

Spitze des Moleküliions ($m/e = 398$) in vergleichbarer Intensität die Spitze der Molekülhälfte ($m/e = 199$)^[8].

Eingegangen am 19. Oktober 1965 [Z 90]

[1] IX. Mitteilung zur Chemie nucleophiler Carbene. — VIII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick, B. Lachmann u. E. Schikora, Chem. Ber. 98, 3170 (1965).

[2] J.-J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.

[3] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

[4] H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); siehe auch H. Quast u. E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 691 (1965).

[5] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilaule, R. Baralle u. C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France 1964, 2857.

[6] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958), dort Formel V; 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[7] Wir danken Dr. H. Rehling (Farbwerke Hoechst) für die Messungen.

[8] Vgl. H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

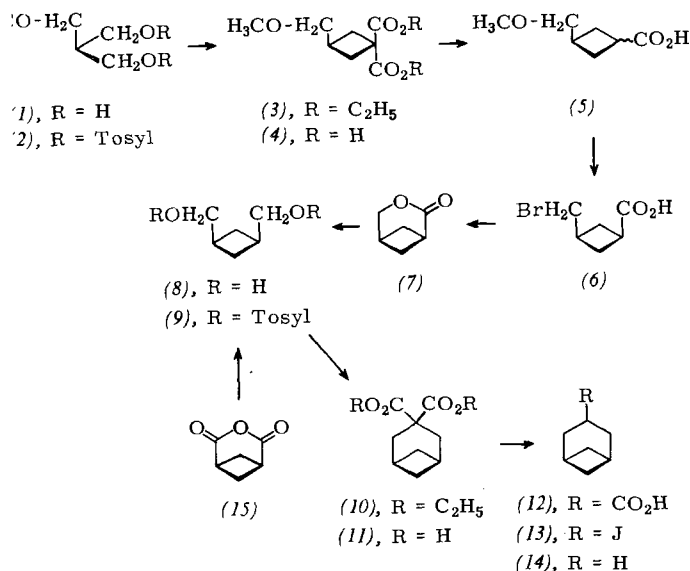
Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans

Von Prof. Dr. H. Musso und Dipl.-Chem. K. Naumann

Chemisches Institut der Universität Marburg und
Chemisches Institut der Ruhr-Universität Bochum^[1]

Versuche zur Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans (Norpins) (14) waren bisher erfolglos^[2]. Um die 1,4-Wechselwirkung in der Wannenform des Cyclohexans studieren zu können, haben wir diese Verbindung jetzt auf folgende Wege dargestellt:

Methoxymethyl-malonsäurediäthylester wird mit LiAlH_4 zum 2-Methoxymethyl-1,3-propandiol (1) ($K_p = 139^\circ\text{C}/12$ Torr, 59 %) reduziert, dessen Ditosylat (2) ($F_p = 166^\circ\text{C}$, 81 %) nach der Methode von Buchta^[3] mit Malonsäurediäthylester 3-Methoxymethylcyclobutan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (3) ($K_p = 97-99^\circ\text{C}/0,7$ Torr, 63 %) ergibt. Die durch Verseifen erhaltene Säure (4) ($F_p = 123^\circ\text{C}$, 100 %) decarboxyliert beim Erhitzen auf 160°C , wobei ein Gemisch aus cis- und trans-3-Methoxymethylcyclobutan-1-carbonsäure (5) ($K_p = 140^\circ\text{C}/11$ Torr, 93 %) anfällt, in dem nach dem Gaschromatogramm der Methylester die cis-Säure mit 55 % überwiegt. Mit Bromwasserstoff erhält man aus (5) ein Gemisch von cis- und trans-3-Brommethylcyclobutan-1-carbonsäure (6) ($K_p = 100^\circ\text{C}/0,8$ Torr, 65 %)^[4]. Mit Silber-



oxid geht die cis-Säure (6) leicht in das bicyclische Lacton (7) ($F_p = 75^\circ\text{C}$) über, das sich mit 63 % Ausbeute isolieren läßt. Bei der Reduktion von (7) mit LiAlH_4 entsteht cis-1,3-Dihydroxymethylcyclobutan (8) ($K_p = 92^\circ\text{C}/1$ Torr, 79 %), das sich analog auch aus cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäureanhydrid (15)^[5] darstellen läßt. Das Ditosylat (9)^[5a] ($F_p = 79^\circ\text{C}$, 71 %) von (8) wird wieder mit Malonester zum Norpinan-3,3-dicarbonsäurediäthylester (10) ($K_p = 98^\circ\text{C}/1$ Torr, 54 %) umgesetzt, und die entsprechende Säure (11) ($F_p = 172^\circ\text{C}$, 89 %) zur Norpinan-3-carbonsäure (12) ($F_p = 48^\circ\text{C}$, 99 %) decarboxyliert. (12) läßt sich mit Bleitetraacetat, Jod und Licht^[6] in 3-Jodnorpinan (13) ($K_p = 210^\circ\text{C}$, Rohausbeute 90 %) umwandeln, in dem das Jod reduktiv entfernt wird. Mit LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran ist die Enthalogenierung nicht vollständig, Lithium in tert-Butanol oder Wasserstoff über Raney-Nickel in Gegenwart von Triäthylamin aber liefern ein jodfreies Produkt aus dem gaschromatographisch^[7] Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan) (14) in Form von angenehm riechenden, farblosen Kristallen ($F_p = 54^\circ\text{C}$) abgetrennt wird. Die Retentionszeiten im Gaschromatogramm^[8] betragen: n-Pentan 3,5, Norbornan 5,3, (14) 5,7 min.

Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 94]

[1] Derzeitige Anschrift: Marburg, Bahnhofstraße 7.

[2] S. Beckmann u. O. S. Ling, Chem. Ber. 94, 1899 (1961); 97, 2407 (1964).

[3] E. Buchta u. K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. 648, 36 (1961); E. Buchta u. W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. 666, 81 (1963); E. Buchta u. S. Billenstein, Naturwissenschaften 51, 383 (1964).

[4] Die Säure (6) wurde bereits von K. B. Wiberg, D. S. Connor u. G. M. Lampman, Tetrahedron Letters 1964, 531, erhalten aber nicht näher charakterisiert

[5] E. R. Buchmann u. D. H. Deutsch, Techn. Rep. Calif. Inst. Technol. 1951, 120.

[5a] Anmerkung bei der Korrektur: (8) und (9) sind inzwischen auch von N. L. Allinger u. L. A. Tushaus, J. org. Chemistry 30, 1945 (1965), über (15) dargestellt worden.

[6] D. H. R. Barton u. E. P. Serebryakov, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 309.

[7] Präparativ: Wilkens Autoprep, Säule SE 30, 103°C , H₂.

[8] Analytisch: Perkin-Elmer F 6, Säule 1 G 1, 90°C , N₂.

Synthese von 1-Alkyl-2,6-dilithiumbenzol und von 2-Alkylisophthalsäuren

Von Dr. F. M. Stoyanovitsch und Prof. Dr. B. P. Fedorov

N.D.Zelinski-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Metalliert man tert.-Butylphenylsulfon (1) in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) bei -60°C im Verlauf von 8 bis 10 Std. mit einem Überschuß an Alkylolithium oder bei -10°C im Verlauf von 3 Std. mit einem Mol Alkylolithium und carbonisiert anschließend, so entsteht mit 40 bis 45 % Ausbeute 2-(tert.-Butylsulfonyl)-benzoesäure (2). Die Struktur der Säure wurde durch Synthese aus 2-Mercaptobenzenoesäure (3) bewiesen.

