

SIEGFRIED BECKMANN, HANS GEIGER
und MARGOT SCHABER-KIECHLE

Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, VIII¹⁾

Die Hydratisierung der beiden stereoisomeren
trans-3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2)

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim
(Eingegangen am 5. März 1959)

Die zum Teil unter Umlagerung und Decarboxylierung verlaufende Hydratisierung der beiden *trans*-3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) wurde untersucht und die Struktur der dabei erhaltenen zwei Lactone, einer Hydroxysäure und eines Alkohols aufgeklärt. Als unbeabsichtigtes Reaktionsprodukt wurde ein 8-Methyl-2-oxa-tricyclo-[3.3.1.0^{4.8}]-nonan dargestellt.

Die Konfiguration der beiden diastereomeren *trans*-3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) (I und II) ergab sich u. a. daraus, daß die *endo*-Säure I mit Jod in Natriumhydrogencarbonatlösung ein Jodlacton (III) bildet, die *exo*-Säure (II) dagegen eine Jodhydroxysäure²⁾. Wir fanden diese Reaktion zur Trennung von I und II geeignet: die Jodlactonbildung aus I erfolgt nämlich fast momentan und praktisch quantitativ, während II bei kurzer Einwirkungsdauer der Jodlösung unverändert bleibt und erst bei längerer Reaktionszeit die Jodhydroxysäure liefert; I ist aus III durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol leicht zurückzugewinnen. Die alkalische Verseifung von III liefert 3*exo*-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2*endo*) (IV), die sich nach WOLFF-KISHNER zu der I entsprechenden gesättigten Säure V reduzieren läßt. Die Lage der C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum von III bei 1770/cm läßt auf einen γ -Lactonring schließen. Damit dürfte die Konstitution des Jodlactons III gesichert sein.

Bei der Hydratisierung von I mit kalter 50-proz. Schwefelsäure erhielten K. ALDER und G. STEIN³⁾ ein Lacton vom Schmp. 71°, woraus sie auf die *endo*-Stellung der Carboxylgruppe in I schlossen. Wir fanden, daß sich aus I neben dem Lacton auch eine Hydroxysäure (IX) bildet und daß aus der *exo*-Säure II unter denselben Reaktionsbedingungen ebenfalls ein Lacton entsteht. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit unseren Erfahrungen, daß bei Hydratisierungen in saurem Medium Umlagerungen eintreten und eine Lactonbildung deswegen keinen Rückschluß auf die Konfiguration der ungesättigten Säure gestattet⁴⁾. Wir haben daher die Hydratisierung von I und II unter verschiedenen Bedingungen untersucht mit dem Ziel der Konstitutionsaufklärung der dabei entstehenden Reaktionsprodukte.

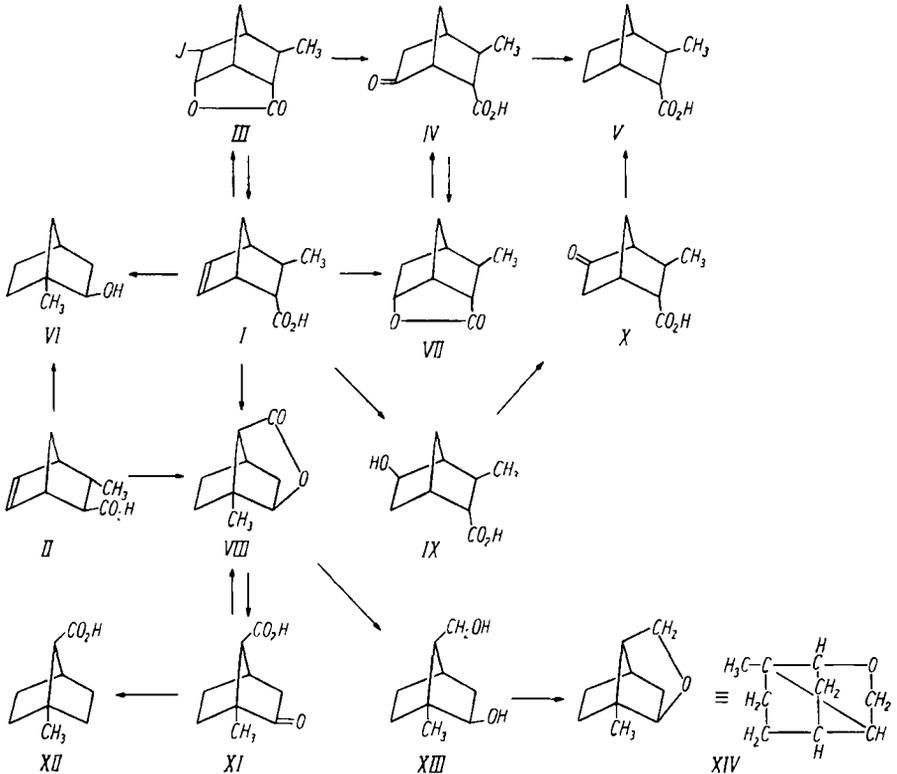
1) VII. Mitteil.: S. BECKMANN und H. GEIGER, Chem. Ber. 92, 2411 [1959], vorstehend.

2) S. BECKMANN und R. MEZGER, Chem. Ber. 90, 1559 [1957].

3) K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 514, 201 [1934].

4) S. BECKMANN, R. SCHABER und R. BAMBERGER, Chem. Ber. 87, 998 [1954].

Die Behandlung von I mit Ameisensäure oder Eisessig/Schwefelsäure oder 2 *n* H₂SO₄ jeweils bei 100° ergab stets dieselben Reaktionsprodukte: ein flüssiges Lacton, dem, wie unten bewiesen wird, die Formel VII zukommt, ferner eine Hydroxysäure, die mit der aus I mit kalter 50-proz. Schwefelsäure erhaltenen (IX) identisch ist, und in geringer Menge einen Alkohol, der sich als 1-Methyl-norborneol-(*exo*) (VI)⁵ erwies und einem unter Umlagerung verlaufenden Decarboxylierungsprozeß seine Entstehung verdankt. Bei der Verwendung von Ameisensäure oder Eisessig/Schwefelsäure fielen VI und IX als Formiate bzw. Acetate an.



Das von ALDER und STEIN aus I mit kalter 50-proz. Schwefelsäure erhaltene Lacton vom Schmp. 71° erwies sich als nicht einheitlich: es bestand aus einem bei 126° schmelzenden Lacton (VIII) und unserem Lacton VII. Die Trennung von VII und VIII gelingt recht einfach, da sich beim Ansäuern der Alkalisalze der zugehörigen Hydroxysäuren nur VII spontan zurückbildet, während sich die VIII entsprechende Hydroxysäure als solche isolieren läßt und erst beim Erhitzen in das Lacton zurückverwandelt wird.

Die Konstitution der beiden Lactone VII und VIII ergab sich aus folgenden Befunden: Die Lage der C=O-Valenzschwingung in den IR-Spektren bei 1775/cm

⁵ S. BECKMANN, R. SCHABER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 154 [1954].

spricht dafür, daß sowohl VII als auch VIII γ -Lactone sind. Bei der vorsichtigen Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde aus VII dieselbe Ketosäure IV erhalten, wie aus dem Jodlacton III durch Alkalibehandlung; IV läßt sich mit Natriumborhydrid wieder zu VII reduzieren. Demnach hat VII die Struktur eines Lactons der 3*exo*-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6*endo*)-carbonsäure-(2*endo*).

Aus dem Lacton VIII wurde ebenfalls eine Ketosäure (XI) und eine gesättigte Säure (XII) erhalten, die aber mit den aus VII erhaltenen entsprechenden Verbindungen nicht identisch sind. Die Ketosäure XI wird durch Natrium und Alkohol wieder zu VIII reduziert; daneben bildet sich noch 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2*endo*)-carbonsäure-(7*syn*). Um die auf Grund dieser Ergebnisse und früherer Erfahrungen über Umlagerungsmechanismen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe vermutete Struktur VIII zu beweisen, wurde VIII mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1-Methyl-7*syn*-Hydroxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2*exo*) (XIII) reduziert; XIII sollte dann in ein Halbtosylat übergeführt werden, was wegen der sterischen Behinderung des 2*exo*-Hydroxyls durch die 7*syn*-Methylol-Gruppe durchaus möglich erschien; die Reduktion des Halbtosylats sollte dann eines der bekannten Santenole ergeben. Bei der Umsetzung des Diols XIII mit Tosylchlorid wurde jedoch statt des Halbtosylats ein cyclischer Äther, 8-Methyl-2-oxa-tricyclo-[3.3.1.0^{4,8}]-nonan⁶⁾ (XIV), erhalten.

Ein Analogiebeweis für das Lacton VIII ergibt sich aus der Hydratisierung der nur eine 2-Methylgruppe mehr als I enthaltenden 2*exo*.3*exo*-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2*endo*), die zum sog. S. MMLER-BARTELT-Lacton führt, das ein höheres Homologes von VIII ist und dessen Konstitution schon früher bewiesen wurde¹⁾.

Für die Formel VIII sprechen auch die spektroskopischen Befunde, insbesondere bei der durch Oxydation von VIII erhaltenen Ketosäure XI, bei welcher die Valenzschwingung der Ketogruppe (1741/cm) wie bei der Ketosäure IV (1745/cm) liegt. Das ist die normale Lage der Carbonylbande in einem Fünfringketon; alle bis jetzt untersuchten Bicyclo-[1.2.2]-heptanone-(2) absorbieren in diesem Bereich⁷⁾, während bei den Bicyclo-[1.2.2]-heptanonen-(7) die Carbonylbande bei 1770–1786/cm liegt⁸⁾, ungefähr der Lage im Cyclobutanon entsprechend. Diese Befunde stehen im Einklang mit Modellbetrachtungen, aus denen hervorgeht, daß der Valenzwinkel am C-Atom 7 (C¹—C⁷—C⁴) bei ca. 98° liegt, wogegen der Winkel C¹—C²—C³ etwa 105° beträgt⁹⁾. Aus diesem Grunde ist für die C=O-Valenzschwingung einer Carboxylgruppe am C-Atom 7 durch die Konjugation mit dem gespannten Ringsystem eine Verschiebung nach längeren Wellen zu erwarten. Tatsächlich liegt sowohl bei der aus VIII erhaltenen Ketosäure XI, als auch bei der aus letzterer erhaltenen gesättigten Säure XII die Carboxyl-CO-Valenzschwingungsfrequenz um ca. 10/cm tiefer als bei den entsprechenden Verbindungen (IV und V) aus Lacton VII.

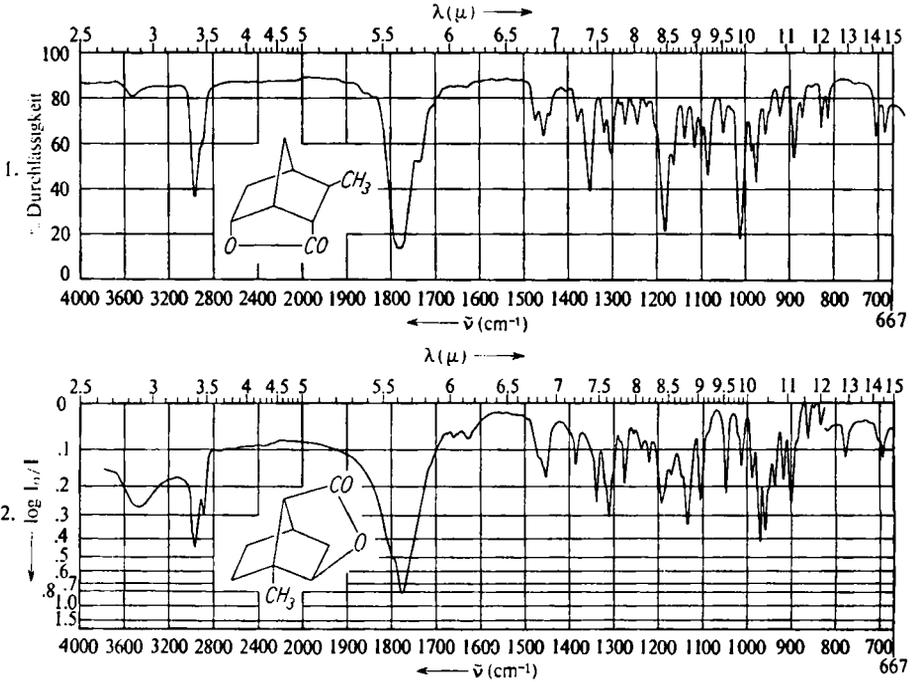
⁶⁾ Für die Diskussion der rationellen Bezeichnung dieser Verbindung sind wir Herrn Prof. Dr. F. RICHTER vom Beilstein-Institut zu Dank verpflichtet.

⁷⁾ E. PULKKINEN, Suomalaisen Tiedekemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Sarja A. II. 74, 1 [1956]; E. AVELA, ebenda 77, 1 [1956]; P. HIRSIJÄRVI, ebenda 81, 1 [1957].

⁸⁾ C. F. H. ALLEN, TH. DAVIS, D. W. STEWART und J. A. VAN ALLAN, J. org. Chemistry 20, 306 [1955]; P. WILDER JR. und A. WINSTON, J. Amer. chem. Soc. 78, 868 [1956]; W. R. HATCHARD und A. K. SCHNEIDER, ebenda 79, 6261 [1957].

⁹⁾ H. KRIEGER, Suomen Kemistilehti 31, B 348 [1958].

Bei der Hydratisierung von I unter den verschiedensten Bedingungen entstehen neben den Lactonen noch größere Mengen der Hydroxysäure IX. Sie läßt sich zu einer Ketosäure X oxydieren, die weder mit IV noch mit XI identisch ist, aber bei der Reduktion nach WOLFF-KISHNER dieselbe gesättigte Säure V liefert wie die Ketosäure



Abbild. 1 und 2. IR-Absorptionsspektren der Lactone VII (flüssig, kapillar) und VIII (fest in KBr)*)

IV. Da die CO-Valenzschwingung der Ketogruppe im IR-Spektrum von X bei $1738/\text{cm}$, wie oben erwähnt, eine 7-Stellung der Carbonylgruppe ausschließt, kommt für die Ketosäure nur die Formulierung X und für die Hydroxysäure die einer 3-*exo*-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5-*exo*)-carbonsäure-(2-*endo*) (IX) in Frage. Da sich IX in heißer 2*n* bzw. kalter 50-proz. Schwefelsäure bildet, muß die 5-Hydroxygruppe *exo*-Konfiguration haben, da bei deren *endo*-Stellung Lacton-Ringschluß eintreten würde. Beim oxydativen Abbau von IX mit konz. Salpetersäure wurde eine Tricarbonsäure erhalten, die weder mit der durch Permanganatoxydation aus I erhaltenen *trans*-3-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1 *cis*. 2 *cis*. 4 *cis*), noch mit der aus II erhaltenen *cis*-3-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1 *cis*. 2 *trans*. 4 *cis*) identisch war und sich als Butan-tricarbonsäure-(1.2.3)¹⁰⁾ erwies.

Die *exo*-Säure II verhält sich bei der Hydratisierung anders als die *endo*-Säure I. Beim Behandeln mit 50-proz. Schwefelsäure bei 20° entsteht reichlich Lacton VIII,

*) Die IR-Spektren von III, IV, V, X, XI und XII sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

¹⁰⁾ K. v. AUWERS, E. KÖBNER und F. v. MEYENBURG, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2891 [1891].

und zwar praktisch frei von Lacton VII. VII bildet sich aus II nur unter schärferen Reaktionsbedingungen (75-proz. Schwefelsäure und lange Reaktionsdauer) in geringer Menge. Beim Behandeln von II mit Ameisensäure bei 100° entsteht als einziges neutrales Reaktionsprodukt ca. 7% 1-Methyl-norbornylformiat-(*exo*), daneben ca. 35% unveränderte II und ein flüssiges Gemisch von Hydroxysäuren, das auch aus II mit starker Schwefelsäure entsteht. Auf die Trennung dieses Gemisches wurde nach zeitraubenden erfolglosen Versuchen verzichtet.

Herrn Privatdozent Dr. J. BECHER sind wir für die Diskussion der IR-Spektren zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydratisierung der 3 exo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2endo) (I)

a) 20 g I werden mit 60 ccm 2n H_2SO_4 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten äthert man erschöpfend aus. Die sauren Anteile werden durch Schütteln der Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung entfernt. Nach dem Abdestillieren des Äthers löst man das Lacton in warmer Natronlauge und treibt die flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf über. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird angesäuert und ausgeäthert. Die Hydroxysäure verwandelt sich spontan in das Lacton der 3 exo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6endo)-carbonsäure-(2endo) (VII) zurück. Sdp.₁₇ 132°. Ausb. 5 g (25% d. Th.).

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.64 H 7.85

Wenn man das Lacton in wenig warmer Natronlauge auflöst, dann kristallisiert beim Erkalten das schwer lösliche Natriumsalz der zugehörigen Hydroxysäure aus.

Das Wasserdampfdestillat wird ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand riecht charakteristisch nach Terpenalkoholen. Das 1-Methyl-norborneol-(*exo*)⁵⁾ (VI) (0.1 g) wird zwecks Identifizierung in das Hydrogenphthalat übergeführt, Schmp. und Misch-Schmp. 116–117°, sowie mit Kaliumdichromat/Schwefelsäure zum 1-Methyl-norcampher oxydiert und dessen Semicarbazon dargestellt; Schmp. und Misch-Schmp. 209–210°.

b) 50 g I werden mit 100 g Eisessig und 5 g 50-vol.-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Weitere Aufarbeitung wie oben. Es werden erhalten: 10 g Lacton VII, Sdp.₁₇ 132°; 0.2 g 1-Methyl-norborneol-(*exo*) (VI) durch Verseifung des ursprünglich entstandenen Acetats, sowie 17 g 3 exo-Methyl-5 exo-acetoxy-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2endo) als zähflüssiges farbloses Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisiert. Sdp.₁₇ 181°. Schmp. 86–87°.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.20 H 7.57 Äquiv.-Gew. 212.4

Bei der Verseifung erhält man aus der Acetoxysäure die Hydroxysäure IX, Schmp. 146–147°.

c) 30 g I werden mit 60 g Ameisensäure 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Ameisensäure wird i. Vak. abdestilliert, wobei etwas 1-Methyl-norbornylformiat-(*exo*) mit übergeht, das durch Zugabe von Wasser ausgefällt wird. Weitere Aufarbeitung wie oben. Es werden erhalten: 13 g Lacton VII, 0.1 g 1-Methyl-norborneol-(*exo*) (VI), sowie 16.5 g 3 exo-Methyl-5 exo-formyloxy-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2endo) als dickflüssiges Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisiert. Aus Äther/Petroläther farblose kurze Nadeln. Schmp. 88–89°. Sdp.₁₅ 187–188°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Äquiv.-Gew. Gef. 197.3

Durch Verseifung der Formyloxysäure erhält man die Hydroxysäure IX, Schmp. 146–147°.

d) 10 g fein gepulverte I werden mit 100 ccm 50-vol.-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die klare Lösung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Die Ätherlösung wird mit kalter *m* Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Der Natriumhydrogencarbonatextrakt wird angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Man erhält so 3-*exo*-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5-*exo*)-carbonsäure-(2-*endo*) (IX). Schmp. 146–147°. Ausb. 40% d. Th.

Die von der Hydroxysäure befreite Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Lactongemisch, eine halb feste wachsartige Masse, wird in 100 ccm 2*n* NaOH gelöst. Darauf wird mit verd. Schwefelsäure vorsichtig angesäuert, bis die Lösung deutlich mineralsauer ist, dann mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das Lacton VII. Sdp.₁₅ 132–134°. Ausb. 32% d. Th. Identifizierung durch IR-Spektrum.

Die von VII befreite Lösung wird angesäuert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2-*exo*)-carbonsäure-(7-*syn*) kristallisiert aus Benzol/Petroläther in büschelig angeordneten Prismen. Schmp. 144–145° (Zers.). Ausb. 12.5% d. Th.

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 62.68 H 8.15 Äquiv.-Gew. 168.7

Durch Sublimation bei 140°/12 Torr wird aus dieser Säure das zugehörige Lacton VIII als campherartige Masse gewonnen. Aus *n*-Hexan feine verfilzte Nadeln. Schmp. 125–126°.

C₉H₁₂O₂ (152.8) Ber. C 71.03 H 7.94 Gef. C 70.57 H 7.97

Läßt man I mit der Schwefelsäure statt 3 Stdn. 3 Tage reagieren, so werden 28% d. Th. VII und 48% d. Th. VIII erhalten.

*Hydratisierung der 3-endo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2-*exo*) (II)*

a) Bei der Behandlung von II mit 50-proz. Schwefelsäure bei 20° werden 35% d. Th. Lacton VIII erhalten. Schmp. 125–126°. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Schüttelt man II 18 Stdn. mit 75-proz. Schwefelsäure, dann erhält man 60% d. Th. VIII und 10% d. Th. VII.

b) II wird mit der 3fachen Menge Ameisensäure 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Ameisensäure wird zusammen mit 1-Methyl-norbornylformiat-(*exo*) i. Vak. abdestilliert. Das Formiat wird mit Wasser ausgefällt, zum 1-Methyl-norborneol-(*exo*) (VI) verseift (Ausb. 7% d. Th.) und dieses zwecks Identifizierung in das Hydrogenphthalat, Schmp. 116–117°, übergeführt.

Der Destillationsrückstand ist in kalter *m* Natriumhydrogencarbonatlösung vollkommen löslich, enthält also kein Lacton. Diese Lösung wird mit Natriumhydroxyd versetzt und zur Verseifung der Formyloxysäuren einige Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der Lösung gewinnt man nach dem Ansäuern durch Wasserdampfdestillation 35% unveränderte II zurück. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation gewinnt man durch Perforation mit Äther ein Gemisch größtenteils öligler Hydroxysäuren; Ausb. 58% d. Th.

3-*exo*-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2-*endo*) (IV): a) 15 g Lacton VII werden in 200 ccm 0.5 *n* NaOH gelöst, mit einer Lösung von 10.5 g Kaliumpermanganat in 350 ccm Wasser versetzt und auf 40–50° erwärmt. Nach beendeter Reaktion gibt man etwas Äthanol dazu, filtriert und dampft die klare Lösung unter Einleiten von CO₂ auf dem Wasserbade ein. Man säuert an und extrahiert mit Äther. Die Ketosäure wird über das Semicarbazon gereinigt. Prismen aus Diisopropyläther. Schmp. 94–95°.

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.09 H 7.22

Semicarbazon: Aus Äthanol feine weiche Nadeln. Schmp. 223—224°.

$C_{10}H_{15}N_3O_3$ (225.2) Ber. C 53.32 H 6.71 N 18.65 Gef. C 53.43 H 6.82 N 18.90

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle aus Essigester/Dioxan. Schmp. 220—221° (Zers.).

$C_{15}H_{16}N_4O_6$ (348.3) Ber. C 51.72 H 4.63 N 16.09 Gef. C 51.97 H 4.60 N 15.60

b) 3 g *Jodlacton III* werden mit 50 ccm 10-proz. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wird angesäuert und ausgeäthert. Ausb. 77% d. Th. Schmp. 94—95°. Keine Depression mit der aus VII dargestellten Ketosäure. Auch die Semicarbazone und 2.4-Dinitro-phenylhydrazone der beiden Säuren sind identisch.

Lacton der 3-exo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6-endo)-carbonsäure-(2-endo) (VII): Eine Lösung von 5 g der *Ketosäure IV* und 1.3 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Methanol wird mit 1 g *Natriumborhydrid* versetzt. Es setzt sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung ein und nach einiger Zeit eine Abscheidung farbloser Kristalle. Wenn die Reaktion etwas abgeklungen ist, wird noch 5 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wird 2mal mit einer Lösung von je 5 g Mannit in 30 ccm 0.5 *m* Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleiben 4 g *VII*. Sdp.₁₅ 132—134°. Identifizierung durch das IR-Spektrum.

3-exo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(5)-carbonsäure-(2-endo) (X): 1.7 g *Hydroxysäure IX* werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure in 20 ccm Wasser gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird ausgeäthert. Farblose Kristalle aus Benzol/Ligroin. Schmp. 102—103°.

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.08 H 7.07 Äquiv.-Gew. 167.3

Semicarbazon: Aus wäbr. Äthanol Schmp. 212—213°.

3-exo-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2-endo) (V): a) Zu einer Lösung von 3 g Natrium in 40 ccm Äthylenglykol werden 3.4 g *Ketosäure IV* und 4 ccm 90-proz. *Hydrazinhydrat* gegeben und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 12 Stdn. mit Benzol perforiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt 1 g eines Öls, das nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator erstarrt. Es wird aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 68—69°. Keine Depression mit *V*, dargestellt durch katalyt. Hydrierung von I. Auch die IR-Spektren sind identisch.

b) Analog aus *Ketosäure X*. Schmp. 68—69°. Identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektren.

1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(7-syn) (XI): 6.8 g *1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2-exo)-carbonsäure-(7-syn)* werden in 50 ccm 0.5 *n* NaOH gelöst und mit einer Lösung von 17 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser 2 Tage bei 20° und 6 Stdn. bei 100° oxydiert. Die *Ketosäure* wird über das Semicarbazon gereinigt. Derbe Kristalle aus Diisopropyläther oder Wasser. Schmp. 151.5—152°.

$C_9H_{12}O_3$ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.64 H 7.05 Äquiv.-Gew. 166.5

Semicarbazon: Derbe Blättchen aus viel Äthanol. Schmp. 242—243° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O_3$ (225.2) Ber. C 53.22 H 6.71 N 18.65 Gef. C 53.16 H 6.71 N 18.58

Lacton der 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2-exo)-carbonsäure-(7-syn) (VIII) und 1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2-endo)-carbonsäure-(7-syn): In eine Lösung von 5 g *Keto-*

säure XI in 100 ccm Äthanol werden in rascher Folge 10 g Natriumschnitzel eingetragen, worauf bis zum Verschwinden des Natriums unter Rückfluß erhitzt wird. Das Äthanol wird mit Wasserdampf abgeblasen, die Lösung angesäuert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wird getrocknet und der Äther verjagt. Der teilweise kristallisierte Rückstand wird mit etwas Xylol einige Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der klaren Lösung kristallisiert *1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2endo)-carbonsäure-(7syn)* aus. Aus Benzol/Aceton Aggregate von kleinen Prismen. Schmp. 156—157°.

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.43 H 8.16

Aus der Xylol-Mutterlauge wird nach dem Abdestillieren des Xylols das *Lacton VIII* durch Sublimation i. Vak. isoliert. Schmp. 125—126°. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7) (XII): Aus der *Ketosäure XI* nach WOLFF-KISHNER, wie bei V beschrieben. Nicht vollständig umgesetzte Ketosäure wird als Semicarbazon entfernt. Das beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator erstarrende Öl wird auf Ton abgepreßt und aus Pentan umgelöst, wobei geringe Mengen harziger Substanz ungelöst bleiben. Die Säure bildet Bündel von lanzettartigen Nadeln. Schmp. 43—45°. Starke Depression mit V.

$C_9H_{14}O_2$ (154.8) Ber. C 70.13 H 9.09 Gef. C 96.61 H 9.13

1-Methyl-7syn-hydroxymethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2exo) (XIII): Einer Suspension von 3 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 100 ccm trockenem Äther läßt man unter Außenkühlung mit Eis eine Lösung von 10.5 g *Lacton VIII* in 50 ccm trockenem Äther im Verlauf von 20 Min. zutropfen. Dabei steigt die Temp. bis ca. 15°. Anschließend wird 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird überschüss. $LiAlH_4$ durch vorsichtige Zugabe von 10 ccm Äthanol zersetzt, eine Lösung von 5 g NaOH und 30 g Kaliumnatriumtartrat in 100 ccm Wasser zugefügt und solange gerührt, bis sich die noch trübe wäbr. Phase gut von der äther. Phase abtrennen läßt. Nachdem die Ätherschicht abgetrennt ist, wird die wäbr. Schicht nochmals mit einer Mischung von 40 ccm Äther und 10 ccm Äthanol ausgeschüttelt. Das Diol ist in alkoholfreiem Äther nur sehr schwer löslich. Die Ätherlösungen werden getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Das Diol hinterbleibt in Form feiner seidenglänzender Nadeln, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat rein sind. Schmp. 165—166°. Ausb. 92% d. Th.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.21 H 10.33 Gef. C 68.87 H 10.40

8-Methyl-2-oxa-tricyclo-[3.3.1.0^{4,8}]-nonan (XIV): 6 g XIII und 8 g *Tosylchlorid* werden in 20 ccm trockenem Pyridin gelöst und nach dem Abklingen der exothermen Reaktion noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit je 30 ccm Wasser und Äther versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt, die äther. Schicht abgetrennt und die wäbr. Schicht nochmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherlösungen und dem Abdestillieren des Äthers über eine kurze Vigreux-Kolonnen hinterbleibt XIV als farbloses Öl, das in Eis/Kochsalz-Mischung erstarrt. Es wird bei 40°/15 Torr sublimiert. Erfrischend riechende campherartige Masse. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; zerfließt bei Berührung mit Äther- oder Pentandämpfen. Schmp. 63—67°. Sdp.₁₇ 68—70°. Ausb. 90% d. Th.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.15 H 10.21 Gef. C 77.35 H 10.20

trans-3-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1cis.2cis.4cis): I wird in Natriumcarbonatlösung gelöst, mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr

eintritt, und anschließend auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Alkohol entfärbte und filtrierte Lösung wird unter Einleiten von CO_2 auf dem Wasserbade eingengt, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die *Tricarbonsäure* kristallisiert beim Anreiben mit Äthylacetat/Benzol und wird aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 211–212°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216.2) Ber. C 49.99 H 5.59 Gef. C 49.97 H 5.70 Äquiv.-Gew. 73.0

cis-3-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1 cis, 2 trans, 4 cis): II wird wie I mit Permanganat oxydiert. Aus Aceton/Benzin farblose Kristalle. Schmp. 170°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216.2) Ber. C 49.99 H 5.59 Gef. C 49.79 H 5.69 Äquiv.-Gew. 72.1

Butan-tricarbonsäure-(1.2.3): 3 g *Hydroxysäure IX* werden mit 12 ccm 60-proz. Salpetersäure und einer Spur Vanadiumpentoxid und Kupfer auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Oxydation beendet ist. Die aus der eingengten Lösung auskristallisierte Säure wird aus Äthylacetat/Aceton umkristallisiert. Schmp. 184–185° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ (190.2) Ber. C 44.22 H 5.21 Gef. C 44.12 H 5.47 Äquiv.-Gew. 62.6

GERHARD HESSE UND KONRAD MIX¹⁾

Ungewöhnlich verlaufende Oxydationen mit Perjodsäure, I

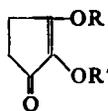
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 31. März 1959)

Bei Reduktonen und einigen α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wird eine anomal verlaufende Perjodsäure-Oxydation gefunden, die an der Kohlenstoff-Doppelbindung angreift. Perjodsäure wird dabei teilweise zu freiem Jod reduziert. Einige neue Derivate der Reduktinsäure werden beschrieben.

Bei der Perjodsäure-Oxydation von Reduktonen machten wir die überraschende Feststellung, daß vorübergehend freies Jod ausgeschieden wird. Bald fanden sich noch andere wesentliche Abweichungen von dem gewohnten Bild dieser Reaktion²⁾, die eine genauere Untersuchung reizvoll machten.

Den ersten Einblick gab die Anwendung auf Reduktinsäure (I) und ihre Äther (II–IV).



I: $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$

II: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{H}$

III: $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$

IV: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$

Nach den geltenden Vorstellungen sollte nur die freie Säure I zu α -Keto-glutar-säure oxydiert werden. Ihr „Ester“ II könnte, vielleicht aus der Diketonform heraus,

¹⁾ Dissertat. K. MIX, Univ. Erlangen 1958.

²⁾ M. L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. France 1937, 906; E. L. JACKSON, Org. Reactions II, 341, New York 1944.