

HANS MUSSO und UWE BIETHAN

endo- und *exo*- Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7)

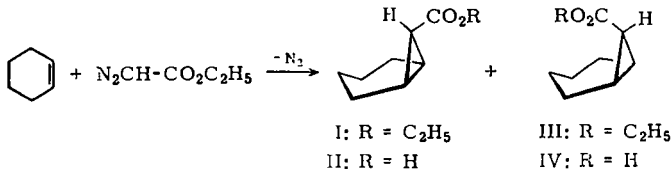
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 23. März 1964)

Durch Addition von Äthoxycarbonyl-carben an Cyclohexadien-(1.4) und Hydrolyse des Estergemisches wird *exo*- Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7) dargestellt, die sich zur Dibromsäure bromieren läßt. Mit Bis-äthoxycarbonyl-carben erhält man analog Δ^3 -Norcaren-dicarbonsäure-(7.7), die beim Erhitzen zur *endo*- Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7) decarboxyliert. Bromlactonbildung beweist hier die *endo*-Konfiguration. Die Hydrierung der *exo*- und *endo*-Norcaren-säure bestätigt die SKELLSche Zuordnung an den hierbei erhaltenen *exo*- und *endo*-Norcaren-carbonsäuren-(7).

Für synthetische Studien brauchten wir *endo*- Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7), deren Darstellung im folgenden beschrieben wird.

Die Photolyse von Diazoessigester führt in Cyclohexen zu einem Gemisch der Norcaren-carbonsäure-(7)-ester I und III im Verhältnis 1.6 : 1¹⁾, die kupfer-katalysierte Zersetzung des Diazoessigesters²⁾ dagegen verläuft stereoselektiver, denn das *exo*-*endo*-Verhältnis beträgt 16 : 1¹⁾. Die Ester I und III konnten gaschromatographisch getrennt und zu den Säuren II und IV verseift werden.



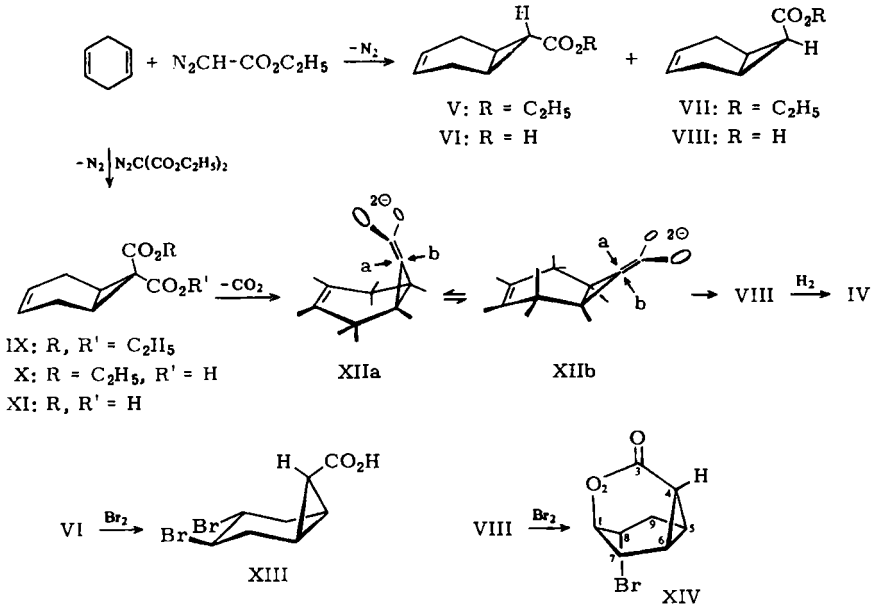
Analog wird jetzt bei der Addition von Äthoxycarbonyl-carben an Cyclohexadien-(1.4)³⁾ ein Estergemisch erhalten, in dem man gaschromatographisch die Ester V und VII nachweisen kann. Auch hier ist die lichtinduzierte Zersetzung des Diazoessigesters mit einem Isomerenverhältnis 4 : 1 weniger selektiv als die Kupferkatalyse mit 60 : 1. Eine präparative gaschromatographische Trennung der Ester gelang nicht, da sie sich auf der Säule bei 160° zersetzten. Die Hydrolyse des rohen Esters führt zum Gemisch der *exo*- und *endo*-Norcaren-carbonsäuren, aus dem durch fraktionierte Kristallisation nur das *exo*-Hauptprodukt VI vom Schmp. 92.5° rein isoliert werden kann. Bei der Chromatographie eines an *endo*-Säure reichen Gemisches an gepuffertem Kieselgel gelang es, aus den letzten Fraktionen nur wenige mg der reinen *endo*-Säure VIII vom Schmp. 132° zu erhalten.

¹⁾ P. S. SKELL und R. M. ETTER, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 443.

²⁾ F. EBEL, R. BRUNNER und P. MANGELLI, Helv. chim. Acta 12, 19 [1929].

³⁾ K. HOFMANN, S. F. OROCHENA, S. M. SAX und G. A. JEFFRY, J. Amer. chem. Soc. 81, 992 [1959], haben diese Reaktion mit Methoxycarbonyl-carben bereits durchgeführt und isolierten nach der Hydrolyse des rohen Esters eine bei 91.5–93° schmelzende Säure, bei der es sich nach dem Schmp. wohl um VI gehandelt hat, die aber nicht als VI erkannt wurde.

Die durch Angaben in der Literatur^{4,5)} geweckte Hoffnung, die Carbenaddition könnte hier ähnlich wie bei der Diels-Alder-Reaktion durch eine elektronische Stabilisierung des Übergangszustandes bevorzugt zum *endo*-Produkt VII führen, hat sich nicht erfüllt; somit müssen die sterischen Faktoren im Übergangszustand für das Produktverhältnis entscheidend sein.



Die energiereichere *endo*-Säure VIII sollte sich aber nach den Vorstellungen von H. E. ZIMMERMANN^{6,7)} bevorzugt bilden, wenn man das Carbanion XIIa \rightleftharpoons XIIb kinetisch kontrolliert protoniert, denn der Angriff des Protons aus Richtung a sollte sterisch stärker behindert werden als aus Richtung b. Alle Versuche, die *exo*-Säure VI zu einer 3.4.7-Tribrom-norcaran-carbonsäure-(7) zu bromieren (deren Enthalo-genierung mit Zink zum Anion XII führen könnte⁷⁾), schlugen fehl; es konnte lediglich die 3.4-Dibrom-norcaran-carbonsäure-(7) (XIII) isoliert werden.

Addiert man aber das durch Kupferkatalyse aus Diazomalonestern gebildete Bis-äthoxycarbonyl-carben an Cyclohexadien-(1.4), so entsteht der Malonester IX, dessen Ausbeute bei der Zersetzung des Diazoesters mit Kupfer(I)-chlorid zugunsten von Äthylen- und Äthantetracarbonsäureestern zurückgeht^{*)}. Der Malonester IX läßt sich über den Halbesther X zur Dicarbonsäure XI verseifen, deren Decarboxylierung in der Schmelze zu einem Säuren-Gemisch führt, aus dem man durch fraktionierte Kristal-

*) Außerdem isoliert man noch über 20% Malonsäure-diäthylester, und im zurückgewonnenen Cyclohexadien-(1.4) läßt sich gaschromatographisch eine beträchtliche Menge Benzol nachweisen.

4) G. L. CLOSS, R. A. MOSS und J. J. COYLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 [1962].

5) U. SCHÖLLKOPF, A. LERCH und J. PAUST, Chem. Ber. **96**, 2266 [1963].

6) H. E. ZIMMERMANN und T. W. CUTSHALL, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2893 [1958].

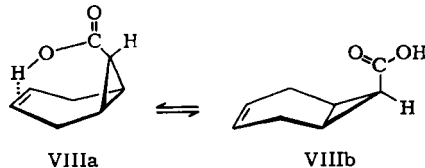
7) H. E. ZIMMERMANN und T. W. CUTSHALL, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4305 [1959].

lisation die gewünschte *endo*-Säure VIII mit 33% d. Th. isolieren kann. Eine Bromierung dieser Säure VIII in Natriumhydrogencarbonat oder Tetrachlorkohlenstoff führt ausschließlich zum Bromlacton XIV, womit die *endo*-Stellung der Carboxylgruppe in VIII bewiesen ist. Bromiert man das rohe Säuren-Gemisch aus der Anlagerung von Diazoessigester an Cyclohexadien-(1,4), so scheidet sich das gleiche Bromlacton XIV ab; damit ist ebenfalls gezeigt, daß dieses Säuren-Gemisch auch die *endo*-Säure VIII enthält.

Bei der katalytischen Hydrierung der *exo*-Säure VI entsteht die Norcaren-carbonsäure-(7) vom Schmp. 95–96° und aus der *endo*-Säure VIII diejenige vom Schmp. 77–78°. Damit ist die von P. S. SKELL und R. M. ETTER¹⁾ auf Grund des chromatographischen Verhaltens und der p*K*-Werte getroffene Zuordnung auch auf chemischem Wege sichergestellt.

An Hand der NMR-Spektren war es uns nicht möglich, die Konfiguration der Säuren VI und VIII festzulegen. Die Signale der C-7-Protonen unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung zu wenig von denen der C-1- und C-6-Protonen, als daß man die Größe der *cis*- bzw. *trans*-Kopplung im Cyclopropanring aus den nicht aufgelösten Multiplets bei 1.66 und 1.52 ppm ohne komplizierte Rechnung erhalten könnte. Zwar vermutet man im deutlich breiteren Signal der einen Säure (VIII) eine größere Kopplung, also eine *cis*-Konfiguration der Cyclopropan-Wasserstoffe^{4,5)}, doch besitzt dieses Argument keine Beweiskraft, solange man die Differenzen der chemischen Verschiebung vom C-7-Proton zu denen an C-1 und C-6 nicht kennt.

Die in 50-proz. Methanol durch Titration bestimmten p*K*-Werte (s. Tab.) zeigen, daß auch hier die *endo*-Säure VIII, wohl durch die sterische Solvationsbehinderung in beiden mög-



p*K*-Werte in 50-proz. Methanol und OH-Valenzschwingungen in 10⁻³*m* Tetrachlorkohlenstoff in cm⁻¹

	p <i>K</i>	Monomer scharf	Dimer sehr breit	
<i>exo</i> -Norcaren-carbonsäure-(7) (II)	6.03	5.67 *)	3537	~2920
<i>endo</i> -Norcaren-carbonsäure-(7) (IV)		5.77 *)	3536	~2950
<i>exo</i> - Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7) (VI)	6.03		3535	~2900
<i>endo</i> - Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7) (VIII)	6.27		3539	~2950
7- <i>exo</i> -Carboxy-7- <i>endo</i> -äthoxycarbonyl- Δ^3 -norcaren (X)	5.02		3531	~2950
Δ^3 -Norcaren-dicarbonsäure-(7.7) (XI)	p <i>K</i> ₁ 4.39 p <i>K</i> ₂ 7.28		3526	~2950
Benzoessäure	5.33		3539	~2900

*) In 30-proz. Methanol¹⁾.

lichen Konformationen (VIIIa \rightleftharpoons VIIIb) des Anions, um 0.24 pK Einheiten schwächer sauer ist als die exo-Säure VI. Die Konformation VIIIa sollte sich im IR-Spektrum an einer durch die mögliche Wasserstoffbrücke etwas langwellig verschobenen OH-Bande der monomeren Carbonsäure zu erkennen geben. Die Wellenzahlen in der Tab. lehren jedoch, daß selbst in $10^{-3}m$ Tetrachlorkohlenstoff alle Säuren weitgehend dimer vorliegen und bei VIII und XI in der monomeren Form nur eine nicht verschobene Bande, also die gestreckte Konformation VIIIb zu finden ist.

Fräulein U. SCHWABE danken wir für die experimentelle Mitarbeit, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp.: Kofler-Heiztisch-Mikroskop (korr.); IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian-A-60 Gerät, Standard: Tetramethylsilan. Gaschromatogramme: Beckman-GC2 Chromatograph, Trägergas: Wasserstoff, 183 cm Siliconöl-firebrick-Säule, Temperatur 160°. Titriert wurde 0.1 mMol in 10 ccm 50-proz. Methanol mit einer Glaselektrode und dem pH-Meter 22 von Radiometer, Kopenhagen.

exo- Δ^3 -Norcarencarbonsäure-(7)-äthylester (V)

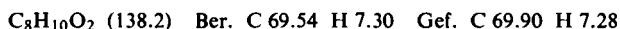
a) *Kupferkatalyse*: In eine unter Rückfluß siedende Mischung aus 13.6 g (0.17 Mol) Cyclohexadien-(1.4), 30 ccm Cyclohexan und 0.5 g Kupferpulver tropfte man in 5 Std. eine Lösung von 22.8 g (0.20 Mol) Diazoessigester in 20 ccm Cyclohexan. Die N₂-Entwicklung erfolgte im Maße des Zutropfens und hörte nach der Zugabe sofort auf. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Cyclohexans über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierte man das braune Öl i. Vak.: 1) 1.5 g Vorlauf, Sdp.₁₀ 42–99°; 2) 14.2 g farbloses, charakteristisch riechendes Öl, Sdp.₁₀ 99–102°; 3) 7.1 g brauner, harziger Rückstand. Die 2. Frakt. zeigte im Gaschromatogramm (Retentionszeit in Min.) 0.8% unbekannte Verunreinigungen (2.5); 12.7% Fumarsäure-diäthylester (7.4); 1.5% VII (11.0); 85% V (14.8). Bezogen auf Cyclohexadien beträgt die Ausb. an V 43% d. Th. Zur Analyse verwendete man die Mittelfraktion einer erneuten Vak.-Destillation Sdp.₁₁ 104°; n_D^{20} 1.4789.

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.34 H 8.35

b) *Photolyse*: Eine Mischung von 34.2 g (0.30 Mol) Diazoessigester und 100 g (1.25 Mol) Cyclohexadien-(1.4) wurde unter Umwälzen bei 20° mit einer wassermantel-gekühlten Quecksilberdampf-Tauchlampe der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau Typ TQ 81 19 Std. belichtet, bis die anfangs lebhaft entwickelte N₂-Entwicklung abgeklungen war. Die Destillation ergab 84 g Cyclohexadien zurück und i. Vak. folgende Fraktionen: 1) 1.4 g gelber Vorlauf, Sdp.₁₀ 40–97°; 2) 16.3 g blaßgelbes, nach Hyazinthen riechendes Öl, Sdp.₁₀ 97–102°; 3) 15.1 g braunes Harz als Rückstand. Die 2. Frakt. enthielt dem Gaschromatogramm nach 8% nicht identifizierte Verunreinigungen (6.7), 18% VII (11.0), 72% V (14.8) und 2% einer unbekannteren Verbindung (18.7). Ausb. an V und VII zusammen 29.5% d. Th.

exo- Δ^3 -Norcarencarbonsäure-(7) (VI): 6.21 g rohes, nach a) erhaltenes V wurden mit 3.0 g Kaliumhydroxyd, 40 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser 18 Std. unter Rückfluß gekocht, die hellgelbe Lösung mit 80 ccm halbkonz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Dem Ätherextrakt entzog man die Säuren durch Ausschütteln mit 80 ccm 2*n* Na₂CO₃ und 40 ccm Wasser; im Äther blieben 0.23 g hellgelbes Öl. Der Natriumcarbonatextrakt schied nach Ansäuern mit 50 ccm konz. Salzsäure bei 0° 3.36 g gelbliche Kristalle aus, die beim Umkristallisieren aus *n*-Hexan 2.73 g (53% d. Th.) VI vom Schmp. 92.5° lieferten. Zunächst wird VI in farb-

losen langen Nadeln erhalten, die sich nach Tagen unter der Mutterlauge in sechseckige Platten umwandeln. Zur Analyse wurde bei 70° i. Hochvak. sublimiert.



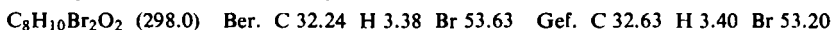
Äquiv.-Gew. gef. 138, pK 6.03 (Titration in 50-proz. Methanol).

IR-Banden in $10^{-3}m$ CCl_4 : 3535, 3028, 2901, 2838, 1736, 1689/cm. In KBr: 1447, 1212, 1209, 1100, 923, 789, 692, 662/cm.

^1H -NMR-Signale in CDCl_3 : 11.12 (1), 5.30 (2), 2.26 (4), 1.66 (3) ppm.

*Chromatographische Trennung*⁸⁾: Neutrales, bei 160° 12Std. aktiviertes Kieselgel wurde mit 25 Gew.-% einer 0.1-proz. Lösung von Bromkresolgrün in 0.02*n* NaOH versetzt und durch Schütteln homogenisiert. 2.7 g rohes Säuren-Gemisch (VI und VIII) aus der Photolyse wurden in Cyclohexan/Benzol (1:1) an einer $3.7 \times 50\text{-cm}$ -Säule aus so vorbehandeltem Kieselgel chromatographiert, wobei 1-*l*-Fraktionen aufgefangen wurden. Die Frakt. 1 bis 5 ergaben 1.48 g VI; 6 enthielt 152 mg unreines VI; 7 und 8 lieferten 212 mg Öl, das nach Animpfen mit reiner *endo*-Säure VIII teilweise erstarrte. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan führte zu 2.7 mg VIII mit dem Schmp. 132°.

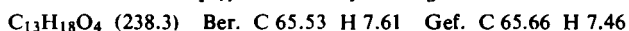
exo-3.4-Dibrom-norcaran-carbonsäure-(7) (XIII): Eine Lösung von 305 mg VI in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren bei 0° in 25 Min. mit 360 mg Brom in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 90 Min. gerührt, wobei das Bromierungsprodukt z. T. ausfiel. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand (658 mg, Schmp. 176–180°) aus Benzol umkristallisiert, wobei 481 mg (73% d. Th.) XIII in farblosen Nadeln vom Schmp. 182° anfielen. Zur Analyse wurde bei 160° i. Hochvak. sublimiert.



Äquiv.-Gew. gef. 298; XIII löste sich erst während der Titration in 50-proz. Methanol.

Δ³-Norcarene-dicarbonensäure-(7.7)-diäthylester (IX)

a) *Kupferkatalyse*: In eine unter N_2 und Rückfluß siedende und gerührte Mischung aus 25 g Cyclohexadien-(1.4) und 3.0 g mit Eisessig aktiviertem Kupferpulver tropfte man im Laufe von 6.5 Std. eine Lösung von 37.6 g Diazomalonester in 25 g Cyclohexadien-(1.4) und kochte den Ansatz unter Rückfluß, bis die N_2 -Entwicklung nach 11.5 Std. aufhörte. Nach Abfiltrieren des Kupfers wurde der Dien-Überschuß abdestilliert. Die anschließende Vak.-Destillation ergab 4 Fraktionen: 1) 11.5 g (>30% d. Th.) farblosen Vorlauf vom Sdp.₁₂ 86–149°, zur Hauptsache Malonsäure-diäthylester; 2) 24.6 g (51% d. Th.) rohen Ester IX als farbloses, fast geruchloses Öl vom Sdp.₁₂ 150–170°; 3) 1.1 g eines zähen Öles vom Sdp.₁₁ 171–190°; 4) 3.2 g blieben als schwarzes Harz zurück. Die 2. Frakt. wurde erneut destilliert und die Mittelfraktion vom Sdp.₁₁ 152.5° analysiert. n_D^{20} 1.4779.



b) *Kupfer(I)-chlorid-Katalyse*: Wie unter a) setzte man 25 g Cyclohexadien-(1.4) in Gegenwart von 1.0 g Kupfer(I)-chlorid mit 37.2 g Diazomalonester in 25 g Cyclohexadien-(1.4) um, wobei die N_2 -Entwicklung 10 Min. nach dem Zutropfen aufhörte und noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht wurde. Frakt. 1) 8.1 g (>20% d. Th.) Malonsäure-diäthylester, Sdp.₁₁ 88–149°; 2) 13.5 g (28% d. Th.) roher Ester IX vom Sdp.₁₁ 150–165°; 3) 11.0 g zähes Öl vom Sdp.₁₁ 165–202°, das z. T. zu farblosen Kristallen erstarrte; 4) als Rückstand blieben 3.9 g braunes Harz.

Äthan-tetracarbonensäure-tetraäthylester: Die 3. Frakt. der letzten Destillation lieferte nach 5 Kristallisationen aus Cyclohexan 2.5 g zentimeterlange farblose Stäbchen vom Schmp. 72–74°. Zur Analyse wurde verlustreich aus Äthanol und Cyclohexan umkristallisiert und

⁸⁾ In Anlehnung an D. FAIRBAIRN und R. P. HARPUR, Nature [London] 166, 789 [1950], sowie H. BROCKMANN und H. GEEREN, Liebigs Ann. Chem. 603, 216 [1957].

bei 50° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 75–76° (Lit.⁹⁾: 76°). Misch-Schmp. und IR-Spektrum erwiesen die Identität mit einer authent. Probe.

$C_{14}H_{22}O_8$ (318.3) Ber. C 52.82 H 6.97 Gef. C 53.04 H 6.97

¹H-NMR-Signale in CCl_4 : δ 4.18 (4), δ 3.93 (1), τ 1.28 ppm (6), $J = 7$ Hz.

Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester: Die Mutterlaugenrückstände des Äthan-tetracarbonsäureesters wurden bei 1–1.5 Torr erneut destilliert: 1) von 120–130° gingen 1.33 g verunreinigtes IX über; 2) von 150–165° folgten 4.0 g Öl, das z. T. erstarrte und nach dem IR-Spektrum viel Äthylen- und wenig Äthan-tetracarbonsäureester enthielt; 3) von 160–180° erhielt man 1.1 g farblose Kristalle, die 3mal aus Cyclohexan umkristallisiert, 566 mg vom Schmp. 55–56° lieferten (Lit.⁹⁾: 58°). Zur Analyse wurde bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

$C_{14}H_{20}O_8$ (316.3) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.21 H 6.35

¹H-NMR-Signale in CCl_4 : δ 4.25 (2), τ 1.29 ppm (3), $J = 7$ Hz.

7-exo-Carboxy-7-endo-äthoxycarbonyl- Δ^3 -norcaren (X): 5.34 g rohes IX wurden mit 4.0 g Kaliumhydroxyd, 40 ccm Äthanol und 20 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die tiefbraune Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt, wobei sich ausgeschiedene braune Flocken lösten. Nach Ansäuern mit 50 ccm konz. Salzsäure ätherte man aus und entzog dem Äther die Säure durch 2maliges Ausschütteln mit je 40 ccm 2*n* Na₂CO₃. Der Äther hinterließ nach Trocknen und Abdampfen 80 mg unverseiftes Öl; der Natriumcarbonatextrakt schied beim Ansäuern mit 40 ccm konz. Salzsäure 2.84 g eines bald erstarrenden braunen Öles ab (Schmp. 95–101°). Aus *n*-Hexan/Benzol erhielt man 2.19 g (47% d. Th.) X in farblosen Kristallen vom Schmp. 101.5°, die zur Analyse bei 95° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{11}H_{14}O_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 63.15 H 6.96

Äquiv.-Gew. gef. 209, pK 5.02 (potentiometrische Titration in 50-proz. Methanol).

IR-Banden in 10⁻³ *m* CCl_4 : 3531, 3033, 2980, 2914, 2836, 2531, 1735, 1687/cm. In KBr: 1428, 1369, 1282, 1115, 1107, 1023, 929, 754, 677/cm.

Δ^3 -Norcaren-dicarbonsäure-(7.7) (XI): 24.6 g rohes IX kochte man mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm 50-proz. Äthanol 60 Stdn. unter Rückfluß, säuerte mit 120 ccm konz. Salzsäure an und dampfte die Lösung i. Vak. zur Trockne ein. 3maliges Auskochen des getrockneten Rückstandes mit je 500 ccm Aceton und Abdampfen des Acetons ergaben 14.4 g gelbe Kristalle, die sich von 188–192° zersetzten. Umkristallisieren aus Wasser mit etwas Aktivkohle lieferte 12.3 g (60% d. Th.) XI als Monohydrat vom Schmp. 194° (Zers.). Das Hydratwasser wird beim Aufheizen langsam abgegeben. Zur Analyse kristallisierte man 3mal aus Chloroform um und sublimierte bei 160° i. Hochvak. (Schmp. wasserfrei 194°, Zers.).

$C_9H_{10}O_4$ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.53 Gef. C 59.45 H 5.55

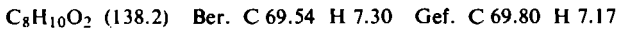
Äquiv.-Gew. ber. 91.1, gef. 91.0; Monohydrat: ber. 100.1, gef. 99.0; pK_1 4.39, pK_2 7.28 (potentiometrische Titration in 50-proz. Methanol).

IR-Banden in CCl_4 : 3526, 3033, 2924, 2889, 1755, 1744, 1700, 1696/cm. In KBr: 1421, 1318, 1283, 1214, 1111, 1048, 930, 728, 674/cm.

endo- Δ^3 -Norcaren-carbonsäure-(7) (VIII): 1.935 g wasserfreies XI wurden bei 12 Torr im Säbelkolben schnell auf 200° erhitzt. Nach 10 Min. war die CO₂-Entwicklung beendet und waren die Reaktionsprodukte bis auf wenig gelbes Harz in die Vorlage destilliert. Die Säurenahm man in 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung auf und schüttelte diese nach dem Ansäuern mit 20 ccm konz. Salzsäure mit Chloroform aus. Aus dem getrockneten Chloro-

⁹⁾ C. A. BISCHOFF und C. RACH, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2781 [1884].

formextrakt isolierte man nach Abdampfen und zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff/n-Hexan 490 mg (33% d. Th.) *VIII* in farblosen Kristallen vom Schmp. 132°, die zur Analyse bei 110° i. Hochvak. sublimiert wurden.



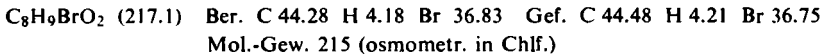
Äquiv.-Gew. gef. 138; pK 6.27 (potentiometrische Titration in 50-proz. Methanol).

IR-Banden in CCl_4 : 3532, 3032, 2903, 2836, 1747, 1696/cm. In KBr: 1438, 1344, 1201, 902, 789, 648/cm.

$^1\text{H-NMR}$ -Signale in CDCl_3 : 10.92 (1), 5.36 (2), 2.24 (4), 1.52 (3) ppm.

8-Brom-2-oxa-tricyclo[3.2.2.0^{4,6}]nonan-(3) (Bromlacton XIV)

a) Eine Lösung von 39.2 mg *VIII* in 1 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde tropfenweise bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Bromwasser versetzt, wobei 1.3 ccm (47 mg *Brom*) verbraucht und Kristalle ausgeschieden wurden. Nach 1 Stde. bei 0° wurde abgesaugt und getrocknet: 45 mg (62% d. Th.) *XIV* vom Schmp. 151°. Zur Analyse wurde bei 110° i. Hochvak. sublimiert.



IR-Banden in KBr: 1726, 1437, 1376, 1271, 1223, 1145, 1106, 1058, 997, 967, 907, 854, 799, 732, 611/cm.

b) Bei der *Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff* erhielt man aus 46.2 mg *VIII* 34.0 mg (47% d. Th.) farblose Kristalle aus Äthanol/Wasser und Benzol/n-Hexan vom Schmp. 151°.

c) Bromiert man 1.834 g rohes *Gemisch von VI und VIII* aus dem Photolyseestergemisch nach a), so erhält man nach Umkristallisieren wie unter b) 229 mg *XIV* vom Schmp. 151°.

exo- und endo-Norcaran-carbonsäuren-(7) (II und IV): 141.2 mg *VI* hydrierte man in 5 ccm Methanol über 5 mg Pt bei 20°, wobei in 1 Stde. die berechnete *Wasserstoffmenge* aufgenommen wurde. Abdampfen der filtrierten Lösung und Umkristallisieren des Rückstandes (142.2 mg, Schmp. 73–94°) aus Hexan ergab 48.8 mg (34% d. Th.) farblose Kristalle von Schmp. 96.5°; Misch-Schmp. mit einer authent. Probe von *II* 96.5° (Lit.¹⁾: 95–96°).

Aus 18.5 mg *VIII* erhielt man analog nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 11.2 mg (60% d. Th.) farblose Nadeln; Schmp. 79.5° (Lit.¹⁾: 77–78°).