6,53 g (171 mmol) NaBH₄ portionsweise zugefügt. Anschliessend wurde das Gemisch 3 Std. bei RT. geführt, unter Eiskühlung mit 2N HCl-Lösung angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (H₂O) aufgearbeitet. Aus AcOEt/Hexan 28,5 g (71%) **6**, Smp. 174–176°. IR (KBr): 3270 (OH), 1675 (C=O). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,65–1,0 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(3)); 1,8–3,0 (*m*, Gerüst-H); 3,8–4,3 (*m*, 2 H, H-C(2), H-C(5)). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO): 33,1 (*t*, C(3)); 39,8 (*t*, C(6)); 44,5 (*d*, C(4)); 49,6 (*d*, C(1)); 50,7 (*d*, C(7)); 52,0 (*d*, C(2)); 67,2 (*d*, C(5)); 172 (*s*, COOH).



2-*endo*-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-*anti*-carbonsäure (**1e**). Eine Lösung von 20 g (85,1 mmol) **6** in 550 ml 0,25N NaOH wurden mit 10 g 10proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert. Nach Filtration über *Celite* wurde mit 2N HCl neutral gestellt, i. RV. auf ca. 100 ml eingeengt und mit Et₂O wie üblich aufgearbeitet. Kristallisieren aus AcOEt/Hexan ergab 9,5 g (73%) **1e**, Smp. 154–155°. IR (KBr): 3350 (OH), 1685 (C=O). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,7–2,5 (*m*, Gerüst-H); 4,05 (*m*, 1 H, H-C(2)). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO): 18,9 (*t*, C(6)); 27,9 (*t*, C(5)); 39,2 (*t*, C(3)); 39,2 (*d*, C(4)); 44,8 (*d*, C(1)); 52,0 (*d*, C(7)); 70,2 (*d*, C(2)); 172,3 (*s*, COOH).



2-*endo*-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-*anti*-carbonsäure-methylester (**1d**). Die Lösung von 6,0 g (38,5 mmol) **1e** in Et₂O wurde mit CH₂N₂ in Et₂O bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach weiteren 15 Min. wurde i. RV. eingedampft. Destillation ergab 6,4 g (98%) **1d**, Sdp. 70°/0,03 Torr. IR (Film): 3410 (OH), 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,6 (*m*, Gerüst-H); 3,7 (*s*, 3 H, CH₃); 4,3 (*m*, 1 H, H-C(2)). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO):

³) Dies folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (vgl. *Exper. Teil*).

18,3 (*t*, C(6)); 27,9 (*t*, C(5)); 39,3 (*d*, C(4)); 39,5 (*t*, C(3)); 45,0 (*d*, C(1)); 51,0 (*g*, OCH₃); 51,7 (*d*, C(7)); 172,3 (*s*, C=O).

C₉H₁₄O₃ (170,208) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,47 H 8,47%

2-endo-(*p*-Toluolsulfonyloxy)-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (**2d**). Alkohol **1d** wurde wie üblich tosyliert. Aus AcOEt/Hexan 1,7 g (89%) **2d**, Smp. 69–70°. IR (KBr): 1730 (C=O), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,7 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,65 (*s*, 3 H, CH₃O); 4,8 (*m*, 1 H, H-C(2)); 7,35 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₆H₂₀O₅S (324,391) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,18 H 6,41%

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (**10b**). Zur Lösung von 200 mg (1,18 mmol) **1d** in 2 ml Aceton wurde unter Eiskühlung Jones-Reagenz [12] bis zur konstanten Braunfärbung zugetropft. Nach weiteren 15 Min. wurde mit H₂O versetzt und Et₂O wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 180 mg (91%) **10b**, Sdp. 60°/0,04 Torr, farbloses Öl. IR und ¹H-NMR: mit [5] übereinstimmend.

2-exo-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure (**3e**). Die Lösung von 19,8 g (61,1 mmol) **2d** und 40 g (634 mmol) HCOONH₄ in 500 ml HCOOH wurde 15 Std. auf 70° erwärmt. Dann wurde mit Eiswasser versetzt und mit CH₂Cl₂ wie üblich (wenig H₂O) aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 200 ml Me₂OH/H₂O 3:1 aufgenommen, mit 9,5 g festem NaOH versetzt und die Lösung 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit 2N HCl angesäuert, am RV. auf 1/4 eingengt und mit Et₂O wie üblich aufgearbeitet. Aus AcOEt/Hexan 5,1 g (54%) **3e**, Smp. 131–133°. IR (KBr): 3320 (OH), 1690 (C=O). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 0,8–2,65 (*m*, Gerüst-H); 2,75 (*br. s*, 1 H, H-C(7)); 3,55 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(2)); 6,5–8,5 (*br. s*, 2 H, COOH, OH). ¹³C-NMR ((D₆)DMSO): 22,7 (*t*, C(6)); 26,4 (*t*, C(5)); 37,5 (*d*, C(4)); 41,9 (*t*, C(3)); 46,5 (*d*, C(1)); 49,8 (*d*, C(7)); 72,9 (*d*, C(2)); 174,5 (*s*, C=O).

C₈H₁₂O₃ (156,183) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,45 H 7,80%

2-Oxo-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure (**10a**). Die Lösung von 3,0 g (19,2 mmol) **1e** in 20 ml Aceton wurde unter Rühren bei 0–5° mit Jones-Reagenz [12] bis zur konstanten Braunfärbung versetzt. Nach weiteren 15 Min. Rühren bei RT. wurde mit H₂O verdünnt, mit Et₂O wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand aus Benzol/Petroläther kristallisiert: 2,4 g (81%) **10a**, Smp. 96–98°. IR (KBr): 3420 und 3070 (OH), 1732 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,3–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,8–3,2 (*m*, 3 H); 10,5 (*s*, COOH).

C₈H₁₀O₃ (154,167) Ber. C 62,32 H 6,54% Gef. C 62,05 H 6,33%

p-Toluolsulfonsäure-(8-hydroxymethyl-9,10-norborn-2-endo-yl)ester (**2i**). Die Lösung von 1,13 g (3,5 mmol) **2d** in 20 ml abs. Et₂O wurde bei RT. tropfenweise mit 7 ml (7 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan versetzt. Nach 20 Min. wurde mit 4N HCl angesäuert und mit Et₂O wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie mit abs. Et₂O an Kieselgel ergab 0,95 g (92%) **2i** als viskoses Öl. IR (Film): 3360 (OH), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,5 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,55 (*d*, *J* = 6,4, 2 H, 2 H-C(8)); 4,8 (*m*, 1 H, H_{exo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₅H₂₀O₄S (296,38) Ber. C 60,80 H 6,80% Gef. C 60,55 H 7,01%

p-Toluolsulfonsäure-(8-acetoxymethyl-9,10-dinorborn-2-endo-yl)ester (**2b**). Die Lösung von 0,80 g (2,7 mmol) **2i** in 5 ml Pyridin und 0,55 g Ac₂O wurde 24 Std. bei RT. gehalten, dann mit Eiswasser versetzt, mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O ergab 0,76 g (83%) **2b** als farbloses Öl. IR (Film): 1735 (C=O), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COOH); 2,5 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,98 (*d*, *J* = 7, 2 H, 2 H-C(8)); 4,8 (*m*, 1 H, H_{exo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₇H₂₂O₅S (338,361) Ber. C 60,34 H 6,55% Gef. C 60,10 H 6,58%

2-endo-Tosyloxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure (**2e**). Die Lösung von 200 mg (5 mmol) NaOH und 1,0 g (3,08 mmol) **2d** in 3 ml EtOH wurde 4 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde unter Eiskühlung mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (H₂O) aufgearbeitet. Aus AcOEt/Hexan 0,80 g (84%) **2e**, Prismen, Smp. 142–144°. IR (KBr): 3020 (OH), 1700 (C=O), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05–2,7 (*m*, Gerüst-H); 2,47 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,8 (*m*, H_{exo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄); 10,85 (*br. s*, COOH).

C₁₅H₁₈O₅S (310,364) Ber. C 58,06 H 5,85% Gef. C 57,91 H 6,01%

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-carbamoyl-8,9,10-trinorborn-2-endo-yl)ester (**2j**). Eine Lösung von 350 mg (1,13 mmol) **2e** in 5 ml abs. CHCl_3 und 2 ml SOCl_2 wurde 48 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde i. RV. eingedampft, der Rückstand in 50 ml abs. Et_2O aufgenommen und trockenes NH_3 -Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 1 Std. wurde die Et_2O -Lösung wie üblich (H_2O) aufgearbeitet. Aus $\text{AcOEt}/\text{Hexan}$ 280 mg (80%) **2j** mit Smp. 141–142°. IR (KBr): 3390 und 3200 (N–H), 1700 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ ((D_6) Aceton): 0,95–3,6 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,8 (*m*, 1 H, $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(2)$); 5,8–6,6 (2 H, NH_2CO); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ (309,38) Ber. C 58,24 H 6,19 N 4,53% Gef. C 58,01 H 6,32 N 4,42%

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-cyan-8,9,10-trinorborn-2-endo-nyl)ester (**2h**). Die Lösung von 0,95 g (3,05 mmol) **2j** und 1,2 g (6,3 mmol) TsCl in 8 ml abs. Pyridin wurde 2 Tage bei RT. stehengelassen. Dann wurde 1 g Eis zugefügt, 20 Min. gerührt, mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 wie üblich (2N HCl, 1mal ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet. Aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 0,75 g (84%) **2h**, Smp. 79–81°. IR (KBr): 2245 (CN), 1600 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,15–2,8 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 4,8 (*m*, 1 H, $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(2)$); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (291,364) Ber. C 61,83 H 5,88 N 4,80% Gef. C 61,72 H 6,04 N 4,64%

2-endo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2-H-pyran-2-yl)oxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (**11a**). Die Lösung von 3,4 g (20 mmol) **1d**, 20 mg TsOH und 3,4 g Dihydropyran wurde 24 Std. bei RT. stehengelassen und anschliessend wie üblich (ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet. Die Lösung des Rückstandes in CH_2Cl_2 wurde an Kieselgel chromatographiert: Die Ausbeute an öligem **11a** war praktisch quantitativ. IR (Film): 1730 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–2,2 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*br. s*, 2 H); 2,65 (*br. s*, 1 H); 3,2–4,4 (*m*, 3 H); 3,65 (*s*, 3 H, CH_3O); 4,58 (*m*, 1 H, OCHO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (254,325) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 65,95 H 8,98%

2-endo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2-H-pyran-2-yl)oxy-9,10-dinorbornan-8-ol (**11b**). Zur Lösung von 5,08 g (20 mmol) **11a** in abs. Et_2O wurden 1,53 g (40,3 mmol) LiAlH_4 gegeben. Nach 6 Std. Rühren unter Rückfluss wurde auf 0–10° gekühlt, langsam mit 6 ml 1N NaOH versetzt und das Gemisch noch während 12 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde über *Celite* filtriert, getrocknet und am RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in $\text{Et}_2\text{O}/\text{Petroläther}$ aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert: 4,15 g (92%) **11b** als zähes Öl. IR (Film): 3490 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,8–2,5 (*m*, Gerüst-H); 3,2–4,4 (*m*, 3 H); 3,6 (*d*, *J* = 6, 2 H–C(8)); 4,55 (*m*, 1 H, OCHO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226,306) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,71 H 9,87%

p-Toluolsulfonsäure-[2-endo-(3,4,5,6-tetrahydro-2-H-pyran-2-yl)oxy-9,10-dinorborn-8-yl]ester (**11c**). Eine Lösung von 4,1 g (18,2 mmol) **11b** in 15 ml abs. Pyridin wurde mit 5,2 g (27,2 mmol) TsCl versetzt und 2 Tage bei RT. stehengelassen. Nach Zugabe von 2 g Eis wurde 20 Min. gerührt, mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 wie üblich (2N HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 lieferte 6,2 g (89%) **11c** als hochviskoses Öl. IR (Film): 1600 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,8–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 3,2–4,3 (*m*, 3 H); 4,0 (*m*, *J* = 8, 2 H, 2 H–C(7)); 4,5 (*m*, 1 H, OCHO); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{S}$ (380,498) Ber. C 63,14 H 7,42% Gef. C 62,99 H 7,52%

8-Brom-9,10-dinorbornan-2-endo-ol (**1e**). Die Lösung von 5,8 g (15,3 mmol) **11c** und 4,0 g (45,8 mmol) LiBr in 120 ml abs. Aceton wurde 24 Std. unter Rückfluss erwärmt. Dann wurde auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt, mit 25 ml 2N HCl versetzt, 45 Min. gerührt und dann mit CH_2Cl_2 wie üblich (ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet: 1,95 g (62%) öliges **1e**, Sdp. 80–83°/0,04 Torr, das beim Stehenlassen erstarrte, Smp. 44–45°. IR (Film): 3350 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,8–2,3 (*m*, Gerüst-H); 3,35 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H–C(8)); 4,3 (*m*, 1 H, $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(2)$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OBr}$ (205,094) Ber. C 46,84 H 6,38% Gef. C 47,01 H 6,54%

9,10-Dinorbornan-2-endo-ol (**1a**). Eine Lösung von 1,025 g (5 mmol) **1e** und 1,5 ml (10,8 mmol) Et_3N in 50 ml MeOH wurde über 1 g 10proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert (17 Std.). Nach Aufnahme der berechneten Menge H_2 wurde über *Celite* filtriert und am RV. eingedampft. Der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen, mit H_2O gewaschen und an Kieselgel chromatographiert: 0,62 g (98%) öliges **1a**. IR (Film): 3340 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,75–2,35 (*m*, Gerüst-H); 0,9 (*d*, *J* = 7, 3 H, 3 H–C(8)).

Das ölige **1a** wurde mit α -Naphthylisocyanat in Ligroin in das α -Naphthylurethan übergeführt. Aus Ligroin Smp. 141–142°.

$C_{19}H_{21}NO_2$ (295,384) Ber. C 77,26 H 7,17 N 4,74% Gef. C 77,28 H 7,34 N 4,72%

p-Toluolsulfonsäure-(8-brom-9,10-dinorborn-2-endo-yl)ester (**2c**). Wie üblich durch Tosylierung von **1c** erhalten. Aus Hexan Smp. 82–83°. IR (KBr): 1600 (Aromat). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,1–2,6 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, $CH_3C_6H_4$); 3,3 (*d*, $J = 8$, 2 H, 2 H–C(8)); 4,8 (*m*, 1 H, H_{exo} -C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*, $J = 8$, je 2 H, $CH_3C_6H_4$).

$C_{15}H_{19}BrO_3S$ (359,277) Ber. C 50,14 H 5,33% Gef. C 50,49 H 5,58%

p-Toluolsulfonsäure-(9,10-dinorborn-2-endo-yl)ester (**2a**). Wie üblich aus **1a** erhalten. Aus Et_2O /Pentan Smp. 57–58°. IR (Film): 1600 (Aromat). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,8–2,3 (*m*, Gerüst-H); 0,9 (*d*, $J = 7,5$, 3 H, 3 H–C(8)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*, $J = 8$, je 2 H, $CH_3C_6H_4$).

$C_{15}H_{20}O_3S$ (280,381) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,26 H 7,34%

Ameisensäure-(7-anti-chlortricyclo[2.2.1.0^{2,6}]hept-3-endo- und -3-exo-yl)ester (**14**). Zu 46,1 g (0,50 mol) 8,9,10-trinorbornadien in 180 ml abs. HCOOH wurden portionenweise 73,4 g (0,55 mol) *N*-Chlorsuccinimid innert 1 Std. gegeben. Nach 12 Std. Rühren bei RT. wurde auf Eiswasser gegossen und mit Benzol wie üblich (ges. $NaHCO_3$ -Lösung) aufgearbeitet. Destillation ergab 61 g (71%) **14**, Sdp. 50°/0,05 Torr. IR (Film): 3035 (Cyclopropanring), 1720 (C=O). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,2–2,4 (*m*, Gerüst-H); 3,98 und 4,4 (br. *s*, H–C(7)); 4,75 und 4,85 (br. *s*, H_{endo} -C(2) und H_{exo} -C(2)); 7,95 (br. *s*, 1 H, OCHO).

$C_8H_9ClO_2$ (172,613) Ber. C 55,66 H 5,26% Gef. C 55,53 H 5,46%

7-anti-Chlortricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on (**16**). Die Lösung von 56,0 g (325 mmol) **14** in 150 ml Aceton wurde bei 10–20° mit Jones-Reagenz [12] bis zur konstanten Braunfärbung versetzt. Nach weiteren 12 Std. bei RT. wurde auf Eiswasser gegossen und mit Et_2O wie üblich (ges. $NaHCO_3$ -Lösung) aufgearbeitet. Destillation ergab 39,5 g (83%) **16**, Sdp. 90°/13 Torr. IR (Film): 3090 (Cyclopropanring), 1765 (C=O). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,5–2,55 (*m*, Gerüst-H); 4,4 (br. *s*, 1 H, H_{syn} -C(7)).

C_7H_7ClO (142,586) Ber. C 58,96 H 4,96% Gef. C 58,74 H 5,17%

5-exo-Brom-7-anti-chlor-8,9,10-trinorbornan-2-on (**17**). In die Lösung von 14,2 g (100 mmol) **16** in 150 ml abs. AcOH bei 85° wurden während 14 Std. trockenes HBr eingeleitet. Anschliessend wurde i. RV. eingedampft und der Rückstand aus Et_2O /Pentan kristallisiert. Ausbeute: 16,5 g (74%) **17**, Smp. 67–68°. IR (KBr): 1755 (C=O). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,8–3,2 (*m*, Gerüst-H); 4,03 (*m*, 1 H, H_{endo} -C(2)); 4,3 (br. *s*, Feinstruktur, 1 H, H–C(7)).

C_7H_8BrClO (223,498) Ber. C 37,61 H 3,60% Gef. C 37,37 H 3,51%

5-exo-Brom-7-anti-chlor-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (**18**). Die Lösung von 11,2 g (50 mmol) **17** in 100 ml *i*-PrOH wurde mit 1,91 g (50,5 mmol) $NaBH_4$ bei RT. versetzt. Nach weiteren 12 Std. Rühren wurde mit 2N HCl angesäuert und mit CH_2Cl_2 wie üblich (ges. $NaHCO_3$ -Lösung) aufgearbeitet. Aus Benzol/Petroläther 7,0 g (62%) **18**, Smp. 88–90°. IR (KBr): 3390 (OH). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,9–3,0 (*m*, Gerüst-H); 3,93 (br. *s*, Feinstruktur, 1 H, H–C(7)); 4,2 (*m*, 2 H, H_{endo} -C(2) und H_{exo} -C(5)).

$C_7H_{10}BrClO$ (225,514) Ber. C 37,27 H 4,46% Gef. C 37,53 H 4,62%

7-anti-Chlor-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (**1f**). Die Lösung von 2,25 g (10 mmol) **18** in 100 ml MeOH wurde in Gegenwart von 14 ml 1N NaOH und 2 g 10proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert (30 Min.). Die Lösung wurde über *Celite* filtriert, mit 2N HCl angesäuert und mit CH_2Cl_2 wie üblich aufgearbeitet. Kristallisieren aus Petroläther ergab 1,2 g (82%) **1f**, Smp. 84–86° ([2a]: Smp. 84–86°). IR (KBr): 3260 (OH). 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,8–2,4 (*m*, Gerüst-H); 3,85 (br. *s*, Feinstruktur, 1 H, H_{syn} -C(7)); 4,10 (*m*, 1 H, H_{exo} -C(2)).

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-chlor-8,9,10-trinorborn-2-endo-yl)ester (**2f**). Wie üblich durch Tosylierung von **1f** erhalten. Aus Hexan Plättchen mit Smp. 84–86° ([2a]: Smp. 83,5–84,5°). IR (KBr): 1600 (Aromat). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1,2–2,5 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, $CH_3C_6H_4$); 3,8 (br. *s*, Feinstruktur, 1 H, H_{syn} -C(7)); 4,75 (*m*, 1 H, H_{exo} -C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*, $J = 8$, je 2 H, $CH_3C_6H_4$). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 17,9 (*t*, C(6)); 21,1 (*q*, $CH_3C_6H_4$); 26,1 (*t*, C(5)); 35,2 (*t*, C(3)); 42,3 (*d*, C(4)); 47,3 (*d*, C(1)); 62,5 (*d*, C(7)); 78,4 (*d*, C(2)); 127,6, 130,1, 133,5, 144,9 (Aromat).

$C_{14}H_{17}ClO_3S$ (300,742) Ber. C 55,90 H 5,69% Gef. C 55,69 H 5,78%

7-anti-Brom-8,9,10-trinorbornan-2-on (**10c**). In Anlehnung an [11] wurde die Lösung von 1,8 g (11,7 mmol) **10a** in 30 ml CH_2Br_2 mit 3,02 g (14 mmol) HgO versetzt. Dann wurden bei 80° 2,45 g (15,3 mmol) Br_2 in 10 ml CH_2Br_2 innert 30 Min. zugetropft. Danach wurde noch 3 Std. gerührt und wie üblich (2N HCl und ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet. Der Rückstand, 2,1 g (95%) öliges (1:1) Gemisch von **10c** und des 7-syn-Isomeren, wurde an Kieselgel mit Et_2O /Petroläther 1:3 chromatographiert. Nach dem syn-Isomeren wurde das ölige anti-Isomere **10c** eluiert [3a]. IR (Film): 1750 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,1–2,4 (m, Gerüst-H); 2,75 (br. s, Feinstruktur 2 H); 4,25 (br. s, Feinstruktur, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(7)$).

7-anti-Brom-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (**1g**). Die Lösung von 800 mg (4,2 mmol) **10c** in 10 ml abs. Et_2O wurde tropfenweise mit 5,5 ml 1 M *L-Selectrid*-Lösung in THF versetzt. Dann wurde noch 12 Std. bei RT. gerührt, mit 2N HCl angesäuert und mit Et_2O wie üblich aufgearbeitet. Aus Petroläther 700 mg (87%) **1g**, Smp. $64\text{--}65^\circ$ ([3a]; Smp. $67\text{--}69^\circ$). IR (KBr): 3390 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–2,5 (m, Gerüst-H); 3,97 (br. s, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(7)$); 4,23 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(2)$).

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-brom-8,9,10-trinorborn-2-endo-yl)ester (**2g**). Wie üblich aus **1g** erhalten. Aus Hexan Smp. $93\text{--}94^\circ$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,2–2,55 (m, Gerüst-H); 2,45 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 3,82 (br. s, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(7)$); 4,88 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{exo}}\text{-C}(2)$); 7,3 und 7,8 (AA' , BB' , $J = 8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ (345,350) Ber. C 48,70 H 4,96% Gef. C 48,55 H 5,03%

2-exo-Hydroxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (**3d**). Eine Lösung von 15,6 g (100 mmol) **3e** in 100 ml Et_2O wurde mit CH_2N_2 in Et_2O bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach weiteren 20 Min. wurde am RV. eingedampft und destilliert, Sdp. $65\text{--}67^\circ/0,02$ Torr. ([5]; Sdp. $78\text{--}80^\circ/0,01$ Torr). IR (Film): 3410 (OH); 1730 (C=O). $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,95–2,5 (m, Gerüst-H); 2,8 (s, 1 H, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(7)$); 3,65 (s, 3 H, CH_3O); 3,7 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(2)$).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170,208) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,27 H 8,56%

2-exo-(p-Toluolsulfonyloxy)-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (**4d**). Alkohol **3d** wurde wie üblich tosyliert. Aus Hexan Smp. $68\text{--}70^\circ$. IR (KBr): 1725 (C=O), 1600 (Aromat). H-NMR (CDCl_3): 0,9–3,8 (m, Gerüst-H); 2,45 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 3,6 (s, 3 H, CH_3O); 3,4 (t, $J = 5$, Feinstruktur, $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(2)$); 7,3 und 7,8 (AA' , BB' , $J = 8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (324,391) Ber. C 59,25 H 6,22% Gef. C 59,04 H 6,34%

2-exo-(p-Toluolsulfonyloxy)-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure (**4e**). Die Lösung von 200 mg (5 mmol) NaOH in 4 ml EtOH wurde mit 400 mg (1,2 mmol) **4d** versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde unter Eiskühlung mit 2N HCl angesäuert und mit CH_2Cl_2 wie üblich aufgearbeitet. Aus AcOEt /Hexan 310 mg (81%) **4e**, Smp. $117\text{--}118^\circ$. IR (KBr): ca. 3000 br. (OH), 1700 (C=O), 1600 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–1,2 (m, 2 H, $\text{H}_2\text{C}(5)$); 1,75 (m, 4 H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2(6)$); 2,43 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 2,58 (m, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 2,85 (br. s, Feinstruktur, $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(7)$); 4,42 (t, $J = 4$, $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(2)$); 7,3 und 7,8 (AA' , BB' , $J = 8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ (310,364) Ber. C 58,06 H 5,85% Gef. C 58,06 H 6,00%

p-Toluolsulfonsäure-(8-acetoxy-9,10-dinorborn-2-exo-yl)ester (**4b**). Eine Lösung von 700 mg (2,2 mmol) **4d** in 10 ml abs. Et_2O wurde tropfenweise mit 5 ml 1 M Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan versetzt. Nach 20 Min. wurde mit 2N HCl kongosauer gestellt und mit CH_2Cl_2 wie üblich (ges. NaHCO_3 -Lösung) aufgearbeitet. Der Rückstand (**4i**) wurde in 5 ml CHCl_3 gelöst und mit 1 ml Pyridin und 500 mg Ac_2O 2 Tage bei RT. stehengelassen. Anschliessend wurde unter Eiskühlung mit 2N HCl angesäuert und mit CH_2Cl_2 wie üblich 2N HCl, ges. NaHCO_3 -Lösung aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 ergab 630 mg (86%) **4b** als viskoses Öl. IR (Film): 1730 (C=O), 1600 (Aromat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,95–2,40 (m, Gerüst-H); 2,0 (s, 3 H, CH_3COO); 2,4 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$); 3,9 (d, $J = 8$, 2 H, 2 H–C(8)); 4,37 (t, $J = 5$, 1 H, $\text{H}_{\text{endo}}\text{-C}(2)$); 7,3 und 7,8 (AA' , BB' , $J = 8$, je 2 H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ (338,361) Ber. C 60,34 H 6,55% Gef. C 60,39 H 6,56%

2-exo-Acetoxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure (**12a**). Die Lösung von 156 mg (1 mmol) **3e** in 3 ml Pyridin wurde mit 324 mg (3,18 mmol) Ac_2O versetzt. Nach 12 Std. bei RT. wurde 1 g Eis zugesetzt und 20 Min. bei $0\text{--}10^\circ$ gerührt. Dann wurde mit 2N HCl angesäuert und mit Et_2O wie üblich (ges. NaCl-Lösung) aufgearbeitet. Aus Et_2O /Pentan 170 mg (86%) **12a**, Smp. $59\text{--}61^\circ$. IR (KBr): 3200 br. (OH), 1730 (C=O),

CH₃COO), 1700 (COOH). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–2,0 (*m*, Gerüst-H); 2,02 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,55 (*br. s*, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 2,8 (*br. s*, 1 H, H_{syn}–C(7)); 4,58 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)); 10,4 (*s*, 1 H, COOH).

C₁₀H₁₄O₄ (198,221) Ber. C 60,39 H 7,25% Gef. C 60,59 H 7,12%

Essigsäure-(7-anti-carbamoyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)ester (12b). Die Lösung von 1,98 g (10 mmol) **12a** und 5 ml SOCl₂ in 20 ml abs. CHCl₃ wurde 2 Tage bei RT. stehengelassen. Dann wurde i. RV. eingedampft und in die Lösung des Rückstandes in 50 ml abs. Et₂O während 5 Min. trockenes NH₃-Gas eingeleitet. Die Lösung wurde darauf wie üblich (H₂O) aufgearbeitet. Aus AcOEt/Hexan 1,60 g (81%) **12b**, Smp. 140–142°. IR (KBr): 3360 und 3180 (NH₂), 1730 (C=O, Acetat), 1660 und 1620 (C=O, Amid). ¹H-NMR (CD₃OD): 1,1–2,0 (*m*, Gerüst-H); 2,1 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,5 (*br. s*, 2 H, H–C(1) und H–C(4)); 2,7 (*br. s*, 1 H, H_{syn}–C(7)); 4,6 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)); Amidprotonen sind ausgetauscht und erscheinen bei 4,75.

C₁₀H₁₅NO₃ (197,236) Ber. C 60,89 H 7,67 N 7,10% Gef. C 60,89 H 7,92 N 7,10%

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-cyan-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)ester (4h). Die Lösung von 900 mg (4,57 mmol) **12b** in 4 ml abs. Pyridin wurde mit 958 mg (5 mmol) TsCl versetzt und 12 Std. bei RT. stehengelassen. Dann wurde 1 g Eis zugesetzt, 20 Min. bei 0–10° gerührt, mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (2N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet: 800 mg (98%) *Essigsäure-(7-anti-cyan-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)ester 12c*. IR (Film): 2230 (CN), 1730 (C=O). ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,15–1,95 (*m*, Gerüst-H); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,65 (*br. s*, 3 H, H–C(1), H–C(4) und H_{syn}–C(7)); 4,55 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)).

Zur Verseifung des rohen **12c** wurde mit 250 mg NaOH in 5 ml MeOH versetzt und 15 Min. bei RT. gehalten. Dann wurde unter Eiskühlung mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet: 520 mg (81%) **3h** als zähes Öl. IR (Film): 3410 (OH), 2230 (CN). Dieses Öl wurde wie üblich tosyliert. Aus AcOEt/Hexan 750 mg (90%) **4h**, Smp. 98–100°. IR (KBr): 2230 (CN), 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1–2,0 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 2,70 (*br. s*, 3 H); 4,40 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₅H₁₇NO₃S (291,364) Ber. C 61,85 H 5,88 N 4,81% Gef. C 61,72 H 6,10 N 4,91%

7-anti-Brom-8,9,10-trinorbornan-2-exo-ol (3g). Eine Lösung von 3,0 g (15,15 mmol) **12a** in 35 ml CH₂Cl₂ wurde mit 4,3 g (20 mmol) HgO auf 80° erhitzt. Zu dieser Suspension wurden langsam 3,2 g (20 mmol) Br₂ in 10 ml CH₂Br₂ getropft. Nach 3 Std. bei 80° wurde abgekühlt und wie üblich (2N HCl, ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 25 ml MeOH aufgenommen und mit 1,5 g NaOH versetzt. Nach 20 Min. Rühren bei RT. wurde mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich aufgearbeitet. Es verblieben 2,85 g (98%) Gemisch von **3g** und dem *syn*-Isomeren, welches durch Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Et₂O 6:4 abgetrennt wurde: 1,33 g (46%) **3g**, Smp. 46–48° ([3a]: Smp. 53–55°). IR (KBr): 3280 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,75–2,5 (*m*, Gerüst-H); 3,8 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)); 4,2 (*br. s*, 1 H, H_{syn}–C(7)).

C₇H₁₁BrO (191,069) Ber. C 43,99 H 5,80% Gef. C 43,94 H 6,06%

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-brom-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)ester (4g). Alkohol **3g** wurde wie üblich tosyliert. Aus AcOEt/Hexan Smp. 55–57°. IR (KBr): 1600 (Aromat). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,1 (*m*, Gerüst-H); 2,2–2,4 (*m*, 3 H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,12 (*br. s*, 1 H, H_{syn}–C(7)); 4,4 (*m*, 1 H, H_{endo}–C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA',BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₄H₁₇BrO₃S (345,35) Ber. C 48,70 H 4,96% Gef. C 48,63 H 5,19%

2-exo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2-H-pyran-2-yl)oxy-8,9,10-trinorbornan-7-anti-carbonsäure-methylester (8b). Die Lösung von 5,9 g (34,7 mmol) **3d** und 4,2 g (50 mmol) Dihydropyran in 80 ml abs. Et₂O wurde mit 50 mg TsOH versetzt und 12 Std. bei RT. stehengelassen. Danach wurde wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Nach dem Trocknen i. HV. verblieben 8,5 g (96%) **8b** als Öl. IR (Film): 1730 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,0 (*m*, Gerüst-H); 2,3–2,85 (*m*, 3 H); 3,3–4,0 (*m*, 3 H, OCH₂ und H_{endo}–C(2)); 4,65 (*m*, 1 H, OCHO).

C₁₄H₂₂O₄ (254,325) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 65,88 H 9,01%

2-exo-(3,4,5,6-Tetrahydro-2-H-pyran-2-yl)oxy-9,10-dinorbornan-8-ol (8c). Zu 8,1 g (31,9 mmol) **8b** in 100 ml abs. Et₂O wurden portionsweise 2,44 g (64,2 mmol) LiAlH₄ gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurden langsam 10 ml 1N NaOH zugegeben. Nach weiteren 3 Std. bei RT. wurde filtriert, wie üblich aufgearbeitet und i. HV. getrocknet: 7,1 g (98%) **8c**, farbloses Öl. IR (Film): 3420 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–1,9 (*m*, Gerüst-H); 2,0–2,3 (*m*, 3 H, H_{endo}–C(2) und OCH₂); 3,6 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H–C(8)); 4,65 (*m*, 1 H, OCHO).

C₁₃H₂₂O₃ (226,306) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,63 H 9,86%

p-Toluolsulfonsäure-[2-exo-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy-9,10-dinorborn-8-yl]ester (**8d**). Alkohol **8c** wurde wie üblich tosyliert. Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O Petroläther 1:1 ergab **8d** als Öl. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,3 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,2–4,1 (*m*, 3 H, H_{endo}-C(2) und OCH₂); 3,98 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H-C(8)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₂₀H₂₈O₅S (380,498) Ber. C 63,14 H 7,42% Gef. C 63,30 H 7,76%

8-Brom-9,10-dinorbornan-2-exo-ol (**3c**). Die Lösung von 8,5 g (22,4 mmol) **8d** und 5,86 g (67,5 mmol) trockenem LiBr in 120 ml abs. Aceton wurde 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde i. RV. eingedampft und der Rückstand in 70 ml MeOH aufgenommen, mit 50 mg TsOH versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Dann wurde mit H₂O verdünnt und mit CH₂Cl₂ wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Aus Petroläther 3,5 g (76%) **3c**, Smp. 49–51°. IR (KBr): 3370 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,65 (*m*, Gerüst-H); 3,35 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H-C(8)); 3,78 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(2)).

C₈H₁₃BrO (205,096) Ber. C 46,84 H 6,38% Gef. C 46,88 H 6,59%

p-Toluolsulfonsäure-(8-brom-9,10-dinorborn-2-exo-yl)ester (**4c**). Alkohol **3c** wurde wie üblich tosyliert. Aus AcOEt/Hexan Smp. 57–59°. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,92–2,6 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 3,23 (*d*, *J* = 8, 2 H, 2 H-C(8)); 4,42 (*t*, *J* = 5, Feinstruktur, 1 H, H_{endo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₅H₁₉BrO₃S (359,277) Ber. C 50,14 H 5,33% Gef. C 50,48 H 5,44%

9,10-Dinorbornan-2-exo-ol (**3a**). Eine Lösung von 750 mg (3,66 mmol) **3c** in 30 ml MeOH wurde in Gegenwart von 1,5 ml Et₃N und 500 mg 10proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert (12 Std.). Die Lösung wurde über *Celite* filtriert und i. RV. eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O 450 mg (98%) **3a**. IR (Film): 3345 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9 (*d*, *J* = 7, 3 H, 3 H-C(8)); 1,0–2,3 (*m*, Gerüst-H); 3,67 (*dd*, *J* = 7 und 3, 1 H, H_{endo}-C(2)); vgl. [4b]. 2,5-Dinitrobenzoesäureester von **3a** aus EtOH, Smp. 115–117°.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320,298) Ber. C 56,25 H 5,04 N 8,75% Gef. C 56,10 H 4,87 N 8,71%

p-Toluolsulfonsäure-(9,10-dinorborn-2-exo-yl)ester (**4a**). Alkohol **3a** wurde wie üblich tosyliert. Chromatographie an Kieselgel mit abs. Et₂O ergab reines **4a** als viskoses Öl. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,85 (*d*, *J* = 7, 3 H, 3 H-C(8)); 0,9–2,1 (*m*, Gerüst-H); 2,4 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,34 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₅H₂₀O₃S (280,381) Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,30 H 7,06%

7-anti-Chlor-8,9,10-trinorbornan-2-exo-ol (**3f**). Die Lösung von 4,4 g (14,6 mmol) **2f** und 8 g (127 mmol) HCOONH₄ in 100 ml abs. HCOOH wurde 4 Std. auf 100° erhitzt. Dann wurde auf Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Die Lösung des Rückstandes in 20 ml MeOH wurde mit 1 g KOH versetzt und 20 Min. bei RT. gerührt. Dann wurde auf Eiswasser gegossen, mit 2N HCl angesäuert und mit CH₂Cl₂ wie üblich (ges. NaHCO₃-Lösung) aufgearbeitet. Destillation ergab 1,7 g (80%) **3f**, Sdp. 110–117°/14 Torr, Wachs, Smp. 72–76° ([9]; Smp. 79–83°. IR (Film): 3350 (OH). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,4 (*m*, Gerüst-H); 3,8 (*m*, 1 H, H_{endo}-C(2)); 4,25 (*br. s.*, 1 H, H_{syn}-C(7)).

p-Toluolsulfonsäure-(7-anti-chlor-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)ester (**4f**). Alkohol **3f** wurde wie üblich tosyliert. Aus AcOEt/Hexan Smp. 62–64° ([2a]; Smp. 64–65°. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,95–2,4 (*m*, Gerüst-H); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃C₆H₄); 4,16 (*s*, 1 H, H_{syn}-C(7)); 4,42 (*t*, *J* = 4, 1 H, H_{endo}-C(2)); 7,3 und 7,8 (*AA'*, *BB'*, *J* = 8, je 2 H, CH₃C₆H₄).

C₁₄H₁₇ClO₃S (300,742) Ber. C 55,90 H 5,69% Gef. C 55,67 H 5,81%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Flury & C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 66, 1981 (1983).
- [2] a) P. G. Gassman & J. M. Hornback, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7010 (1972); b) H. L. Goering & M. J. Degani, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4506 (1969).
- [3] a) D. R. Dalton, R. K. Rodebaugh & C. W. Jefford, *J. Org. Chem.* 37, 362 (1972); b) N. H. Werstiuk, G. Timmins & F. P. Capelli, *Can. J. Chem.* 58, 1709 (1980).

- [4] a) *J. B. Stothers, C. T. Tan & K. C. Teo*, *Can. J. Chem.* **54**, 1211 (1976); b) *W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H. Wroblowsky, B. Zang & V. Zellmer*, *Chem. Ber.* **114**, 1793 (1981).
- [5] *S. Torii, H. Tanaka & T. Mandai*, *J. Org. Chem.* **40**, 2221 (1975).
- [6] *N. R. Beeley, R. Peel, J. K. Sutherland, J. J. Holohan, K. B. Mallion & G. J. Spena*, *Tetrahedron* **37**, Suppl. 1, 411 (1981).
- [7] *R. Peel & J. K. Sutherland*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 151.
- [8] *G. C. Levy & G. L. Nelson*, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, 1972.
- [9] *J. D. Roberts, F. O. Johnson & R. A. Carboni*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5692 (1954).
- [10] *R. S. Neale & E. B. Whipple*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3130 (1964).
- [11] *E. W. Della & H. K. Patney*, *Synthesis* **1976**, 251.
- [12] *L. F. Fieser & M. Fieser*, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Inc. 1967, Bd. I, S. 142.