

Kurt Heyns, Günther Rüdiger und Hans Paulsen

Selektive katalytische Oxydationen, XXXI¹⁾

Raney-Nickel-Isomerisierungen von Bicyclo[2.2.1]heptandiolen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 25. Oktober 1971)

■
Bicyclo[2.2.1]heptandiole lassen sich mit Raney-Nickel in Wasser oder Essigester bei 60–85° isomerisieren. Es werden bevorzugt 2*endo*-6*endo*-Diol 1 in 2*exo*-6*exo*-Diol 3, 2*endo*-3*endo*-Diol 4 in 2*endo*-3*exo*-Diol 5 und 2*endo*-5*endo*-Diol 7 in 2*exo*-5*exo*-Diol 9 isomerisiert. Die Reaktion erfolgt über einen gekoppelten Dehydrierungs- und Hydrierungsschritt, bei dem eine Ketol-Zwischenstufe durchlaufen wird. 2*endo*-3*exo*-5*exo*-6*exo*-Tetrahydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan wurde durch Raney-Nickel-Isomerisierung synthetisiert.

Selective Catalytic Oxidations, XXXI¹⁾

Raney Nickel Induced Isomerisations of Bicyclo[2.2.1]heptanediols

Bicyclo[2.2.1]heptanediols can be isomerized by Raney nickel in water or ethyl acetate at 60–85°C. Preferably isomerized are 2*endo*-6*endo*-diol 1 to yield 2*exo*-6*exo*-diol 3, and 2*endo*-3*endo*-diol 4 to yield 2*endo*-3*exo*-diol 5, and 2*endo*-5*endo*-diol 7 to yield 2*exo*-5*exo*-diol 9. The reaction proceeds by a dehydrogenation and hydrogenation step via a ketol intermediate. 2*endo*-3*exo*-5*exo*-6*exo*-tetrahydroxy-bicyclo[2.2.1]heptane was synthesized by Raney nickel isomerisation.

■
Bei dem Versuch, durch Hydrierung mit Raney-Nickel in Dioxan/Essigester aus in α -Stellung deuteriertem Norbornanon das entsprechende Norborneol darzustellen, beobachteten wir die Bildung von *endo*-Norborneol und *exo*-Norborneol im Verhältnis 4 : 5. Dieser Befund ist überraschend, da bei der Hydrierung von Norbornanon der Wasserstoff von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite angelagert werden sollte²⁾, was zur bevorzugten Bildung von *endo*-Norborneol führen müßte. In der Tat liefert die Hydrierung mit Platinkatalysator ein Gemisch von 92% *endo*- und 8% *exo*-Norborneol. Das oben erhaltene veränderte Mengenverhältnis kann kaum mit der Wirkung eines sekundären Isotopieeffektes erklärt werden. Wir vermuteten vielmehr, daß die Hydrierung mit Raney-Nickel von Isomerisierungsreaktionen begleitet wird.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde reines *exo*-Norborneol mit Raney-Nickel in Essigester unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Hierbei wurde die Bildung von

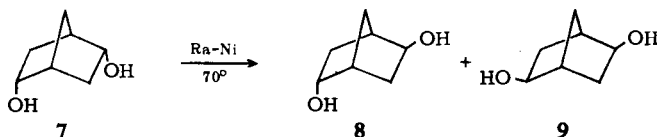
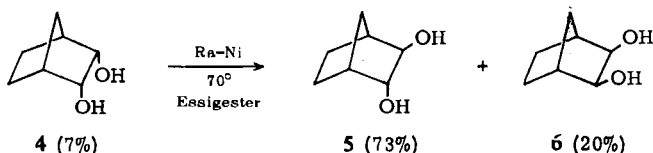
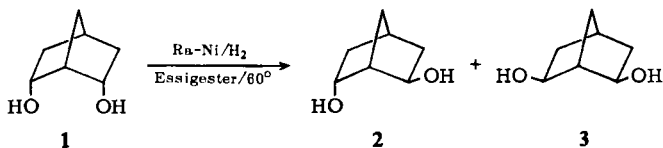
¹⁾ XXX. Mittel.: K. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. 105, 1004 (1972), vorstehend.

²⁾ K. Adler und G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 525, 183, 221 (1936).

endo-Norborneol nachgewiesen. Eine vollständige Gleichgewichtseinstellung wurde erreicht, wenn Essigesterlösungen von *exo*- oder *endo*-Norborneol oder Gemischen der beiden Verbindungen vier Tage bei 20° mit Raney-Nickel geschüttelt wurden. Die Zusammensetzung betrug dann in jedem Fall 31.5–32.0% *exo*-Norborneol und 68.5–68.0% *endo*-Norborneol. Man kann annehmen, daß die Isomerisierungen über eine Keto-Zwischenstufe ablaufen und daß Dehydrierungen mit unmittelbar folgenden Hydrierungen gekoppelt sind³⁾.

Wir haben die von *DePuy* und *Story*⁴⁾ zur Äquilibrierung anderer Norbornanderivate verwendete Reaktion mit Aluminiumisopropylat und Aceton auch auf die Isomerisierung von Norborneol angewandt. Die Zusammensetzung des Isomerisierungsgemisches betrug hierbei 61% *endo*-Norborneol und 39% *exo*-Norborneol. Der geringe Unterschied zu dem obigen Wert kann möglicherweise auf einer Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichtes beruhen.

Eine Anwendung der Raney-Nickel-Isomerisierung bietet sich in der Bicyclo[2.2.1]-heptandiol-Reihe. Das nach *Krieger*^{1,5)} dargestellte 2*endo*-6*endo*-Dihydroxy-norbornan (1) läßt sich in Essigester mit Raney-Nickel praktisch vollständig isomerisieren. Als Hauptprodukt wird neben 2¹⁾ das bisher unbekannte 2*exo*-6*exo*-Dihydroxy-norbornan (3) gebildet, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Aceton nach Umkristallisation in 95proz. Reinheit gewonnen werden konnte. Die symmetrische Struktur von 3 folgt aus dem NMR-Spektrum¹⁾, das für die beiden zu den OH-Gruppen geminal stehenden Protonen ein Quartettsignal bei δ 3.70 ppm aufweist. Die Brückenkopfprotonen 1-H und 4-H erscheinen bei 2.16 und 2.33 ppm.



Von den drei Diolen 1, 2 und 3 ist aus sterischen Gründen das Diol 3 ohne Zweifel am stabilsten und das Diol 1 am wenigsten stabil. Durch fortlaufende Dehydrierungs-

³⁾ H. C. Brown und J. Muzzio, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2811 (1966).

⁴⁾ C. H. DePuy und P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. **82**, 627 (1960).

⁵⁾ H. Krieger, Dissertation, Univ. Turku (Finnland), Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A **2**, 109 (1961).

und Hydrierungsvorgänge dürfte sich das Gleichgewicht über Ketol-Zwischenstufen einstellen. Im Gaschromatogramm des Isomerisierungsgemisches erscheinen in geringer Menge zwei Substanzen, die auf Grund chromatographischer Eigenschaften vermutlich als *cis*- und *trans*-3-Hydroxy-cyclopentyläthylalkohol angesprochen werden können, und deren Entstehung durch Hydrierung von 3-Oxo-cyclopentylacetaldehyd gut verständlich ist. Das bei der Isomerisierung als Zwischenstufe angenommene 6-*exo*-Hydroxy-norbornanon-(2) zerfällt nach *Meinwald*⁶⁾ bei Alkalieinwirkung leicht in 3-Oxo-cyclopentylacetaldehyd. Alkalireste aus dem Raney-Nickel dürften für diese Umlagerung verantwortlich zu machen sein.

Das nach keiner Methode bisher zugängliche Diol **5** ist durch Raney-Nickel-Isomerisierung des Diols **4**⁷⁾ sehr leicht zu gewinnen. Am schnellsten erfolgt die Isomerisierung in Essigester bei einem Druck von 50 Torr ohne Wasserstoffatmosphäre bei 70°. Nach 55 Stdn. wird ein konstanter Gehalt von 73% Diol **5** erreicht. Im Isomerisierungsgemisch läßt sich chromatographisch niemals die Ketol-Zwischenstufe nachweisen. Das Ketol wird offenbar stets schnell wieder zum Diol hydriert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Isomerisierung dürfte somit die Dehydrierung der Diole sein. Die beobachtete Reaktionsbeschleunigung bei vermindertem Druck steht hiermit in guter Übereinstimmung, da bei geringerem Wasserstoffdruck der Dehydrierungsschritt erleichtert werden sollte. Die Isomerisierungsreaktion läßt sich mit gleich gutem Erfolg auch in Wasser als Lösungsmittel durchführen. Zur präparativen Gewinnung des Diols **5** ist es günstig, das Isomerisierungsgemisch mit Aceton umzusetzen, da Diol **4**⁷⁾ und Diol **6**⁷⁾ leicht die entsprechenden Isopropylidenverbindungen liefern, die gut vom nicht reagierenden Diol **5** abgetrennt werden können.

Die erhöhte Stabilität von Diol **5** ist gut zu verstehen, da Diol **5** im Gegensatz zu Diol **4** und Diol **6** keine ekliptische Anordnung der Hydroxylgruppen besitzt. Das NMR-Spektrum von **5**¹⁾ steht mit der Struktur in guter Übereinstimmung. In einer 10⁻³ molaren Lösung von **5** in CCl₄⁸⁾ wird keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung gefunden. Die katalytischen Oxydationen der Diole **5** und **6** liefern identische Ketole¹⁾.

Auch eine Isomerisierung von 2.5-Diolen wie **7**^{5,9)} ist möglich. Das Diol **7** wird bei Gegenwart von Raney-Nickel in Wasser oder Essigester fast vollständig zu einem Gemisch der Diole **8**^{5,9-12)} und **9**^{5,9-11)} im Verhältnis 2 : 3 umgewandelt. Die geringe Stabilität von Diol **7** ist aus sterischen Gründen verständlich. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Isomerisierung von Diol **1**.

Bei der Isomerisierung der 2.7-Diole sind vier Isomere zu erwarten. Zur Isomerisierung wurde reines Diol **10**^{7,13-15)} in Wasser bei 90° in Gegenwart von Raney-Nickel

⁶⁾ *J. Meinwald* und *B. C. Cadoff*, *J. org. Chemistry* **27**, 1539 (1962).

⁷⁾ *H. Kwart* und *W. G. Vosburgh*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5400 (1954).

⁸⁾ *L. P. Kuhn*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2492 (1952).

⁹⁾ *J. Meinwald*, *J. K. Crandall* und *P. G. Gassmann*, *Tetrahedron* [London] **18**, 815 (1962).

¹⁰⁾ *J. D. Roberts*, *E. R. Trumbull*, *W. Bennett* und *R. Armstrong*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3116 (1950).

¹¹⁾ *H. Toivonen*, *Suomen Kemistilehti* **B 35**, 47 (1962); **B 31**, 354 (1958).

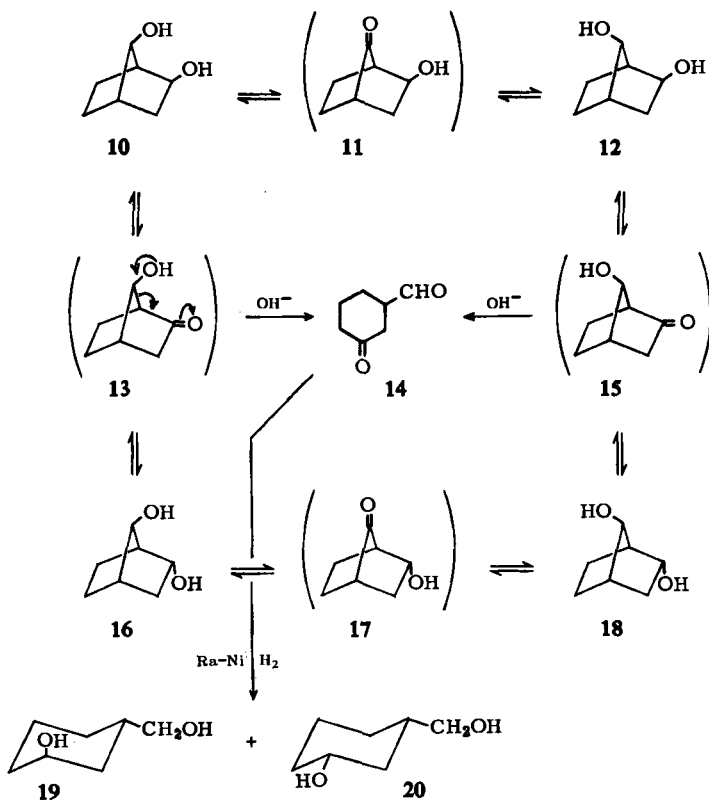
¹²⁾ *H. B. Henbest* und *B. Nicholls*, *J. chem. Soc.* [London] **1959**, 222.

¹³⁾ *H. Krieger*, *Suomen Kemistilehti* **B 31**, 340 (1958).

¹⁴⁾ *S. F. Birch*, *W. S. Oldham* und *E. A. Johnson*, *J. chem. Soc.* [London] **1947**, 818.

¹⁵⁾ *H. M. Walborsky* und *D. F. Loncrini*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5396 (1964).

umgesetzt. Hierbei ergab sich folgende Produktverteilung: 36,8% **10**^{7,13-15}), 33,5% **12**^{7,13-16}), 20,4% **16**¹⁾ und 9,3% **18**¹⁾. Zusätzlich wird aber im acetonlöslichen Teil des Reaktionsansatzes ein Gemisch von *cis*- und *trans*-1-Hydroxymethyl-cyclohexanol-(3) **19** + **20** gefunden. Dieses kann durch Hydrierung aus dem Cyclohexanon-carbaldehyd **14** entstehen. Die Bildung von **14** läßt sich wiederum gut durch alkalische Spaltung der als Zwischenstufe auftretenden Ketole **13** und **15** erklären, wobei das in Spuren notwendige Alkali aus dem Raney-Nickel stammt. Die Spaltung der Ketole **13** bzw. **15** zu **14** entspricht völlig der von *Meinwald*⁶⁾ aufgefundenen alkalischen Spaltung von *6*-*exo*-Hydroxy-norbornanon-(2) zum 3-Oxo-cyclopentylacetaldehyd. Damit ist nachgewiesen, daß bei der Raney-Nickel-Isomerisierung entsprechende Ketol-Zwischenstufen durchlaufen werden. Für die Reaktion der 2.7-Diole ist das sich somit ergebende vollständige Isomerisierungsschema in der Formelreihe **10**–**18** zu finden. Als acetonunlöslicher Teil des Reaktionsgemisches wurde ferner in geringer Menge das Natriumsalz der *cis*- und *trans*-3-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure isoliert, die offenbar ebenfalls aus dem Aldehyd **14** gebildet werden kann.



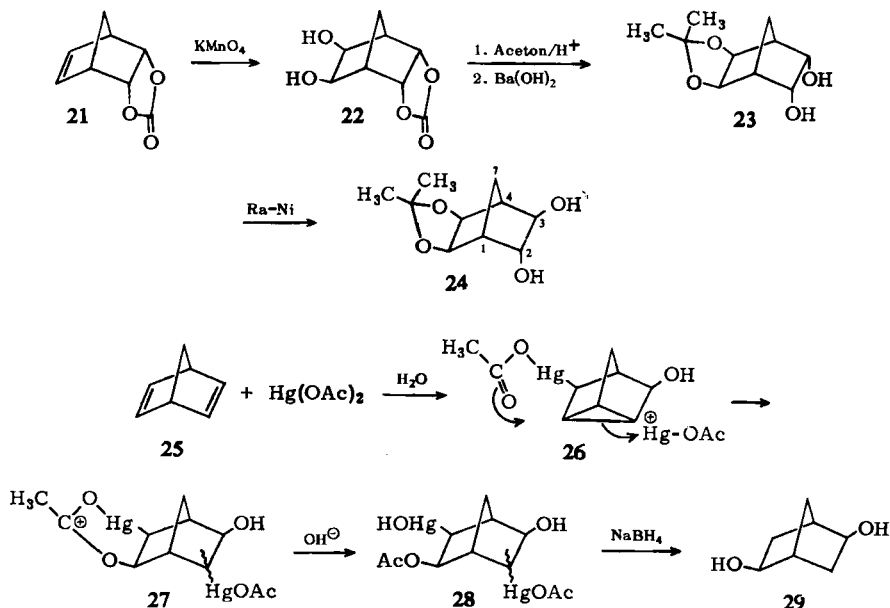
Wird die Reaktionszeit bei der Isomerisierung der 2.7-Diole verlängert, so ändert sich die oben angegebene Produktverteilung der vier Diole **10**, **12**, **16** und **18** nicht,

¹⁶⁾ J. K. Crandall, J. org. Chemistry **29**, 2830 (1964).

wohl aber steigt der Anteil des Nebenproduktes **19** + **20** laufend an. Offenbar wird über die irreversible Spaltung **13** → **14** (bzw. **15** → **14**) laufend Ketol-Zwischenstufe dem Isomerisierungsgemisch entzogen. Bei beliebiger Verlängerung der Reaktionszeit ist es somit möglich, das Diolgemisch vollständig abzubauen.

Um die Spaltungsreaktion **13** → **14** (bzw. **15** → **14**) zu unterbinden, wurde ein Raney-Nickel-Katalysator eingesetzt, der vorher mit verdünnter Salzsäure behandelt worden war, und ferner wurden der Reaktionslösung geringe Mengen verdünnter Salzsäure zugesetzt. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung der Nebenprodukte **19** + **20** nicht zu beobachten, die Isomerisierungsgeschwindigkeit allerdings stark herabgesetzt. Auch nach langen Reaktionszeiten (4 Tage) ist das Ausgangsdiol **10** noch in großem Überschuß vorhanden und eine vollständige Gleichgewichtseinstellung kann nicht erreicht werden. Die umgelagerten Diole **16**, **12** und **18** liegen dann im Verhältnis 13:4:1 vor. Da die Dehydrierung am C-7 der Diole allgemein am schwierigsten erfolgt¹⁾, dürfte die Reaktion **10** → **16** bevorzugt vor den Schritten **10** → **12** und **16** → **18** ablaufen. Der im letzten Fall gefundene hohe Anteil an Diol **16** läßt sich mit diesen Überlegungen gut erklären.

Die Raney-Nickel-Isomerisierung ist im Bereich weiterer Polyhydroxynorbornan-Verbindungen insbesondere zur Überführung von vicinalen *cis*-Diole in *trans*-Diole nützlich anzuwenden. Das durch Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und Vinylencarbonat gut zugängliche Norbornendiol-carbonat **21**¹⁷⁾ läßt sich mit Kaliumpermanganat unter geeigneten Bedingungen zu **22** *cis*-hydroxylieren¹⁸⁾. Anschließende



Reaktion mit Aceton und folgende alkalische Abspaltung der Carbonato-Gruppe ergibt die Mono-isopropyliden-Verbindung **23**. Dieses *cis*-Diol läßt sich mit Raney-

¹⁷⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1263 (1953).

¹⁸⁾ J. Paasivirta und P. Äyräs, Suomen Kemistilehti **B 43**, 281 (1970).

Nickel in Wasser bei 85° isomerisieren, wobei in hoher Ausbeute **24** erhalten wird, das durch saure Hydrolyse in das entsprechende freie Tetrol übergeführt werden kann. Das NMR-Spektrum von **24** steht mit der Struktur in guter Übereinstimmung.

Zur Ergänzung sei eine neue Synthese angegeben, nach der völlig isomerenfreies Diol **29** (\equiv **9**) zu gewinnen ist. Das nach den bisherigen Verfahren^{1,5)} dargestellte **29** enthält stets schwer abtrennbare Anteile von Isomeren¹⁾. Norbornadien **25** reagiert nach *Winstein*¹⁹⁾ und *Alexander*²⁰⁾ mit Quecksilbersalzen unter 2.6-homokonjugativer Addition zu einem Nortricyclen-Derivat vom Typ **26**. Läßt man Norbornadien **25** nach der Methode von *Brown*²¹⁾ mit 2 Mol Quecksilber(II)-acetat reagieren und reduziert das Quecksilberaddukt sofort mit NaBH₄, so erhält man isomerenfrei das Diol **29**. Die Stereospezifität der Umsetzung läßt sich am besten mit dem folgenden Reaktionsverlauf beschreiben. Im Primärschritt sollte in Übereinstimmung mit den oben genannten Befunden ein Mono-Addukt **26** des Nortricyclens gebildet werden. Dieses könnte in einer Nachbargruppenreaktion unter Öffnung des Cyclopropan-Ringes über **27** in das Bis-Addukt **28** übergehen. Die reduktive Entmercurierung liefert dann isomerenfrei das Diol **29**, welches bisher durch Umwandlung von **7** mittels Raney-Nickel als **9** nur im Gemisch mit **8** im Verhältnis 3:2 erhältlich war.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Alle Reaktionsansätze wurden dünn-schichtchromatographisch und gaschromatographisch untersucht. Beide Methoden wurden bereits eingehend beschrieben¹⁾. Die Diole wurden gaschromatographisch als Trifluoracetate analysiert¹⁾. NMR-Spektrum: A 60 und HA 100 Varian. IR-Spektren: Infracord und Gitterspektrograph 421 Perkin-Elmer.

2exo-6exo-Dihydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan (3): 180 mg eines Diolgemisches^{1,5)}, das neben 93% Diol 1 3% Diol 2 sowie 4% Diol 4 enthielt, wurden in einer 25-ccm-Schüttelente mit Heizmantel in 15 ccm Essigester gelöst und 60 Stdn. bei 60° mit 300 mg Raney-Nickel geschüttelt. In den Gasraum war Wasserstoff eingefüllt. Das erhaltene Rohprodukt bestand vorwiegend aus Diol 3 neben Diol 2¹⁾. Nach einer dickschichtchromatographischen Trennung wurden 80 mg rohes **3** erhalten, das nach Umkristallisation aus Aceton ein Produkt mit einem Gehalt an 95% Diol 3 ergab. Ausb. 58 mg (35%). Schmp. 158–164°. IR: 1000, 1040, 1090/cm.

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.31 H 9.67

2endo-3exo-Dihydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan (5): 10 g Diol 4⁷⁾ wurden in 300 ccm Wasser mit 30 g Raney-Nickel zusammen in eine Schüttelente mit Heizmantel gebracht und der Innenraum an der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Nach 50 Stdn. Schütteln bei 85° wurde der Katalysator abfiltriert und das Wasser im Rotationsverdampfer abgezogen. Der kristalline Rückstand wurde in Aceton mit 10 g Lewatit S 100 (H[®]) 1 Stde. gerührt, der Ionenaustauscher abfiltriert und das Aceton entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und dreimal mit wenig Petroläther geschüttelt. Nach Einengen der wäßr. Phase wurde der Rückstand sublimiert. 7.2 g (72%) reines Diol 5. Schmp. 195–196°.

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.75 H 9.50

Diacetat von 5: Darstellung aus **5** mit *Acetanhydrid* in Pyridin. Farbloses Öl. Sdp.₁₁ 134–135°, n_D^{25} 1.4622.

C₁₁H₁₆O₄ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.18 H 7.69

¹⁹⁾ S. *Winstein* und M. *Shatavsky*, Chem. and Ind. 1956, 56.

²⁰⁾ R. A. *Alexander*, N. C. *Baenziger*, C. *Carpenter* und J. R. *Doyle*, J. Amer. chem. Soc. 82, 535 (1960).

²¹⁾ H. C. *Brown*, J. Amer. chem. Soc. 89, 1522 (1967).

Dimesylat von 5: Darstellung aus **5** mit *Methansulfochlorid* in Pyridin. Schmp. 121.5–122.5°.

$C_9H_{16}O_6S_2$ (284.4) Ber. C 38.01 H 5.67 S 22.55 Gef. C 37.86 H 5.65 S 22.35

Raney-Nickel-Isomerisierung des Diols 7: 200 mg *Diol 7*⁹⁾ wurden in 20 ccm Wasser mit 150 mg Raney-Nickel 60 Stdn. bei 80° geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Einengen wurde der Rückstand gaschromatographisch¹⁾ untersucht. Es ergab sich *Diol 9*^{5,9–11)} und *Diol 8*^{5,9–12)} im Verhältnis 3 : 2.

Raney-Nickel-Isomerisierung des Diols 10: 2 g isomerenfreies *Diol 10*^{7,13–15)} wurden mit 1.5 g Raney-Nickel und 100 ccm Wasser 45 Stdn. bei 85–90° geschüttelt. Nach dem Einengen und Aufnehmen in Aceton blieb ein farbloses, in Methanol und Aceton unlösliches, in Wasser lösliches Pulver (40 mg) zurück. Dies stellt ein Gemisch des *Natriumsalzes von cis- und trans-3-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure* dar.

$C_7H_{11}O_3Na$ (166.2) Ber. C 50.58 H 6.67 Na 13.83 Gef. C 49.95 H 7.02 Na 13.96

Die in Aceton löslichen Anteile des Isomerisierungsgemisches, die nach gaschromatographischer Analyse¹⁾ 36.8% **10**, 33.5% **12**^{7,13–16)}, 20.4% **16**¹⁾ und 9.3% **18**¹⁾ enthielten, wurden säulenchromatographisch an Kieselgel (Hermann) mit dem Laufmittel Benzol/Aceton (3 : 1) aufgetrennt. Die Fraktionen wurden gaschromatographisch auf ihren Gehalt überprüft. Eine mittlere Fraktion enthielt keine bicyclischen Diole; sie wurde zu einem Öl eingengt. Die Substanz (350 mg) stellte ein Gemisch aus *cis- und trans-1-Hydroxymethyl-cyclohexanol-(3)* **19** + **20** dar. Die Identität wurde durch Vergleich der IR-Spektren und der gaschromatographischen¹⁾ Retentionszeiten mit authent. Material bewiesen.

$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.21 H 10.65

2endo-3endo-5exo-6exo-Tetrahydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan-2.3-carbonat (22): 16 g *2endo-3endo-Dihydroxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-2.3-carbonat (21)*¹⁷⁾ in 150 ccm Aceton wurden unter Eis/Kochsals-Kühlung in einem Weithalskolben portionsweise unter Rühren mit Lösungen von 24 g $KMnO_4$ in 250 ccm eines Aceton/Wasser-Gemisches (3 : 1) und 18 g KH_2PO_4 in 100 ccm Wasser in der Weise versetzt, daß nach 10 Min. beide Lösungen gleichmäßig zugegeben waren. Die Temperatur wurde während dieser Zeit unter +10° gehalten. Die Reaktionsmischung muß sehr schnell weiterverarbeitet werden. Das ausgefallene MnO_2 wurde schnell abgesaugt und die trübe, braune Lösung sofort mit konz. $NaHSO_3$ -Lösung versetzt, bis ein Umschlag nach Gelb anzeigte, daß alles MnO_2 reduziert worden war. Im Rotationsverdampfer wurde Aceton und überschüss. SO_2 abgezogen und die verbleibende wäfr. Lösung im Kutschner-Stuedel 20 Stdn. mit Essigester extrahiert. Aus der heißen Essigesterlösung kristallisierte eine geringe Menge (0.5 g) eines farblosen Nebenproduktes aus. Die filtrierte Lösung wurde mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und zur Kristallisation bei +4° aufbewahrt. Ausb. 9.5 g (48%). Aus Acetonitril Schmp. 147.5–149°.

$C_8H_{10}O_5$ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.80 H 5.26

Diacetat von 22: Aus **22** mit *Acetanhydrid* in Pyridin. Schmp. 166–168°.

$C_{12}H_{14}O_7$ (270.2) Ber. C 53.34 H 5.22 Gef. C 53.44 H 5.03

2endo-3endo-5exo-6exo-Tetrahydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan: 500 mg **22** wurden mit 300 mg $NaOH$, gelöst in 50 ccm Wasser, 10 Min. auf 100° erhitzt und 1 Stde. stehengelassen. Die gelbbraune Lösung wurde mit 10 g Ionenaustauscher Lewatit S 100 (H^{\oplus}) gerührt, bis die Lösung neutral reagierte. Nach Abdestillieren des Wassers wurde in 100 ccm Methanol aufgenommen und mit wenig Aktivkohle kurz aufgeköcht. Einengen auf 10 ccm und Zugabe von Essigester ergab im Kühlschrank Kristalle. Ausb. 370 mg (86%). Nach Umkristallisieren aus Methanol/Essigester ergab sich ein Schmp. 259–260° (Zers.). Die Bestimmung

wurde im geschlossenen Röhrchen ausgeführt, da sonst Sublimation eintrat. Lit.¹⁸⁾: Schmp. 229.0—229.5°.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.60 H 7.65

Tetraacetat des Tetrols: Darstellung mit *Acetanhydrid* in Pyridin. Schmp. 160.5—161°.

$C_{15}H_{20}O_8$ (328.3) Ber. C 54.87 H 6.14 Gef. C 55.00 H 6.18

Diisopropylidenverbindung des Tetrols: Das *Tetrol* wurde in *Aceton* mit Ionenaustauscher Lewatit S 100 (H^{\oplus}) 1 Stde. bei 20° gerührt. Ausb. quantitativ. Sublimation bei 0.1 Torr/0° ergab das Produkt mit Schmp. 69—70°.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 65.40 H 8.80

2endo-3endo-5exo-6exo-Tetrahydroxy-5.6-O-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptan (23): 8.7 g **22** wurden in 150 ccm *Aceton* mit 5 g Ionenaustauscher Lewatit S 100 (H^{\oplus}) 1 Stde. bei 20° gerührt. Nach Entfernen von Ionenaustauscher und Lösungsmittel hinterblieb ein farbloser kristalliner Niederschlag. Dieser wurde in einer klar gesättigten Lösung von 15 g $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ suspendiert und eine Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das gelbliche Bariumcarbonat wurde heiß abgesaugt und in das noch heiße Filtrat CO_2 eingeleitet, bis kein weiterer Niederschlag gebildet wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der feste Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. der beiden ersten Fraktionen: 5.3 g (57%). Schmp. 128—129.5°.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2) Ber. C 59.99 H 8.05 Gef. C 59.38 H 7.97

Eine kleine Probe des Zwischenproduktes nach der Umsetzung mit *Aceton* bzw. vor der Verseifung der Carbonatgruppe wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 174.5—175°. Lit.¹⁸⁾: 158.0—158.8°.

$C_{11}H_{14}O_5$ (226.2) Ber. C 58.40 H 6.24 Gef. C 58.15 H 6.22

2endo-3exo-5exo-6exo-Tetrahydroxy-5.6-O-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptan (24): Eine Lösung von 2.0 g **23** in 150 ccm Wasser wurde in einer heizbaren Schüttelente mit 4 g Raney-Nickel 15 Stdn. bei 85° geschüttelt. Vor dem Aufheizen war das Gefäß an der Wasserstrahlpumpe evakuiert worden. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde der kristalline Rückstand in 100 ccm *Aceton* mit 2 g Lewatit S 100 (H^{\oplus}) 30 Min. gerührt, der Ionenaustauscher und das *Aceton* wieder entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und zweimal mit wenig Petroläther ausgeschüttelt. Die wäßr. Phase wurde zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. der ersten beiden Fraktionen: 1.2 g. Mit Petroläther konnten weitere 0.6 g gefällt werden (insgesamt 90%). Schmp. 163—164°.

NMR (δ -Werte in $CDCl_3$, innerer Standard TMS): 1-H 2.43 d, 2-H 3.95 d, 3-H 3.35 m, 4-H 2.23 m, 5-H 4.27 d, 6-H 4.60 d, 7-H 1.57 m (2H), Isopropyliden- CH_3 1.37 s (3H) und 1.48 s (3H); $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{5,6}$ 5.5 Hz.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200.2) Ber. C 59.99 H 8.05 Gef. C 60.57 H 8.31

2endo-3exo-5exo-6exo-Tetrahydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan: 300 mg **24** wurden in 20 ccm Wasser mit 3 Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen der Säure durch Ionenaustauscher Amberlite IRA 400 (OH^{\ominus}) wurde zur Trockene eingengt, in Methanol aufgenommen, die ausgefallenen Flocken abfiltriert und nach Zusatz von Essigester im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Langsame Kristallisation in kompakten farblosen Kristallen. Ausb. 128 mg (54%). Die Substanz sublimiert i. Hochvak. bei ca. 80°. Schmp. 228.5°.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.47 H 7.50

2exo-5exo-Dihydroxy-bicyclo[2.2.1]heptan (29): Zur Lösung von 57 g Quecksilber(II)-acetat in 200 ccm Wasser wurden unter kräftigem Rühren 200 ccm Tetrahydrofuran gegeben. Dabei fiel ein gelber, schleimiger Niederschlag aus, der sich nicht absetzte. Zu dieser Suspension wurden 8.0 g Norbornadien (25) zugefügt und 1 Stde. gerührt. Die Lösung erwärmte sich bei Zugabe des Diens stark. Durch Zugabe einer weiteren Portion von 3.0 g Norbornadien entfärbte sich die Lösung und es fiel ein weißer, schuppiger Niederschlag von Quecksilber(I)-acetat aus (11 g). Die überstehende Lösung wurde mit 190 ccm 3n NaOH alkalisch gemacht und mit einer Lösung von 4 g NaBH₄ in weiteren 190 ccm 3n NaOH versetzt. Es erfolgte Quecksilberausscheidung. Die Lösung wurde mit 2n H₂SO₄ auf pH 5 gebracht, Quecksilber abfiltriert und die klare Lösung eingeengt. Durch kontinuierliche Extraktion im Kutscher-Stuedel mit Essigester konnten 15 g eines dicken Öles gewonnen werden, aus dem durch Umkristallisation mit Aceton insgesamt 2.6 g (23%, bez. auf eingesetztes Quecksilber(II)-acetat) völlig isomerenfreies Diol 29 gewonnen wurden. Der zurückbleibende Anteil enthielt keine anderen Diole. Die Zusammensetzung dieses Hauptteiles des Reaktionsproduktes wurde nicht weiter untersucht. NMR von 29 siehe l. c.^{1,22}.

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.58 H 9.41

²² J. Paasivirta und P. Äyräs, Suomen Kemistilehti B 41, 52 (1968).

[419/71]