

SIEGFRIED BECKMANN und ONG SIEN LING

Synthesen in der Norpinanreihe, II¹⁾

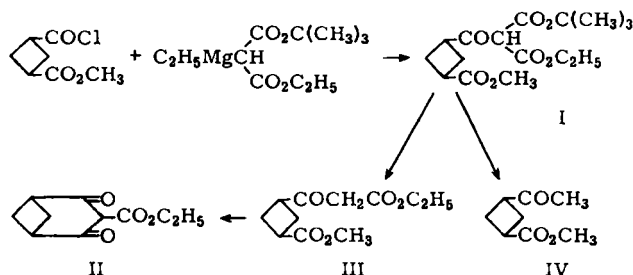
Notiz über

Bicyclo[3.1.1]heptandion-(2.4)-carbonsäure-(3)-äthylester

Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim
(Eingegangen am 20. März 1964)

Bei Versuchen zur Synthese des Norpinans (Bicyclo[3.1.1]heptans) hatten wir früher, ausgehend sowohl von Cyclobutan- als auch von Cyclohexanverbindungen, Norpinanderivate erhalten. Wegen der schlechten Ausbeuten und der wenig erfreulichen Eigenschaften der Reaktionsprodukte haben wir die Ringschlußreaktion noch auf einem weiteren Wege versucht.

Wir setzten *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-monochlorid¹⁾ mit der Magnesiumverbindung des Malonsäure-äthylester-tert.-butylesters²⁾ zum 1-[Äthoxycarbonyl-tert.-butyloxycarbonyl-acetyl]-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (I) um. Beim Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure wurde I decarboxyliert, wobei allerdings nur zum kleineren Teil der erwartete 1-[Äthoxycarbonyl-acetyl]-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (III) entstand. Daneben wurde durch weitergehende Decarboxylierung eine beträchtliche Menge 1-Acetyl-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (IV) gebildet, den wir schon früher erhalten hatten.



Die Dieckmann-Kondensation von III, zwar glatt, aber mit schlechter Ausbeute verlaufend, lieferte Bicyclo[3.1.1]heptandion-(2.4)-carbonsäure-(3)-äthylester (II) als gelbes Öl, das als Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon analysiert wurde. In Anbetracht der sehr mäßigen Gesamtausbeute würde sich eine Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung nur lohnen, wenn das Ausgangsmaterial *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) relativ leicht und in größerer Menge zugänglich wäre.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die gewährte Unterstützung.

¹⁾ I. Mitteil.: S. BECKMANN und ONG SIEN LING, Chem. Ber. 94, 1899 [1961].

²⁾ D. S. BRESLOW, E. BAUMGARTEN und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1287 [1944].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[Äthoxycarbonyl-tert.-butyloxycarbonyl-acetyl]-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (I): Zu einer Lösung von 1.5 g Magnesiumspänen in 20 ccm absol. Äthanol fügt man unter Rühren allmählich 100 ccm trockenen Äther hinzu und danach tropfenweise eine Lösung von 11 g *Mulonsäure-äthylester-tert.-butylester*²⁾ in 20 ccm absol. Äthanol und 50 ccm trockenem Äther. Zur Auflösung der Magnesiumreste wird einige Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. Zur abgekühlten Reaktionsmischung gibt man tropfenweise 10 g *cis-Cyclobutan-dicarbon säure-(1.3)-monomethylester-monochlorid*¹⁾ in 10 ccm trockenem Äther so zu, daß der Äther eben im Sieden bleibt. Man läßt über Nacht stehen und rührt die Reaktionsmischung in Eis und 350 ccm Schwefelsäure. Die Ätherlösung wird wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁ 130–133°. Ausb. 48% d. Th. Die Verbindung gibt mit FeCl₃ eine Rotfärbung.

C₁₆H₂₄O₇ (328.4) Ber. C 58.52 H 7.36 Gef. C 59.00 H 7.35

1-Acetyl-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (IV) und *1-[Äthoxycarbonyl-acetyl]-cyclobutan-carbonsäure-(3)-methylester (III)*: 8.0 g *I* und 0.5 g *p-Toluolsulfonsäure* werden in 100 ccm trockenem Toluol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet, vom Toluol befreit und destilliert.

Frakt. 1 besteht aus *IV*: Sdp.₁₄ 115–118°. Ausb. 3.5 g.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.50 H 7.73 Gef. C 61.95 H 8.04

Der Ester wurde verseift zu *1-Acetyl-cyclobutan-carbonsäure-(3)*, nach Schmp. und Mischschmp. (102°) identisch mit einer aus authent. Ester¹⁾ erhaltenen Probe.

C₇H₁₀O₃ (142.2) Gef. Äquiv.-Gew. 142.5, 142.7

Frakt. 2 enthält die gesuchte Verbindung *III*: Sdp.₂ 110–112°. Ausb. 3 g. Die äthanol. Lösung von *III* gibt mit FeCl₃ eine Rotfärbung.

C₁₁H₁₆O₅ (228.2) Ber. C 57.90 H 7.00 Gef. C 57.54 H 7.32

Bicyclo[3.1.1]heptandion-(2.4)-carbonsäure-(3)-äthylester (II): Zu einer Suspension von 0.3 g Natriumstaub in Toluol läßt man eine Lösung von 3.0 g *II* in 15 ccm Toluol und 0.5 ccm Äthanol unter Erwärmen auf dem Wasserbade tropfen. Nachdem die Reaktion in Gang gekommen ist, läßt man sie ohne Wärmezufuhr weiterlaufen und erhitzt nach dem Abklingen 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Zur erkalteten Lösung wird Wasser zugesetzt, die Toluolschicht abgetrennt, die wäßr. Schicht mit Äther gewaschen und unter Kühlung und Rühren mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die kleine Menge des ausgeschiedenen gelben Öles wird ausgeäthert; die äther. Auszüge werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand wird sofort mit überschüss. 2.4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt.

Das *Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon* bildet aus Essigester gelbe Nadeln vom Schmp. 243°.

C₂₂H₂₀N₈O₁₀ (556.5) Ber. N 20.01 Gef. N 19.90