

SIEGFRIED BECKMANN und HANS GEIGER

Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, VII¹⁾

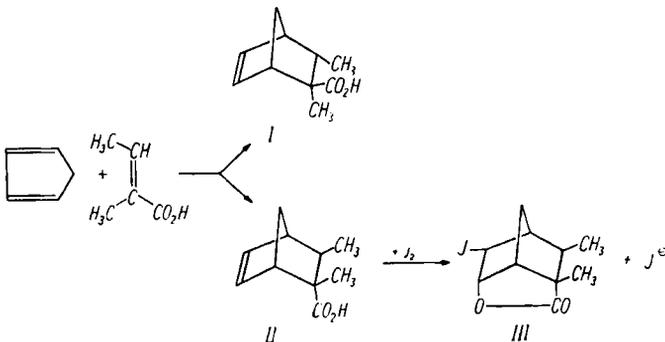
Synthese und Hydratisierung zweier stereoisomerer 2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2)

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim
(Eingegangen am 5. März 1959)

Durch Diensynthese von Cyclopentadien und Tiglinsäure werden 2 diastereomere *cis*-2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) erhalten, deren Konfiguration durch Jodlactonisierung bewiesen wird. Beide geben bei der Hydratisierung mit starker Schwefelsäure unter Umstellung des Kohlenstoffgerüsts das sog. SEMMLER-BARTELT-Lacton IV, die *endo*-Säure II außerdem ohne Umlagerung das Lacton V. Das anomale spektroskopische Verhalten der dem Lacton V konformativ entsprechenden Ketosäure VI wird diskutiert.

Bei Umlagerungsreaktionen von Carbonsäuren der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Reihe besteht neben dem dirigierenden Einfluß der Carboxylgruppe noch die Möglichkeit der Fixierung gewisser Strukturen durch Lactonringschluß. Die Hydratisierung der beiden diastereomeren *cis*-2.3-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2) (I und II) ließ unter den Reaktionsprodukten das bekannte SEMMLER-BARTELT-Lacton IV erwarten, das auch aus Teresantalsäure²⁾, Apocamphencarbonsäure³⁾ und Isoteresantalsäure⁴⁾ entsteht und dessen Konstitution von ASAHINA und Mitarbb.⁵⁾ aufgeklärt worden ist.

Die beiden bislang unbekanntenen Säuren I und II wurden aus Cyclopentadien und Tiglinsäure durch Diensynthese in relativ schlechter Ausbeute gewonnen. Wegen der sterischen Behinderung der Doppelbindung in der Tiglinsäure war nach bisherigen



1) VI. Mitteil.: S. BECKMANN und G. EDER, Chem. Ber. **91**, 2878 [1958].

2) F. W. SEMMLER und K. BARTELT, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4466 [1907].

3) Y. ASAHINA, M. ISHIDATE und T. MOMOSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 83 [1935].

4) H. STEIGER und H. RUPE, Helv. chim. Acta **20**, 1117 [1937].

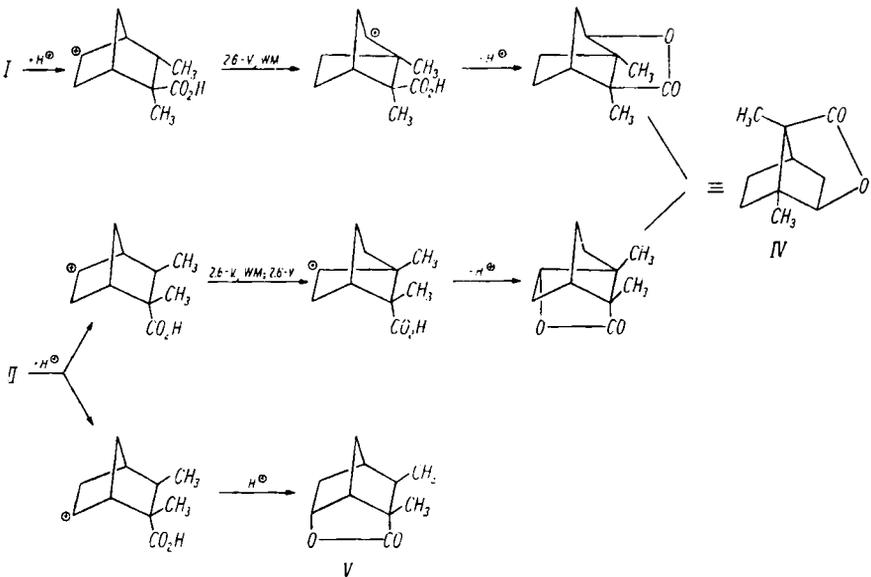
5) Y. ASAHINA, M. ISHIDATE und T. SANO, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 343 [1936].

Erfahrungen, z. B. bei der β , β -Dimethyl-acrylsäure⁶⁾, ein glatter Verlauf der Diensynthese auch nicht zu erwarten.

Die Trennung der beiden Diastereomeren I und II wurde nach dem Verfahren der Jodlactonisierung⁷⁾ erreicht, wobei die Säure I mit der Carboxylgruppe in *exo*-Stellung sofort rein erhalten wird, die *endo*-Säure II dagegen in Form ihres Jodlactons III, aus dem sie mit Zink und Eisessig regeneriert werden kann. Durch neuerliche Jodlactonisierung der nunmehr reinen Säure II wird wieder dasselbe Jodlacton III erhalten, wodurch bewiesen ist, daß bei dieser Operation keine Umlagerung eintritt. Die γ -Lacton-Struktur für III läßt sich aus der Lage der Carbonylbande (1773/cm) im IR-Spektrum ableiten. Im übrigen stützen auch die für V unten angegebenen Beweise die Konstitution III.

Durch die Jodlactonisierung wird ferner auch die Konfiguration von I und II bezüglich der Carboxylgruppe bewiesen. Die *cis*-Stellung der beiden Methylgruppen leitet sich aus ihrer *cis*-Stellung in der Tiglinsäure⁸⁾ ab, sowie aus der Tatsache, daß die Diensynthese in allen bis jetzt bekannten Fällen als *cis*-Addition verläuft.

Das Verhältnis von *exo*- (I) zu *endo*-Carbonsäure (II) beträgt 2:1 und steht mithin, genau wie im Fall der Diensynthese von Cyclopentadien und Methacrylsäure⁹⁾, im Widerspruch zu den Orientierungsregeln von K. ALDER und G. STEIN¹⁰⁾, wonach die Carboxylgruppe in den Dienaddukten vorzugsweise *endo*-orientiert sein sollte.



WM = Wagner-Meerwein-Umlagerung; 2,6-V. = 2,6-Verschiebung

6) G. und O. KOMPPA, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2606 [1936]; K. ALDER und W. ROTH, Chem. Ber. 90, 1830 [1957].

7) E. E. VAN TAMELEN und M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. 76, 2315 [1954].

8) A. J. TITOW, J. allg. Chem. (russ.) 18, 1467 [1948].

9) S. BECKMANN, R. SCHABER und R. BAMBERGER, Chem. Ber. 87, 997 [1954]; J. S. MEEK und W. B. TRAPP, J. Amer. chem. Soc. 79, 3909 [1957].

10) K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. 50, 510 [1937].

Die katalytische Hydrierung von I und II liefert die beiden gesättigten Säuren VII bzw. VIII vom Schmp. 102–103° bzw. 110–111°. Die eine dieser Säuren sollte konfiguratativ identisch sein mit einer der beiden Dihydro-isoteresantalsäuren gleicher Konstitution (Schmp. 106–107° und 121–122°), die STEIGER und RUPE⁴⁾ durch katalytische Hydrierung von Isoteresantalsäure dargestellt haben. Da die genannten Autoren mit optisch aktivem Material gearbeitet haben, ist ein Vergleich auf Grund der angegebenen Schmelzpunkte nicht möglich.

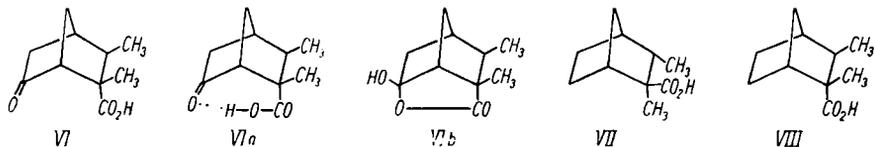
Die Hydratisierung der *exo*-Säure I mit 75-proz. Schwefelsäure liefert das erwartete SEMMLER-BARTELT-Lacton IV als einziges Reaktionsprodukt; aus der *endo*-Säure II entsteht neben IV noch in geringerer Menge das Lacton der 2*exo*.3*exo*-Dimethylbicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6*endo*)-carbonsäure-(2*endo*) (V), wie weiter unten bewiesen wird.

Die Trennung der Lactone IV und V gelingt recht einfach, da sich beim vorsichtigen Ansäuern einer Lösung der Alkalisalze der zugehörigen Hydroxysäuren nur das Lacton V spontan zurückbildet, während die dem Lacton IV zugehörige Hydroxysäure sich erst bei höherer Temperatur in ihr Lacton zurückverwandelt, so daß sie sich vom Lacton V bequem mit Natriumhydrogencarbonatlösung abtrennen läßt.

Was den Bildungsmechanismus des Lactons IV betrifft, so entsteht es sicher nicht in einem Schritt aus I bzw. II, es ist vielmehr das im Reaktionsmedium einzig stabile Endprodukt einer Reihe von Umlagerungen. Demgegenüber bietet die Bildung von V nichts Besonderes; sie dürfte in der oben angeführten Weise erfolgen.

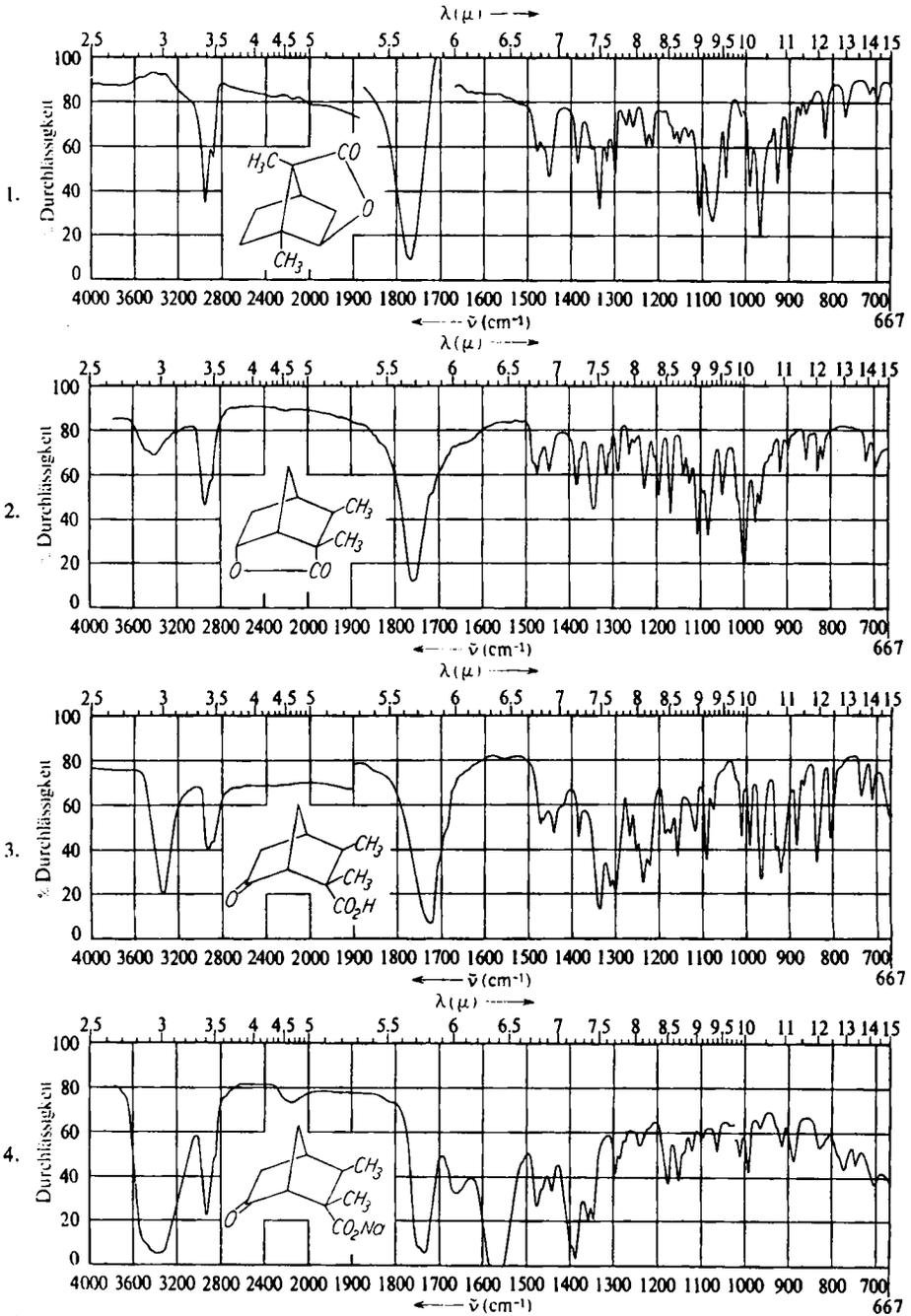
Die Identität des Lactons IV (Schmp. 192–194°) mit dem SEMMLER-BARTELT-Lacton (Schmp. 196°) wurde durch die IR-Spektren (Abbild. 1) bewiesen, die im gesamten Steinsalzbereich vollkommen identisch sind. Auch gibt unser racemisches Präparat mit nach SEMMLER und BARTELT aus aktiver Teresantalsäure dargestelltem Lacton keine Schmelzpunktsdepression.

Auch V ist aufgrund seines IR-Spektrums (Carbonylbande bei 1769/cm) (Abbild. 2) ein γ -Lacton. Im übrigen wurde die Konstitution V auf zwei Wegen chemisch bewiesen. Erstens dadurch, daß es aus dem Jodlacton III durch hydrogenolytische Jodabspaltung mit Raney-Nickel in mit Pyridin gepufferter Methanollösung¹¹⁾ erhalten wird, also unter Bedingungen, die eine Öffnung des sehr stabilen Lactonrings, die Voraussetzung für eine Umlagerung wäre, so gut wie ausschließen.



Der zweite Weg führt über die 2*exo*.3*exo*-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2*endo*) (VI), die bei der alkalischen Verseifung des Jodlactons III entsteht. Die Ketosäure VI läßt sich einerseits mit Natrium in Alkohol zum Lacton V und andererseits nach WOLFF-KISHNER zu der gesättigten Säure VIII reduzieren, die auch durch katalytische Hydrierung von II erhalten und durch Misch-Schmelzpunkte der

¹¹⁾ CH. S. RONDESTVEDT und C. D. VER NOOY, J. Amer. chem. Soc. 77, 4878 [1955].



Abbild. 1-4. IR-Absorptionsspektren (fest in KBr) von IV, V, VI, Na-Salz von VI*.)

*) Die IR-Spektren von III und VIII sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

freien Säuren und der *p*-Brom-phenacylester identifiziert werden konnte. Die Identifizierung der Lactone erfolgte außer durch Misch-Schmelzpunkte auch durch die IR-Spektren.

Das IR-Spektrum von VI (Abbild. 3) zeigt eine bemerkenswerte Eigenheit. Statt der zu erwartenden Banden bei ca. 1740/cm (Fünfringketon) und ca. 1690/cm (Carboxyl im Bicyclo-[1.2.2]-heptansystem, z. B. bei VIII 1685/cm) zeigt es nur eine Bande bei 1724/cm und keine Absorption in der Gegend von 2600/cm (gebundenes H in dimeren Carbonsäuren), dafür aber eine starke Bande bei 3350/cm (gebundenes OH). Das Spektrum des Natriumsalzes von VI (Carbonylbande bei 1741/cm und Carboxylatbanden bei 1565 und 1400/cm) (Abbild. 4) spricht aber, ebenso wie das chemische Verhalten, eindeutig für das Vorliegen einer Ketosäure. Dieser spektroskopische Befund ließe sich einerseits durch die Annahme erklären, daß VI als Lactol VIb vorliegt. Damit wäre das Vorhandensein nur einer Carbonylbande, sowie der Bande bei 3350/cm und die Abwesenheit einer Bande bei ca. 2600/cm erklärt. Allerdings ist die Verschiebung der Carbonylbande gegenüber V nach niedrigeren Frequenzen, die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung bedingt ist, mit 35/cm größer, als sie in ähnlich gelagerten Fällen beschrieben wird (ca. 12/cm)¹²⁾. Doch könnte dies unter Umständen auf eine besonders starke räumliche Annäherung von Hydroxyl und Carbonyl im Kristallgitter zurückzuführen sein. Eine andere Deutungsmöglichkeit ist folgende: bedingt einerseits durch die sterische Behinderung der Carboxylgruppe durch die Methylgruppe am selben Kohlenstoffatom, andererseits durch die räumliche Nähe der Carboxylgruppe, bildet sich zwischen Carboxyl und Carbonyl eine Wasserstoffbrücke aus (VIa), wodurch die sonst bei Carbonsäuren übliche Dimerisation entfällt. Dadurch würde die Carboxylbande nach höheren und die Carbonylbande nach niedrigeren Frequenzen derart verschoben, daß beide ungefähr bei 1720—1730/cm zu erwarten wären und damit zusammenfallen könnten. Eine Entscheidung zwischen den Formulierungen VIa und VIb ist aufgrund der uns zur Verfügung stehenden Festkörperaufnahmen nicht möglich; wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in den in Frage kommenden Lösungsmitteln konnte kein brauchbares Lösungsspektrum aufgenommen werden*).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir vielmals für die finanzielle Unterstützung der Arbeit. Herrn Privatdozent Dr. J. BECHER sind wir für die Diskussion der IR-Absorptionsspektren zu großem Dank verpflichtet. Der BECKMAN INSTRUMENTS GMBH, München, danken wir für die Bemühungen um die Aufnahme eines Lösungsspektrums.

¹²⁾ J. F. GROVE und H. A. WILLIS, J. chem. Soc. [London] 1951, 877.

*) *Ann. b. d. Korr.*: Nach anfänglichen Schwierigkeiten konnte die Fa. BECKMAN INSTRUMENTS GMBH, München, nun doch noch ein Lösungsspektrum für uns aufnehmen, und zwar in Acetonitril. Auf Grund der Verschiebung der CO-Frequenz in diesem Spektrum nach 1767/cm kann nun zugunsten der Lactolform VI b entschieden werden. Das Spektrum soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diensynthese von Tiglinsäure und Cyclopentadien: 70 g Tiglinsäure und 90 ccm Cyclopentadien werden unter Rückfluß im Ölbad im Verlauf von 2 Stdn. bis auf 180–190° (Badtemperatur) erhitzt und 4 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird i. Vak. fraktioniert. Nach einem großen Vorlauf von Dicyclopentadien und Tiglinsäure geht bei 130–160°/12 Torr eine Mischung der Addukte mit Tricyclopentadien über. Zur Abtrennung des Tricyclopentadiens wird in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und 3 mal ausgeäthert. Darauf werden die Säuren wieder in Freiheit gesetzt und i. Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von Tiglinsäure geht das *Gemisch von I und II* bei 145–148°/12 Torr über und erstarrt teilweise in der Vorlage. Ausb. 11% d. Th.

Lacton der 5-Jod-2-exo.3-exo-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6-endo)-carbonsäure-(2-endo) (III): 10 g des durch Diensynthese erhaltenen *Gemisches von I und II* werden in 180 ccm *m* NaHCO₃ gelöst und die Lösung zur Entfernung geringer Mengen Neutralsubstanz über Kohle filtriert. Die Lösung wird nun tropfenweise mit einer Lösung, die 1 g-Atom Jod und 3 Mol Natriumjodid im l enthält, versetzt. Sowie die erste bleibende Trübung auftritt, wartet man die Kristallisation ab und läßt dann unter ständigem Umschwenken so lange von der Jodlösung zutropfen, bis die Lösung durch überschüss. Jod leicht gefärbt ist. Das ausgeschiedene und abfiltrierte *Jodlacton* wird mit Wasser gewaschen und aus Essigester/n-Hexan umkristallisiert. Schmp. 71–72°. Ausb. 27% d. Th.

C₁₀H₁₃JO₂ (292.1) Ber. C 41.12 H 4.49 Gef. C 41.10 H 4.46

2-endo.3-endo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2-exo) (I): I wird aus dem durch Kohle von überschüss. Jod und gelöstem III befreiten Filtrat des vorstehend beschriebenen Jodlactons III durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure gewonnen. Hierbei wartet man nach dem Auftreten der ersten Trübung ab, bis die Substanz kristallisiert, da bei einer Abscheidung der Säure in öligler Form Verunreinigungen mitgerissen werden, die die Reinigung sehr erschweren. Aus Acetonitril erhält man 55% d. Th. lanzettförmige Kristalle vom Schmp. 103–104°.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.19 H 8.13

p-Brom-phenacylester: Aus Methanol oder n-Hexan kleine längliche Prismen. Schmp. 65–66°.

C₁₈H₁₉BrO₃ (363.3) Ber. C 59.51 H 5.27 Gef. C 59.38 H 5.24

2-endo.3-endo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2-exo) (VII): 1.6 g I werden in 20 ccm Aceton mit 0.2 g 5-proz. Palladiumkohle als Katalysator versetzt und bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Die ber. Menge *Wasserstoff* wird in 15 Min. aufgenommen. Die *hydrierte Säure* kristallisiert aus Acetonitril in derben Nadeln. Schmp. 102–103°.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.40 H 9.59 Gef. C 71.29 H 9.55 Äquiv.-Gew. 167.8

p-Brom-phenacylester: Aus Methanol Rosetten von perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 61–62°.

C₁₈H₂₁BrO₃ (365.3) Ber. C 59.19 H 5.80 Gef. C 59.15 H 5.81

2-exo.3-exo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2-endo) (II): 7.5 g *Jodlacton III* in 50 ccm Eisessig werden unter Außenkühlung mit Wasser und Umschwenken portionsweise mit 4 g Zinkstaub versetzt. Die Reaktion setzt sofort unter Erwärmung ein. Nach Abklingen läßt man 12 Stdn. stehen, filtriert und gießt das klare Filtrat auf 200 g Eis; dabei scheidet sich die *Säure* fast quantitativ ab. Nach dem Umkristallisieren, erst aus Acetonitril, dann aus n-Hexan, erhält man Büschel von lanzettförmigen Nadeln. Schmp. 121 bis 122°.

Die Säure liefert bei der Jodlactonisierung nach der oben angegebenen Vorschrift das Jodlacton III zurück.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.87 H 8.65

p-Brom-phenacyl-ester: Aus Methanol zu Rosetten verwachsene Tafeln. Schmp. 74–75°.

$C_{18}H_{19}BrO_3$ (363.3) Ber. C 59.51 H 5.27 Gef. C 59.63 H 5.67

*2*exo.3*exo*-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2*endo*) (VIII)

a) durch katalyt. Hydrierung von II, analog wie VII. Aus *n*-Hexan glänzende Blättchen. Schmp. 110–111°.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.40 H 9.59 Gef. C 72.03 H 10.17 Äquiv.-Gew. 167.5

p-Brom-phenacyl-ester: Aus Methanol Büschel von feinen Nadelchen. Schmp. 75–76°.

$C_{18}H_{21}BrO_3$ (365.3) Ber. C 59.19 H 5.80 Gef. C 58.31 H 5.17

b) 1 g *Ketosäure VI* und 2 ccm 90-proz. *Hydrazinhydrat* werden zu einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Diäthylenglykol gegeben. Zunächst wird am absteigenden Kühler destilliert, bis die Temp. der siedenden Mischung 250° beträgt, dann wird 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Der Äther-Rückstand wird in Pentan aufgenommen und mit etwas Wasser gewaschen. Beim Eindunsten erscheint die reine Säure in glänzenden Blättchen, Schmp. 110–111°. Identifizierung mit der durch Hydrierung von II dargestellten VIII durch Misch-Schmp. der freien Säuren und der *p*-Brom-phenacyl-ester.

Lacton der 1.7 anti-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2exo)-carbonsäure-(7syn) (IV) aus I: 1 g I wird mit 10 ccm 75-vol.-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Die dann klare Lösung wird 17 Stdn. stehengelassen und danach in 30 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Lacton krist. abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und danach aus *n*-Hexan erhält man feine verfilzte Nadelchen. Schmp. 192–194°. Das Lacton wurde durch IR-Spektrum (Abbild. 1) und Misch-Schmp. mit dem SEMMLER-BARTELT-Lacton²⁾ aus aktiver Teresantalsäure identifiziert. Ausb. 90% d. Th.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.67 H 8.66

Hydratisierung der 2exo.3exo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2endo) (II): 1 g fein gepulverte II wird mit 10 ccm 75-vol.-proz. Schwefelsäure auf der Maschine bis zur klaren Lösung geschüttelt. Man läßt 18 Stdn. stehen, verdünnt mit 100 ccm Wasser und perforiert 12 Stdn. mit Äther. Der Ätherextrakt wird zur Entfernung saurer Reaktionsprodukte mit *m*NaHCO₃ gewaschen. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende wachsartige Lactongemisch wird unter Erwärmen in *n* NaOH gelöst. Die Lösung wird unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure bis zur mineralsauren Reaktion versetzt, darauf mit festem Natriumhydrogencarbonat schwach alkalisch gemacht, etwas Äther zugefügt und bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung geschüttelt. Dann wird 12 Stdn. mit Äther perforiert. Nach dem Vertreiben des Äthers hinterbleibt das Lacton V. Derbe Prismen aus Pentan. Nach der Sublimation i. Vak. Schmp. 64–66°. Ausb. 37% d. Th..

$C_{16}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.02 H 8.08

Aus der natriumhydrogencarbonatalkalischen Lösung wird nach dem Ansäuern durch Ausäthern die *1.7 anti-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2exo)-carbonsäure-(7syn)* gewonnen. Aus Essigester derbe sechsseitige Blättchen. Schmp. 196–197°. Ausb. 43% d. Th.

$C_{16}H_{18}O_3$ (184.2) Gef. Äquiv.-Gew. 183.8

Die Säure geht beim Schmp. unter Wasserabspaltung in das Lacton IV über. Identifizierung durch Misch-Schmp. von Lacton und Hydroxysäure.

2 exo. 3 exo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(6)-carbonsäure-(2endo) (VI): 10 g *Jodlacton III* werden mit einer Lösung von 5 g KOH in 100 ccm 90-proz. Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol wird mit Wasserdampf abgeblasen, die wäbr. Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich etwas bräunliches Öl ab. Zur Entfernung noch vorhandener Lactonanteile wird mit festem Natriumhydrogencarbonat schwach alkalisch gemacht und über Tierkohle filtriert. Das klare Filtrat wird angesäuert und unter Ausschluß von Tageslicht (Vermeidung der durch Ätherperoxydbildung bedingten Entstehung von freiem Jod) 12 Stdn. mit Äther perforiert. Der getrocknete Ätherextrakt wird unter Lichtausschluß eingengt. Der Rückstand kristallisiert beim Animpfen sofort, sonst nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator. Tafeln aus Aceton/Diisopropyläther. Schmp. 117–118°.

$C_{10}H_{14}O_3$ (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 66.00 H 7.59

Das *Semicarbazon* kristallisiert aus wäbr. Methanol in mikroskopisch kleinen rechteckigen Täfelchen. Schmp. 237–238° (Zers.).

$C_{11}H_{17}N_3O_3$ (239.3) Ber. N 17.60 Gef. N 17.67

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Dioxan/Cyclohexan orangefarbene Nadelchen. Schmp. 215–216°.

$C_{16}H_{18}N_4O_6$ (362.4) Ber. N 15.46 Gef. N 15.53

Lacton der 2 exo. 3 exo-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6endo)-carbonsäure-(2endo) (V)

a) 3 g *Jodlacton III* werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 2 ccm Pyridin und 7.5 g Raney-Nickel 4 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt und über Nacht stengelassen. Der Wasserstoff dient nur als Schutzgas. Das Methanol wird abdestilliert und der teilweise kristallisierte grüne Rückstand mit wenig Wasser und Äther versetzt. Die abgetrennte äther. Schicht wird mit Wasser, verd. Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das *Lacton V* als farbloses krist. Öl. Reinigung durch Sublimation i. Vak. Schmp. 64–66°. Ausb. 84% d. Th.

b) 1.5 g *Ketosäure VI* in 30 ccm Äthanol werden in rascher Folge mit 3 g Natriumschnitzeln versetzt. Es wird unter Rückfluß erhitzt, bis die letzten Natriumreste in Lösung gegangen sind. Der Alkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, die wäbr. Lösung mit Äther gewaschen, angesäuert und 12 Stdn. mit Äther perforiert. Der Ätherextrakt wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Schmp. und Misch-Schmp. mit *V* aus II und aus III 64–66°. Auch die IR-Spektren (Abbild. 2) der auf 3 verschiedenen Wegen erhaltenen Lactone sind identisch. Ausb. 39% d. Th.