

Kurt Heyns, Günther Rüdiger und Hans Paulsen

Selektive katalytische Oxydationen, XXX¹⁾

Katalytische Oxydation von Bicyclo[2.2.1]heptandiolen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 25. Oktober 1971)

Die 13 isomeren Bicyclo[2.2.1]heptandiole wurden mit Sauerstoff am Platinkontakt in wäßriger Lösung oxydiert und Oxydationsprodukte und Oxydationsgeschwindigkeiten vergleichend untersucht. *endo*-OH-Gruppen werden allgemein vor *exo*-OH-Gruppen und diese vor C-7-OH-Gruppen oxydiert. Die beobachtete Reihenfolge abnehmender Reaktivität 13, 1, 7, 25, 4, 18, 12, 19, 6, 10, 16, 26 und 23 läßt sich im wesentlichen auf eine sterische Behinderung des Dehydrierungsvorganges zurückführen. Die NMR-Spektren der 13 Diole werden diskutiert.

Selective Catalytic Oxidations, XXX¹⁾

Catalytic Oxidation of Bicyclo[2.2.1]heptanediols

The 13 isomeric Bicyclo[2.2.1]heptanediols were oxidized by oxygen on the platinum contact in aqueous solutions, and oxidation products and relative oxidation rates were studied. Oxidation of *endo*-hydroxyl groups is generally preferred to *exo*-hydroxyl groups, and again oxidation of the latter is preferred to C-7-hydroxyl groups. The observed order of decreasing reactivity is: 13, 1, 7, 25, 4, 18, 12, 19, 6, 10, 16, 26 and 23, and can essentially be related to steric hindrance of the dehydration process. N.m.r. spectra of the 13 diols are discussed.

Die Untersuchungen über selektive katalytische Oxydationen von Polyhydroxyverbindungen mit Sauerstoff am Platinkontakt in wäßriger Lösung haben bisher gezeigt, daß sterische Einflüsse den bevorzugten Verlauf der Oxydation bestimmen²⁾. Hiernach wird die Hydroxylgruppe am leichtesten zur Ketogruppe oxydiert, bei der das am gleichen C-Atom gebundene Wasserstoffatom sterisch am besten zugänglich ist und daher nach einem Dehydrierungsmechanismus durch Mitwirkung des Katalysators am besten abgelöst werden kann²⁾. Am Cyclohexanpolyol-System³⁾ trifft diese Bedingung auf axiale Hydroxylgruppen, am 1.4;3.6-Dianhydrohexit-System⁴⁾ auf *endo*-ständige Hydroxylgruppen zu. Bicyclo[2.2.1]heptandiole enthalten das nahezu starre Norbornan-System, das keine konformativen Probleme bietet. Diese Substanzklasse sollte daher besonders gut zur Überprüfung der Abhängigkeit der Selektivität der katalytischen Oxydation von sterischen Faktoren geeignet sein.

¹⁾ XXIX. Mittel.: K. Heyns und P. Köll, Carbohydrate Res. [Amsterdam], im Druck.

²⁾ K. Heyns, H. Paulsen, G. Rüdiger und J. Weyer, Fortschr. chem. Forsch. 11, 285 (1969).

³⁾ K. Heyns und H. Paulsen, Chem. Ber. 86, 833 (1953).

⁴⁾ K. Heyns, W.-P. Trautwein und H. Paulsen, Chem. Ber. 96, 3195 (1963).

Katalytische Oxydation der Bicyclo[2.2.1]heptandiole

Die Bicyclo[2.2.1]heptandiole ließen sich überraschend leicht, viel leichter als Cyclohexan-hexole, in Wasser ohne Zusatz bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit katalytisch oxydieren. Es wurde Adamskatalysator im Verhältnis Substrat zu Katalysator wie 2 : 1 und Sauerstoff als Oxydationsmittel angewendet. Die Oxydationsansätze wurden dünnschichtchromatographisch qualitativ und gaschromatographisch quantitativ untersucht. Die gaschromatographische Bestimmung der verschiedenen Diole, wie die der gebildeten Ketole, erfolgte stets nach vorheriger Überführung in die entsprechenden Trifluoracetate. Von allen möglichen 13 isomeren Bicyclo[2.2.1]-heptandiolen wurde auf diese Weise der Oxydationsverlauf vergleichend untersucht. In dem Formelschema (1) 1–26 ist der Oxydationsverlauf aller 13 Diole zusammengefaßt.

Es ist zu erkennen, daß alle 2.3-Diole 1⁵⁾, 4⁵⁾ und 6⁶⁾ primär Ketole 2^{16,17)} oder 5¹⁷⁾ liefern. Bei Weiteroxydation ist kein Diketon nachweisbar, dies wird offenbar sofort weiteroxydiert zur Dicarbonsäure 3. Die Oxydation von 6 zu 5 läßt erkennen, daß eine *endo*-OH-Gruppe erheblich schneller als eine *exo*-OH-Gruppe oxydiert werden kann. Die 2.5-Diole 7^{7,8)}, 10^{6,8–10)} und 12^{7–11)} ergeben ebenfalls primär die Ketole 8⁸⁾ oder 11⁸⁾. Hier ist jedoch eine Weiteroxydation zum Diketon 9 nachweisbar. Das Diol 12 liefert stark bevorzugt das Ketol 11, da wiederum offenbar die *endo*-OH-Gruppe schneller als eine *exo*-OH-Gruppe oxydiert wird.

Die 2.6-Diole 13⁸⁾, 16⁶⁾ und 18 ergeben primär die Ketole 14⁸⁾ oder 17^{8,18)}. Das Sekundäroxydationsprodukt ist vermutlich das Diketon 15, das jedoch nicht sicher identifiziert werden konnte. Analog den obigen Befunden, nach denen *endo*-OH-Gruppen leichter oxydiert werden, liefert das Diol 18 praktisch nur ein Ketol 17. Bei den 2.7-Diolen 19^{5,12–14)}, 23^{5,12–15)}, 25 und 26 ist in jedem Fall die 7-OH-Gruppe erheblich schwieriger zu oxydieren. Nur beim 2*exo*-7*syn*-Diol 19 ist neben dem Ketol 20 das Ketol 21¹⁹⁾, in dem primär die 7-OH-Gruppe oxydiert wird, in geringer Menge nachweisbar. Das Diol 23 und vor allem die Diole 25 und 26 mit *endo*-2-OH-Gruppe ergeben primär nur eine Oxydation am C-2 zum Ketol 24^{8,20)} bzw. 20. Bei den Diolen 25 und 26 konnte eine Weiteroxydation zum Diketon 22 nicht beobachtet werden.

⁵⁾ H. Kwart und W. G. Vosburgh, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1263 (1953).

⁶⁾ K. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. **105**, 1019 (1972), nachstehend.

⁷⁾ J. Meinwald, J. K. Crandall und F. G. Gassmann, Tetrahedron [London] **18**, 815 (1962).

⁸⁾ H. Krieger, Dissertation, Univ. Turku (Finnland), Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. B **31**, 354 (1958).

⁹⁾ J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett und R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3116 (1950).

¹⁰⁾ H. Toivonen, Suomen Kemistilehti **B 35**, 47 (1962); **B 31**, 354 (1958)

¹¹⁾ H. B. Henbest und B. Nicholls, J. chem. Soc. [London] **1959**, 222.

¹²⁾ H. Krieger, Suomen Kemistilehti **B 31**, 340 (1958).

¹³⁾ S. F. Birch, W. S. Oldham und E. A. Johnson, J. chem. Soc. [London] **1947**, 818.

¹⁴⁾ H. M. Walborsky und D. F. Loncrini, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5396 (1964).

¹⁵⁾ J. K. Crandall, J. org. Chemistry **29**, 2830 (1964).

¹⁶⁾ P. Yates und R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1561 (1966).

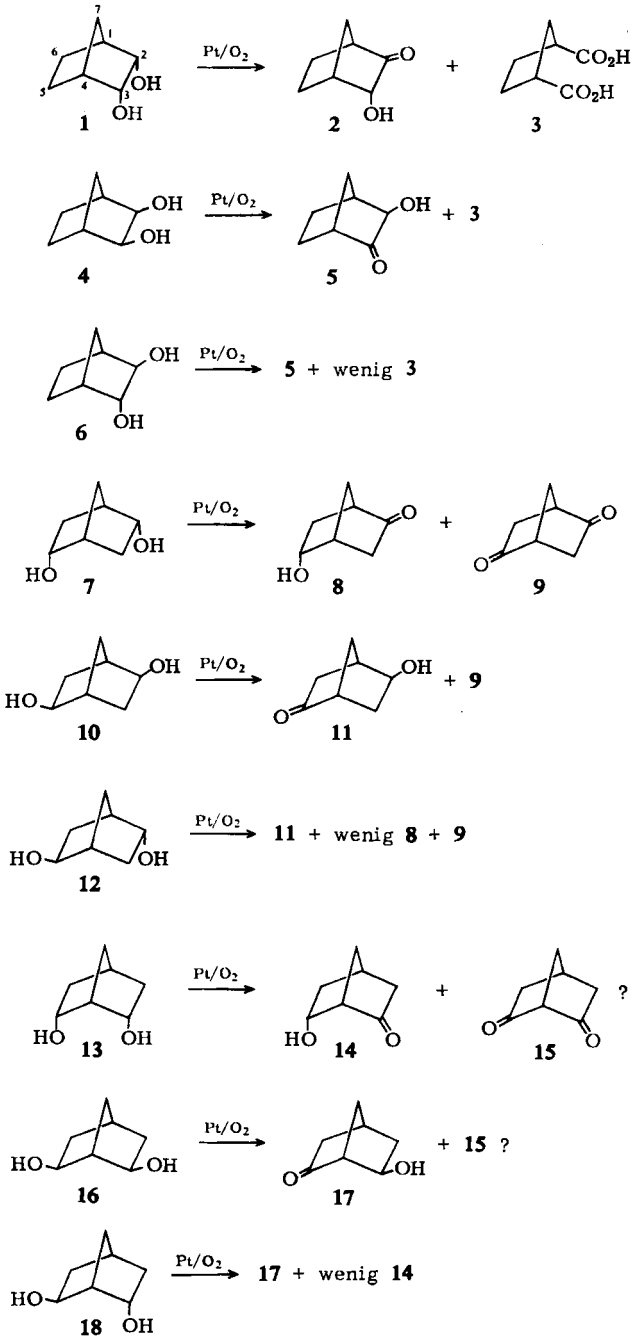
¹⁷⁾ M. Hanack und J. Dolde, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 321.

¹⁸⁾ J. Meinwald und B. C. Cadoff, J. org. Chemistry **27**, 1539 (1962).

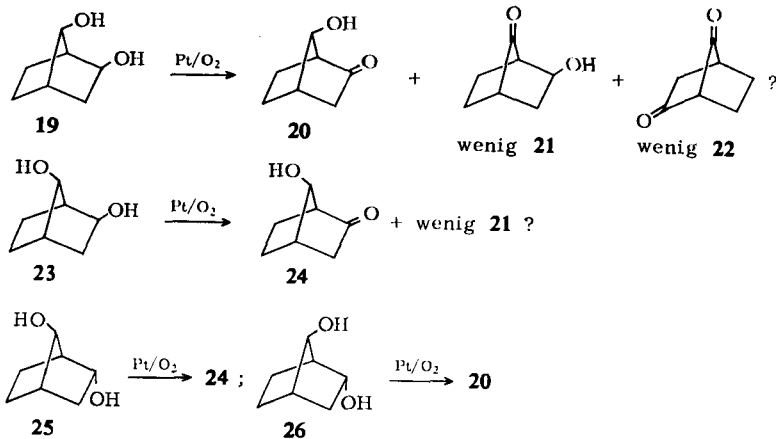
¹⁹⁾ P. G. Gassmann und J. L. Marschall, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2822 (1966).

²⁰⁾ S. C. Lewis, Dissertation, Univ. of Birmingham 1964.

Formelschema 1



Formelschema 1 (Fortsetzung)

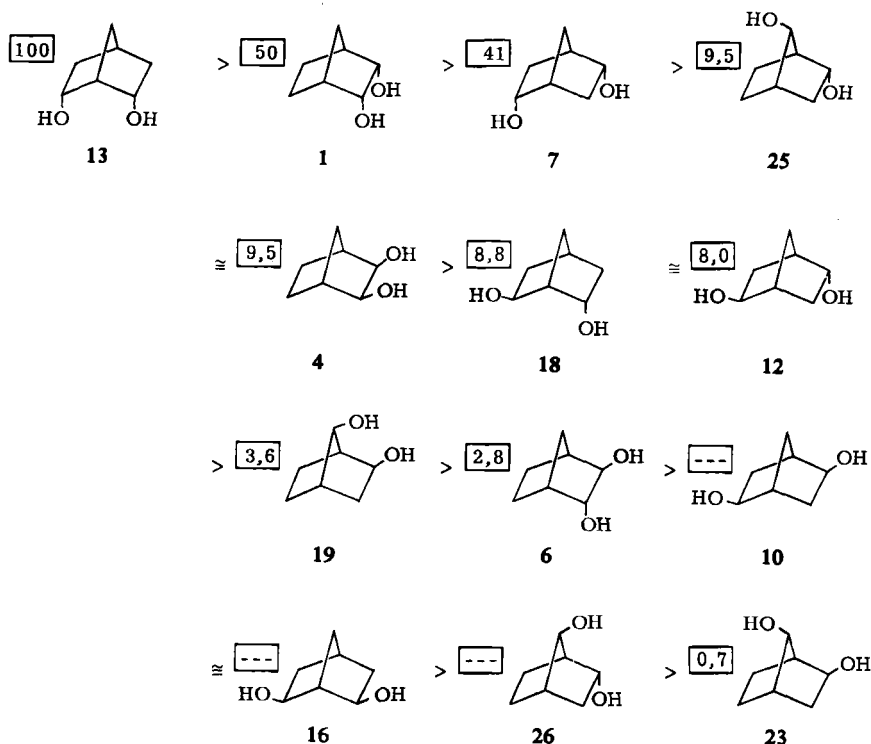


Zur Darstellung der Ketole 2 und 5 ist die katalytische Oxydation von 1 bzw. 4 oder 6 ein erheblich günstigerer Weg, da die als Nebenprodukt gebildete *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.3) (3) leicht abgetrennt werden kann. Das Ketol 20 wird erstmals durch katalytische Oxydation zugänglich. Aus 20 und aus 24 können die letzten beiden bisher unbekanntem Diolen 26 und 25 durch Reduktion von 20 bzw. 24 mit Natriumamalgam erhalten werden.

Für einen Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Bicyclo-[2.2.1]heptandiole lassen sich kaum die Absolutwerte heranziehen. Diese sind häufig infolge Schwankungen in der Katalysatoraktivität, ungleichmäßiger Schüttelgeschwindigkeit und weiterer unübersehbarer Parameter nur ungenügend reproduzierbar. Es ist jedoch möglich, durch Konkurrenzoxydation von Diolgemischen Auskunft über die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten zu gewinnen. Hierzu wurde die Abnahme der jeweiligen Diolen in den Gemischen bzw. das Verhältnis ihrer Restmengen nach verschiedenen Oxydationszeiten gaschromatographisch bestimmt. Naturgemäß sind nicht alle 13 Diolen nebeneinander oxydierbar, da eine gleichzeitige Analyse aller 13 Diolen nicht möglich ist. Daher wurden ausgewählte Kombinationen von Diolen, die sich gegeneinander überschneiden, in Konkurrenzoxydationen untersucht. Aus diesen Befunden läßt sich eine vollständige Reihenfolge aller Diolen angeben, die nach abnehmender Oxydationsgeschwindigkeit geordnet ist (Formelschema 2).

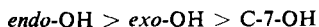
Es wurde ferner versucht, quantitative Werte für die relativen Oxydationsgeschwindigkeiten zu gewinnen. Hierzu mußten die folgenden Annahmen gemacht werden: Der eigentliche Dehydrierungsschritt an der Katalysatoroberfläche ist als Reaktion erster Ordnung auswertbar. Ferner muß man voraussetzen, daß zwischen allen Molekülen in der Oxydationslösung ein sich schnell einstellendes Adsorptionsgleichgewicht an der Katalysatoroberfläche besteht. Die Überprüfung an einer gut überschaubaren Reaktion, der Konkurrenzoxydation von *endo*-Norborneol 27 und *exo*-Norborneol 28, bei der Oxydationsprodukt und Ausgangsprodukte nach verschiedenen Zeiten voll analysierbar sind, ergab, daß bei Annahme der obigen Voraussetzungen das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten während der Reaktion recht gut konstant bleibt.

Formelschema 2



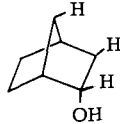
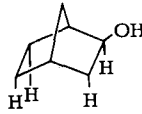
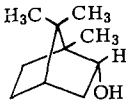
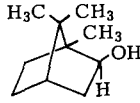
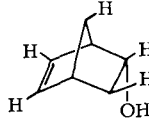
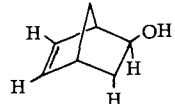
Für die Konkurrenzoxydation der Diole mußte als Standardsubstanz das am schwierigsten oxydierbare Diol **23** gewählt werden, da keine andere Substanz langsam genug oxydierbar und gleichzeitig analysierbar war und ferner den Katalysator nicht inhibierte. Auf diesem Wege wurden für 9 Diolpaare, mit **23** als zusätzlichem Standard, jeweils die Konkurrenzkonstanten der Oxydation bestimmt, wobei der Eigenoxydation von **23** durch eine Korrektur Rechnung getragen wurde. Durch Kombination der Konkurrenzkonstanten und Normierung auf den Wert 100 für das reaktivste Diol **13** erhält man die in der obigen Diolreihe angegebenen Zahlenwerte für die relative Oxydationsgeschwindigkeit. Die Werte für die Diole **10**, **16** und **26** waren unsicher, da ihre Oxydationsgeschwindigkeit der von **23** zu ähnlich ist. Ihre Einordnung in die Reaktivitätsreihe kann jedoch als sicher gelten.

Bei einer Diskussion der Diolreihe ergibt sich zunächst die wichtige Regel:

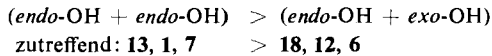


Danach werden *endo*-ständige Hydroxylgruppen im Molekül schneller als *exo*-ständige und diese schneller als Hydroxylgruppen an C-7 oxydiert. Ganz entsprechende Befunde erhält man bei einer Konkurrenzoxydation von *endo*-Norborneol **27**, *exo*-Norborneol **28** und Norborneol-(7), von denen das letztere am langsamsten oxydiert wird. Die Konkurrenzkonstante zwischen **27**:**28** wurde zu 5.0 ± 0.1 gefunden. Die

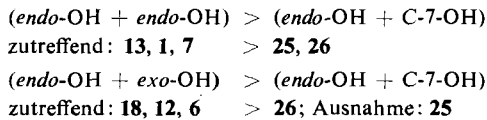
bevorzugte Oxydation der *endo*-Hydroxylgruppen ist aus sterischen Gründen zu verstehen. Wie aus Formel **27** ersichtlich, ist das durch Dehydrierung mit Hilfe des Katalysators abzusplattende Wasserstoffatom in **27** sterisch besser zugänglich als in **28**, da in **27** zwei, in **28** drei Wasserstoffatome der gewünschten Anlagerung des Katalysators entgegenstehen. Die 7-OH-Gruppe ist generell auch mit anderen Oxydationsmitteln sehr viel schwieriger oxydierbar.

*endo***27***exo***28****29****30****31****32**

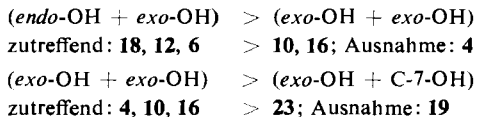
Versucht man die obige Regel auf Diole zu erweitern, so ergeben sich die folgenden Beziehungen:



Die Diole mit zwei *endo*-OH-Gruppen werden alle bei weitem am schnellsten oxydiert. Bemerkenswert ist, daß **13** etwa doppelt so schnell wie **1** und **7** oxydiert wird. Gegenüber **1** wäre **13** insofern bevorzugt, als der Katalysator zur Dehydrierung bei **1** von einer Seite, bei **13** von zwei Seiten des Moleküls angelagert werden kann. Gegenüber **7** ist **13** in der Lage, intramolekulare Wasserstoffbrücken auszubilden, wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht werden sollte. Wenn auch diese Annahme etwas problematisch erscheint, da die Oxydation in Wasser vorgenommen wird, so ist zu bemerken, daß die Diole **4** und **19**, die auch intramolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden vermögen, innerhalb ihrer Gruppe am schnellsten reagieren.



Die Oxydationsgeschwindigkeit der Diole **25**, **4**, **18** und **12** ist sehr ähnlich. Der erhebliche Unterschied zwischen **25** und **26** erklärt sich aus sterischen Gründen. Der dehydrierbare Wasserstoff an der 2*endo*-OH-Gruppe ist in **25** sterisch gut zugänglich, in **26** dagegen stark durch die 7*syn*-OH-Gruppe abgeschirmt.



Die bessere Oxydierbarkeit von **18** und **12** gegenüber **6** ist ebenfalls aus sterischen Gründen gut verständlich. Bei **6** wird die Zugänglichkeit des dehydrierbaren Wasserstoffs der *endo*-OH-Gruppe durch die vicinale *exo*-OH-Gruppe beträchtlich eingeschränkt. Diese Hemmung ist bei **18** und **12** weit weniger wirksam, da die störende *exo*-OH-Gruppe vom dehydrierbaren Wasserstoff räumlich weiter abgerückt ist. Bei den überraschend gut oxydierbaren Diolen **4** und **19** sind wiederum intramolekulare Wasserstoffbrücken zu diskutieren.

Die Bevorzugung der Oxydation der *endo*-OH-Gruppe sollte beim System Borneol (**29**) und Isborneol (**30**) aufgehoben sein, da bei **29** eine *7syn*-CH₃-Gruppe die Zugänglichkeit des dehydrierbaren Wasserstoffs stark einschränkt. Wie erwartet, wird jetzt Isborneol (**30**) schneller oxydiert und es wird eine Konkurrenzkonstante zwischen **30** : **29** von 2.15 ± 0.05 gefunden.

Ein abweichendes Verhalten ist ebenfalls bei der Oxydation der Norbornenole **31** und **32** zu erwarten. Die beiden Wasserstoffatome an der Doppelbindung stehen abgewinkelt, so daß die Hinderung bei der Abspaltung des dehydrierbaren Wasserstoffs in der *exo*-Form **32** gemildert wird, was zur Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit führen sollte. Das Gemisch **31** + **32** ließ sich jedoch nur äußerst schwierig bis etwa 50% Umsatz bei 40° oxydieren. Die Konkurrenzkonstante zwischen **31** : **32** wurde zu 1.4 ± 0.2 gefunden, d. h. beide Substanzen weisen in Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen praktisch gleiche Oxydationsgeschwindigkeit auf. Die starke Hemmung der Oxydation dürfte auf eine Wechselwirkung des Katalysators mit der olefinischen Doppelbindung zurückzuführen sein. Auch die Oxydation der Norbornanole und Norbornandiole wird durch Zusatz von Norbornenolen gehemmt.

NMR-Spektren der Bicyclo[2.2.1]heptandiole

Von allen 13 Bicyclo[2.2.1]heptandiolen wurden NMR-Spektren aufgenommen und soweit möglich analysiert (s. Tab. 1). Die Protonensignale von Ring-C-Atomen, die Hydroxylgruppen tragen, liegen im Bereich δ 3.3—4.5 ppm und können in allen Fällen zugeordnet werden. Die gut abgesetzten Brückenkopfprotonen im Bereich δ 2.0—2.3 ppm zeigen infolge Vicinalkopplungen und zahlreicher Fernkopplungen²¹⁾ verbreiterte komplizierte Muster. Die restlichen Ring-Methylenprotonen im Bereich δ 1.0—2.3 ppm ergeben nicht analysierbare Multipletts.

In den weitgehend starren Bicyclo[2.2.1]heptandiolen liegen alle Kombinationen von fixierten Hydroxylgruppen vor, so daß diese Verbindungen gut geeignet sind, die Wirkung von Hydroxylgruppen auf die chemische Verschiebung benachbarter Protonen zu studieren²²⁾. Lemieux und Stevens²³⁾ geben auf Grund ihrer Befunde an Monosacchariden an, daß ganz allgemein im Lösungsmittel Wasser beim Übergang des Fragmentes **33** in das Fragment **34** mit 3-axialer Hydroxylgruppe eine Änderung der chemischen Verschiebung des Protons H_x um $\Delta\delta + 0.30$ ppm zu niedrigerem Feld erfolgen soll. Eine ganz entsprechende Änderung der chemischen Verschiebung kann bei ähnlich gebauten Fragmenten aus der Bicyclo[2.2.1]heptandiol-Reihe beobachtet werden.

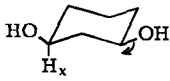
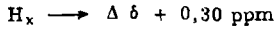
²¹⁾ K. Tori, K. Aono, Y. Hata, R. Muneyuki, T. Tsuji und H. Tanida, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 9.

²²⁾ R. F. Zürcher, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy **2**, 205 (1967).

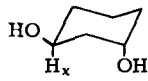
²³⁾ R. U. Lemieux und J. D. Stevens, Canad. J. Chem. **44**, 249 (1966).

Tab. 1. NMR-Daten der Bicyclo[2.2.1]heptandiole, 60 MHz in H₂O, innerer Standard DSS. Es bedeutet: *x* = *exo*, *n* = *endo*, *a* = *anti* (z. B. *J_{x,x}* Kopplung zwischen zwei vicinalen *exo*-H oder *J_{n,7a}* Kopplung zwischen *endo*-H an C-2 und *anti*-H an C-7)

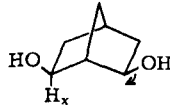
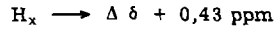
Substanz Diol	Stellung der OH- Gruppen	δ-Werte der α-ständigen Protonen in ppm		<i>anti</i>	<i>J_{x,x}</i>	Kopplungskonstanten in Hz		Brücken- kopf-H	^{4a} - Fern- kopplungen	δ-Werte der Brückenkopf- protonen (ppm)
		<i>exo</i>	<i>syn</i>			<i>J_{n,n}</i>	<i>J_{x,n}</i>			
1	2.3	—	3.90	—	—	—	—	~2.5	<i>J_{2x,6x}</i> 2.5	2.3
4	2.3	3.67	—	—	—	—	—	<0.5	<i>J_{2n,7a}</i> 1.7	2.1
6	2	—	3.82	—	~2	—	—	4.5	—	2.07
	3	3.33	—	—	~2	—	—	<0.5	<i>J_{2n,7a}</i> ~2	2.27
7	2.5	—	4.20	—	~10	—	—	~4.5	—	2.15
10	2.5	3.69	—	—	—	6.7	—	<0.5	—	2.18
12	2	—	4.12	—	10.0	—	4.0	1.2	—	—
	5	3.78	—	—	—	7.0	—	—	—	2.1—2.3
13	2.6	—	4.50	—	~10	—	3—4	3—4	—	—
16	2.6	3.70	—	—	—	7.0	2.4	<0.5	—	2.16 u. 2.33
18	2	—	4.19	—	8.8	—	4.0	<0.5	—	—
	6	4.13	—	—	—	7.2	~2.8	<0.5	—	2.3
19	2	3.91	—	—	—	~10	~5	—	<i>J_{2n,7a}</i> ~1.7	—
	7	—	—	4.01	—	—	—	—	<i>J_{2n,7a}</i> ~1.7	2.1
25	2	—	4.18	—	9.4	—	~4.1	~4	—	2.1 u. 2.17
	7	—	—	3.93	—	—	—	—	—	—
23	2	3.71	—	—	—	8.0	3.3	0.5	—	2.02
	7	—	—	4.20	—	—	—	—	—	—
26	2	—	4.53	—	9.7	—	3.8	3.8	—	2.02 u. 2.11
	7	—	—	4.12	—	—	—	~1.7	<i>J_{2n,7a}</i> ~1.7	—



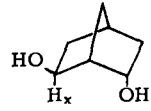
33



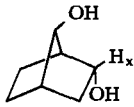
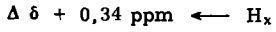
34



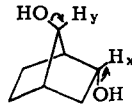
35



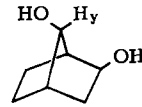
36



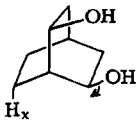
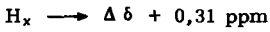
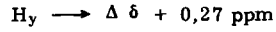
37



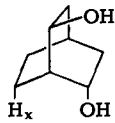
38



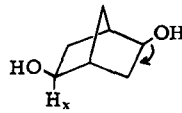
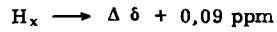
39



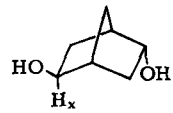
40



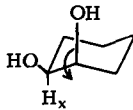
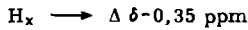
41



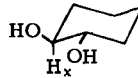
42



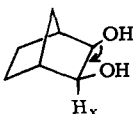
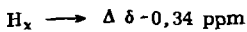
43



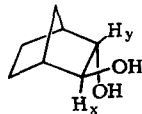
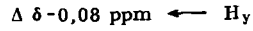
44



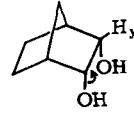
45



46



47



48

Beim Übergang von **35** zu **36** wird für H_x ein wenig höherer Wert von $\Delta\delta + 0.43$ ppm gefunden. Möglicherweise kommen infolge der gespannten Struktur des Ringgerüsts die *endo*-OH-Gruppe in **36** und H_x sich noch näher als in der 1.3-diaxialen Stellung in **34**. Beim Übergang von **38** zu **37** und **38** zu **39**, bei denen entsprechende Anordnungen vorliegen, werden für H_x ($\Delta\delta + 0.34$ ppm) und H_y ($\Delta\delta + 0.27$ ppm) gleiche Differenzen wie zwischen **33** und **34** gefunden. Der Übergang in dem Bicyclo-[2.2.2]octan-Derivat **40**²⁴⁾ zu **41**²⁴⁾, der dem Paar **35** und **36** entspricht, liefert für H_x mit $\Delta\delta + 0.31$ ppm wieder einen normalen Wert der Änderung der chemischen Verschiebung, da dieses Ringgerüst offenbar weniger gespannt ist. Die geschilderte Wirkung der *endo*-OH-Gruppe auf benachbarte Protonen nimmt mit der Entfernung stark ab. Dies zeigt der Vergleich von **42** mit **43**, wo für H_x nur noch eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta + 0.09$ ppm gefunden wird.

*Lemieux und Stevens*²³⁾ geben für ein weiteres Fragment **44** mit vicinalen Hydroxylgruppen an, daß bei einer Verkleinerung des H_x /OH-Diederwinkels von 180 auf 60° zu **45** das Signal von H_x um $\Delta\delta - 0.35$ ppm zu höherem Feld verschoben wird. Ähnliche, wenn auch nicht vollständig übereinstimmende Verhältnisse liegen beim Übergang von **46** nach **47** vor, wobei der H_x /OH-Diederwinkel von 120 auf 0° verringert wird. Die entsprechende Verschiebung des Signals von H_x zu höherem Feld beträgt hier $\Delta\delta - 0.34$ ppm. Bei einem ähnlichen Vergleich zwischen **48** und **47** ergibt sich für H_y allerdings nur eine Änderung von $\Delta\delta - 0.08$ ppm. Ganz allgemein wird für das Brückenkopfproton der Dirole dann ein Signal bei höherem Feld (δ 2.10 ppm) gefunden, wenn die benachbarte Hydroxylgruppe in *exo*-Stellung angeordnet ist. Bei *endo*-Stellung der vicinalen Hydroxylgruppe befindet sich das Brückenkopfprotonensignal mit δ 2.22 ppm zwar wenig aber gleichmäßig in allen Verbindungen bei tieferem Feld. Das Molekülmodell zeigt, daß der Diederwinkel Brückenkopf-H/*exo*-OH etwa 30°, der von Brückenkopf-H/*endo*-OH dagegen etwa 90° beträgt. Die Winkelverkleinerung beim Übergang von *endo*- zu *exo*-Form sollte nach den obigen Überlegungen zu einer geringen Verschiebung des Brückenkopfsignals zu höherem Feld in der *exo*-Form führen, wie es entsprechend beobachtet wurde ($\Delta\delta - 0.1$ ppm).

Beschreibung der Versuche

Dünnschichtchromatographie: Alle Reaktionsansätze wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel G nach *Stahl* untersucht. Laufmittel: Benzol/Aceton in verschiedenen Mischungsverhältnissen, Benzol/Essigester (5:1) bei Ketoacetaten. Sprühmittel: $KMnO_4$ -Lösung, nach dem Entwickeln Nachsprühen mit Bromkresolgrünlösung zur Haltbarmachung der Flecken. Zum Sichtbarmachen von Ketonen kann 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung verwendet werden.

Spektren: NMR: A 60 und HA 100 von Varian, Lösungen von 15–30 mg Substanz in D_2O , $CDCl_3$ oder $DMSO-d_6$. Innerer Standard: TMS bzw. DSS. IR: Infracord von Perkin-Elmer. H-Brückenbanden wurden im Gitterspektrographen 421 von Perkin-Elmer vermessen. Lösungsmittel: CCl_4 oder CCl_3H , Küvette: „Infrasil“, 0.2–0.5 mg Substanz pro ccm Lösungsmittel.

Gaschromatographie: Alle Reaktionsansätze wurden gaschromatographisch verfolgt. Gerät: F 6 von Perkin-Elmer mit Flammenionisationsdetektor. Verwendete Kapillarsäulen:

²⁴⁾ K. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. **105**, 1028 (1972), nachstehend.

50 m mit Marlophen + 1% KOH, 50 m Polyäthylenglykol (R-Säule), 50 m Polyphenyläther. Zur quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme wurden zwei elektronische Integratoren herangezogen: Perkin-Elmer D2 Digitalintegrator und CRS 100 Digitalintegrator mit automatischer Nulliniendriftkorrektur von Infotronics.

Analysenproben: Bei der katalytischen Oxydation von Mono-alkoholen wurden die Oxydationslösungen direkt eingespritzt. Bei den Diolen und Ketolen wurden die abgenommenen Proben in 10-ccm-Schliffkölbchen im Rotationsverdampfer bei 40° Wasserbadtemperatur eingedampft und mit Benzol azeotrop entwässert. Der trockene Rückstand wurde mit einem Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid versetzt und diese Lösung ca. 10 Min. später eingespritzt (Polyphenyläthersäule). Die relativen Retentionszeiten sind in Tab. 2 wiedergegeben. Es ist auch eine gaschromatographische Analyse der Trimethylsilyläther möglich²⁵⁾. Hierzu wurden in kleinen Probenröhrchen mit Polyäthylenverschluß wenige Milligramm Substanz in 0.3 ccm trockenem, reinem Chinolin, das unter Luftabschluß und im Dunkeln aufbewahrt werden muß, gelöst und 0.15 ccm eines Gemisches von Hexamethyldisilazan und Trimethylsilylchlorid (2:1) zugegeben. Es wurde leicht umgeschüttelt und der augenblicklich ausfallende farblose Niederschlag abzentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde direkt in den Gaschromatographen eingespritzt. An der Säule Polyäthylenglykol wurden folgende relativen Retentionszeiten gefunden: Diole bezogen auf 1: 1 (1.00), 4 (1.12), 6 (0.82), 7 (1.27), 10 (1.55), 12 (1.36), 19 (1.13), 23 (0.93); Ketole bezogen auf 2: 2 (1.00), 5 (0.83), 8 (1.55), 11 (1.28), 20 (1.47), 24 (1.11).

Tab. 2. Relative Retentionszeiten bei der Gaschromatographie der Bis-trifluoacetate der Bicyclo[2.2.1]heptandiole und des Mono-trifluoacetats der Bicyclo[2.2.1]heptanketole (50 m Polyphenyläther-Kapillarsäule)

	Substanz	Konfiguration	rel. Retentionszeit	Lit.
<i>Diole</i> *)	1	2 <i>endo</i> -3 <i>endo</i>	1.00	5)
	4	2 <i>exo</i> -3 <i>exo</i>	1.00	5)
	6	2 <i>exo</i> -3 <i>endo</i>	0.62	6)
	7	2 <i>endo</i> -5 <i>endo</i>	1.14	7,8)
	10	2 <i>exo</i> -5 <i>exo</i>	0.99	6,8-10)
	12	2 <i>endo</i> -5 <i>exo</i>	0.91	7-11)
	13	2 <i>endo</i> -6 <i>endo</i>	1.94	8)
	16	2 <i>exo</i> -6 <i>exo</i>	0.85	6)
	18	2 <i>endo</i> -6 <i>exo</i>	0.81	—
	19	2 <i>exo</i> -7 <i>syn</i>	1.49	5,12-14)
	23	2 <i>exo</i> -7 <i>anti</i>	0.75	5,12-15)
	25	2 <i>endo</i> -7 <i>anti</i>	0.77	—
26	2 <i>endo</i> -7 <i>syn</i>	0.70	—	
<i>Ketole</i> **)	2	2-on-3 <i>endo</i> -ol	1.00	16,17)
	5	2-on-3 <i>exo</i> -ol	0.90	17)
	8	2-on-5 <i>endo</i> -ol	1.22	8)
	11	2-on-5 <i>exo</i> -ol	1.05	8)
	14	2-on-6 <i>endo</i> -ol	1.33	8)
	17	2-on-6 <i>exo</i> -ol	1.10	8,18)
	20	2-on-7 <i>syn</i> -ol	1.04	—
	21	7-on-2 <i>exo</i> -ol	1.05	19)
24	2-on-7 <i>anti</i> -ol	0.87	8,20)	

*) Bezogen auf 2 *endo*-3 *exo*-Bis-trifluoroacetoxy-bicyclo[2.2.1]heptan.

**) Bezogen auf 3 *endo*-Trifluoroacetoxy-bicyclo[2.2.1]heptanon-(2).

²⁵⁾ C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2497 (1963).

Oxydationsansätze

Die katalytischen Oxydationen für die qualitative und quantitative Auswertung wurden in einer thermostatisierten Mikrohydrierapparatur nach *Grewe* ausgeführt. Substanzmenge: 50 bis 100 mg, Lösungsmittelvolumen: 4 bis 5 ccm. Zur Entnahme von Analysenproben wurde der magnetische Pendelrührer abgestellt, das aufgewirbelte Pt-Pulver absitzen gelassen und mittels einer langen Injektionskanüle durch das Küchen eines Schliffhahnes die Menge von jeweils 0.05 bis 0.1 ccm entnommen. Bei der Oxydation der leicht flüchtigen bicyclischen Mono-alkohole wurde der Innenraum des Oxydationsgefäßes von der übrigen Apparatur (Bürette und Leitungssystem) durch Aufsetzen eines massiven, geheizten V2A-Schliffstückes abgetrennt. Zugang zum Inneren war nur gegeben durch die enge Bohrung dieses Verschlusses, die mit einer eingepreßten Viton-B-Scheibe verschlossen war. Zufuhr von Sauerstoff und Entnahme der Proben geschah nach Bedarf durch Einstechen einer Injektionskanüle, die entweder mit dem Bürettensystem verbunden war oder an der Saugspritze aufgesteckt war. Katalysatormenge: je nach Reaktivität des Substrates 20, 50 oder 100% der eingesetzten Substratmenge.

Katalysator

Sowohl für die analytischen als auch für die präparativen Oxydationsansätze wurde in allen Fällen ein Platinkatalysator nach *Adams* verwendet, der durch Reduktion von PtO_2 mit Wasserstoff hergestellt wurde. Der Katalysator wurde nach beendiger H_2 -Aufnahme eine Nacht lang mit H_2 -Atmosphäre geschüttelt, da sich auf Grund von Vorversuchen diese Form als am längsten wirksam erwiesen hatte. Das Pt-Pulver wurde abgesaugt und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Dieser in größerer Menge hergestellte Katalysator wurde für sämtliche analytischen Ansätze einmal verwendet, um eine stets gleiche Aktivität zu gewährleisten.

Oxydation des Diols 1⁵⁾

Analytisch: 100 mg **1** wurden in 5 ccm Wasser mit 50 mg Katalysator wie oben beschrieben oxydiert. Nach 60 Min. war die theoretische Menge O_2 aufgenommen, Produkt: **2**^{16,17)}, wenig **3** (chromatogr.).

Präparativ: 4.0 g **1** wurden in 200 ccm Wasser mit 1.5 g Katalysator in einer Schüttelente mit Sauerstoff 60 Min. oxydiert (Sauerstoffaufnahme 65%). Das durch azeotrope Destillation mit Benzol vom Wasser befreite Produkt wurde direkt i. Vak. bei 0.1 Torr bei 120° sublimiert. Nach anfänglich rascher Sublimation hinterblieb ein erheblicher Rückstand, der noch beträchtliche Mengen an Keton enthielt, aber infolge Zersetzung nicht weiter sublimiert werden konnte. Ausb. 30% **2**, in IR- und NMR-Spektrum identisch mit authent. Probe^{16,17)}.

Wurde die Lösung von **1** 24 Stdn. oxydiert, so betrug der pH-Wert 2.5. Die wäbr. Lösung wurde mit NaOH auf pH 7.2 gebracht und auf ein kleines Vol. eingengt. Um neutrale Produkte zu entfernen, wurde zweimal ausgeäthert, mit konz. Schwefelsäure angesäuert und bei 0° aufbewahrt. In zwei Fraktionen wurden insgesamt 2.22 g der Dicarbonsäure **3** gewonnen (43%). Schmp. 121.5°.

3endo-Acetoxy-norbornanon-(2)-semicarbazon (Semicarbazon des Acetates von **2**): 5.0 g Diol **1** wurden in 180 ccm Aceton/Wasser (2 : 1) in einer Schüttelente mit 1.0 g Adams-Katalysator oxydiert. Nach Aufnahme der theoretisch notwendigen Menge von 480 ccm O_2 wurde die Oxydation beendet, abdestilliert und mit Benzol nachdestilliert. Das trockene Rohprodukt wurde in 50 ccm Pyridin mit 10 ccm Acetanhydrid versetzt und 50 Stdn. bei 22° gehalten. Lösungsmittel und Acetanhydrid wurden im Rotationsverdampfer abgezogen und das zurückbleibende braune Öl bei 12 Torr destilliert. Hauptfraktion bei 125.5–129.5°. Gelbe viskose Flüssigkeit, die bei nochmaliger Destillation Sdp. 125.5–126.5° zeigte. Ausb. 4.1 g (63%).

Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß das Öl zu 85% aus dem Acetat des Ketols **2** und zu 15% aus dem Diacetat des Diols **1** bestand. 1.0 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 1.0 g Kaliumacetat wurden in wenig heißem Wasser gelöst und 1.0 g des erhaltenen Öles mit 3 ccm Äthanol hinzugefügt. Nach 1 Stde. auf dem Wasserbad bei 70° hatten sich farblose Kristalle abgeschieden. Zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser ergab 650 mg (49%). Schmp. 221–223° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O_3$ (225.3) Ber. C 53.32 H 6.71 N 18.65 Gef. C 53.25 H 6.79 N 18.62

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketols 2: Schmp. 213°.

$C_{13}H_{14}N_4O_5$ (306.2) Ber. C 50.97 H 4.61 N 18.29 Gef. C 51.00 H 4.34 N 18.02

Oxydation des Diols 4: *Analytisch*: Wie bei **1**. Oxydation sehr viel langsamer und unvollständig, bei 20° bis höchstens 50% Produkt **5**¹⁷⁾.

3exo-Acetoxy-norbornanon-(2)-semicarbazon (Semicarbazon des Acetates von **5**): 1.5 g *Diol 4* wurden in 50 ccm Aceton/Wasser (2:1) in einer heizbaren Schüttelente bei 50° mit 1.0 g Adams-Katalysator oxydiert. *Sauerstoff*-Aufnahme: 195 ccm. Wie bei **2** (oben) wurde das Rohprodukt mit 3 ccm *Acetanhydrid* in 20 ccm Pyridin acetyliert und anschließend destilliert. Im Bereich von 125–135°/12 Torr konnten 290 mg (20%) eines gelben Öles aufgefangen werden. Aus dem nichtdestillierbaren Rückstand ließen sich durch Fällen mit Äther 150 mg *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid gewinnen. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß das Öl nur zu 50% aus dem *Acetat des Ketols 5* bestand, der übrige Anteil war Diacetat des Diols **4**. Dieses Gemisch wurde wie bei **2** (oben) angegeben zum *Semicarbazon* umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser Ausb. 90 mg (45%). Schmp. 224–227° (Zers.).

$C_{10}H_{15}N_3O_3$ (225.3) Ber. C 53.32 H 6.71 N 18.65 Gef. C 53.34 H 6.74 N 18.50

*Oxydation des Diols 6⁶⁾: *Analytisch*: Wie bei **1**. Oxydation noch langsamer als bei **4** und bei 20° unvollständig, Produkt **5**¹⁷⁾.*

*Oxydation des Diols 7^{7,8)}: *Analytisch*: Wie bei **1**. Bei 20° sehr schnelle Oxydation zu **8**⁸⁾ und schnelle Weiteroxydation zum *Diketon 9*.*

*Oxydation des Diols 10^{6,8–10)}: *Analytisch*: Wie bei **1**. Bei 20° sehr langsame Oxydation zu **11**⁸⁾, langsame Weiteroxydation zum *Diketon 9*.*

Oxydation des Diols 12^{7–11)}

Analytisch: Wie bei **1**. Bei 20° schnelle Oxydation zum *Ketol 11*⁸⁾, langsame Weiteroxydation zum *Diketon 9*. Langsame Oxydation zum *Ketol 8*. Daher **11** Hauptoxydationsprodukt.

Präparativ: 3 g des *Diols 12* wurden in 150 ccm Wasser solange oxydiert, bis 290 ccm *Sauerstoff* aufgenommen waren. Nach dem Gaschromatogramm bestand das erhaltene Substanzgemisch aus etwa 40% *Ketol*, davon waren 93.5% **11** und 6.5% **8**. Die Trennung erfolgte an 300 g Kieselgel mit dem Laufmittel Benzol/Aceton (2:3). Aus den ersten Fraktionen konnten insgesamt 750 mg *Bicyclo[2.2.1]heptandion-(2.5)* (**9**) gewonnen werden. Die nächsten Fraktionen ergaben 920 mg *Ketol*gemisch als farblose hygroskopische Kristalle. Schmp. 124°. Das reine *Ketol 11* zeigt nach *Krieger*⁸⁾ Schmp. 132–133.5°. Die Schmelzpunktsdepression dürfte auf einem geringen Anteil von **8** beruhen. IR- und NMR-Spektren stehen mit der Struktur **11** in guter Übereinstimmung.

3exo-Hydroxy-norbornanon-(2)-oxim (Oxim von **11**): 0.4 g *Hydroxylamin · KCl* und 0.56 g Kaliumacetat wurden mit 0.5 ccm Wasser und 3 ccm Äthanol 10 Min. geschüttelt. Das ausgeschiedene KCl wurde abfiltriert und mit 1 ccm Äthanol gewaschen. 0.15 ccm dieser Lösung wurden mit einer Lösung von 30 mg *Ketol 11* in 0.2 ccm Äthanol versetzt und das Gemisch

24 Stdn. auf 50° erhitzt. Es wurde mit 1 ccm Äther versetzt, der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat zur Trockne eingengt, in Essigester aufgenommen, mit Petroläther versetzt und bei -20° zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther ergaben sich 10 mg *Oxim*, Schmp. 143–144°. IR (KBr): C=N-Doppelbindung bei 1182/cm.

C₇H₁₁NO₂ (141.2) Ber. C 59.54 H 7.85 N 9.92 Gef. C 59.49 H 7.65 N 10.12

2endo-6endo-Dihydroxy-norbornan (**13**): Nach *Krieger*⁸⁾ wurde *endo-Acetoxy-norbornan* mit CrO₃ oxydiert, wobei folgende Produkte erhalten wurden: 50.7% *Sendo-Acetoxy-norbornanon*-(2), 34.2% *6endo-Acetoxy-norbornanon*-(2), 2.2% *2endo-Acetoxy-norbornanon*-(7) und 7.1% *3endo-Acetoxy-norbornanon*-(2). Durch Destillation an einer Ringspaltsäule konnte reines *Sendo-Acetoxy-norbornanon*-(2) abgetrennt werden, das nach *Krieger*⁸⁾ in die Diole **7** und **12** umgewandelt wurde. Der noch unreine Anteil von *6endo-Acetoxy-norbornanon*-(2) wurde mit LiAlH₄ zum Diol reduziert. Durch Umkristallisation konnte hieraus ein Diol **13** isoliert werden, das nur noch 3% Diol **18** und 4% Diol **1** enthält. Dieses Produkt läßt sich auch für die Raney-Ni-Isomerisierung⁶⁾ von Diol **13** zum Diol **16** einsetzen.

*Oxydation des Diols 13*⁸⁾: *Analytisch*: Wie bei **1**. Bei 20° äußerst schnelle Oxydation zum Ketol **14**⁸⁾. Die Weiteroxydation führte zu einem Produkt, dessen chromatographische Eigenschaften für ein Diketon **15** sprechen, das jedoch infolge seiner Zersetzlichkeit nicht rein isoliert werden konnte.

*Oxydation des Diols 16*⁶⁾: *Analytisch*: Wie bei **1**. Bei 20° äußerst langsame Oxydation zum Ketol **17**^{8,18)}.

2endo-6exo-Dihydroxy-norbornan (**18**): 108 g *exo-Acetoxy-norbornan* (hergestellt aus Norbornen, Eisessig und BF₃-Ätherat als Katalysator), 560 ccm Essigsäure, 560 ccm Acetanhydrid und 226 g CrO₃ wurden nach *Krieger*⁸⁾ umgesetzt. Die Reaktionstemperatur wurde zur Erhöhung der Ausbeute auf 85° gesteigert. Es konnten neben 4.4 g Ausgangsprodukt (Sdp.₁₀ 73°) 45.5 g Ketoacetatgemisch erhalten werden (40.4%), Sdp._{0,1} 80.0°. In eine Lösung von 25 g des Ketoacetatgemisches in 500 ccm Äther wurden im Laufe von 2 Stdn. eine Aufschlammung von 12 g LiAlH₄ in 500 ccm Äther eingetropf und 2.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Zerstörung überschüss. LiAlH₄ wurden langsam 300 ccm Essigester zugegeben. Die Zersetzung des Komplexes erfolgte mit Hilfe eines Na₂SO₄-Breies, der kurz vorher angesetzt worden war. Tags darauf wurde Na₂SO₄ sicc. hinzugefügt und filtriert. Rohausb. nach Entfernung des Lösungsmittels: 18.6 g (98%). Auf insgesamt 4 Chromatographiesäulen (55.0 × 3.5 cm) wurden zusammen 3.81 g des erhaltenen Diolgemisches getrennt. Laufmittel Benzol/Aceton (3 : 2). Die jeweils letzten Fraktionen der Säulen enthielten insgesamt 590 mg eines zu 93% angereicherten *Diols* (**18**). Schmp. 183–185°. IR: 991, 1045 und 1080/cm.

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.23 H 9.80

Oxydation des Diols 18: *Analytisch*: Wie bei **1**. **18** wurde bei 20° erheblich langsamer als **13**, aber erheblich schneller als **16** zum Ketol **17**^{8,18)} oxydiert.

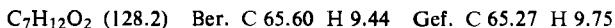
7syn-Hydroxy-norbornanon-(2) (**20**) (Oxydation von **19**): 2.0 g säulenchromatographisch (Kieselgel „Hermann“ mit Benzol/Aceton 4 : 3) gereinigtes, isomerenfreies Diol **19**^{5,12–14)} in 100 ccm Wasser wurden in einer Schüttelente mit 0.5 g Adamskatalysator in reinem Sauerstoff katalyt. oxydiert. Temp. 20°, *Sauerstoff*-Aufnahme nach 3.5 Stdn. 175 ccm (theoret. erforderliche Menge). pH-Wert der Lösung: 5.5 bis 6.0. Die gaschromatographische Analyse erwies 90proz. Umsatz des Diols **19**. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Benzol/Aceton 4 : 1) ergab neben 1.4 g Ketol (78%, bez. auf umgesetztes Diol) etwa 50 mg einer labilen Substanz, die wahrscheinlich das Dion **22** darstellt (aufgespaltene CO-Schwingung im IR). Das Ketol besteht laut Gaschromatogramm zu 95% aus *Ketol* **20** und zu 5% aus *Ketol* **21**¹⁹⁾. Schmp. 136–137°.

C₇H₁₀O₂ (126.2) Ber. C 66.65 H 7.99 Gef. C 66.35 H 7.82

Oxydation des Diols 23^{5,12-15}: *Analytisch*: Wie bei 1. Die Oxydation bei 20° lief ganz erheblich langsamer als bei 19 ab. Das *Ketol 24*^{8,20} wurde zu 98%, das *Ketol 21*¹⁹ nur zu etwa 2% erhalten.

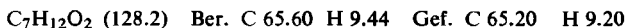
Präparativ: 500 mg *Diol 23* wurden in 1proz. wäbr. Lösung mit 250 mg Pt-Katalysator bei 40° oxydiert. Da nur sehr wenig Sauerstoff aufgenommen wurde, mußte die Oxydation unterbrochen und mit einer neuen Menge Pt-Katalysator fortgesetzt werden. Gesamtaufnahme an *Sauerstoff* 75 ccm. Nach dem Einengen wurde das Rohprodukt (450 mg) an einer Kieselgelsäule (28.0 × 1.8 cm) aufgetrennt. Laufmittel Benzol/Aceton (35:15). Die Hauptfraktionen ergaben nach anschließender Sublimation 160 mg reines *Ketol 24* (33%). Schmp. 148–149° (Lit.⁸): 146–147°. Nach längerem Erhitzen am Schmelzpunkt ergab sich ein reproduzierbarer Schmp. 125–126°, ohne daß sich die Substanz veränderte. IR- und NMR-Spektren standen mit der Struktur in guter Übereinstimmung.

2endo-7anti-Dihydroxy-norbornan (25): 2 g eines Diolgemisches¹² der Zusammensetzung: 83.4% *Diol 23*, 10.1% *Diol 12*, 4.0% *Diol 10*, 1.4% *Diol 6* und 1.1% *Diol 19* wurden in 100 ccm Wasser mit 1 g Pt-Katalysator, wie oben beschrieben, katalytisch oxydiert. Gesamtaufnahme an *Sauerstoff* 215 ccm in 3 Stdn. (theoretisch 175 ccm). Zweifache säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Benzol/Aceton 35:15) ergab 380 mg eines diolfreien, farblosen Produktes (23%, bez. auf *Diol 23*, die anderen Diole sind bei dieser Arbeitsweise praktisch völlig bis zum Dion bzw. bis zur Dicarbonsäure oxydiert worden). 200 mg des erhaltenen *Ketols* wurden in 50 ccm Wasser mit *Na-Amalgam* reduziert, wobei der pH-Wert zwischen 5 und 7 gehalten wurde. Nachdem chromatographisch kein *Ketol* mehr nachweisbar war, wurde eingengt und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Der unlösliche Teil wurde in Wasser aufgenommen und dieses mehrmals mit Essigester extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Aceton- und Essigester-Extrakte blieben 150 mg (74%) Rohprodukt (92% **25** und 8% **23**) zurück. Die durch Sublimation gereinigte Substanz hat Schmp. 192–193°. IR (KBr): 1008, 1037, 1078, 1090, 1155 und 1168/cm.



Oxydation des Diols 25: *Analytisch*: Wie bei 1. Das *Diol* war bei 20° überraschend gut zu oxydieren zum *Ketol 24*^{8,20}. Es war das am schnellsten oxydierbare an C-7 substituierte *Diol*.

2endo-7syn-Dihydroxy-norbornan (26): 480 mg des bei der katalytischen Oxydation des *Diols 19* erhaltenen *Ketolgemisches* wurden in 50 ccm Wasser mit *Na-Amalgam* reduziert, wobei der pH-Wert zwischen 5 und 7 gehalten wurde. Nachdem dünn-schichtchromatographisch kein *Ketol* mehr nachzuweisen war, wurde die Lösung zur Trockene eingengt, zweimal mit Aceton extrahiert, das Unlösliche in Wasser aufgenommen und dieses mehrmals mit Essigester extrahiert. Nach Einengen der Lösungsmittel blieben 430 mg (88%) eines *Diolgemisches* der Zusammensetzung 75.5% *Diol 26*, 18.2% *Diol 19* und 6.3% *Diol 23* zurück. Durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel mit Benzol/Aceton 4:3) konnte ein zu 98% reines *Diol 26* erhalten werden. Schmp. 184–187°. IR (KBr): 1020, 1050, 1070, 1120, 1150 und 1180/cm.



Oxydation des Diols 26: *Analytisch*: Wie bei 1. Sehr langsam, fast so langsam wie **23**, oxydierbar zum *Ketol 20*.