

268. Synthese und Hydrolyse von 6-*exo*-substituierten 2-Methyl-2-*exo*-norbornyl und 2-Methyl-2-*endo*-norbornyl-(2,4-dinitrophenyl)äthern Norbornane

16. Mitteilung

von Cyril A. Grob*, Georg von Sprecher und Adrian Waldner

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

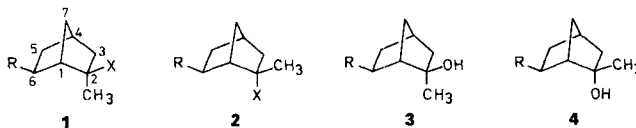
(30. IX. 83)

The Synthesis and Hydrolysis of 6-*exo*-Substituted 2-Methyl-2-*exo*-norbornyl and 2-Methyl-2-*endo*-norbornyl 2,4-Dinitrophenyl Ethers

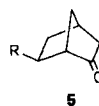
Summary

The synthesis of the title compounds and their hydrolysis products in aqueous dioxane are described. Upon hydrolysis, the 2-*exo*-ethers **1** (X=N₂phO) as well as the 2-*endo*-ethers **2** (X=N₂phO) yield the corresponding 2-methyl-2-*exo*-norbornanols **3** only. Therefore, the 2-*exo*-ethers react with retention of configuration at C(2), the 2-*endo*-ethers **2** with inversion at C(2).

Für eine mechanistische Untersuchung der Solvolyse von tertiären Norbornylderivaten, über welche in der vorangegangenen Mitteilung berichtet wird [1], wurden einige 2-*exo*- und 2-*endo*-(2,4-Dinitrophenyl)äther **1** bzw. **2** (X=N₂phO) sowie die entsprechenden *p*-Nitrobenzoesäureester **1** bzw. **2** (X=NphCO₂) der 6-substituierten 2-Methylnorbornan-2-ole **3** und **4** benötigt. Es zeigte sich indessen, dass die Reaktivität der Ester **2** (X=NphCO₂) in vielen Fällen für kinetische Messungen zu gering ist und dass statt der erhofften S_N1-Reaktion eine Esterhydrolyse stattfindet. Als besser geeignet erwiesen sich aber die (2,4-Dinitrophenyl)äther **1** und **2** (X=N₂phO), deren Herstellung und Hydrolysen im folgenden beschrieben wird.



R	R
a H	f CH ₂ Br
b COOH	g CH ₃
c COOCH ₃	h <i>i</i> -C ₂ H ₇
d CH ₂ OH	i CH ₃ CCO
e CH ₂ OTs	j HO



Synthesen. Die Reaktion von MeLi mit 2-Norbornanon **5a** führte unter *exo*-Addition zum bekannten tertiären 2-*endo*-Alkohol **4a** [2]. Dieser wurde nach der Methode von Brown *et al.* [3] in den *p*-Nitrobenzoesäureester **2a** (X = NphCO₂) übergeführt, dessen Reaktivität sich aber als ungenügend erwies.

Zur Herstellung des reaktiveren (2,4-Dinitrophenyl)äthers **2a** (X = N₂phO) eignete sich vor allem die Umsetzung des Alkohols **4a** mit Lithium-diisopropylamid in THF und anschliessende Reaktion des Lithiumalkoholats mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. Diese Methode wurde dann auch zur Herstellung der weiteren N₂ph-Äther verwendet.

Die tertiären *exo*-Alkohole **3**, welche in obiger Weise nicht erhältlich sind, wurden durch Umkehr der Konfiguration an C(2) der entsprechenden *endo*-Alkohole **4** hergestellt. Zu diesem Zweck wurden letztere in die Methansulfonate **2** (X = CH₃SO₃) übergeführt und direkt in wässrigem Dioxan hydrolysiert. Ebenfalls geeignet ist die Behandlung der Alkohole **4** mit konz. HCl und anschliessende Hydrolyse der gebildeten *exo*-Chloride **1** (X = Cl), denn die bei diesen Reaktionen intermediär gebildeten Carbeniumionen reagieren vorzugsweise auf der *exo*-Seite mit H₂O und anderen Nucleophilen [4]. Mit der Methansulfonatmethode wird beispielsweise **4a** in 78% Ausbeute in **3a** verwandelt.

Zur Herstellung einer Reihe von N₂ph-Äthern diente die 6-Oxonorbornan-2-carbonsäure (**5b**) [5] als Ausgangsmaterial. Reaktion mit MeMgI ergab die 6-*endo*-Hydroxysäure **4b**, welche mit der HCl-Methode in guter Ausbeute in die 6-*exo*-Hydroxysäure **3b** übergeführt wurde. Reaktion von **3b** und **4b** mit Diazomethan ergab die Hydroxyester **3c** bzw. **4c**, die nach der oben erwähnten Methode in die N₂ph-Äther übergeführt wurden.

Reduktion der Hydroxysäuren **3b** und **4b** mit LiAlH₄ ergab die Diole **3d** und **4d**, deren primäre OH-Gruppen selektiv mit TsCl und Pyridin zu den Tosylaten **3e** und **4e** reagierten. Letztere wurden mit LiBr in Aceton in die Bromalkohole **3f** und **4f** umgewandelt, deren Hydrierung über Pd die 2,6-Dimethylnorbornanole **3g** und **4g** ergab. Die N₂phO-Äther **1c** und **2c** der obigen Hydroxyester **3c** und **4c** wurden durch vorsichtige Verseifung mit 0,1N KOH in 80% DMSO in die Säuren **1b** bzw. **2b** (X = N₂phO) übergeführt und anschliessend mit B₂H₆ zu den Hydroxyäthern **1d** bzw. **2d** (X = N₂phO) reduziert. Addition von MeMgI an 6-*exo*-Isopropyl-2-norbornanon (**5h**) [6] lieferte den tertiären *endo*-Alkohol **4h**, der nach der Methansulfonat-Methode in den *exo*-Alkohol **3h** umgewandelt wurde. Verätherung ergab **1h** und **2h** (X = N₂phO).



Zur Herstellung der 6-Acetoxyäther **1i** und **2i** (X = N₂phO) diente 5-Norbornen-2-on (**6**), welches mit MeMgI in bekannter Weise [7] den *endo*-Alkohol **7** gab. Hydroborierung lieferte mehrheitlich das 2,6-Diol **4j**, welches durch Säulenchromatographie vom isomeren 2,5-Diol abgetrennt wurde. Acetylierung ergab den Monoester **4i**, der nach der Methansulfonat-Methode in **3i** übergeführt wurde. Die Ausbeuten der Verätherung zu **1i** und **2i** (X = N₂phO) waren geringer als üblich, was auf die Basenempfindlichkeit der Acetoxygruppe zurückgeführt werden kann.

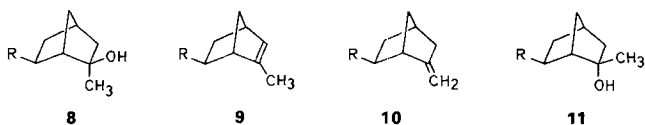
Tab. 1. Reaktionsbedingungen (Temperatur und Dauer) und Ausbeuten der Produkte (in%) von 6-substituierten (2-Methyl-2-*exo*- und 2-*endo*-norbornyl) (2',4'-dinitrophenyl)äther **1** und **2** ($X=N_2phO$) in 70 Gew.-% Dioxan ($c = 2 \cdot 10^{-2}M$) mit 3 Äquiv. Et_3N

	R	T [°]	Reaktionsdauer [Std.]	Produkte		
				8	9	10
1a	H	60	4	24	30	46
2a		110	5	37	14	49
1b	COONa ^{a)}	60	1	51	17	32
2b		110	3	58 ^{b)}	3	30
1c	COOCH ₃	120	0,9	12	35	53
2c		120	29	23	4	73
1d	CH ₂ OH	60	5	36	26	38
2d		110	7	52	4	44
1f	CH ₂ Br	110	0,5	20	32	48
2f		130	5	31	3	66
1g	CH ₃	60	2,5	45	22	33
2g		110	4	46	12	42
1h	<i>i</i> -C ₃ H ₇	60	1,7	46	21	33
2h		110	5,5	42	13	45
1i	CH ₃ COO	130	1,7	9	35	56
2i		130	21	16	4	80

^{a)} Mit 2,2 Äquiv. NaOH statt Et_3N .

^{b)} Neben 9% des *endo*-Alkohols **11b**.

Hydrolyse der (Dinitrophenyl)äther 1 und 2 (X=N₂phO). Die Hydrolysen erfolgten in $ca. 2 \cdot 10^{-2}M$ Lösung in 70% Dioxan. Die Produkte, Reaktionstemperatur und Dauer (mindestens 10 Halbwertszeiten, vgl. [1]) sind in Tab. 1 zusammengefasst. Wie ersichtlich, wurden nur die 2-*exo*-Alkohole **8** gebildet, d.h. die Substitution der *exo*-Äther **1** ($X=N_2phO$) erfolgt nach dem S_N1 -Mechanismus unter Retention, jene der *endo*-Äther **2** ($X=N_2phO$) unter Inversion. Der im Falle des *endo*-Äthers **2b** in geringer Menge (9%) isolierte *endo*-Alkohol **11b** dürfte auf die nukleophile Substitution (S_N2) an C(1') der N_2phO -Gruppe durch das anwesende NaOH zurückzuführen sein. Hauptprodukte waren aber meistens die durch $E1$ -Eliminierung gebildeten *endo*- und *exocyclischen* Olefine **9** bzw. **10**. Die qualitative und quantitative Bestimmung dieser Produkte erfolgte durch Gaschromatographie an einer 20-m-Glaskapillare (*Carbowax 20M*) nach der früher beschriebenen Methode [8] und durch Vergleich mit authentischen Substanzen, die, falls



R	R
a H	f CH ₂ Br
b COOH	g CH ₃
c COOCH ₃	h <i>i</i> -C ₃ H ₇
d CH ₂ OH	i CH ₃ COO
e CH ₂ OTs	

nicht vorhanden, wie unten beschrieben hergestellt wurden. Bei der Analyse der Produkte konnte auf die Trennung der Olefingemische **9/10** verzichtet werden, nachdem deren charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale bekannt waren.

Herstellung der Olefine 9a–h und 10a–h. Eine grössere Menge der 6-endo-Hydroxy-6-methylnorboman-2-carbonsäure **4b** wurde mit konz. HCl in das tertiäre Chlorid übergeführt. Durch Erhitzen mit *t*-BuOK entstand daraus ein Gemisch der Olefine **9b** und **10b** im Verhältnis 15:85, wie aufgrund der Integration der Signale der olefinischen Protonen hervorging. Veresterung mit CH_2N_2 lieferte ein Gemisch der ungesättigten Ester **9c/10c**, welches mit LiAlH_4 zu **9d/10d** reduziert wurde. Durch Reaktion mit TsCl entstanden daraus die Tosylate **9e/10e**, welche durch Umsetzung mit LiBr die Bromide **9f/10f** lieferten. Letztere ergaben bei der Reduktion mit Lithiumtriäthylborhydrid die Olefine **9g/10g**. Die restlichen drei Olefingemische **9a/10a**, **9h/10h** und **9i/10i**, wurden durch Behandlung der tert. Alkohole **4a**, **4h** und **4i** mit Phosphoroxchlorid und Pyridin erhalten, wobei jeweils das Olefin **10** mehrheitlich (ca. 80%) gebildet wurde.

Kinetische Messungen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der (Dinitrophenyl)äther **1** und **2** ($\text{X}=\text{N}_2\text{PhO}$) in 80 Vol.-% EtOH sind in der vorangegangenen Mitteilung [1] aufgeführt und werden dort diskutiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der *p*-Nitrobenzoesäureester **1a** und **2a** ($\text{X}=\text{NphCO}_2$) des 2-Methylnorboman-2-*exo*- bzw. -2-*endo*-ols in 80 Vol.-% EtOH zeigen, dass insbesondere für die *endo*-Ester mit -I-Substituenten an C(6) sehr geringe Reaktivität erwartet werden muss (Tab. 2). Aus diesen Zahlen ergibt sich ein *exo/endo* Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis von 158 bei 120°. Nach Brown & Ikegami [9] beträgt es in 80% Aceton bei 25° 885.

Tab. 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von **1a** und **2a** ($\text{X}=\text{NphCO}_2$) in 80 Vol.-% EtOH

	T [°C]	k [s^{-1}]	
1a ($\text{X}=\text{NphCO}_2$)	90,00	$1,59 \cdot 10^{-4}$	
	100,00	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$H^\ddagger = 24,0 \text{ kcal/mol}$
	110,00	$9,52 \cdot 10^{-4}$	$S^\ddagger = -10,2 \text{ cal/mol} \cdot \text{Grad}$
	120,00	$2,21 \cdot 10^{-3 \text{ a}}$	
2a ($\text{X}=\text{NphCO}_2$)	120,00	$1,40 \cdot 10^{-5}$	

^a) Extrapoliert.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [8]. Die GC-Analysen erfolgten auf einem GC-Apparat Sigma 3 (Perkin-Elmer) mit einer 20-m-Glaskapillarsäule Carbowax 20 M und N_2 als Trägergas. Wenn nicht besonders vermerkt, sind die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

Synthesen. – 6-endo-Hydroxy-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorboman-2-*exo*-carbonsäure (**4b**). Zu einer Grignard-Lösung aus 3,04 g (125 mmol) Mg und 17,75 g (125 mmol) MeI in 100 ml Et_2O wurden 7,7 g (50 mmol) Ketosäure **7** [5] in 50 ml abs. Et_2O zugetropft. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluss wurde mit 100 ml 10% NH_4Cl hydrolysiert und mit konz. HCl auf pH 4 angesäuert. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase noch 2mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden getrocknet (Na_2SO_4) und i. RV. eingedampft. Aus CHCl_3 Hexan 7,6 g (90%) **4b** vom Schmp. 131°. IR (KBr): 1700 (COOH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–2,3 (*m*, 8 H, Gerüst); 1,3 (*s*, 3 H, CH_3); 3,3 (*m*, 1 H, H-C(2)); 6,6 (*br. s*, 2 H, OH, COOH, mit D_2O austauschbar).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170,21) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,66 H 8,39%

6-*exo*-Hydroxy-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure (**3b**). Ein Gemisch von 6,4 g (37,6 mmol) **4b** in 200 ml konz. HCl wurde 1 Std. gerührt. Dann wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in 100 ml H₂O und 4,2 g (75,2 mmol) KOH gelöst und 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit konz. HCl auf pH 4 angesäuert und mit Et₂O in einem *Kutscher-Steudel*-Apparat extrahiert. Die org. Phase wurde getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Aus Aceton/CHCl₃ 5,6 g (88%) **3b** vom Schmp. 184–185°. IR (KBr): 1700 (COOH). ¹H-NMR (CD₃OD): 1,0–2,35 (*m*, 8 H, Gerüst); 1,31 (*s*, 3 H, CH₃); 2,55 (*s*, 1 H, H–C(2)); 4,9 (*s*, 2 H, COOH, OH, mit D₂O austauschbar).

C₉H₁₄O₃ (170,21) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,26 H 8,55%

6-*endo*-Hydroxy-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure-methylester (**4c**) wurde durch Umsetzen von **4b** in Et₂O mit CH₂N₂ erhalten. Aus Et₂O/Pentan 98% **4c**, Schmp. 69–70°. IR (KBr): 1725 (Ester). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,4 (*m*, 8 H, Gerüst); 1,3 (*s*, 3 H, CH₃); 2,05 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar); 3,25 (*m*, 1 H, H–C(2)); 3,6 (*s*, 3 H, COOCH₃).

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,19 H 8,95%

6-*exo*-Hydroxy-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure-methylester (**3c**) wurde durch Umsetzen von **3b** in Et₂O mit CH₂N₂ erhalten. Destillation im Kugelrohr bei 100°/0,05 Torr lieferte 98% **3c**. IR (Film): 1735 (Ester). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,05–2,4 (*m*, 8 H, Gerüst); 1,35 (*s*, 3 H, CH₃); 2,5 (*s*, 1 H, OH, austauschbar mit D₂O); 2,5 (*m*, 1 H, H–C(2)); 3,55 (*s*, 3 H, COOCH₃).

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,20 H 8,99%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von tertiären (2,4-Dinitrophenyl)äthern. In einem trockenen Dreihalskolben (Innenthermometer) wurden unter N₂ 292 mg (2,88 mmol) trockenes Diisopropylamin in 2 ml abs. THF gelöst. Dazu tropfte man mittels einer Spritze bei –18° 2,80 mmol MeLi in THF. Nach 10 Min. Rühren wurden 2,75 mmol des zu veräthernden Alkohols in 3 ml abs. THF zugegeben. Die daraus resultierende Lithiumalkoholatlösung wurde auf –78° abgekühlt und mit 512 mg (2,75 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol in 3 ml abs. THF versetzt. Die sich sofort rot färbende Lösung wurde nach beendeter Zugabe bei RT. mit 10 ml Petroläther versetzt, 1 Std. gerührt und dann zwischen Et₂O und H₂O verteilt. Die wässr. Phase wurde noch 1 mal mit Et₂O extrahiert und das vereinigte Extrakt mit 2N HCl, 2N Na₂CO₃ und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen blieb ein dunkelrotes Öl zurück, welches über Kieselgel chromatographiert wurde. Die Äther wurden durch Kristallisation gereinigt.

6-*endo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure-methylester (**2c**, X=N₂phO). Aus Et₂O/Pentan 79% **2c**, Schmp. 86–88°. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,4–2,7 (*m*, 10 H, Gerüst); 2,9 (br. *s*, 1 H, H–C(1)); 3,0–3,4 (*m*, 1 H, H–C(2)); 3,65 (*s*, 3 H, COOCH₃); 7,25 (*d*, J=9, 1 H, H–C(6')); 8,33 (*dd*, J₁=9, J₂=3, 1 H, H–C(5')); 8,61 (*d*, J=3, 1 H, H–C(3')).

C₁₆H₁₈N₂O₇ (350,33) Ber. C 54,85 H 5,18 N 8,00% Gef. C 54,70 H 5,40 N 7,92%

6-*exo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure-methylester (**1c**, X=N₂phO). Aus CH₂Cl₂/Et₂O 54% **1c**, Schmp. 140–142°. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,3–2,9 (*m*, 12 H, Gerüst); 3,7 (*s*, 3 H, COOCH₃); 7,2 (*d*, J=9, 1 H, H–C(6')); 8,3 (*dd*, J₁=9, J₂=3, 1 H, H–C(5')); 8,6 (*d*, J=3, 1 H, H–C(3')).

C₁₆H₁₈N₂O₇ (350,33) Ber. C 54,85 H 5,18 N 8,00% Gef. C 54,81 H 5,30 N 7,99%

6-*endo*-Hydroxy-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-methanol (**4d**). In Et₂O wurden 2 g (11,75 mmol) **4b** mit 1 Mol-Aquiv. LiAlH₄ reduziert. Nach Hydrolyse mit 4 ml 4% NaOH pro g LiAlH₄ wurde nach 12 Std. Rühren vom anorg. Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus Aceton/Pentan 1,85 g (80%) **4d**, Schmp. 118,5–119,5°. ¹H-NMR ((D₆)Aceton): 1,0–2,7 (*m*, 12 H, Gerüst); 2,85 (*s*, 2 H, 2 OH, mit D₂O austauschbar); 3,3 (*d*, J=8, 2 H, CH₂O).

C₉H₁₆O₂ (156,23) Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 69,22 H 10,58%

6-*exo*-Hydroxy-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-methanol (**3d**). Reduktion von **3b** wie oben (s. **4d**) lieferte **3d**. Aus CH₂Cl₂/Pentan 79%, Schmp. 101,5–102,5°. ¹H-NMR ((D₆)Aceton): 0,9–2,3 (*m*, 12 H, Gerüst); 2,8 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar); 3,1 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar); 3,3 (*d*, J=8, CH₂O).

C₉H₁₆O₂ (156,23) Ber. C 69,19 H 10,32% Gef. C 68,98 H 10,20%

6-*endo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure (**2b**, X=N₂phO). Eine Suspension von 1 g (2,9 mmol) **2c** (X=N₂phO) in 70 ml 0,1N KOH in 85 Vol-% wässr. DMSO wurde mit wenigen

Tropfen Benzol gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei RT. wurde die dunkelbraune Lösung in 200 ml H_2O und 100 ml $2N$ HCl aufgenommen und mit CH_2Cl_2 3mal extrahiert. Die Extrakte wurden mit H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Aus CH_2Cl_2 /Pentan 57% **2b** vom Schmp. 206° (Zers.).

$C_{15}H_{16}N_2O_7$ (336,30) Ber. C 53,57 H 4,80 N 8,33% Gef. C 53,68 H 4,98 N 8,11%

6-*exo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-carbonsäure (**1b**, $X = N_2phO$) wurde wie **2b** durch Verseifung von **1c** ($X = ODNP$) erhalten. Aus CH_2Cl_2 /Pentan 75% **1b**, Schmp. $167-169^\circ$.

$C_{15}H_{16}N_2O_7$ (336,30) Ber. C 53,57 H 4,80 N 8,33% Gef. C 53,61 H 4,90 N 8,42%

6-*endo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-methanol (**2d**, $X = N_2phO$). Nach [10] wurden 500 mg (1,49 mmol) **2b** ($X = N_2phO$) mit Diboran (aus 170 mg $NaBH_4$ und 850 mg $BF_3 \cdot OEt_2$ in diglyme) in abs. THF reduziert. Nach beendetem Einleiten des B_2H_6 wurde noch 30 Min. bei RT. gerührt und dann mit 10 ml THF/ H_2O 1:1 hydrolysiert. Das Gemisch wurde in 200 ml $2N$ K_2CO_3 aufgenommen und 3mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach Eindampfen und Umkristallisation aus Et_2O /Pentan verbleiben 360 mg (75%) **2d**, Schmp. $81-84^\circ$.

$C_{15}H_{18}N_2O_6$ (322,32) Ber. C 55,89 H 5,63 N 8,69% Gef. C 56,05 H 5,69 N 8,54%

6-*exo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-methanol, (**1d**, $X = N_2phO$). Wie bei **2d** wurden 500 mg **1b** ($X = N_2phO$) mit B_2H_6 reduziert. Aus Et_2O /Pentan 410 mg (86%) **1d** vom Schmp. $85-87^\circ$. Die Kristalle neigen stark zu Lösungsmittleinschlüssen.

$C_{15}H_{18}N_2O_6$ (322,32) Ber. C 55,89 H 5,63 N 8,69% Gef. C 56,14 H 5,72 N 8,50%

6-*exo*-Isopropyl-2-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*endo*-ol (**4h**). Zu einer Grignard-Lösung aus 490 mg (20 mmol) Mg und 2,85 g (20 mmol) Mel in 25 ml abs. Et_2O wurden 1,80 g (11,8 mmol) 6-*exo*-Isopropyl-2-norbornanon (**5h**) [6] in 20 ml abs. Et_2O getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Std. unter Rückfluss erhitzt und dann mit 50 ml 10% NH_4Cl hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässr. Phase 2mal mit Et_2O extrahiert und das vereinigte Extrakt mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen lieferten 1,97 g (99%) kristallines **4h**. Nach Sublimation bei $30^\circ/14$ Torr Schmp. $68-69^\circ$. 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,8–1,1 (*m*, 6H, $(CH_3)_2C$); 1,1–2,3 (*m*, 13H, Gerüst); 1,4 (*s*, 1H, OH, mit D_2O austauschbar).

$C_{11}H_{20}O$ (168,28) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,36 H 12,04%

6-*exo*-Isopropyl-2-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*exo*-ol (**3h**). Nach einer allg. Vorschrift zur Herstellung von Methansulfonsäureester [11] wurde bei -18° eine Lösung von 350 mg (2,3 mmol) **4h** und 0,5 ml Et_3N in 10 ml abs. CH_2Cl_2 langsam mit 286 mg (2,5 mmol) Methansulfonylchlorid ($MsCl$) versetzt. Nach ca. 25 Min. bei -18° wurde die resultierende Suspension mit 50 ml 70 Vol-% Dioxan 30 Min. kräftig geschüttelt. Das 2phasige Gemisch wurde mit 200 ml Et_2O/H_2O 1:1 versetzt. Die abgetrennte, wässr. Phase wurde 1mal mit Et_2O extrahiert und das vereinigte Et_2O -Extrakt mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen wurde das Rohprodukt über 15 g Kieselgel chromatographiert. Kugelrohrdestillation lieferte 270 mg (77%) **3h**, Sdp. $110-120^\circ/12$ Torr. 1H -NMR ($CDCl_3$): 0,7–1,0 (*m*, 6H, $(CH_3)_2C$); 1,0–2,4 (*m*, 14H, Gerüst, OH).

$C_{11}H_{20}O$ (168,28) Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,23 H 12,24%

2-*endo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*exo*-isopropyl-2-*exo*-methyl-8,9,10-trinorbornan (**2h**, $X = N_2phO$) wurde nach der allg. Vorschrift hergestellt. Aus Et_2O /Pentan 71% **2h** vom Schmp. $96-96,5^\circ$.

$C_{17}H_{22}N_2O_5$ (334,437) Ber. C 61,06 H 6,63 N 8,38% Gef. C 61,28 H 6,81 N 8,43%

2-*exo*-(2',4'-Dinitrophenoxy)-6-*exo*-isopropyl-2-*endo*-methyl-8,9,10-trinorbornan (**1h**, $X = N_2phO$) wurde nach der allg. Vorschrift hergestellt. Aus Et_2O /Pentan 58% **1h** vom Schmp. $78-79^\circ$.

$C_{17}H_{22}N_2O_5$ (334,437) Ber. C 61,06 H 6,63 N 8,38% Gef. C 60,95 H 6,62 N 8,23%

2-*exo*-Methyl-8,9,10-trinorbornan-2-*endo*,6-*exo*-diol (**4j**). In eine Lösung von 62,6 g (0,507 mol) 2-*exo*-Methyl-8,9,10-trinorbornan-5-*en*-2-*endo*-ol (**7**) [7] in 800 ml abs. THF wurde während 7 Std. B_2H_6 (aus 21,67 g (0,57 mol) $NaBH_4$ und 161 g (0,758 mol) $BF_3 \cdot OEt_2$ in diglyme) eingeleitet. Das Gemisch wurde mit 100 ml H_2O , mit 200 ml $3N$ NaOH und dann vorsichtig mit 200 ml 30% H_2O_2 versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde 3mal mit Et_2O extrahiert, die Extrakte 1mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Zur Abtrennung des entstandenen 2,5-Diols wurde das Rohprodukt (62,4 g (87%)) über 3,8 kg Alox (neutral, Akt. 1) mit einem Et_2O/i -PrOH-Gradienten (2 bis 30% *i*-PrOH) chromatographiert. Kristallisation der reinen Fraktionen

lieferte 17,8 g (25%) **4j**. Aus Et₂O und nach Sublimation bei 100°/0,01 Torr, Schmp. 118–119°. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,3 (*m*, 11 H, Gerüst, CH₃); 1,9 (*s*, 2 H, 2 OH, mit D₂O austauschbar); 4,5 (*m*, 1 H, H–C(6)).

C₈H₁₄O₂ (142,20) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,62 H 10,03%

Essigsäure-[6-endo-hydroxy-6-exo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]ester (4i). Die Lösung von 10 g (0,07 mol) **4j** in 110 ml abs. Pyridin wurde mit 70 ml dest. Ac₂O versetzt. Nach 2 ½ Std. Rühren bei RT. wurde auf 0° abgekühlt und mit 50 ml Eiswasser versetzt. Nach ½ Std. wurde mit konz. HCl kongosauer gestellt und 3mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 2N Na₂CO₃ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Flash-Chromatographie des Rohprodukts mit Et₂O/Petroläther 4:1 ergab 12 g (93%) **4i**. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,3 (*m*, 11 H, Gerüst, CH₃); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 2,75 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar); 5,3 (*m*, 1 H, H–C(2)).

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,19 H 8,78%

Essigsäure-[6-exo-hydroxy-6-endo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]ester (3i). Die Lösung von 3 g (16,3 mmol) **4i** und 2,5 g (24,5 mmol) Et₃N in 60 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei –18° mit 2,1 g (18 mmol) MsCl in 15 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach 10 Min. Rühren bei 0° wurde unter starker Kühlung mit H₂O, 2N HCl, ges. NaHCO₃ und ges. NaCl gewaschen und die org. Phase eingedampft. Der ölige Rückstand (5 g) wurde mit kaltem 70 Vol.-% Dioxan und 2,1 g Et₃N versetzt und 2 Std. bei RT. stehen gelassen. Danach wurde i. RV. die Hauptmenge Dioxan abgedampft und der wässr. Rückstand 3mal mit Et₂O extrahiert. Die Extrakte wurden mit 2N HCl, 2N Na₂CO₃ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 78–80°/0,04 Torr destilliert: 1,98 g (66%) **3i**. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,4 (*m*, 11 H, Gerüst, CH₃); 2,0 (*s*, 3 H, CH₃COO); 3,6 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar); 4,8 (*m*, 1 H, H–C(2)).

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,14 H 8,77%

Essigsäure-[6-exo-(2',4'-dinitrophenoxy)-6-endo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]ester (1i, X=N₂phO) wurde nach der allg. Vorschrift hergestellt. Aus Et₂O/Pentan Schmp. 124–125°, Ausbeute 28%.

C₁₆H₁₈N₂O₇ (350,33) Ber. C 54,85 H 5,18 N 8,00% Gef. C 54,86 H 5,26 N 7,98%

Essigsäure-[6-endo-(2',4'-dinitrophenoxy)-6-exo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]ester (2i, X=N₂phO) wurde nach der allg. Vorschrift hergestellt. Aus Et₂O/Pentan Schmp. 120–123°, Ausbeute 39%.

C₁₆H₁₈N₂O₇ (350,33) Ber. C 54,85 H 5,18 N 8,00% Gef. C 54,65 H 5,18 N 7,83%

2-exo-Methyl-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (4a). Die Lösung von 11 g (100 mmol) 8,9,10-Trinorbornan-2-*on* (**5a**) in 50 ml abs. Et₂O wurde unter N₂ mit 101 ml 1,18M MeLi in Et₂O (120 mmol) versetzt. Nach 30 Min. Rückfluss wurde mit 100 ml 20% NH₄Cl hydrolysiert. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase mit Et₂O 2mal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet (Na₂SO₄) und i. RV. eingedampft. Destillation lieferte 10,3 g (90%) **4a** vom Sdp. 72–73°/12 Torr, Schmp. 34° ([2]: 34°). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,4 (*m*, 10 H, Gerüst); 1,25 (*s*, 3 H, CH₃); 1,7 (*s*, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar).

2-endo-Methyl-8,9,10-trinorbornan-2-exo-ol (3a) wurde wie **3h** durch Isomerisierung von **4a** erhalten. Ausbeute 78%, Schmp. 85–86° ([2]: 86°). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9–2,4 (*m*, 10 H, Gerüst); 1,30 (*s*, 3 H, CH₃); 1,70 (*s*, 1 H, OH).

2-endo-(2',4'-Dinitrophenoxy)-2-exo-methyl-8,9,10-trinorbornan (2a, X=N₂phO). Ausbeute 93% nicht kristallisierbares Öl. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,7 (*m*, 10 H, Gerüst); 1,6 (*s*, 3 H, CH₃); 7,2 (*d*, *J*=9, 1 H, H–C(6')); 8,25 (*dd*, *J*=9, 3, 1 H, H–C(5')); 8,55 (*d*, *J*=3, 1 H, H–C(3')).

2-exo-(2',4'-Dinitrophenoxy)-2-endo-methyl-8,9,10-trinorbornan (1a, X=N₂phO). Aus Hexan Schmp. 77–79°, Ausbeute 64%. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,7 (*m*, 13 H, Gerüst, CH₃); 7,1 (*d*, *J*=9, 1 H, H–C(6')); 8,25 (*dd*, *J*₁=9, *J*₂=3, 1 H, H–C(5')); 8,60 (*d*, *J*=3, 1 H, H–C(3')).

C₁₄H₁₆N₂O₅ (292,29) Ber. C 57,53 H 5,52 N 9,59% Gef. C 57,69 H 5,58 N 9,64%

p-Toluolsulfonsäure-[6-endo-hydroxy-6-exo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]methyl]ester (4e). Die Lösung von 500 mg (3,2 mmol) **4d** in 5 ml abs. Pyridin wurde bei –10° mit 610 mg (3,2 mmol) TsCl versetzt. Nach 16 Std. bei RT. wurde mit Eiswasser versetzt, 15 Min. weiter gerührt, mit konz. HCl kongosauer gestellt und zwischen Et₂O und H₂O verteilt. Die wässr. Phase wurde 2mal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 2N HCl, 2N Na₂CO₃ und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Das kristalline Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert und direkt in die nächste Stufe eingesetzt: 860 mg (87%) **4e**, farblose Kristalle. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,9 (*m*, 13 H, Gerüst, OH); 2,45 (*s*, 3 H, CH₃Ar); 3,83 (*d*, *J*=8, CH₂O); 7,6 (A₂B₂, 4 H, *p*-Phenylen).

p-Toluolsulfonsäure-[6-exo-hydroxy-6-endo-methyl-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl)methyl]ester (**3e**) wurde wie oben aus 750 mg **3d** hergestellt. Ausbeute 1,41 g (95%). ¹H-NMR (CDCl₃): 13 H, Gerüst, OH); 2,5 (s, 3 H, CH₃Ar); 3,83 (d, J=8, 2 H, CH₂O); 7,50 (A₂B₂, 4 H, *p*-Phenylen).

6-exo-Brommethyl-2-exo-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (**4f**). Die Lösung von 860 mg (2,77 mmol) **4e** in 10 ml abs. Aceton wurde mit 722 mg (8,31 mmol) frisch i. HV. bei 80° getrocknetem LiBr versetzt und 14 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde i. RV. eingeengt und zwischen Et₂O und H₂O verteilt. Nach Trocknen der Et₂O-Lösung über Na₂SO₄ wurde i. RV. eingedampft und der ölige Rückstand mit Et₂O über Kieselgel chromatographiert: 550 mg (91%) **4f**. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–3,0 (m, 13 H, Gerüst, CH₃, OH); 3,25 (m, 2 H, CH₂Br).

C₉H₁₅BrO (219,13) Ber. C 49,32 H 6,90% Gef. C 49,14 H 7,02%

6-exo-Brommethyl-2-endo-methyl-8,9,10-trinorbornan-2-exo-ol (**3f**) wurde wie oben aus **3e** hergestellt. Ausbeute 79%. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–2,5 (m, 13 H, Gerüst, CH₃, OH); 3,25 (m, 2 H, CH₂Br).

C₉H₁₅BrO (219,13) Ber. C 49,32 H 6,90% Gef. C 49,28 H 7,05%

6-exo-Brommethyl-2-endo-(2',4'-dinitrophenoxy)-2-exo-methyl-8,9,10-trinorbornan (**2f**, X = *N*₂phO) wurde nach der allg. Vorschrift aus **4f** hergestellt. Aus CHCl₃/Hexan Schmp. 108–109°, Ausbeute 86%.

C₁₅H₁₇BrN₂O₅ (385,22) Ber. C 46,76 H 4,44 N 7,27% Gef. C 46,73 H 4,56 N 7,19%

6-exo-Brommethyl-2-exo-(2',4'-dinitrophenoxy)-2-endo-methyl-8,9,10-trinorbornan (**1f**, X = *N*₂phO). Nach der allg. Vorschrift aus **3f**. Aus Et₂O/Pentan Schmp. 87–89°, Ausbeute 63%.

C₁₅H₁₇BrN₂O₅ (385,22) Ber. C 46,76 H 4,44 N 7,27% Gef. C 46,93 H 4,52 N 7,24%

2-exo,6-exo-Dimethyl-8,9,10-trinorbornan-2-endo-ol (**4g**). Die Lösung von 1,06 g (484 mmol) **4f** und 2 ml Et₃N in 50 ml abs. MeOH wurde über 500 mg 10% Pd/C unter Normaldruck hydriert. Nach 8 Std. wurde über *Celite* filtriert, i. RV. eingeengt, mit 100 ml Et₂O versetzt und mit H₂O und 2N KHCO₃ gewaschen. Trocknen (Na₂SO₄), Eindampfen und Destillation bei 110°/13 Torr und Sublimation bei 25°/13 Torr lieferte 440 mg (65%) sehr flüchtiges **4g** vom Schmp. 47–50° (Kapillare). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9 (d, J=7, 3 H, CH₃); 1,0–2,6 (m, 9 H, Gerüst); 1,3 (s, 3 H, CH₃); 2,55 (s, 1 H, OH).

C₉H₁₆O (140,23) Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,98 H 11,57%

2-endo,6-exo-Dimethyl-8,9,10-trinorbornan-2-exo-ol (**3g**) wurde wie oben aus **3f** durch Hydrierung in 50% Ausbeute erhalten, Schmp. 33–35°. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,9 (d, J=7, 3 H, CH₃); 1,0–2,4 (m, 10 H, Gerüst, OH); 1,3 (s, 3 H, CH₃).

C₉H₁₆O (140,23) Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,91 H 11,74%

2-endo-(2',4'-Dinitrophenoxy)-2-exo,6-exo-dimethyl-8,9,10-trinorbornan (**2g**, X = *N*₂phO). Aus **4g** nach der allg. Vorschrift. Aus Hexan Schmp. 84–86°, Ausbeute 69%.

C₁₅H₁₈N₂O₅ (306,32) Ber. C 58,81 H 5,92 N 9,15% Gef. C 58,64 H 5,99 N 9,17%

2-exo-(2',4'-Dinitrophenoxy)-2-endo,6-exo-dimethyl-8,9,10-trinorbornan (**1g**, X = *N*₂phO). Aus **3g** nach der allg. Vorschrift. Aus Hexan Schmp. 70–72°, Ausbeute 68%.

C₁₅H₁₈N₂O₅ (306,32) Ber. C 58,81 H 5,92 N 9,15% Gef. C 58,87 H 6,03 N 9,15%

2-Methyl-8,9,10-trinorborn-2-en (**9a**) und 2-Methyliden-8,9,10-trinorbornan (**10a**) als Gemisch wurden nach [12] aus **4a** hergestellt.

6-Methyliden-8,9,10-trinorbornan-2-exo-carbonsäure (**10b**) und 6-Methyl-8,9,10-trinorborn-5-en-2-exo-carbonsäure (**9b**). Die Lösung von 5,11 g (30 mmol) **4b** in 160 ml konz. HCl wurde 2,5 Std. gerührt, wobei 2 Phasen gebildet wurden. Nach Verdünnen mit H₂O wurde 3mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Der Rückstand (5 g) in 190 ml abs. *t*-BuOH wurde mit 13,50 g (120 mmol) *t*-BuOK versetzt und 22 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde i. RV. eingeengt, in 2N HCl aufgenommen und 3mal mit Et₂O extrahiert. Die Extrakte wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Das gelbe Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt: 3,3 g (72%) **10b/9b**, das aufgrund des ¹H-NMR aus 85% **10b** und 15% **9b** bestand. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,0–3,0 (m, 19 H, Gerüst und CH₃ von **9b**, Gerüst von **10b**); 4,65 (br. s, 1 H, HCH=C von **10b**); 4,95 (br. s, 1 H, HCH=C von **10b**); 5,65 (br. s, 1 H, HC=C von **9b**); 11,23 (s, 1 H, COOH).

6-Methyl-8,9,10-trinorborn-5-en-2-exo-carbonsäure-methylester (9c) und 6-Methyliden-8,9,10-trinorbornan-2-exo-carbonsäure-methylester (10c). Veresterung von **9b/10b** mit CH_2N_2 lieferte **9c/10c**, Sdp. 90–95°/15 Torr, welche durch GC auf 10% FFAP getrennt wurden. **10c**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,2–3,0 (*m*, 9 H, Gerüst); 3,65 (*s*, 3 H, CH_3OOC); 4,65, 4,93 (2 br. *s*, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,22) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,45 H 8,66%

9c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,2–2,9 (*m*, 10 H, Gerüst, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3,63 (*s*, 3 H, CH_3OOC); 5,65 (*m*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,22) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,03 H 8,47%

6-Methyl-8,9,10-trinorborn-5-en-2-exo-methanol (9d) und 6-Methyliden-8,9,10-trinorbornan-2-exo-methanol (10d). Die Lösung von 1,9 g (11,4 mmol) **9c/10c** in 20 ml abs. Et_2O wurde zu einer Suspension von 500 mg (13,2 mmol) LiAlH_4 in 10 ml abs. Et_2O getropft. Nach 2,5 Std. Rückfluss wurde vorsichtig mit 2 ml 4% NaOH hydrolysiert und über Natron gerührt. Der körnige Niederschlag wurde abgesehen und gut mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknen der Et_2O -Phase über Na_2SO_4 und Eindampfen wurde der Rückstand bei 120°/13 Torr im Kugelrohr destilliert: 1,47 g (93%) **9d/10d**. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,0–2,8 (*m*, 9 H, Gerüst und CH_3 von **9d**, Gerüst von **10d**); 1,55 (*s*, 1 H, OH); 3,40 (*d*, $J = 7$, 2 H, CH_2O); 4,65, 4,90 (2 br. *s*, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ von **10d**); 5,6 (*m*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **9d**).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138,21) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,43 H 10,48%

p-Toluolsulfonsäure-[(6-methyl-8,9,10-trinorborn-5-en-2-exo-yl)methyl]ester (9e) und p-Toluolsulfonsäure-[(6-methyliden-8,9,10-trinorbornan-2-exo-yl)methyl]ester (10e). Die Lösung von 980 mg (7,1 mmol) **9d/10d** in 10 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 2 g (10,5 mmol) TsCl versetzt. Nach 16 Std. bei RT. wurde mit wenig Eiswasser hydrolysiert und 15 Min. weitergerührt. Nach Ansäuern mit konz. HCl auf pH 1 wurde zwischen Et_2O und H_2O verteilt, die wässr. Phase 2mal mit Et_2O extrahiert und die Extrakte mit 2N HCl, 2N Na_2CO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen 1,9 g (92%) **9e/10e** als einheitliches Öl, welches für die nächste Stufe eingesetzt wurde. IR (Film): 3080 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$); 1670 ($\text{C}=\text{C}$); 1600 ($\text{C}=\text{C}$, Aromat).

6-exo-Brommethyl-2-methyl-8,9,10-trinorborn-2-en (9f) und 2-exo-Brommethyl-6-methyliden-8,9,10-trinorbornan (10f). Die Lösung von 1,9 g (6,5 mmol) **9e/10e** in 25 ml abs. Aceton wurde mit 1,69 g (19,5 mmol) frisch getrocknetem LiBr 18 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen i. RV. wurde zwischen Pentan und H_2O verteilt. Die Pentanlösung wurde 1mal mit H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Das Rohprodukt (1,34 g) wurde über Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Nach Eindampfen und Kugelrohrdestillation bei 110–120°/13 Torr 1,1 g (84%) **9f/10f** (13: 87). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,9–2,9 (*m*, 9 H, Gerüst und CH_3 von **9f**, Gerüst von **10f**); 3,1–3,6 (*m*, 2 H, CH_2Br); 4,65, 4,95 (2 br. *s*, je 1 H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ von **10f**); 5,6 (*m*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **9f**).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$ (201,11) Ber. C 53,74 H 6,51% Gef. C 54,00 H 6,77%

Essigsäure-[6-methyl-8,9,10-trinorborn-5-en-2-exo-yl]ester (9i) und Essigsäure-[6-methyliden-8,9,10-trinorborn-2-exo-yl]ester (10i). Die Lösung von 0,5 g (2,7 mmol) **4i** in 10 ml abs. Pyridin wurde tropfenweise mit 770 mg (5 mmol) POCl_3 versetzt, wobei die Temp. von 21 auf 28° anstieg. Dann wurde die Lösung 3 Std. auf 50° erwärmt, darauf unter guter Eiskühlung mit 10 ml Eiswasser versetzt, mit konz. HCl kongosauer gestellt und zwischen Et_2O und H_2O verteilt. Die H_2O -Phase wurde 1mal mit Et_2O extrahiert. Die Extrakte wurden mit 2N HCl, 2N Na_2CO_3 und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; 450 mg Öl, welches über Kieselgel mit Et_2O chromatographiert wurde. Nach Eindampfen und Kugelrohrdestillation bei 110°/13 Torr 410 mg (91%) **9i/10i** im Verhältnis 22: 78. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,20–2,90 (*m*, 17 H, Gerüst und CH_3 von **9i**, Gerüst von **10i**); 2,0 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,55–4,95 (*m*, 2 H, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{HC}=\text{C}$ aus **10i**); 5,1 (br. *s*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **10i**); 5,75 (*m*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **9i**).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,22) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 71,99 H 8,70%

6-exo-Isopropyl-2-methyl-8,9,10-trinorborn-2-en (9h) und 2-exo-Isopropyl-6-methyliden-8,9,10-trinorbornan (10h). Die Lösung von 1,30 g (7,73 mmol) **4h** in 15 ml abs. Pyridin wurde mit 2,3 g (15 mmol) POCl_3 versetzt, wobei die Temp. auf 50° anstieg. Dann wurde 3 Std. bei 50° gerührt, unter Eiskühlung mit 10 ml Eiswasser versetzt, mit konz. HCl kongosauer gestellt und 3mal mit Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden mit H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und über wenig Alox (basisch, Akt. 1) filtriert. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand bei 100–105°/40 Torr im Kugelrohr destilliert: 570 mg (49%) **9h/10h**. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,7–1,15 (*m*, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,2–2,7 (*m*, Gerüst); 4,50 (br. *s*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **10h**); 4,75 (br. *s*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **10h**); 5,50 (br. *s*, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$ von **9h**); Verhältnis **9h/10h** 22: 78.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150,28) Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,73 H 12,28%

2,6-exo-Dimethyl-8,9,10-trinorborn-2-en (**9g**) und 2-exo-Methyl-6-methyliden-8,9,10-trinorbornan (**10g**). Die Lösung von 5,0 g (17,1 mmol) **9e/10e** in 15 ml abs. THF wurde bei 0° mit 35 ml 1 M Lithiumtriäthylborhydrid in THF versetzt. Dann wurde 1 Std. auf 50° erwärmt, wieder auf 0° abgekühlt und mit 5 ml H₂O, 20 ml 3 N NaOH und 20 ml 30% H₂O₂ versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit Pentan 3mal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden 4mal mit H₂O gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Das Lösungsmittel wurde vorsichtig unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Pentan gelöst und die Lösung über wenig Alox (basisch, Akt. 1) filtriert und wieder eingengt. Destillation bei Normaldruck lieferte 520 mg (25%) **9g/10g** vom Sdp. 120–122°. ¹H-NMR (CDCl₃): 0,8–2,8 (*m*, Gerüst, CH₃); 4,5 (br. *s*, 1 H, HC=C von **10g**); 4,8 (br. *s*, 1 H, HC=C von **10g**); 5,45 (br. *s*, 1 H, HC=C von **9g**).

C₉H₁₄ (122,21) Ber. C 88,45 H 11,55% Gef. C 88,31 H 11,75%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C.A. Grob & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **66**, 823 (1983).
- [2] N.J. Toivonen & P.J. Mälkönen, *Suomen Kkemist.* **32B**, 277 (1959).
- [3] H.C. Brown, F.J. Chloupek & Min-Hon Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1248 (1964).
- [4] H.C. Brown, 'The Nonclassical Ion Problem', with comments by P. von R. Schleyer, Plenum Press, New York, 1977.
- [5] W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63**, 816 (1980).
- [6] C.A. Grob, B. Günther & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2709 (1981).
- [7] H. Krieger, *Suomen Kkemist.* **36B**, 68 (1963).
- [8] W. Fischer, C.A. Grob, G. von Sprecher & A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **63**, 928 (1980).
- [9] H.C. Brown & S. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7122 (1968).
- [10] H.C. Brown, S. Krishnamurthy, Nun Min Yoon, Chwang Siek Pak & T.P. Stocky, *J. Org. Chem.* **38**, 2786 (1973).
- [11] R.K. Crossland & K.L. Servis, *J. Org. Chem.* **35**, 3195 (1970).
- [12] R.R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4873 (1959).