

Zur Synthese von *endo*-konfigurierten Isocamphanderivaten

Synthesen in der Isocamphanreihe, 24. Mitt.¹

Renate Vitek² und Gerhard Buchbauer*

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 12. September 1984. Angenommen 3. Oktober 1984)

Synthesis in the Isocamphane Series, XXIV. The Synthesis of endo-Configurated Isocamphane Derivatives

The syntheses of 46 *endo*-configurated isocamphane derivatives starting from camphenilanic acid (**1**) are described. The *endo*-configuration of the new compounds at position 2 of the bicyclus was retained throughout as has been established by ¹H-NMR spectroscopy.

(*Keywords: Camphenilanic acid; Bicyclo[2.2.1]heptane; Aldol reaction; Grignard reaction; Enones*)

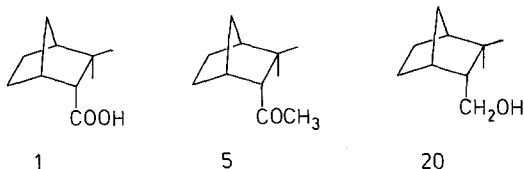
Einleitung

In der Reihe der *exo*-konfigurierten Isocamphanverbindungen besteht eine Abhängigkeit des Geruchseindruckes von der räumlichen Gestalt des Moleküls^{3,4}. Die kleineren und somit vor allem kugelig geformten Moleküle rufen einen camphrigen Geruchseindruck hervor, während mit zunehmender Länge der Seitenkette und somit größerer Asymmetrie des Moleküls dieser Geruchseindruck verblaßt und z. B. bei 3 Kohlenstoffen in der Seitenkette in blumig übergeht. Durch die leichte Zugänglichkeit zur sterisch reinen *endo*-konfigurierten Camphenilansäure (**1**)⁵, einer wichtigen Ausgangssubstanz für die Synthese von solchen *endo*-konfigurierten Isocamphanverbindungen, war es nun möglich, erstmals eine Reihe neuer, geruchlich interessanter *endo*-konfigurierter Isocamphane darzustellen und diese in unsere Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen von Arznei- und Riechstoffen einzubeziehen. Es schien daher durchaus interessant, die oben zitierte Gesetzmäßigkeit auch bei einer Reihe von *endo*-konfigurierten Isocamphanderivaten zu überprüfen. Da

aber für ein genaues Studium von Struktur-Wirkungsbeziehungen eine größere Anzahl von Verbindungen notwendig ist, soll zunächst über die Synthese der neuen, *endo*-konfigurierten Isocamphane berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Als Vorstufen zum Aufbau der Seitenkette am C-2 dienten 1-(3,3-Dimethyl-2-*endo*-norbornyl)-ethanon (**5**), welches aus **1** durch Umsatz mit Methylolithium in absol. Ether⁶ bei Raumtemperatur (Rt.) mit guter Ausbeute zugänglich ist, sowie Camphenilanol (**20**), das leicht aus **1** durch Veresterung mit Diazomethan und nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt werden kann. Obwohl bei der Synthese von **5** und **20** basische Reagenzien zur Anwendung kamen, wurde unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nur bei **5** eine geringfügige Verunreinigung durch die epimere *exo*-Form (2%) vorgefunden, sonst aber das reine *endo*-Produkt erhalten. Eine Epimerisierung in die *exo*-Form fand also nicht oder in einem sehr untergeordneten Maße statt; das ¹H-NMR-Spektrum bestätigte in beiden Fällen die sterische Reinheit (98—100%) (siehe auch Lit.⁷).



Endo-konfigurierte Isocamphane, die sich von **5** ableiten

Von **5** ausgehend wurden zunächst durch *Grignard*-Reaktion die tertiären Alkohole **7—9** dargestellt.

Wie auch bei den später beschriebenen Alkoholen **34—39** erwies es sich in bezug auf die Ausbeute und Reinheit als günstig, das Keton unverdünnt unter Eiskühlung zu der möglichst konzentrierten Lösung des *Grignard*-Reagens in absol. Ether zutropfen zu lassen und anschließend mindestens 2 Stunden unter Rückfluß zu erhitzen. Nach Hydrolyse mit H₂O und 30% NH₄Cl Lösung konnten die Alkohole in 30—60% Ausbeute isoliert werden. Es handelt sich um farblose, sehr viskose Flüssigkeiten, die einen stark erdigen Geruchseindruck hinterlassen.

Die spektroskopische Charakterisierung der in dieser Arbeit beschriebenen Produkte erfolgte durch IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren. In den MS kann man immer wieder dieselben Fragmente erkennen, die auch schon von der Fragmentierung von **5** bekannt sind. Zu diesen Fragmenten gehören:

$C_{10}H_{15}O$ (m/e 151) bei Ketonen, C_9H_{15} (m/e 123), C_8H_{13} (m/e 109), C_8H_{12} (m/e 108), C_7H_{11} (m/e 95), C_7H_9 (m/e 93), C_6H_9 (m/e 81) und C_5H_7 (m/e 67). Die zuletzt genannten Bruchstücke sind darüber hinaus charakteristisch für Isocamphanverbindungen: m/e 123, 109, 108, 95, 81, 67.

Bei Versuchen, **5** mit $LiAlH_4$ oder $NaBH_4$ zu **6** zu reduzieren, konnte das Produkt nur als Mischung von gleichen Teilen *endo* und *exo* **6** identifiziert werden, da sich **5** im alkalischen Medium in die thermodynamisch stabilere *exo*-Form umlagert.

Eine weitere, geruchlich interessante Verbindungsklasse sind α , β ungesättigte Carbonylverbindungen. Für die Darstellung von Enonen bot sich die schon bewährte Aldolreaktion mit *LDA* als Base, als Syntheseweg an^{8,9}.

Dabei wird das Lithiumenolat von **5** gebildet, indem man bei -60° zu einer Lösung von *LDA* in absol. Ether **5** zutropfen läßt und anschließend bei der gleichen Temperatur den Aldehyd (bzw. Aceton bei **10**) zufügt. Zum Vergleich wurde das der Verbindung **10** entsprechende *exo*-Ketol hergestellt, um sicher zu sein, daß mit *LDA* keine Isomerisierung in die *exo*-Form erfolgt. Die so entstandenen Ketole **10**–**13** konnten in 50–60% Ausbeute isoliert werden. Es handelt sich um hellgelbe, viskose Flüssigkeiten mit holzig-erdiger Geruchsnote.

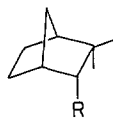
An dieser Stelle seien einige Bemerkungen zur *endo/exo*-Epimerisierung angebracht: Bei der Reaktion von **5** mit *LDA* bei -60° erfolgt keine Isomerisierung, während die Reduktion mit $NaBH_4$ bei Raumtemperatur und mit $LiAlH_4$ in Ether unter Rückfluß und die Haloformreaktion mit $NaOCl$ teilweise zur *exo*-Form führt¹⁰. Die Methylierung der Camphenilansäure (**1**) mit Methylolithium bei Raumtemperatur führt hingegen kaum (2%) (durch die nachfolgenden Reaktionen und Reinigungsschritte wurden nur die reinen *endo*-Formen erhalten) und die Reduktion deren Methylester mit $LiAlH_4$ in Ether unter Rückfluß zu keiner Epimerisierung. Offensichtlich erfolgt die Enolisierung von **5** so leicht, daß wohl bei Raumtemperatur die dazu notwendige Energiebarriere erreicht wird, nicht jedoch bei weitaus tieferen Reaktionstemperaturen. Bei **1** und deren Ester hingegen ist die zur Bildung eines Anions notwendige Aktivierungsenergie unter den oben genannten Reaktionsbedingungen anscheinend noch zu gering.

Die Dehydratisierung zu den Enonen **14**–**16** wurde durch Erhitzen der Ketole mit 20 Gew% *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol durchgeführt. **14**–**16** sind hellgelbe Flüssigkeiten mit intensiv blumig-fruchtigem Geruch. An Hand der 1H -NMR-Spektren kann man feststellen, daß die Doppelbindung in *trans*-Konfiguration vorliegt, was aus der Lage der olefinischen Protonen und aus der Kopplungskonstante von 16 Hz ersichtlich ist. Anschließend wurden die gesättigten Ketone durch katalytische Hydrierung von **14**–**16** mit Palladiumkohle in absol. Ethanol, bei

Rt. dargestellt. Der Geruch kann mit blumig-fruchtig-fettig beschrieben werden.

Die Darstellung der Camphenilansäureester **2** und **3** gelang durch azeotrope Veresterung mit Ethanol und Propanol mit nur mäßiger Ausbeute, was offensichtlich auf die sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Die Umsetzung von **1** mit CS_2 ¹¹ führte mit 53% Ausbeute zum Camphenilansäurenitril (**4**) mit camphrigem Geruch.

	R		R	
	1	COOH	10	COCH ₂ C(CH ₃) ₂ OH
	2	COOC ₂ H ₅	11	COCH ₂ CH(OH)CH ₃
	3	COOC ₃ H ₇	12	COCH ₂ CH(OH)C ₂ H ₅
	4	CN	13	COCH ₂ CH(OH)CH(CH ₃) ₂
	5	COCH ₃	14	COCHCHCH ₃
	6	CH(OH)CH ₃	15	COCHCHC ₂ H ₅
	7	C(CH ₃) ₂ OH	16	COCHCHCH(CH ₃) ₂
	8	C(OH)(CH ₃)C ₂ H ₅	17	COC ₃ H ₇
	9	C(OH)(CH ₃)C ₃ H ₇	18	COC ₄ H ₉
		19	COC ₂ H ₄ CH(CH ₃) ₂	

Endo-konfigurierte Isocamphane, die sich von 20 ableiten

Als gut zugängliche Vorstufe für die Darstellung von *endo*-konfigurierten Isocamphanen mit einer —CH₂—*R*-Seitenkette bot sich Camphenilanol (**20**) an¹². Da die OH-Gruppe eine schlechte Abgangsgruppe ist, wurde sie, um weitere Substitutionsreaktionen zu ermöglichen, in den Tosylester **21**¹³ bzw. in den Mesylester **22**^{14,15} übergeführt.

Versuche, aus **21** das Bromid mit CaBr₂/C₂H₅OH¹³ oder es aus **20** mit PBr₃¹⁶ oder NBS/Triphenylphosphin^{13,17} darzustellen, scheiterten; es entstanden nur schwer trennbare Mischungen in zu geringer Ausbeute.

Eine andere Möglichkeit, die Kettenverlängerung durchzuführen, bot sich in der Darstellung des Nitrils **23** an: Aus dem Tosylat konnte **23** in 61% Ausbeute durch Umsetzung von NaCN in DMSO bei 120—130° gewonnen werden.

23, eine farblose Flüssigkeit mit camphrigem Geruch, kristallisiert z. T. in weichen, farblosen Nadeln aus. Versuche, **23** auch auf andere Weise darzustellen, z. B. mittels PTC (NaCN/Aliquat 8¹⁸, NaCN/18-Krone 6¹⁹), NaCN/DMF, KCN/KI in DMF/H₂O^{14,15} und KCN/96% C₂H₅OH²⁰ führten nicht zum Ziel.

Durch Verseifung von **23** mit KOH/Ethylenglykol wurde **24** (eine ölige Flüssigkeit, die aus *n*-Pentan zu weißen Kristallen auskristallisiert), durch Veresterung mit CH₂N₂ **25** dargestellt.

Die Reduktion von **25** mit LiAlH_4 lieferte schließlich in 80% Ausbeute den Alkohol **26**.

Im nächsten Schritt erfolgte die Darstellung des Aldehyds **27**, wobei die Reduktion von **23** mit *DIBALH* in Hexan bei -60° ^{21,22} in 68% Ausbeute zu **27** führte. Als Ausgangssubstanz für weitere Reaktionen erwies sich **27** allerdings als wenig brauchbar, da dieser Aldehyd trotz Aufbewahrung unter Inertgas binnen weniger Tage oxidiert. Die Umsetzung von **27** mit Ethylbromid/Mg in Ether gelang zum sekundären Alkohol **32** in 74% Ausbeute, einer farblosen Flüssigkeit mit holzigem Geruch. Versuche, **32** mit *p*-Toluolsulfonsäure/Toluol, 85% H_3PO_4 ²³ oder mit *MTPI/HMPA*²⁴ zu dehydratisieren, scheiterten, es bildeten sich in nur geringer Ausbeute nicht trennbare Mischungen.

Die nächste Aufgabe bestand darin, **23** durch *Grignard*-Reaktion in die Ketone **28**–**30** überzuführen²⁵. Die Umsetzung von **23** zu **28** und **29** mit Methyl- bzw. Ethylbromid gelang in 95% Ausbeute, zu **30** mit Propylbromid in 45% Ausbeute.

Es erwies sich hier als notwendig, das *Grignard*-Reagens in dreifachem Überschuß und in möglichst konzentrierter Lösung in Ether einzusetzen, wobei **23** unverdünnt und unter Rückfluß zugetropft wird und die Reaktionsmischung noch mindestens 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt werden soll. Bei der Verwendung von abs. *THF* oder Diglyme konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Bei den Ketonen **28** und **29** handelt es sich um farblose, camphrig-holzige riechende Flüssigkeiten, **30** hinterläßt einen fettigen Geruchseindruck.

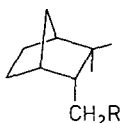
Die Reduktion von **28** und **30** mit LiAlH_4 in Ether führte in 40% Ausbeute zu **31** bzw. in 90% Ausbeute zu **33**. **31** besitzt einen camphrig-holzigen, **33** einen erdigen Geruch.

Anschließend wurden die Ketone **28**–**30** durch *Grignard*-Reaktion mit Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropylbromid zu den entsprechenden tertiären Alkoholen **34**–**39** in Ausbeuten von 5–70% umgesetzt²⁶. **34**–**39** sind farblose, viskose Flüssigkeiten, die einen holzigen Geruchseindruck hinterlassen. Die Dehydratisierung von **34**, **35**, **38**, **39** mit 20–30% *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zu den Verbindungen **40**–**43** gelang in ca. 70% Ausbeute.

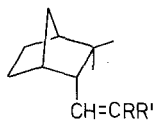
Dabei handelt es sich um farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit uncharakteristischem Geruch. **41**–**43** liegen als Isomerengemische vor, die etwa zu gleichen Teilen an Isomeren bestehen, wie man aus dem GC ersehen kann. Da sich diese Gemische sowohl destillativ als auch durch DC nicht trennen ließen, wurden sie nur durch IR- und MS-Spektroskopie charakterisiert, wobei bei **41 a, b** und **42 a, b** eine eindeutige GC-MS-Kopplung möglich war, bei **43 a–c** jedoch nur 2 Isomere eindeutig charakterisiert werden konnten.

In einem weiteren Versuch wurde **40** mit SeO_2 in abs. Ethanol zum Aldehyd oxidiert und dieses Rohprodukt zum Allylalkohol reduziert¹⁶.

In der letzten Versuchsreihe wurden **41—43** zu **45—47** mit Pd-Kohle in Ethanol unter Normaldruck bei Rt. mit 65—90% Ausbeute hydriert, wobei es sich um farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit terpenig-holzigem (**45**) bzw. uncharakteristischem Geruch (**46, 47**) handelt.



	<i>R</i>		<i>R</i>
20	OH	33	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$
21	$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	34	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
22	OSO_2CH_3	35	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$
23	CN	36	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$
24	COOH	37	$\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
25	COOCH_3	38	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
26	CH_2OH	39	$\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7$
27	CHO	41 b	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$
28	COCH_3	42 b	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_3$
29	COC_2H_5	43 b	$\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHCH}_3$
30	COC_3H_7	43 c	$\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHC}_2\text{H}_5$
31	$\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	45	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$
32	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	46	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
		47	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7$

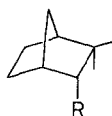


	<i>R</i>	<i>R'</i>
40	CH_3	CH_3
41 a	CH_3	C_2H_5
42 a	C_2H_5	C_2H_5
43 a	C_2H_5	C_3H_7
44	CH_3	CH_2OH

Bei näherer Betrachtung der Geruchseindrücke der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen fällt auf, daß offensichtlich der Art der funktionellen Gruppe (als osmophore Gruppe) eine gewisse Bedeutung zukommt. Bei tertiären Alkoholen der allg. Formel **48**, $R=\text{C}(\text{OH})R'R''$ ($R' = \text{Methyl}$, $R'' = \text{Methyl, Ethyl, Propyl}$), war eine ausgesprochen erdige Geruchsnote zu finden, wobei die Verbindung **7** insofern eine Ausnahme bildet, da sie in der Raumauffüllung unter die Verbindungen mit camphrigem Geruch fällt. Die Ketole mit $R=\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})R'$ ($R' = \text{Methyl, Ethyl, } i\text{-Propyl}$), hinterließen ebenfalls einen erdigen Geruchseindruck. Die tertiären Alkohole mit $R=\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})R'R''$ ($R' = \text{Methyl, Ethyl, } R'' = \text{Ethyl, Propyl, } i\text{-Propyl}$) wiesen einen holzigen, Enone mit $R=\text{COCHCHR}'$ ($R' = \text{Methyl, Ethyl, } i\text{-Propyl}$) einen blumig fruchtigen Geruch auf. Bei den sekundären Alkoholen $R=\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})R'$ ($R' = \text{Methyl, Ethyl, Propyl}$) wechselt der Geruchseindruck von camphrig nach holzig und erdig. Bei den Ketonen $R=\text{COR}'$ ($R' = \text{Methyl, Propyl, Butyl}$) und $R=\text{CH}_2\text{COR}'$ ($R' = \text{Methyl, Ethyl}$) war ein

camphrig-blumig-holziger Geruch festzustellen, während die Verbindungen mit einer ungesättigten oder gesättigten Kohlenwasserstoffseitenkette nur einen uncharakteristisch chemischen Geruchseindruck hinterließen.

Über die genauere Auswertung der Geruchseindrücke wird an anderer Stelle berichtet werden.



48

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem *Kofler*-Heiztischmikroskop bestimmt und sind — wenn nicht anders angegeben — nicht korrigiert. Die Infrarotspektren wurden mit dem Perkin-Elmer 237, die GC mit dem Varian 3700, die GC/Massenspektren mit dem Varian MAT CH 7 (70 eV) aufgenommen. NMR-Spektren (Geräte): 60-MHz-¹H-NMR Varian T-60 (*TMS*, δ -Werte in ppm); 250-MHz-¹H-NMR Bruker WM 250.

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-ethanon (5)

1,1 g (6,54 mmol) **1** werden in 40 ml absol. Ether gelöst und unter Inertgasatmosphäre, bei Raumtemperatur (Rt.) und starkem Rühren 8 ml (12,7 mmol) einer 5%igen Lösung von Methylolithium in Ether langsam zugetropft. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis hydrolysiert, mehrmals ausgeethert, die vereinigten Etherextrakte mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert. Farblose, intensiv camphrig riechende Flüssigkeit. Ausb.: 904 mg (83%) **5**. Sdp._{0,5} 60–70°, n_D^{21} 1,4800. C₁₁H₁₈O (166,26). IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): gem. CH₃ 1,01 und 1,20 (2 s, je 3 H); COCH₃ 2,09 (s, 3 H); C₁—H 2,44 (m, 1 H); C₂—H 2,39 (d, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 166 (*M*⁺; 1,7), 151 (2), 123 (18), 109 (8), 99 (100), 93 (16), 81 (21), 67 (24), 41 (28).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7, 8, 9, 32, 34–39

Zu einer frisch bereiteten, möglichst konzentrierten Lösung des *Grignard*-Reagens in absol. Ether wird unter Eiskühlung der Aldehyd bzw. das Keton langsam und unverdünnt zugetropft. Darauf wird noch 15 min unter Eiskühlung gerührt und dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis hydrolysiert und der sich bildende Niederschlag gerade mit soviel 15% HCl (bei tertiären Alkoholen mit 30% NH₄Cl-Lösung) versetzt, bis sich dieser löst. Nun werden die Phasen getrennt, die wäßrige Phase 3mal ausgeethert, die vereinigten Etherphasen mit gesättigter NaHSO₃-, ges. NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert.

2-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-propan-2-ol (7)

Einsatz: 2 g (12 mmol) **5**, 312 mg (13 mmol) Mg, CH₃Br gasf. Ausb.: 1,1 g (50%) **7**. Farblose, erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 60—70°. C₁₂H₂₃O (182,32).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 1,15 und 1,35 (2 s, je 3 H); (CH₃)₂—C(OH) 1,35 (6 H); C₁—H 2,45 (m, 1 H); C₂—H 2,15 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 164 (*M*⁺—18; 0,15), 149 (3), 121 (14), 109 (16), 93 (12), 81 (41), 67 (68), 59 (100).

2-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-butan-2-ol (8)

Einsatz: 1 g (6 mmol) **5**, 150 mg (7,5 mmol) Mg, 870 mg (8 mmol) C₂H₅Br. Ausb.: 700 mg (60%) **8**. Farblose, erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 70—80°. *n*_D²⁰ 1,4883. C₁₃H₂₄O (196,33).

IR (NaCl, liquid film): 3 500 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): CH₂—CH₃ 0,87 (t, 3 H); gem. CH₃ 1,05 und 1,21 (2 s, je 3 H); CH₃—C(OH) 1,25 (s, 3 H); C₂—H 2,0—2,08 (m, 1 H); C₁—H 2,33 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 181 (*M*⁺—15; 0,5), 167 (12), 149 (6), 123 (4), 109 (26), 93 (7), 81 (18), 73 (100), 67 (21), 41 (28).

2-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-pentan-2-ol (9)

Einsatz: 1 g (6 mmol) **5**, 150 mg (7,5 mmol) Mg, 984 mg (8 mmol) C₃H₇Br. Ausb.: 370 mg (29%) **9**. Farblose, erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 80—90°. *n*_D²⁰ 1,4878. C₁₄H₂₆O (210,36).

IR (NaCl, liquid film): 3 500 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₃—C₂H₄ 0,98; 1,08; 1,30; CH₃—CH₂CH₂—C(OH), CH₃—C(OH) 1,30; C₂—H 2,20 (m, 1 H); C₁—H 2,40 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 192 (*M*⁺—18; 0,4), 167 (16), 123 (3), 109 (32), 93 (7), 87 (100), 81 (19), 67 (22), 55 (15), 41 (32).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-butan-2-ol (32)

Einsatz 1 g (6 mmol) **27**, 160 mg (6,6 mmol) Mg, 720 mg (6,6 mmol) C₂H₅Br. Ausb.: 819 mg (74%) **32**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 75—100°. *n*_D^{22,5} 1,4853. C₁₃H₂₄O (196,33).

IR (NaCl, liquid film): 3 350 (OH), 1 385 und 1 365 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH₃ 0,90 und 1,01; C₁—H 2,10—2,25 (m, 1 H); CH₂—CH(OH)—C₂H₅ 3,40—3,80 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 178 (*M*⁺—18; 4,7), 167 (5), 149 (10), 123 (14), 109 (27), 95 (45), 93 (30), 81 (62), 67 (68), 55 (60), 41 (100).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-methyl-propan-2-ol (34)

Einsatz: 1,52 g (11 mmol) **28**, 126 mg (9 mmol) Mg, CH₃Br gasf.

Ausb.: 1,3 g (80%) **34**. Farblose, camphrig-erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,7} 85—95°. *n*_D^{20,5} 1,4842. C₁₃H₂₄O (196,33).

IR (NaCl, liquid film): 3 400 (OH), 1 375 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,75 und 0,95 (2 s, je 3 H); C(OH)(CH₃)₂ 1,20 (s, 6 H); C₁—H 2,20—2,30 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 196 (*M*⁺; 0,9), 181 (20), 178 (47), 148 (4), 138 (72), 123 (48), 109 (87), 95 (97), 81 (54), 67 (69), 59 (100), 41 (47).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-methyl-butan-2-ol (35)

Einsatz: 600 mg (3,33 mmol) **28**, 100 mg (4,16 mmol) Mg, 430 mg (3,94 mmol) C₂H₅Br.

Ausb.: 476 mg (68%) **35**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,9} 110—120°. n_D^{24} 1,4857. C₁₄H₂₆O (210,36).

IR (NaCl, liquid film): 3 400 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH₃, C(OH)—CH₃ 0,80; 0,95; 1,15; CH₂—CH₃, CH₂—C(OH)(CH₃) 1,40; C₁—H 2,20—2,35 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 192 (*M*⁺—18; 7), 181 (15), 163 (7), 123 (22), 109 (23), 81 (23), 67 (25), 41 (19).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-methyl-pentan-2-ol (36)

Einsatz: 954 mg (5,3 mmol) **28**, 154 mg (6,4 mmol) Mg, 717 mg (5,83 mmol) C₃H₇Br.

Ausb.: 200 mg (17%) **36**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 100—110°. n_D^{24} 1,4828. C₁₅H₂₈O (224,39).

IR (NaCl, liquid film): 3 400 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, C₂H₄—CH₃ 0,81 und 0,98; C(OH)—CH₃ 1,20 (s, 3 H); CH₂—C(OH)(CH₃)—C₂H₄—CH₃ 1,40 (m); C₁—H 2,20—2,35 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺—18; 2,75), 163 (6), 123 (14), 109 (14), 95 (19), 81 (21), 67 (19), 41 (28).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2,3-dimethyl-butan-2-ol (37)

Einsatz: 954 mg (5,3 mmol) **28**, 154 mg (6,4 mmol) Mg, 717 mg (5,83 mmol) *i*-C₃H₇Br.

Ausb.: 70 mg (5,6%) **37**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,65} 115—120°. C₁₅H₂₈O (224,39).

IR (NaCl, liquid film): 3 380 (OH), 1 385 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH(CH₃)₂ 0,82; 0,95; 1,28; C₁—H 2,30 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 181 (*M*⁺—43; 7,5), 163 (7), 123 (8), 109 (38), 95 (47), 81 (27), 67 (38), 58 (100), 43 (13), 41 (30).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-ethyl-butan-2-ol (38)

Einsatz: 240 mg (1,44 mmol) **29**, 40 mg (1,7 mmol) Mg, 185 mg (1,7 mmol) C₂H₅Br.

Ausb.: 166 mg (60%) **38**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,25} 100—110°. n_D^{24} 1,4870. C₁₅H₂₈O (224,39).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 375 und 1 355 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH₃ 0,80 und 0,95; C₁—H 2,20—2,35 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺—18; 2), 123 (17), 109 (11), 87 (100), 81 (34), 67 (29), 41 (42).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-ethyl-pentan-2-ol (39)

Einsatz: 1 g (5 mmol) **29**, 144 mg (6,2 mmol) Mg, 689 mg (5,6 mmol) C₃H₇Br.

Ausb.: 880 mg (72%) **39**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 110—120°. n_D^{22} 1,4843. C₁₆H₃₀O (238,41).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH_3).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): gem. CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{—CH}_3$, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$ 0,80 und 0,90; $\text{C}_1\text{—H}$ 2,15—2,25 (m, 1 H).

MS (m/e , r. I.): 220 ($M^+ \text{—}18$; 3,6), 123 (34), 109 (21), 101 (100), 95 (35), 81 (67), 67 (53), 55 (44), 41 (68).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 10—13

In einem über der Flamme getrockneten, mit Argon gespülten, mit Trockenrohr und Septum versehenen Kolben wird absol. Ether auf -60° abgekühlt, Lithiumdiisopropylamid (10% Suspension in Hexan) zugesetzt, 5 min gerührt, anschließend das mit Ether verdünnte Keton zugetropft, 10 min gerührt, nun das 2. Keton (Aceton) oder der Aldehyd in Ether langsam zugetropft. Es wird noch 30 min gerührt, die Temperatur soll während der gesamten Reaktion auf -60° bis -65° gehalten werden. Nach Entfernen der Kühlung wird sofort mit Eisessig/Ether neutralisiert und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die wäßrige Phase wird ausgeethert, die mit dem 1. Filtrat vereinigten Etherextrakte werden nacheinander mit Wasser, wäßr. NaHCO_3 Lösung, Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert.

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-3-hydroxy-3-methylbutanon (10)

Einsatz: 716 mg (4,3 mmol) **5** in 1 ml Ether, 7,5 ml (4,3 mmol) *LDA*, 0,27 mmol Aceton in 1 ml Ether, 260 mg (4,3 mmol) Eisessig in 2 ml Ether.

Ausb.: 177 mg (18%) **10**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 120—130°. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (224,34).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 690 ($\text{C}=\text{O}$), 1 390 und 1 370 (gem. CH_3).
 $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): gem. CH_3 1,16 und 1,08 (2 s, je 3 H); $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 1,24 und 1,21 (2 s, je 3 H); $\text{C}_4\text{—H}$ 1,83 (m, 1 H); *endo*-H am C-6 1,9—2,0 (breites m, 1 H); $\text{C}_2\text{—H}$ 2,36 (m, 1 H); $\text{C}_1\text{—H}$ 2,45 (m, 1 H); $\text{CH}_2\text{—C}=\text{O}$ 2,53 (d, 2 H, $^2J = 2$ Hz).

MS (m/e , r. I.): 206 ($M^+ \text{—}18$; 2,6), 151 (26), 123 (64), 108 (51), 93 (21), 83 (91), 81 (48), 67 (51), 55 (28), 43 (100), 41 (55).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-3-hydroxy-butanon (11)

Einsatz: 1,73 g (10,4 mmol) **5** in 1 ml Ether, 18 ml (10,4 mmol) *LDA*, 457 mg (10,4 mmol) CH_3CHO in 1 ml Ether, 685 mg (11,3 mmol) Eisessig in 10 ml Ether.

Ausb.: 1,08 g (49%) **11**. Hellgelbe, camphrig-erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 130—140°. n_D^{20} 1,4912. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (210,32).

IR (NaCl, liquid film): 3 350 (OH), 1 700 ($\text{C}=\text{O}$).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): gem. CH_3 von 0,92 bis 1,25; $\text{HC}(\text{OH})\text{—CH}_3$ 1,15 (d, 3 H); $\text{C}_2\text{—H}$ 2,10 (m, 1 H); COCH_2 2,40—2,45 (m, 2 H); $\text{C}_1\text{—H}$ 2,55 (m, 1 H); OH 3,20—3,60; CH—OH 4,20 (m, 1 H).

MS (m/e , r. I.): 210 (M^+ ; 1), 192 (7), 177 (5), 151 (27), 123 (100), 109 (18), 108 (62), 67 (67), 55 (29), 41 (62).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-3-hydroxy-pentanon (12)

Einsatz: 1,8 g (10,8 mmol) **5** in 1 ml Ether, 626 mg (10,8 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ in 1 ml Ether, 18 ml (10,8 mmol) *LDA*, 710 mg (11,75 mmol) Eisessig in 10 ml Ether.

Ausb.: 1,4 g (58%) **12**. Hellgelbe, schwach erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 110—120°. n_D^{20} 1,4895. C₁₄H₂₄O₂ (224,34).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 700 (C=O), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, C(OH)—CH₂—CH₃ 1,0 und 1,18; C₁—H, C₂—H, CO—CH₂ 2,40—2,60 (m, 4 H); OH 3,30 (m, 1 H); CH(OH) 4,00 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺—18; 5,6), 157 (69), 151 (27), 123 (59), 108 (46), 107 (26), 93 (17), 83 (100), 81 (41), 67 (45), 55 (29), 41 (59).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-3-hydroxy-4-methylpentanon (13)

Einsatz: 1,8 g (10,8 mmol) **5** in 1 ml Ether, 777 mg (10,8 mmol) *i*-C₃H₇CHO in 1 ml Ether, 18 ml (10,8 mmol) LDA, 710 mg (11,75 mmol) Eisessig in 10 ml Ether.

Ausb.: 1,5 g (58%) **13**. Hellgelbe, erdig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 120—130°. n_D^{21} 1,4870. C₁₅H₂₆O₂ (238,37).

IR (NaCl, liquid film): 3 450 (OH), 1 700 (C=O), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH—(CH₃)₂ 0,90; 1,00; 1,20; C₁—H, C₂—H, COCH₂ 2,50—2,55 (m, 4 H); OH 3,30 (m, 1 H); CH(OH) 3,80 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 220 (*M*⁺—18; 5), 151 (61), 123 (94), 108 (60), 84 (100), 67 (64), 55 (51), 43 (62), 41 (85).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 14—16 und 40—43

Das Ketol bzw. der tertiäre Alkohol wird in 50 ml Benzol gelöst, mit 20—30% *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und am Wasserabscheider 5—6 h erhitzt. Anschließend wird mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert.

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-buten-1-on (14)

Einsatz: 1 g (4,76 mmol) **11**, 0,2 g *p*-Toluolsulfonsäure.

Ausb.: 800 mg (88%) **14**. Hellgelbe, fruchtig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 90—95°. n_D^{20} 1,5023. C₁₃H₂₀O (192,30).

IR (NaCl, liquid film): 3 020 (CH=CH), 1 700 (C=O), 1 670 und 1 630 (gem. CH₃), 960 (CH=CH).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,85 und 1,22 (2 s, je 3 H); COCH=CH—CH₃ 1,95 (d, 3 H), C₁—H, C₂—H 2,50—2,25 (m, 2 H); CO—CH=CH—CH₃ 6,10 (d, 1 H, ³*J* = 16 Hz); CO—CH=CH—CH₃ 6,80 (m, 1 H, ³*J* = 16 Hz).

MS (*m/e*, r. I.): 192 (*M*⁺; 10), 177 (23), 123 (36), 108 (41), 93 (20), 81 (47), 69 (100), 67 (49), 41 (86).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-penten-1-on (15)

Einsatz: 1 g (4,46 mmol) **12**, 0,2 g *p*-Toluolsulfonsäure.

Ausb.: 150 mg (16%) **15**. Hellgelbe, fruchtig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 90—95°. C₁₄H₂₂O (206,32).

IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O), 1 625 und 1 665 (C=C), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃), 970 (CH=CH).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH₃ 0,85; 1,30; 1,15; C₂—H 2,18; C₁—H 2,30; CH=CH—CH₂ 2,38 (m, 2 H); CO—CH=CH—CH₂ 6,08 (d, 1 H, ³*J* = 16 Hz); CO—CH=CH—CH₂ 6,82 (d + t, 1 H, ³*J* = 16 Hz).

MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺; 0,5), 191 (0,3), 177 (17), 163 (4), 123 (18), 93 (14), 83 (100), 81 (43), 67 (54), 55 (68).

*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-4-methyl-2-penten-1-on (16)*Einsatz: 1 g (4,2 mmol) **13**, 250 mg *p*-Toluolsulfonsäure.Ausb.: 696 mg (75%) **16**. Hellgelbe, blumig-fruchtig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 110—120°. n_D^{20} 1,4940. C₁₅H₂₄O (220,35).IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O), 1 665 und 1 625 (C=C), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,92 und 1,30 (2 s, je 3 H); CH—(CH₃)₂ 1,28 (d, 6 H); C₂—H 2,00 (m, 1 H); C₁—H 2,15 (m, 1 H); CH(CH₃)₂ 2,40 (m, 2 H, *J* = 2 Hz); CO—CH=CH— 6,20 (d, 1 H, ³*J* = 16 Hz); CO—CH=CH— 6,85 (2 d, 1 H, ³*J* = 16 Hz).MS (*m/e*, r. I.): 220 (*M*⁺; 5,3), 205 (16), 177 (21), 123 (100), 97 (24), 81 (45), 67 (49), 43 (13), 41 (60).*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-methyl-1-propen (40)*Einsatz: 1,1 g (5,6 mmol) **34**, 360 mg *p*-Toluolsulfonsäure.Ausb.: 670 mg (67%) **40**. Farblose, uncharakt. chem. riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,6} 40—50°. C₁₃H₂₂ (178,32).IR (NaCl, liquid film): 3 040 (CH=CH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,80 und 1,00 (2 s, je 3 H); CH=C(CH₃)₂ 1,65 und 1,80 (2 s, 6 H); C₁—H, C₂—H 2,10—2,40 (m, 2 H); CH=C(CH₃)₂ 5,20—5,40 (d, 1 H).MS (*m/e*, r. I.): 178 (*M*⁺; 76), 163 (12), 135 (42), 123 (16), 109 (29), 95 (100), 81 (20), 67 (44), 55 (20), 41 (25).*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-methyl-1-buten (41 a)**1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-methyl-2-buten (41 b)*Einsatz: 937 mg (4,46 mmol) **35**, 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure.Ausb.: 600 mg (70%) **41**. Farblose, holzig-terpenig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 50—60°. C₁₄H₂₄ (192,35).IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).MS (*m/e*, r. I.): 192 (*M*⁺; 24), 177 (3), 123 (4), 109 (66), 93 (24), 81 (26), 67 (72), 41 (100).MS (*m/e*, r. I.): 192 (*M*⁺; 7), 163 (3), 123 (20), 109 (10), 93 (17), 81 (28), 67 (54), 41 (100).*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-1-buten (42 a)**1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-2-buten (42 b)*Einsatz: 900 mg (4 mmol) **38**, 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure.Ausb.: 600 mg (73%) **42**. Farblose, uncharakt. chem. riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,5} 70—80°. C₁₅H₂₆ (206,37).IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺; 70), 191 (5), 177 (12), 163 (21), 123 (96), 109 (35), 93 (34), 81 (100), 67 (70), 55 (65), 41 (77).MS (*m/e*, r. I.): 206 (*M*⁺; 8), 177 (4), 163 (6), 123 (100), 107 (33), 93 (32), 81 (78), 67 (79), 55 (49), 41 (61).*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-1-penten (43 a)**1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-propyl-2-buten (43 b)**1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-2-penten (43 c)*Einsatz: 670 mg (2,8 mmol) **39**, 210 mg *p*-Toluolsulfonsäure.

Ausb.: 450 mg (73%) **43**. Farblose, uncharakt. chem. riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,5} 60—70°. C₁₆H₂₈ (220,40).

IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

MS (*m/e*, r. I.): 220 (*M*⁺; 94), 191 (13), 177 (37), 137 (74), 123 (14), 109 (44), 93 (33), 81 (57), 67 (47), 55 (32), 43 (16), 41 (31).

MS (*m/e*, r. I.): 220 (*M*⁺; 28), 191 (10), 177 (13), 123 (100), 109 (23), 93 (21), 81 (72), 67 (72), 55 (59), 43 (26), 41 (77).

Allgemeine Vorschrift zur Hydrierung der Verbindungen 14—16 und 41—43

Die Hydrierung wird bei Rt. unter Normaldruck, mit 10—13% Pd/C als Katalysator und mit absol. Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt.

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-butanon (17)

Einsatz: 600 mg (3,12 mmol) **14**.

Ausb.: 430 mg (71%) **17**. Farblose, blumig-kresolig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 80—90°. $n_D^{20,5}$ 1,4769. C₁₃H₂₂O (194,32).

IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,85 und 1,25 (2 s, je 3 H); C₂H₄—CH₃ 0,85 (t, 3 H); C₁—H, C₂—H, CO—CH₂ 2,10—2,50 (m, 4 H).

MS (*m/e*, r. I.): 194 (*M*⁺; 7), 179 (1), 151 (36), 123 (100), 93 (9), 81 (43), 67 (47), 43 (47), 41 (44).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-pentanon (18)

Einsatz: 250 mg (1,2 mmol) **15**.

Ausb.: 200 mg (79%) **18**. Farblose, fruchtig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 90—95°. $n_D^{21,5}$ 1,4772. C₁₄H₂₄O (208,36).

IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, C₃H₆—CH₃ 0,90 und 1,25; CO—CH₂—C₃H₇, C₁—H, C₂—H 2,10—2,40 (m, 4 H).

MS (*m/e*, r. I.): 208 (*M*⁺; 5), 165 (9), 151 (19), 123 (100), 93 (11), 81 (48), 67 (49), 57 (47), 41 (46).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4-methyl-pentanon (19)

Einsatz: 500 mg (2,27 mmol) **16**.

Ausb.: 445 mg (88%) **19**. Farblose, fettig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 90—100°. $n_D^{20,5}$ 1,4755. C₁₅H₂₆O (222,37).

IR (NaCl, liquid film): 1 700 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH(CH₃)₂ 0,85; 0,95; 1,25; C₁—H, C₂—H, CO—CH₂ 2,10—2,50 (m, 4 H).

MS (*m/e*, r. I.): 222 (*M*⁺; 10), 207 (1,5), 151 (25), 123 (100), 93 (10), 81 (73), 67 (45), 43 (45), 41 (47).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2-methyl-butan (45)

Einsatz: 600 mg (3 mmol) **41**.

Ausb.: 550 mg (91%) **45**. Farblose, terpenig-holzartig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 50—60°. $n_D^{20,5}$ 1,4728. C₁₄H₂₆ (194,36).

IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH(CH₃)—CH₂—CH₃ 0,85—0,98; C₁—H 2,15 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 194 (*M*⁺; 3), 179 (0,3), 151 (19), 123 (10), 109 (95), 95 (44), 81 (75), 67 (75), 55 (70).

*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-butan (46)*Einsatz: 455 mg (2,2 mmol) **42**.Ausb.: 300 mg (65,5%) **46**. Farblose, uncharakt. chem. riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 60–70°. $n_D^{22,5}$ 1,4720. C₁₅H₂₈ (208,39).IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, —CH₂—CH₃ 0,90–1,00; C₁—H 2,15 (m, 1 H).MS (*m/e*, r. I.): 208 (*M*⁺; 11), 123 (17), 109 (100), 95 (33), 81 (48), 67 (49), 55 (46), 41 (69).*1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-ethyl-pentan (47)*Einsatz: 318 mg (1,44 mmol) **43**.Ausb.: 212 mg (66%) **47**. Farblose, uncharakt. chem. riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 60–70°. $n_D^{22,5}$ 1,4715. C₁₆H₃₀ (222,42).IR (NaCl, liquid film): 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CH₂—CH₃, C₂H₄CH₃ 0,85 und 0,95; C₁—H 2,15 (m, 1 H).MS (*m/e*, r. I.): 222 (*M*⁺; 8), 179 (26), 123 (16), 109 (100), 95 (28), 81 (44), 67 (41), 55 (34).*3-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-2-methyl-2-propen-1-ol (44)*600 mg (3,3 mmol) **40** und 170 mg (1,53 mmol) SeO₂ in 45 ml absol. Ethanol wurden 7 h unter Rückfluß erhitzt, dann vom Se abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die org. Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Dieser Rückstand wurde in 15 ml Methanol gelöst und mit 120 mg (3,3 mmol) NaBH₄ 12 h bei Rt. gerührt. Nach Zusatz von etwas verd. HCl und Wasser wurde ausgeethert, die Etherextrakte mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.Ausb.: 36 mg (5,5%) **44**. Farblose, viskose, balsamig-holzrig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 90–110°. C₁₃H₂₂O (194,32).IR (NaCl, liquid film) 3 350 (OH), 1 380 und 1 360 (gem. CH₃).¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,85 und 1,10 (2 s, je 3 H); CH₃—C=C 1,78 (d, 3 H, ⁴J = 2 Hz); CH₂OH 4,08 (s, 2 H); CH=C 5,70–5,80 (m, 1 H).MS (*m/e*, r. I.): 194 (*M*⁺; 27), 176 (12), 161 (14), 147 (6), 123 (11), 109 (50), 93 (90), 81 (68), 67 (94), 55 (100).*Vorschrift zur azeotropen Veresterung der 3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäure (Camphenilsäure) (1)***1** wird in 50 ml Benzol gelöst, mit ca. der zweifachen molaren Menge Alkohol und katalytischer Menge *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und am Wasserabscheider über Nacht erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die org. Phase nacheinander mit Wasser, 2 *N* NaOH, Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert.*3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäureethylester (Camphenilsäureethylester) (2)*Einsatz: 2,53 g (15 mmol) **1**, 1,7 g (36,9 mmol) C₂H₅OH, 84 mg *p*-Toluolsulfonsäure.Ausb.: 210 mg (7%) **2**. Farblose, blumig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,6} 80–90°. C₁₂H₂₀O₂ (196,29).

IR (NaCl, liquid film): 1 740 (C=O).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): gem. CH₃ 0,97 und 1,12 (2 s, je 3 H); CH₂—CH₃ 1,25 (t, 3 H); C₄—H 1,84 (m, 1 H); endo-H am C-6 2,00—2,10 (m, 1 H); C₂—H 2,29 (m, 1 H); C₁—H 2,40 (m, 1 H); CH₂—CH₃ 4,11 (qu, 2 H).

MS (*m/e*, r. I.): 196 (*M*⁺; 12), 167 (2), 181 (9), 123 (34), 151 (32), 108 (100), 93 (19), 67 (58), 41 (68).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäurepropylester (Camphenilansäurepropylester) (3)

Einsatz: 2 g (11,9 mmol) **1**, 1,25 g (20,8 mmol) C₃H₇OH, 60 mg *p*-Toluolsulfonsäure.

Ausb.: 300 mg (12%) **3**. Farblose, blumig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,6} 80—90°. C₁₃H₂₂O₂ (210,32).

IR (NaCl, liquid film): 1 745 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, C₂H₄—CH₃ 1,00 und 1,15; C₁—H, C₂—H 2,35—2,43 (m, 2 H); CH₂—C₂H₅ 4,05 (t, 2 H).

MS (*m/e*, r. I.): 210 (*M*⁺; 14), 167 (15), 151 (52), 123 (39), 109 (20), 108 (100), 101 (91), 81 (37), 67 (63), 43 (59), 41 (88).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]heptan-2-carbonsäurenitril (Camphenilansäurenitril) (4)

1 g (5,95 mmol) **1** wurden in 2 ml absol. CH₂Cl₂ zum Sieden erhitzt, 870 mg (6,11 mmol) frisch destilliertes CSI in 2 ml CH₂Cl₂ zugetropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, 855 mg (11,9 mmol) DMF zugetropft, die Mischung auf Eis gegossen, die Phasen getrennt, die wäßr. Phase mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die org. Phase über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert.

Ausb.: 470 mg (53%) **4**. Weiße, weiche, camphrig riechende Kristalle. Sdp._{0,3} 60—70°. Schmp. 70—75°. C₁₀H₁₅N (149,23).

IR (KBr): 2 220 (CN).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 1,1 und 1,2 (2 s, je 3 H); C₁—H, C₂—H 2,45—2,55 (m, 2 H).

MS (*m/e*, r. I.): 149 (*M*⁺, 5,7), 135 (4), 122 (6), 121 (45), 109 (22), 108 (30), 93 (17), 83 (51), 81 (35), 67 (100), 55 (52), 41 (73).

p-Toluolsulfonsäureester von 3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl-methanol (Camphenilanyltosylat) (21)

15 g (90 mmol) **20** wurden in 150 ml absol. Pyridin gelöst, auf —5° abgekühlt, unter Rühren 19 g (99 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben und noch so lange gerührt, bis es sich vollständig gelöst hat. Anschließend wurde noch 15 min gerührt und dann die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei sich in reichlicher Menge weiße Nadeln bildeten. Nun wurde unter Eiskühlung 15 ml Wasser zugetropft, dann mit 150 ml Wasser verdünnt. Die wäßrige Pyridinlösung wurde mit 3 × 150 ml CHCl₃ extrahiert, die CHCl₃ Extrakte mit 6 *N* HCl pyridinfrei gewaschen, anschließend neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft.

Gelbes, fruchtig riechendes Öl, das zu gelblich-weißen Nadeln auskristallisiert.

Ausb.: 29 g (97%) **21**. Schmp. 50—51°. C₁₇H₂₄SO₃ (308,44).

IR (KBr): 1 360 (—SO₂—O), 1 170 und 1 165 (—SO₂—O—).

*Methansulfonsäureester von 3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl-methanol
(Camphenilanylmessylat) (22)*

0,5 g (3,2 mmol) **20** wurden in 5 ml absol. Pyridin gelöst, auf -5° abgekühlt, unter Rühren 0,55 g (4,8 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft und 1 h unter Eiskühlung stehengelassen, wobei sich in reichlicher Menge weiße Nadeln bildeten.

Anschließend wurde die Mischung in 15 ml Eiswasser gegossen und wie üblich mit CHCl_3 extrahiert.

Ausb.: 0,75 g (100%) **22**. Gelbes, fruchtig riechendes Öl. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{SO}_3$ (232,34). IR (NaCl, liquid film): 1330—1360 ($-\text{SO}_2-\text{O}-$), 1170 ($-\text{SO}_2-\text{O}-$), 930—970.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): gem. CH_3 0,92 und 1,05 (2 s, je 3 H); SO_2-CH_3 3,00 (s, 3 H); CH_2-O — 4,20 und 4,32 (d, 2 H).

MS (m/e , r. I.): 137 ($M^+ - 95$; 8), 136 (55), 121 (49), 93 (100), 81 (27), 67 (63), 41 (58).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl-acetonitril (23)

20 g (0,4 mmol) wasserfreies NaCN wurden in 200 ml absol. *DMSO* unter Rühren bei $120-130^{\circ}$ gelöst und bei dieser Temperatur 42 g (0,14 mol) **21** in 100 ml *DMSO* langsam zugetropft. Dann wurde noch 6 h bei $100-120^{\circ}$ gerührt, nach dem Abkühlen wurde die dunkelbraune Mischung in 120 ml Wasser gegossen und erschöpfend mit Wasserdampf destilliert. Nun wurde ausgeethert, die Etherextrakte mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert.

Ausb.: 13,63 g (61%) **23**. Farblose, camphrig riechende Flüssigkeit, die z. T. in weiche Nadeln auskristallisiert. $\text{Sdp}_{0,3}$ $80-90^{\circ}$. $n_D^{19,5}$ 1,4838. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ (163,26).

IR (NaCl, liquid film): 2220 (CN).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): gem. CH_3 0,90 und 1,05 (2 s, je 3 H); CH_2-CN , C_1-H 2,27—2,35 (m, 3 H).

MS (m/e , r. I.): 163 (M^+ ; 5), 123 (31), 109 (16), 81 (26), 67 (100), 55 (49), 41 (68).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl-essigsäure (24)

750 mg (6,1 mmol) **23** wurden mit 672 mg (12 mmol) KOH in 3 ml frisch dest. Ethylenglykol 24 h unter gelindem Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 5 ml Wasser versetzt, 1 mal mit Ether extrahiert, die wäßrige Phase unter Eiskühlung mit sirup. H_3PO_4 angesäuert und ausgeethert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand, Ausb.: 797 mg (90%) **24**, wurde 2 mal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Weiße, quader-würfelförmige Kristalle. Schmp. $75-76^{\circ}$. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,26).

IR (KBr): 3400—3200 (OH), 1700 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): gem. CH_3 0,82 und 1,01 (2 s, je 3 H); CH_2-COOH 2,30 (m, 2 H), C_1-H 2,45 (m, 1 H); COOH 9,70.

MS (m/e , r. I.): 182 (M^+ ; 3), 138 (6), 123 (17), 122 (100), 109 (39), 93 (20), 81 (21), 67 (63), 41 (67).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl-essigsäuremethylester (25)

Aus **24** mit Diazomethan.

Farblose, camphrig-holzige riechende Flüssigkeit. $\text{Sdp}_{0,6}$ $70-80^{\circ}$. n_D^{22} 1,4718.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (196,29).

IR (NaCl, liquid film): 1730 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,90 und 1,01 (2 s, je 3 H); C₁—H, CH₂—COOCH₃ 2,20—2,40 (m, 3 H); COOCH₃ 3,65 (s, 3 H).

MS (*m/e*, r. I.): 196 (*M*⁺; 2,6), 181 (3,6), 137 (3,8), 123 (19), 109 (24), 93 (31), 81 (33), 67 (58), 41 (100).

3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-acetaldehyd (27)

Zu einer auf —60° gekühlten Lösung von 0,5 g (3 mmol) **23** in 50 ml absol. Hexan wurden unter Stickstoff 3,6 ml (3,5 mmol) einer 0,985 *M* Lösung von *DIBAH* in Hexan zuge tropft, weitere 2 h bei —60° und 8 h bei Rt. gerührt. Daraufhin wurden 40 ml ges. NH₄-Cl-Lösung zugegeben und weitere 20 min gerührt. Nun wurde die Mischung unter Eiskühlung mit 14 ml 5% H₂SO₄ versetzt und gleich darauf die Hexanschicht abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch 3mal mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit wäßr. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert.

Ausb.: 350 mg (68%) **27**. Farblose, camphrig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,4} 50—70°. C₁₁H₁₈O (166,26).

IR (NaCl, liquid film): 2700 (CHO), 1725 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,90 und 1,00 (2 s, je 3 H); CH₂—CHO 2,20—2,30 (m, 2 H); CHO 9,50.

MS (*m/e*, r. I.): 166 (*M*⁺; 6), 148 (11), 123 (17), 109 (23), 97 (100), 93 (15), 81 (26), 67 (42), 55 (26), 41 (27).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 28—30

Zu einer frisch bereiteten, möglichst konzentrierten Lösung des *Grignard*-Reagens in absol. Ether wird **23** unter Rückfluß und unverdünnt zuge tropft und 6—7 h erhitzt. Anschließend wird unter Kühlung vorsichtig mit Eiswasser und 6 *N* HCl hydrolysiert. Die Etherphase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch 3mal ausgeethert, die vereinigten org. Phasen mit wäßr. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert.

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-propan-2-on (28)

Einsatz: 4,37 g (26,8 mmol) **23**, 1,8 g (75 mmol) Mg, CH₃Br gasf.

Ausb.: 4,7 g (94%) **28**. Farblose, camphrig-holzige riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 80—90°. *n*_D^{25,5} 1,4765. C₁₂H₂₀O (180,29).

IR (NaCl, liquid film): 1715 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,78 und 1,00 (2 s, je 3 H); COCH₃ 2,10 (s, 3 H); CH₂—CO—CH₃ 2,40 (d, 2 H).

MS (*m/e*, r. I.): 180 (*M*⁺; 2,6), 165 (1,3), 137 (4,5), 123 (8), 109 (20), 95 (14), 81 (17), 67 (29), 43 (100), 41 (54).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-butan-2-on (29)

Einsatz: 5 g (30 mmol) **23**, 2,1 g (90 mmol) Mg in 30 ml Ether, 9,8 g (90 mmol) C₂H₅Br.

Ausb.: 5,7 g (96%) **29**. Farblose, camphrig-holzige riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,6} 90—95°. *n*_D^{25,5} 1,4774. C₁₃H₂₂O (194,32).

IR (NaCl, liquid film): 1715 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CO—CH₂—CH₃ 0,80; 1,02; 1,06; CH₂—CO—CH₂—CH₃ 2,35—2,60 (m, 4 H).

MS (*m/e*, r. I.): 194 (*M*⁺; 1,4), 165 (5), 137 (4), 125 (100), 123 (14), 109 (29), 81 (37), 67 (35), 41 (38).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-pentan-2-on (30)

Einsatz: 300 mg (1,8 mmol) **23**, 142,5 mg (5,9 mmol) Mg, 664 mg (5,4 mmol) C₃H₇Br.

Ausb.: 174 mg (45%) **30**. Farblose, fettig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,75} 90—100°. n_D^{20} 1,4721. C₁₄H₂₄O (208,35).

IR (NaCl, liquid film): 1720 (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, CO—C₂H₄—CH₃ 0,75; 0,92; 1,00; CH₂—CO—CH₂—C₂H₅ 2,30—2,50 (m, 4 H).

MS (*m/e*, r. I.): 208 (*M*⁺; 7), 166 (15), 139 (100), 123 (9), 109 (20), 95 (18), 93 (8), 81 (28), 67 (24), 41 (66).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 6, 26, 31, 33

Zu einer Suspension von LiAlH₄ in absol. Ether wird das um 1/3 mit Ether verdünnte Keton (bzw. Ester) zutropft und anschl. 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung vorsichtig mit Wasser versetzt und gerade soviel 2 N H₂SO₄ zugesetzt, daß sich der Niederschlag löst. Nun wird die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Phase 3mal mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO₃-Lösung und mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und im Kugelrohr destilliert.

Versuch zur Darstellung von 1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-ethanol (6)

Einsatz: 500 mg (3 mmol) **5**, 70 mg (1,4 mmol) LiAlH₄ in 10 ml Ether.

Ausb.: 470 mg (93%) *exo/endo* **6** (im Verhältnis 1 : 1). Sdp._{0,3} 60—70°. C₁₁H₂₀O (168,28).

IR (NaCl liquid film): 3350 (OH), 1380 und 1360 (gem. CH₃).

GC-MS (*m/e*, r. I.): 1. *Isomer (endo 6)*: 150 (*M*⁺—18; 20), 135 (19), 125 (19), 121 (12), 109 (17), 108 (24), 107 (100), 95 (17), 93 (19), 83 (10), 82 (24), 81 (46), 79 (26), 69 (26), 67 (64), 59 (22), 55 (26).

2. *Isomer (exo 6)*: 150 (*M*⁺—18; 19), 135 (23), 125 (21), 121 (14), 109 (20), 108 (32), 107 (100), 95 (17), 93 (22), 85 (21), 83 (24), 81 (56), 79 (33), 69 (33), 67 (81), 55 (34).

Zum Vergleich exo 6 (dargestellt nach Lit.²⁷): 150 (*M*⁺—18; 20), 135 (24), 125 (24), 123 (28), 121 (16), 109 (24), 108 (30), 107 (100), 95 (21), 93 (26), 91 (11), 81 (78), 79 (40), 69 (35), 67 (96), 55 (42).

Dasselbe Isomerenverhältnis wurde nach Reduktion von 500 mg (3 mmol) **5** mit 120 mg NaBH₄ in 15 ml CH₃OH (bei Rt. 12 h gerührt) erhalten.

2-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-ethanol (26)

Einsatz: 165 mg (0,8 mmol) **25**, 30 mg (0,8 mmol) LiAlH₄ in 5 ml Ether.

Ausb.: 113 mg (80%) **26**. Farblose, holzig riechende Flüssigkeit. Sdp._{0,5} 80—90°. C₁₁H₂₀O (168,28).

IR (NaCl, liquid film): 3300 (OH).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 0,88 und 1,00 (2 s, je 3 H); CH₂OH 3,65 (t, 2 H).

MS (*m/e*, r. I.): 168 (*M*⁺; 0,4), 150 (3), 123 (7), 109 (54), 93 (15), 81 (41), 67 (62), 55 (65), 41 (100).

1-(3,3-Dimethyl-bicyclo[2.2.1.]hept-2-yl)-propan-2-ol (31)

Einsatz: 300 mg (1,7 mmol) **28**, 40 mg (1,05 mmol) LiAlH₄ in 10 ml Ether.

Ausb.: 141 mg (40,5%) **31**. Farblose, camphrig-holzige riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,5} 90—100°. C₁₂H₂₂O (182,31).

IR (NaCl, liquid film): 3 350 (OH).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃ 1,00 und 1,90 (2 s, je 3 H); C(OH)—CH₃ 1,25 (d, +H); C₁—H 2,10—2,20 (m, 1 H); C(OH)—CH₃ 3,60—3,80 (1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 182 (*M*⁺; 1,5), 164 (18), 149 (10), 123 (21), 109 (35), 95 (53), 93 (25), 81 (46), 67 (59), 55 (65), 41 (100).

1-(3,3-Dimethyl[2.2.1.]hept-2-yl)-pentan-2-ol (33)

Einsatz: 1 g (4,8 mmol) **30**, 130 mg (3,42 mmol) LiAlH₄ in 15 ml Ether.

Ausb.: 903 mg (90%) **33**. Farblose, erdig riechende Flüssigkeit. Sdp_{0,3} 90—100°. *n*_D²¹ 1,4848. C₁₄H₂₆O (210,36).

IR (NaCl, liquid film): 3 350 (OH).

¹H-NMR (CDCl₃): gem. CH₃, C₂H₄—CH₃ 0,85 und 0,98; C—OH 3,60 (m, 1 H).

MS (*m/e*, r. I.): 210 (*M*⁺; 1,5), 192 (18), 167 (21), 137 (4), 123 (27), 109 (37), 93 (28), 81 (47), 67 (60), 55 (100), 41 (87).

Dank

Für die Aufnahme der Gaschromatogramme und Massenspektren danken wir Herrn *G. Zinsberger* (Institut für Pharmazeutische Chemie) und Herrn Dr. *A. Nikiforov* (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Für die Aufnahme der 250-MHz-¹H-NMR-Spektren (mit dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung bereitgestellten Gerät, Projekt Nr. 4009) danken wir den Herren Univ.-Doz. Dr. *E. Haslinger* und Dr. *W. Silhan* (Institut für Organische Chemie). Der Firma Dragoco, Wien-Liesing, danken wir für die freundliche Unterstützung. Dem Chefparfümeur dieser Firma, Herrn *D. Braun*, möchten wir für die organoleptische Prüfung der neuen Substanzen danken.

Literatur

- ¹ 23. Mitt., *Buchbauer G., Freudenreich S., Hampl Ch., Haslinger E., Robien W.*, Monatsh. Chem. **115**, 509 (1984).
- ² Aus der Dissertation von *Vitek R.*
- ³ *Buchbauer G.*, Arzneim.-Forsch. (Drug Res.) **29**, 1500 (1979).
- ⁴ *Buchbauer G., Wiltshko M.*, J. Soc. Cosmet. Chem. **29**, 307 (1978).
- ⁵ *Buchbauer G., Vitek R., Hirsch M. C., Kurz Ch., Cech B., Vas E. M.*, Monatsh. Chem. **113**, 1433 (1982).
- ⁶ *Tribolet P., Schinz H.*, Helv. Chim. Acta **37**, 1798 (1954).
- ⁷ *Buchbauer G., Haslinger E., Robien W., Vitek R.*, Monatsh. Chem. **114**, 113 (1983).
- ⁸ *Stork G., Kraus G. A., Garcia G. A.*, J. Org. Chem. **39**, 3459 (1974).
- ⁹ Teil der Diplomarbeit von *Klissenbauer E.*, Universität Wien, 1977.
- ¹⁰ *Buchbauer G.*, Sci. Pharm. **45**, 196 (1977).
- ¹¹ *Dworan E.*, Dissertation, Universität Wien, 1981.
- ¹² *Alder K., Roth W.*, Chem. Ber. **90**, 1830 (1957).
- ¹³ *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Band 5/4, S. 387 ff. und 409 f. Stuttgart: G. Thieme. 1960.
- ¹⁴ *Newman M. S., Wise R. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 452 (1956).
- ¹⁵ *Newman M. S., Lednicer D.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4768 (1956).

- ¹⁶ *Buchbauer G.*, *Monatsh. Chem.* **109**, 289 (1978).
- ¹⁷ *Bose A. K., Lal B.*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3937.
- ¹⁸ *Starks Ch. M.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).
- ¹⁹ *Landini D., Montanari F.*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 879.
- ²⁰ *Allinger N. L., Neumann C. L., Sugiyama H.*, *J. Org. Chem.* **36**, 1360 (1971).
- ²¹ *Marshall J. A., Andersen N. H., Johnson P. C.*, *J. Org. Chem.* **35**, 190 (1970).
- ²² *Marshall J. A., Andersen N. H., Schlicher J. W.*, *J. Org. Chem.* **35**, 861 (1970).
- ²³ *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 5/1 b, S. 70 f. Stuttgart: G. Thieme. 1960.
- ²⁴ *Hutchins R. O., Hutchins M. G., Milewski C. A.*, *J. Org. Chem.* **37**, 4190 (1972).
- ²⁵ *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 7/2 a, S. 608 und Band 13/2 a, S. 353. Stuttgart: G. Thieme. 1960.
- ²⁶ *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 13/2 a S. 59 und 285. Stuttgart: G. Thieme. 1960.
- ²⁷ *Buchbauer G., Hana G. W., Koch H.*, *Arch. Pharm.* **311**, 24 (1978).