

In eine Lösung von 2.8 g VI in 30 ccm absol. Aceton wird etwa 5 Stdn. *Keten* geleitet. Die Gasentwicklung ist so zu regulieren, daß in 1 Min. 40–50 Blasen durch die Lösung gehen. Nachdem aus dem Reaktionsgemisch entnommene Proben mit alkoholischer Eisen(II)-chlorid-Lösung keine Färbung mehr geben, leitet man noch einige Min. *Keten* durch, destilliert das Aceton auf dem Wasserbad ab und entfernt die letzten Spuren des Lösungsmittels i. Vak. Der beim Erkalten erstarrte Rückstand wird auf Ton von flüssigen Anteilen befreit und aus Alkohol/Wasser (1:2) umkristallisiert. Farbl. Kristalle vom Schmp. 184–185°, die mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung geben. Ausb. 2 g (55% d. Th.).

$C_{22}H_{19}NO_4$  (361.4) Ber. N 3.87  $COCH_3$  23.82 Gef. N 3.75  $COCH_3$  23.56

KURT ALDER, FRANZ HEINZ FLOCK und HANS WIRTZ

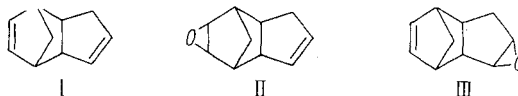
## Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf die Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 20. Dezember 1957)

Dicyclopentadien, Norbornen und Norbornadien ergeben mit Bleitetraacetat (BTA) in glatter Reaktion vornehmlich Derivate von Dihydroxy-Verbindungen neben Hydroxy-Verbindungen des Nortricyclens. Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Endprodukte sind weitgehend abhängig von der Art des Reaktionsmediums.

Die Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems zeigt, wie K. ALDER und G. STEIN<sup>1)</sup> in einer Reihe von Untersuchungen nachweisen konnten, vielen Reagenzien gegenüber eine hervorragende Aktivität im Vergleich mit anderen nicht



konjugierten C=C-Verknüpfungen. Besonders organische Azide, aliphatische Diazoverbindungen, katalytisch erregter Wasserstoff und starke Säuren werden von der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung wesentlich schneller aufgenommen, als von anderen isoliert ungesättigten Systemen. Sehr anschaulich sind die Verhältnisse am Dicyclopentadien (I) zu demonstrieren, in dem bekanntlich beide Doppelbindungstypen zur Verfügung stehen. An dieser Verbindung zeigte sich auch zum ersten Mal, daß der bevorzugt selektive Angriff eines Reagenzes auf das bicyclische System keine

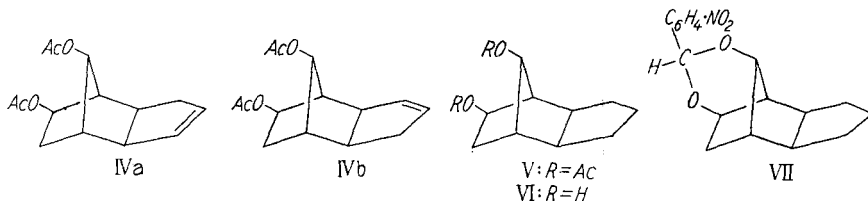
<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **485**, 211, 223 [1931]; **501**, 1 [1933]; Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 613 [1934]; s. auch H. A. BRUSON und T. W. RIENER, J. Amer. chem. Soc. **67**, 723, 1178 [1945]; **68**, 8 [1946].

allgemeine Erscheinung vorstellt, denn K. ALDER und G. STEIN<sup>2)</sup> erhielten bei der Behandlung von I mit Benzopersäure ein Gemisch, in dem die Epoxyde II und III zu etwa gleichen Teilen vorlagen.

In dem von O. DIMROTH<sup>3)</sup> in die organische Praxis eingeführten Bleitetraacetat (BTA) fanden wir nun ein weiteres Reagenz, welches das Dicyclopentadien streng selektiv nur an der Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems angreift.

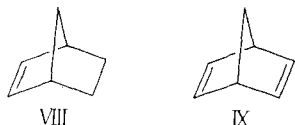
Die Reaktion zwischen BTA und isolierten Doppelbindungen ist bisher wenig untersucht, nicht zuletzt wohl deshalb, weil sie, wie R. CRIGEE und Mitarbb.<sup>3a)</sup> zeigen konnten, durch das Nebeneinander von Substitution in Allylstellung, von *cis*- und von *trans*-Addition unübersichtlich verläuft. Lediglich bei Verbindungen mit konjugierten Systemen und mit Vinyl-äther-Gruppierungen sind einheitliche Produkte in guten Ausbeuten erhältlich<sup>4-6a,11)</sup>.

Die Einwirkung von BTA auf Dicyclopentadien in Eisessig verläuft sehr lebhaft und führt in ausgezeichneter Ausbeute zu einem Gemisch von zwei Diacetoxy-Verbindungen IV a und IV b, das gegen Phenylazid beständig ist und das nach Hydrierung und Verseifung in ein einheitliches Diol VI übergeht. Dieses Diol zeigt einen nega-



tiven Perjodsäure-Test und läßt sich nach dem Vorgang von E. HARDEGGER und H. OTT<sup>7)</sup> mit *p*-Nitro-benzaldehyd in das cyclische Acetal VII überführen. Aus VII kann die Dihydroxy-Verbindung VI mit verd. Essigsäure regeneriert werden.

Unsere Versuchsergebnisse lassen den Schluß zu, daß der elektrophile Angriff des BTA an der Doppelbindung des Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems einsetzt. Dieses System unterliegt dann im Verlaufe der Reaktion einer Wagner-Meerwein-Umlagerung.



Die weitere Untersuchung der oben beschriebenen Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln haben wir am Norbornen (VIII) und am Norbornadien (IX) durchgeführt<sup>8)</sup>.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **485**, 234 [1931].

<sup>3)</sup> O. DIMROTH und R. SCHWEIZER, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1375 [1923].

<sup>3a)</sup> R. CRIGEE, Angew. Chem. **53**, 321 [1941].

<sup>4)</sup> R. CRIGEE, P. DIMROTH, K. NOLL, R. SIMON und C. WEIS, Chem. Ber. **90**, 1070 [1957].

<sup>5)</sup> W. S. JOHNSON, B. GASTAMBIDE und R. PAPP0, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1991 [1957].

<sup>6)</sup> R. C. FUSON, E. W. MAYNERT, TZI-LIEH TAN, E. R. TRUMBULL und F. W. WASSMUND, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1938 [1957].

<sup>6a)</sup> N. ELMING und N. CLAUSON-KAAS, Acta chem. scand. **6**, 535 [1952].

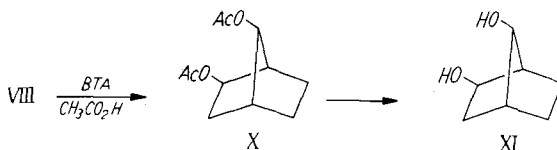
<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta **36**, 1186 [1953]; s. auch M. WALBORSKY und D. F. LONCRINI, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5396 [1954].

<sup>8)</sup> N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ (S. B. SOLOWAY und Mitarbb.), Engl. Pat. 717010, C. A. **49**, 15970b [1955], haben bei der Oxydation von IX mit Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Eisessig ein Gemisch aus rd. 60 % 3.5-Diacetoxy-nortricyclen und etwa 40 % einer nicht näher untersuchten ungesättigten Verbindung erhalten.

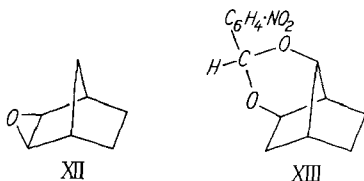
Bei allen Umsetzungen wurde eine Temperatur von 10–20° eingehalten. Die Reaktionsprodukte trennten wir destillativ über eine Drehbandkolonne und untersuchten die einzelnen Fraktionen IR-spektroskopisch\*). Bei der Berechnung der Ausbeuten wurden die Zwischenläufe mit Hilfe der Brechung und des IR-Spektrums auf die Hauptfraktionen aufgeteilt. Die tricyclischen Produkte haben wir durch die starke Absorptionsbande bei 800 cm<sup>-1</sup> und durch die C—H-Valenzschwingung des Dreirings (3000–3100 cm<sup>-1</sup>) identifiziert. Alle ungesättigten Fraktionen zeigen neben entsprechenden Banden im C—H-Valenz- und Waggingbereich die für die Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung charakteristische C=C-Valenzschwingung bei 1580 cm<sup>-1</sup>.

#### NORBONEN (VIII) UND BTA

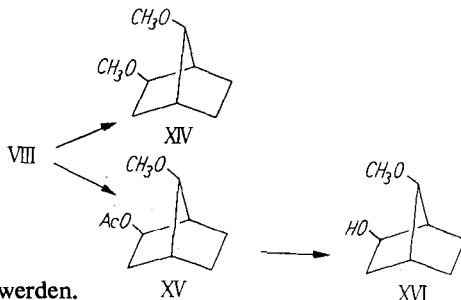
Die Reaktion in Eisessig verläuft sehr lebhaft. Das dabei erhaltene Diacetoxy-norbornan (X) ist weitgehend einheitlich, wie die Verseifung zu dem kristallinen Diol XI beweist, die in hoher Ausbeute gelingt.



Dieses Diol XI ist identisch mit dem von H. KWART und W. G. VOSBURGH<sup>9)</sup>, sowie von M. WALBORSKY und D. F. LONCRINI<sup>7)</sup> beschriebenen *exo-2-syn-7*-Dihydroxy-norbornan, das durch hydrolytische Aufspaltung des Norbornen-epoxyds (XII) oder durch Reaktion von Norbornen (VIII) mit Perameisensäure erhalten wurde. XI ist beständig gegen Perjodsäure und geht mit *p*-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Säuren den schon oben erwähnten Ringschluß zum Acetal XIII ein, aus dem sich das Diol XI mit verd. Essigsäure zurückgewinnen läßt.



Wird für die Umsetzung von BTA mit VIII Methanol statt Eisessig als Reaktionsmedium gewählt, dann entsteht das Diacetat X nur in Spuren. Als das Hauptprodukt der stürmischen Umsetzung erscheint nach einem geringen Vorlauf von 3-Methoxy-nortricyclen (XVIII) der durch etwas 3-Acetoxy-nortricyclen (XVII) hartnäckig verunreinigte Dimethyläther XIV. Daneben kann ein gemischter Ätherester XV in etwa 30% der theoret. Ausbeute isoliert werden.

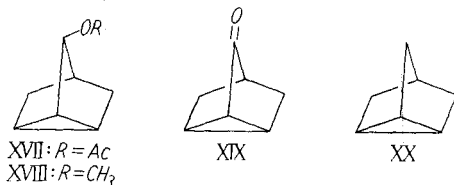


\*) Die Spektren werden demnächst in der DMS-Kartei des Verlags Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht.

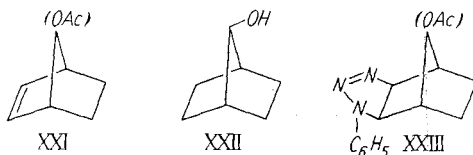
<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 5400 [1954].

Daß sich beide Verbindungen vom Diol XI ableiten, wird durch Williamson-Synthese von Methyljodid mit den XI entsprechenden Mono- und Di-natriumalkoholaten bewiesen, denn hierbei fällt sowohl der Diäther XIV als auch der XV entsprechende Ätheralkohol XVI an. Die Identität der zuzuordnenden Verbindungen wurde IR-spektroskopisch festgelegt. Eine Umlagerung bei der Herstellung der Alkoholate tritt nicht ein, denn durch deren Hydrolyse läßt sich das Ausgangsdiol XI unverändert wiedergewinnen. Bei dem gemischten Derivat XV steht die Äthergruppierung mit hoher Wahrscheinlichkeit in 7-Stellung: Das XVI entspr. Tosylat ergibt nämlich bei der Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid 3-Methoxy-nortricyclen (XVIII), das mit einem auf anderem Wege, nämlich durch Addition von Methanol an Bicyclo-[1.2.2]-heptadien (IX)<sup>8)</sup>, hergestellten Vergleichspräparat IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Ein Zusatz von etwa 20 % Eisessig zum Methanol steigert, wie zu erwarten, die Ausbeute an Acetoxy-äther XV auf Kosten des Diäthers XIV. Unter diesen Reaktionsbedingungen entsteht auch das *exo*-2-*syn*-7-Diacetoxy-norboman (X) in isolierbarer Menge.

Die Reaktion von BTA mit VIII in Benzol verläuft sehr viel träger als in Eisessig und liefert als Hauptprodukt das Diacetoxy-norboman X. Daneben erhält man 3-Acetoxy-nortricyclen (XVII) in etwa 25-proz. Ausbeute, welches wir über die Stufen 3-Hydroxy-nortricyclen (entspr. XVII) und 3-Oxo-nortricyclen (XIX) zu Nortricyclen (XX) abwandeln und dieses mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat<sup>10)</sup> verglichen.



Ein drittes Reaktionsprodukt (XXI) der Umsetzung in Benzol fällt nur bei erhöhter Temperatur in sehr geringer Menge an (5 % d. Th.). Es ist isomer mit XVII, hat aber ungesättigten Charakter, denn es bildet mit Phenylazid ein gut kristallisierendes Dihydrotriazol XXIII. Der XXI entspr. Alkohol erweist sich nach Hydrierung zu



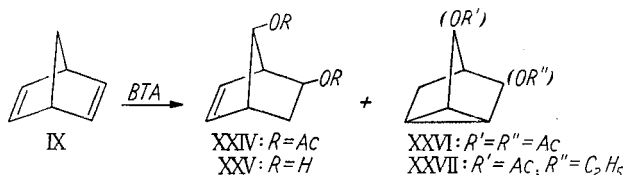
XXII bei IR-spektroskopischem Vergleich verschieden von *endo*- und *exo*-Norborneol. Wir nehmen an, daß es sich bei der Verbindung XXI um 7-Acetoxy-norboman (*syn*- oder *anti*-) handelt. Eine nähere Untersuchung steht aber noch aus, da nur wenig Material zur Verfügung stand.

<sup>10)</sup> K. ALDER, H. K. SCHÄFER, H. ESSER, H. KRIEGER und R. REUBKE, Liebigs Ann. Chem. 593, 23 [1955].

## NORBORNADIEN (IX) UND BTA

Auch die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von BTA auf Norbornadien (IX) anfallenden Produkte ist sehr stark vom Reaktionsmedium abhängig. Es treten zwei Typen auf:

1. Derivate des 3.5-Dihydroxy-nortricyclens \*),
2. Abkömmlinge des *exo-2-syn-7*-Dihydroxy-norbornens \*\*).



Die Bildung des ungesättigten Typs ist bei der Verwendung unpolarer Lösungsmittel, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geringer ist als in polaren, bevorzugt. So liefert die Reaktion zwischen BTA und IX in Benzol in etwa 75 bis 80-proz. Ausbeute das kristalline *exo-2-syn-7*-Diacetoxy-norbornen (XXIV). Dieses geht nach Verseifung zum Diol XXV durch dessen Hydrierung in *exo-2-syn-7*-Dihydroxy-norbornan über. Die Identität mit XI wird spektroskopisch bewiesen.

Sowohl das Diacetat XXIV, wie auch das Diol XXV reagieren glatt mit Phenylazid. Bemerkenswert ist, daß die völlig freiliegende Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung der Verbindung XXIV von BTA offensichtlich sehr viel langsamer angegriffen wird als das Norbornadien. Nur 10–15 % der Produkte der Reaktion in Benzol entfallen auf das Diacetoxy-nortricyclen XXVI.

Diäthyläther als Lösungsmittel für die Reaktion nimmt eine Zwischenstellung ein. Neben etwa 50–55 % der ungesättigten Verbindung XXIV entstehen rd. 30–35 % der theoret. Ausbeute tricyclische Körper, deren Hauptmenge (etwa 20 %) überraschenderweise 3-Äthoxy-5-acetoxy-nortricyclen (XXVII) vorstellt. Ein intermediär auftretendes Carbenium-Ion ist also in der Lage, durch Anlagerung an das freie Elektronenpaar des Äther-Sauerstoffs eine Ätherspaltung zu bewirken. Das dabei entstehende positive Äthyl-Ion wird durch den Acetatrest gebunden. Von dem so gebildeten Essigester konnten über 60 % der zu erwartenden Menge isoliert werden \*\*\*). Ein ungesättigtes Ätheracetat (entspr. XXIV) entsteht nur in verschwindenden Mengen (weniger als 1 % d. Th.), wie durch IR-spektroskopische Untersuchung der Vorlauf-Fraktion wahrscheinlich gemacht werden konnte. Diäther entspr. XXVI oder XXIV

\*) Die sterische Zuordnung der 3.5-disubstituierten Nortricyclene zu den drei möglichen Typen haben wir noch nicht durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften (Sdp., Löslichkeit, IR-Spektrum) unserer sterisch weitgehend einheitlichen Substanzen sprechen gegen das Vorliegen der *syn*-Konfiguration. Die Identität unseres Produktes mit dem von J. D. ROBERTS und Mitarbb.<sup>14)</sup> durch Hydrolyse des 2.3-Dichlor-norbornens erhaltenen Diol wurde von uns durch das IR-Spektrum bewiesen.

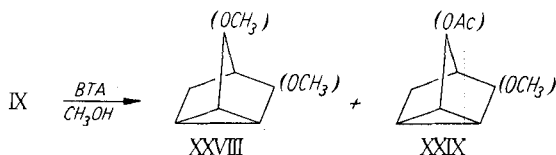
\*\*) Zur Vermeidung von Unklarheiten werden wir in Zukunft die Bezeichnungen „*syn*“ und „*anti*“ immer zwischen den Gruppierungen einordnen, auf die sie sich beziehen. Also für XXIV z. B.: *exo-2-syn-7*-Diacetoxy-norbornen oder *exo-2.7*-Diacetoxy-*anti*-norbornen.

\*\*\*) Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus Norbornen und BTA ein Ätheracetat nur in untergeordnetem Maße (etwa 1 %).

wurden nicht gefunden. Der Zusatz von etwa 25 % Eisessig zum Äther fördert die Bildung der tricyclischen Verbindungen auf Kosten der ungesättigten. Auch unter diesen Bedingungen überwiegt der Ätherester XXVII das Diacetat XXVI deutlich.

Bei der Reaktion in Eisessig tritt die Bildung der ungesättigten Verbindung XXIV noch weiter zurück. Neben 65 % Diacetoxy-nortricyclen (XXVI) können nur etwa 25 % Diacetoxy-norbornen (XXIV) erhalten werden. Ein Zusatz von 5 % Wasser zum Eisessig verändert die Versuchsergebnisse nicht wesentlich, im Gegensatz zu den Beobachtungen von F. V. BRUTSCHER und F. J. VARA<sup>11)</sup>, die bei der Oxydation von Cyclopentadien mit BTA in feuchtem Eisessig ein *cis*-3.4-Acetoxy-hydroxy-cyclopenten in hoher Ausbeute erhalten konnten.

Der tricyclische Dimethyläther XXVIII ist das stark überwiegende Reaktionsprodukt (75–78 %) der Umsetzung zwischen BTA und IX in Methanol. Ein ungesättigtes Ätheracetat tritt nur in untergeordnetem Maße (rd. 3 % d. theoret. Ausbeute) in der Fraktion zwischen XXVIII und dem tricyclischen Ätheracetat XXIX (rd. 15 %) auf, ist aber nicht in reinem Zustand zu erhalten. Diacetoxy-Verbindungen (XXIV oder XXVI) haben wir nicht gefunden; ihr Anteil liegt höchstens in der Größenordnung von 1–2 %.



Wir haben uns durch eine Reihe von Versuchen davon überzeugt, daß die isolierten Verbindungen wirklich die primären Reaktionsprodukte vorstellen und nicht durch nachträgliche Umlagerung oder Umsetzung mit dem Lösungsmittel entstanden sind.

Das Diacetat X wird z. B. durch längere Behandlung mit Blei(II)-acetat und BTA in Methanol unter den Reaktionsbedingungen nicht verändert. Selbst bei Erhöhung der Temperatur bis zum Siedepunkt des Methanols kann eine Ätherbildung nicht beobachtet werden, vielmehr werden als Endprodukte durch Umesterung mit dem Lösungsmittel das *exo*-2-*syn*-7-Dihydroxy-norbornan (XI) und Methylacetat erhalten. Das tricyclische Diacetat XXVI wird in siedendem Benzol von Blei(II)-acetat auch bei längerer Einwirkung nicht verändert. Ebenso ist das *exo*-2-*syn*-7-Dihydroxy-norbornen in einer Lösung von Blei(II)-acetat in Methanol/Eisessig völlig stabil.

Die durch Behandlung von Norbornen und Norbornadien mit BTA erhaltenen Verbindungstypen entsprechen weitgehend denen, die von J. D. ROBERTS<sup>12, 14)</sup>, S. WINSTEIN<sup>13, 15)</sup>, L. SCHMERLING<sup>16)</sup>, H. KWART<sup>17)</sup>, S. B. SOLOWAY<sup>8)</sup> und deren Mitarbb. bei

11) J. Amer. chem. Soc. **78**, 5695 [1956].

12) J. D. ROBERTS, E. R. TRUMBULL, W. BENNETT und R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3116 [1950].

13) S. WINSTEIN und M. SHATAVSKY, Chem. and Ind. **1956**, 56.

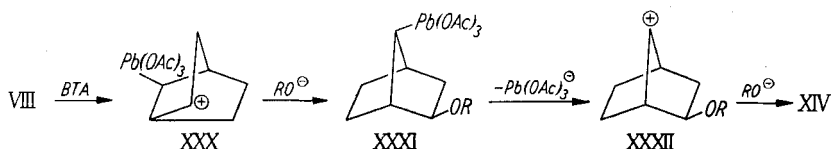
14) J. D. ROBERTS, F. O. JOHNSON und R. A. CARBONI, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5692 [1954].

15) S. WINSTEIN und M. SHATAVSKY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4183 [1956].

16) L. SCHMERLING, J. P. LUVISI und R. W. WELCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2819 [1956].

17) H. KWART und L. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4072 [1954].

den Umsetzungen der genannten Verbindungen mit Chlor und mit Brom erhalten wurden. Es ist also anzunehmen, daß bei den erwähnten Reaktionen analog gebaute ionische Zwischenstufen durchlaufen werden. Dieser Befund überrascht, denn die Reaktion von BTA mit Doppelbindungen ist nicht ohne weiteres in Parallele zu setzen mit der Addition von Halogenen. Die Resultate der Arbeiten von R. CRIEGEE<sup>4)</sup> deuten darauf hin, daß bei der Einwirkung von BTA auf ungesättigte Verbindungen das organische Molekül zweimal einen positiv-ionischen Zustand durchläuft: Zunächst nach dem elektrophilen Angriff des  $[Pb(OAc)_3]^{\oplus}$ -Ions, dann durch den Zerfall der neutralen instabilen bleiorganischen Verbindung. Diese Deutung des Mechanismus der Reaktion von BTA mit Doppelbindungen wird durch die Ergebnisse unserer Versuche in Methanol gestützt, bei denen als Hauptprodukte die Dimethyläther XIV und XXVIII anfallen.



Da BTA mit Methanol nur sehr träge reagiert, die Umsetzungen zwischen BTA und Norbornen bzw. Norbornadien in Methanol aber äußerst lebhaft ablaufen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die Reaktion zwischen BTA und ungesättigten Systemen von einem durch Umladung entstandenen  $(OCH_3)^{\oplus}$ -Ion eingeleitet wird; das bedeutet, daß beide Methoxylgruppen anionisch in das Molekül eintreten. Wir müssen dann aber annehmen, daß die Neutralisation des in der zweiten Reaktionsstufe entstehenden Carbenium-Ions ohne Änderung der Konfiguration abläuft; denn die von uns identifizierten Reaktionsprodukte entsprechen auch stereochemisch denjenigen, die bei der Einwirkung von Halogenen auf VIII und IX, also über eine einmalige Ionisation erhalten wurden.

Wir werden uns bemühen, durch weitere Versuche die hier berührten Probleme einer Lösung näher zu bringen.

Dem KONINKLIJKE/SHELL-LABORATORIUM, Amsterdam (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij) danken wir für die Überlassung von Bicyclo-[1.2.2]-heptadien-(2.5).

Herr Dr. K. HEIMBACH unterstützte unsere Arbeit in dankenswerter Weise durch Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren.

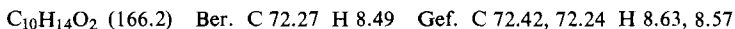
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Dicyclopentadien und BTA*

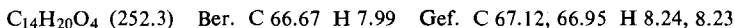
#### *endo-Dicyclopentadien (I) und BTA in Eisessig*

20 g *endo-Dicyclopentadien (I)* werden in 150 ccm Eisessig gelöst und im Verlaufe von 2 Stdn. unter Rühren mit 70 g *BTA* versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches hält man durch Außenkühlung bei 10–20°. Der Eisessig wird dann zunächst i. Vak., zuletzt i. Hochvak. abdestilliert und der Rückstand mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Vertreiben des Äthers siedet das Gemisch der *Diacetate IVa + b* bei 165°/12 Torr. Ausb. 29 g (85 % d. Th.).

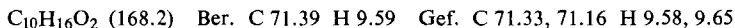
Die *Verseifung der Ester IVa + b* mit methanol. Kalilauge ergibt nach Abdestillieren des Lösungsmittels durch erschöpfende Extraktion des Rückstandes mit Essigester die *IVa + b* entsprechenden ungesättigten Diöle. Schmp. des Gemisches 91° (aus Wasser).



Die *Hydrierung der Acetate IVa + b zu V* erfolgt glatt mit Raney-Nickel in Methanol bei Normaldruck und Zimmertemperatur. Sdp. des gesättigten Esters *V* 154°/6 Torr.  $n_D^{20}$  1.4799,  $d_4^{20}$  1.1214.

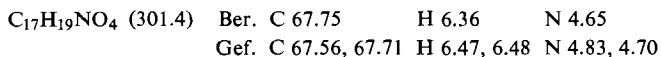


Die *Verseifung von V* (wie oben bei *IVa + b* beschrieben) liefert das *Diol VI* in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. 77° (aus Wasser).



*Perjodsäure-Test*: Etwa 10 mg des Gemisches *IVa + b* bzw. des Diols *VI* werden in einigen ccm Perjodsäurelösung (0.5 g  $\text{H}_5\text{J}_2\text{O}_6$  in 100 ccm Wasser) und wenig Eisessig gelöst. Dann gibt man einen Tropfen konz. Salpetersäure zu, schüttelt eine Weile und versetzt mit 3-proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. *Der Test ist in allen Fällen negativ*, da keine Fällung von Silberjodat eintritt.

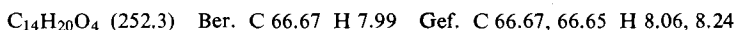
Die *Acetalisierung des Diols VI mit p-Nitro-benzaldehyd*<sup>7)</sup> gelingt in siedendem Xylol in Gegenwart einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure. Das entstehende Wasser wird laufend abdestilliert. Nach Entsäuern mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen mit Calciumchlorid wird die Hauptmenge des Xylols i. Vak. entfernt. Dabei kristallisiert das *Ringacetal VII* aus. Schmp. 95° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. quantitativ.



*Spaltung des cyclischen Acetals VII*: Das Acetal *VII* wird 4 Stdn. mit 50-proz. Essigsäure erwärmt und nach Abkühlung die feste von der flüssigen Phase getrennt. Der krist. Rückstand erweist sich als *p*-Nitro-benzaldehyd vom Schmp. und Misch-Schmp. 109°. Durch Einengen des Filtrates gewinnt man das *Diol VI* vom Schmp. und Misch-Schmp. 77° zurück.

#### *exo-Dicyclopentadien und BTA in Eisessig*

Die Reaktion wird, wie für *I* beschrieben, durchgeführt und das so erhaltene Gemisch von *Diacetaten* hydriert. Sdp.<sub>3</sub> 123°.  $n_D^{20}$  1.4807,  $d_4^{20}$  1.1225. Ausb. 90 % d. Th.





### Norbornen und BTA

#### Norbornen (VIII) und BTA in Eisessig

*exo-2-syn-7-Diacetoxy-norbornan (X)*: Die Reaktion wird, wie für I beschrieben, durchgeführt. Sdp. des *Diacetats X* 132°/12 Torr.  $n_D^{20}$  1.4641,  $d_4^{20}$  1.1136. Ausb. 85 % d. Th.

$C_{11}H_{16}O_4$  (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.45, 62.18 H 7.71, 7.69

Die Verseifung des *Diacetats X* zu *exo-2-syn-7-Dihydroxy-norbornan (XI)* gelingt analog der Verseifung von IVa + b mit einer Ausbeute von 85 % d. Th.; Schmp. 184° nach Umkristallisieren aus Essigester/Ligroin und Sublimation i. Hochvak. (Lit.<sup>9)</sup>: 176°).

$C_7H_{12}O_2$  (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.65, 65.73 H 9.62, 9.67

Das Diol XI gibt, mit einem nach Lit.<sup>9)</sup> dargestellten Vergleichspräparat gemischt, keine Depression des Schmps. Der Perjodsäure-Test ist auch bei XI negativ.

Das cyclische *Acetal XIII* entsteht aus dem Diol XI und *p*-Nitro-benzaldehyd unter den von M. WALBORSKY und D. F. LONCRINI<sup>7)</sup> beschriebenen Bedingungen.

#### Norbornen (VIII) und BTA in Methanol

40 g VIII werden in 300 ccm Methanol gelöst und nach und nach unter Kühlung mit 200 g BTA versetzt. Die Innentemperatur soll dabei 20° nicht übersteigen. Nach Abdestillieren des Methanols unter reduziertem Druck wird der Rückstand mit 300 ccm Wasser versetzt und mehrfach mit Äther extrahiert. Das ölige Reaktionsprodukt läßt sich durch sorgfältige Rektifikation über eine Drehbandkolonne in 2 Fraktionen aufspalten:

*Fraktion A* besteht aus *exo-2-syn-7-Dimethoxy-norbornan (XIV)* vom Sdp.<sub>12</sub> 76—78°,  $n_D^{20}$  1.4609,  $d_4^{20}$  1.0042. Ausb. 28 g (43 % d. Th.).

$C_9H_{16}O_2$  (156.2) Ber. C 69.20 H 10.32 Gef. C 69.34, 69.49 H 10.14, 10.30

Im Vorlauf der Fraktion A (etwa 2—3 g, Sdp.<sub>12</sub> 40—70°) läßt sich spektroskopisch 3-Methoxy-nortricyclen nachweisen.

*Fraktion B* erweist sich als *exo-2-Acetoxy-syn-7-methoxy-norbornan (XV)* vom Sdp.<sub>12</sub> 109°.  $n_D^{20}$  1.4635,  $d_4^{20}$  1.0714. Ausb. 25.5 g (33 % d. Th.).

$C_{10}H_{16}O_3$  (184.2) Ber. C 65.20 H 8.76 Gef. C 65.10, 65.30 H 8.79, 8.79

#### Norbornen (VIII) und BTA in Methanol/Eisessig

Die Reaktion wird in einem Gemisch von 240 ccm Methanol und 60 ccm Eisessig, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt. Der Anteil der *Fraktion A* an der theoret. Ausbeute fällt unter diesen Bedingungen auf 30 %, derjenige der *Fraktion B* steigt dagegen auf 40 %. Ein geringer Nachlauf (rd. 5 %) besteht zum großen Teil aus dem *Diacetat X*, denn die Verseifung (wie oben) ergibt *exo-2-syn-7-Dihydroxy-norbornan (XI)* vom Schmp. 182°.

Die Verseifung des *exo-2-Acetoxy-syn-7-methoxy-norbornans (XV)* erfolgt mit methanolischer Kalilauge. Das *exo-2-Hydroxy-syn-7-methoxy-norbornan (XVI)* siedet bei 84°/12 Torr.  $n_D^{20}$  1.4718.

$C_8H_{14}O_2$  (142.2) Ber. C 67.60 H 9.90 Gef. C 67.98, 67.74 H 9.90, 9.98

*Vergleichssynthese von XIV und XVI aus dem Diol XI nach Williamson*: 20 g des *Diols XI*, in 50 ccm Xylol gelöst, läßt man langsam zu 5.5 g Na (1.5 Mol) im siedenden Xylol zutropfen. Nach dem Erkalten wird das krist. Alkoholat-Gemisch abgesaugt, i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit und in eine Lösung der berechneten Menge *Methyljodid* in Äther eingetragen. Die Suspension wird 3 Tage geschüttelt, dann filtriert man das ausgeschiedene Natriumjodid ab und fraktioniert nach Abdestillieren des Äthers den öligen Rückstand

über eine Drehbandkolonne. Fraktion A (Sdp.<sub>12</sub> 77°) besteht zum größten Teil aus XIV, Fraktion B (Sdp.<sub>12</sub> 84°) aus XVI, wie durch Vergleich der IR-Spektren festgelegt wird.

*Tosylat des exo-2-Hydroxy-syn-7-methoxy-norbornans*: 16 g XVI werden in 50 ccm Pyridin gelöst und unter Biskühlung mit 30 g *p-Toluolsulfonsäurechlorid* versetzt. Man hält die Reaktionsmischung 2 Tage bei Zimmertemperatur, gießt dann auf Eis und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Das Tosylat scheidet sich krist. ab und wird nach dem Absaugen i. Vak. getrocknet. Ausb. 26 g (80 % d. Th.). Schmp. 52°.

*3-Methoxy-nortricyclen (XVIII)*: Eine Lösung von 24 g des Tosylats (entspr. XVI) in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man langsam zu einer Aufschlammung von 4 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Tetrahydrofuran zutropfen. Man kocht noch 4 Stdn. unter Rückfluß und gießt dann in verd. eisgekühlte Natronlauge. Nach 24 Stdn. wird vom ausgefallenen Aluminiumoxydhydrat abfiltriert und die wäbr. Phase mehrfach mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherauszuges siedet bei 83°/80 Torr und stellt das *3-Methoxy-nortricyclen (XVIII)* vor.  $n_D^{20}$  1.4668,  $d_4^{20}$  0.9908.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124.2) Ber. C 77.36 H 9.74 Gef. C 77.22, 77.11 H 9.90, 9.92

*Vergleichssynthese des 3-Methoxy-nortricyclens (XVIII) aus Norbornadien (IX)*: Die von S. B. SOLOWAY und Mitarbb.<sup>8)</sup> angegebene Vorschrift wurde variiert: 20 g *Norbornadien* werden mit 8 g *Methanol* und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 18 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und äthert aus. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man 13 g eines farblosen Öls vom Sdp.<sub>80</sub> 76–83°, das sich durch Rektifikation über eine Drehbandkolonne in 2 etwa gleich große Fraktionen teilen läßt. Die erste Fraktion ist ungesättigt (Sdp.<sub>80</sub> 75–76°,  $n_D^{20}$  1.4638) und ergibt nach Hydrierung *exo-2-Methoxy-norbornan* ( $\beta$ -Methoxy-norbornan<sup>18)</sup>). Die zweite Fraktion ist gesättigt (Sdp.<sub>80</sub> 82–83°,  $n_D^{20}$  1.4660). Ihr IR-Spektrum ist identisch mit dem des oben beschriebenen *3-Methoxy-nortricyclens (XVIII)*.

#### *Norbornen (VIII) und BTA in Benzol*

240 g eisessigfreies *BTA* werden unter Rühren nach und nach zu einer Lösung von 48 g *Norbornen* in 500 ccm Benzol gegeben und die so erhaltene Suspension bei Zimmertemperatur noch 4–5 Tage lebhaft turbiniert. Dann saugt man vom Blei(II)-acetat scharf ab und wäscht dieses noch mehrfach mit Benzol aus. Die Rektifikation des unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsproduktes über eine Drehbandkolonne ergibt zwei Fraktionen:

*Fraktion A', 3-Acetoxy-nortricyclen (XVII)*, Sdp.<sub>11</sub> 78°.  $n_D^{20}$  1.4702,  $d_4^{20}$  1.0702. Ausb. 20 g (26 % d. Th.).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.99, 71.19 H 7.95, 8.04

*3-Hydroxy-nortricyclen (entspr. XVII)*: 16 g des Esters XVII werden mit der berechneten Menge methanol. Kallalauge verseift. Schmp. des Alkohols 108° (Lit.<sup>12)</sup>: 108°).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.32, 76.05 H 9.43, 9.23

*3-Oxo-nortricyclen (XIX)*: 10 g des Alkohols (entspr. XVII) werden mit 7 g *Aluminiumisopropylat* vermischt und langsam im Ölbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 120° beginnt allmählich das Abdestillieren des Isopropylalkohols. Die Reaktion ist etwa bei 160° beendet. Man entfernt den Rest des Isopropylalkohols i. Vak., gibt anschließend 11.5 g Benzophenon zu und erwärmt das Gemisch i. Vak. Bei 130° verflüssigt sich der Kolbeninhalt,

<sup>18)</sup> UNIV. OIL COMP. (L. SCHMERLING), Amer. Pat. 2448 156; C. A. 43, 689 [1949].

und das *Oxo-nortricyclen* beginnt abzudestillieren. Es wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Ausb. 8 g (82 % d. Th.).

*Semicarbazon von XIX*: Schmp. 211° (aus Methanol/Wasser).

$C_8H_{11}N_3O$  (165.2) Ber. C 58.16 H 6.71 N 25.44  
Gef. C 58.05, 58.08 H 6.87, 6.94 N 25.53, 25.27

*Nortricyclen (XX)*: 10 g des *Ketons XIX* werden in 20 ccm Trimethylenglykol gelöst und mit 5 g 85-proz. Hydrazinhydrat-Lösung sowie mit 7 g festem Kaliumhydroxyd versetzt und das Gemisch langsam auf 120° Innentemperatur erhitzt. Im Laufe von 2 Stdn. wird die Temperatur auf 180° erhöht. Über ein 30 cm langes Steigrohr und eine kühlerlose Brücke sublimiert das *Nortricyclen (XX)* in eine auf -50° gekühlte Vorlage. Schmp. 51°. Das IR-Spektrum der Substanz ist identisch mit dem Spektrum des *Nortricyclens*, dargestellt nach K. ALDER und Mitarbb.<sup>10)</sup>

*Fraktion B'*, Sdp.<sub>12</sub> 132°, Ausb. 64 g (59 % d. Th.), ist spektroskopisch identisch mit *exo-2-syn-7-Diacetoxy-norbornan (X)*.

*Die Reaktion von Norbornen mit BTA in siedendem Benzol*

liefert die beiden beschriebenen Reaktionsprodukte *X* und *XVII* im oben erwähnten Verhältnis. Außerdem fällt ein geringer Vorlauf an, der größtenteils aus *7-Acetoxy-norbornen (syn- oder anti-) (XXI)* besteht. Sdp.<sub>11</sub> 75°.  $n_D^{20}$  1.4718. Ausb. 3–5 % d. Th., bez. auf VIII. Das IR-Spektrum zeigt die  $\nu_{C=C}$  1585  $cm^{-1}$  der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung.

*Phenylazid-Addukt XXIII von XXI*: 1 g des *Acetates XXI* wird mit 1 g *Phenylazid* gemischt. Nach einem Tag haben sich große, glasklare Kristalle abgeschieden. Schmp. 120° (aus Äther).

$C_{15}H_{17}N_3O_2$  (271.3) Ber. C 66.42 H 6.32 N 15.49  
Gef. C 66.24, 66.38 H 6.39, 6.55 N 15.25, 15.10

Die *Hydrierung von XXI* in Essigester mit Pt als Katalysator und die anschließende Verseifung des so erhaltenen gesättigten Acetates führen zu einem Alkohol (XXII), der bei 142° schmilzt (Lit.<sup>15)</sup> für *7-Hydroxy-norbornan*: 150°) und der spektroskopisch verschieden ist von *endo-* und *exo-Norborneol*.

### Norbornadien und BTA

*Norbornadien (IX) und BTA in Eisessig*

Die Reaktion wird, wie beim Norbornen beschrieben, durchgeführt (46 g Norbornadien und 240 g BTA in 500 ccm Eisessig). Das Gemisch der Reaktionsprodukte *XXIV* und *XXVI* (96 g d. i. 91 % d. Th.) siedet bei 70–80°/0.05 Torr. Sorgfältige Fraktionierung über eine Drehbandkolonne ergibt 2 Fraktionen:

*Fraktion A, exo-2-syn-7-Diacetoxy-norbornen (XXIV)*, Sdp.<sub>3</sub> 96–98°, Sdp.<sub>12</sub> 127–128°.  $n_D^{20}$  1.4690–1.4695,  $d_4^{20}$  1.1427 (unterkühlt). Ausb. 22 g rein, rd. 28 g mit aus  $n_D^{20}$  und IR-Spektrum bestimmtem Anteil an der Zwischenfraktion, d. i. 25 % d. Th. Die Fraktion kristallisiert nach Anreiben durch, Schmp. 48° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{14}O_4$  (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 63.10, 62.93 H 6.88, 6.83

Das *Phenylazid-Addukt von XXIV* entsteht nach Vermischen äquiv. Mengen der Komponenten im Verlauf einer Woche. Schmp. 173° (aus Essigester).

$C_{17}H_{19}N_3O_4$  (329.4) Ber. C 61.99 H 5.82 N 12.76  
Gef. C 62.49, 62.33 H 6.07, 5.99 N 12.59, 12.41

Fraktion B, 3,5-Diacetoxy-nortricyclen (XXVI), Sdp.<sub>3</sub> 102–103°, Sdp.<sub>12</sub> 132–133°.  $n_D^{20}$  1.4744–1.4748,  $d_4^{20}$  1.1737. Ausb. 52 g rein, 63 g mit Anteil an Zwischenfraktion, d. i. 60 % d. Th.

$C_{11}H_{14}O_4$  (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 63.14, 62.94 H 6.89, 6.77

Der Nachlauf (rd. 5 g) siedet bei etwa 160°/0.05 Torr und besteht wahrscheinlich aus einem Tetraacetat, das aus XXIV und BTA entstanden ist. Destillationsrückstand 3–5 g.

Die Verseifung von XXIV zum *exo-2-syn-7-Dihydroxy-norbornen* (XXV) wird mit methanol. Natronlauge durchgeführt. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. extrahiert man den Rückstand mehrfach mit Essigester. Die Lösung wird dann stark eingeeengt und das Diol XXV mit Ligroin ausgefällt. Schmp. 135–137° nach Umkristallisieren aus Benzin (60–80°) und anschließender Hochvakuum-Sublimation.

$C_7H_{10}O_2$  (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.70, 66.46 H 8.02, 8.05

Die Hydrierung von XXV zum *exo-2-syn-7-Dihydroxy-norbornan* (XI) wird in Essigester in Gegenwart von feinverteiltem Platin durchgeführt. Schmp. nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Sublimation i. Hochvak. 178–180°. Mischung mit XI 181–182°. Die IR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.

Das Phenylazid-Addukt von XXV wird, wie oben beschrieben, erhalten. Schmp. 174° (aus Essigester).

$C_{13}H_{15}N_3O_2$  (245.3) Ber. C 63.66 H 6.16 N 17.13  
Gef. C 63.56, 63.65 H 6.49, 6.57 N 16.75, 16.78

Die Verseifung von XXVI zu 3,5-Dihydroxy-nortricyclen erfolgt wie oben beschrieben. Das Diol ist wesentlich schwerer löslich als XXV. Schmp. 158–160° (aus Essigester). Ausb. 80 % d. Th.

$C_7H_{10}O_2$  (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.80, 66.87 H 8.17, 8.12

#### Norbornadien (IX) und BTA in Methanol

Einsatz 46 g IX in 500 ccm Methanol, 240 g BTA, Reaktionstemperatur 15–20°, 5 bis 7 Stdn. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck (150 Torr) abdestilliert, der Rückstand mehrfach mit Äther ausgezogen. Nach Vertreiben des Äthers rektifiziert man das ölige Reaktionsprodukt i. Vak. über eine Drehbandkolonne.

Fraktion A'', 3,5-Dimethoxy-nortricyclen (XXVIII), siedet bei 78°/11 Torr.  $n_D^{20}$  1.4688,  $d_4^{20}$  1.0478. Ausb. 58 g (80 % d. Th.).

$C_9H_{14}O_2$  (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.88, 70.02 H 9.27, 9.32

Fraktion B'', *exo-2-syn-7-Methoxy-acetoxy-norbornen*, Sdp.<sub>11</sub> 96–100°, Ausb. 2–3 g, ist ungesättigt (IR-Absorption der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung bei 1585  $cm^{-1}$ ). Die Fraktion ist aber auch nach erneuter Destillation nicht frei von tricyclischen Verbindungen.  $n_D^{20}$  1.4681.

$C_{10}H_{14}O_3$  (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 66.08, 65.97 H 8.22, 8.30

Fraktion C'', 3,5-Methoxy-acetoxy-nortricyclen (XXIX), Sdp.<sub>11</sub> 108–109°.  $n_D^{20}$  1.4737,  $d_4^{20}$  1.1162. Ausb. etwa 10 g (rd. 12 % d. Th.).

$C_{10}H_{14}O_3$  (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.71, 66.17 H 7.93, 7.92

#### Norbornadien (IX) und BTA in Äther

46 g IX in 500 ccm Äther werden im Verlaufe eines Tages unter intensivem Rühren mit 240 g eisessigfreiem BTA versetzt. Die Innentemperatur soll 20° nicht übersteigen (Wasserbad).

Man turbiniert die Reaktionsmischung noch 4 Tage, saugt dann vom Blei(II)-acetat ab und wäscht dieses mehrfach mit Äther aus. Nach Vertreiben des Äthers ergibt die Rektifikation des öligen Rückstandes (90 g) über eine Drehbandkolonne 3 Fraktionen:

*Fraktion A'''*, 3-Äthoxy-5-acetoxy-nortricyclen (XXVII), Sdp.<sub>3</sub> 83°, Sdp.<sub>12</sub> 115–116°.  $n_D^{20}$  1.4681,  $d_4^{20}$  1.0823. Ausb. rein 22 g, mit Anteil an der Zwischenfraktion 25 g (25 % d. Th.).

$C_{11}H_{16}O_3$  (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.31, 67.13 H 8.35, 8.49

Das IR-Spektrum der reinen Substanz ist frei von C=C-Valenzabsorption.

Die Verseifung von XXVII zu 5-Hydroxy-3-äthoxy-nortricyclen erfolgt wie üblich mit methanol. Kalilauge in der Kälte. Sdp.<sub>12</sub> 116°.  $n_D^{20}$  1.4901,  $d_4^{20}$  1.0911. Ausb. 85 % d. Th.

$C_9H_{14}O_2$  (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.60, 69.80 H 9.26, 9.10

*Fraktion B'''*, Sdp.<sub>3</sub> 97–98°, kristallisiert beim Anreiben durch und erweist sich als identisch mit *exo-2-syn-7-Diacetoxy-norbornen* (XXIV), Schmp. 48°. Ausb. rein 50 g, mit Zwischenfraktionsanteil 56 g (53 % d. Th.).

*Fraktion C'''*, Sdp.<sub>3</sub> 103–104°, zeigt Brechung und IR-Absorption von 3.5-Diacetoxy-nortricyclen (XXVI). Ausb. rein 8 g, mit Anteil an Zwischenfraktion 13 g (12 % d. Th.).

Wird der für die Reaktion benutzte Äther einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen, so erhält man einen zwischen 70 und 80° siedenden Nachlauf, der nach Rektifikation über eine Drehbandkolonne bei 77–78° siedet. Das Produkt ist identisch mit Essigester. Ausb. 7 g (63 % d. Th., bez. auf XXVII).

Wird die Reaktion, wie oben beschrieben, in einem Gemisch von 75 % Äther und 25 % Eisessig durchgeführt, so verschiebt sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte wie folgt:

Fraktion A''' rein 25 g    gesamt 30 g (30 % d. Th.)

Fraktion B'''        27 g            39 g (37 % d. Th.)

Fraktion C'''        15 g            19 g (18 % d. Th.)

#### *Norbornadien (IX) und BTA in Benzol*

Die Reaktion wird, wie für Äther beschrieben, durchgeführt. Nach Absaugen und Auswaschen des Blei(II)-acetats destilliert man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab und fraktioniert den öligen Rückstand i. Hochvak. Das Destillat (92 g) kristallisiert beim Animpfen mit *exo-2-syn-7-Diacetoxy-norbornen* (XXIV) weitgehend durch. Man saugt scharf ab und wäscht den Kristallkuchen mehrfach mit kaltem Petroläther aus. Das Diacetoxy-norbornen (XXIV) wird dann zwischen +40 und –10° aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 52 g. Die vereinigten Filtrate befreit man i. Vak. vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand (38 g) i. Vak. über eine Drehbandkolonne. Die erste Fraktion besteht noch aus XXIV, Ausb. rein 22 g, mit Zwischenlaufanteilen 27 g, Gesamtausbeute an XXIV 79 g (75 % d. Th.). Die zweite Fraktion ist identisch mit 3.5-Diacetoxy-nortricyclen (XXVI), Gesamtausb. 13 g (12 % d. Th.).