

## ÜBER DIE REAKTION VON NORBORNEN-(5)-CARBONSÄUREN-(2EXO) MIT JOD IN SCHWACH ALKALISCHER LÖSUNG

H. GEIGER\*

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität (L. H.), 7 Stuttgart-Hohenheim

(Received in Germany 27 July 1970; Received in the UK for publication 17 August 1970)

**Zusammenfassung**—Bei der Reaktion von Norbornen-(5)-carbonsäuren-(2exo) mit Jod in hydrogencarbonatalkalischer Lösung entstehen in wechselnden Mengen Dijod- und Jodhydroxysäuren. Die Dijodsäuren entstehen ohne Umstellung des Kohlenstoffgerüsts durch *cis*-Addition von Jod an die Doppelbindung der Norbornen-(5)-carbonsäuren-(5exo). Die Bildung der Jodhydroxysäuren dagegen, verläuft unter innermolekularer Umlagerung.

**Abstract**—Norbornene-(5)-carboxylic acids-(2exo) upon treatment with iodine in hydrogencarbonate containing solution yield diiodo- and hydroxyiodo acids. The diiodo acids are formed by *cis*-addition of iodine to the olefinic double bond of the norbornene-(5)-carboxylic acids-(2exo), whereas the formation of the hydroxyiodo acids involves intermolecular rearrangements.

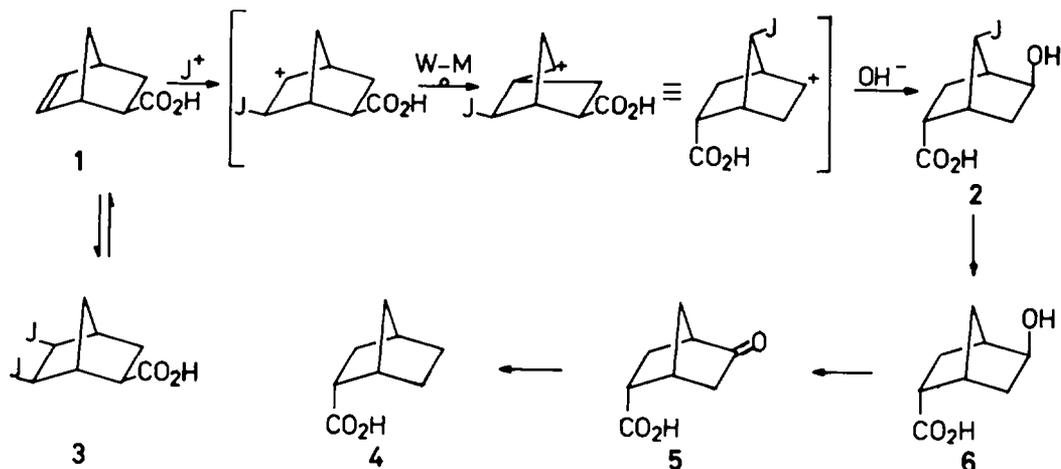
NORBORNEN-(5)-CARBONSÄUREN-(2endo) reagieren mit Jod in hydrogencarbonathaltiger Lösung momentan und ohne Umstellung des Kohlenstoffgerüsts unter ausschliesslicher Bildung von Jodlactonen.<sup>1-5</sup> Die entsprechenden *exo*-Carbonsäuren reagieren unter diesen Bedingungen nur sehr langsam, so dass sich die Jodlactonisierung recht gut zur Trennung *endo-exo*-isomerer Norbornen-(5)-carbonsäuren-(2) eignet.<sup>1-5</sup> Bei längerer Einwirkung der Jodlösung auf die *exo*-Säuren entstehen sowohl Jodhydroxysäuren<sup>3, 6, 7</sup> als auch—wie jetzt gefunden wurde—Dijodsäuren.

Aus Norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (1) entsteht durch mehrtägige Einwirkung von Jod in hydrogencarbonatgepufferter Lösung ein Gemisch von *5exo*-Hydroxy-7anti-jod-norbornancarbonsäure-(2endo) (2) und *5,6exo,cis*-Dijodnorbornancarbonsäure-(2exo) (3), das sich durch Umkristallisieren trennen lässt.

Verbindung 3 bildet sich ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts, denn sie lässt sich mit Raney-Nickel sehr leicht in 1 zurückverwandeln, ja schon beim Erhitzen von 3 über seinen Schmelzpunkt spaltet sich wieder Jod ab. Daraus kann auch auf die *cis*-Konfiguration der beiden Jodatome in 3 geschlossen werden, da im Falle einer *trans*-Stellung die leichte thermische Jodabspaltung schwer erklärbar wäre. Ein *cis*-Halogenaddukt ist schon früher von Berson<sup>8</sup> bei der Anlagerung von Brom an Norbornen-(5)-dicarbonsäure-(2,3endo, *cis*) beobachtet worden. Die *exo*-Stellung der beiden Jodatome in 3 ergibt sich aus der Erfahrung, dass in der Norbornanreihe die *exo*-Addition an einer Doppelbindung immer bevorzugt ist.

Im Gegensatz zu 3 entsteht die Jodhydroxysäure 2 unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Sie lässt sich mit Raney-Nickel entjodieren zur *5exo*-Hydroxynorbornancarbonsäure-(2endo) (6), die sich über die *5-Oxo*-norbornancarbonsäure-(2-

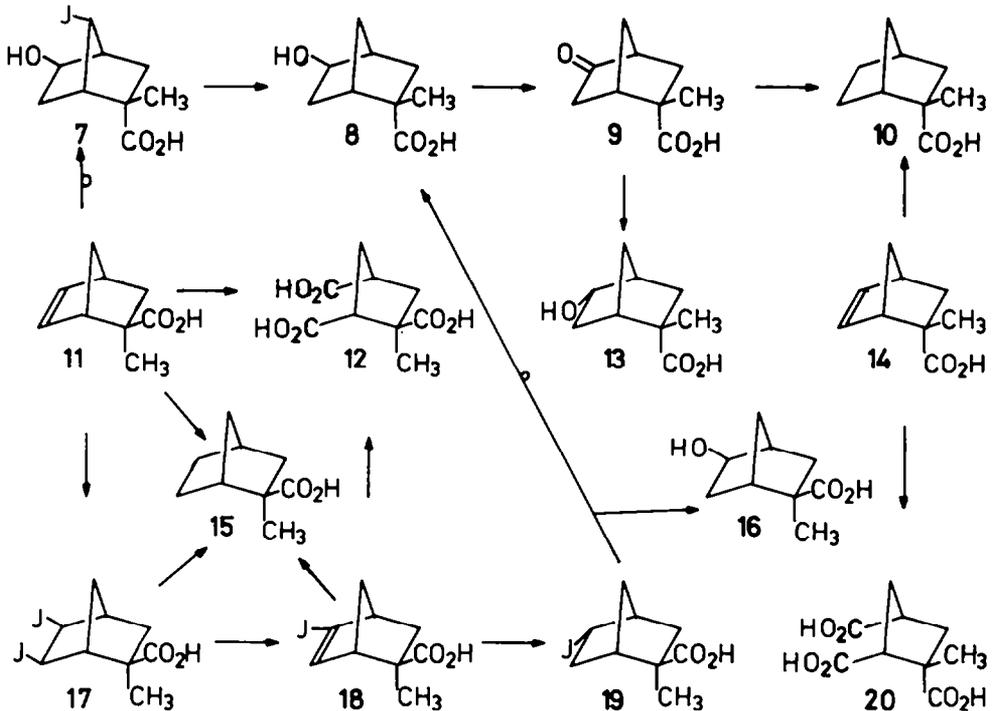
\* Aus der Habilitationsschrift von Hans Geiger, Stuttgart-Hohenheim, 1969.



*endo*) (5) in die bekannte Norbornancarbonsäure-(2*endo*) (4)<sup>9,2</sup> überführen lässt. Damit ist die Stellung und Konfiguration der Carboxylgruppe bewiesen. Die Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich aus den folgenden Überlegungen: 5 ist nicht identisch mit der bekannten 6-Oxo-norbornancarbonsäure-(2*endo*)<sup>10</sup>, und die Lage der Carbonylbande im IR-Spektrum von 5 bei 1735/cm schliesst auch eine 7-Stellung der Carbonylgruppe in 5<sup>11</sup> und damit auch der Hydroxylgruppe in 2 und 6 aus. Es bleiben also noch die 3- und die 5-Stellung, wobei sich das Jod in beiden Fällen zwangsläufig in 7-Stellung befinden muss. Aus der Tatsache, dass das Jod von 2 mit wässrigem Alkali nicht hydrolysiert werden kann, ergibt sich ferner, dass es *syn* zur Hydroxylgruppe stehen muss.<sup>7,12</sup> Das bedeutet aber, dass sich die Hydroxylgruppe von 2 und damit auch von 6 in 5-Stellung befinden muss, weil im Falle der 3-Stellung bei der Bildung von 2 der primäre Angriff des Jods an 1 von der *endo*-Seite her hätte erfolgen müssen, was allen bisherigen Erfahrungen widerspräche.

Aus 2*endo*-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2*exo*) (11) haben Boehme *et al.*<sup>6</sup> beim Behandeln mit Jod in Hydrogencarbonatlösung eine Jodhydroxysäure unbestimmter Konstitution erhalten. Diese Säure ist genau wie 2 gegenüber Alkali bemerkenswert stabil, ihre Struktur als 5*exo*-Hydroxy-7-*anti*-2*exo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*endo*) (7) wurde, wie das nachfolgende Formelschema zeigt, in entsprechender Weise abgeleitet wie die Struktur von 2: Die durch hydrogenolytische Jodabspaltung aus 7 entstehende 5*exo*-Hydroxy-2*exo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*endo*) (8) ist nicht identisch mit der bekannten 6*exo*-Hydroxy-2*exo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*endo*)<sup>10</sup>, und die 8 entsprechende Ketosäure, 2*exo*-Methyl-5-oxo-norbornan-carbonsäure-(2*endo*) (9) ( $\omega$  C=O: 1745/cm), liefert aber bei der Wolff-Kishner-Reduktion ebenfalls die bekannte 2*exo*-Methyl-norbornancarbonsäure-(2*endo*) (10). Um die *exo*-Konfiguration der Hydroxylgruppe in 8 und damit auch in 7 zweifelsfrei nachzuweisen, wurde 9 mit Natriumborhydrid<sup>13</sup> zur 5*endo*-Hydroxy-2*exo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*endo*) (13) reduziert. 13 ist nicht identisch mit 8.

Neben 7 wird aus 11 auch noch die 5,6*exo*, *cis*-Dijod-2*endo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (17) erhalten. Sie lässt sich mit Raney-Nickel in 15 überführen und



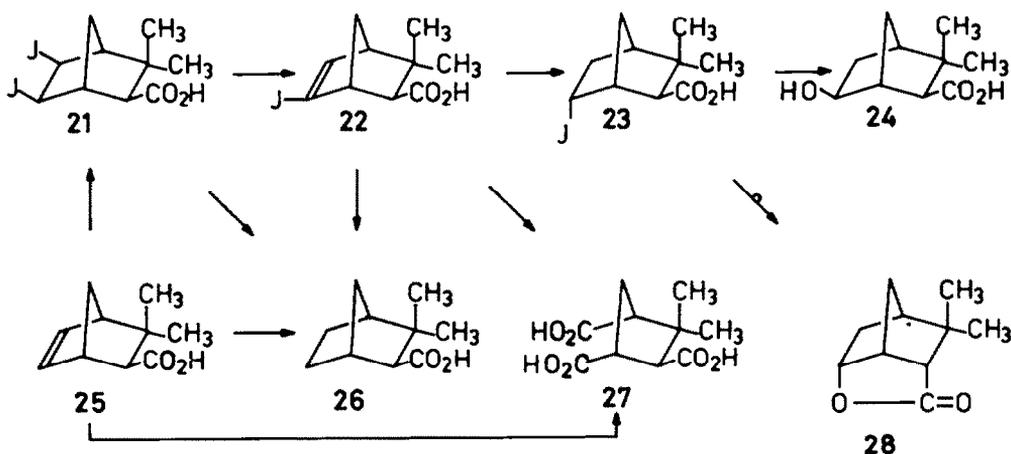
FORMELSHEMA 2

liefert bei der alkalischen Hydrolyse 5-Jod-2endo-methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (18), die bei der Behandlung mit Raney-Nickel ebenfalls 15 liefert und mit Kaliumpermanganat zu derselben jodfreien 1t-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1r, 2t, 4t) (12) oxydiert werden kann, die auch beim oxydativen Abbau von 11 entsteht. 12 ergibt mit der isomeren 1t-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1r, 2c, 4c) (20), die beim oxydativen Abbau von 2exo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2endo) (14) entsteht, eine starke Schmelzpunktsdepression. Damit ist die Struktur von 17 bewiesen; bezüglich der *exo cis*-Konfiguration der beiden Jodatome gilt das oben für 3 Gesagte, denn 17 zeigt entsprechendes Verhalten. Bei 18 bleibt noch zu klären, ob das Jod am Kohlenstoffatom 5 oder 6 sitzt. Dies geschah durch Hydrierung von 18 zur 5endo-Jod-2endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (19) mit Diimid<sup>14</sup> und nachfolgender Hydrolyse mit Lithiumcarbonat. Da dabei die beiden zueinander im Verhältnis einer Wagner–Meerwein-Umlagerung stehenden 5-Hydroxysäuren 8 und 5exo-Hydroxy-2endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (16)<sup>15</sup> entstehen, muss 19 und damit auch 18 die angegebene Struktur besitzen. Die *endo*-Konfiguration des Jods in 19 ergibt sich aus der Tatsache, dass auch Diimid Norbornene bevorzugt von der *exo*-Seite her angreift.<sup>14</sup>

Nachdem die Strukturen von 7 und 17 aufgeklärt waren, stellte sich die Frage, ob nicht 7 aus 17 durch Hydrolyse des Jodatoms 5 und anschließende Wagner–Meerwein-Umlagerung entsteht. Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurde 17 über zwei Wochen in hydrogencarbonathaltiger Lösung aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde 17 unverändert zurückgewonnen. Dies zeigt, dass 7 und 17 ihre Entstehung zwei verschiedenen, konkurrierenden Reaktionen verdanken: 7 der Anlagerung eines J<sup>-</sup>-Ions

an die Doppelbindung, Wagner–Meerwein-Umlagerung des dadurch entstandenen Carboniumions und Einfang eines Hydroxylions; 17 dagegen der direkten Addition eines Jodmoleküls an die Doppelbindung.

3,3-Dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2*exo*) (25) liefert bei der Umsetzung mit Jod in hydrogencarbonatalkalischer Lösung als einzigen Reaktionsprodukt 5,6*exo*, *cis*-Dijod-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (21), aus der mit Raney-Nickel dieselbe 3,3-Dimethyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (26) erhalten wird, die auch bei der katalytischen Hydrierung von 25 entsteht.<sup>9, 10</sup> Da die Dijodsäure 21 ausserdem genau wie 3 und 17 beim Erhitzen sehr leicht elementares Jod abspaltet, kommt ihr die angegebene Struktur zu.



FORMELSHEMA 3

Die alkalische Verseifung von 21 liefert 6-Jod-3,3-dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2*exo*) (22), deren Konstitution durch Diimid-Hydrierung zur 6*endo*-Jod-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (23), Hydrolyse dieser Säure zu einem Gemisch von 6*exo*-Hydroxy-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (24)<sup>15</sup> und 3,3-Dimethyl-norbornan-2,6-carbolacton (28)<sup>4</sup> sowie durch Oxydation zu der bekannten 3,3-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1*r*, 2*t*, 4*c*) (27)<sup>5</sup> und Überführung in 26 bewiesen wurde.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Dijodsäuren 17 und 21 gegenüber Alkali, wobei 17 die 5-Jodsäure 18 und 21 die 6-Jodsäure 22 liefert, lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass der erste Schritt der Jodwasserstoffabspaltung die Eliminierung eines Protons durch ein Hydroxylion ist, der dann die Abtrennung eines Jodidions folgt. In diesem Fall würde die Base das sterisch weniger behinderte der beiden *endo*-Wasserstoffatome angreifen; bei 17 würde dies der *Sendo*- und bei 21 der *6endo*-Wasserstoff sein, denn der zweite Wasserstoff ist jeweils durch die gegenüberliegende *endo*-Methylgruppe erheblich sterisch behindert.<sup>16</sup> Auf Grund dieser Annahme ist also die Entstehung von 18 und 22 zu erwarten.

## EXPERIMENTELLER TEIL

5*exo*-Hydroxy-7-anti-jod-norbornancarbonsäure-(2*endo*) (2) und 5,6*exo*,*cis*-Dijod-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (3)

Eine Lösung von 39 g **1** in 560 ml m NaHCO<sub>3</sub> wird mit 300 ml einer Lösung, die einmolar an Jod und 1.5 molar an Kaliumjodid ist, versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 10 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschliessend wird mit Natriumsulfit überschüssiges Jod reduziert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus dem auf ca. 300 ml eingeeengten Ätherextrakt kristallisiert im Verlauf einiger Tage die Jodhydroxysäure **2** aus. Sie wird abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert.

Nädelchen vom Schmp. 184°. Ausb. 20%. (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>J (282.1) Äquiv.-Gew.Gef. 281.3).

Aus einer Lösung von **2** in überschüssiger 2n NaOH wird nach 5-stündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad unveränderte **2** zurückgewonnen; Jodid kann in der Lösung nicht nachgewiesen werden.

Die Mutterlaugen von **2** werden vom Äther befreit und in wenig Methanol aufgenommen. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank scheidet sich daraus eine kleine Menge **3** ab. Aus Methanol rhombenförmige Tafeln, die sich am Licht braun färben und bei 155–157° unter Jodabscheidung schmelzen. Ausb. 3.5%. (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (392.0) Ber: J. 64.76. Gef: J. 65.00%).

#### Norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (**1**)

Verbindung **3** (**1g**) wird mit einer Suspension von 7.5 g Raney-Nickel in 10 ml Methanol und 2 ml Pyridin 5 Stunden geschüttelt. Anschliessend wird abfiltriert, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Pentan extrahiert. Nach dem Verjagen des Pentans bleibt **1** in kristalliner Form zurück. Es wurde durch Schmp., Misch-Schmp. (41–41°) und IR Spektrum identifiziert. Ausb. 51%.

#### 5exo-Hydroxy-norbornancarbonsäure-(2endo) (**6**)

Fine Lösung von 7.7 g **2** in 100 ml n-KOH wird mit 25 g Raney-Nickel 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird vom Nickel abfiltriert, mit Phosphorsäure auf p<sub>H</sub> 3 gebracht und unter Lichtausschluss mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus Äthylacetat kleine Nädelchen vom Schmp. 121–122°, Ausb. quantitativ. (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.2) Ber: C, 61.51; H, 7.74. Gef: C, 61.33; H, 7.71%).

#### 5-Oxo-norbornancarbonsäure-(2endo) (**5**)

Aus **6** mit Chromtrioxyd/Schwefelsäure in acetonischer Lösung.<sup>17</sup> Nach der Reinigung über das Semicarbazon wird **5** aus Diisopropyläther in Drusen vom Schmp. 73–74° erhalten, Ausb. 85%. (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (154.2) Ber: C, 62.31; H, 6.54. Gef: C, 62.26; H, 6.49%).

Semicarbazon. Aus Methanol/Wasser glasklare Oktaeder vom Schmp. 220–222°, Zers. (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (211.2) Ber: C, 51.18; H, 6.20; N, 19.90. Gef: C, 51.10; H, 6.00; N, 20.11%).

#### Norbornancarbonsäure-(2endo) (**4**)

Aus **5** durch Clemmensen-Reduktion wie früher beschrieben.<sup>10</sup> Schmp. und Misch-Schmp. 61–63°,<sup>10</sup> auch das IR-Spektrum stimmt mit demjenigen der authentischen Säure<sup>10</sup> überein. Ausbeute 7%.

#### 5exo-Hydroxy-7-anti-jod-2exo-methyl-norbornancarbonsäure-(2endo) (**7**) und 5,6exo,cis-Dijod-2-endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (**17**)

Aus **11** erhält man durch Reaktion mit Jod in hydrogencarbonatalkalischer Lösung, wie oben bei der Darstellung von **2** und **3** beschrieben, ein Gemisch von **7** und **17**, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Aceton **7** isolieren lässt. Schmp. 196–197° (Lit.: 195–196°, dort nur als "iodohydrin" bezeichnet). Ausb. 49%. **7** wird durch mehrstündiges Erhitzen mit 2n NaOH auf 100° nicht verändert.

Die Mutterlaugen von **7** werden vom Aceton befreit, und der Rückstand in Methanol gelöst. Nach längerem Stehen scheidet sich aus dieser Lösung **17** ab. Aus Methanol farblose, zu Krusten verwachsene Kristalle, die sich am Licht rasch braun färben. Schmp. 164–165° (Zers.). Ausb. 12%. (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (406.0) Ber: C, 26.62; H, 2.98. Gef: C, 26.93; H, 3.16%). Aus einer Lösung von **17** in der doppelten Menge m-KHCO<sub>3</sub> wird nach zweiwöchigem Stehen bei Raumtemperatur unverändertes **17** zurückgewonnen.

#### 5exo-Hydroxy-2exo-methyl-norbornancarbonsäure-(2endo) (**8**)

Aus **7** durch hydrogenolytische Jodabspaltung mit Raney-Nickel wie bei der Darstellung von **6** beschrieben. Aus Äthylacetat Nadeln vom Schmp. 182°. Ausbeute quantitativ. Keine Schmelzpunktsdepression mit der Hydroxysäure unbekannter Struktur vom Schmp. 178°, die Beckmann *et al.*<sup>18</sup> bei der Hydratisierung von **11** ("2-Methylbicyclo-[1.2.2] hepten-(5)-carbonsäure-(2)") mit starker Schwefelsäure erhalten haben. Auch die IR-Spektren beider Säuren sind identisch.

**2exo-Methyl-5-oxo-norbornancarbonsäure-(2endo) (9)**

Aus **8** durch Oxydation mit Chromtrioxyd/Schwefelsäure in acetonischer Lösung.<sup>17</sup> Derbe Kristalle aus Wasser. Schmp. 148–149°. Ausb. quantitativ. (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (168·2) Äquiv.-Gew.Gef. 167·2).

**5endo-Hydroxy-2exo-methyl-norbornancarbonsäure-(2endo) (13)**

Aus **9** durch Reduktion mit Natriumborhydrid wie früher beschrieben.<sup>15</sup> Aus Wasser Nadeln vom Schmelzpunkt 153°. Ausb. quantitativ. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170·2) Äquiv.-Gew.Gef. 169·9).

**2exo-Methyl-norbornancarbonsäure-(2endo) (10)**

Durch Wolff-Kishner-Reduktion von **9** wie früher beschrieben.<sup>19</sup> Identifizierung mit **10**, erhalten durch Hydrierung von **14**,<sup>18</sup> durch Schmp., Misch-Schmp. (92–93°) und IR-Spektrum.

**5-Jod-2endo-methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (18)**

Eine Lösung von 8 g **17** in 50 ml 2n NaOH wird 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Reduktion von Jod mit etwas Natriumsulfit versetzt, dann mit Phosphorsäure auf pH 3 gebracht und ausgeäthert. Aus dem Eindampfrückstand des Ätherextrakts wird **18** durch Umkristallisieren aus Acetonitril in Form derber Nadeln vom Schmp. 144–145° erhalten. Ausb. 74%. (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>J (278·1) Ber: C, 38·87; H, 3·99. Gef: C, 39·11; H, 3·78%).

**5endo-Jod-2endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (19)**

Zu einer Suspension von 2 g Kaliumazodicarbonat in 10 ml Methanol gibt man unter Rühren und Aussenkühlung mit Eis zunächst portionsweise 2·4 g **18** und dann tropfenweise eine Mischung von 1 ml Eisessig und 1 ml Methanol (vgl.<sup>14</sup>), wobei sofort starke Stickstoffentwicklung einsetzt. Nachdem die Mischung sich entfärbt hat, wird mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt **19** in kristalliner Form. Glänzende Schuppen aus Acetonitril. Schmp. 138°. Ausb. 92%. (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J (280·1) Ber: J, 45·30. Gef: J, 45·54%).

**Hydrolyse von 19.** Zu einer Lösung von 1·6 g **19** in 1 ml Methanol gibt man erst 1 g Lithiumcarbonat, dann 10 ml Wasser und erhitzt das Ganze 10 Stunden auf dem Wasserbad. Hernach wird angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Aus dem Eindampfrückstand des Äthers lässt sich zunächst durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser die Hydroxysäure **16** (Schmp. und Misch-Schmp. 171–172°<sup>15</sup>) isolieren. Aus den eingedampften Mutterlaugen von **16** erhält man durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthylacetat die isomere Hydroxysäure **8** (Schmp. und Misch-Schmp. 182°). **16** und **8** wurden ausserdem durch ihre IR-Spektren identifiziert. Ausb.: 26% **16** und 19% **8**.

**1t-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1r, 2t, 4t) (12)**

(a) Eine Lösung von 2·7 g **18** in 100 ml 0·1 n NaOH wird im Laufe von 5 Stunden mit einer Lösung von 6·5 g Kaliumpermanganat und 7 g Magnesiumsulfat in 150 ml Wasser versetzt. Anschliessend wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, unverbrauchtes Permanganat mit wenig Äthanol reduziert, angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt **12** als teilweise kristallisierender Sirup, der auf Ton abgestrichen wird. Aus Äthylacetat Rosetten von derben Blättern. Schmp. 155–156°. Ausb. 38%. (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216·2) Ber: C, 50·00; H, 5·59. Gef: C, 49·73; H, 5·62%).

(b) Aus **11** durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in magnesiumsulfathaltiger Lösung. Schmp. und Misch-Schmp. mit nach (a) dargestellter **12** 155–156°. Auch die IR-Spektren beider Präparate sind identisch.

**1t-Methyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1r, 2c, 4c) (20)**

Entsprechend **12** aus **14**. Zu Krusten verwachsene Kristalle aus Tetrahydrofuran/Toluol. Schmp. 176–178°. Starke Schmelzpunktsdepression mit **12**. Ausb. 68%. (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216·2) Ber: C, 50·00; H, 5·59. Gef: C, 49·92; H, 5·60%).

**2endo-Methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (15)**

(a) Aus **17** und (b) aus **18** durch Hydrogenolyse mit Raney-Nickel.<sup>19</sup> Die beiden nach (a) und (b) dargestellten Präparate sind sowohl unter sich, als auch mit authentischem **15**<sup>18</sup> nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

**5,6exo,cis-Dijod-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (21)**

Verbindung **25** (1.66 g) wird in 30 ml m NaHCO<sub>3</sub> gelöst und mit 15 ml einer Lösung, die einmolar an Jod und 1.5 molar an Kaliumjodid ist, versetzt. Nach einer Woche hat sich **21** zum grössten Teil in Form seines schwer löslichen Natriumsalzes abgeschieden. Dieses wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, mit Methylenchlorid von einer geringen Menge öligler Produkte befreit und schliesslich mit verd. Schwefelsäure verrieben, wobei sich **21** in kristalliner Form abscheidet. Eine kleine Menge **21** kann auch noch aus der wässrigen Reaktionslösung gewonnen werden, wenn man diese mit Natriumsulfit entfärbt und ansäuert. Kugelige Kristall-Aggregate aus Methanol, die sich am Licht braun färben und bei 183–186° unter Abscheidung elementaren Jods schmelzen. Ausb. 84%. (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>J<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (420.0) Ber: C, 28.60; H, 3.36. Gef: C, 28.50; H, 3.31 %).

**6-Jod-3,3-dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (22)**

Verbindung **21** (4.2 g) wird unter Umschütteln mit 20 ml n NaOH eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil von **22** als schwerlösliches Natriumsalz in Form perlmuttglänzender Schuppen ab. Um **22** in Freiheit zu setzen, wird der ganze Ansatz mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich **22** in fester Form abscheidet. Aus Acetonitril kleine, glänzende Nadelchen vom Schmp. 158–159°. Ausb. quantitativ. (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>JO<sub>2</sub> (292.1) Ber: C, 41.12; H, 4.49. Gef: C, 41.02; H, 4.76%).

**3,3-Dimethyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (26)**

(a) Aus **21**, (b) aus **22** mit Raney-Nickel in pyridinhaltigem Methanol<sup>19</sup>. Beide Präparate waren nach Schmp., Misch-Schmp. (117–118°) und IR-Spektrum mit durch katalytische Hydrierung von **25** dargestelltem **26**<sup>2</sup> identisch.

**6endo-Jod-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (23)**

Entsprechend **19** durch Diimid-Hydrierung von **22**. Aus Acetonitril durchsichtige Prismen. Schmp. 130–131°. Ausb. 87%. (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>JO<sub>2</sub> (294.1) Ber: J, 43.15. Gef: J, 43.12%).

**6exo-Hydroxy-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (24)**

Durch Verseifung von **23** mit Lithiumcarbonat, wie bei der Hydrolyse von **19** vorstehend beschrieben, erhält man **24**, Schmp. 182–183°<sup>15</sup>, neben einer geringen Menge des Lactons **28** (Schmelzpunkt 143–144°<sup>10</sup>) in 52proz. Ausb. Sowohl **24** als auch **28** wurden durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authentischem Material identifiziert.

**3,3-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1r, 2t, 4c) (27)**

(a) Aus **22** durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wie bei der Darstellung von **12** beschrieben. Aus Äthylacetat mikroskopisch kleine Prismen vom Schmp. 223–224°.

(b) Nach Alder<sup>9</sup> aus **25**. Schmp. 223–224°. (Lit. 221°, dort als "1,1-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(2-trans, 3-cis, 5-cis)" bezeichnet). Nach (a) und (b) dargestellte **27** sind nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> E. E. van Tamelen und M. Shamma, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2315 (1954)
- <sup>2</sup> C. D. Ver Nooy und Ch. S. Rondestvedt Jr., *Ibid.*, **77**, 3583 (1955)
- <sup>3</sup> S. Beckmann und R. Mezger, *Chem. Ber.*, **90**, 1559 (1957)
- <sup>4</sup> J. S. Meek und W. B. Trapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3909 (1957)
- <sup>5</sup> K. Alder und W. Roth, *Chem. Ber.* **90**, 1830 (1957)
- <sup>6</sup> W. R. Boehme, E. Schipper, W. G. Scharpf und J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5488 (1958)
- <sup>7</sup> S. Beckmann und H. Geiger, *Chem. Ber.*, **98**, 516 (1965)
- <sup>8</sup> J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4069 (1954)
- <sup>9</sup> O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann.*, **460**, 118 (1928); K. Alder und G. Stein, *Ibid.*, **514**, 207 (1934)
- <sup>10</sup> S. Beckmann und H. Geiger, *Chem. Ber.*, **94**, 48 (1961)
- <sup>11</sup> S. Beckmann, H. Geiger und M. Schaber-Kiechle, *Ibid.*, **92**, 2419 (1959)
- <sup>12</sup> S. Winstein, *Experientia Basel*, Suppl. **2**, 141 (1955)

- <sup>13</sup> Zur Stereochemie der Reduktion von Ketonen der Norbornanreihe mit komplexen Hydriden vgl. S. Beckmann und R. Mezger, *Chem. Ber.* **89**, 2738 (1956); R. Howe, E. C. Friedrich und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 379 (1965)
- <sup>14</sup> W. C. Baird, B. Franzus und J. H. Surridge, *Ibid.*, **89**, 410 (1967)
- <sup>15</sup> H. Geiger, *Tetrahedron* **27**, 151 (1971)
- <sup>16</sup> Vgl. J. F. Chiang, C. F. Wilcox und S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3149 (1968)
- <sup>17</sup> K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. B. C. L. Weeden, *J. Chem. Soc.*, 39 (1949)
- <sup>18</sup> S. Beckmann, R. Schaber und R. Bamberger, *Chem. Ber.* **87**, 997 (1954)
- <sup>19</sup> S. Beckmann und H. Geiger, *Ibid.*, **92**, 2411 (1959)