

Hans Musso und Uwe Biethan

Asterane, II<sup>1)</sup>

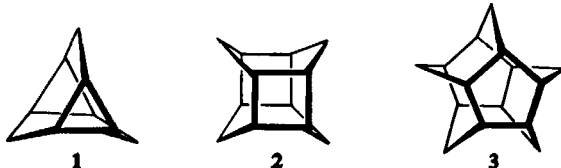
## Synthese und Hydrierung von Triasteran, Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>.0<sup>4.6</sup>]nonan

Aus den Instituten für Organische Chemie der Ruhr-Universität Bochum und der Universität Marburg<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 22. Juli 1966)

Zwei unabhängige Wege führen zum Triasteran (1). Aus *endo*- $\Delta^3$ -Norcarene-carbonsäure-(7) (10) wird über das Diazoketon 12 Triasteranon (13) erhalten, in dem eine maximale Konjugation der Carbonylgruppe mit den Cyclopropanringen vorliegt und dessen Wolff-Kishner-Reduktion Triasteran (1) als Hauptprodukt liefert. In geringer Ausbeute entsteht 1 bei der alkalischen Zersetzung des Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)-bis-tosylhydrazons (27), die vorwiegend Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (29) und Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonen-(3) (30) ergibt. — Die katalytische Hydrierung des Triasterans (1) erfolgt sehr langsam zu Bicyclo[3.3.1]nonan (31) und Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonan (32), das seinerseits in Bicyclo[3.3.1]- und -[3.2.2]nonan (31 und 33) übergeführt wird.

In den Kohlenwasserstoffen 1, 2 und 3 sind Cyclohexanringe in der reinen Bootkonformation so fixiert, daß sich die Wasserstoffatome am Bug und Heck auf immer engere Abstände von etwa 3,2, 2,4 und 1,8 Å<sup>3)</sup> nähern. Beim Triasteran 1<sup>4)</sup> sind zwei Cyclopropanringe parallel und besonders günstig für die Beteiligung an Umlagerungen angeordnet, die vom Methylenkohlenstoffatom oder thermisch ausgelöst werden. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese von 1 auf zwei unabhängigen Wegen.



### Aus Cyclohexadien-(1.4)

Es erscheint wenig aussichtsreich, ein 1.3-Bis-diazo-propanderivat oder eine analoge Bis-carben-Vorstufe an beide Doppelbindungen des Cyclohexadiens-(1.4) (4) in einem Ansatz zu addieren, da die Reaktion stufenweise verlaufen dürfte<sup>5)</sup> und der erste

<sup>1)</sup> I. kurze Mitteil.: U. Biethan, U. v. Gizycki und H. Musso, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1477.

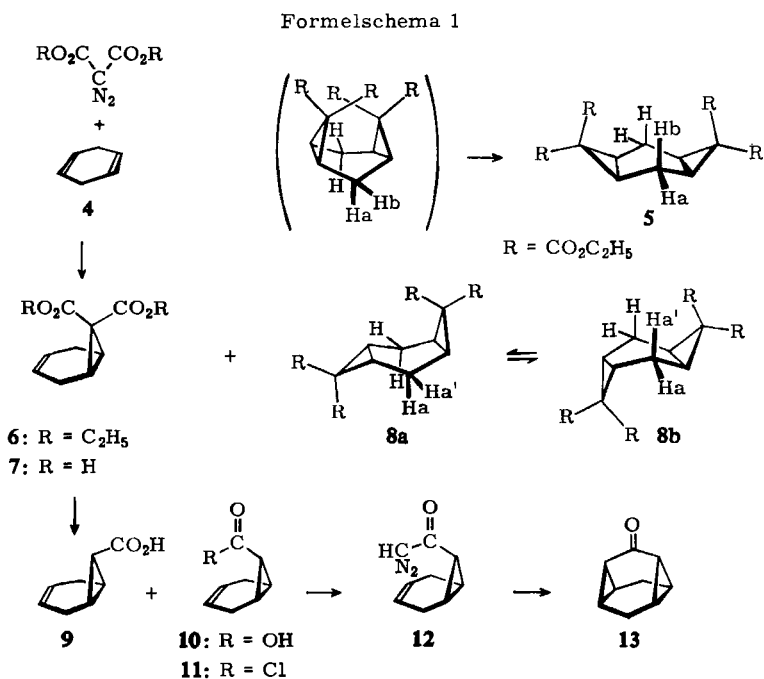
<sup>2)</sup> Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie, 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstr. 7.

<sup>3)</sup> Am Dreidingmodell gemessen.

<sup>4)</sup> Da die systematischen Namen für 1 (s. Titel), 2 Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.11</sup>.0<sup>5.10</sup>]dodecan und 3 Hexacyclo[9.2.2.0<sup>2.7</sup>.0<sup>4.12</sup>.0<sup>5.10</sup>.0<sup>8.15</sup>]pentadecan kaum noch ihren Zweck erfüllen, bezeichnen wir diese Verbindungen mit Tri-, Tetra- und Penta-asteran.

<sup>5)</sup> W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 625, 34 (1959).

Schritt bevorzugt zu einem *exo*-Bicyclo[4.1.0]heptanderivat führen sollte, wie es die Addition von Diazoessigester an Cyclohexen<sup>6,7)</sup>, Cyclohexadien-(1.4)<sup>8,9)</sup> und -(1.3)<sup>9,10)</sup> gezeigt hat.



Deshalb wurde durch kupferkatalysierte Zersetzung von Diazomalonestern in **4** und nachfolgende Verseifung zunächst  $\Delta^3$ -Norcarendicarbonsäure-(7.7) (**7**) hergestellt und diese thermisch decarboxyliert, wobei die *endo*- $\Delta^3$ -Norcarencarbonsäure-(7) (**10**) bevorzugt vor der *exo*-Säure (**9**) gebildet wird<sup>8)</sup>; nach dem Gaschromatogramm der Methylester im Mengenverhältnis 7 : 3. Mit Oxalylchlorid in Benzol wird **10** zum empfindlichen Säurechlorid **11** umgesetzt, das in Gegenwart von Triäthylamin mit Diazomethan in Äther das Diazoketon **12** liefert. Zersetzt man **12** mit Kupferpulver in siedendem Hexan, so isoliert man Triasteranon (**13**) mit einer Ausbeute von 45%, bezogen auf **10**. Als Nebenprodukt von **13** gewinnt man in geringer Menge das Anhydrid von **10**.

6) F. Ebel, R. Brunner und P. Magnelli, *Helv. chim. Acta* **12**, 19 (1929).

7) P. S. Skell und R. M. Etter, *Proc. chem. Soc. [London]* **1961**, 443.

8) H. Musso und U. Biethan, *Chem. Ber.* **97**, 2282 (1964).

9) J. A. Berson und E. S. Hand, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1978 (1964).

10) I. A. Dyakonov, T. V. Domareva und V. V. Razin, *Zur. Obsch. Chim.* **33** (10), 3437 (1963), zit. nach *C. A.* **60**, 4023 (1964).

11) P. v. R.-Schleyer und R. D. Nicholas, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 182 (1961).













12) S. W. Benson und G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 80 (1942).

13) P. G. Gassman und P. G. Pape, *Tetrahedron Letters [London]* **1963**, 9.

14) J. P. Schaefer, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4091 (1960).

15) P. R. Story und S. R. Fahrenholtz, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1270 (1964).

Tab. 1. IR- und UV-Spektren von Modellketonen

	$\nu_{\text{C=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )		Lösungsmittel
			$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
 <b>14</b>	1750	$\text{CCl}_4$ <sup>11)</sup>	299		Hexan <sup>12)</sup>
 <b>15</b>	1783 1745	13)	292		Isooctan <sup>13)</sup>
 <b>16</b>	1753	$\text{CHCl}_3$ <sup>14)</sup>			
 <b>17</b>	1746	$\text{CCl}_4$ <sup>15)</sup>	297 296 293		Cyclohexan <sup>15)</sup> Äthanol Wasser
 <b>18</b>	1720	$\text{CCl}_4$ <sup>16)</sup>	281	205	Äthanol <sup>16)</sup>
 <b>19</b>	1718 1716	$\text{CCl}_4$ <sup>11)</sup> $\text{CCl}_4$	285 292 285 277		Hexan <sup>12)</sup> Isooctan Äthanol Wasser
 <b>20</b>	1715 1724	<sup>17)</sup> $\text{CCl}_4$ <sup>18)</sup>			
 <b>21</b>	1710	19)		192	Heptan <sup>19)</sup>
 <b>22</b> <sup>20)</sup>	1705	$\text{CCl}_4$	288 276 268	(201 ?) 208	Isooctan Äthanol Wasser
 <b>13</b>	1672 1660	$\text{CCl}_4$ KBr	274 259 (s~ 250)	(202 ?) 207	Isooctan Äthanol Wasser
 <b>23</b>	1704	$\text{CCl}_4$ <sup>21)</sup>	270	(206)	Äthanol <sup>21)</sup>
 <b>24</b>	1684	$\text{CCl}_4$	276 268 261	(201 ?)	Isooctan Äthanol Wasser

<sup>16)</sup> N. A. Le Bel, A. G. Phillips und R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1876 (1964);  
N. A. Le Bel und R. N. Liesemer, ebenda **87**, 4301 (1965).

<sup>17)</sup> D. M. Bailey, J. E. Bowers und C. D. Gutsche, J. org. Chemistry **28**, 610 (1963).

<sup>18)</sup> C. S. Foote und R. B. Woodward, Tetrahedron [London] **20**, 687 (1964).

<sup>19)</sup> W. R. Moore W. R. Moser und J. E. La Prade, J. org. Chemistry **28**, 2200 (1963).

<sup>20)</sup> W. v. E. Doering, E. T. Fossel und R. L. Kaye, Tetrahedron [London] **21**, 25 (1965).

<sup>21)</sup> G. W. Cannon, A. A. Santilli und P. Shenian, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1660 (1959).

Bei der Anlagerung von Diazomalonestern an **4** fällt neben **6** mit 0.8% ein Bisaddukt an, das auch mit 14% bei erneuter Addition von Diazomalonestern an **6** erhalten wird. Nach dem NMR-Spektrum muß ihm die wahrscheinlichere *trans*-Konfiguration **8** zukommen, denn die CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome werden durch den raschen Wechsel zwischen den identischen Strukturen **8a**  $\rightleftharpoons$  **8b** äquivalent und erscheinen als verbreitertes Singulett bei 2.29 ppm. Läge die sterisch ungünstigere *cis*-Konfiguration **5** mit nicht äquivalenten CH<sub>2</sub>-Protonen vor, so sollte man im NMR-Spektrum ein deutliches AB-Signal mit großer Kopplungskonstante finden.

Die spektroskopischen und chemischen Daten des Triasteranon (**13**) zeigen den relativ polaren Charakter der Carbonylgruppe an. Die C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum liegt bei 1672/cm auffallend langwellig für ein gesättigtes Sechsringketon. Wie das Vergleichsmaterial in Tab. 1 zeigt, ist hierfür die genau parallele Orientierung der C=O- $\pi$ -Orbitale mit den Cyclopropanringebenen verantwortlich, die eine maximale Konjugation ermöglicht und die bei den Fünfringketonen **16**, **17** und **18** nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den offenen Ketonen **23** und **24**<sup>22)</sup>.

Das gleiche demonstrieren die Elektronenspektren durch den Gang in den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen und durch die zunehmende negative Solvatochromie dieser Bande in der Reihe **17**, **19**, **22** und **24**<sup>23)</sup>. Bei diesen Ketonen tritt die  $n \rightarrow \pi^*$ -Vorbande sowohl in unpolaren Kohlenwasserstoffen als auch in Äthanol und Wasser zwischen 297 und 261 m $\mu$  als ausgeprägtes Maximum auf. Dagegen werden im Spektrum von **13** in Wasser die  $n \rightarrow \pi^*$ - und die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden so stark hypsochrom und bathochrom zueinander verschoben, daß die langwellige Bande nur noch als Schulter um 250 m $\mu$  der kurzwelligen Hauptbande (207 m $\mu$ ) angedeutet ist.

**13** wird aus Hexan mit Wasser extrahiert, dem es sich allerdings durch Chloroform wieder entziehen läßt. Weitere Hinweise für den polaren Charakter sind die relativ geringe Flüchtigkeit und Geruchlosigkeit. **13** bildet glatt ein Oxim, Azin und 2.4-Dinitro-phenylhydrazon.

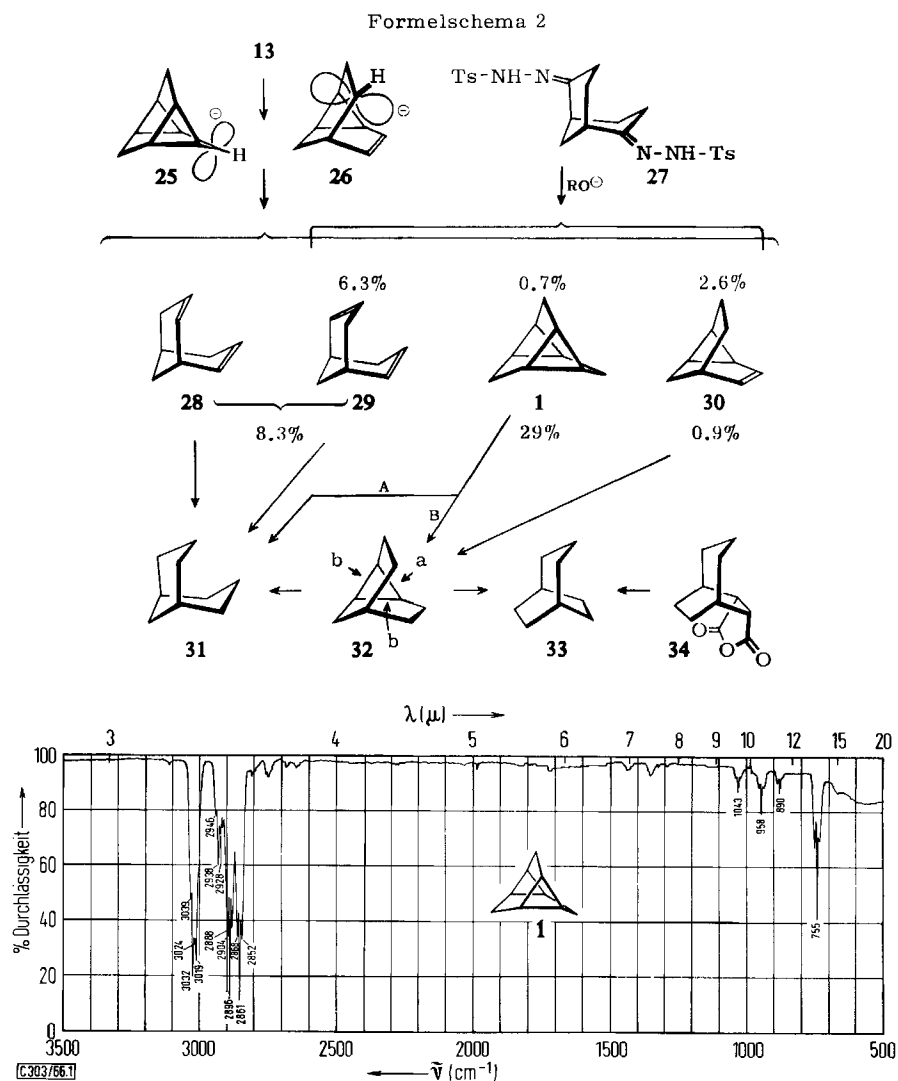
Die Wolff-Kishner-Reduktion von **13** liefert ein Gemisch aus vier isomeren Kohlenwasserstoffen folgender Zusammensetzung: Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7) (**28**, 8%) und -(2.6) (**29**, 10%), Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonen-(3) (**30**, 4%) sowie als Hauptprodukt Triasteran (**1**, 78%). Die Ausbeuten bei der Isolierung durch präparative Gaschromatographie sind unter den Formeln in Schema 2 angegeben. Die Konstitution von **1** wird eindeutig durch die Spektren und Hydrierungsprodukte belegt.

Im IR-Spektrum (Abbild. 1) erkennt man wegen der hohen Symmetrie lediglich die C-H-Valenzschwingungen (Cyclopropyl 3032, 3019/cm; -CH<sub>2</sub> 2938, 2896, 2861/cm) und viel weniger intensiv die Deformationsbewegung der Ringe (1043, 958, 890/cm), die CH<sub>2</sub>-Deformation ist mit Ausnahme der „rocking-Schwingung“ (755/cm) nur angedeutet.

Das NMR-Spektrum zeigt die Cyclopropyl- und Methylenwasserstoffatome gleich intensiv in zwei Signalen bei 0.60 und 2.27 ppm an, die durch geringe Kopplung schwach verbreitert sind.

<sup>22)</sup> Beim Di-tert.-butylketon mit  $\nu_{C=O}$  1687/cm beruht die langwellige Lage auf einer Spreizung des Valenzwinkels der Carbonylgruppe; R. Mecke und K. Noack, Chem. Ber. 93, 210 (1960).

<sup>23)</sup> Vgl. hierzu auch E. M. Kosower und M. Ito, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 25.

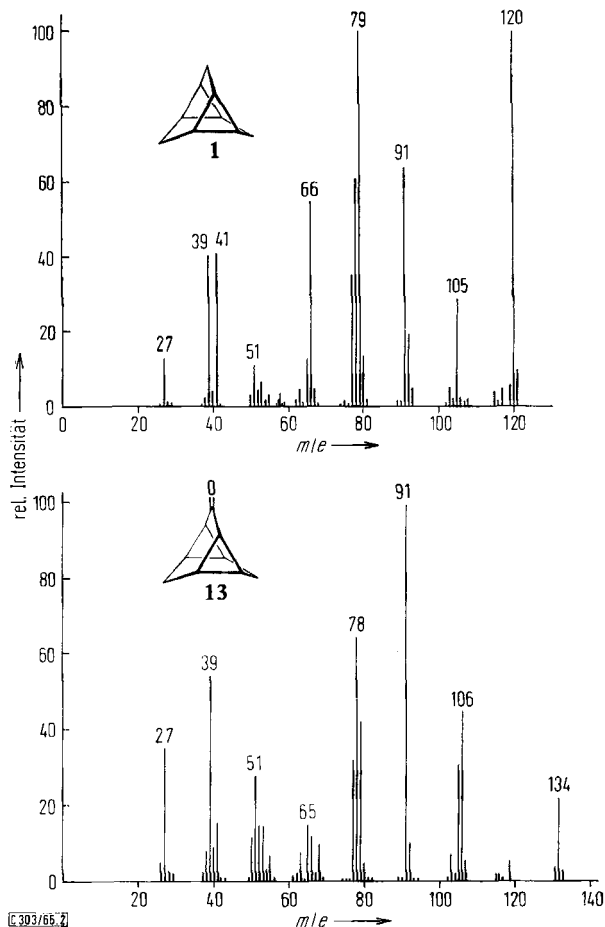


Abbild. 1. IR-Spektrum des Triasterans (1), Gaszustand 50°, Schichtdicke 5 cm

Das sehr stabile Molekülion ( $m/e$  120) zerfällt im Massenspektrometer unter Abspaltung von  $-\text{CH}_3$  ( $-15$ ),  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ( $-29$ ) und  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $-41$ ), besonders intensiv ist im Spektrum (Abbild. 2) der Peak des Phenoniumions  $\text{C}_6\text{H}_7^+$  ( $m/e$  79), auch  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/e$  91) und  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  ( $m/e$  66) sind häufige Bruchstücke; die Allyl-, Allenyl- bzw. Cyclopropenyl- und Vinylkationen ( $m/e$  41, 39 und 27) sind deutlich erkennbar. Das Massenspektrum des Ketons 13 ist ähnlich (Abbild. 2).

1 ist unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion vollkommen beständig. Die Bildung des Olefins 30 bei der Reduktion von 13 muß also vor der Protonierung

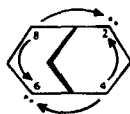
des Anions **25** durch Öffnung zum Homoallylanion **26** und dessen Protonierung erklärt werden. Für die Existenz eines Gleichgewichtes  $\mathbf{25} \rightleftharpoons \mathbf{26}$  oder eines nicht-klassischen Anions  $\mathbf{25} \leftrightarrow \mathbf{26}$  liegen noch keine Argumente vor. Auch die Entstehung der Di-olefine **28** und **29** bedarf eines näheren Studiums.



Abbild. 2. Massenspektren. oben: Triasteran (**1**); unten: Triasteranon (**13**)

### Aus Bicyclo[3.3.1]nonan-dion-(2.6)

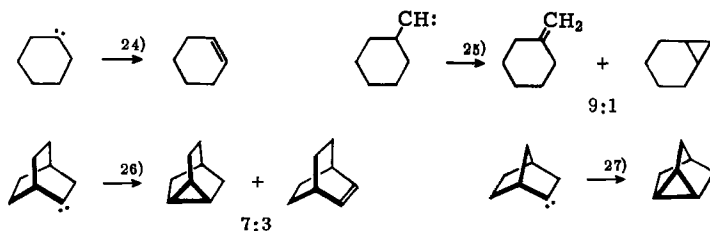
Will man vom Ringsystem des Bicyclo[3.3.1]nonans (**31**) zum Triasteran (**1**) kommen, so muß man C—C-Bindungen zwischen den Atomen 2 und 8 sowie 4 und 6 knüpfen. Hierfür erscheinen Carbeneinschiebungsreaktionen an **35** geeignet.



**35**

Folgende, über Carbene zu formulierende Reaktionen zeigen die in **35** mögliche Konkurrenz zwischen Olefinbildung und den zwei verschiedenen  $\gamma$ -C—H-Einschiebungen an, die über den

Erfolg der Synthese von **1** aus einer Vorstufe für **35** entscheidet.



Danach ist, wenn Cyclopropanringschluß bei **35** eintritt, wohl die Bildung von **1**, aber nicht die der Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2.4</sup>.0<sup>6.8</sup>]nonane **36**–**38** zu erwarten.

Das Bis-tosylhydrazon des Bicyclo[3.3.1]nonandions-(2.6)<sup>28</sup> (**27**) liefert beim Erhitzen in Glykol mit Natriumglykolat wieder ein Gemisch aus **29**, **30** und **1** (62:26:10), in dem das Dien überwiegt und aus dem sich alle drei Produkte präparativ gaschromatographisch isolieren lassen, **1** mit einer Ausbeute von 0.7%. Mit Natriummethylat in Diäthylenglykoldimethyläther entsteht ein ähnliches Gemisch, das nur Spuren **1** enthält (80:3.5:0.1). Die Reaktionsmischung war jedoch nicht homogen und es gelang bisher wegen der geringen Löslichkeit von **27** in protonenfreien Lösungsmitteln nicht, die Ausbeute an **1** bei dieser Reaktion zu verbessern.

Die Strukturermittlung von **29** und **30** erfolgte wiederum spektroskopisch und durch Hydrierung.

### Hydrierungen (Formelschema 2)

**1** nimmt in Eisessig über Platin nur sehr langsam Wasserstoff auf; bei 40° werden in 39 Stdn. nur 66% umgesetzt. Hauptprodukte sind hierbei Bicyclo[3.3.1]- und -[3.2.2]nonan (**31** und **33**) im Mengenverhältnis 3.5:1. In geringer Menge erkennt man unter den Hydrierungsprodukten gaschromatographisch noch Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonan (**32**), das auch bei der Hydrierung von **30** rasch gebildet und weiter zu **31** und **33** im Verhältnis 1:2 hydriert wird.

Die Mengenverhältnisse von **31** und **33** bei den Hydrierungen von **1** und **30** zeigen, daß die Hydrierung von **1** auf zwei Wegen erfolgt: A) Überwiegend wird **1** mit einem Sechsring am Katalysator adsorbiert und beide Cyclopropanbindungen des gleichen Sechsrings werden geöffnet, bevor die Molekel als **31** wieder in die Lösung diffundiert. B) Nach der Hydrogenolyse eines Dreiringes entsteht zunächst **32**, in dem die drei Cyclopropanbindungen (a, b, b) mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen werden. Nur die Öffnung bei a führt zu **31**, die an den äquivalenten Bindungen b zu **33**.

Die Identifizierung der Hydrierungsprodukte wird durch Vergleich der Retentionszeiten und Mischchromatogramme an verschiedenen Säulen mit authentischen Proben von **31**<sup>28,29</sup>, **32**<sup>30</sup> und **33** vorgenommen.

<sup>24</sup>) W. Friedmann und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3159 (1961).

<sup>25</sup>) W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 63 (1966).

<sup>26</sup>) C. A. Grob und J. Hostynek, Helv. chim. Acta **46**, 1676 (1963).

<sup>27</sup>) H. Meerwein und K. v. Emster, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1815 (1920); J. W. Powell und M. C. Whiting, Tetrahedron [London] **7**, 305 (1959); W. Reusch, M. W. DiCarlo und L. Traynor, J. org. Chemistry **26**, 1711 (1961).

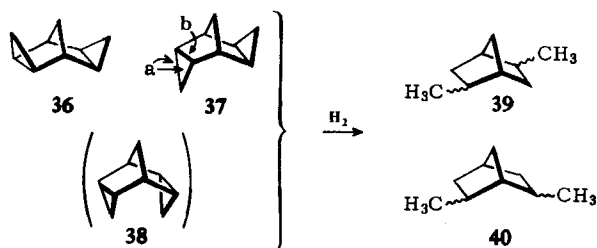
<sup>28</sup>) H. Meerwein, F. Kiel, G. Klösigen und E. Schoch, J. prakt. Chem. [2] **104**, 161 (1922).

<sup>29</sup>) Am einfachsten läßt sich **31** aus dem Diketon<sup>28</sup> direkt nach der Variante von Huang-Minlon gewinnen.

<sup>30</sup>) H. Musso und H. Klusacek, unveröffentlicht.

33 ließ sich zu diesem Zweck leicht aus der bekannten *endo-cis*-Dicarbonsäure entspr. 34<sup>31)</sup> durch Decarboxylierung mit Bleitetraacetat zu Bicyclo[3.2.2]nonen-(6) und dessen Hydrierung herstellen<sup>31)</sup>. Die aus 34 zugängliche *trans*-Bicyclo[3.2.2]-nonan-dicarbonsäure-(6.7)<sup>32)</sup> reagiert nicht analog mit Bleitetraacetat.

Im Gegensatz zu 1 erfolgt die Hydrierung des Gemisches der isomeren Tetracyclo-[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonane (36—38)<sup>33)</sup> rasch (25°, 1 Stde., 100%), und führt auch nicht spurenweise zu 31, sondern zu einem Gemisch isomerer 2.5- und 2.6-Dimethylnorborene (39, 40), deren Methylgruppen im NMR-Spektrum des Gemisches Signale bei 0.83 und 0.92 ppm liefern. Die Hydrogenolyse der Cyclopropanringe in 36—38 erfolgt also ausschließlich bei a und nicht an der Bindung b, wie es bereits von der Hydrierung von *endo*- und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6) her bekannt ist<sup>34)</sup>.



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für die Unterstützung, Fräulein *K. Spaue* für die Aufnahme der IR-Spektren und die stete Mitarbeit. Die Massenspektren wurden von Herrn Dozent Dr. *G. Spittler*, Göttingen, aufgenommen, wofür wir ebenfalls herzlich danken.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. schwerflüchtiger Verbindungen wurden auf dem Kofler-Heiztischmikroskop, die der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in zugeschmolzenen Kapillaren im Apparat nach Thiele bestimmt und sind korrigiert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421, UV-Spektren: Cary 14, Massenspektren: Atlas CH4, NMR-Spektren: Varian 60 A, in ppm gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

*Analytische Gaschromatogramme* wurden im Perkin-Elmer F 6/4 HF-Gerät mit N<sub>2</sub> als Trägergas und Flammenionisationsdetektor erhalten.

- Golay-Säule 1 G 1, Apiezonfett L, 0.85 ccm/Min. 150°.
- Golay-Säule 1 G 1, 1.1 ccm/Min. 140°.
- Golay-Säule 1 G 3, Polypropylenglykol, 1.1 ccm/Min. 170°.
- Golay-Säule 1 G 3, 0.75 ccm/Min. 140°.
- Golay-Säule 3 G 20, Squalan, 4.0 ccm/Min. 110°.

<sup>31)</sup> *K. Alder, H. Krieger* und *H. Weiß*, Chem. Ber. **88**, 144 (1955). 33 wurde bereits von *K. Alder, S. Hartung* und *G. Hausmann*, Chem. Ber. **89**, 1972 (1956), auf anderem Wege erhalten.

<sup>32)</sup> *W. Koch*, Dissertat. Univ. Kiel 1932; *E. P. Kohler, M. Tischler, H. Potter* und *H. Tompson*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1057 (1939); *K. Alder* und *H. Mölls*, Chem. Ber. **89**, 1960 (1956).

<sup>33)</sup> *S. D. Koch, R. M. Kliss, D. V. Lopiekes* und *R. J. Wineman*, J. org. Chemistry **26**, 3122 (1961).

<sup>34)</sup> *W. v. E. Doering* und *W. Grimme*, Privatmitteilung; vgl. auch *K. B. Wiberg* und *E. R. Wenzinger*, J. org. Chemistry **30**, 2278 (1965).



Die Mengenverhältnisse wurden durch Integration nach der Dreiecksmethode ermittelt, Fehler  $\pm 5\%$ . Bei sehr unterschiedlichen Mengenverhältnissen ( $>10:1$ ) ist der Fehler größer. Alle Retentionszeiten sind relativ zu Triasteran (1.00) angegeben.

*Präparative gaschromatographische Trennungen* wurden im Wilkens Autoprep A 700 mit 200 ccm/Min.  $H_2$  als Trägergas, Wärmelcitfähigkeitsdetektor, 6-m-Aluminium-Säule (9.5 mm  $\varnothing$ ), 20% SE 30 auf Chromosorb P bei 165° (f) und 145° (g) durchgeführt.

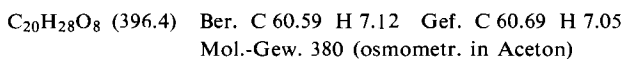
Tab. 2. Relative Retentionszeiten bei analytischen Gaschromatogrammen

Bedingungen:	b	d	e
Norbornan	0.56	—	0.38
2.5- und 2.6-Dimethyl-norbornane (Gemisch <b>39</b> + <b>40</b> )	0.65	0.64	0.52
Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) ( <b>29</b> )	0.82	0.85	0.73
Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7) ( <b>28</b> )	0.85	—	0.76
Bicyclo[3.3.1]nonan ( <b>31</b> )	0.88	0.84	0.89
Tricyclo[3.3.1.0 <sup>2.8</sup> ]nonen-(3) ( <b>30</b> )	0.91	0.92	0.85
Tetracyclo[3.3.1.0 <sup>2.4</sup> .0 <sup>6.8</sup> ]nonan (Gemisch <b>36</b> — <b>38</b> )	0.92	0.92	0.85
Bicyclo[3.2.2]nonan ( <b>33</b> )	0.92	0.87	0.94
Triasteran ( <b>1</b> )	1.00	1.00	1.00
Tricyclo[3.3.1.0 <sup>2.8</sup> ]nonan ( <b>32</b> )	1.01	0.96	1.01
Adamantan	1.14	—	—

*Addition von Diazomalonestern an Cyclohexadien-(1.4) (4):* Zur siedenden Suspension von 20.0 g Kupferpulver in 152.1 g **4** tropfte man unter Rühren innerhalb 36 Stdn. eine Lösung von 251.9 g Diazomalonestern in 131.0 g **4** und kochte noch 36 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des überschüss. **4** und Abtrennen des Kupfers ergab die Vakuumdestillation des Rückstandes 1) 70.6 g (33%) rohen Malonsäure-diäthylester, Sdp.<sub>1.5</sub> 60—110°; 2) 168.6 g (52%) rohen  $\Delta^3$ -Norcarendicarbonsäure-(7.7)-diäthylester (**6**), Sdp.<sub>1.5</sub> 111—138°; 3) 18.1 g rohes Gemisch aus Äthylen- und Äthan-tetracarbonsäure-tetraäthylester, Sdp.<sub>1.5-2.0</sub> 139 bis 180°; 4) 11.1 g hellgelbes Öl, Sdp.<sub>2.0</sub> 181—215°.

*anti-Tricyclo[5.1.0.0<sup>3.5</sup>]octan-tetracarbonsäure-(4.4.8.8)-tetraäthylester (8)*

a) Frakt. 4) der voranstehenden Destillation kristallisierte nach mehreren Tagen teilweise. Absaugen, Waschen der Kristalle mit n-Hexan/Benzol (2:1) und Umkristallisieren aus n-Hexan und Cyclohexan ergaben 2.10 g (0.8%) farblose Nadeln vom Schmp. 86°. Zur Analyse trocknete man 2 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak.



IR (KBr): 1719, 1450, 1365, 1317, 1249, 1237, 1208, 1140, 1110, 1059, 1012, 879, 861, 815, 769, 707/cm. (CCl<sub>4</sub>) 2984, 2941, 2906, 1722.

NMR (CCl<sub>4</sub>): t 1.22 ppm ( $J = 7$  Hz), t 1.30 ( $J = 7$ ), q 4.10 ( $J = 7$ ), 4.18 ( $J = 7$ ) 2 verschiedene  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ; m 1.54 4 Cyclopropyl C—H; s 2.29 (breit) 2 CH<sub>2</sub>.

b) Eine Lösung von 24.9 g **6** und 24.0 g *Diazomalonester* in 75 ccm Hexan wurde mit 5.0 g *Kupferpulver* 42 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Kupfer abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

1. Frakt.	1.20 g Malonsäure-diäthylester	Sdp. <sub>1.1</sub>	52—53°
2. Frakt.	3.28 g Zwischenlauf	Sdp. <sub>1.1</sub>	54—108°
3. Frakt.	14.15 g Ausgangsmaterial <b>6</b>	Sdp. <sub>1.1</sub>	109—111°
4. Frakt.	20.50 g hellgelbes Öl	Sdp. <sub>0.8–1.2</sub>	156—212°
5. Frakt.	8.0 g schwarzbrauner Rückstand		

Aus Frakt. 4 gewann man wie unter a) 7.22 g (14.7%) **8** vom Schmp. 85—86°. Dabei wurden die Mutterlaugenrückstände erneut destilliert und noch 1.35 g *Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester* (Schmp. 54—55°) gewonnen.

*exo-* und *endo-Δ<sup>3</sup>-Norcarencarbonsäure-(7)* (**9** und **10**): 2.63 g *Δ<sup>3</sup>-Norcarendicarbonsäure-(7.7)* (**7**) wurden bei 200°/10 Torr, wie früher beschrieben<sup>8)</sup>, decarboxyliert und aufgearbeitet, wobei 1.60 g (80%) Monocarbonsäuregemisch als Kristallbrei erhalten wurden. Eine mit Diazomethan in Äther veresterte Probe zeigte im Gaschromatogramm (Bedingungen c) des Methylestergemisches neben Spuren von vier nicht identifizierten Substanzen die *endo*-Säure **10** (7.5 Min.) und die *exo*-Säure **9** (7.7 Min.) im Mengenverhältnis 71 : 29 an.

*endo-7-Diazoacetyl-Δ<sup>3</sup>-norcaren* (**12**): Zu einer Lösung von 1.71 ccm *Oxalylchlorid* in 20 ccm trockenem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren bei 20° binnen einer Stde. 2.76 g *endo*-Säure **10** in 40 ccm Benzol. Nach 2stdg. Rühren wurden 4.04 g Triäthylamin in 10 ccm Benzol zugesetzt und die Lösung wieder 2 Stdn. gerührt. Danach tropfte man diese Lösung des Säurechlorids **11** unter Rühren bei 0° zu einer trockenen Lösung von *Diazomethan* (aus 21.5 g *N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonamid*) in Äther. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemp. wurde vom Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und die Lösung i. Vak. eingeeengt. Der braune ölige Rückstand (4.55 g) wurde in 300 ccm n-Hexan aufgenommen; 0.25 g braune Schmierchen blieben ungelöst.

Eine Probe der Hexanlösung lieferte nach Einengen i. Vak. und Kühlen auf -80° blaßgelbe Kristalle von **12**. Zur Analyse wurde zweimal aus n-Pentan umkristallisiert und bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet: zentimeterlange blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 63°.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (162.0) Ber. C 66.65 H 6.22 N 17.27 Gef. C 66.62 H 5.97 N 17.33

IR (KBr): 3071, 3018, 2891, 2095, 1625, 1428, 1411, 1386, 1321, 1152, 1085, 1045, 915, 832, 784, 693, 663/cm; (CCl<sub>4</sub>): 3116, 3032, 2903, 2839, 2103, 1640/cm.

*Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonanon-(3)*, *Triasteranon* (**13**): Die Hexanlösung des rohen **12** verdünnte man mit 1.2 l n-Hexan, setzte 19.2 g aktiviertes *Kupferpulver* zu und kochte unter Rühren 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abtrennen des Kupfers engte man die Lösung auf 100 ccm ein und schüttelte mit 150 ccm Wasser aus. Die wäßr. Phase zog man mit 100 ccm n-Hexan und danach in vier Portionen mit 400 ccm Chloroform aus. Beim Abdampfen der getrockneten (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Chloroformlösung i. Vak. erhielt man 1.73 g **13** als Kristallbrei. Umkristallisieren aus n-Hexan und Sublimation bei 60°/1 Torr gab 1.21 g (45%, bez. auf **10**) farblose, schneeflockenartige Kristalle mit Schmp. 74.5°.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.26 H 7.51  
Mol.-Gew. 134 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1660, 1442, 1372, 1352, 1320, 1242, 1211, 1143, 1050, 1016, 925, 882, 798, 768, 733, 628/cm; (CCl<sub>4</sub>): 3051, 3028, 2925, 2906, 2855, 1672/cm.

UV, λ<sub>max</sub> mμ (ε); Isooctan: 274 (18); Äthanol: 259 (42), 202? (12000); Wasser: s ~ 250 (~ 100), 207 (12600).

NMR (CCl<sub>4</sub>): m 1.40–2.00 ppm (Hauptspitze bei 1.71); m 2.05–2.55 ppm; (D<sub>2</sub>O): m 130 bis 195 Hz feldaufwärts von H<sub>2</sub>O (Hauptspitze bei 157 Hz).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon* von **13**: 134 mg **13** und 198 mg *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* wurden in 20 ccm Eisessig/Äthanol (1:1) nach Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 10 Min. gekocht. 142 mg (45%) rote Nadeln (Äthanol), Schmp. 192–193°, Analysenprobe aus Toluol und Äthanol Schmp. 193.5°, nach Umwandlung bei 183–184° und Wiedererstarrten.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (314.3) Ber. C 57.32 H 4.49 N 17.83 Gef. C 57.30 H 4.55 N 17.28

*Azin* von **13**: Aus 335 mg **13** durch Kochen mit *Hydrazinhydrat* in Äthanol (30 Min.) erhielt man 291 mg (88%) farblose Kristalle. Schmp. 198–199°. Zur Analyse wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und i. Hochvak. bei 170° sublimiert.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (264.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60 Gef. C 81.95 H 7.50 N 10.65

*Triasteranon-oxim*: 670 mg **13** wurden mit *Hydroxylamin* in Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferten 697 mg (93.5%). Zur Analyse sublimierte man bei 120°/1 Torr: farblose Kristalle, Schmp. 149.5°.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO (149.2) Ber. C 72.45 H 7.43 N 9.39 Gef. C 72.56 H 7.54 N 9.38

*endo-Δ<sup>3</sup>-Norcarene-carbonsäure-(7)-anhydrid*: Aus der nach Extraktion des Triasteranons (**13**) mit Wasser verbleibenden Hexanlösung isolierte man farblose Blättchen (Cyclohexan) vom Schmp. 126–127°, die zur Analyse bei 110° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (258.3) Ber. C 74.39 H 7.02 Gef. C 74.52 H 7.01

IR (CCl<sub>4</sub>): 3033, 2903, 2838, 1776, 1740.

Alkalische Hydrolyse ergab die *endo-Säure* **10** zurück, Schmp. 132°, IR-Spektrum identisch mit authent. Material.

*Wolff-Kishner-Reduktion* von *Triasteranon* (**13**): Zu einer Lösung von 1.37 g **13** in 15 ccm Diäthylenglykol gab man 3.0 g gepulvertes *Kaliumhydroxid* und 15 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat*. Der Ansatz wurde unter langsamem Durchleiten von Stickstoff 2 Stdn. auf 130° und 5 Stdn. auf 210–230° erhitzt, wobei sich die Produkte im Kühler und in der gekühlten, mit n-Pentan gefüllten Vorlage sammelten. Die Pentanlösung der Produkte wurde mit viel Wasser gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und vorsichtig eingedampft. Bei der Sublimation des Rückstandes über etwas Natrium bei ca. 20°/1 Torr erhielt man 810 mg (66%) leichtflüchtige, wachsartige Kristalle vom Schmp. 83–88°, die nach dem Gaschromatogramm (Bedingungen a) 8% **28**, 10% **29**, 4% **30** und 78% **1** enthielten. Die präparative gaschromatographische Trennung (Bedingungen f) eines analog aus 2.01 g **13** erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches der Zusammensetzung (Bedingungen b): 11% **28**, 14% **29**, 3% **30** und 72% **1** ergab: 523 mg (29%) **1**, 149 mg (8.3%) Gemisch aus **28** und **29** als farbloses Öl und 17 mg (0.9%) **30**.

*Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>.0<sup>4.6</sup>]nonan*, *Triasteran* (**1**): Farblose, weiche, angenehm riechende Kristalle vom Schmp. 110°.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.83 H 10.10  
Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.)

IR (Gas, 50°): 3032, 3019, 2938, 2896, 2861, 1043, 958, 890, 755/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): zwei verbreiterte Singulets: 0.60 ppm (**1**), Halbwertsbreite 3.5 Hz; 2.27 ppm (**1**), Halbwertsbreite 4.0 Hz.

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonen-(3)* (30): Farblose, klebrige, scharf riechende Kristalle vom Schmp. 77–78°.

$C_9H_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.92 H 10.08

IR (Gas, 50°): 3038, 2932, 2865, 1629, 1452, 745/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): m 0.88–2.83 ppm (10 Protonen); m 5.56–5.97 ppm (2 Olefinprotonen).

*Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7)* (28) und *-(2.6)* (29) wurden als flüssiges Gemisch erhalten, das sich wohl an der analytischen Golay-Säule (Tab. 2), jedoch präparativ nicht trennen ließ.

NMR (CCl<sub>4</sub>): m 1.40–2.82 ppm (2); m 5.38 ppm (1) Olefinprotonen.

Die Hydrierung von 62.8 mg in 5 ccm Methanol mit 50 mg Platinoxid lieferte nach Sublimation 9.0 mg (19%) *Bicyclo[3.3.1]nonan* (31), Schmp. 141–142° (Lit.<sup>28</sup>): 145–146°, gaschromatographisch mit authent. 31 übereinstimmend.

*Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)-bis-[p-toluolsulfonylhydrazon]* (27): Heiße Lösungen von 3.04 g *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)*<sup>28</sup> und 7.44 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* in möglichst wenig Äthanol wurden vereinigt (70 ccm) und mit etwa 1 ccm 4*n* methanol. HCl versetzt. Nach 2 Stdn. wurde der Kristallbrei abgesaugt und mit Methanol gewaschen; 9.50 g (97%), Schmp. 200–201° (Zers.). Zur Analyse wurde aus siedendem Pyridin durch Zusatz von Methanol umkristallisiert und bei 110° i. Hochvak. getrocknet; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 200–202° (Zers.).

$C_{23}H_{28}N_4O_4S_2$  (488.6) Ber. C 56.53 H 5.77 N 11.47 S 13.12  
Gef. C 56.56 H 5.90 N 11.25 S 12.85

*Zersetzung von 27*: 9.76 g 27 wurden unter Rühren und Durchleiten von N<sub>2</sub> in einer Lösung von 1.38 g Natrium in 50 ccm Äthylenglykol gelöst und der Ansatz rasch aufgeheizt, wobei die Stickstoffentwicklung bei 120–150° in 15 Min. beendet war. Bei 210° (Badtemp.) destillierte man noch 10 ccm Äthylenglykol über und arbeitete wie bei der Reduktion von 13 zu 1 auf. Das analytische Gaschromatogramm (Bedingungen b) des Produktes zeigte 62% 29, 29% 30, 7% 1 und 2% einer unbekanntten Verbindung an (Retentionszeit relativ zu 1 1.09). Die präparative Trennung (Bedingungen g) ergab: 155.3 mg (6.5%) 29, 63.9 mg (2.7%) 30 vom Schmp. 77–78° und 11.0 mg (0.5%) 1 vom Schmp. 95–102°.

Zersetzt man in Gegenwart von 5.0 g Kupferpulver unter Rühren, so wird der N<sub>2</sub> bei 95 bis 100° in 2.5 Stdn. entwickelt und das Rohprodukt enthält 62% 29, 26% 30, 10% 1 und wieder 2% einer unbekanntten Verbindung. Die präparative Trennung ergab: 155.3 mg (6.5%) 29, 62.4 mg (2.6%) 30 und 17 mg (0.7%) 1.

*Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6)* (29): Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Schmp. –2 bis –1°,  $n_D^{20}$  1.5093.

$C_9H_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.57 H 10.18

IR (Gas, 50°): 3030 ( $\nu C=C-H$ ), 2936, 2910, 2842 ( $\nu C-H$ ), 1644 ( $\nu C=C$ ), 1436 ( $\delta C-H$ ), 1190, 993, 936, 894, 764, 706, 595/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): m 1.44–2.75 ppm (breite Spitzen bei 1.69 und 2.42 ppm, 8 C–H); m 5.63 ppm (4 = C–H).

105 mg wurden in 5 ccm Eisessig über 30 mg Platinoxid hydriert. Nach Aufarbeitung mit Pentan/Wasser und Sublimation des Rückstandes über Natrium erhielt man 77.0 mg (73%) 31 vom Schmp. 142°, das im Misch-Schmp. und Gaschromatogramm mit einer authent. Probe übereinstimmte.

*Hydrierung von Triasteran* (1): 50.0 mg 1 nahmen in 5 ccm Eisessig über 100 mg Platinoxid bei 40° in 39 Stdn. 28.0 ccm H<sub>2</sub> auf. Nach Verteilen zwischen Wasser und *n*-Hexan wurde die

Hexanlösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingeeengt. Das analytische Gaschromatogramm (Bedingungen b) ergab: 52% **31**, 15% **33**, Spur **32** und 33% **1**, identifiziert durch Vergleich der Retentionszeiten und Mischchromatogramme.

*Hydrierung von Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonen-(3)* (**30**): 30.0 mg **30** wurden in 5 ccm Eisessig über 30 mg Platinoxid bei 25° 1 Stde. hydriert. Nach dem Gaschromatogramm enthielt das wie oben aufgearbeitete Produkt 10% **31**, 21% **33**, 65% **32** und zwei unbekannte Verunreinigungen, 1% bei der relativen Retentionszeit 0.80 und 3% bei 0.84.

Nach einer Hydrierzeit von 6 Stdn. betrug die Zusammensetzung: 25% **31**, 52% **33**, 12% **32** und 2.5% und 8.5% für die unbekanntes Verbindungen.

*Hydrierung von Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonan* (**36–38**): Das nach Lit.<sup>33)</sup> erhaltene Gemisch wurde präparativ gaschromatographisch gereinigt und erschien analytisch (Bedingungen b, d und e) einheitlich,  $n_D^{20}$  1.5049 (Lit.<sup>33)</sup>: 1.5048). 165.2 mg nahmen wie oben in 1 Stde. bei 25° 63.3 ccm  $\text{H}_2$  auf. Analytische Gaschromatogramme (Bedingungen b, d und e) zeigten eindeutig den Verbrauch des Ausgangsmaterials, die Abwesenheit von **31** und die Bildung nur eines neuen Peaks (Gemisch aus **39** und **40**) an. Die präparative Gaschromatographie (Bedingung g) lieferte 60.0 mg (35%) einer farblosen, würzig riechenden Flüssigkeit.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.73–2.33 ppm, darin zwei scharfe Singulets bei 0.83 und 0.92 ppm.

*Bicyclo[3.3.1]nonan* (**31**): 3.0 g *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)*<sup>28)</sup> wurden nach der Variante von *Huang-Minlon*<sup>35)</sup> wie üblich reduziert und aufgearbeitet und gaben nach zweimaliger Sublimation über Natrium 1.8 g (74%) **31** vom Schmp. 143–144° (Lit.<sup>28)</sup>: 145–146°).

*Bicyclo[3.2.2]nonen-(6)*: Eine Lösung von 2.33 g *endo-cis-Bicyclo[3.2.2]nonan-dicarbon-säure-(6.7)* (entspr. **34**)<sup>32)</sup> (Schmp. 146–148° unter Anhydridbildung, Lit.<sup>32)</sup>: 138°) in 30 ccm trockenem Pyridin versetzte man bei 55–60° unter Rühren mit 5.0 g *Bleitetraacetat* in kleinen Portionen, wonach die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung nachließ. Die Lösung wurde noch 1 Stde. bei 60° gehalten und dann bei 0° unter Pentan mit 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Die mit 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschene und getrocknete ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Pentanlösung ergab nach Abdampfen und zweimaliger Sublimation des Rückstandes 722 mg (54%) farblose, plastische Kristalle vom Schmp. 116–118°, gaschromatographisch einheitlich.

$\text{C}_9\text{H}_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.35 H 11.53

IR (Gas, 110°): 3042 ( $\nu\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 2935, 2922, 2874, 2861 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1639 breit und wenig intensiv ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), 1454 ( $\delta\text{C}-\text{H}$ ), 932, 834, 705/cm.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): dd 6.16 ppm,  $J = 5.3$  und 3.5 Hz (2  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ); m 2.40 breit (2 tert.  $\text{C}-\text{H}$ ); d 1.71 (3  $\text{CH}_2$ ); m 1.53 ppm (2  $\text{CH}_2$ ).

Beim Versuch, die entsprechende *trans*-Dicarbonsäure (Schmp. 230–232°) analog umzusetzen, wurde auch bei 100° das Ausgangsmaterial (95%) wiedergewonnen.

*Bicyclo[3.2.2]nonan* (**33**): 271 mg *Bicyclo[3.2.2]nonen-(6)* nahmen in 10 ccm Methanol über Raney-Nickel in 5 Min. die ber.  $\text{H}_2$ -Menge auf. Die Lösung wurde zwischen Pentan und Wasser verteilt und die Pentanphase mehrmals mit Wasser gewaschen und aufgearbeitet. Nach Sublimation über Natrium bei 50° und 30 Torr erhielt man 236 mg (86%) farblose, plastische Kristalle vom Schmp. 160.5–162° (Lit.<sup>31)</sup>: 159°), gaschromatographisch einheitlich.

$\text{C}_9\text{H}_{16}$  (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.22 H 12.80

IR (Gas, 115°): 2936, 2927, 2873 ( $\nu\text{C}-\text{H}$ ), 1464, 1454/cm ( $\delta\text{C}-\text{H}$ ).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 1.88 ppm breit (2 tert.  $\text{C}-\text{H}$ ); d 1.63 ppm (7  $\text{CH}_2$ ).

<sup>35)</sup> *Huang-Minlon*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).