

EMIL BUCHTA und KONRAD GREINER¹⁾

Octahydro-bifuryl-(3.3') und isostere Verbindungen²⁾

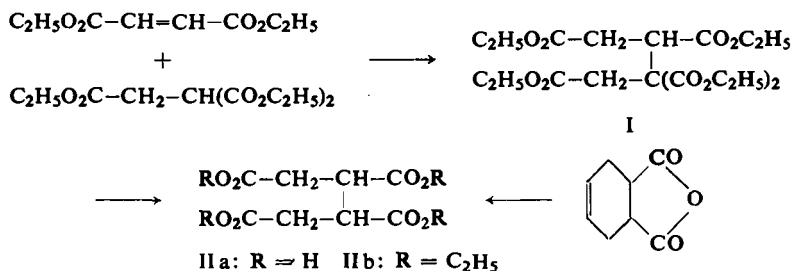
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 6. Dezember 1960)

Die Dehydratisierung des durch Lithiumalanat-Reduktion von Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester (IIb) gewonnenen 1.6-Dihydroxy-3.4-bis-hydroxymethyl-hexans (IIIa) führt zu 2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octahydro-bifuryl-(3.3') (IVa). Das aus IIIa erhältliche 1.6-Dijod-3.4-bis-jodmethyl-hexan liefert bei der Kondensation mit Na₂S, Na₂Se usw. Ringverbindungen, die mit IVa isoster sind. Für IIb wird eine neue Darstellungsweise angegeben.

Unsere im Jahre 1959 ausgearbeitete Synthese des 2.3-Divinyl-butadiens-(1.3)¹⁾ geht vom Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester (IIb) aus und läuft über 1.6-Dihydroxy-3.4-bis-hydroxymethyl-hexan (IIIa) und 1.6-Dijod-3.4-bis-jodmethyl-hexan (IIIc). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Dehydratisierung von IIIa zum Octahydro-bifuryl-(3.3') (IVa) sowie über die Kondensation von IIIc mit Na₂S, Na₂Se, Na₂Te bzw. mit Benzylamin, Anilin, *m*- und *p*-Toluidin und Natrium-malonsäure-diäthylester, die zu isosteren Verbindungen bzw. deren Derivaten führt.

Die Butantetracarbonsäure IIa gewinnt man am besten durch Oxydation des *cis*-Δ⁴-Tetrahydro-phthalsäureanhydrids³⁾ mit 50-proz. Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumvanadat als Katalysator⁴⁾. Da uns vorübergehend kein Butadien zur Verfügung stand, sind wir für die Darstellung von IIa auch einen anderen Weg gegangen. Durch Michael-Addition von Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester an Maleinsäure-diäthylester entsteht der Butan-pentacarbonsäure-(1.2.2.3.4)-pentaäthylester (I), der durch saure Verseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung IIa liefert.



¹⁾ Aus der Dissertat. K. GREINER, Univ. Erlangen 1960 (experimentell abgeschlossen Mitte September 1959); s. a. Diplomarb. K. GREINER, Univ. Erlangen 1958.

²⁾ E. BUCHTA und K. GREINER, Naturwissenschaften 46, 532 [1959].

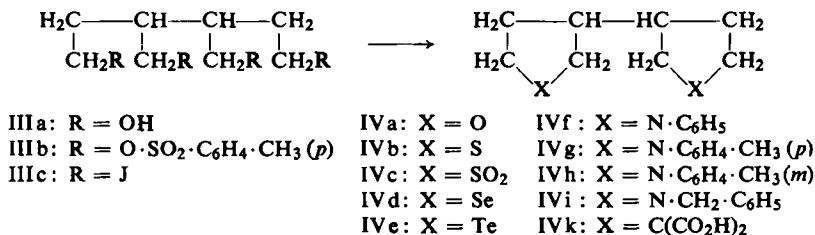
³⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 [1928]; Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2087 [1929].

⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, Sauerstoffverbindungen III, S. 396, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952.

Mit Äthanol/Benzol und konz. Schwefelsäure wird aus IIa der Tetracarbonsäureester IIb erhalten.

Die Reduktion von IIb zum Tetrol IIIa führten wir mit LiAlH_4 in absol. Tetrahydrofuran durch, da dieses Lösungsmittel sowohl seines guten Lösungsvermögens als auch seines höheren Siedepunktes wegen dem Äther vorzuziehen ist.

Zur Darstellung des Tetrajodids IIIc wird das aus IIIa auf übliche Weise erhaltene Tetratosylat IIIb mit Natriumjodid in Aceton umgesetzt.



Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFFER, BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK AG, Ludwigs-hafen a. Rh., sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der VAN'T-HOFF-STIFTUNG danken wir vielmals für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁵⁾

Butan-pentacarbonsäure-(1.2.2.3.4)-pentaäthylester (I): In einem 500-ccm-Dreihalskolben — versehen mit Anschütz-Aufsatz, Thermometer, Blaugel-Rohr, Tropftrichter und Rührer — werden 0.48 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 49.2 g *Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester* in 160 ccm absol. Benzol versetzt. Unter kräftigem Rühren läßt man dann bei Raumtemp. eine Lösung von 34.6 g *Maleinsäure-diäthylester* in 150 ccm absol. Äthanol langsam zutropfen. Bei einem Temperaturanstieg um 6–8° tritt schwache Gelbfärbung ein. Hierauf wird noch 1 Stde. gerührt und anschließend über Nacht stehengelassen. Anderntags trennt man nach Zugabe von 500 ccm Wasser die Benzolschicht ab. Die wäbr.-äthanolische Phase wird mit NaCl gesättigt und 3 mal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten, gelb gefärbten benzolischen Auszüge werden nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Na₂CO₃-Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wird das Benzol abgezogen und das zurückbleibende Öl destilliert; farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.02} 158°. Ausb. 63.5 g (76% d. Th.).

C₁₉H₃₀O₁₀ (418.4) Ber. C 54.53 H 7.23 Gef. C 54.74 H 7.20

Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester (IIb): 250 g I werden im 1-l-Kolben bei 130–140° Ölbadtemp. mit 500 ccm Salzsäure (1:1) so lange unter Rückfluß gekocht, bis keine CO₂-Entwicklung mehr festzustellen ist, was etwa 30 Stdn. dauert. Dann wird die Salzsäure i. Vak. soweit abdestilliert, bis eine starke Kristallabscheidung von *Butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)* (IIa) einsetzt, die durch Eiskühlung noch vervollständigt wird. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eiswasser nach und trocknet bei 100°. Ausb. an roher Tetracarbonsäure IIa 104 g (74% d. Th.). Die Gesamtmenge wird in einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Wasserabscheider versehen ist, mit 1 l Benzol überschichtet und nach Zugabe von 50 ccm *Äthanol* und 20 g konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Im gleichen Maße mit der Wasserabscheidung läßt man langsam so lange Äthanol zutropfen, bis die

⁵⁾ Alle Schmpp. sind unkorrigiert.

Wasserabscheidung stark zurückgeht. Dann gibt man zur Vervollständigung der Veresterung noch 100 ccm absol. Äthanol zu und hält noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Die Lösungsmittel werden anschließend abdestilliert, das verbleibende Öl in 500 ccm Äther aufgenommen und nacheinander mit Na_2CO_3 -Lösung und 20-proz. NaCl -Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird der Äther entfernt und der Rückstand destilliert; zähes, gelblich gefärbtes Öl vom Sdp._{0.01} 145°. Ausb. 128 g (83% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (346.4) Ber. C 55.48 H 7.57 Gef. C 55.10 H 7.39

1.6-Dihydroxy-3.4-bis-hydroxymethyl-hexan (IIIa): In einem mit Blaugel-Rohr, Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen 2-l-Dreihalskolben werden 40 g LiAlH_4 in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Hierzu gibt man unter Rühren eine Lösung von 150 g *IIB* in 800 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfenweise zu, derart, daß die Lösung durch die Reaktionswärme gerade im Sieden bleibt. Danach wird unter Rühren noch 3 Stdn. erhitzt, dann mit Eis gekühlt, nacheinander tropfenweise 40 ccm Wasser, 40 ccm 15-proz. Natronlauge und nochmals 120 ccm Wasser zugegeben und noch 1 Stde. gerührt. Die Hydroxyde werden abgesaugt und in einen Soxhlet-Apparat übergeführt. Das Filtrat dient als Extraktionsmittel; man extrahiert mindestens 24 Stdn. und filtriert dann durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wird zuerst bei Normaldruck und schließlich i. Vak. eingeeengt; der braun gefärbte, ölige Rückstand erstarrt nach einigen Stunden zu sternförmigen Kristallen, rascher auf Anreiben mit einigen Tropfen Äther. Man kristallisiert aus Essigester/Äthanol (1:1) um und zwar so, daß pro Gramm Rohprodukt 2 ccm des Gemisches verwendet werden; farblose Kristalle vom Schmp. 92°, die einen schwach süßen, an Milchzucker erinnernden Geschmack besitzen. Ausb. 58.5 g (76% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ (178.2) Ber. C 53.91 H 10.18 Gef. C 53.96 H 10.24

Tetraacetat von IIIa: In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden unter Feuchtigkeitsausschluß 10 g *IIIa* und 10 g Natriumacetat mit 100 ccm *Acetanhydrid* versetzt und im Ölbad unter Rühren langsam auf 155° gebracht. Bei dieser Temp. hält man 48 Stdn. und läßt nach dem Entfernen des Ölbad in die noch heiße Lösung so lange Wasser eintropfen, bis das Sieden aufhört. Die entstandene Essigsäure wird i. Vak. entfernt, bis im Kolben ein trockner Rückstand verbleibt, der mit wenig Wasser aufgenommen und 4mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt wird. Die vereinigten äther. Auszüge werden nacheinander mit Na_2CO_3 - und NaCl -Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wird destilliert; zähes, gelblich gefärbtes Öl vom Sdp._{0.01} 159–160°. Ausb. 12 g (62% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (346.4) Ber. C 55.48 H 7.57 Gef. C 55.52 H 7.37

1.6-Dihydroxy-3.4-bis-hydroxymethyl-hexan-tetratosylat (IIIb): In einem 1-l-Dreihalskolben werden 126 g *p-Toluolsulfochlorid* in 195 ccm absol. Pyridin gelöst und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Hierzu läßt man unter Rühren die Lösung von 26.4 g *IIIa* tropfen. Man rührt weiter, bis das Reaktionsgemisch Raumtemp. erreicht hat, und gießt anschließend unter kräftigem Rühren in 1/4 n Schwefelsäure von Raumtemp. Das sich zunächst ölig abscheidende *Tetratosylat* kristallisiert nach kurzem Stehenlassen zu einer bröckeligen Masse, die abgesaugt, mit dem Spatel zerdrückt und zuerst mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser mehrmals gewaschen wird. Nach dem Trocknen über P_2O_5 wird 2mal aus Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 112–113°. Ausb. 92 g (78% d. Th.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (794.9) Ber. C 54.39 H 5.32 S 16.13 Gef. C 54.25 H 5.52 S 16.04

1.6-Dijod-3.4-bis-jodmethyl-hexan (IIIc): 39.75 g *IIIb* werden in 300 ccm trockenem Aceton gelöst und zu einer Lösung von 33 g *Natriumjodid* in 200 ccm trockenem Aceton in einem 1-l-Rundkolben gegossen. Sobald sich unter Gelbfärbung schuppenförmige Kristalle ab-

scheiden, erwärmt man am Rückflußkühler mit Trockenrohr, wobei das anfängliche Stoßen mit der Auflösung des Hauptteils der Kristalle rasch aufhört. Nach 6 Stdn. destilliert man das Aceton ab, schüttelt den verbleibenden, dunkelgelben Kristallbrei im Kolben mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung durch, saugt ab und wäscht mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Äther und kristallisiert nach dem Trocknen an der Luft aus viel Essigester um. Farblose Kristalle vom Schmp. 137°; Ausb. 18 g (58% d. Th.).

$C_8H_{14}J_4$ (617.9) Ber. C 15.55 H 2.28 J 82.16 Gef. C 15.82 H 2.22 J 82.24

2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octahydro-bifuryl-(3.3') (IVa): 15 g IIIa werden mit 15 g Kaliumhydrogensulfat innig vermischt und in einem 100-ccm-Kolben im Ölbad auf 180–190° erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestilliert. Der dünnflüssige Rückstand wird vom Hydrogensulfat durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther abgetrennt; die vereinigten äther. Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Dann preßt man in die Lösung Natrium, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Der Äther wird abdestilliert und der gelblich gefärbte Rückstand in einen Claisen-Kolben übergeführt und über Natrium destilliert. Farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 92°; Ausb. 8.2 g (59.5% d. Th.).

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 67.60 H 10.08

2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octahydro-bithienyl-(3.3') (IVb)

a) Aus IIIc und Natriumsulfid: In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden 12.2 g IIIc in 70 ccm Äthanol suspendiert und unter Rühren auf 85° erhitzt. Hierzu läßt man langsam die gesättigte wäbr. Lösung von 25 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ laufen. Anschließend wird 6 Stdn. unter Rühren bei 85° gehalten. Nach dem Abkühlen scheidet sich IVb in langen, verfilzten Nadeln ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet werden. Die nach der Sublimation bei 0.01 Torr und 120–130° Ölbadtemp. erhaltenen farblosen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 91–92°. Ausb. 2.4 g (73% d. Th.).

$C_8H_{14}S_2$ (174.3) Ber. C 55.12 H 8.09 S 36.78 Gef. C 55.17 H 7.92 S 36.52

b) Aus IIIb und Natriumsulfid: In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden 15.9 g IIIb in 70 ccm Äthanol unter Rühren zum Sieden erhitzt. Hierzu läßt man langsam die gesättigte wäbr. Lösung von 25 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ tropfen und rührt 6 Stdn. bei 100°. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. bis auf etwa 20 ccm abdestilliert und der Rückstand in 500 ccm Eiswasser gegossen, wobei IVb als flockiger Niederschlag ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und nimmt die Substanz in Äther auf. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird der Äther i. Vak. entfernt, die verbleibenden Kristalle werden bei 0.01 Torr und 120–130° Ölbadtemp. sublimiert. Ausb. 1.8 g (51% d. Th.). Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 91–92°.

$C_8H_{14}S_2$ (174.3) Ber. C 55.12 H 8.09 S 36.78 Gef. C 55.43 H 8.08 S 36.59

Bis-sulfon IVc: 0.5 g IVb werden in 10 ccm Eisessig unter leichtem Erwärmen gelöst und tropfenweise mit 5 ccm 33-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei unter starker Erwärmung heftige Reaktion eintritt. Dann setzt man einen Kühler auf und kocht 2 Stdn. im Ölbad von 110°. Aus der klaren und farblosen Lösung scheidet sich beim Abkühlen IVc in farblosen, glänzenden Blättchen ab. Schmp. 296° (aus Eisessig); Ausb. 0.67 g (98% d. Th.).

$C_8H_{14}O_4S_2$ (238.3) Ber. C 40.31 H 5.92 S 26.90 Gef. C 40.65 H 5.82 S 27.13

1.1'-Diselena-bicyclopentyl-(3.3') (IVd): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr befinden sich 12.5 g Natriumselenid⁶⁾, die man kurz zuvor

⁶⁾ Dargestellt nach G. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chemie, S. 223, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

im gleichen Kolben bereitet hat. Man spült den Kolben mit Stickstoff durch und fügt 12.3 g *IIIc* hinzu. Dann läßt man unter kräftigem Rühren langsam 100 ccm absol. Äthanol zulaufen, ersetzt den Tropftrichter durch einen Rückflußkühler, spült nochmals mit Stickstoff durch und verschließt die Apparatur unter Aufsetzen eines mit Stickstoff gefüllten Ballons. Hierauf kocht man im Ölbad von 90° 6 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich die Lösung violettrot färbt. Zum Schluß läßt man in die noch warme Lösung langsam 50 ccm Wasser eintropfen, wobei eine braune, ziemlich voluminöse Masse ausfällt, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Nach dem Trocknen an der Luft wird bei 0.01 Torr/140° Ölbadtemp. sublimiert. Die blaßgelben Kristalle schmelzen bei 105–106° (aus Methanol). Ausb. 1.2 g (45% d. Th.).

$C_8H_{14}Se_2$ (268.1) Ber. C 35.83 H 5.26 Se 58.90 Gef. C 36.13 H 5.35 Se 58.48, 58.83

1.1'-Ditellura-bicyclopentyl-(3.3') (IVe): 17.5 g frisch bereitetes *Natriumtellurid*⁷⁾, 12.3 g *IIIc* und 100 ccm absol. Äthanol werden wie bei IVd im Ölbad von 100° 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die durch Tellurausscheidung schwarz gefärbte Lösung erkaltet ist, läßt man unter Rühren 100 ccm Wasser langsam zutropfen und saugt den schwarzen Niederschlag scharf ab. Er wird im Soxhlet-Apparat 4 Stdn. mit 200 ccm Äthanol extrahiert. Dann engt man die Lösung i. Vak. auf 50 ccm ein und kühlt mit Eis/Kochsalz. Dabei fällt *IVe* in feinen gelben Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 0.01 Torr/160° Ölbadtemp. sublimiert werden. Schmp. 145° (aus n-Butanol). Ausb. 4.5 g (62% d. Th.).

$C_8H_{14}Te_2$ (365.4) Ber. C 26.29 H 3.86 Gef. C 26.50 H 3.76

1.1'-Diphenyl-bipyrrolidyl-(3.3') (IVf): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 1.2 g *IIIc* in 31 g frisch dest. *Anilin* und 25 ccm absol. Äthanol suspendiert. Nun wird im Ölbad bei 85° 6 Stdn. kräftig gerührt, wobei *IIIc* allmählich in Lösung geht und einer voluminösen, farblosen Kristallmasse Platz macht. Man kühlt ab, saugt scharf ab, wäscht mit Wasser, Äthanol und Äther nach und trocknet an der Luft. Dann wird 2mal aus Pyridin/Äthanol (1:1) umkristallisiert; farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 201°. Ausb. 0.4 g (67% d. Th.).

$C_{20}H_{24}N_2$ (292.4) Ber. C 82.14 H 8.27 N 9.58 Gef. C 82.15 H 8.19 N 9.49

1.1'-Di-[p-tolyl]-bipyrrolidyl-(3.3') (IVg): 6.17 g *IIIc* und 16 g *p-Toluidin* in 50 ccm Äthanol werden wie bei IVf kondensiert. Aus Pyridin/Äthanol (2:1) farblose Kristalle vom Schmp. 202°; Ausb. 2.7 g (85% d. Th.).

$C_{22}H_{28}N_2$ (320.5) Ber. C 82.45 H 8.81 N 8.74 Gef. C 82.63 H 8.81 N 8.77

1.1'-Di-[m-tolyl]-bipyrrolidyl-(3.3') (IVh): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 3.07 g *IIIc* in 25 ccm Äthanol suspendiert; dazu gibt man 8 g frisch dest. *m-Toluidin* und rührt bei 85°. Nach etwa 20 Min. ist *IIIc* gelöst und aus der gelb gefärbten Lösung fällt bei weiterem Rühren nach etwa 10 Min. *IVh* in farblosen, verfilzten Nadeln aus. Man rührt noch 1/2 Stde., saugt ab, wäscht gut mit Wasser und dann mit Methanol nach. Schmp. 173° (aus n-Butanol); Ausb. 1.4 g (87% d. Th.).

$C_{22}H_{28}N_2$ (320.5) Ber. C 82.45 H 8.81 N 8.74 Gef. C 82.38 H 8.84 N 8.46

1.1'-Dibenzyl-bipyrrolidyl-(3.3') (IVi): 21.4 g *Benzylamin* werden mit 6.17 g *IIIc* in 50 ccm Äthanol 6 Stdn. bei 90° in Stickstoffatmosphäre gerührt. Dann destilliert man das überschüss. Benzylamin i. Vak. ab und kühlt das verbleibende Öl mit Eis/Kochsalz, wobei es größtenteils erstarrt. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und

⁷⁾ Dargestellt nach G. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chemie, S. 340; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

kristallisiert aus wenig Äthanol um; Ausb. 0.8 g (25% d. Th.). Farblose Schuppen vom Schmp. 95°.

$C_{22}H_{28}N_2$ (320.5) Ber. C 82.45 H 8.81 N 8.74 Gef. C 82.29 H 8.77 N 8.65

Bicyclopentyl-(1.1')-tetracarbonsäure-(3.3.3'.3') (IVk): 2 g Natrium werden in 70 ccm absol. Xylol granuliert und mit 30 g frisch dest. *Malonsäure-diäthylester* versetzt. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man im Ölbad noch 1 Stde. unter Rückfluß. Zum ausgefallenen Natrium-malonester gibt man 12.3 g IIIc und kocht bei 160° Ölbadtemp. 50 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gießt man das Reaktionsprodukt in 300 ccm Wasser, trennt das Xylol ab und schüttelt die wäßr. Phase 2 mal mit je 100 ccm Äther aus. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert i. Vak. die Lösungsmittel ab. Der Tetracarbonsäureester bleibt als braunes Öl zurück, das weder zur Kristallisation zu bringen, noch zu destillieren ist. Ausb. 5.2 g (60% d. Th.).

Das gesamte Rohprodukt wird mit einer Lösung von 20 g Ätznatron in 100 ccm Methanol nach und nach übergossen, wobei eine heftige Reaktion eintritt, die rasch wieder abklingt. Hierauf kocht man 4 Stdn. unter Rückfluß und destilliert dann das Methanol i. Vak. ab. Das verbliebene Natriumsalz der Säure IVk wird in Wasser gelöst; man äthert aus und läßt die Salzlösung in überschüssige konz. Salzsäure unter Eis/Kochsalz-Kühlung eintropfen, wobei IVk in Flocken ausfällt. Man läßt einige Stunden in der Kälte stehen, saugt ab, wäscht mit eiskaltem Wasser mehrmals nach und kristallisiert aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um. Schmp. 203° (Zers.). Ausb. 1.52 g (40% d. Th.).

$C_{14}H_{18}O_8$ (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77 Gef. C 53.46 H 5.91

Bicyclopentyl-(1.1')-dicarbonsäure-(3.3'): 3 g IVk werden zur Decarboxylierung im Ölbad 5 Min. auf 220° erhitzt. Es verbleibt ein dunkel gefärbtes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus 30-proz. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 180°; Ausb. 1.1 g (49% d. Th.).

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.92 H 8.35
