

## ÜBER DIE SÄUREKATALYSIERTE HYDRATISIERUNG VON NORBORNEN-(5)-CARBONSÄUREN

H. GEIGER\*

Lehrstuhl für organische Chemie der Universität (LH) 7000 Stuttgart-Hohenheim

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

**Zusammenfassung**—Die Hydratisierung verschiedener *endo-exo*-isomerer Norbornen-(5)-carbonsäuren (2) sowohl mit starker Schwefelsäure als auch mit Ameisensäure wurde untersucht. Sämtliche Reaktionsprodukte wurden identifiziert und, soweit unbekannt, in ihrer Struktur aufgeklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die bei der Hydratisierung beobachteten formalen 2,6-Verschiebungen nach dem von Hückel<sup>1</sup> für die Fenchol-Isufenchol-Umlagerung formulierten Schema einer 6,1-Hydrid-Verschiebung verlaufen.

**Abstract**—The hydration of some *endo-exo*-isomeric norbornen-(5)-carboxylic acids-(5) with strong sulfuric acid, as well as formic acid has been investigated. All reaction products have been identified and the structures of so far unknown products proved. The rearrangements occurring during hydration, which involve formal 2,6-shifts, agree with the 6,1-hydride-shift-mechanism proposed by Hückel<sup>1</sup> to explain the fenchole-isofenchole-rearrangement.

Bei der säurekatalysierten Hydratisierung von Norbornen-(5)-carbonsäuren finden weitgehende innermolekulare Umlagerungen statt. Über die dabei entstehenden Lactone und deren Konstitutionsermittlung ist in früheren Arbeiten berichtet worden.<sup>2-4</sup> Eine Auftrennung der neben den Lactonen entstehenden Gemische von Hydroxysäuren war damals nicht möglich.

In Fortsetzung der früheren Arbeiten ist es jetzt gelungen, die Hydroxysäure-Gemische, die bei der Hydratisierung der drei Diastereomerenpaare 1 und 2, 16 und 17 sowie 23 und 24 entstehen, durch Craig-Verteilung und fraktionierte Kristallisation aufzutrennen.

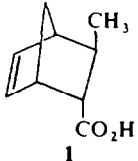
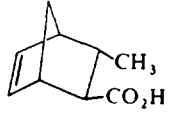
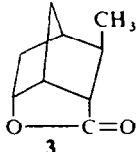
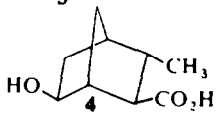
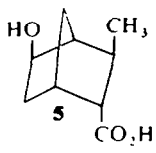
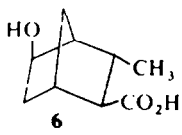
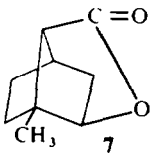
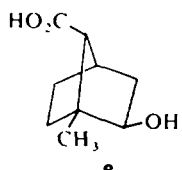
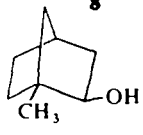
Es wurde sowohl die Reaktion mit starker Schwefelsäure bei Raumtemperatur als auch mit heisser Ameisensäure untersucht. Die Reaktion mit Ameisensäure bei erhöhter Temperatur ist besonders deswegen interessant, weil dabei in einigen Fällen Decarboxylierung stattfindet und daraus auf nicht direkt fassbare Zwischenprodukte geschlossen werden kann. Die bei der Anlagerung von Ameisensäure selbstverständlich primär entstehenden Formylester wurden wegen ihrer ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse in keinem Fall isoliert, sie wurden vielmehr immer gleich zu den besser trenn- und kristallisierbaren Hydroxyverbindungen verseift, weswegen im Folgenden immer nur von Hydroxyverbindungen die Rede sein wird.

Die Ergebnisse, die bei der Hydratisierung des Diastereomerenpaares 3*exo*-Methylnorbornen-(5)-carbonsäure-(2*endo*) (1) und 3*endo*-Methylnorbornen-(5)-carbonsäure-(2*exo*) (2) erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Struktur der folgenden Reaktionsprodukte ist schon vorher bewiesen worden: 3*exo*-Methyl-2,6-norbornancarbolacton (3),<sup>3</sup> 6*exo*-Hydroxy-3*endo*-methyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (4),<sup>5</sup> 5*exo*-Hydroxy-3*exo*-methyl-norbornancarbonsäure-

\* Aus der Habilitationsschrift von H. Geiger, Hohenheim, 1969.

TABELLE 1. DIE HYDRATISIERUNGSPRODUKTE VON 1 UND 2  
 ( $H_2SO_4$  = 50 Vol.-proz.Schwefelsäure, 3 Tage bei Raumtemperatur  
 $HCO_2H$  = Ameisensäure, 5 Stdn. bei 85°)

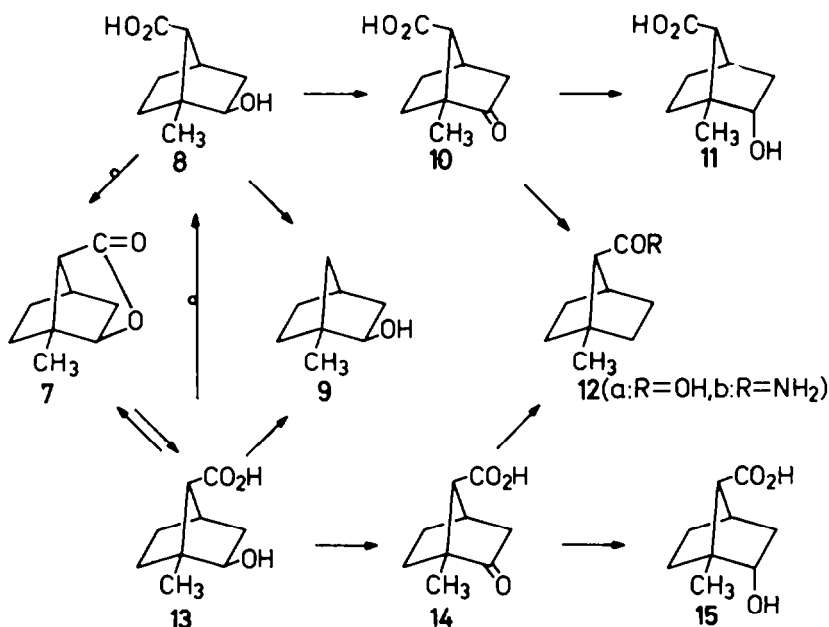
| Ausgangsmaterial  |  |   |          |  |          |
|---|--|---|----------|--|----------|
|   |  | <br><b>1</b> |          | <br><b>2</b> |          |
| Produkte  |  | $H_2SO_4$   | $HCO_2H$ | $H_2SO_4$  | $HCO_2H$ |
| <br><b>3</b>   |  | 28%   | 40%      | 7%   | 3%       |
| <br><b>4</b>   |  | 0%  | 0%       | 9.5%   | 13.5%    |
| <br><b>5</b>   |  | 9%  | 39%      | 6.5%   | 16.5%    |
| <br><b>6</b>  |  | 2%  | 0.5%     | 2%   | 1%       |
| <br><b>7</b> |  | 45%   | 3%       | 46%  | 3.5%     |
| <br><b>8</b> |  | 11%   | 15%      | 5.5%   | 5.5%     |
| <br><b>9</b> |  | 0%  | 2%       | 0%   | 2.5%     |
| Ausgangsmaterial  |  | 4%  | 7.5%     | 11.5%  | 16%      |

(2endo) (5),<sup>3</sup> *Sexo*-Hydroxy-3endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (6),<sup>5</sup> 1-Methyl-M,2-norbornancarbolacton (7)<sup>3</sup> und 1-Methyl-norbornanol-(2exo) (9).<sup>6</sup> Es muss also nur noch die Struktur der 2exo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7anti) (8) bewiesen werden.

Das Kohlenstoffskelett von 8 ergibt sich aus der Oxydation zur 1-Methyl-2-oxo-norbornancarbonsäure-(7anti) (10) ( $\omega$  C=O: 1735/cm) und deren Reduktion zu 1-Methyl-norbornancarbonsäure-(7) (12a), die in entsprechender Weise schon früher aus dem 1-Methyl-7,2-norbornan-carbolacton (7) erhalten wurde.<sup>3</sup>

Die Stellung der Hydroxylgruppe in 8 folgt aus der Tatsache, dass diese Hydroxysäure selbst kein Lacton bildet, sich aber sehr leicht durch Erhitzen mit Ameisensäure unter formaler 2,6-Verschiebung in das Lacton 7 umlagern lässt; die entsprechende Hydroxysäure, 2exo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7syn) (13) liefert ihrerseits beim Behandeln mit Ameisensäure neben dem Lacton 7 wieder die Hydroxysäure 8. Als Nebenprodukt entsteht bei beiden Umlagerungen 1-Methyl-norbornanol-(2exo) (9).

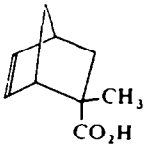
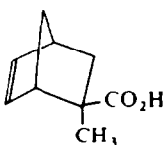
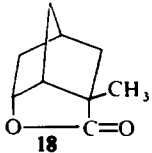
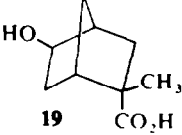
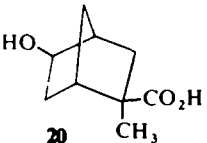
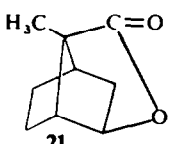
Um die *exo*-Konfiguration der Hydroxylgruppe in 8 zu beweisen, wurde auch die entsprechende 2endo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7anti) (11) durch Reduktion von 10 mit Natriumborhydrid dargestellt.



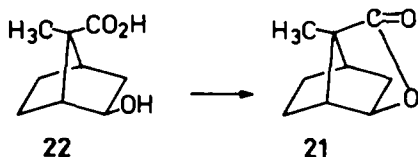
Verbindung 11 ist weder mit 8 noch mit 13 oder der ebenfalls bekannten 2endo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7syn) (15)<sup>3</sup> identisch.

Die Produkte, die bei der Hydratisierung von 2exo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2endo) (16) und 2endo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (17) entstehen, sind in Tab. 2 aufgeführt. Sämtliche Produkte sind schon bekannt: 2exo-Methyl-2,6-norbornancarbolacton (18),<sup>4</sup> *Sexo*-Hydroxy-2exo-methyl-norbornancarbonsäure-(2endo) (19),<sup>7</sup> *Sexo*-Hydroxy-2endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo)

TABELLE 2. PRODUKTE, DIE BEI DER HYDRATISIERUNG VON 16 UND 17 ENTSTEHEN. REAKTIONSBEDINGUNGEN:  
 $H_2SO_4$ : 50 Vol.proz.Schwefelsäure 16 Stdn. bei Raumtemp.  
 $HCO_2H$ : = Ameisensäure, 5 Stdn. bei 85°.

| Ausgangsmaterial  | 16        |          | 17        |          |
|---|-----------|----------|-----------|----------|
|   | $H_2SO_4$ | $HCO_2H$ | $H_2SO_4$ | $HCO_2H$ |
| <br>16   |           |          |           |          |
| <br>17  |           |          |           |          |
| <br>18   | 36%       | 51%      | 0%        | 3%       |
| <br>19   | 21%       | 19%      | 26%       | 24%      |
| <br>20   | 13%       | 12%      | 17%       | 14%      |
| <br>21 | 7%        | 5%       | 15%       | 8%       |
| Ausgangsmaterial  | 1%        | 6%       | 7%        | 11%      |

(20)<sup>5</sup> und 7anti-Methyl-7,2-norbornancarbolacton (21).<sup>4</sup> Eine 8 entsprechende Hydroxysäure konnte nicht aufgefunden werden, obwohl deswegen die gesamten, aus 16 und 17 entstehenden Hydroxysäuren in recht mühsamer Arbeit aufgetrennt wurden. Es gelingt auch nicht, eine solche Säure aus der 21 zugehörigen Hydroxysäure, 2exo-Hydroxy-7anti-methyl-norbornancarbonsäure-(7syn) (22), mit Ameisensäure darzustellen, weil sich dabei das Lacton 21 in rascher Reaktion zurückbildet. Es sei aber erwähnt, dass Beckmann und Mitarbeiter<sup>8</sup> früher bei der Behandlung von 16 mit 50 Vol.proz.Schwefelsäure eine Hydroxysäure vom Schmelzpunkt 206° erhalten



haben, bei der es sich möglicherweise um das Analogon von **8** gehandelt hat. Dieses Ergebnis, das vermutlich durch irgendwelche katalytische Einflüsse bedingt war, liess sich aber nicht reproduzieren.

Ein durch Decarboxylierung entstandener Alkohol konnte unter den Hydratisierungsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Hydratisierung von 3,3-Dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2*endo*) (**23**) und 3,3-Dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2*exo*) (**24**) konnte neben dem schon früher<sup>4</sup> aufgefundenen 3,3-Dimethyl-2,6-norbornancarbolacton (**25**)—ein 7,2-Carbolacton kann aus **23** und **24** wegen der geminalen Methylgruppen an C-3 nicht entstehen—nur noch die ebenfalls bekannte *Sexo*-Hydroxy-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2*exo*) (**26**)<sup>5</sup> isoliert werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass in geringer Menge auch noch andere Hydroxysäuren entstehen; eine Nachprüfung des Sachverhaltes war aber nicht möglich, da, wie Tab. 3 zeigt, die Ausbeuten an Hydroxysäuren aus **23** und **24** stets sehr klein sind, weil sich **25** viel rascher als die entsprechenden Lactone **3** und **18** bildet.

TABELLE 3. PRODUKTE, DIE BEI DER HYDRATISIERUNG VON **23** UND **24** ENTSTEHEN  
 $H_2SO_4$  = 75 Vol.proz.Schwefelsäure bei Raumtemperatur  
 $HCO_2H$  = Ameisensäure bei 85°.

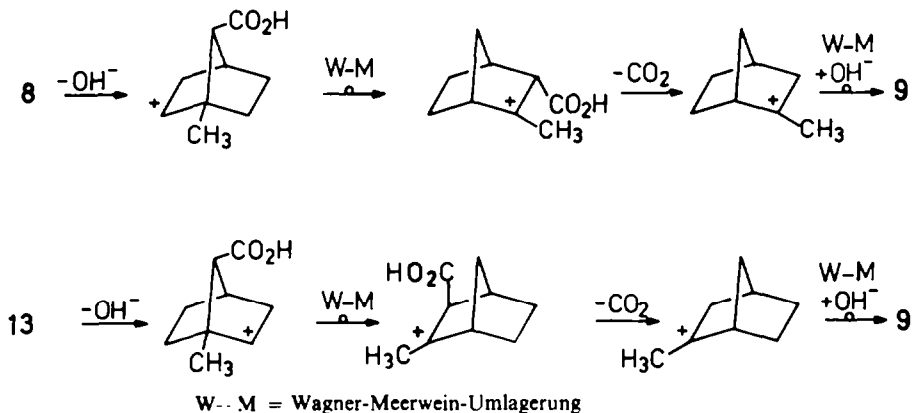
| Ausgangsmaterial |                     |                    |                      |                    |
|------------------|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Produkte         | $H_2SO_4$<br>3 Stdn | $HCO_2H$<br>5 Stdn | $H_2SO_4$<br>24 Stdn | $HCO_2H$<br>5 Stdn |
|                  | 75%                 | 82%                | 80%                  | 3%                 |
|                  | 16%                 | 12%                | 8%                   | 18%                |
| Ausgangsmaterial | wenig               | wenig              | 10%                  | 71%                |

#### DISKUSSION

Der Angriff eines Protons an eine Norbornen-(5)-carbonsäure-(2) kann entweder am Kohlenstoffatom 5 oder 6 erfolgen. Erfolgt der Angriff des Protons am C-5 einer *endo*-Carbonsäure (**1**, **16** oder **23**), so bildet sich durch einen innermolekularen nukleophilen Angriff der Carboxylgruppe von der *endo*-Seite her an das entstandene Carboniumion das entsprechende 2,6-Carbolacton (**3**, **18** bzw. **25**). Aus einer *exo*-

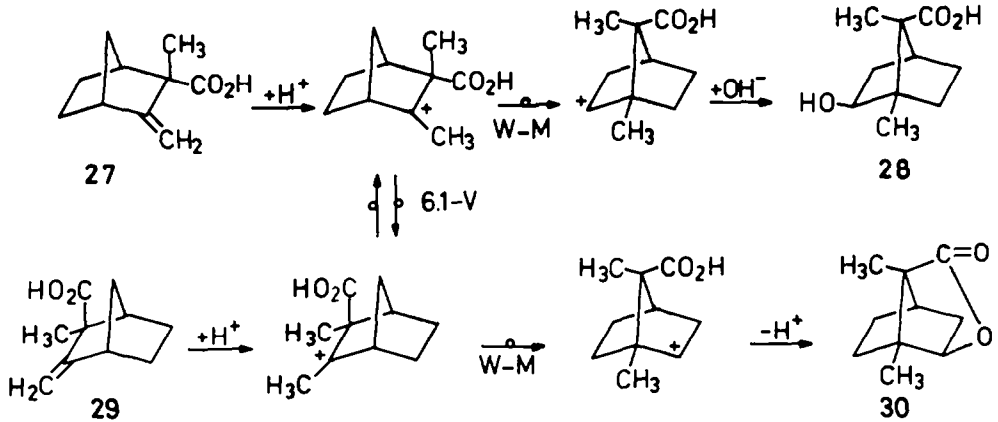
Carbonsäure (**2**, **17** oder **24**) können in diesem Fall entweder durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung dieselben Carboniumionen und damit ebenfalls die 2,6-Carbolactone entstehen, wie aus den diastereomeren *endo*-Säuren; es kann aber auch, wie dies bei der Hydratisierung von **2** beobachtet wird, ohne vorherige Umlagerung die *6exo*-Hydroxy-*2exo*-carbonsäure (**4**) entstehen. Die Tatsache, dass der Angriff eines Protons am C-5 von **1** und **2** verschiedene Produkte liefert, kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass sich klassische Carboniumionen bilden, die dann — teilweise unter Umlagerung — weiterreagieren.

Die Besprechung der Umlagerungen, die auf den Angriff des Protons an C-6 folgen und die zu den 7,2-Carbolactonen führen, beginnt am besten mit der reversiblen, von einer Decarboxylierung begleiteten Umlagerung von **8** und **13** in **8** und **7**. Der dabei entstehende Alkohol, 1-Methyl-norbornanol-(*2exo*) (**9**), hat zwar dasselbe Kohlenstoffgerüst wie **8** und **13**; trotzdem ist es unwahrscheinlich, dass **9** durch Decarboxylierung von **8** oder **13** bzw. **7** entsteht, denn nach bisherigen Erfahrungen decarboxylieren besonders leicht 3-Carboxy-norbornyl-(2)-kationen.<sup>9-12</sup> Man wird also annehmen müssen, dass die aus **8** bzw. **13** zunächst entstehenden sekundären Carboniumionen zuerst durch Wagner-Meerwein-Umlagerung in die entsprechenden tertiären Ionen übergehen und diese dann unter Abspaltung von Kohlendioxid das 2-Methyl-norbornyl-(2)-kation liefern, das in ameisensaurer Lösung bekanntlich fast ausschliesslich **9** liefert.<sup>8</sup>



Die Umlagerungen von **8** und **13** in **7** und **8** lassen sich zwar formal im Sinn einer sog. 2,6-Verschiebung erklären; zieht man aber in Betracht, dass Asahina und Mitarbeiter<sup>10</sup> sowohl aus Apocamphencarbonsäure (**27**) als auch aus der diastereomeren Isoteressantalsäure (**29**) bei der Hydratisierung nach Bertram-Walbaum *trans*- $\pi$ -Apo-isoborneol-carbonsäure (**28**) und das sog. Semmlerlacton (**30**)—die Methylhomologen von **8** und **7**—in demselben Verhältnis von *ca* 2:1 erhalten haben, so ist es viel wahrscheinlicher, dass diese formalen 2,6-Verschiebungen nach dem von Hückel<sup>1</sup> vorgeschlagenen Schema einer 6,1-Wasserstoffverschiebung indirekt verlaufen.

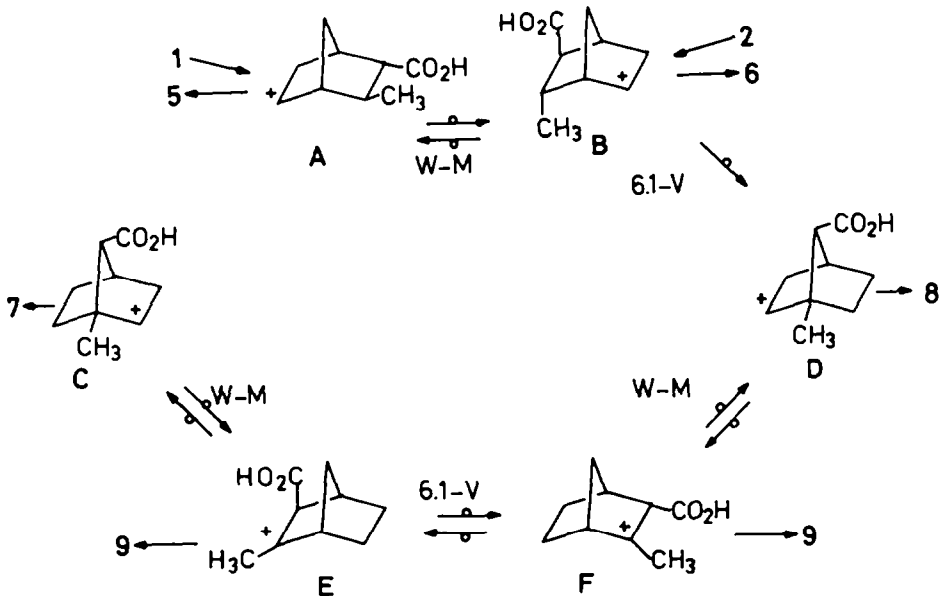
Andernfalls müsste aus **29** mehr Lacton **30** entstehen als aus **27**, wie man ja auch ausgehend von **13** mehr Lacton **7** erhält, als aus **8** (vgl. Experimenteller Teil), weil eben einmal gebildetes Lacton unter den angewandten Reaktionsbedingungen stabil ist.



W-M = Wagner-Meerwein-Umlagerung  
 6,1-V = 6,1-Verschiebung im Sinne von Hückel.

Dass bei diesen Umlagerungen nebenbei auch Decarboxylierung stattfindet, erwähnt Asahina zwar nicht ausdrücklich, man kann es aber aus der Tatsache schliessen, dass er die Ansicht vertritt, dass **27** und **29** die Zwischenprodukte bei der Entstehung von Santen bzw. Santenol aus Teresantalsäure sind.

Im nachfolgenden Formelschema sind sämtliche Umlagerungen, die eintreten können, wenn bei der Hydratisierung von **1** und **2** das Proton am C-6 angreift, als Folge von Wagner-Meerwein-Umlagerungen und 6,1-Verschiebungen im Sinne von



W-M = Wagner-Meerwein-Umlagerung  
 6,1-V = 6,1-Verschiebung im Sinne von Hückel.

Hückel\* dargestellt; die Diagonalen—AF, BE und CD—in diesem Schema entsprechen 2,6-Verschiebungen.

A und B sind Ionen, die bei der Hydratisierung von 1 und 2 primär entstehen; sie können durch Wagner-Meerwein-Umlagerung leicht ineinander übergehen, aber nur Ion B kann sich unter 6,1-Verschiebung in D umlagern, aus dem dann entweder 8 oder, durch weitere Umlagerung über F, E und C 7 entsteht. A dagegen kann keine 6,1-Verschiebung zu C erleiden, weil es in *6exo*-Stellung—man beachte die Bezifferung—keinen Wasserstoff trägt, der nach C-1 wandern könnte. Damit steht im Einklang, dass aus 1 und 2 stets beträchtliche Mengen 8 erhalten werden, denn das entsprechende Ion D ist ja eine notwendige Zwischenstufe bei der Bildung von 7. Fehlt dagegen diese Methylgruppe, wie bei 16 und 17, so kann sich das 7 entsprechende Lacton 21 auf direktem Weg bilden, weswegen in diesem Fall auch keine 8 entsprechende Hydroxysäure entsteht, sondern nur das sicher stabilere Lacton 21.

Soweit lassen sich die Ergebnisse auch unter der Annahme von 2,6-Verschiebungen erklären. (Die Bezeichnung bezieht sich auf die Ladung, der Wasserstoff wandert von C-6 nach C-2; sie entsprechen also den Diagonalen in obigem Formelschema). In diesem Fall wäre also der Übergang B → E nicht möglich, weil E in *6endo* keinen Wasserstoff trägt. Demzufolge müsste C über A, F und D entstehen, während beim Fehlen dieser Methylgruppe auch der Weg über E möglich ist. In jedem Fall führt aber, wenn man eine 2,6-Verschiebung annimmt—für die 6,1-Verschiebung im Sinne Winsteins gilt dasselbe—der Weg zu den 7,2-Carbolactonen über die 3-Carboxynorbonyl-(2)-ionen (entsprechend E und F), die eine Decarboxylierung erwarten lassen.

Daher lässt sich der Befund, dass nur bei der Hydratisierung von 1 und 2, nicht aber bei der Hydratisierung von 16 und 17 eine Decarboxylierung beobachtet wird, nur unter Annahme einer 6,1-Verschiebung im Sinne von Hückel erklären.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Hydratisierung der 3exo-Methyl-norboren-(5)-carbonsäure-(2endo) (1) (vgl.<sup>3</sup>)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* 100 g 1 werden mit 1 l 50 Vol.proz. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung auf der Maschine geschüttelt und anschliessend bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 3 Tagen wird, wie früher beschrieben, aufgearbeitet. Die sauren Reaktionsprodukte (27 g) werden in Äther gelöst und in 6 Elemente einer 100-stufigen, mit dem Phasenpaar Wasser/Äther beschickten Craig-Verteilungsapparatur (Phasenvolumen 25 ml) gefüllt. Nach 150 Überführungen im Kreislaufbetrieb wird der Inhalt von je 5 Rohren gemeinsam eingedampft und dann aus Äthylacetat umkristallisiert. Auf diese Weise werden erhalten: aus dem Inhalt der Rohre 60–80: *5exo-Hydroxy-3endo-methyl-norbornancarbonsäure-(2exo)* (6). Schmp.<sup>5</sup> und Misch-Schmp. 172–173. Ausb. 2%. *5exo-Hydroxy-3exo-methyl-norbornancarbonsäure-(2endo)* (5) vom Schmp.<sup>3</sup> und Misch-Schmp. 146–147° in 9% Ausb. aus den Elementen 85–100. Die Rohre 10 bis 30 enthalten *2exo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7anti)* (8). Aus Äthylacetat kurze, verwachsene Prismen. Schmp. 142–143°. Ausb. 11%. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Äquiv.-Gew. Gef. 171.1.)

(b) *Mit Ameisensäure.* Eine Lösung von 10 g 1 in 50 ml Ameisensäure wird 5 Stunden auf 85° erhitzt. Anschliessend wird auf 200 g Kristallsoda gegossen. Nach dem Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung wird mit Wasser verdünnt, und nach Zusatz von wenig Äther 1/2 Stunde mit einem Vibromischer durchgemischt. Anschliessend werden die neutralen Reaktionsprodukte mit Äther extrahiert und in der früher

\* Auch Winstein<sup>14</sup> sprach von einer 6,1-Verschiebung, aber diese 6,1-Verschiebung entspricht formal einer Folge von Wagner-Meerwein-Umlagerung und 2,6-Verschiebung, während die 6,1-Verschiebung im Sinne von Hückel der Folge von Wagner-Meerwein-Umlagerung, 2,6-Verschiebung und Wagner-Meerwein-Umlagerung entspricht. Gegen die Winstein'sche 6,1-Verschiebung gelten dieselben Argumente wie gegen die 2,6-Verschiebung.



angegebenen Weise aufgetrennt.<sup>3</sup> Ausbeuten: 40% **3**, 3% **7** und 2% **9**. Die sauren Reaktionsprodukte werden nach dem Ansäuern der Natriumcarbonatlösung mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt, der auch Ameisensäure enthält, wird bei möglichst tiefer Temperatur i. Vak. eingeengt, zur Verseifung der Formoxysäuren in verd. Natronlauge gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Hernach wird wieder angesäuert, mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt vorsichtig i. Vak. eingedampft. Das so erhaltene Hydroxysäurengemisch wird, wie vorstehend beschrieben, durch Craig-Verteilung aufgetrennt. Ausb. 0-5% **6**, 39% **5**, 15% **8** und 7-5% nicht umgesetztes **1** (aus den Elementen 40-60).

Identifizierung aller Produkte durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektren.

#### *Hydratisierung der 3endo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (2) (vgl.<sup>3</sup>)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* Die Reaktion und die Auftrennung der Produkte wurde, wie vorstehend bei der Hydratisierung von **1** beschrieben, ausgeführt. Die Ausb. an **3** und **7** betragen 7% bzw. 46%. Bei der Craig-Verteilung der Hydroxysäuren wurden nach 150 Überführungen im Kreislaufbetrieb erhalten: 2% **6** (Element 70-80), 6-5% **5** (Element 85-95), 9-5% **4** (Element 1-10), 5-5% **8** (Element 20-35) und 11-5% nicht umgesetztes **2** (Element 40-60). Sämtliche Produkte wurden durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert.

(b) *Mit Ameisensäure.* Ausführung und Aufarbeitung wie bei **1** beschrieben. Ausb. 3% **3**, 3-5% **7**, 1% **6** (Element 70-80), 16-5% **5** (Element 95-5), 13-5% **4** (Element 10-15), 5-5% **8** (Element 25-35) und 16% nicht umgesetztes **2**. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

#### *1-Methyl-2-oxo-norbornancarbonsäure-(7anti) (10)*

(a) *Durch Chromtrioxydoxydation nach Jones.*<sup>1,3</sup> Kurze Nadeln aus Wasser. Schmp. 150-151°. Starke Schmp. Depression mit **14**. Ausb. quantitativ. (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (168.2) Äquiv.-Gew Gef. 169.3.)

(b) *Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in magnesiumsulfathaltiger Lösung und Isolierung über das Semicarbazon.* Schmp. und Misch-Schmp. mit nach (a) dargestelltem **10** 150-151°. Auch die IR-Spektren beider Präparate sind identisch. Ausb. 41%.

#### *1-Methyl-norbornancarbonsäureamid-(7) (12b)*

In üblicher Weise aus **12a**, die durch Wolff-Kishner-Reduktion<sup>2</sup> von (a) **10** und (b) **14**<sup>3</sup> erhalten wird. Aus Acetonitril farblose, flache Nadeln vom Schmp. 105-106°. Nach (a) und (b) dargestelltes **12b** zeigt keine Schmp.-Depression, auch die IR-Spektren sind identisch. (C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON (155.2) Ber: C, 70.65; H, 9.94; N, 9.15. Gef: C, 70.47; H, 9.74; N, 9.22%).

#### *2endo-Hydroxy-1-methyl-norbornancarbonsäure-(7anti) (11)*

Aus **10** durch Reduktion mit Natriumborhydrid wie früher<sup>3</sup> beschrieben. Aus Äthanol Drusen vom Schmp. 153-154°. Ausb. quantitativ. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber: C, 63.51; H, 8.29. Gef: C, 63.39; H, 8.23%).

#### *Umlagerung von 8 mit Ameisensäure*

Verbindung **8** (1.5 g) wird mit 7.5 ml Ameisensäure 5 Stunden auf 85° erhitzt. Anschliessend wird auf 40 g Kristallsoda gegossen. Nach dem Aufhören der Kohlendioxidentwicklung wird mit Äther extrahiert. Der Eindampfrückstand des Äthers wird auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit verd. Natronlauge verseift. Sobald der Geruch des Formylesters von **9** verschwunden ist, wird **9** mit Äther extrahiert. Ausbeute 15%. Schmp. und Misch-Schmp. des Hydrogenphthalats 116-117°.<sup>6</sup> Aus der wässrigen Lösung werden durch Ansäuern und Ausäthern 35% **13** gewonnen. Schmp. und Misch-Schmp. 144-145°, auch das IR-Spektrum ist mit demjenigen der authentischen Säure identisch. Aus der angesäuerten Sodalösung erhält man durch Ausäthern und anschliessende Verseifung 47% **8**. Identifikation durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

#### *Umlagerung von 13 mit Ameisensäure*

Es wird, wie vorstehend beschrieben, verfahren. Ausb.: 21% **9**, 55% **13** und 20% **8**.

#### *Hydratisierung von 2exo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2endo) (16)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* 50 g **16** werden mit 500 ml 50 Vol.-proz. Schwefelsäure 16 Stunden bei Raumtemperatur auf der Maschine geschüttelt. Hernach wird, wie früher beschrieben, aufgearbeitet.<sup>4</sup> An neutralen Reaktionsprodukten erhält man 36% **18** und 7% **21** in Form der zugehörigen Hydroxysäure **22**, die durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum<sup>4</sup> identifiziert wurden. Die sauren Reaktionsprodukte werden,

wie oben beschrieben, einer Craig-Verteilung zwischen Wasser und Äther unterworfen, wobei zwar nur eine geringe Menge nicht umgesetzter **16** abgetrennt werden kann (1%), aber dies ist für die nachfolgende Trennung durch Umkristallisieren entscheidend. Die Hydroxysäuren enthaltenden Fraktionen der Craig-Verteilung werden i.Vak. zur Trockne eingedampft und zuerst aus Äthylacetat umkristallisiert, wobei ein Kristalliat erhalten wird, das hauptsächlich aus **19** besteht. Anschließend wird die Mutterlauge zur Trockne eingedampft und mit je 50 ml Wasser und Äther einige Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur digeriert; dabei wird ein Kristalliat erhalten, aus dem durch Umkristallisieren aus Wasser **20** erhalten wird. Aus dem Eindampfrückstand der vereinigten **20**-Mutterlaugen kann durch Umkristallisieren aus Äthylacetat wiederum **19** erhalten werden u.s.w.

Durch häufiges Wiederholen dieser zeitraubenden Prozedur erhält man 21% **19** und 13% **20**, die beide durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authentischen Verbindungen<sup>5,7</sup> identifiziert wurden. Weitere Hydroxysäuren konnten nicht aufgefunden werden, obwohl das Gemisch praktisch vollständig aufgetrennt worden ist. Die geringen Ausbeuten an **19** und **20** sind auf die unvermeidlichen Verluste bei der Trennung zurückzuführen.

(b) *Mit Ameisensäure.* Ausführung und Aufarbeitung wie oben bei der Hydratisierung von **1** beschrieben; Trennung der sauren Reaktionsprodukte wie vorstehend. Ausb.: 51% **18**, 5% **21**, 19% **19**, 12% **20** und 6% **16**. Identifikation durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Ein durch Decarboxylierung entstandener Alkohol kann nicht nachgewiesen werden.

#### *Hydratisierung von 2endo-Methyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (47)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* Wie vorstehend beschrieben. Ausb.: 5% **21**, 26% **19**, 17% **20** und 7% **17** (vgl. loc. cit.<sup>4</sup>).

(b) *Mit Ameisensäure.* Entsprechend **16**. Ausb.: 3% **18**, 8% **21**, 24% **19**, 14% **20** und 11% **17**. Ein durch Decarboxylierung entstandener Alkohol ist nicht gefunden worden.

#### *Tanti-Methyl-7,2-norbornancarbolacton (21)*

Eine Lösung von 3 g **22** in 15 ml Ameisensäure wird 5 Stunden auf 85° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man **21** in quantitativer Ausb. Es wurde durch Schmp., Misch-Schmp. (125–126°<sup>4</sup>) und sein IR-Spektrum identifiziert.

#### *Hydratisierung von 3,3-Dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2endo) (23) (vgl. loc. cit.<sup>4</sup>)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* Lässt man, wie früher beschrieben, 75 Vol.proz. Schwefelsäure während 3 Stunden auf **23** einwirken,<sup>4</sup> so erhält man nach üblicher Aufarbeitung neben 75% **25** und wenig Ausgangsmaterial 16% *Sexo-Hydroxy-3,3-dimethyl-norbornancarbonsäure-(2exo) (26)*, die durch Schmp. und Misch-Schmp. (233–234°<sup>5</sup>) sowie ihr IR-Spektrum identifiziert wurde.

(b) *Mit Ameisensäure.* Wie oben, bei der Hydratisierung von **1** beschrieben, werden erhalten: 82%, **25**, wenig Ausgangsmaterial sowie 12% **26**, die durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wurden.

#### *Hydratisierung von 3,3-Dimethyl-norbornen-(5)-carbonsäure-(2exo) (24) (vgl. loc. cit.<sup>4</sup>)*

(a) *Mit Schwefelsäure.* Wie vorstehend beschrieben, Reaktionsdauer 24 Stunden. Ausb.: 80% **25**, 8% **26** und 10% **24**. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

(b) *Mit Ameisensäure.* Wie oben beschrieben, Ausbeuten: 3% **25**, 18% **26** und 71% nicht umgesetztes **24**, die durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wurden.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> W. Hüchel, *Ann. Acad. Scient. Fennicae Ser. AII Chemica* **134** (1966); sowie darin zitierte Arbeiten
- <sup>2</sup> S. Beckmann und H. Geiger, *Chem. Ber.* **92**, 2411 (1959)
- <sup>3</sup> S. Beckmann, H. Geiger und M. Schaber-Kiechle, *Ibid.* **92**, 2419 (1959)
- <sup>4</sup> S. Beckmann und H. Geiger, *Ibid.* **94**, 48 (1961)
- <sup>5</sup> H. Geiger, *Tetrahedron* **27**, 157 (1971)
- <sup>6</sup> S. Beckmann und R. Schaber, *Liebigs Ann.* **585**, 154 (1954)
- <sup>7</sup> H. Geiger, *Tetrahedron* vorstehend
- <sup>8</sup> S. Beckmann, R. Schaber und R. Bamberger, *Chem. Ber.* **87**, 997 (1954)
- <sup>9</sup> J. Bredt, *J. Prakt. Chem.* **131** (NF), 137 (1931)
- <sup>10</sup> Y. Asahina, M. Ishidate und T. Momose, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 83 (1935)

- <sup>11</sup> K. Alder, R. Hartmann und W. Roth, *Liebigs Ann.* **613**, 15 (1958)
- <sup>12</sup> E. Tobler und D. J. Foster, *J. Org. Chem.* **29**, 2839 (1964)
- <sup>13</sup> K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weeden, *J. Chem. Soc.* **39** (1949)
- <sup>14</sup> A. Colter, E. C. Friedrich, N. J. Holness und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 378 (1965)