

## HANS-DIETER SCHARF und FRIEDHELM KORTE

Präparative photochemische Synthesen, III<sup>1)</sup>

## Eine einfache Synthese der Norcaryophyllensäuren

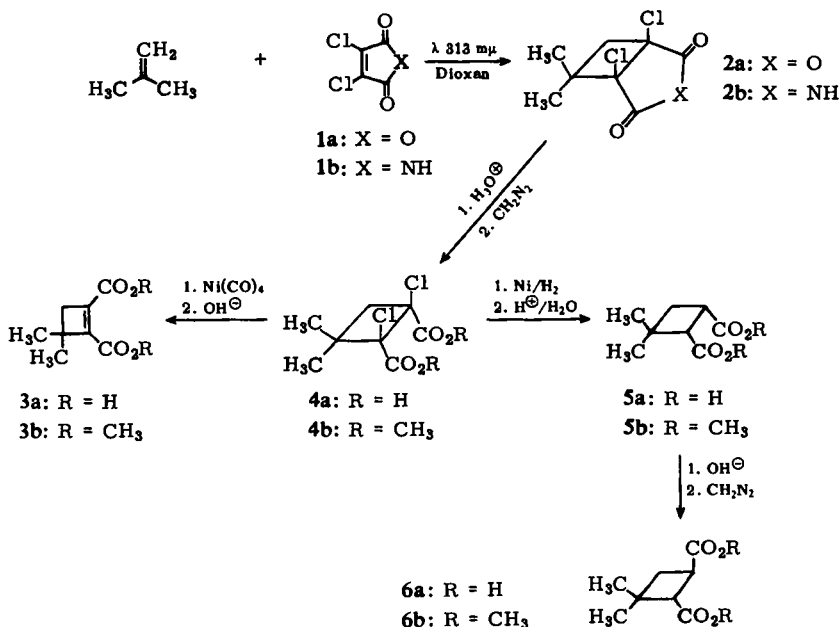
Aus der Shell-Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloß Birlinghoven-Siegbreis

(Eingegangen am 29. April 1965)

Dichlormaleinsäureanhydrid und das entsprechende Imid werden in einer photochemischen Basisreaktion an Isobutylen cycloaddiert. Dabei entstehen stereospezifisch die entsprechenden Derivate der *cis*-1.2-Dichlor-norcaryophyllensäure, die durch Enthalogenierungsreaktionen in die Dehydro- und in die racemischen *cis*- und *trans*-Norcaryophyllensäuren übergeführt werden.

PMR-Daten und  $pK_a$ -Werte dieser Substanzen werden angegeben.

D-3.3-Dimethyl-*trans*-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) entsteht neben anderen Produkten beim oxydativen Abbau des Sesquiterpens Caryophyllen<sup>2)</sup> und ist als D-Norcaryophyllensäure bekannt. Die racemische Säure und ihre Isomeren wurden von Rydon<sup>3)</sup> und später von Dawson und Ramage<sup>4)</sup>, ausgehend von der  $\beta,\beta$ -Dimethyl-



<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. D. Scharf und F. Korte, Angew. Chem. 77, 452 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 429 (1965).

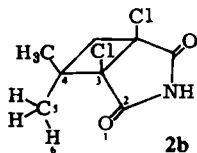
<sup>2)</sup> W. C. Evans, G. R. Ramage und J. L. Simonsen, J. chem. Soc. [London] 1934, 1806; G. R. Ramage und J. L. Simonsen, ebenda 1935, 532; L. Ruzicka und W. Zimmermann, Helv. chim. Acta 18, 219 (1935).

<sup>3)</sup> H. N. Rydon, Chem. and Ind. 1935, 557.

<sup>4)</sup> T. L. Dawson und G. R. Ramage, J. chem. Soc. [London] 1936, 593; 1951, 3382.

adipinsäure, in mehrstufiger Synthese nach *Fuson* und *Tsi Yu Kao*<sup>5)</sup> synthetisiert und in die optischen Antipoden gespalten<sup>6)</sup>. Im Rahmen unserer Photocycloadditionen von Dihalogenmaleinsäure-Derivaten an Olefine<sup>1,7)</sup> ergab sich nun ein eleganter Weg, die Norcaryophyllensäuren präparativ einfach darzustellen.

Die Belichtung einer Lösung von Dichlormaleinsäure-imid (**1b**) und Isobutylen in Dioxan bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge  $>300\text{ m}\mu$  ergibt *cis*-1,2-Dichlor-norcaryophyllensäure-imid (**2b**) in Ausbeuten bis zu 85%. Dichlormaleinsäureanhydrid (**1a**) reagiert unter analogen Bedingungen nur durch Sensibilisation mit Benzophenon<sup>8)</sup> in einer für präparative Zwecke genügend großen Geschwindigkeit zum Anhydrid der *cis*-1,2-Dichlor-norcaryophyllensäure (**2a**), das mit heißem Wasser zur Dicarbonsäure **4a** hydrolysiert wird. Die Hydrolyse des Imids **2b** ist erst nach mehrstündigem Kochen mit verd. Schwefelsäure vollständig. Hier macht sich offenbar die sterische Hinderung durch die  $\gamma$ -Methylgruppen bemerkbar, denn bei dem einfachen *cis*-1,2-Dichlor-cyclobutandicarbonsäure-(1,2)-imid<sup>7)</sup> ist die Verseifungszeit unter analogen Bedingungen um den Faktor 20 verkürzt. Dies ist mit den Kenntnissen über die sterisch gehinderte Säurehydrolyse von Amiden<sup>9)</sup> in Übereinstimmung und bestätigt die Newmansche Sechserregel<sup>10)</sup>.



Auch die Veresterung der Dicarbonsäure **4a** mit Methanol/HCl ergibt nur Gemische, zu etwa 80% aus Monomethylester und nur etwa 20% aus dem Dimethylester **4b** bestehend. Wir haben deshalb diese Gemische zur Gewinnung des Dimethylesters mit Diazomethan nachverestert und erhielten dann ein einheitliches Produkt. Bei den Ansätzen mit **1a** ist es angebracht, das Addukt **2a** nicht direkt aus den bestrahlten Lösungen zu isolieren, sondern zunächst die Dicarbonsäure **4a** zu gewinnen. **4a** läßt sich dann leicht mit Thionylchlorid in das Anhydrid **2a** zurückverwandeln. Die Identität dieses Produktes mit dem direkten Photoaddukt wurde erbracht.

Die Enthalogenierung des Dimethylesters **4b** gelingt am besten mit Nickel<sup>11)</sup>. Beim Kochen mit Raney-Nickel entsteht der *cis*-Norcaryophyllensäure-dimethylester (**5b**), der wechselnde Mengen (10–30%) Dehydronorcaryophyllensäure-dimethylester (**3b**) enthält. Offenbar besteht die Wirkung des Raney-Nickels zunächst in einer Eliminierung des Chlors unter Bildung von **3b**, das dann zu **5b** hydriert wird. Für die Darstellung des reinen ungesättigten Esters **3b** aus **4b** war deshalb die Behandlung mit Nickeltetracarbonyl in der Hitze nach *Criegee* und *Schröder*<sup>11)</sup> das geeignete Reagenz. Der ungesättigte Ester **3b** ist thermisch empfindlich. Schon oberhalb 150° spaltet er zu dem isomeren 4-Methyl-pentadien-(1,3)-dicarbonsäure-(2,3)-

5) R. C. Fuson und Tsi Yu Kao, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1536 (1929).

6) H. N. Rydon, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1340.

7) H. D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 764 (1965).

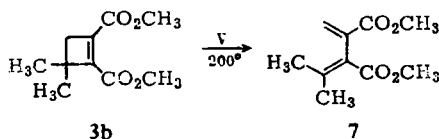
8) Nach G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 997 (dort 1004) (1960); G. O. Schenck und R. Wolgast, Naturwissenschaften **49**, 36 (1962); G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mansfeld, W. Metzner, R. Steinmetz, I. v. Wilucki, R. Wolgast und C. H. Krauch, Angew. Chem. **73**, 764 (1961).

9) E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **24**, 397 (1900).

10) M. S. Newman, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4783 (1950); M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 206, John Wiley and Sons Inc. London 1956.

11) R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959).

dimethylester (7) auf. Eine derartige Spaltung von Cyclobutenderivaten ist eine bekannte Erscheinung, die schon von *Roberts* und *Sauer*<sup>12)</sup> sowie von *Alder* und *Dortmann*<sup>13)</sup> an speziellen Beispielen beschrieben und von *Vogel*<sup>14)</sup> sowie *Criegee* und Mitarbb.<sup>15)</sup> systematisch untersucht wurde. Aus neuerer Zeit sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von *Adam*<sup>16)</sup> und die mechanistischen Betrachtungen zum stereochemischen Verlauf dieser Öffnungsreaktion von *Woodward*<sup>17)</sup> zu nennen.



Die Spaltung ist beim einmaligen Durchgang durch eine mit Glasperlen gefüllte, 200° heiße Temperaturzone vollständig. Die Struktur von 7 konnte durch Analyse und PMR-Messungen gesichert werden. Durch alkalische Verseifung des *cis*-Esters 5b ist die *cis*-Norcaryophyllensäure nur in geringer Ausbeute erhältlich. Es entstehen dabei durch Epimerisierung immer Gemische aus *cis*- und *trans*-Norcaryophyllensäure, die sich bei längerem Erhitzen in alkalischem Milieu ganz in die racemische *trans*-Säure 6a umlagern lassen. Die Darstellung der reinen racemischen *cis*-Säure 5a gelingt dagegen gut durch katalytische Hydrierung der Dehydronorcaryophyllensäure (3a), leicht erhältlich durch alkalische Verseifung ihres Dimethylesters.

Es ist noch zu bemerken, daß es uns nicht gelang, 2b mit Nickeltetracarbonyl zum Imid der Dehydronorcaryophyllensäure zu enthalogenieren<sup>18)</sup>. Auch Raney-Nickel verändert 2b nicht.

Die Reaktion von photoangeregtem Maleinsäureanhydrid selbst mit Isobutylen unter gleichen Bedingungen verläuft völlig andersartig. Während 1a,b — wie beschrieben — ausschließlich monomere Cycloaddukte ergibt, erhält man mit Maleinsäureanhydrid ein copolymeres Produkt mit regulären (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)-Einheiten. Monomere Addukte konnten wir nicht finden.

Diese Befunde entsprechen der bekannten Neigung des Maleinsäureanhydrids zu Homo- und Copolymerisation beim Vorhandensein radikalischer Initiatoren<sup>19)</sup>. Die

<sup>12)</sup> J. D. Roberts und C. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 (1949).

<sup>13)</sup> K. Alder und H. A. Dortmann, Chem. Ber. **85**, 556 (1952).

<sup>14)</sup> E. Vogel, Angew. Chem. **66**, 640 (1954); Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 (1958).

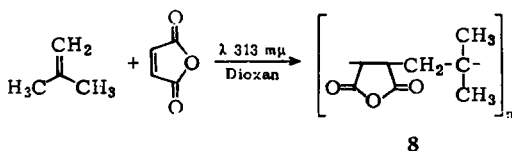
<sup>15)</sup> R. Criegee, W. Hörauf und W. D. Schellenberg, Chem. Ber. **86**, 126 (1953); R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959); R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).

<sup>16)</sup> W. Adam, Chem. Ber. **97**, 1811 (1964).

<sup>17)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

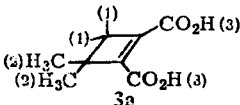
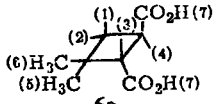
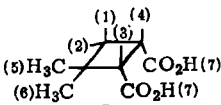
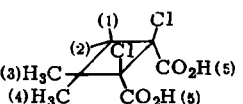
<sup>18)</sup> Cyclische Fünfringderivate der ungesättigten Säure 3a scheinen nach unserer Kenntnis bisher noch nicht beschrieben zu sein. W. H. Perkin (J. chem. Soc. [London] **65**, 950 (1894)) versuchte vergeblich, die Cyclobuten-dicarbonsäure-(1.2) zu anhydridisieren.

<sup>19)</sup> Monsanto Chemical Co. (Erf. R. H. Reinhardt), Amer. Pat. 3073805, C. A. **58**, 8112h (1963); (Erf. J. H. Johnson und J. E. Fields), Amer. Pat. 2892736, C. A. **54**, 9315c (1960); (Erf. J. H. Johnson), Amer. Pat. 2913437, 2938016, C. A. **54**, 7126i, 19024h (1960); Monsanto Chemical Co., Brit. Pat. 851237, C. A. **55**, 14995i (1960); Sh. Iwatsuki, Yo. Tanaka und Yu. Yamashita, J. chem. Soc. Japan, **67**, 1467 (1964); Sh. Iwatsuki und Yu. Yamashita, ebenda **67**, 1470 (1964); C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 134, J. Wiley and Sons, N. Y. 1957.



strahlungsinduzierte Copolymerisation<sup>20)</sup> ist zwar vereinzelt in der Literatur erwähnt, aber in Bezug auf den Mechanismus und die Struktur der Produkte noch nicht genauer untersucht. Zur Strukturbestätigung der Säuren **3a**–**6a** haben wir die aus den PMR-Spektren berechneten Abschirmungsparameter, Kopplungskonstanten und Protonenverteilungen sowie die  $pK_a$ -Werte in einer Tabelle zusammengestellt.

$pK_a$ -Werte und PMR-Konstanten der Norcaryophyllensäuren

	$pK_a$			Abschirmungsparameter (TMS = 10)		Kopplungskonstanten $J_{ab}$		Protonenverteilung
	1.	2.	$\Delta pK_a$					
	2.7	9.1	6.4	(1) 7.535 (2) 8.65 (3) -0.4	0 0 0			1.98 6.07 2.02
<b>3a</b>								
	3.8	5.5	1.7	(1) 8.063 ± 0.001 (2) (3) 6.920 ± 0.001 (4) 6.693 ± 0.001 (5) 8.81 (6) 8.92 (7) 0.0	(1.2)  (1.4) 9.64 ± 0.10 (2.4) 9.64 ± 0.10 (1.3) -0.53 ± 0.05 (2.3) -0.53 ± 0.05 (3.4) 9.38 ± 0.14		(5.6) 5.86 (1.2) 2.05 (3.4) 1.91 (7) 2.20	
<b>6a</b>								
	4.0	6.5	2.5	(1) 8.151 ± 0.002 (2) 7.666 ± 0.003 (3) 6.931 ± 0.003 (4) 6.673 ± 0.004 (5) 8.94 (6) 8.71 (7) 0.3	(1.2) 11.05 ± 0.21 (2.4) 9.08 ± 0.24 (1.4) 9.58 ± 0.29 (1.3) 2.31 ± 0.14 (2.3) -0.38 ± 0.19 (3.4) 8.58 ± 0.37		(1) 1.05 (2) 1.05 (3.4) 1.73 (5) 3.03 (6) 3.10 (7) 2.04	
<b>5a</b>								
	2.6	4.4	1.8	(1) 7.71 (2) 7.00 (3) 8.80 (4) 8.50 (5) -1.18	(1.2) 13.95		(1) 0.96 (2) 0.96 (3) 2.99 (4) 3.02 (5) 2.06	
<b>4a</b>								

Das Zweispinsystem der Dehydronorcaryophyllensäure (**3a**) zeigt ein einfaches PMR-Spektrum. Ringprotonen bzw. Methylprotonen sind (weil die Ebene des Vierlings Symmetrieebene ist) jeweils unter sich äquivalent. Die Abschirmungsparameter der Ringprotonen (1) stimmen gut mit den von Seebach<sup>21)</sup> für die entsprechenden Protonen des Cyclobuten-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylesters angegebenen überein. In dem Zweispinsystem der *cis*-1.2-Dichlor-norcaryophyllensäure (**4a**) ist die Äquivalenz aufgehoben. Die Methylprotonen (3) und (4) zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen, und die Ringprotonen bilden erwartungsgemäß ein ab-System.

In den Vierspinsystemen der Säuren **6a** und **5a** wird durch Linienüberlappung die Analyse kompliziert. Alle gemessenen Frequenzen und Intensitäten werden jedoch durch den maschinengerechneten Satz von Werten erfüllt, der in der Tab. angegeben ist.

<sup>20)</sup> Mit energiereicher Strahlung: *Esso Research and Eng. Co.*, Dtsch. Bundes-Pat. 1025626, C. A. 54, 21870a (1960); mit UV-Strahlung: G. O. Schenck und R. Steinmetz, *Bull. Soc. chim. belges* 71, 781 (dort 792) (1962).

<sup>21)</sup> D. Seebach, *Chem. Ber.* 97, 2953 (1964).

Die berechneten Kopplungskonstanten für die geminalen und vicinalen Protonen stimmen in ihren absoluten Werten ausgezeichnet mit den von Lustig<sup>22)</sup> publizierten überein, der 1.1.2.2-tetrasubstituierte Cyclobutane untersucht hat.

Sehr gute Übereinstimmung fanden wir weiterhin zwischen den  $pK_a$ -Werten unserer *cis*- und *trans*-Norcaryophyllensäuren mit den von Bode<sup>23)</sup> publizierten Werten für die *cis*- und *trans*-Cyclobutandicarbonsäuren<sup>24)</sup>. Die Regel, daß die Differenz der  $pK_a$ -Werte der ersten und zweiten Stufe für *trans*-ständige Säuregruppen immer kleiner ist als für die entsprechenden *cis*-ständigen, ist hier erfüllt und wurde auch von De Mayo<sup>25)</sup> an stereoisomeren Bicyclo[4.2.0]octan-dicarbonsäuren bestätigt.

Die Autoren danken Herrn Dr. Weitkamp, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H. für die Aufnahme und Berechnung der PMR-Spektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Unter Mitarbeit von R. Dittmar)

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. PMR-Messungen wurden mit einem Trüb-Täuber KIS 90 MHz aufgenommen, mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Als Lösungsmittel diente Deuteroaceton.

**Reaktionsgefäß und Prozedur:** In einem zylindrischen Glasgefäß von etwa 1 l Inhalt ist zentral ein wassergekühlter, doppelwandiger Tauchschaft aus Pyrexglas angebracht, der einen Quecksilber-Hochdruckbrenner als Lichtquelle<sup>26)</sup> enthält. Das Gefäß ist mit zwei Intensivkühlern bestückt, die mit Hilfe einer automatisch gekühlten Kältesole auf  $-20^\circ$  gekühlt werden. Der Reaktionsraum ist durch zwei  $P_4O_{10}$ -haltige Trockenrohre vor der Luftfeuchtigkeit geschützt. Die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines Magnetrührers umgewälzt. Das als Lösungsmittel verwendete Dioxan wurde durch Abdestillieren über Natrium und nachfolgende Filtration durch  $Al_2O_3$  von Wasser und Peroxyden befreit.

*cis*-1.2-Dichlor-norcaryophyllensäure-imid (**2b**): 7.0 g **1b**<sup>27)</sup> werden in einer Mischung von 45 ccm gereinigtem Dioxan und 20 ccm flüssigem *Isobutyl*en in einer 100 ccm fassenden verkleinerten Ausführung der oben beschriebenen Apparatur mit einem Quecksilberbrenner<sup>28)</sup> 18 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Schmp.  $152-153^\circ$ . Ausb. 7.5 g (80%).

$C_8H_9Cl_2NO_2$  (222.1) Ber. C 43.2 H 4.06 Cl 32.0 N 6.31  
Gef. C 43.4 H 4.0 Cl 32.0 N 6.3

<sup>22)</sup> E. Lustig, J. chem. Physics **37**, 2725 (1962).

<sup>23)</sup> H. Bode, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 332 (1934).

<sup>24)</sup> *cis*-Säure:  $pK_{a1} = 4.20$ ,  $pK_{a2} = 6.56$  ( $\Delta pK_a = 2.36$ ); *trans*-Säure:  $pK_{a1} = 3.77$ ,  $pK_{a2} = 5.63$  ( $\Delta pK_a = 1.86$ ).

<sup>25)</sup> P. de Mayo, Canad. J. Chem. **42**, 2828 (dort 2829) (1964).

<sup>26)</sup> Q 600, Quarzlampengesellschaft mbH., Hanau. Strahlungsfluß:

$\lambda$ (m $\mu$ )	302	313	334	366
Watt	2.22	4.5	0.59	7.4
Mol-Quanten $\cdot 10^{-2}$ /Stde.	2.0	4.2	0.5	8.1

<sup>27)</sup> Verbesserte Darstellung siehe H. D. Scharf und F. Korte<sup>7)</sup>.

<sup>28)</sup> Philips HPK 125, Strahlungsfluß:

$\lambda$ (m $\mu$ )	302	313	334	366
Watt	1.4	3.1	0.4	5.1
Mol-Quanten $\cdot 10^{-2}$ /Stde.	1.26	2.9	0.4	5.6

*cis*-1.2-Dichlor-norcaryophyllensäure (4a): Eine Lösung von 60 g Dichlormaleinsäureanhydrid (1a)<sup>29</sup> und 4 g Benzophenon in 600 ccm reinem Dioxan werden mit 200 ccm flüssigem Isobutylen gemischt und in der oben beschriebenen Apparatur 24 Stdn. bei Raumtemperatur bestrahlt. Dioxan und überschüss. Isobutylen werden danach abdestilliert und der Rückstand mit 300 ccm heißem Wasser geschüttelt, bis die Mischung erkaltet ist. Die trübe Lösung filtriert man durch Kieselgur, sättigt das Filtrat mit Natriumchlorid und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und der Äther verdampft. Der honigartige Rückstand (ca. 80 g) wird vorsichtig in der Kälte in 2*n* NaOH gelöst, so daß die Lösung nur schwach alkalisch reagiert, und abermals ausgeäthert. Diese ätherische Lösung wird verworfen. Die wäbr. Lösung wird darauf mit Aktivkohle geschüttelt und erneut durch Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Natriumchlorid gesättigt und wiederum ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers kristallisiert die zurückbleibende Säure bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stdn. 4a ist aus Toluol umkristallisierbar. Ausb. ca. 65 g (74%, bez. auf 1a), Schmp. 129°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (241.1) Ber. C 40.19 H 4.48 Cl 29.45 Gef. C 40.1 H 3.9 Cl 29.3

Dieselbe Säure 4a ist, wenn auch schwieriger, durch Hydrolyse des Imids 2b zugänglich: 10.0 g 2b werden in 200 ccm 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht, bis beim Erkalten kein Imid 2b mehr auskristallisiert (ca. 70–80 Stdn.). Danach wird mit Aktivkohle geschüttelt, die wäbr. Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 7.0 g (64%) 4a.

*cis*-1.2-Dichlor-norcaryophyllensäureanhydrid (2a): 50 g Dicarbonsäure 4a werden mit 200 ccm reinem Thionylchlorid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird das überschüss. Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp.<sub>0.01</sub> 63°, Ausb. 45 g (97%) 2a, Schmp. 90° (aus Ligroin). IR-Absorption ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1805 (stark), 1860, 1880/cm (schwach).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$  (223.1) Ber. C 43.1 H 3.61 Cl 31.80 Gef. C 43.2 H 3.6 Cl 31.9

Dimethylester 4b: 70 g Dicarbonsäure 4a werden in 150 ccm absol. Methanol gelöst, die Lösung unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Methanol/Wasser-Gemisch wird danach unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Mono- und Diester, das durch Nachveresterung mit Diazomethan vollständig in den Diester übergeführt werden muß. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.2</sub> 82°, Schmp. 83° (aus Petroläther), Ausb. 70 g (78%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (269.1) Ber. C 44.65 H 5.17 Cl 26.35 Gef. C 44.8 H 5.1 Cl 26.30

*DL*-*cis*-Norcaryophyllensäure-dimethylester (5b): 15 g 4b in 200 ccm Methanol werden mit 30 g frisch mit Wasserstoff beladenem, in Methanol aufgeschwämmtem Raney-Nickel versetzt. Die Mischung erwärmt sich und wird zusätzlich 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird dann vom Raney-Nickel abgesaugt und das Nickel mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. vom Methanol befreit, der Rückstand mit Wasser geschüttelt, ausgeäthert und die ätherischen Lösungen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.01</sub> 40–44°,  $n_D^{20}$  1.4540, Ausb. 11 g eines Gemisches von ca. 70% 5b und ca. 30% Dehydronorcaryophyllensäure-dimethylester (3b). (Gaschromatographisch ermittelte Werte; Säule: Silicongum 4 m, 4 mm Durchmesser, Gas:  $\text{N}_2$ , Druck: 1.5 kg/cm<sup>2</sup>, Temperatur: 160°. Rückhaltezeit: 5b 15.1 Min., 3b 13.6 Min.)

<sup>29</sup> Darstellung: A. Baskakov und N. N. Melnikov, J. allg. Chem. (russ.) 24, 1216 (1954) (Engl. Übers.: J. Gen. Chem. USSR 24, 1205 (dort 1206) (1964)), C. A. 49, 12484d (1955).

Zur Gewinnung des reinen DL-*cis*-Esters **5b** aus dem obigen Gemisch ist eine Nachhydrierung notwendig, die in Methanol mit  $\text{PtO}_2$  als Katalysator vorgenommen wird. Die Ausb. an reinem Ester **5b** (bez. auf eingesetztes Gemisch) ist quantitativ. Sdp.<sub>0.01</sub> 42°,  $n_D^{20}$  1.4447.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.8 H 8.1

DL-*trans*-Norcaryophyllensäure (**6a**): 6.0 g DL-*cis*-Ester **5b** werden in einer Lösung von 80 ccm Methanol, 20 ccm Wasser und 3.8 g Natriumhydroxyd 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Methanols i. Vak. wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die saure Lösung wird darauf mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Die nach Abdampfen des Äthers hinterbleibende Säure kristallisiert beim Stehenlassen bei Raumtemperatur. Zur Umkristallisation löst man die Säure in wenig Wasser und versetzt mit einigen ccm konz. Salzsäure oder leitet Chlorwasserstoff ein. Schmp. 148° (Lit.<sup>4</sup>): 148--149°, Ausb. 5.0 g (97%).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.9 H 7.0

Dehydronorcaryophyllensäure-dimethylester (**3b**): 20.0 g Dichlorester **4b** werden in einer Mischung von 75 ccm Benzol, 25 ccm Dimethylformamid und 35 ccm Nickeltriacetylaceton 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Die vereinigten benzolischen Lösungen trocknet man und arbeitet in der üblichen Weise auf. Fraktionierung des Rückstandes ergibt 11.8 g (80%) **3b**, Sdp.<sub>0.01</sub> 36°,  $n_D^{20}$  1.4638.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.7 H 7.1

UV( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  232 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.0). IR (kapillar):  $\nu_{\text{CO}}$  1710 und 1730,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1630/cm. PMR ( $\text{CCl}_4$ , TMS = 10)<sup>30</sup>: Ringprotonen: Singulett bei  $\tau$  = 7.58 (2.10 Protonen); Methylprotonen: Singulett bei  $\tau$  = 8.67 (6.00 Protonen); Methoxyprotonen: Singulett bei  $\tau$  = 6.25 (5.90 Protonen).

4-Methyl-pentadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (**7**): 4.6 g Ester **3b** werden in einen auf 215° elektrisch geheizten röhrenförmigen Ofen (40 cm lang, 2.5 cm Durchmesser, mit 2 mm Glasperlen gefüllt) während 2 Stdn. automatisch eingespritzt. Als Trägergas dient reiner Stickstoff, mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Stde. durch das System gespült. Der als Vorlage dienende 50-ccm-Kolben wird mit Eis gekühlt und das Kondensat nochmals fraktioniert destilliert. Sdp.<sub>0.01</sub> 40°,  $n_D^{20}$  1.4795, Ausb. 4.2 g (95%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.6 H 7.2

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  206 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.5). IR (kapillar):  $\nu_{\text{CO}}$  1720,  $\nu_{\text{CH}_2}$  3010, 1630 und 1610, 1420 (in plane deformation), 980 und 940/cm (out of plane deformation).

PMR ( $\text{CCl}_4$ ):	Nr.	$\tau$	Protonen
	1	3.65	0.97 Dublett
	2	4.52	0.97 Dublett
	3	6.35	3.12 Singulett
	4	6.45	3.12 Singulett
	5	7.83	3.07 Singulett
	6	8.17	2.75 Singulett

Mikrohydrierung: 0.1311 g **7** nehmen in methanolischer Lösung mit  $\text{PdO}_2$  als Katalysator 30.1 ccm Wasserstoff (= 29.0 ccm  $\text{H}_2$  unter NB) auf. Dies entspricht 1.96 Doppelbindungen.

<sup>30</sup>) Gemessen mit Varian A 60.

*Dehydronorcaryophyllensäure (3a)*: 6.0 g **3b** werden in einer Lösung von 70 ccm Methanol, 15 ccm Wasser und 3.6 g *Natriumhydroxyd* verseift, wie bei **6a** angegeben. Ausb. 5.2 g **3a**. Aus heißem Wasser (unter Zusatz von Aktivkohle) Schmp. 195° (Lit.<sup>4)</sup>: 195°).

$C_8H_{10}O_4$  (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.4 H 6.0

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.1). IR (KBr):  $\nu_{CO}$  1655 und 1690,  $\nu_{C=C}$  1590 und 1600/cm. PMR s. Tab. S. 3675.

*DL-cis-Norcaryophyllensäure (5a)*: 3 g **3a** werden in 50 ccm peroxydfreiem Tetrahydrofuran mit Palladiummohr als Katalysator bei Normaltemperatur und -druck hydriert. Wasserstoff-Aufnahme 386 ccm unter NB (98%). Ausb. quantitativ. Schmp. 150° (Lit.<sup>4)</sup>: 150–151°), umkristallisiert aus Wasser/HCl (Kühlschrank).

$C_8H_{12}O_4$  (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.6 H 6.9

*pK<sub>a</sub>-Messungen*: Die Äquivalenzpunkte der Säuren **3a**–**6a** wurden in wäßr. Lösung mit  $n_{/10}$  NaOH titriert, wobei die Änderung des pH-Wertes potentiometrisch verfolgt wurde<sup>31)</sup>. Aus der pH-Änderung als Funktion des NaOH-Verbrauchs wurden die pK<sub>a</sub>-Werte graphisch ermittelt.

*Photoreaktion von Maleinsäureanhydrid und Isobutylen (8)*: 75 g Maleinsäureanhydrid und 5 g Benzophenon werden in einer Mischung von 300 ccm flüssigem Isobutylen und 500 ccm reinem Dioxan in der oben beschriebenen Weise 15 Stdn. bestrahlt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser flockiger Niederschlag, der sich im Laufe der Zeit verdichtet. Nach Beendigung wird das Produkt schnell abgesaugt, wobei möglichst für Feuchtigkeitsausschluß zu sorgen ist. Sobald das Produkt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt, wird es gummiartig zäh und läßt sich nicht mehr absaugen. Behandelt man diese zähe Masse mit Wasser, so wird sie spröde und läßt sich nach dem Trocknen zu einem farblosen Pulver zerreiben, das in heißem Alkali löslich ist und daraus mit Mineralsäure als farblose Gallerte wieder abgeschieden wird. Von organischen Lösungsmitteln ist es nur in Dimethylformamid löslich, wobei noch nicht entschieden werden konnte, ob es sich um eine echte Lösung handelt. Der Erweichungspunkt ist bei 210°. Ausb. quantitativ.

$(C_8H_{10}O_3)_x$  Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.2 H 6.4

Monomere Cycloaddukte wurden nicht gefunden.

<sup>31)</sup> Glaselektrode, als Bezug Kalomelektrode (gesätt.). pH-Meter der Firma Beckman.