

Margarete Avram, Gheorghe D. Mateescu, Ilie G. Dinulescu und Costin D. Nenitzescu

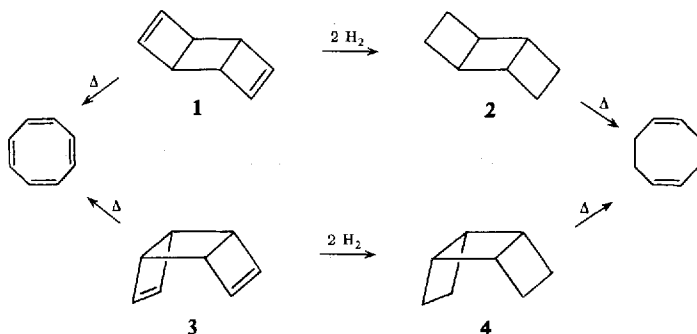
Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXIV¹⁾

Eine Umlagerung des Tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan-Systems in das Tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan-System

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Akademie der R. S. R., Bukarest
(Eingegangen am 2. Juni 1969)

Durch Addition von Brom an *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7) (**1**) werden zwei isomere Tetrabromtricyclooctane **5** und **6** erhalten. Mit Basen spalten diese HBr ab und gehen in Dibromtricyclooctadien **7** über. Beim Erhitzen lagern sich **5** und **6** in die isomeren Tetrabromverbindungen **13** und **14** um, welche ein Tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan-Skelett enthalten.

Wie früher gezeigt^{2,3)} wurde, gehen die beiden Dimeren des Cyclobutadiens (**1** und **3**) beim Erwärmen in Cyclooctatetraen über, während sich ihre Tetrahydroderivate **2** und **4** zum Cyclooctadien-(1.5) umlagern.

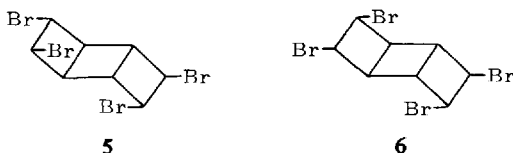


Durch Addition von Brom an *anti*-Tricyclooctadien **1** wurden zwei stereoisomere Tetrabromtricyclooctane erhalten³⁾. Für diese sind die Strukturen **5** und **6**, welche einer normalen *trans*-Addition des Broms entsprechen, die wahrscheinlichsten.

¹⁾ XXIII. Mitteil.: M. Avram, E. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 102, 3996 (1969), vorstehend.

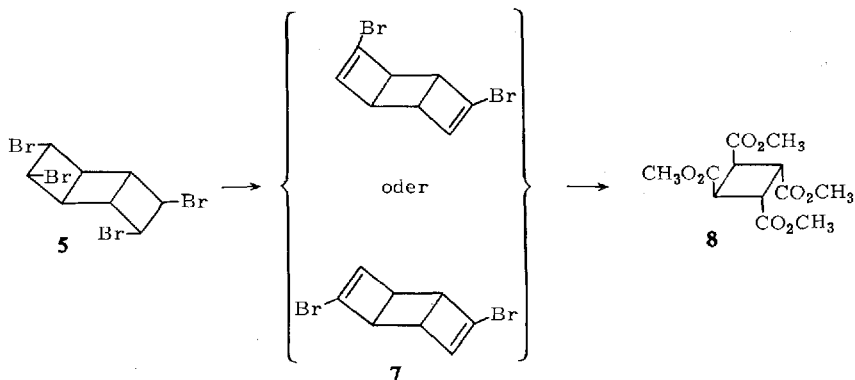
²⁾ M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters [London] 1961, 21.

³⁾ M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, Gh. D. Mateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 382 (1964).



In den NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **6** sind vier Signalgruppen zu erwarten, je zwei Protonen entsprechend. In der Tat zeigt das NMR-Spektrum des Derivats vom Schmp. 174° vier Multipletts bei δ 3.28, 3.54, 4.46 und 5.11 ppm. Die beiden Signale bei großer Feldstärke entsprechen den stärker abgeschirmten Protonen des mittleren Cyclobutanringes (4H), die anderen, bei kleinerer Feldstärke, den weniger abgeschirmten Protonen geminal zu den Bromatomen. Das Isomere (Schmp. 124°) zeigt zwei Multipletts bei δ 3.15, 3.70 ppm (4H am mittleren Ring) und zwei Multipletts bei δ 4.41 und 5.31 ppm (4H geminal zu den Bromatomen). Die komplexe Aufspaltung der Signale der Protonen des mittleren Ringes spricht für eine Konfiguration **6**; so dürfte die Struktur **5** der Verbindung mit dem Schmp. 174° zukommen.

Mit methanolischer Kalilauge spaltet **5** zwei Moleküle Bromwasserstoff ab und geht in ein Dibromolefin $C_8H_6Br_2$ (**7**) über. Dieses liefert bei der Spaltung mit Ozon die *cis.trans.trans*-Cyclobutanetetracarbonsäure, welche als Tetramethylester **8** isoliert wurde^{3,4}.



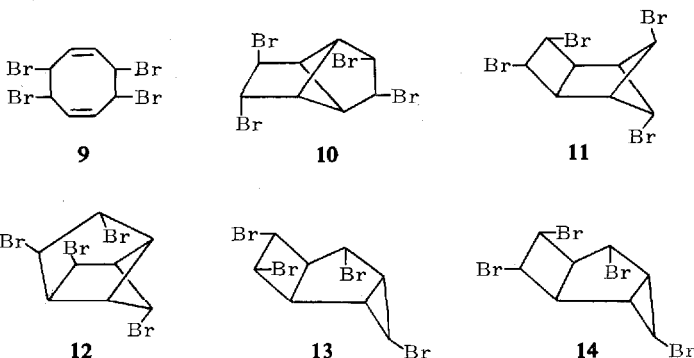
Das NMR-Spektrum des Dibromtricyclooctadiens **7** zeigt zwei eng gekoppelte Signale bei δ 6.62 ppm für die zwei olefinischen Protonen und zwei Signale bei δ 3.36 und 3.30 ppm für die vier gesättigten Protonen. Es konnte bis jetzt zwischen beiden möglichen Strukturen für **7** nicht eindeutig entschieden werden. Auf jeden Fall ist die Eliminierung von HBr aus **5** eine *cis*-Eliminierung. Das Vorkommen von *cis*-Eliminierungsreaktionen bei anderen 1,2-Dihalogen-cyclobutanen ist an anderer Stelle^{5,6} ausführlich diskutiert worden.

⁴) G. W. Griffin und D. F. Veber, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6417 (1960).

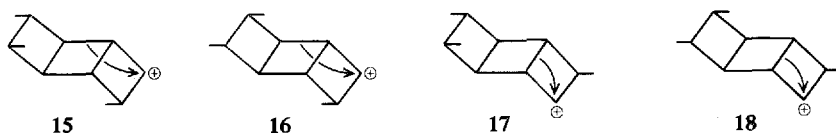
⁵) M. Avram, Gh. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany und C. D. Nenitzescu, Revue Roumaine Chim. (Bukarest) **13**, 1085 (1968).

⁶) F. Badea, S. Rosca, I. G. Dinulescu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, Revue Roumaine Chim. (Bukarest) **10**, 1201 (1965).

Beim Erwärmen bis zum Schmp. oder besser beim Kochen in Dioxan oder Essigsäure mit wenig Bromwasserstoff wandelt sich das Tetrabromtricyclooctan **5** in ein isomeres Tetrabromderivat A (Schmp. 137°) um. Das isomere Tetrabromtricyclooctan **6** gibt unter ähnlichen Bedingungen ein verschiedenes Produkt B (Schmp. 94°). Für diese Isomerisierungsprodukte kommen die Strukturen **9**–**14** in Betracht:



Die Verbindungen **9** und **10** könnten durch eine Aufspaltung des mittleren Cyclobutanrings entstehen, wofür Analogien vorhanden sind^{3,7)}. Die Bildung der Verbindungen **11**–**14** setzt eine Ionisierung zu Tribromtricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octyl-Kationen **15**–**18** voraus, welche nach erfolgter Umlagerung durch „internal return“ das Reaktionsprodukt ergeben würden.



Es sei gleich vorausgeschickt, daß die letzte Hypothese sich als richtig erwies, und daß die beiden Umlagerungsprodukte A und B den Strukturen **13** bzw. **14** entsprechen.

Obwohl A und B bei Behandlung mit Lithiumamalgam in Äther Brom abspalten und in Cyclooctatetraen übergehen, scheidet die Struktur **9** aus, da A und B gegen Ozon und Brom vollkommen beständig sind. Auch fehlen im NMR-Spektrum die Signale der olefinischen Protonen.

Die Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octan-Struktur **10**, welche bei manchen Photoisomeren des Cyclooctadiens-(1.5) beobachtet wurde⁸⁾, würde dem gesättigten Charakter von A und B entsprechen und könnte, wenn auch etwas gezwungen, die Bildung des Cyclooctatetraens erklären. In **10** sollten alle vier Bromatome gleichwertig sein; mit Basen wird jedoch aus A und B nur ein Molekül HBr abgespalten. Das andere Bromatom ist offenbar wesentlich reaktionsträger. So ist auch die Formel **10** auszuschließen.

⁷⁾ M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, Gh. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron* [London] **19**, 309 (1963).

⁸⁾ R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 819 (1963).

Bei der Abspaltung von HBr aus A und B entsteht dasselbe Tribromolefin (Schmp. 96°). Eine Verbindung mit der Struktur **11** könnte wegen der Symmetrie des Moleküls nicht in zwei isomeren Formen existieren. Schließlich ist die Struktur **12** wegen der ungewöhnlichen und komplizierten Umlagerung, die zu ihr führen würde, und auch wegen ihrer Reaktionen und der NMR-Spektren der Reaktionsprodukte ausgeschlossen.

Am wahrscheinlichsten für A und B sind also die Strukturen **13** und **14** mit Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octan-Skelett, welche durch einfache Umlagerung aus den Kationen **17** und **18** entstehen könnten. Die Isomerie von **13/14** dürfte auf der *cis-trans*-Stellung der Bromatome im Cyclobutanring beruhen. Außerdem ist die Entstehung eines einzigen Tribromderivats **19** bei Eliminierung von HBr aus **13** und **14** erklärbar, wobei jedoch die Stellung des Broms an der Doppelbindung in **19** noch unbestimmt bleibt. Willkürlich bleibt ferner die Zuordnung der Formeln **5** und **6** zu den beiden isomeren Tetrabromiden.

Daß die Tetrabromderivate **5** und **6** zu ionischen Umlagerungen neigen, geht auch aus den Reaktionen dieser Verbindungen mit Silberacetat in Essigsäure hervor. Es entstehen zwei isomere Tribromacetoxy-Derivate **20** und **22**. Dieselben Verbindungen entstehen auch aus **13** bzw. **14** mit Silberacetat in Essigsäure.

Das Tribromolefin **19** besitzt ein reaktionsfähiges Bromatom. Mit Silberacetat in Essigsäure erwärmt, wird das Dibromacetoxyderivat **21** erhalten. Bei dessen Hydrolyse entsteht der Alkohol **23**, welcher mit CrO₃·Pyridin zu einem Dibromketon **24** oxydiert wird.

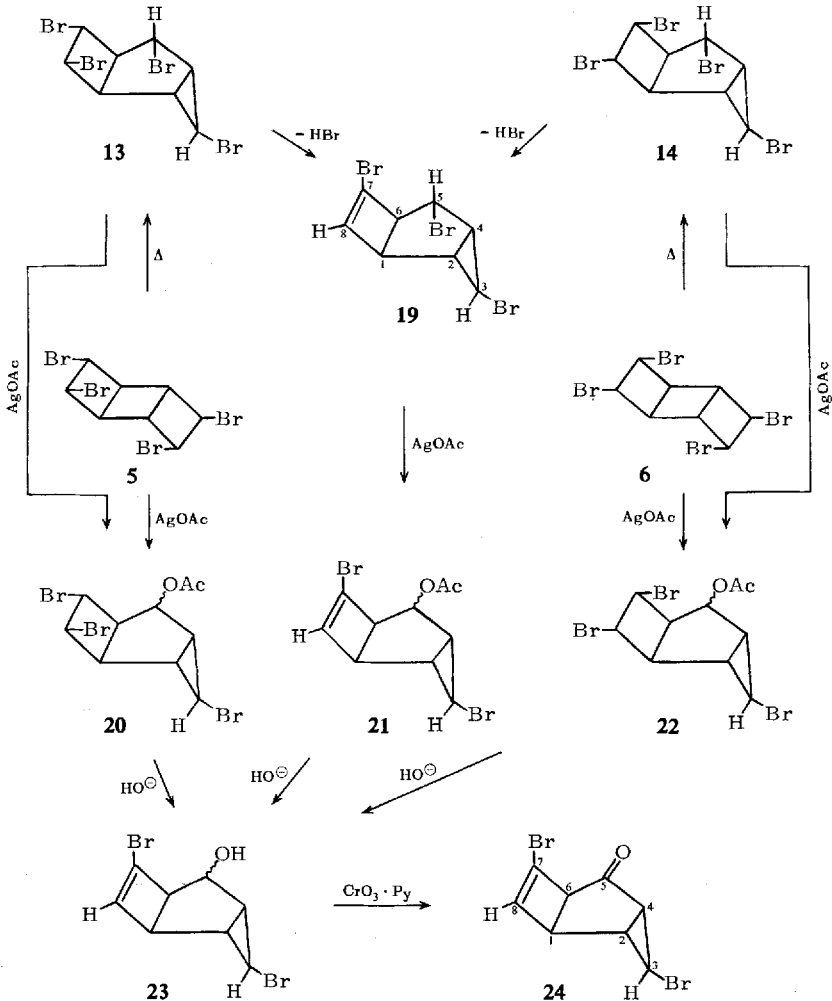
Das NMR-Spektrum des Ketons **24** zeigt eine *anti*-Konfiguration des Cyclobutanringes gegenüber dem Cyclopropanring, welches aus dem kleinen Wert der Kopplungskonstante $J_{1,2} = 1.8$ Hz ersichtlich ist. Für eine *syn*-Konfiguration sollte der Wert $J_{1,2} \cong 8$ Hz betragen.

Auf die *exo*-Orientierung des Bromatoms im Cyclopropanring von **24** wird aus dem kleineren Wert der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ (2.8 Hz) und $J_{3,4}$ (2.0 Hz) gegenüber $J_{2,4}$ (5.5 Hz) geschlossen. Bekanntlich sind im Cyclopropanring die Kopplungskonstanten $J_{trans} < J_{cis}$ ⁹⁾. Im IR-Spektrum des Ketons **24** entspricht die Frequenz $\nu_{C=C}$ 1585/cm einer Doppelbindung in einem Cyclobutanring^{2,3)} und ν_{CO} 1749/cm einer Carbonylgruppe in einem Fünfring.

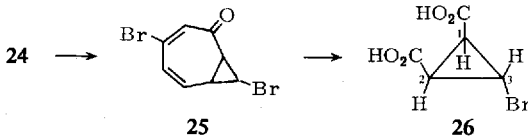
Ähnliche Werte für die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ (2.0 Hz), $J_{3,4}$ (2.5 Hz) und $J_{2,4}$ (6.3 Hz) wurden im NMR-Spektrum des Tribromolefins **19** gefunden. In dieser Verbindung wurde auf die *endo*-Orientierung des Bromatoms aus dem Cyclopentanring zum Cyclopropanring auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ (5.7 Hz) und $J_{5,6}$ (1.5 Hz) geschlossen, welche mit den berechneten Werten übereinstimmt. Letztere wurden aus der Variation der Kopplungskonstanten als Funktion der Raumwinkel berechnet.

Ein entscheidender Beweis der Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]octen-Struktur wurde durch Ozonspaltung des Ketons **24** erbracht, welche als einzig isolierbares Produkt eine *trans*-Brom-cyclopropan-*cis*-dicarbonsäure (**26**) liefert. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung (in Aceton-d₆) zeigt ein Triplett bei δ 3.13 ppm (1H) und ein Dublett bei δ 2.01 ppm (2H) mit $J_{1,3} = J_{2,3} = 5.0$ Hz.

⁹⁾ K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2788 (1963).



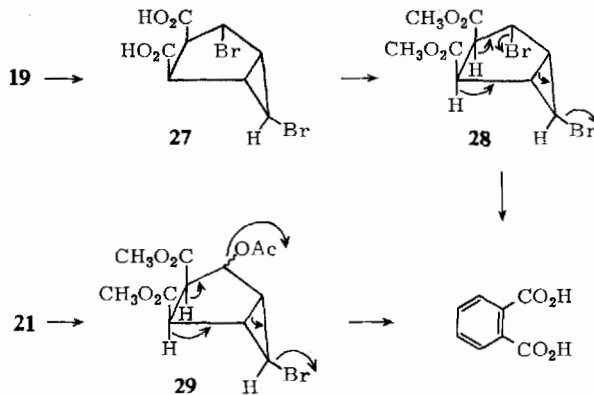
Die Bildung der Brom-cyclopropandicarbonsäure **26** aus dem Keton **24** verläuft vielleicht über ein Tropon **25**, das aber nicht isoliert werden konnte*).



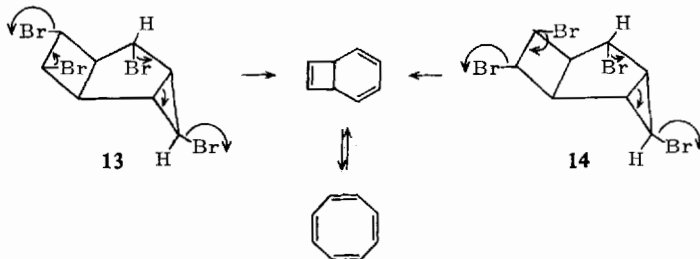
Bei der Ozonolyse des Tribromolefins **19** entsteht eine Dicarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_4$ (**27**), deren Dimethylester **28** mit methanolischer Kalilauge in Phthalsäure übergeht.

* Nach Ansicht des Referenten ist hier eine Baeyer-Villiger-Reaktion bei der H_2O_2 -Oxydation des Ozonids nicht ausgeschlossen.

Diese Säure entsteht auch aus der durch Ozonspaltung von **21** erhaltenen Dicarbonsäure bzw. deren Dimethylester **29**:



Die Verwandlung der Bromderivate **13** und **14** in Cyclooctatetraen durch Abspaltung von Brom mit Lithiumamalgam ist durch folgendes Reaktionsschema erklärbar:



Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *E. Sliam* und Frau *V. Daniel* ausgeführt. Die NMR-Spektren erhielten wir mit dem Varian A 60 A- und HA 100-Spektrometer (TMS innerer Standard).

3.4.7.8-Tetrabrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan **5 und **6**:** Zu 5.0 g (48 mMol) *anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7)* (**1**) in 75 ccm Methylenchlorid wird unter Kühlung mit Eis/Wasser eine Lösung von 5 ccm (15.7 g, 98 mMol) *Brom* in 75 ccm Methylenchlorid getropft. Ein Teil des schwerer löslichen Tetrabromderivats **5** fällt aus und kann abfiltriert werden. Die Restlösung wird i. Vak. eingedampft und ergibt weiteres rohes Tetrabromderivat. Nach Ausziehen mit 100 ccm Ligroin oder Methanol bleiben 12 g (56%) **5** zurück. Schmp. 174° (aus Cyclohexan).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_4$ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.46 H 1.94 Br 75.60

Die Ligroinlösung wird an Al_2O_3 chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen werden 3.5 g (16%) **6**, Schmp. 124°, erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_4$ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.99 H 2.09 Br 74.46

3.7(oder 3.8)-Dibrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7) (**7**): Eine Lösung von 0.30 g (0.71 mMol) **5** in 5 ccm Dioxan (oder 10 ccm Tetrahydrofuran) wird mit einer Lösung von 1 g Kaliumhydroxid in 10 ccm Methanol und 5 ccm Wasser 36 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die bei Zugabe von Wasser ausfallenden Kristalle werden chromatographiert (Äther/Al₂O₃) und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (78%); Schmp. 105°.

C₈H₆Br₂ (261.9) Ber. C 36.69 H 2.31 Br 61.00 Gef. C 36.57 H 2.45 Br 61.17

Ozonspaltung von **7**: Eine Lösung von 0.26 g (1 mMol) **7** in 10 ccm 90proz. Essigsäure wird 8 Stdn. mit Ozon behandelt und darauf mit 5 ccm Wasserstoffperoxid versetzt, i. Vak. eingengt und mit Diazomethan behandelt. Ausb. 0.18 g (65%) **8**; Schmp. 135° (roh); aus Benzol 147°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat³⁾ zeigt keine Depression; die IR-Spektren stimmen überein.

3.5.7.8-Tetrabrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan **13**: Eine Suspension von 15 g (35.5 mMol) **5** in 25 ccm Dioxan und drei Tropfen konz. Bromwasserstoff erhitzt man 5–6 Stdn. zum Sieden. Nach vollständiger Lösung wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Methanol angefeuchtet. Ausb. 12.5–13.5 g (83.5–90%); nach Chromatographie (CH₂Cl₂/Al₂O₃) Schmp. 137°.

C₈H₈Br₄ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.66 H 2.16 Br 76.26
Mol.-Gew. 423, 436 (nach Rast in Campher)

Die Isomerisierung von **5** zu **13** findet auch in Essigsäure in Gegenwart von einem Tropfen HBr statt.

3.5.7.8-Tetrabrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan **14**: 3.5 g (8.3 mMol) **6** werden wie bei **13** behandelt; Schmp. 94° (aus Methanol).

C₈H₈Br₄ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.83 H 2.07 Br 74.44

Cyclooctatetraen aus **13**: Eine Lösung von 8.8 g (20.7 mMol) **13** in 60 ccm Äther und 20 ccm Tetrahydrofuran wird mit 150 g Lithiumamalgam (0.5proz.), nach Beendigung der exothermen Reaktion, 8 Stdn. geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser gewaschen und der Rückstand i. Vak. über eine kleine Kolonne destilliert; Ausb. 0.9 g einer gelben Flüssigkeit, Sdp.₁ 35°. Nach gaschromatographischem Befund ist der Gehalt an Cyclooctatetraen 80%.

Die gleiche Behandlung von **14** führte ebenfalls zu Cyclooctatetraen.

3.5.7(oder 3.5.8)-Tribrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octen-(7) (**19**): Eine Lösung von 12 g (28.5 mMol) **13** oder **14** in 120 ccm Dimethylformamid wird mit einer Lösung von 12 g (215 mMol) Kaliumhydroxid in 22 ccm Wasser und 22 ccm Methanol 6 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von 500 ccm Wasser wird die Lösung mit Methylenchlorid ausgezogen. Chromatographieren aus Petroläther an Al₂O₃ und Eluieren mit Äther liefert 5–6 g (51–61%) **19**, Schmp. 96°.

C₈H₇Br₃ (342.9) Ber. C 28.02 H 2.06 Br 69.92 Gef. C 28.39 H 2.26 Br 69.35

IR (CCl₄): ν_{C=C} 1575/cm.

3.7.8-Tribrom-5-acetoxy-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan **20**: 2.0 g (4.75 mMol) **5** in 20 ccm Essigsäure werden mit 8.0 g (50 mMol) Silberacetat 3 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Äther verdünnt, das Silberbromid abfiltriert und die Ätherlösung mit Natriumcarbonat gewaschen. Ausb. 0.70 g (37%), Schmp. 110° (aus Äthanol).

C₁₀H₁₁Br₃O₂ (403.0) Ber. C 29.80 H 2.75 Br 59.49 Gef. C 29.94 H 3.04 Br 59.93

Die genauso ausgeführte Acetolyse von **13** führt ebenfalls zu **20**.

3.7.8-Tribrom-5-acetoxy-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octan 22: Aus **6** und aus **14** entsteht durch Acetolyse wie bei **5** und **13** das isomere *Tribromacetat 22*. Ausb. 21%; Schmp. 121° (aus Methanol).

$C_{10}H_{11}Br_3O_2$ (403.0) Ber. C 29.80 H 2.75 Br 59.49 Gef. C 30.32 H 2.94 Br 58.80

3.7(oder 3.8)-Dibrom-5-acetoxy-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octen-(7) (21): Eine Suspension von 4.5 g (13.2 mMol) **19** und 4.5 g (28 mMol) *Silberacetat* in 45 ccm Essigsäure wird 3 Stdn. auf 100° erwärmt, nach Abkühlen mit Äther versetzt, vom Silberbromid filtriert und die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen. Nach Entfernen des Äthers wird der ölige Rückstand aus Petroläther an Al_2O_3 chromatographiert. Ausb. 2.5 g (58%). Das nichtkristallisierende Produkt wurde roh analysiert.

$C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (322.0) Ber. C 37.30 H 3.13 Br 49.64 Gef. C 38.78 H 3.32 Br 49.00

IR (CCl₄): ν_{CO} 1740; $\nu_{C=C}$ 1575/cm.

3.7(oder 3.8)-Dibrom-5-hydroxy-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octen-(7) (23): 1.5 g (4.65 mMol) **21** werden mit 1.5 g *Kaliumhydroxid* in 3 ccm Wasser und 15 ccm Methanol 6 Stdn. zum Sieden erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 1.05 g (75%) eines farblosen Öls erhalten. — IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1590; ν_{OH} 3630/cm.

N-Phenyl-urethan von **23**: Farblose Kristalle; Schmp. 133° (aus Methanol).

$C_{15}H_{13}Br_2NO_2$ (399.1) Ber. C 45.14 H 3.28 Br 40.04 N 3.51

Gef. C 45.67 H 3.61 Br 39.84 N 3.96

Dieselbe Verbindung **23** wurde durch gleiche Behandlung von **20** erhalten (Identifizierung durch das IR-Spektrum).

3.7(oder 3.8)-Dibrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.4}]octen-(7)-on-(5) (24): Eine Suspension von 2 g (20 mMol) *Chromsäureanhydrid* in 20 ccm absol. *Pyridin* wird mit einer Lösung von 2.0 g (7.2 mMol) **23** in 20 ccm *Pyridin* 24 Stdn. stengelassen. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wird mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Wasser und mit 1proz. Salzsäure gewaschen, getrocknet und eingengt. Der ölige Rückstand wird in Petroläther an Al_2O_3 chromatographiert; Ausb. 1.6–1.8 g (81–91%); Schmp. 71° (aus Methanol).

$C_8H_6Br_2O$ (278.0) Ber. C 34.56 H 2.17 Br 57.50 Gef. C 34.91 H 2.39 Br 56.83

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1585; $\nu_{C=O}$ 1749/cm.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Rote Kristalle, Schmp. 230° (Zers.).

$C_{14}H_{10}Br_2N_4O_4$ (458.1) Ber. C 36.71 H 2.20 Br 34.89 N 12.23

Gef. C 36.77 H 2.62 Br 34.52 N 12.28

3t-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1r.2c) (26): Eine Lösung von 0.80 g (2.9 mMol) **24** in 30 ccm 90proz. Essigsäure wird wie üblich mit O_3/O_2 behandelt, dann mit 5 ccm *Wasserstoffperoxid* (30%) versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Ausb. 0.40 g (65%); Schmp. 147° (Äther/CCl₄).

$C_5H_5BrO_4$ (209.0) Ber. C 28.74 H 2.41 Br 38.24 Gef. C 28.25 H 2.50 Br 39.32

4.6-Dibrom-bicyclo[3.1.0]hexan-anti-cis-dicarbonsäure-(2.3) (27): Eine Lösung von 1.2 g (3.5 mMol) **19** in 30 ccm 90proz. Essigsäure wird unter Kühlung 8 Stdn. mit O_3/O_2 behandelt und darauf mit 5 ccm *Wasserstoffperoxid* versetzt. Ausb. 0.75 g (66%); Schmp. 194° (aus Wasser).

$C_8H_8Br_2O_4$ (328.0) Ber. C 29.30 H 2.46 Br 48.75 Gef. C 29.20 H 2.57 Br 48.42

Dimethylester 28: Mit *Diazomethan* dargestellt, Schmp. 89° (aus Methanol).

$C_{10}H_{12}Br_2O_4$ (356.0) Ber. C 33.73 H 3.40 Br 44.89 Gef. C 34.02 H 3.47 Br 45.09

Phthalsäure aus dem Ester 28: Bei alkalischer Verseifung entsteht *Phthalsäure* (Schmp. 200–205°); das *Phthalsäureanhydrid* (Schmp. 128°) wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

$C_8H_4O_3$ (148.1) Ber. C 64.88 H 2.72 Gef. C 64.50 H 3.14

6-Brom-4-acetoxy-bicyclo[3.1.0]hexan-anti-cis-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (29): Eine Lösung von 0.10 g **21** gibt durch *Ozon*-Spaltung, Oxydation mit H_2O_2 und anschließende Veresterung mit *Diazomethan* den Ester **29**; Schmp. 77°.

$C_{12}H_{15}BrO_6$ (335.2) Ber. C 43.01 H 4.51 Br 23.85 Gef. C 43.13 H 4.70 Br 24.20

Alkalische Verseifung führt zu *Phthalsäure*.

[209/69]