

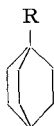
131. Synthese und Reaktionen 1-substituierter Bicyclo-[2,2,2]-octane

Untersuchungen in der Bicyclo-[2,2,2]-octan-Reihe, 2. Mitteilung

von C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss

(9. V. 58)

Am Brückenkopf substituierte Bicyclo-[2,2,2]-octane (I) sind als stereochemisch weitgehend definierte Systeme zum Studium theoretischer und mechanistischer Fragen besonders geeignet¹⁾. Trotz der Beachtung, welche diese Verbindungen daher in letzter Zeit gefunden haben, sind sie aber keineswegs leicht zugänglich geworden. Für eine vergleichende Untersuchung, über welche andernorts berichtet wird, wurden grössere Mengen des erstmals von DOERING und Mitarbeitern²⁾³⁾ erhaltenen 1-Brom- und 1-Hydroxymethylbicyclo-[2,2,2]-octans (Ia bzw. Ib) benötigt. Als Zwischenprodukt der Syn-



I a R = Br	d R = COOC ₂ H ₅
b R = CH ₂ OH	e R = H
c R = COOH	f R = OH

these dieser beiden Verbindungen kam vor allem die Bicyclooctan-1-carbonsäure (Ic) in Frage, welche von ROBERTS und Mitarbeitern⁴⁾ durch Eliminierung einer Carboxylgruppe in der entsprechenden 1,4-Dicarbonsäure hergestellt worden ist. Für unsere Zwecke war eine direktere Herstellungsweise erwünscht, was Anlass zur vorliegenden Untersuchung gab.

Der Aufbau des Bicyclo-[2,2,2]-octan-Gerüsts erfolgte durch Diensynthese in Anlehnung an ein von ALDER & SCHUMACHER⁵⁾ angegebenes Verfahren. Diese Autoren erhielten beim Erhitzen der 2-Acetoxy-3-cyclohexen-1-carbonsäure (IIa) mit Maleinsäureanhydrid das 2,3-Anhydrid der Δ^5 -Bicyclo-[2,2,2]-octen-1,2,3-tricarbonsäure (IVa), allerdings in mässiger Ausbeute⁶⁾.

Als Ausgangsmaterial diente in unserem Falle der nach HÜNIG & KAHANÉK⁷⁾ aus 1-Diäthylamino-butadien und Acrylester neuerdings leicht zugängliche *cis*-2-Diäthylamino-3-cyclohexen-1-carbonsäure-äthylester (IIb). Das Hydrochlorid dieser Verbindung spaltete beim Erhitzen Diäthylamin-hydrochlorid

¹⁾ Vgl. die Übersicht von D. E. APPLEQUIST & J. D. ROBERTS, Chemical Reviews **54**, 1065 (1954).

²⁾ W. VON E. DOERING, M. LEVITZ, A. SAYIGH, M. SPRECHER & W. P. WHELAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1008 (1953).

³⁾ Die Herstellung dieser Verbindungen ist in der Dissertation A. SAYIGH, Columbia University, New York 1952, beschrieben. Leider ist uns diese Arbeit erst nach Abschluss unserer Versuche zugänglich geworden.

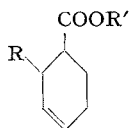
⁴⁾ J. D. ROBERTS, W. T. MORELAND & W. FRAZER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 637 (1953).

⁵⁾ K. ALDER & M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. **565**, 148 (1949).

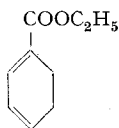
⁶⁾ Eine Verbesserung dieses Verfahrens zur Synthese von IVc beschreibt A. SAYIGH³⁾.

⁷⁾ S. HÜNIG & M. KAHANÉK, Chem. Ber. **90**, 236 (1957).

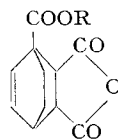
ab und ergab den auf anderem Wege sehr schwer zugänglichen Äthylester der 1,3-Cyclohexadien-carbonsäure (III). Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Maleinsäureanhydrid wurde die bicyclische Verbindung IVb in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Hydrierung von IVb über Platin lieferte das Bicyclo-[2,2,2]-octan-Derivat Va.



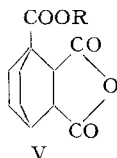
- II a) $R = \text{AcO}$; $R' = \text{H}$
 b) $R = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $R' = \text{C}_2\text{H}_5$



III

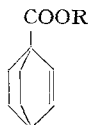


- IV a) $R = \text{H}$
 b) $R = \text{C}_2\text{H}_5$
 c) $R = \text{CH}_3$

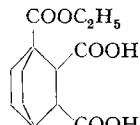


V

- a) $R = \text{C}_2\text{H}_5$
 b) $R = \text{CH}_3$



VI



VII

Vor einiger Zeit haben DOERING und Mitarbeiter ein Verfahren zur oxydativen Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride durch Erhitzen mit Bleidioxyd aufgefunden⁸⁾. Die Ausbeuten an Olefinen sind bei dieser etwas schwer zu handhabenden Reaktion leider mässig und hängen stark von der Art des verwendeten Bleidioxyds ab⁹⁾. Im Falle des Methylesters Vb betrug die Ausbeute an olefinischer Verbindung VIb nach DOERING 24%⁸⁾.

Die Resultate unserer mit dem Äthylester-anhydrid Va und aktivem Bleidioxyd nach KUHN & HAMMER¹⁰⁾ durchgeführten Versuche waren ebenfalls unbefriedigend. Bedeutend besser erfolgte hingegen die Bis-decarboxylierung der Dicarbonsäure VII nach der kürzlich von uns aufgefundenen Modifikation obiger Methode¹¹⁾. So entstand der ölige Bicycloocten-carbonsäureester VIa beim Erwärmen von VII mit Bleitetraacetat und Pyridin in benzolischer Lösung in ca. 70% Ausbeute bezogen auf umgesetzte Säure VII. Hydrierung von VIa lieferte den bekannten Ester Id⁴⁾, woraus durch Verseifung die kristalline Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäure (Ic)⁴⁾ gewonnen wurde.

Von der Säure Ic wurde das Silbersalz hergestellt und dieses mit Brom in Petroläther zum gesuchten 1-Brom-bicyclooctan Ia²⁾³⁾ in 87% Ausbeute abgebaut. Bemerkenswerterweise ist Ia durch das entsprechende Chlorderivat verunreinigt, wenn der Abbau in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wird¹²⁾.

⁸⁾ W. von E. DOERING, M. FARBER & A. SAYIGH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4370 (1952).

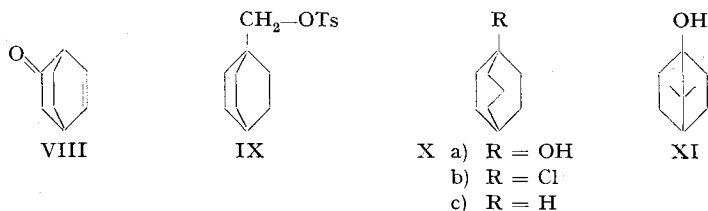
⁹⁾ W. von E. DOERING & M. FINKELSTEIN, J. org. Chemistry **23**, 141 (1958).

¹⁰⁾ R. KUHN & I. HAMMER, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

¹¹⁾ C. A. GROB, M. OHTA & A. WEISS, Angew. Chem. **70**, 343 (1958).

¹²⁾ Reaktion mit dem Lösungsmittel CCl_4 wurde beim Silbersalzzabbau der Brückenkopf-Carboxylgruppe der Apocamphersäure beobachtet. Vgl. P. WILDER & A. WINSTON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5370 (1953).

Schliesslich wurde die Struktur von Ia durch Reduktion zu Bicyclo-[2,2,2]-octan (Ie) über Nickel sichergestellt. Das zum Vergleich benötigte Ie wurde auf neuem Wege durch Reduktion von Bicyclo-[2,2,2]-5-octen-2-on (VIII)¹³⁾ nach WOLFF-KISHNER zu Bicycloocten und anschliessender Hydrierung über Platin erhalten.



Die Hydrolyse des Brückenkopfbromides Ia in wässrigem Dioxan bei 145° führte in ausgezeichneter Ausbeute zu 1-Hydroxy-bicyclo-[2,2,2]-octan (If). Diese Hydrolyse von Ia ist bereits von DOERING und Mitarbeitern²⁾³⁾ in Gegenwart von Silber-Ion durchgeführt worden.

Reduktion des Bicyclooctan-carbonsäureesters Id mit Lithiumaluminiumhydrid ergab den eingangs erwähnten Alkohol Ib, dessen p-Toluolsulfosäureester IX einer Hydrolyse bei 145° in 50-proz. Dioxan unterworfen wurde. Dabei entstand in fast quantitativer Ausbeute ein umgelagerter tertiärer Alkohol vom Smp. 201°, den wir als 1-Hydroxy-bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xa) formulieren¹⁴⁾. Behandlung des tertiären Alkohols Xa mit Thionylchlorid lieferte in ausgezeichneter Ausbeute das kristalline 1-Chlor-Derivat Xb, dessen Struktur durch Reduktion zu Bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xc)¹⁵⁾ sichergestellt wurde. Die leichte Bildung des Chlorides Xb aus dem Alkohol Xa mit Thionylchlorid¹⁶⁾ ist insofern bemerkenswert, als eine analoge Reaktion am Brückenkopf im Bicyclo-[2,2,1]-heptan-System, nämlich bei Apocamphanol (XI), undurchführbar ist¹⁷⁾. Dieser Vergleich lehrt, dass im flexibleren Bicyclo-[3,2,2]-nonan-System der Einstellung einer planaren Konfiguration des Brückenkopf-Carbonium-Ions weniger Widerstand entgegengesetzt wird.

Auf die kinetische Untersuchung der Solvolyse einiger der hier beschriebenen Verbindungen werden wir in einem anderen Zusammenhang zurückkommen.

Den KOWA CHEMICAL LABORATORIES, Tokio, sowie der HACO GESELLSCHAFT AG., Gümligen-Bern, sei für die Ausrichtung von Stipendien an M. O. bzw. E. R. bestens gedankt.

¹³⁾ C. A. GROB, H. KNY & A. GAGNEUX, *Helv.* **40**, 130 (1957).

¹⁴⁾ SAYIGH³⁾ erhielt bei der Behandlung von Ib mit HBr und ZnBr₂ ein öliges Bromid, mit ungewisser Struktur. Dieses lieferte bei der Hydrolyse in Gegenwart von AgNO₃ einen gegen CrO₃ resistenten Alkohol vom Smp. 178–179°, in welchem 1-Hydroxy-bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xa) vermutet wurde.

¹⁵⁾ K. ALDER, S. HARTUNG & G. HAUSMANN, *Chem. Ber.* **89**, 1972 (1956). Wir möchten Herrn Prof. K. ALDER, Köln, für den Identitätsnachweis unserer Verbindung Xc auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

¹⁶⁾ D. J. CRAM, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 332 (1953); C. E. BOOZER & E. S. LEWIS, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3182 (1953).

¹⁷⁾ P. D. BARTLETT & L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3184 (1939).

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

1-Diäthylamino-butadien, Sdp. $61-62^\circ/10$ Torr, Ausbeute 55–60%, und 2-Diäthylamino-3-cyclohexen-carbonsäure-äthylester (IIb), Sdp. $130-132^\circ/11$ Torr, Ausbeute 90–92%, wurden nach HÜNIG & KAHANER⁷⁾ hergestellt.

1,3-Cyclohexadien-carbonsäure-äthylester (III)¹⁸⁾. 49,5 g IIb (0,22 Mol) wurden mit der berechneten Menge Chlorwasserstoff, in Äthanol gelöst, neutralisiert. Dann wurde bei 60° unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in einem CLAISEN-Kolben im N_2 -Strom ca. 2 Std. bei 55 Torr auf $165-170^\circ$ und schliesslich kurze Zeit bei 11 Torr auf 190° erhitzt. Insgesamt destillierten 26,2 g Öl, das in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Der mit Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherextrakt lieferte nach dem Eindampfen rohes III, das unter N_2 destilliert wurde. Sdp. $90-92^\circ/11$ Torr¹⁸⁾, Ausbeute 19,5 g (58%).

$C_9H_{12}O_2$ (152,19) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 71,27 H 8,06%

1-Carbäthoxy- Δ^6 -bicyclo-[2,2,2]-octen-2,3-dicarbonensäureanhydrid (IVb). 40 g Diener III (0,263 Mol) und 27 g Maleinsäureanhydrid (0,276 Mol) wurden unter Rühren 30 Min. in einem Ölbad auf 100° und anschliessend 30 Min. auf 170° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde aus Benzol-Petroläther kristallisiert: 62,5 g (95%) IVb, Smp. $85-86^\circ$; aus Äther Smp. $86,5-87^\circ$.

$C_{13}H_{14}O_5$ (250,24) Ber. C 62,39 H 5,64% Gef. C 62,39 H 5,81%

1-Carbäthoxy-bicyclo-[2,2,2]-octan-2,3-dicarbonensäureanhydrid (Va). Eine Lösung von 66 g IVb in 200 ml Tetrahydro-furan wurde über 500 mg vorhydriertem PtO_2 hydriert. Nach Aufnahme von 1 Moläqu. Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Der nach Filtration und Eindampfen erhaltene Rückstand wurde aus Benzol-Petroläther kristallisiert: 64 g (96%) Va, Smp. $81-82^\circ$; aus Äther Smp. $82,5-83^\circ$.

$C_{13}H_{16}O_5$ (252,26) Ber. C 61,89 H 6,39% Gef. C 62,11 H 6,29%

1-Carbäthoxy-bicyclo-[2,2,2]-octan-2,3-dicarbonensäure (VII). 60 g Anhydrid Va wurden mit 238 ml einer 20-proz. $KHCO_3$ -Lösung unter Rühren auf dem Dampfbad erhitzt, bis vollständige Lösung eintrat. Dann wurden 50 ml konz. Salzsäure zugegeben, die ausgefallenen Kristalle abgenutscht und aus wässrigem Aceton umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° bis zur Gewichtskonstanz, 62,5 g (97%), Smp. $133-145^\circ$; aus Wasser Smp. $135-147^\circ$ unter Verwandlung in Anhydrid Va.

$C_{13}H_{16}O_6$ (270,27) Ber. C 57,77 H 6,71% Gef. C 57,93 H 6,71%

1-Carbäthoxy- Δ^2 -bicyclo-[2,2,2]-octen (VIa). a) Aus dem Anhydrid Va mit PbO_2 . Anhydrid Va und aktives PbO_2 ¹⁰⁾ wurden im Gewichtsverhältnis 1:2 im Mörser innig verrieben und in einem mit sehr wirksamem Kühler versehenen Schliffkolben allmählich in einem Metallbad erhitzt. Zwischen 170 und 190° setzte jeweils eine heftige, beinahe explosionsartige Reaktion unter starker Rauchentwicklung ein, welche nach wenigen Min. beendet war. Das im Kolben und an den Kühlerwänden haftende Material wurde mehrmals mit Äther extrahiert und die Extrakte eingedampft. Destillation des öligen Rückstandes lieferte bei mehreren Ansätzen von ca. 2,5 g 30–37% VIa, Sdp. $95-100^\circ/11$ Torr, neben harzigen Rückständen.

b) Aus der Dicarbonensäure VIIa mit Bleitetraacetat. In einem mit Rührer, Kühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 1-Liter-Kolben wurden 27 g (0,1 Mol) VII mit 150 ml abs. Benzol und 12 ml (0,15 Mol) abs. Pyridin versetzt. Nach Zugabe von 46,6 g ca. 95-proz. Bleitetraacetat wurde unter Durchleiten von N_2 und Rühren auf dem Dampfbad leicht erwärmt, bis klare Lösung eintrat und die ziemlich heftige Reaktion einsetzte. Nachdem die CO_2 -Entwicklung nachgelassen hatte, wurde noch 2 Std. unter Rückfluss gekocht.

¹⁸⁾ Die Struktur III ist einem bei der Elektrolyse von Benzoesäure in wässrig-äthanolischer Schwefelsäure erhaltenen Ester, Sdp. $187-192^\circ$, zugeschrieben worden; vgl. F. SOMLO, Z. Elektrochem. **35**, 264 (1929).

Dann wurde vom ausgeschiedenen Bleidiacetat abfiltriert und die benzolische Lösung mit Wasser, dann mit 2-n. Sodalösung, 2-n. Salzsäure und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde über eine Kolonne eingedampft. Destillation des öligen Rückstandes im N_2 -Strom lieferte 11,3 g (63%) VIa, Sdp. 95–96°/10 Torr; $n_D^{21} = 1,4749$.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,24) Ber. C 73,30 H 8,95% Gef. C 73,45 H 9,16%

Der Destillationsrückstand (6 g) wurde zweimal aus Äther-Petroläther kristallisiert und ergab 3 g (12%) Anhydrid Va. Die Ausbeute an VIa bezogen auf decarboxyliertes VIIa betrug somit 71%.

Aus dem Sodauszug konnten nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Äther 3,8 g eines zähen, nicht näher untersuchten Öls isoliert werden.

Obige Reaktion wurde auch in Acetonitril durchgeführt. Eine klare Lösung von 2,7 g (0,01 Mol) VIIa, 4,7 g $Pb(OAc)_4$ (0,011 Mol) und 1,6 ml abs. Pyridin (0,02 Mol) in 10 ml Acetonitril wurde auf ca. 50° erwärmt, wobei die CO_2 -Entwicklung in Gang kam. Nach Abflauen der Reaktion wurde solange bei 55° gehalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Das Reaktionsgemisch wurde dann zwischen Wasser und Petroläther verteilt, und letzterer mit verd. HCl und Wasser gewaschen. Eindampfen und Destillieren lieferten 1,13 g (63%) VIa, Sdp. 95–98°/11 Torr. Die gravimetrisch als $BaCO_3$ bestimmte CO_2 -Menge betrug 72% der Theorie.

1-Carbäthoxy-bicyclo-[2,2,2]-octan (Id). 20 g ungesättigter Ester VIa wurden in 100 ml Äthanol über 200 mg vorhydriertem PtO_2 hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand (45 Min.). Der nach dem Filtrieren und Eindampfen hinterbliebene Rückstand wurde destilliert, 19 g (94%) Öl, Sdp. 96–98°/12 Torr. Lit. Sdp. 75–76°/3 Torr⁴⁾.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,70 H 10,22%

Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäure (Ic). 12 g Ester Id wurden mit 7 g KOH in 7 ml Wasser und 40 ml Äthanol eine Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wurde im Vakuum eingedampft, mit 2-n. HCl angesäuert, mit Äther extrahiert, und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus verd. Aceton ergab 9,6 g (95%) Ic, Smp. 140,5–142°. Lit.-Smp. 140,8–141,3°⁴⁾, 140–142°³⁾.

$C_9H_{14}O_2$ Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,29 H 9,17%

Silbersalz von Ic. 9,5 g Ic (61,7 mMol) wurden in 70 ml Wasser suspendiert, mit 1-n. NaOH neutralisiert (Indikator Phenolphthalein) und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 10,5 g (61,7 mMol) Silbernitrat in 100 ml Wasser versetzt. Der weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, und 2 Tage im Hochvakuum bei 90° über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute 15,8 g (98%).

1-Brom-bicyclo-[2,2,2]-octan (Ia). 5,89 g Silbersalz von Ic (22,5 mMol) wurden in einem mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben unter Stickstoff in 40 ml abs. Petroläther (mit konz. H_2SO_4 gereinigt, Sdp. 30–60°) aufgeschlämmt. Dazu wurden unter heftigem Rühren 3,6 g (22,5 mMol) Brom (über P_2O_5 destilliert) innert 20 Min. getropft. Nach beendeter Zugabe wurde $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht, das ausgefallene Silberbromid abgenutscht und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit 10 ml 1-n. Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Säbelkolben (mit angeschlossener CO_2 -Aceton-Kühlfalle) bei 25 Torr destilliert und ergab 3,695 g (87%) eines weissen Waxes, das bei einer Badtemperatur von 120–130°/25 Torr destillierte, Smp. 62–64°. Das rohe Bromid wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert (mit CO_2 -Aceton gekühlt) und destilliert. Smp. 66–68°, Smp. in evak. Kapillare 64–65°. Lit.-Smp. 64–65°³⁾. Die Substanz war im Gas-chromatogramm an einer Siliconöl-Kolonne bei 144° einheitlich.

$C_8H_{13}Br$ Ber. C 50,81 H 6,93 Br 42,26%
(189,10) Gef. „ 51,07 „ 6,96 „ 41,98%

Der Sodaextrakt wurde mit 2-n. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert: 0,306 g (9%) der Carbonsäure Ic.

Δ^2 -Bicyclo-[2,2,2]-octen. 3,56 g (29,2 mMol) Δ^5 -Bicyclo-[2,2,2]-octen-2-on (VIII) wurden mit 10 ml Hydrazinhydrat 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 30 ml Diäthylenglycol und 3 g KOH versetzt, der Rückflusskühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt, langsam auf 220° erhitzt und diese Temperatur 1 Std. eingehalten. Nach Erkalten wurde die gesamte Apparatur mit Pentan gewaschen, Destillat und Rückstand mit Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen wurden mit 2-n. Salzsäure extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und über eine kurze Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 80°/20 Torr sublimiert. Durch Kühlen auf 0° wurden 2,3 g (73%) Δ^2 -Bicycloocten kondensiert. Smp. evak. Kapillare 115–117°. Lit.-Smp. 113–114°¹⁹⁾.

Bicyclo-[2,2,2]-octan (Ie). a) Aus Ia. 175 mg Ia (0,925 mMol) und 0,1 g KOH wurden in 5 ml Äthanol gelöst und mit ca. 0,2 g RANEY-Nickel unter Normalbedingungen hydriert. Innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. wurde die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Nach dem Filtrieren wurde mit Pentan versetzt und die Lösung zur Entfernung des Alkohols dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Pentanlösung über eine kurze Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 80°/20 Torr sublimiert. Das durch Kühlen auf 0° erhaltene Ie, 89 mg (87%), schmolz bei 171–173° (evak. Kap.) und ergab mit authentischem Ie²⁰⁾ keine Smp.-Depression.

b) Aus Bicycloocten. 2,1 g Bicycloocten (19,4 mMol) wurden in 5 ml Feinsprit und 10 ml Pentan gelöst und mit 50 mg vorhydriertem PtO₂ unter Normalbedingungen hydriert. Übliches Aufarbeiten lieferte nach Sublimation bei 80°/20 Torr 1,75 g (82%) Bicyclooctan (Ie), Smp. 172–174° (evak. Kap.).

1-Hydroxy-bicyclo-[2,2,2]-octan (If). 378 mg Bromid Ia, 0,4 g Calciumcarbonat und 13,3 ml 50-Vol.proz. Dioxan wurden im Bombenrohr 15 Std. auf 145° erhitzt. Die vom Calciumcarbonat abgesaugte Dioxanlösung wurde nach Zugabe von 25 ml Wasser sechsmal mit total 120 ml n-Pentan extrahiert, die vereinigten Pentanlösungen mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 120°/10 Torr sublimiert und ergab 227 mg If (90%), Smp. 214–215° (evak. Kap.). Lit.-Smp. 214–215°³⁾. Die Substanz war im Gas-chromatogramm an einer Carbowax-Kolonne bei 185° einheitlich.

C₈H₁₄O (126,19) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 79,90 H 11,09%

1-Hydroxymethyl-bicyclo-[2,2,2]-octan (Ib). Zu einer Suspension von 3 g LiAlH₄ in 100 ml abs. Äther wurde die Lösung von 14,45 g Ester Id in 20 ml abs. Äther unter Rühren innert 30 Min. getropft und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung wurde unter Eiskühlung nacheinander mit Wasser und konz. HCl versetzt und die entstandene klare Lösung mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand ergab bei der Destillation 10,9 g (98%) Ib, Sdp. 98–99°/10 Torr, Smp. 60–62°. Aus Petroläther unter Eiskühlung Smp. 61,5–62°. Lit.-Smp. 61,5–62,5°³⁾.

C₉H₁₆O (140,22) Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 77,28 H 11,56%

1-Tosyloxymethyl-bicyclo-[2,2,2]-octan (IX). Eine Lösung von 10,9 g Ib in 100 ml abs. Pyridin wurde mit 15,5 g Tosylchlorid versetzt und 15 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde etwas Eiswasser zugegeben, die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Äther-Petroläther lieferte 21,4 g (94%) IX, Smp. 73° und 79° (dimorph).

C₁₆H₂₂O₃S (294,40) Ber. C 65,26 H 7,53% Gef. C 65,27 H 7,74%

¹⁹⁾ R. SEKA & O. TRAMPOSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 1379 (1942).

²⁰⁾ Vgl. K. ALDER & G. STEIN, Liebig's Ann. Chem. **514**, 1 (1934).

1-Hydroxy-bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xa). 1,764 g Tosylat IX, 1,2 g Calciumcarbonat (precipit.) und 40 ml 50-Vol.proz. Dioxan wurden im Bombenrohr 14 Std. auf 145° erhitzt. Der Ansatz wurde mit zwei weiteren Ansätzen zusammen aufgearbeitet. Zu der von CaCO₃ abgetrennten Dioxanlösung wurden 120 ml Wasser gegeben, dann wurde achtmal mit total 400 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Der Rückstand wurde bei 120°/10 Torr sublimiert und lieferte 2,383 g (95%) Xa, Smp. 199–201° (evak. Kap.). Die Substanz verhielt sich bei der Gas-chromatographie an einer Carbowax-Kolonne bei 180° einheitlich. Von CrO₃ in Eisessig bei 18° wurde sie nicht angegriffen.

C₉H₁₆O (140,22) Ber. C 77,09 H 11,50% Gef. C 76,82 H 11,39%

1-Chlor-bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xb). Zu 5 g Thionylchlorid wurde 1 g Alkohol Xa innert 10 Min. portionenweise unter Umschütteln gegeben, wobei heftige Gasentwicklung stattfand. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 1 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss gekocht, nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt und dreimal mit total 50 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen wurden mit 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Sublimation des Rückstandes bei 100°/10 Torr ergab 1,041 g (92%) etwas klebrige Substanz, Smp. 98–101° (evak. Kap.). Zur Analyse wurde Xb nochmals sublimiert, Smp. 100–103° (evak. Kap.). Die Substanz war bei der Gas-chromatographie über eine Siliconöl-Kolonne bei 144° einheitlich.

C₉H₁₅Cl (158,67) Ber. C 68,12 H 9,53% Gef. C 68,14 H 9,59%

Bicyclo-[3,2,2]-nonan (Xc). Zu einer siedenden Lösung von 378 mg Chlorid Xb in 15 ml abs. Äthanol wurde 1 g Natrium innert 30 Min. portionenweise gegeben. Nach dem Erkalten wurde mit 30 ml Wasser versetzt, die ausgefallenen Kristalle dreimal mit Pentan (total 50 ml) extrahiert, die Pentanlösung zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 70°/10 Torr sublimiert, und ergab 277 mg (94%) Xc, Smp. 157–159° (evak. Kap.). Die Substanz war bei der Gas-chromatographie über eine Carbowax-Kolonne bei 141° einheitlich.

C₉H₁₆ (124,22) Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. C 87,03 H 13,10%

Die Analysen wurden teils in unserem Mikrolabor (Leitung E. THOMMEN), teils im Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Dr. H. GYSEL), ausgeführt.

SUMMARY

Known procedures for the synthesis of the bridgehead-substituted bicyclo-[2,2,2]-octanes Ia, b, c, d and f have been modified and improved.

The oxidative bis-decarboxylation of an α,β -dicarboxylic acid by lead tetraacetate and pyridine, in good yield, is described.

Hydrolysis of the tosylate of 1-(hydroxymethyl)-bicyclo-[2,2,2]-octane Ib affords 1-hydroxy-bicyclo-[3,2,2]-nonane (Xa) by rearrangement. The latter compound was converted into bicyclo-[3,2,2]-nonane (Xc) *via* the bridgehead chloro derivative Xb.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel