

## Zum Problem Camphenilansäure—Camphenansäure und Isocamphenilansäure—Isocamphenansäure\*

Synthesen in der Isocamphanreihe, 19. Mitt.<sup>1</sup>

Gerhard Buchbauer<sup>a</sup>, Ernst Haslinger<sup>b</sup>, Wolfgang Robien<sup>b</sup>  
und Renate Vitek<sup>a,2</sup>

<sup>a</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien,  
Österreich

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 14. Juni 1982. Angenommen 12. Juli 1982)

*Syntheses in the Isocamphane Series, XIX. About the Problem Camphenilanic Acid—Camphenanic Acid and Isocamphenilanic Acid—Isocamphenanic Acid*

The configuration of camphenilanic acid (**1**) has been determined by NMR-spectroscopic studies. <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR and 2D-shift correlation spectroscopy have been used. The so-called camphenanic acid is identical with **1**, isocamphenanic acid appears to be a mixture of **1** and **2**, the same is true for different camphenilanic acids described in the literature.

(*Keywords: Camphenilanic acid; Camphenilanol; 3-Dimethylbicyclo[2.2.1]-heptane-2-carboxylic acid; Isocamphenilanic acid; Isocamphenilanol; <sup>13</sup>C-NMR; <sup>1</sup>H-NMR; 2 D-Shift correlation*)

### Einleitung

Die leichte Zugänglichkeit zur *endo*-konfigurierten Camphenilansäure (**1**) und damit verbunden die Möglichkeit, erstmals größere Mengen von **1** isomerenrein herzustellen<sup>1</sup>, veranlaßte uns, nicht nur eine genaue spektroskopische Analyse von **1** durchzuführen, sondern auch die Beziehung der sogenannten „Camphenilansäure“ (Schmp. 65°), Camphenansäure (Schmp. 95°), Isocamphenilansäure (Schmp.

\* Herrn Prof. Mag. pharm. Dr. K. Jentzsch mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

118°) (**2**) und Isocamphenansäure (Schmp. 74°) zueinander näher zu untersuchen.

Über die Identität dieser Säuren, die durch Oxidation von Camphen (**3**) erhalten wurden<sup>3</sup>, herrscht noch immer Unklarheit\*.

*Alder* und *Roth* konnten 1957 die Identität und die sterische Zuordnung von **1** und **2** durch eine Totalsynthese aus Cyclopentadien und Seneciosäure beweisen<sup>5</sup>. Doch schon kurze Zeit darauf behaupteten *Hückel* und *Rohrer*<sup>6</sup> ebenfalls, erstmals reine Camphenilansäure (durch Oxidation von **3** mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ <sup>7,8</sup>), allerdings mit einem Schmp. von 55—56°, isoliert zu haben. Die Schmelzpunktsdifferenz von nahezu 40° zu der von *Alder* et al. isolierten Camphenilansäure (mit Schmp. 92°) glaubten sie durch Mischkristallbildung von **1** mit der ebenfalls von *Alder* und Mitarb. erstmals hergestellten Dehydrocamphenilansäure (**4**) (Schmp. 94°) erklären zu können. 3 Jahre später schließlich schloß *Wolinsky*<sup>9</sup> mit seiner Untersuchung über die Oxidation von **3** mit  $\text{KMnO}_4$  dieses Kapitel vorläufig ab, bestätigte die Befunde von *Alder* und *Roth* bezüglich **1** und **2** und bezeichnete die „65°-Camphenilansäure“, die Isocamphenansäure und die von *Hückel* et al. isolierte Säure mit dem bisher tiefsten Schmp. als ein Gemisch von **1** und **2**, die Camphenansäure dagegen identisch mit **1**.

Vergleicht man nun die Angaben dieser Autoren, so fällt auf, daß:

- 1) alle Beweise sich nur auf Schmelzpunktsangaben beziehen,
- 2) bis heute jegliche spektroskopische Daten fehlen und
- 3) durch Reduktion der Methylester dieser Säuren bis auf **2** jeweils nur *ein* Isocamphanol\*\* mit dem Schmp. 77° erhalten wurde.

Eine spektroskopische Untersuchung von **1** und **2** sollte daher die Identität dieser beiden epimeren Säuren sicherstellen und somit die Verwirrung, die um diese 4 Säuren herrscht, beseitigen und darüber hinaus spektroskopische Unterscheidungsmerkmale schaffen, die — gerade weil **1** eine so wichtige Startsubstanz für Synthesen von *endo*-konfigurierten Isocamphanverbindungen ist — jederzeit eine Überprüfung des Epimerenverhältnisses erlauben.



- 1: R=H, R'=COOH  
 2: R=COOH, R'=H  
 5: R=H, R'=CH<sub>2</sub>OH  
 6: R=CH<sub>2</sub>OH, R'=H

\* Über einen genaueren historischen Überblick, siehe Lit.<sup>4</sup>.

\*\* Zur Nomenklatur der Isocamphanole siehe Lit.<sup>1</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Die beiden epimeren Verbindungen **1** und **2** besitzen deutlich unterschiedliche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Dies gilt auch für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen. Die Signale des 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **2** sind trotz überlappender Resonanzen mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten (Spinentkoppelungen, NOE- und INDOR-Messungen) relativ einfach zuzuordnen (siehe Abb. 1).  $\text{H}_1$  absorbiert bei höchster Frequenz

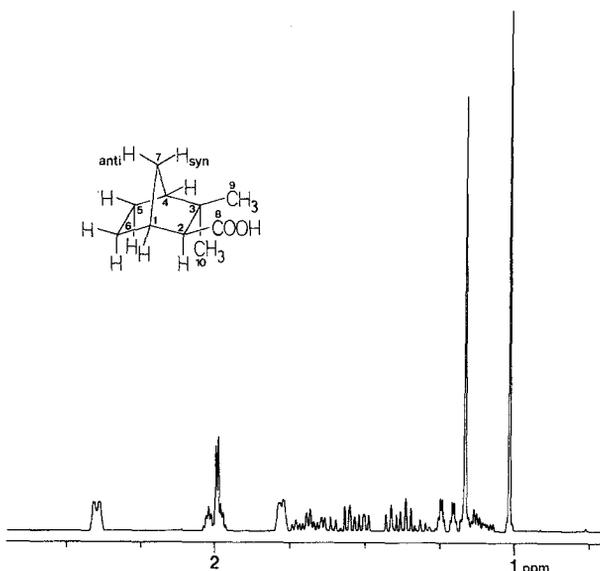


Abb. 1

und ist mit dem *exo*-ständigen Proton in Position 6 gekoppelt.  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_{7\text{syn}}$  besitzen Signale, die um 0,4 ppm zu niedriger Frequenz verschoben sind und einander teilweise überdecken. Zwischen 1,0 und 1,8 ppm befinden sich die Absorptionsbanden der restlichen Protonen. Die Zuordnung der Methylgruppensignale wurde durch NOE-Messungen getroffen. Von  $\text{CH}_3\text{-exo}$  findet man einen *Overhauser*-Effekt bei den Signalen von  $\text{H}_{7\text{syn}}$  und  $\text{H}_4$ , von  $\text{CH}_3\text{-endo}$  einen entsprechenden Effekt bei den Resonanzen von  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_{5\text{endo}}$ . Damit ist die Zuordnung dieser Protonensignale, sowie auch die räumliche Nachbarschaft der betreffenden Kerne zu den Methylgruppen bewiesen. Die Konfiguration am  $\text{C}_2$  wird auch noch durch die deutlich erkennbare long-range-Kopplung (W-Kopplung<sup>10</sup>, siehe auch Lit.<sup>11</sup>) von  $\text{H}_2$  mit  $\text{H}_{7\text{anti}}$  von 1,3 Hz belegt.

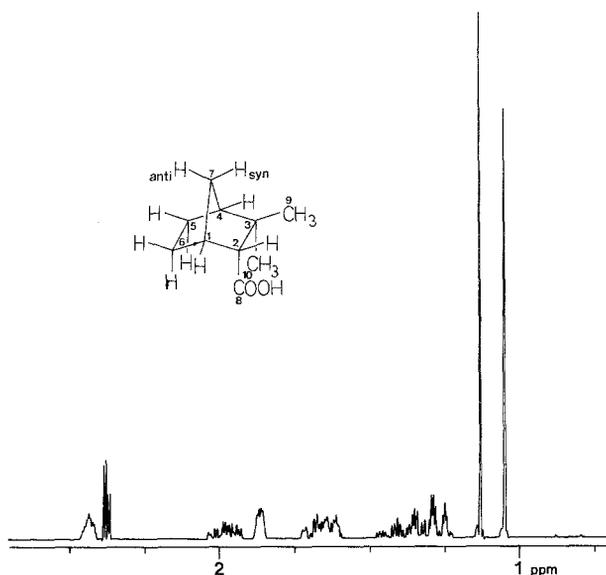


Abb. 2

**2** ist also eine 3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure (1*RS*, 2*SR*, 4*SR*) (Abb. 1 und 2).

Die <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurden durch eine Reihe selektiver {<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-Doppelresonanzexperimente zugeordnet. Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sind in Tabelle 1 angeführt und in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an ähnlichen Systemen<sup>12,13</sup>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** besitzt eine Reihe stark überlappender Resonanzen. Nur die Signale von H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> und H<sub>4</sub> sind auf Grund ihres Kopplungsmusters sofort zuzuordnen. Die beiden Singulets der Methylgruppen wurde wieder durch Messung von *Overhauser*-Effekten zugeordnet. Von der CH<sub>3</sub>-Gruppe in *exo*-Position aus kann man einen NOE bei H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> und H<sub>7<sub>syn</sub></sub> erzeugen und NOE-Differenzspektroskopie von CH<sub>3</sub>-*endo* aus gestattet es, aus dem Signalhaufen bei δ ~ 1,6 ppm das Multiplett von H<sub>5<sub>endo</sub></sub> zu isolieren. Eine weitere Analyse dieses Spinsystems war nur mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie möglich. Wir haben deshalb ein 2-dimensionales <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Shift-Korrelationspektrum aufgenommen<sup>14,15</sup>. Dieses Spektrum besitzt zwei zueinander normale Frequenzachsen, wobei die eine die <sup>1</sup>H-, die andere die <sup>13</sup>C-Verschiebung mißt. Ist ein Proton direkt an ein C-Atom gebunden, dann tritt bei der chemischen Verschiebung beider Kerne ein Korrelationssignal auf. Abb. 3 zeigt einen „Contour plot“<sup>15</sup> dieses

Tabelle 1

## Camphenilansäure (1)

| <sup>1</sup> H                  | δ [ppm] | <i>J</i>           | Hz  | <sup>13</sup> C                 | [ppm] |
|---------------------------------|---------|--------------------|-----|---------------------------------|-------|
| 1                               | 2,43    | 2,6 <sub>exo</sub> | 1,3 | 1                               | 40,9  |
| 2 <sub>exo</sub>                | 2,37    | 1,2                | 2,5 | 2                               | 56,2  |
| 4                               | 1,86    |                    |     | 3                               | 38,5  |
| 5 <sub>exo</sub>                | 1,67    |                    |     | 4                               | 49,1  |
| 5 <sub>endo</sub>               | 1,35    |                    |     | 5                               | 24,5  |
| 6 <sub>exo</sub>                | 1,40    |                    |     | 6                               | 21,5  |
| 6 <sub>endo</sub>               | 1,97    |                    |     | 7                               | 37,6  |
| 7 <sub>syn</sub>                | 1,63    |                    |     | COOH                            | 180,6 |
| 7 <sub>anti</sub>               | 1,26    |                    |     | CH <sub>3</sub> <sub>endo</sub> | 22,8  |
| CH <sub>3</sub> <sub>endo</sub> | 1,04    |                    |     | CH <sub>3</sub> <sub>exo</sub>  | 31,9  |
| CH <sub>3</sub> <sub>exo</sub>  | 1,13    |                    |     |                                 |       |

## Isocamphenilansäure (2)

| <sup>1</sup> H                  | [ppm] | <i>J</i>                            | Hz     | <sup>13</sup> C                 | [ppm] |
|---------------------------------|-------|-------------------------------------|--------|---------------------------------|-------|
| 1                               | 2,40  | 1,6 <sub>exo</sub>                  | 4,0    | 1                               | 40,9  |
| 2 <sub>endo</sub>               | 1,99  | 1,7 <sub>anti</sub>                 | 1,3    | 2                               | 59,0  |
| 4                               | 1,78  | 1,4                                 | 1,0    | 3                               | 42,5  |
| 5 <sub>endo</sub>               | 1,69  | 2 <sub>endo</sub> 7 <sub>anti</sub> | 1,3    | 4                               | 48,1  |
| 5 <sub>exo</sub>                | 1,39  | 4,5 <sub>exo</sub>                  | 4,3    | 5                               | 24,0  |
| 5 <sub>endo</sub>               | 1,11  | 4,7 <sub>anti</sub>                 | 1,2    | 6                               | 28,5  |
| 6 <sub>exo</sub>                | 1,55  | 4,7 <sub>syn</sub>                  | 1,2    | 7                               | 37,5  |
| 7 <sub>syn</sub>                | 2,00  | 5 <sub>endo</sub> 5 <sub>exo</sub>  | — 12,0 | COOH                            | 180,7 |
| 7 <sub>anti</sub>               | 1,23  | 5 <sub>endo</sub> 6 <sub>endo</sub> | 9,0    | CH <sub>3</sub> <sub>endo</sub> | 27,5  |
| CH <sub>3</sub> <sub>endo</sub> | 1,17  | 5 <sub>endo</sub> 7 <sub>syn</sub>  | 3,0    | CH <sub>3</sub> <sub>exo</sub>  | 25,4  |
| CH <sub>3</sub> <sub>exo</sub>  | 1,02  | 5 <sub>endo</sub> 6 <sub>exo</sub>  | 3,1    |                                 |       |
|                                 |       | 5 <sub>exo</sub> 6 <sub>exo</sub>   | 12,1   |                                 |       |
|                                 |       | 6 <sub>endo</sub> 7 <sub>syn</sub>  | 3,3    |                                 |       |
|                                 |       | 6 <sub>endo</sub> 6 <sub>exo</sub>  | — 12,5 |                                 |       |
|                                 |       | 7 <sub>anti</sub> 7 <sub>syn</sub>  | — 10,5 |                                 |       |

Systems. Die Vorgangsweise bei der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Zuordnung ist an einem Beispiel eingezeichnet. Damit gelingt es, die schon im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eindeutig zugeordneten Methylgruppensignale auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu identifizieren. Die Korrelationssignale der Kohlenstoffe in Position 5, 6 und 7 gestatten es nun, auch die chemische Verschiebung der entsprechenden diastereotopen Protonen zu bestimmen (siehe Tab. 1).

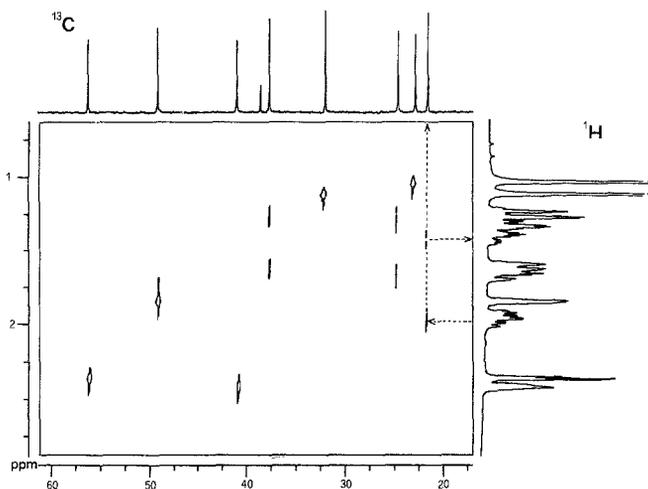


Abb. 3

Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -Verschiebungen beider Substanzen fällt auf, daß der  $\delta$ -Wert von  $\text{H}_2$  in *exo*-Position deutlich höher ist. Befindet sich die Carboxylgruppe in *endo*-Position, wie in **1**, so wird das Signal der vicinalen *endo*-ständigen Methylgruppe offenbar durch die magnetische Anisotropie der Carbonylfunktion zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Analoges gilt für die *exo*-ständige Methylgruppe in **2**. Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigt sich, daß die jeweils zur Carboxylgruppe synklinal angeordnete Methylgruppe bei niedrigerer Frequenz absorbiert ( $\gamma$ -Effekt<sup>16, 26</sup>).

Eine weitere Unterscheidungshilfe ist das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum. Bei **1** verläuft der Hauptfragmentierungsweg über eine *Retro-Diels-Alder*-Reaktion in die Bruchstücke  $m/e$  101 (Basispeak,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$ -Ion) und  $m/e$  67 (Cyclopentylion,  $\text{C}_5\text{H}_7^{+17}$ ), während bei **2** die Fragmentierung von der Seitenkette her mit dem Verlust der Carboxylgruppe beginnt und von dem nun entstandenen Fragment  $m/e$  123 durch Abspaltung von  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Einheiten Schritt für Schritt bis zu  $m/e$  67 (Basispeak) fortschreitet.

Die endgültige Festlegung der Struktur von **1** und **2** erlaubte uns, nun auch die Unklarheiten bezüglich der Identität und Strukturen der vier bereits in der Einleitung genannten Säuren zu beseitigen. Die von *Alder* und *Roth*<sup>5</sup> durch eine unabhängige Totalsynthese auf chemischem Weg bewiesene Struktur von **1** und **2** wird durch die spektroskopischen Befunde bestätigt, ebenso die Vermutung *Wolinskys*<sup>9</sup> über die Identität der Camphenansäure. Camphenansäure ist demnach tatsächlich

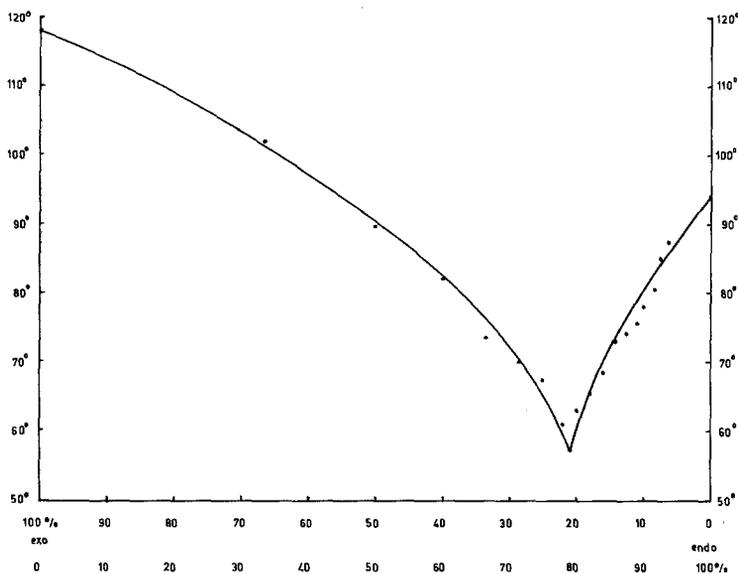


Abb. 4

identisch mit **1**. Die früher als Camphenilansäure bezeichnete Säure (Schmp.  $65^\circ$ ) ist eine Mischung von 75 bzw. 82% **1** und 25 bzw. 18% **2** und die Isocamphenansäure ein Gemisch von 69 bzw. 86% **1** und 31 bzw. 14% **2**. Die *Hückel*'sche Camphenilansäure (Schmp.  $55\text{--}56^\circ$ )<sup>6</sup> besteht aus 79% **1** und 21% **2**, wie aus einem Schmelzpunktsdiagramm ersichtlich ist (Abb. 4).

Die von *Hückel* et al.<sup>6</sup> angedeutete Isomerisierung beim Erhitzen der „ $65^\circ$ -Säure“ von **1** in **2** konnte nicht bestätigt werden. Der Schmelzpunkt von  $65^\circ$  der entsprechenden Mischung bleibt nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen und auch nach dreistündigem Erhitzen auf  $120^\circ$  konstant. Ebenso wenig ändert sich der Schmelzpunkt der reinen Camphenilansäure, womit die früher verschiedentlich angezweifelte Thermostabilität zumindest in diesem Temperaturbereich bewiesen ist. Dagegen konnte die Isomerisierung von *endo* nach *exo* bei Einwirken von  $\text{SOCl}_2$  auf **1** bestätigt werden<sup>6,18</sup>.

Auch die schwere Zugänglichkeit von **1** durch fraktionierte Kristallisation des Säuregemisches ist nun aus der Schmelzkurve leicht zu erklären. Das nach der *Diels-Alder*-Reaktion von Mesityloxid und Cyclopentadien mit nachfolgender Hydrierung und Haloformreaktion entstandene Säuregemisch<sup>1,19,20</sup> enthält maximal 79% **1**<sup>21</sup>, so daß man sich bei Umkristallisationsversuchen stets auf dem linken Ast des Schmelzpunktsdiagramms in Richtung Isocamphenilansäure (**2**) be-

wegt. Auch aus dem nach *Alder* et al.<sup>5</sup> durch Dienaddition von Seneciosäure an Cyclopentadien mit nachfolgender Hydrierung entstandenen Säuregemisch ließ sich durch Kristallisation immer nur die *exo*-Säure abtrennen, was nun leicht zu erklären ist. Schließlich ist auch die Literaturangabe<sup>22</sup> über eine Umlagerung von **1** in **2** bei Kristallisationsversuchen des früher als einheitliche Substanz angesehenen Säuregemisches nur so zu interpretieren, daß man sich eben hier am linken Ast der Schmelzpunktskurve bewegte und **2** anreicherte.

Zwei weitere Erklärungsversuche für die so unterschiedlichen Schmelzpunktangaben sollen schließlich noch kurz erwähnt werden. So könnten z. B. polymorphe Kristallformen von **1** vorliegen, was wir aber als unwahrscheinlich halten, da wir bei unseren Kristallisationsversuchen keine Änderungen der Kristallformen und des Schmelzpunktes gegenüber den literaturbekannten Angaben beobachten konnten. Auch ist es nicht von der Hand zu weisen, daß es sich bei diesen „isomeren“ Säuren lediglich um Gemische der Enantiomeren von **1**, also von teilweise racemisierter Camphenilsäure gehandelt haben könnte. Darauf haben bereits *Hana* und *Koch*<sup>23</sup> beim Studium des Schmelzpunktdiagramms der *exo*-Säure, nämlich von (+)- und (–)-Isocamphenilsäure hingewiesen.

In weiterer Folge wurden **1** und **2** mit Diazomethan verestert und die Ester mit  $\text{LiAlH}_4$  in die beiden Isocamphanole **5** und **6** übergeführt. Die spektroskopischen Daten von **5** und **6** stimmen mit der von *Alder* und *Roth* angegebenen Konfiguration überein. Somit läßt sich auch die letzte in der Einleitung angedeutete Unklarheit beseitigen: Bei dem Isocamphanol mit dem Schmp.  $77^\circ$  handelte es sich, wie schon früher vermutet<sup>24</sup>, lediglich um eine Mischung von **5** und **6**, so daß die als Isocamphenansäure und die als „Camphenilsäure- $65^\circ$ “ bezeichneten Säuren nun auch indirekt und erneut als Mischungen von **1** und **2** bewiesen wurden.

### Experimenteller Teil

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem *Bruker* WM 250 Kernresonanzspektrometer (bereitgestellt vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt Nr. 4009). Es wurden Lösungen der Substanzen in  $\text{CDCl}_3$  (0,2 mol/l) in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser vermessen. Die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels wurde für die Feld-Frequenzstabilisierung verwendet.

Typische Parameter:

$^1\text{H}$ : SW = 1 000 Hz, Hz/Pt. = 0,24, PW 1  $\mu\text{s}$  (ca.  $15^\circ$ ), NS = 40.

$^{13}\text{C}$ : SW = 15 000 Hz, Hz/Pt. = 0,9, PW = 7  $\mu\text{s}$  ( $30^\circ$ ), NS = 1 000.

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Shift-Korrelation:

Pulsfolge:  $\pi/2 (^1\text{H})-t_1/2-\pi(^{13}\text{C})-t_1/2-\Delta_1-\pi/2(^1\text{H})-\pi/2(^{13}\text{C})-\Delta_2-\text{FID}$ .

PW ( $90^\circ$ ,  $^{13}\text{C}$ ) = 21  $\mu\text{s}$ , PW ( $90^\circ$ ,  $^1\text{H}$ ) = 36  $\mu\text{s}$ ,  $\Delta_1$  = 4 ms,  $\Delta_2$  = 2,67 ms, SW<sub>1</sub> = 400 Hz, SW<sub>2</sub> = 3 500 Hz, Datenmatrix: 2 K x 128.

Für die Aufnahme der Massenspektren mit dem Varian MAT CH 7 (70 eV) danken wir Herrn Dr. A. Nikiforov (Institut für Organische Chemie der Universität Wien). Die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und sind — wenn nicht anders angegeben — unkorrigiert. Der Firma Dragoco, Wien-Liesing, danken wir für ihr freundliches Interesse.

**1** wurde durch Oxidation von **3** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>1,3,25</sup> oder mit  $\text{KMnO}_4$ <sup>9</sup> erhalten und durch Umkristallisation aus *n*-Pentan gereinigt. Schmp. (korr.): 94°. **2** wurde nach bewährter Vorschrift<sup>20</sup> gewonnen, **5** und **6** durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  aus den mit Diazomethan hergestellten Methylestern von **1** und **2** nach Lit.<sup>5</sup> bereitet, **6** außerdem noch nach Lit.<sup>20</sup> erhalten. Für die Erstellung des Schmelzpunktsdiagramms wurden auf 0,1 mg genau gewogene Mengen von **1** und **2** zusammengeschmolzen, die erstarrten Schmelzen fein gepulvert und der Schmp. wie oben angegeben bestimmt. Zur Darstellung des Säurechlorids siehe Lit.<sup>20</sup>.

Spektroskopische Daten von **5** (Camphenilanol, *endo*-Isocamphanol, 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-*endo*-hydroxymethan):

<sup>1</sup>H-NMR (*TMS*,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ): gem.  $\text{CH}_3$  0,86 und 1,0;  $\text{H}_1$  2,27;  $\text{CH}_2\text{OH}$  3,63 (<sup>2</sup>*J* = 12 Hz, <sup>3</sup>*J* mit  $\text{H}_2$  = 4 Hz).

MS (*m/e*, r. I.): 136 (*M*<sup>+</sup>-18, 19), 121 (25), 107 (19), 93 (84), 81 (33), 69 (47), 67 (100), 55 (48), 41 (97).

Spektroskopische Daten von **6** (Isocamphenilanol, *exo*-Isocamphanol, 3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-*exo*-hydroxymethan):

<sup>1</sup>H-NMR (*TMS*,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ): gem.  $\text{CH}_3$  0,92 und 1,03;  $\text{H}_1$  2,10;  $\text{CH}_2\text{OH}$  3,52 (<sup>2</sup>*J* = 12 Hz, <sup>3</sup>*J* = 4 Hz).

MS (*m/e*, r. I.): 136 (*M*<sup>+</sup>-18, 21), 121 (26), 107 (21), 93 (79), 81 (38), 69 (44), 67 (100), 55 (47), 41 (93).

### Literatur

18. Mitt.: Buchbauer G., Vitek R., Hirsch M. C., Kurz Ch., Cech B., Vas E. M., Monatsh. Chem. **113**, 1433 (1982).
- 2 Aus der geplanten Dissertation von Vitek R.
- 3 Henderson G. G., Sutherland M. M. J., J. Chem. Soc. [London] **105**, 1710 (1914).
- 4 Simonsen J., The Terpenes, 2nd ed., Vol. II, S. 294 ff. Cambridge: University Press. 1957.
- 5 Alder K., Roth W., Chem. Ber. **90**, 1830 (1957).
- 6 Hüchel W., Rohrer H., Chem. Ber. **91**, 198 (1958).
- 7 Etard A., C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. Paris **116**, 434 (1893).
- 8 Bredt J., Jagelki W., Liebigs Ann. Chem. **310**, 112 (1900).
- 9 Wolinsky J., J. Org. Chem. **26**, 4150 (1961).
- 10 Meinwald J., Meinwald Y. C., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2541 (1963).
- 11 Buchbauer G., Hana G. W., Koch H., Monatsh. Chem. **107**, 387 (1976).
- 12 Philipsborn W. v., Pure and Applied Chem. **40**, 159 (1974).
- 13 Laszlo P., Schleyer P. R., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1171 (1964).
- 14 Bax A., Dissertation, Universität Oxford, 1981.
- 15 Haslinger E., Kalchhauser H., Robien W., Monatsh. Chem. **113**, 805 (1982).
- 16 Breitmaier E., Voelter W., <sup>13</sup>C-NMR-Spectroscopy, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5, S. 73. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- 17 Dimmel D. R., Wolinsky J., J. Org. Chem. **32**, 2735 (1962).
- 18 Lipp P., Dessauer H., Wolf E., Liebigs Ann. Chem. **525**, 278 (1936).

- <sup>19</sup> *Hana G. W.*, Dissertation, Universität Wien, 1971.
- <sup>20</sup> *Hana G. W.*, *Buchbauer G.*, *Koch H.*, *Monatsh. Chem.* **107**, 945 (1976).
- <sup>21</sup> *Bachner J.*, *Huber U.*, *Buchbauer G.*, *Monatsh. Chem.* **112**, 679 (1981).
- <sup>22</sup> *Henderson G. G.*, *Heilbron I. M.*, *J. Chem. Soc. [London]* **99**, 1887 (1911).
- <sup>23</sup> *Hana G. W.*, *Koch H.*, *Arch. Pharm.* **311**, 498 (1978).
- <sup>24</sup> *Hückel W.*, *Schultze H.*, *Liebigs Ann. Chem.* **575**, 32 (1952).
- <sup>25</sup> *Boelens H.*, *Ter Heide R.*, *Dtsch. Offenlegungsschrift* 29 44 412 (1980).
- <sup>26</sup> *Tori K.*, *Ueyama M.*, *Tsuji T.*, *Matsumara H.*, *Tanida H.*, *Iwamura H.*, *Kushida K.*, *Nishida T.*, *Sato S.*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 327.