

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

95. Jahrg. Nr. 9

S. 2101—2324

SIEGFRIED BECKMANN und BERND GEIGER \*)

Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, X<sup>1)</sup>Hydratisierung von *endo*- und *exo*-Isocamphen

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim

(Eingegangen am 15. März 1962)

Die beiden stereoisomeren Isocamphene liefern bei der Hydratisierung mit Ameisensäure nach anschließender Hydrolyse ein qualitativ und quantitativ identisches Alkoholgemisch, bestehend aus ca. 50% Isoborneol, dessen Bildung eine sog. 2.6-Verschiebung und anschließende Wagner-Meerwein-Umlagerung vorausgegangen sein muß, und etwa gleichen Teilen 2.2.3<sup>endo</sup>- und 2.2.3<sup>exo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>), von welchen jeweils das eine durch Wagner-Meerwein-Umlagerung entsteht.

Bei der Einwirkung von Säuren auf methylsubstituierte Bicyclo-[1.2.2]-heptene treten Umlagerungen verschiedener Art ein, wobei der Stellung der Substituenten ein gewisser Einfluß auf den Reaktionsverlauf zukommt<sup>2)</sup>.

Die Behandlung der kürzlich in reinem und sterisch einheitlichem Zustand erhaltenen, hinsichtlich der nichtgeminalen Methylgruppe *endo-exo*-isomeren Isocamphene (*endo*: I, *exo*: IV)<sup>3)</sup> mit Ameisensäure ergab nach der Hydrolyse der entstandenen Formiate in beiden Fällen ein Alkoholgemisch. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, daß die aus jedem der beiden konfigurativen verschiedenen Kohlenwasserstoffe erhaltenen 3 Alkohole nicht nur strukturell und konfigurativen identisch, sondern auch jeweils in etwa den gleichen Mengenverhältnissen entstanden waren.

Zur Trennung der Alkoholgemische wurden die Hydrogenphthalate hergestellt und fraktioniert alkalisch hydrolysiert. Aus den schwer verseifbaren Anteilen wurde Isoborneol (XIV) isoliert, das die Hälfte des Gemisches ausmachte und durch Oxidation zu Campher und Herstellung und Vergleich von Derivaten identifiziert wurde. Die Entstehung von Isoborneol aus I bzw. IV erfolgt offensichtlich über die Kationen IX, XI und XII bzw. X, XIII und XII oder über entsprechende nicht klassische Analoga, wobei noch zu beachten ist, daß IX und X nach dem Schema der Wagner-

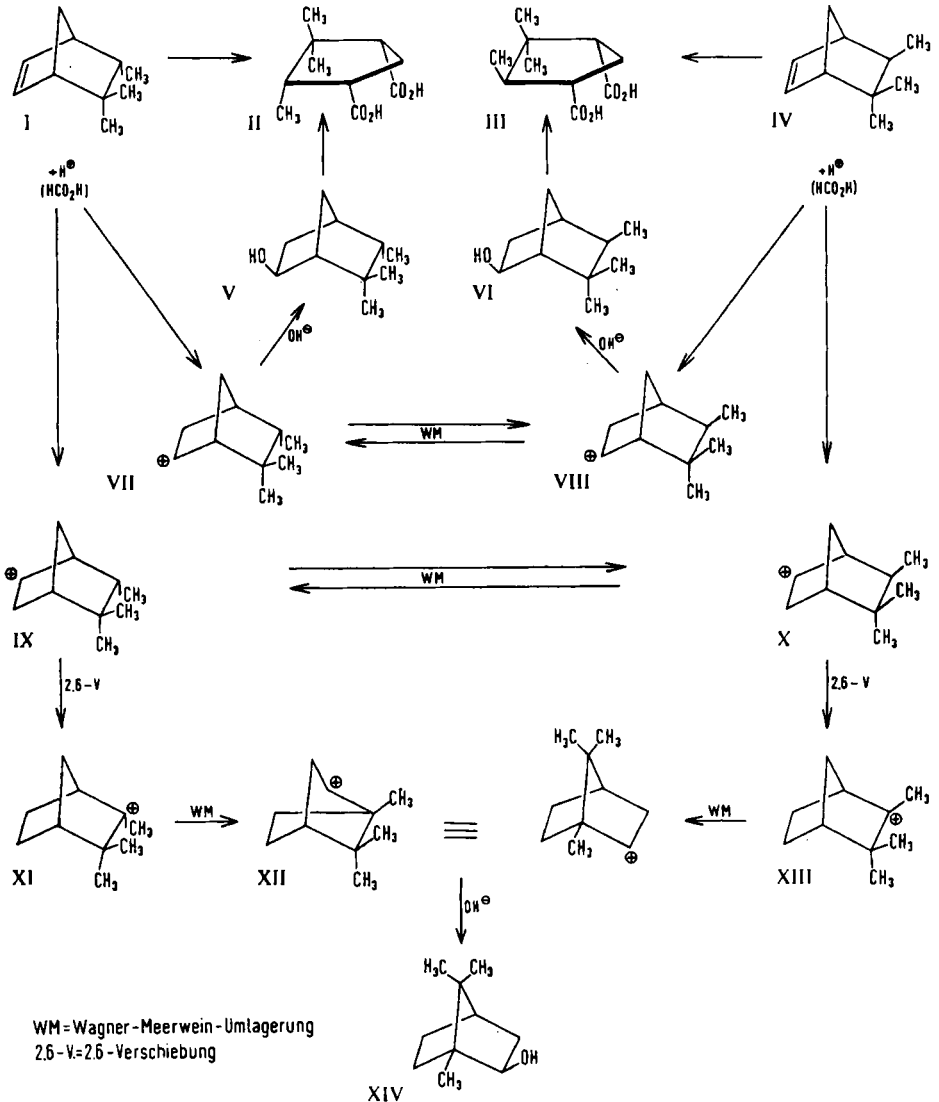
\*) Enthält Teile der Dissertat. BERND GEIGER, Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

1) IX, M. Jil.: S. BECKMANN und H. GEIGER, Chem. Ber. 94, 48 [1961].

2) S. BECKMANN und R. SCHABER, Liebigs Ann. Chem. 585, 154 [1954].

3) S. BECKMANN und B. GEIGER, Chem. Ber. 94, 1910 [1961].

Meerwein-Umlagerung ineinander übergehen können. Zusammen mit der früher<sup>3)</sup> beschriebenen Synthese der Isocamphene stellt diese Reaktionsfolge eine neue Total-synthese des Camphers dar.



Aus den leicht hydrolysierbaren Phthalaten wurde ein Alkoholgemisch erhalten, das sich durch fraktionierte Kristallisation der zugehörigen Hydrogenphthalate und Hydrogen-3-nitro-phthalate in zwei Individuen zerlegen ließ. Der eine dieser Alkohole (A) gab beim oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat 4.4.5<sup>cis</sup>-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1<sup>cis</sup>.3<sup>cis</sup>) (II), die auch bei der Oxydation von I entsteht, der

andere (B) dagegen 4.4.5<sup>trans</sup>-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1<sup>cis</sup>.3<sup>cis</sup>) (III), die auch aus IV erhalten wird.

Dadurch ist die Stellung der Methylgruppen in den beiden Alkoholen eindeutig festgelegt, nicht dagegen die Stellung der Hydroxylgruppe, da bei der Behandlung von I und IV mit Säure das Proton wahlweise an beide Enden der Doppelbindung angelagert werden kann, d. h. aus I wäre primär die Entstehung der Kationen VII und IX, aus IV die von VIII und X denkbar. Lagert man nun den Alkohol A mit Ameisensäure um, dann erhält man ein Gemisch von A und B, aber kein Isoborneol. Daher ist die Annahme von IX als Zwischenstufe bei der Bildung von A unwahrscheinlich. Die Bildung von A dürfte sich vielmehr über VII vollziehen und somit A als 2.2.3<sup>endo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (V) zu formulieren sein. Für die sterisch ziemlich unbehinderte *exo*-Stellung der Hydroxylgruppe in V sprechen neben allen bisherigen Erfahrungen bei der Hydratisierung von Norbornenderivaten die Reaktion mit Salpetersäure nach H. TORVONEN<sup>4)</sup>, wobei keine Oxydation zum Keton eintritt, sowie die leichte Hydrolyse der Hydrogenphthalate.

Aus ähnlichen Überlegungen ist anzunehmen, daß der Alkohol B sich aus IV über VIII bildet und als 2.2.3<sup>exo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (VI) zu formulieren ist. Die Tatsache, daß V und VI sowohl aus I als aus IV in etwa gleichen Gewichtsverhältnissen entstehen, erklärt sich daraus, daß die Kationen VII und VIII durch Wagner-Meerwein-Umlagerung ineinander übergehen können. Dagegen ist eine 2.6-Verschiebung wie bei IX wegen der gegenüberliegenden geminalen Methylgruppen nicht möglich.

Die Struktur VI für den Alkohol B konnte durch Vergleichssynthese sichergestellt werden. 2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2<sup>endo</sup>)<sup>5)</sup> (XV) wird mit Natrium und Alkohol zu den beiden diastereomeren 2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6)-carbonsäuren-(2<sup>endo</sup>) reduziert. Die *endo*-Hydroxysäure schließt sich im sauren Gebiet spontan zum Lacton<sup>5)</sup>, das im schwach alkalischen Bereich nicht merklich angegriffen wird. Dadurch läßt sie sich von der *exo*-Hydroxysäure XVI abtrennen. Letztere wird acetyliert und dann in das Säurechlorid XVII übergeführt. Dieses wird mit Äthylmercaptan in Pyridin oder mit Bleiäthylmercaptid<sup>6)</sup> in Äther zum 6<sup>exo</sup>-Acetoxy-2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-thiolcarbonsäure-(2<sup>endo</sup>)-äthylester (XVIII) umgesetzt, der mit Raney-Nickel behandelt wird. Dabei entsteht, auch bei Verwendung von stark wasserhaltigem Äthanol als Lösungsmittel, nicht wie von M. L. WOLFROM und J. V. KARABINOS<sup>7)</sup> für andere Beispiele angegeben, der entsprechende Aldehyd, sondern die Thiolestergruppe wird in die primäre Alkoholgruppe umgewandelt. Dieser Befund entspricht den Beobachtungen von V. PRELOG und Mitarbb.<sup>8)</sup>, welche mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln arbeiteten.

4) Suomen Kemistilehti, Teil B 25, 69 [1952]; Teil B 26, 75 [1953]; Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Sarja A II, 72 [1956]; C. 1958, 1856.

5) S. BECKMANN und H. GEIGER, Chem. Ber. 92, 2411 [1959].

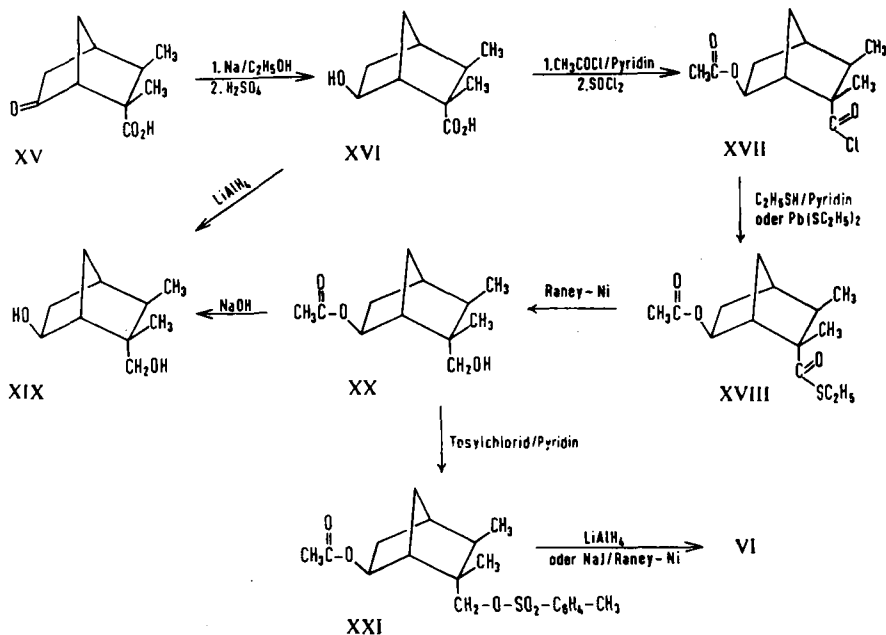
6) P. BORGSTROM, L. M. ELLIS JR. und E. REID, J. Amer. chem. Soc. 51, 3649 [1929]; vgl. E. WERTHEIM, ebenda 51, 3661 [1929].

7) M. L. WOLFROM und J. V. KARABINOS, J. Amer. chem. Soc. 68, 1455 [1946].

8) V. PRELOG, J. NORYMBERSKI und O. JEGER, Helv. chim. Acta 29, 360 [1946]; vgl. O. JEGER, J. NORYMBERSKI, S. SZPILFOGEL und V. PRELOG, ebenda 29, 684 [1946].

Um sicher zu sein, daß tatsächlich 2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (XX) vorlag, wurde ein kleiner Teil davon zum 2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (XIX) verseift, das zum Vergleich auch durch Reduktion von XVI mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellt wurde. Das Diolmonoacetat XX wird mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin und Benzol zum Tosylat XXI umgesetzt. Um sich zu vergewissern, daß keine Umlagerung stattgefunden hat, wurde eine Probe von XXI zum Diol verseift und dessen Identität mit dem Diol XIX aus der Hydroxysäure XVI festgestellt.

Der gemischte Diester XXI kann auf zweierlei Weise in den gesuchten Alkohol VI übergeführt werden. Entweder wird die Tosylgruppe mit Natriumjodid und Aceton in das Jodid umgewandelt, das Jod mit Raney-Nickel in Wasserstoffatmosphäre



gegen Wasserstoff ausgetauscht und dann die Acetylgruppe verseift, oder werden gleichzeitig die beiden verschiedenen Estergruppen mit LiAlH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran hydrogenolytisch aufgespalten. Man erhält so in einem Schritt den Alkohol VI, der zur Entfernung des gleichzeitig aus Tetrahydrofuran entstandenen *n*-Butanols nur noch chromatographisch gereinigt werden muß. Der auf beiden Wegen hergestellte Alkohol VI ist identisch mit dem durch Hydratisierung der Isocamphene erhaltenen Alkohol B.

Das Ergebnis dieser Vergleichs-Synthese bestätigt die Richtigkeit der Überlegungen bezüglich der Struktur der Alkohole V und VI. Ersterer kann jedoch nicht durch Synthese auf gleichem oder ähnlichem Wege dargestellt werden, weil die hierzu notwendige, XVI entsprechende Hydroxysäure nicht zugänglich ist.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Hydratisierung des endo-Isocamphens*: 10 g (0.074 Mol) *endo*-Isocamphen (I) werden mit 40 ccm (ca. 1 Mol) 99-proz. Ameisensäure 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird zur Neutralisation auf 143 g Kristallsoda gegossen, zur Verseifung der entstandenen Formiate mit 200 ccm 20-proz. Natronlauge (1 Mol) versetzt und bei Raumtemperatur geschüttelt, bis kein Formiatgeruch mehr wahrzunehmen ist (ca. 10 Stdn.). Man isoliert das entstandene Alkoholgemisch durch Wasserdampfdestillation und Extrahieren des kochsalzgesättigten Wasserdampfdestillats mit Äther. Ausb. 10.7 g (95% d. Th.).

Die Alkohole werden mit Phthalsäure-anhydrid in Pyridin umgesetzt, wobei man 20.8 g (99% d. Th.) Hydrogenphthalate erhält. Diese werden dann fraktioniert verseift, wozu man sie in 800 ccm NaOH löst und die Lösung 100 Min. auf 40° hält. Dann wird die erste Fraktion ausgeäthert. Sie enthält die Alkohole, deren Hydrogenphthalate leicht verseifbar sind. Dann wird weitere 5 Stdn. bei 40° verseift und die Mittelfraktion ausgeschüttelt. In der Lösung befindet sich außer Phthalsäure noch das schwer verseifbare Hydrogenphthalat des Isoborneols als Natriumsalz. Es wird nach Ansäuern der Lösung mit Äther ausgeschüttelt.

Die Mittelfraktion wird erneut mit Phthalsäure-anhydrid umgesetzt und wieder fraktioniert verseift. Nach der ersten Wiederholung der fraktionierten Verseifung sind 91%, nach der zweiten Wiederholung über 97% des Alkoholgemisches getrennt. Man erhält schließlich

5.1 g der Alkohole V und VI	= 48% d. Th.
0.3 g noch nicht getrennte Mittelfraktion	= 2.8% d. Th.
10.2 g Isobornylhydrogenphthalat	= 49% d. Th.

*dl-Isoborneol (XIV)*: Durch Umkristallisieren des schwer verseifbaren Hydrogenphthalats aus Benzol/Ligroin wird reines *Isobornylhydrogenphthalat* erhalten und durch sein IR-Spektrum identifiziert. Schmp. und Misch-Schmp.: 168°.

Das saure Phthalat wird zu *Isoborneol* verseift. Schmp. und Misch-Schmp. 212–213°.

*p-Nitrobenzoat*: Aus Äthanol derbe Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. 129°.

*dl-Campher*: Aus *dl-Isoborneol* durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung. Schmp. und Misch-Schmp. 178°.

*Semicarbazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 245°.

*2.2,3<sup>endo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) [5<sup>endo</sup>-6,6-Trimethyl-norborneol-(2<sup>exo</sup>)] (V)*: Das Alkoholgemisch aus den bei der Hydratisierung des *endo*-Isocamphens und anschließenden fraktionierten Verseifung angefallenen leicht verseifbaren Hydrogenphthalaten wird wieder mit Phthalsäure-anhydrid in Pyridin zu den sauren Phthalaten umgesetzt und diese aus Benzol/Ligroin fraktioniert kristallisiert. Durch anschließende Verseifung des reinen Hydrogenphthalats erhält man den freien, erfrischend riechenden *Alkohol V*. Reinigung durch Sublimation. Schmp. 59°.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.74 H 11.61

Zum Nachweis der *exo*-Stellung der Hydroxylgruppe nach H. TORVONEN<sup>4)</sup> werden 0.3 g V mit 3 ccm farbloser konz. Salpetersäure 10 Stdn. geschüttelt. Es tritt keinerlei Färbung oder Entwicklung von Stickoxyddämpfen auf.

*Hydrogenphthalat*: Aus Ligroin büschelförmig angeordnete, tetragonal prismatische Nadeln. Schmp. 171°.

$C_{18}H_{22}O_4$  (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Äquiv.-Gew. 302.4  
Gef. C 71.34 H 7.17 Äquiv.-Gew. 301.6

*Hydrogen-3-nitro-phthalat*: Aus Benzol kompakte monokline Prismen. Schmp. 182—183°.

$C_{18}H_{21}NO_6$  (147.4) Ber. N 4.03 Äquiv.-Gew. 347.4 Gef. N 4.50 Äquiv.-Gew. 345.6

*Umlagerung von V*: 0.5 g V werden mit 5 ccm 99-proz. Ameisensäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie bei der Hydratisierung des *endo*-Isocamphens beschrieben. Bei der fraktionierten Verseifung erhält man kein Isobornylhydrogenphthalat. Aus der leicht verseifbaren Fraktion lassen sich in oben bzw. unten beschriebener Weise die Alkohole V und VI isolieren. Sie werden durch Misch-Schmp. und IR-Spektren der Hydrogenphthalate identifiziert.

4.4.5<sup>cis</sup>-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(1<sup>cis</sup>,3<sup>cis</sup>)<sup>3</sup> (II): 0.5 g (3.24 mMol) V werden mit einer Lösung von 1.7 g (11 mMol) Kaliumpermanganat und 0.5 g (12 mMol) Natriumhydroxyd in 70 ccm Wasser 15 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Überschüssiges Permanganat wird mit Hydrogensulfidlösung reduziert, der nicht umgesetzte Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand vom Mangandioxyd-hydrat abzentrifugiert, i. Vak. eingengt und angesäuert. Dabei fällt die Dicarbonensäure II kristallin aus. Durch Extraktion mit Äther wird noch eine weitere Menge II gewonnen. Aus Wasser oder Essigester/Benzol derbe Rhomboeder. Schmp. 226°. Ausb. 0.2 g (31% d. Th.). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

$C_{10}H_{16}O_4$  (200.2) Ber. Äquiv.-Gew. 100.1 Gef. Äquiv.-Gew. 100.4

Aus dem Wasserdampfdestillat werden 0.2 g unveränderter Alkohol V zurückerhalten und als Hydrogenphthalat identifiziert, dagegen kann kein Keton gefunden werden.

*Anhydrid*: Aus II und Acetylchlorid. Aus Benzol/Ligroin umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. 169°. Lit. 9): Schmp. 168.5—169.5°.

2.2.3<sup>exo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>)[5<sup>exo</sup>.6.6-Trimethyl-norborneol-(2<sup>exo</sup>)] (VI): Die Mutterlaugen des Hydrogenphthalats von V werden auf dem Wasserbad i. Vak. zur Trockne eingedampft, mit 10-proz. Natronlauge verseift, mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und vom Äther befreit. Das Alkoholgemisch wird in die 3-Nitro-phthalate übergeführt, und diese werden aus Benzol umkristallisiert. Man erhält reines 3-Nitro-phthalat von VI. Durch Verseifung wird der freie Alkohol VI gewonnen. Er wird i. Vak. sublimiert. Sein Geruch erinnert etwas an Wintergrünöl (Methylsalicylat). Schmp. 66°.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.55 H 11.76

Bei der Reaktion mit Salpetersäure<sup>4)</sup> verhält sich VI wie ein *exo*-Alkohol: es tritt keinerlei Färbung oder Entwicklung von Stickoxyden auf.

*Hydrogenphthalat*: Aus Ligroin quaderförmige Kristalle. Schmp. 111°.

$C_{18}H_{22}O_4$  (302.4) Gef. Äquiv.-Gew. 300.8

*Hydrogen-3-nitro-phthalat*: Aus Benzol dünne, schuppige, rechtwinkelige Blättchen. Schmp. 183—184°. Gibt mit dem Hydrogen-3-nitro-phthalat von V eine deutliche Schmelzpunktsdepression.

$C_{18}H_{21}NO_6$  (347.4) Ber. N 4.03 Äquiv.-Gew. 347.4 Gef. N 4.79 Äquiv.-Gew. 344.6

4.4.5<sup>trans</sup>-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(1<sup>cis</sup>,3<sup>cis</sup>)<sup>3</sup> (III): Aus VI analog wie II. Nach 30stdg. Schütteln ist kein unumgesetzter Alkohol mehr vorhanden, während die Dicarbonensäure fast quantitativ entstanden ist. Schmp. 185°. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

9) A. S. SABRODINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 63, 275 [1948]; C. 1948, E 750.

*Anhydrid*: Aus III und Acetylchlorid. Aus Ligroin weiche, büschelig aneinandergewachsene Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. 156°.

Die *Hydratisierung des exo-Isocamphens* (IV) erfolgt in der gleichen Weise wie die des *endo-Isocamphens*. Da dieselben Reaktionsprodukte entstehen, gestaltet sich auch die Aufarbeitung und Trennung der Alkohole völlig gleich, wie beim *endo-Isocamphen* beschrieben wurde. Die drei erhaltenen Alkohole Isoborneol (XIV), 2.2.3<sup>endo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (V) und 2.2.3<sup>exo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (VI) wurden mit den aus *endo-Isocamphen* erhaltenen durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren der Hydrogenphthalate und Misch-Schmp. der Hydrogen-3-nitro-phthalate identifiziert.

2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>)-carbonsäure-(2<sup>endo</sup>) (XVI): 15 g (82 mMol) 2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2<sup>endo</sup>) (XV)<sup>5</sup> in 300 ccm Äthanol werden in rascher Folge mit 30 g (1.3 Mol) Natriumschnitzeln versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird unter Rückfluß erhitzt, bis die letzten Natriumreste in Lösung gegangen sind. Das Äthanol wird mit Wasserdampf abgeblasen, die wäßrige Lösung mit Äther gewaschen, mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Natriumhydrogencarbonat versetzt und einige Zeit geschüttelt. Das Lacton der 2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>endo</sup>)-carbonsäure-(2<sup>endo</sup>) wird durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Dann wird wieder angesäuert und die *Hydroxysäure* XVI mit Äther extrahiert. Aus Benzol rhombische Prismen. Schmp. 174°. Ausb. 27% d. Th.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Gef. Äquiv.-Gew. 184.9

6<sup>exo</sup>-Acetoxy-2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2<sup>endo</sup>): 3.1 g (17 mMol) *Hydroxysäure* XVI werden in 5 ccm (62 mMol) Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 1.33 g (17 mMol) *Acetylchlorid* versetzt. Nach 3 stdg. Schütteln bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Äther und Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die acetylierte Säure zurück. Aus Benzol/Ligroin derbe Kristalle. Schmp. 110°. Ausb. 92% d. Th.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.71<sup>1/2</sup> H 7.82

6<sup>exo</sup>-Acetoxy-2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-2<sup>endo</sup>-carbonsäurechlorid (XVII): Vorstehende Acetoxysäure wird mit einem Überschuß an Thionylchlorid  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Sdp.<sub>3</sub> 128°. Ausb. 85% d. Th.

6<sup>exo</sup>-Acetoxy-2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-thiolcarbonsäure-(2<sup>endo</sup>)-äthylester (XVIII): a) 1.5 g (6.1 mMol) *Säurechlorid* XVII werden in 10 ccm Äther gelöst, mit 1.4 g (4.2 mMol) *Bleiäthylmercaptid*<sup>6)</sup> versetzt, über Nacht stengelassen und 6 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bleichlorids und überschüssigen Mercaptids und dem Abdampfen des Äthers bleibt der Thiolester zurück. Ausb. 97% d. Th.

b) 1.5 g (6.1 mMol) *Säurechlorid* XVII werden in 3 ccm absol. Benzol gelöst, mit 2 g (32 mMol) *Äthylmercaptan* und 1 ccm (12.2 mMol) Pyridin versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 3 Tage bei Raumtemperatur stengelassen. Dann wird mit Wasser und Äther versetzt, 8 mal mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase jeweils mit verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des Extrakts und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man den Thiolester als farbloses Öl. Ausb. 94% d. Th.

2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>.3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (XX): a) Die Lösung von 1.6 g (5.9 mMol) *Thiolester* XVIII in 50 ccm absol. Äther wird mit 15 g Raney-Nickel 5 Stdn. geschüttelt und 1 Tag stengelassen. Der Katalysator wird abzentrifugiert und mehrmals mit Äther gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers erhält man das Diolmono-

acetat. Aus Methanol/Wasser kleine, dünne oder aus Petroläther derbe Platten. Schmp. 86° Ausb. 98% d. Th.

b) Die Lösung von 1.55 g (5.7 mMol) *Thiolester XVIII* in 50 ccm 80-proz. Äthanol wird mit 15 g Raney-Nickel 8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Katalysator wird abzentrifugiert und mit Äthanol gewaschen. Die Lösung wird mit überschüss. Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat 8 Tage stengelassen und dann das Äthanol abdestilliert. Aus der verbleibenden wäbr. Lösung läßt sich kein Semicarbazon des 2<sup>endo</sup>-Formyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans isolieren, dagegen entsteht auch unter diesen Bedingungen das Diolmonoacetat, welches mit Pentan ausgeschüttelt und mit dem nach a) dargestellten identifiziert werden kann. Schmp. 86°. Ausb. 86% d. Th.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.82 H 9.39

2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (XIX): a) 0.2 g (0.94 mMol) *Diolmonoacetat XX* werden in 5 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm 20-proz. Natronlauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen des Methanols wird die erkaltete Mischung mit Äther perforiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Tetragonale Prismen. Schmp. 130°. Ausb. 93% d. Th.

b) Aus 2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-*p*-toluolsulfonsäureester (XXI) analog a).

c) 0.5 g (2.7 mMol) XVI werden in 150 ccm absol. Äther gelöst, mit 0.4 g (10.5 mMol) LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 24 Stdn. unter Rückfluß und starkem Rühren gekocht. Man zerlegt mit etwas Wasser und löst die entstandenen Hydroxyde in einer Lösung aus 2 g Natriumhydroxyd, 20 g Kaliumnatriumtartrat und 80 ccm Wasser. Nach Extraktion mit Äther, Abdestillieren des Äthers und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol erhält man das Diol in tetragonalen Prismen. Schmp. und Misch-Schmp. 130°. Ausb. 78% d. Th.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.57 H 10.56

2<sup>endo</sup>-Hydroxymethyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-*p*-toluolsulfonsäureester (XXI): Die Lösung von 1.9 g (8.9 mMol) *Diolmonoacetat XX* in 10 ccm Benzol wird mit 3 g (15.7 mMol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 10 ccm Pyridin 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Mit weniger Tosylchlorid oder bei milderer Reaktionsbedingungen erhält man keine vollständige Umsetzung. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Äther versetzt, mit verd. Salzsäure angesäuert und 8 mal ausgeäthert. Die äther. Schicht wird mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus Petroläther büschelige Nadelchen. Schmp. 80–82°. Ausb. 98% d. Th.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S (366.5) Ber. C 62.27 H 7.15 Gef. C 62.41 H 7.25

2,2,3<sup>exo</sup>-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6<sup>exo</sup>) (VI): a) Die Lösung von 2 g (5.5 mMol) XXI in 35 ccm absol. Tetrahydrofuran wird mit 0.6 g (16 mMol) LiAlH<sub>4</sub> unter Rühren und Rückfluß 4 Tage gekocht. Jeweils nach dem 1. und 2. Tag werden weitere 0.1 g LiAlH<sub>4</sub> hinzugefügt. Dann wird die Hauptmenge des Tetrahydrofurans über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Mit wenigen Tropfen Wasser wird nun vorsichtig zersetzt und der Hydroxydniederschlag mit einer Lösung von 4 g Ätznatron und 45 g Kaliumnatriumtartrat in 60 ccm Wasser gelöst. Die Mischung wird mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit wenig Pentan ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Pentans und Tetrahydrofurans verbleibende Rückstand wird zur Entfernung des darin enthaltenen *n*-Butanols an einer Säule aus 44 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von etwa der Aktivitätsstufe IV (40 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Brockmann „Merck“, 2 Stdn. bei 400° gegläht und mit 4 ccm Wasser vermischt) chromatographiert. Man gibt mit Pentan auf und eluiert mit einer Mischung aus 1/3 Äther und 2/3 Pentan. Nahezu der gesamte



*Alkohol VI* erscheint in einer einzigen Fraktion von 20 ccm. Das Lösungsmittel wird über eine Kolonne abdestilliert. Schmp. 66°. Ausb. 76% d. Th.

b) 0.5 g (1.4 mMol) *XXI* werden in 10 ccm absol. Aceton gelöst, mit 0.65 g (4.3 mMol) gereinigtem, geschmolzenem Natriumjodid versetzt und im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumtosylats wird das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen und mit Natriumhydrogensulfidlösung und Wasser gewaschen. Der Äther wird über eine Kolonne abdestilliert und das zurückbleibende 2<sup>endo</sup>-Jodmethyl-6<sup>exo</sup>-acetoxy-2<sup>exo</sup>,3<sup>exo</sup>-dimethylbicyclo-[1.2.2]-heptan mit 10 ccm Methanol in eine Schüttelbirne übergespült. 0.3 g (1 mMol) Kristallsoda in 10 ccm Wasser und etwas Raney-Nickel werden hinzugefügt und die Mischung 15 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck geschüttelt. Der Katalysator wird abzentrifugiert und mit wenig Äther nachgewaschen, die Reaktionsmischung mit 50 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt und geschüttelt, bis der typische Geruch des Acetats verschwunden ist (ca. 20 Stdn.). Die Isolierung von *VI* erfolgt durch Wasserdampfdestillation, Extraktion des Destillats mit tiefsiedendem Petroläther und Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne. Schmp. 66°. Ausb. 81% d. Th. Der nach a) und b) erhaltene Alkohol *VI* wird identifiziert mit dem durch Hydratisierung der Isocamphene gewonnenen durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum des Hydrogenphthalats und Hydrogen-3-nitrophthalats.