

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

## Studien in der Pentaasteranreihe

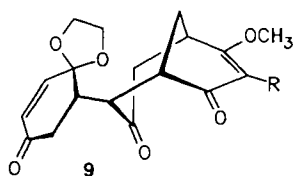
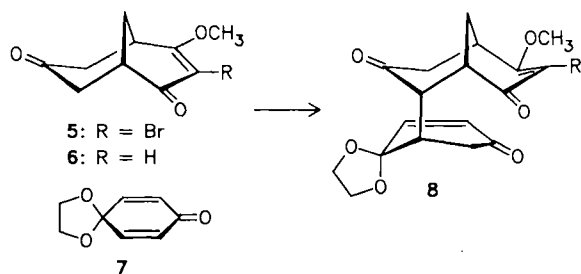
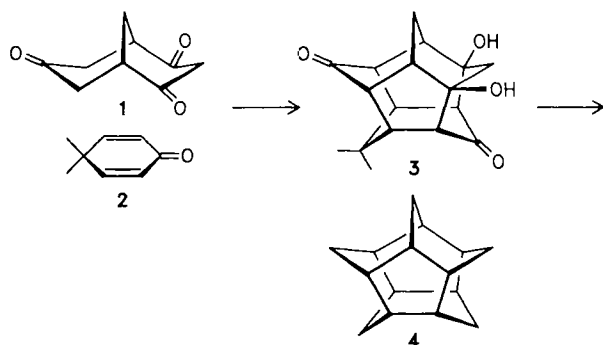
Klaus Ebel, Heinz Krüger und Hans Musso \*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 31. August 1987

Es wurde versucht, geeignet erscheinende Derivate des Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trions (**5** und **6**) mit den Benzochinonderivaten **7** und **10** so zu verknüpfen, daß die Ringschlußreaktionen zum Grundgerüst des 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 (**4**) leicht folgen können. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden.

Das Grundgerüst des Pentaasterans (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, **4**) kann man retrosynthetisch in einen Bicyclo[3.3.1]nonan-Baustein und einen Cyclohexanring zerlegen. In dieser Arbeit wird versucht, ein Enolat-Anion des Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trions (**1**) an ein Dienon **2** durch Michael-Addition zu knüpfen. Wenn im Addukt eine kleine Menge mit *endo*-Konfiguration gebildet wird, dann erscheint eine zweite Addition unter Ringschluß und danach Aldol-artige C–C-Verknüpfungen zum Pentaasterangerüst in **3** möglich. Wenn im ersten Addukt über das Anion eine *exo-endo*-Gleichgewichtseinstellung erfolgen

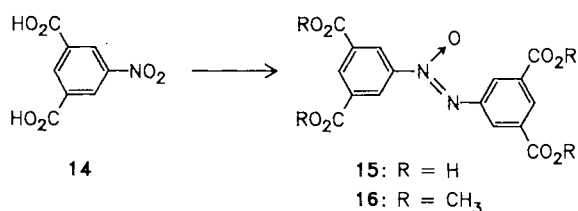
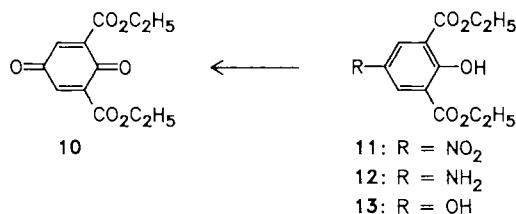
Asteranes, XX<sup>1)</sup>. — Studies in the Pentaasterane Series

Suitable appearing derivatives of bicyclo[3.3.1]nonane-2,4,7-trione (**5** and **6**) have been reacted with benzoquinone derivatives (**7** and **10**) under conditions to achieve ring closures to the hexacyclo[9.2.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,12</sup>.0<sup>5,10</sup>.0<sup>8,15</sup>]pentadecane skeleton (**4**), but so far unsuccessful.

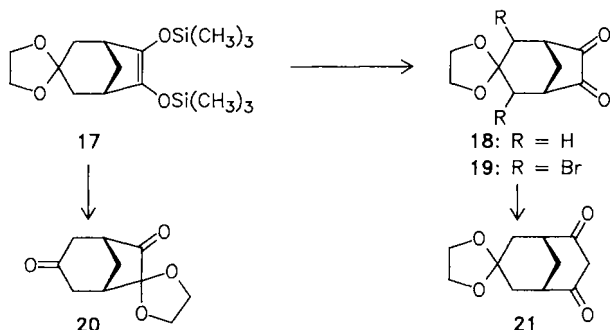
sollte, so wäre eine nicht nur sehr geringe Ausbeute an **3** vorstellbar.

Bei der Umsetzung des Bromolethers **5**<sup>2)</sup> mit dem Monoethylenacetal des Benzochinons (**7**)<sup>3)</sup> und Lithium-diisopropylamid (LDA) unter verschiedenen Bedingungen ließ sich ein 1:1-Addukt isolieren, das bisher nicht zu weiteren C–C-Verknüpfungsreaktionen in Richtung auf ein Pentaasteranderivat vom Typ **3** bewegt werden konnte. Offenbar handelt es sich dabei um ein *exo*-Isomeres **9**, das kein Gleichgewicht mit dem gewünschten *endo*-Isomeren **8** ausbildet. Alle Versuche mit dem Enolether **6** und dem 1,4-Benzochinon-2,6-dicarbonsäureester **10** wurden auch ergebnislos abgebrochen. Mit LDA in THF bei –78 °C konnten nur amorphe Fraktionen mit viel zu hohen Molekulargewichten, also offenbar Oligomere, nachgewiesen werden.

Die Synthese des 1,4-Benzochinon-2,6-dicarbonsäure-diethylesters (**10**) ging von 2-Hydroxy-5-nitroisophthalsäureester **11** aus, den man durch Kondensation von Acetondicarbonsäure-diethylester mit Nitromalondialdehyd erhalten kann<sup>4)</sup>. Die katalytische Hydrierung von **11** ergab das 4-Aminophenol **12**, dessen Diazoniumsalz sich aber nicht auf üblichem Wege zum Hydrochinonderivat **13** verkokten ließ. Erst die Methode von Lewin und Cohen<sup>5)</sup> mit dem Radikal-Trick hatte Erfolg. Die Oxidation von **13** wurde mit Silber-



carbonat auf Celite<sup>6)</sup> vorgenommen und lieferte **10** mit 78% Ausbeute als rotes Öl. Der Versuch, die elektrochemische Umwandlung von 5-Nitroisophthalsäure in 5-Amino-2-hydroxyisophthalsäure<sup>7)</sup> in Analogie zu Lit.<sup>8)</sup> mit Aluminiumpulver in Schwefelsäure nachzuahmen, mißlang. Wie bei der Elektrolyse<sup>9)</sup> konnte dabei nur die Azoxyverbindung **15** isoliert und als Tetramethylester **16** charakterisiert werden.



Die Synthese des Triketons **1**<sup>2)</sup> wurde vereinfacht. Früher erweiterte man den Fünfring im Produkt der Acyloinkondensation **17** mit dem teuren Phenyl(tribrommethyl)quecksilber um ein C-Atom und entfernte dann das Brom mit Chrom(II)-chlorid. Jetzt wurde **17** mit Brom zum  $\alpha$ -Diketon **18** desilyliert und oxidiert. Setzte man dabei kein Triethylamin zu und destillierte das Produkt, so erhielt man das isomere Acetal **20**, mit einem 100proz. Überschuß an Brom das Dibromderivat **19**. Die Ringerweiterung von **18** zum  $\beta$ -Diketon **21** gelang mit Diazomethan in Gegenwart von Kaliumhydroxid zum Abfangen des gebildeten Produkts<sup>10)</sup>. Die Hydrolyse von **21** ergab das Triketon **1** in vergleichbarer Ausbeute, aber einfacher als früher<sup>2)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung, Frau A. Kuiper, Frau I. Mayer, Frau I. Süß und Herrn U. Tanger für zahlreiche zuverlässige analytische und spektroskopische Daten.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop, korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und Beckman IR 8. — UV-Spektren: Cary 14. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH-90 und Bruker Cryospec WM 250 mit TMS als internem Standard. — Massenspektren: Varian MAT-CH-5. — DC: Fertigplatten „SIL G UV<sub>254</sub>“ (Macherey-Nagel); präparative Schichtchromatographie an „Kieselgel GF<sub>254</sub>“ (Merck) und Säulenchromatographie an „Kieselgel 60“ (Merck). — Lösungsmittel wurden in der Regel i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt.

Umsetzung des Bicyclo[3.3.1]nonantrion-Derivates **5** mit dem Benzochinon-monoethylenacetal (**7**): Eine Lösung von 365.3 mg (1.02 mmol) **5** in 30 ml THF wurde unter extremem Feuchtigkeitsausschluß bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.9 ml einer 0.7 M LDA-Lösung (2.0 mmol) in THF und dann mit 154 mg (1.02 mmol) **7**<sup>3)</sup> in 10 ml THF versetzt. Man ließ den Ansatz in 3.5 h auf  $-20^\circ\text{C}$  kommen und gab dann nach 15 h 240 mg (4.0 mmol) Eisessig in 15 ml THF zu, wobei die gelbe Färbung verblaßte. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und die Lösung des Rückstandes in Dichlormethan an einer Säule (30

$\times 1$  cm) aus Kieselgel mit Essigester chromatographiert, wobei Fraktionen zu je 1 ml durch DC analysiert wurden.

Die Fraktionen 130–159 lieferten 21 mg **7** zurück, in den Fraktionen 160–289 waren insgesamt 89 mg eines gelblichen Öles enthalten, das kein Brom enthielt und nicht weiter untersucht wurde. Die Fraktionen 290–490 lieferten dann 81 mg des Adduktes, und die Fraktionen 500–740 gaben 51 mg **5** zurück.

Die 81 mg des Adduktes lieferten bei der Schichtchromatographie mit Essigester 51 mg farbloses amorphes Material, daß sich ab  $250^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  langsam unter Dunkelfärbung zersetzte. — IR (KBr): Kein OH,  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1671, 1568 (C=C–C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.0\text{--}4.28$  (m), 5.95–6.20 (m), 5.96 (d,  $J = 1$  Hz), 6.04 (s), 6.09 (d,  $J = 1$  Hz), 6.11 (s) und 6.25 (s), 6.62–6.84 (m, mit Signalen: 6.60 (s), 6.71 (s), 6.76 (s) und 6.82 (s)). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 412, 410 (2.4 und 2.6, M<sup>+</sup>).

Wurde dieses Material erneut mit LDA umgesetzt, so konnte bei  $-15^\circ\text{C}$  nach 23 h kein neues Produkt gefunden werden.

Die Umsetzung des Enolethers **6** wurde analog ausgeführt. Aus 1.0 mmol **6** wurde in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit LDA das Dianion bereitet. Zu dieser Lösung tropfte man 1.0 mmol **10** in THF zu und rührte den Ansatz noch 5 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Im DC entnommener Proben erkannte man die Abnahme des Ausgangsmaterials und die Bildung eines Gemisches, das sich über das gesamte Chromatogramm hinweg. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt an Kieselgel mit Essigester chromatographiert. Es konnte keine kristallisierte Substanz mit definiertem Schmp. erhalten werden, sondern nur amorphes, nicht sublimierbares Pulver mit sehr ähnlichen IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, deren Molekulargewichte mit fallendem  $R_f$ -Wert zunahm. Die in Chloroform osmometrisch bestimmten Molmassen betragen für die Fraktion mit größtem  $R_f$ -Wert 663, die für die folgenden 887 und 953, während für das erwartete Addukt C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> 432 berechnet wurde. Auch bei höherer Verdünnung und kürzeren Reaktionszeiten konnte kein gewünschtes Produkt erkannt werden.

5-Amino-2-hydroxyisophthalsäure-dimethylester: 26.7 g (0.12 mmol) 2-Hydroxy-5-nitroisophthalsäure-dimethylester<sup>4)</sup> wurden in 1.0 l Methanol mit 10 g Raney-Nickel bei 120 atm H<sub>2</sub>-Druck und Raumtemp. gerührt, bis kein H<sub>2</sub> mehr aufgenommen wurde. Aus der filtrierten Lösung erhielt man 21.1 g (89%) gelbe Nadeln vom Schmp.  $115\text{--}118^\circ\text{C}$  (Methanol). — IR (KBr):  $3420\text{ cm}^{-1}$ , 3340 (NH<sub>2</sub>), 3210 br. (OH), 1700 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.30$  (br. s, NH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.42 (s, 2H), 11.18 (s, OH).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub> (225.2) Ber. C 53.38 H 4.92 N 6.22  
Gef. C 53.19 H 4.94 N 6.35  
Molmasse 225 (MS)

5-Amino-2-hydroxyisophthalsäure-diethylester (**12**): 100.0 g (0.44 mmol) **11**<sup>4)</sup> wurden mit 20 g Raney-Nickel in 1.0 l Essigester analog vorstehender Vorschrift hydriert. Man erhielt 73.4 g (82%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $85\text{--}86^\circ\text{C}$  (Ether/*n*-Hexan). — IR (KBr):  $3470\text{ cm}^{-1}$ , 3380 (NH<sub>2</sub>), 3240, 3100 br. (OH), 1695 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.38$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 3.60 (s, NH<sub>2</sub>), 4.38 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2 OCH<sub>2</sub>), 7.38 (s, 2H), 11.20 (s, OH).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> (253.3) Ber. C 56.91 H 5.97 N 5.53  
Gef. C 57.02 H 6.13 N 5.54  
Molmasse 253 (MS)

2,5-Dihydroxyisophthalsäure-diethylester (**13**): Zur Suspension von 50.7 g (0.20 mol) fein gepulvertem **12** in 800 ml kalter 10proz. Schwefelsäure tropfte man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 15.0 g (0.21 mol) Natriumnitrit in 60 ml Wasser und rührte anschließend noch 2 h bei Raumtemp. Man erhielt eine hellgelbe klare Lösung, zu der man unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 23.0 g (0.21 mol) NaBF<sub>4</sub> in möglichst wenig Wasser

tropfte. Nach 1 h Rühren unter Eiskühlung saugte man das Diazoniumtetrafluoroborat ab und wusch mit wenig eiskalter verd.  $\text{NaBF}_4$ -Lösung nach. Sofort im Anschluß wurde das Salz in einer Lösung von 1.0 kg Kupferniträt in 1 l Wasser gelöst und diese Lösung unter starkem Rühren im Laufe eines Tages portionsweise mit einer Mischung von 4.0 g Kupferpulver und 4.0 g Kupfer(I)-oxid versetzt. Man rührte insgesamt 3 d bei Raumtemp., wobei eine starke Stickstoffentwicklung beobachtet wurde, und gab am zweiten Tag nochmals 4.0 g Kupfer(I)-oxid zu. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit einer Mischung von 800 ml Wasser und 200 ml Eisessig aufgekocht und heiß filtriert. Man kühlte auf dem Eisbad ab, saugte das Rohprodukt ab und kristallisierte mehrmals aus Ethanol/Wasser und aus Dichlormethan/*n*-Hexan um. Zur Analyse wurde bei 0.08 Torr und 115°C sublimiert. Man erhielt insgesamt 10.1 g (20%) farblose Nadeln vom Schmp. 121–122°C. — IR (KBr): 3370  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1705 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2  $\text{OCH}_2$ ), 5.65 (s, 1 H, OH), 7.58 (s, 2H), 11.33 (s, 1 H, OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (254.2) Ber. C 56.69 H 5.55  
Gef. C 56.63 H 5.67  
Molmasse 254 (MS)

2,5-Dioxo-3,6-cyclohexadien-1,3-dicarbonsäure-diethylester (*p*-Benzochinon-2,6-dicarbonsäure-diethylester) (**10**): Zu 4.0 g (16.0 mmol) **13** in 150 ml Toluol gab man 44.3 g (78 mmol) Silbercarbonat auf Celite<sup>6</sup> und kochte 30 min unter Rühren und Rückfluß. Dann filtrierte man, entfernte das Toluol und destillierte im Kugelrohr i. Vak. So erhielt man 3.1 g (78%) **10** als rotes Öl,  $n_D^{20} = 1.5096$ . — IR (KBr): 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1668 (Chinon-CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2  $\text{OCH}_2$ ), 7.11 (s, 2 Vinyl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80  
Gef. C 56.64 H 4.88  
Molmasse 252 (MS)

3,3',5,5'-Azoxybenzoltetracarbonsäure (**15**): Zur Lösung von 2.10 g (10.0 mmol) 5-Nitroisophthalsäure (**14**) in 80 ml halbkonz. Schwefelsäure gab man bei 95°C unter Rühren 0.4 g (15.0 mmol) Aluminiumflitter innerhalb von 30 min in kleinen Portionen zu. Es bildete sich ein Niederschlag und man kochte noch weitere 20 min. Schließlich wurde auf dem Eisbad abgekühlt, das Rohprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus THF erhielt man 0.90 g (48%) **15** als gelbes Pulver, das beim Trocknen bei 0.3 Torr und 190°C hellgelb wurde. — IR (KBr): 3600–2020  $\text{cm}^{-1}$ , 1735, 1700, 1620. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.48$  (t,  $J = 1$  Hz, 1H, Aromaten-H), 8.65 (t,  $J = 1$  Hz, 1H, Aromaten-H), 8.76 (d,  $J = 1$  Hz, 2H, Aromaten-H), 8.90 (d,  $J = 1$  Hz, 2H, Aromaten-H), 13.60 (s, br., 4 OH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9$  (374.3) Ber. C 51.35 H 2.69 N 7.49  
Gef. C 51.01 H 2.62 N 7.34

3,3',5,5'-Azoxybenzoltetracarbonsäure-tetramethylester (**16**): Zur Suspension von 375 mg (1.0 mmol) **15** in 22 ml Methanol tropfte man unter Eiskühlung und Rühren so lange etherische Diazomethan-Lösung, bis die Suspension gelb blieb. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt, aus Ether/*n*-Hexan umkristallisiert und schließlich bei 0.1 Torr und 230°C sublimiert. So erhielt man 360 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 248–250°C. — IR (KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.00$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.04 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 8.71 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 8.89 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 9.00 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 9.13 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_9$  (430.4) Ber. C 55.82 H 4.21 N 6.51  
Gef. C 55.90 H 4.27 N 6.61  
Molmasse 430 (MS)

Spiro[bicyclo[3.2.1]octan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6,7-dion (**18**): Zur Lösung von 32.3 g (95 mmol) 6,7-Bis(trimethylsilyloxy)spiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3,2'-[1,3]dioxolan] (**17**)<sup>21</sup> in 200 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 15.2 g (95 mmol) Brom in 150 ml absol. Dichlormethan zu. Anschließend wurden 23 g Triethylamin in weiteren 50 ml wasserfreiem Dichlormethan ebenfalls bei  $-78^\circ\text{C}$  zugetropft und noch 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotbraune Lösung wurde mit 100 ml Eis/Wasser, zweimal mit kalter 10proz. Schwefelsäure, mit 100 ml 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und schließlich mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Ether zur Kristallisation gebracht und aus Cyclohexan/Dichlormethan umkristallisiert. So erhielt man 9.5 g (51%) **18** als derbe gelbe Nadeln vom Schmp. 104–105°C. — IR (KBr): 1762  $\text{cm}^{-1}$ , 1750. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.17$  (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96 (m, 2H, CH), 3.91 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16  
Gef. C 61.13 H 6.19  
Molmasse 196 (MS)

Spiro[bicyclo[3.3.1]nonan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6,8-dion (**21**): Zu 3.0 g (0.07 mol) Diazomethan in 250 ml Ether, die mit 100 ml 2proz. KOH-Lösung unterschichtet waren, gab man unter starkem Rühren und Eiskühlung 3.9 g (0.02 mol) fein gepulvertes **18** in kleinen Portionen innerhalb von 20 min zu. Dann rührte man noch 1 h bei Eiskühlung, entfernte den Ether im Rotationsverdampfer (ohne Heizbad) und brachte die wäßrige Lösung mit verd. Salzsäure auf pH 4. Schließlich wurde mit Chloroform erschöpfend extrahiert, mit wenig gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ethanol/Cyclohexan erhielt man 2.1 g (50%) **21** als farblose Kristalle vom Schmp. 162°C (Lit.<sup>21</sup> 162–163.5°C).

Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trion (**1**): 1.7 g (8.0 mmol) **21** wurden in einer Mischung aus 30 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 150 ml Wasser verdünnt und über Nacht mit 1,2-Dichlorethan perforiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Chloroform/*n*-Hexan erhielt man 1.2 g (89%) **1** als farblose Kristalle vom Schmp. 153–154°C (Lit.<sup>21</sup> 154–155°C).

Spiro[bicyclo[3.2.1]octan-6,2'-[1,3]dioxolan]-3,7-dion (**20**): Zur Lösung von 3.43 g (10.0 mmol) **17**<sup>21</sup> in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 1.60 g (10.0 mmol) Brom in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan zu und rührte noch 10 min bei dieser Temp. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und i. Vak. destilliert, wobei ein gelbes Öl vom Sdp. 127°C/0.7 Torr erhalten wurde, aus dem durch Anreiben mit Ether 450 mg des Rohprodukts auskristallisierten. Nach Sublimation bei 0.2 Torr und 90°C und Umkristallisieren aus Ether erhielt man 400 mg (20%) **20** als farblose Kristalle vom Schmp. 110–112°C. — IR (KBr): 1745  $\text{cm}^{-1}$ , 1710. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.03$  (d,  $J = 12$  Hz, 1H), 2.58 (m, 7H), 4.16 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16  
Gef. C 61.06 H 6.32  
Molmasse 196 (MS)

2,4-Dibromspiro[bicyclo[3.2.1]octan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6,7-dion (**19**): Zur Lösung von 3.43 g (10.0 mmol) **17**<sup>21</sup> in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan tropfte man eine Lösung von 3.20 g (20.0 mmol) Brom in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan unter Eiskühlung und Rühren zu und rührte noch weitere 10 min unter Eiskühlung. Dann wurde mit Eis/Wasser hydrolysiert, mit Dichlormethan extrahiert, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser ge-

waschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Anreiben mit Ether auskristallisiert und dann bei 0.8 Torr und  $170^\circ\text{C}$  sublimiert. So erhielt man 1.95 g (55%) **19** als gelbe Kristalle vom Schmp.  $251-254^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $1775\text{ cm}^{-1}$ ,  $1762$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.06$  (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.23$  (t,  $J = 5\text{ Hz}$ , 2H, CH),  $3.38$  (d,  $J = 14\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2$ ),  $4.06$  (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ),  $4.27$  (m, 2H, CHBr).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4$  (354.0) Ber. C 33.93 H 2.85  
Gef. C 34.21 H 2.90  
Molmasse 354 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 110935-39-2 / **5**: 64860-20-4 / **6**: 64860-22-6 / **7**: 35357-34-7 / **9**: 110935-40-5 / **10**: 110935-41-6 / **11**: 72078-90-1 / **12**: 110935-42-7 / **13**: 110935-43-8 / **14**: 618-88-2 / **15**: 110935-44-9 / **16**: 110935-45-0 / **17**: 64860-14-6 / **18**: 110935-46-1 / **19**: 110935-47-2 / **20**: 31444-23-2 / **21**: 110935-48-3 / 2-Hydroxy-5-nitroisophthalsäure-dimethylester: 67294-54-6 / 5-Amino-2-hydroxyisophthalsäure-dimethylester: 67294-57-9

- <sup>1)</sup> XIX. Mitteilung: V. Hoffmann, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1006; XVIII. Mitteilung: A. Otterbach, H. Musso, *Angew. Chem.* **99** (1987) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 554; XVII. Mitteilung: G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2266.
- <sup>2)</sup> H.-M. Hutmacher, H. Krüger, H. Musso, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3118.
- <sup>3)</sup> J. E. Heller, A. S. Dreiding, B. R. O'Connor, H. E. Simmons, G. L. Buckanan, R. A. Raphael, R. Taylor, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 272.
- <sup>4)</sup> E. C. S. Jones, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1848.
- <sup>5)</sup> A. H. Lewin, T. Cohen, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 3844.
- <sup>6)</sup> V. Balogh, M. Fétison, M. Golfier, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1339.
- <sup>7)</sup> L. Gattermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893) 1844.
- <sup>8)</sup> K.-F. Wedemeyer, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. VI/1c, S. 88, Thieme, Stuttgart 1976.
- <sup>9)</sup> M. Le Guyader, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1848.
- <sup>10)</sup> B. Eistert, H. Selzer, D. Greiber, I. Caspari, *Liebigs Ann. Chem.* **659** (1962) 76; G. Quinkert, A. Moschel, G. Buhr, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2751.

[237/87]