

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

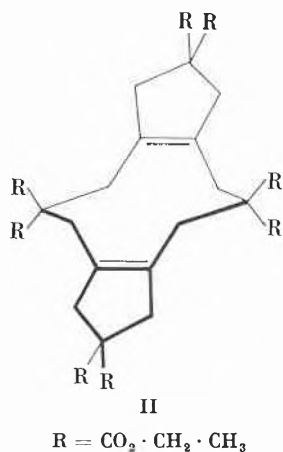
## 1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4',4',4'',4'',9,9)-octaäthylester\*

### Summary

In the preparation of tetraethyl bicyclo [3.3.0] octene-1-(5)-3.3.7.7-tetracarboxylate according to the procedure of Cope and Kagan a by-product was obtained which is identified as the compound II.

Bei der Kondensation von Tetra-brommethyl-äthylen mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Bicyclo[3,3,0]-octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester nach A. C. COPE und F. KAGAN<sup>1</sup> isolierten wir als Nebenprodukt eine Verbindung vom Schmp. 149 bis 150 °C, die wir als 1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4',4',4'',4'',9,9)-octaäthylester (II) formulieren. Der Strukturbeweis gründet sich auf Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und NMR-Spektrum.

Die, wenn auch geringe Bildungstendenz von II ist dadurch bedingt, daß es in einer spannungsfreien Konformation, wie sie für das *cis,cis*-Cyclodecadien-(1,6) von C. A. GROB und P. W. SCHIESS<sup>2</sup> vorgeschlagen wurde, vorliegt.



Unter Annahme dieser Konformation sind die geminalen Ester-Gruppen in 4,4- bzw. 9,9-Stellung jeweils identisch, die in 4',4'- bzw. 4'',4''-Stellung jedoch verschieden.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß drei in ihrer Umgebung verschiedene Äthylester-Gruppierungen vorliegen, was durch drei Quartetts und drei Triplets mit jeweils

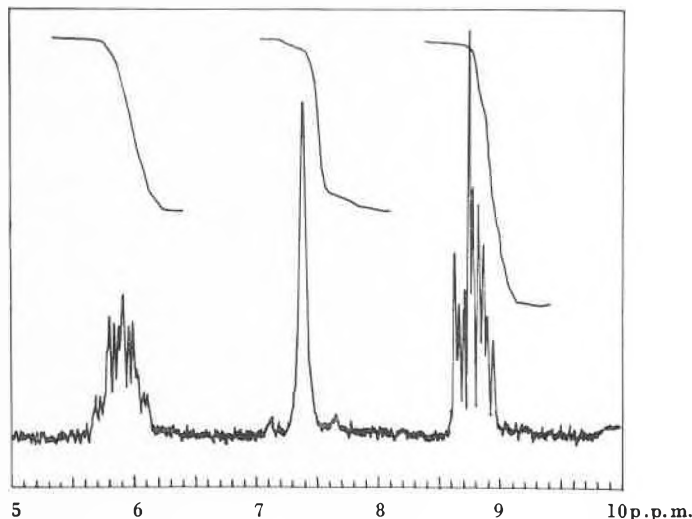
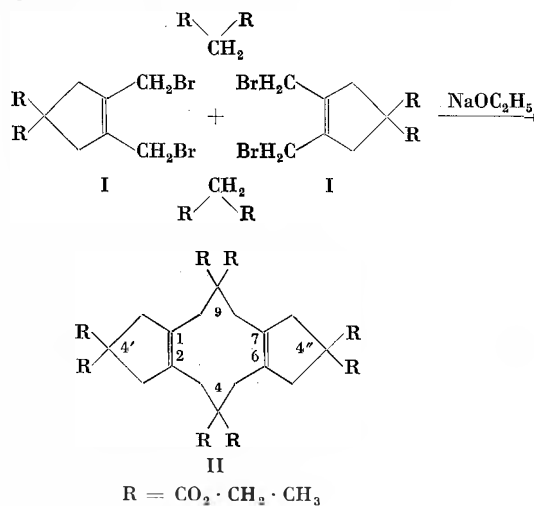


Abb. 1. NMR-Spektrum von II in CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard; 60 MHz

geringem Unterschied in der chemischen Verschiebung zum Ausdruck kommt (Quartetts bei  $\tau = 5,85, 5,90, 5,94$  p. p. m. und Triplets bei  $\tau = 8,74, 8,78, 8,83$  p. p. m.). Die Ringprotonen bilden ein schwaches AB-System bei  $\tau = 7,38$  p. p. m. Das NMR-Spektrum des Bicyclo [3,3,0]-octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylesters zeigt im Vergleich ein Quartett bei  $\tau = 5,77$  p. p. m., ein Singulett bei  $\tau = 7,05$  p. p. m. und ein Triplett bei  $\tau = 8,68$  p. p. m.

Die Bildung von II könnte über den 3,4-Bis-brommethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (I) erfolgt sein.



\* Eingegangen am 8. Mai 1968. Herrn Professor Dr. A. STEINHOFFER zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 5499.

<sup>2</sup> Helv. Chim. Acta 47 (1964) 558; s. auch J. DALE, Die Konformation vielgliedriger Ringe, Angew. Chem. 78 (1966) 1070.

### Experimentelles

#### 1,2,6,7-Dicyclopenteno-cyclodecadien-(1,6)-octacarbonsäure-(4,4,4',4',4'',4'',9,9)-octaäthylester (II)

Wie bei der Darstellung des Bicyclo [3,3,0] octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylesters<sup>1</sup> beschrieben, werden 100 g Tetra-brommethyl-äthylen mit 80 g Malonsäurediäthylester und 23 g Natrium umgesetzt und analog aufgearbeitet. Nach Einengen der Ätherlösung, Kühlen und Absaugen von 19 g Bicyclo [3,3,0] octen-1-(5)-tetracarbonsäure-(3,3,7,7)-tetraäthylester vom Schmp. 115 °C wird das Filtrat mit etwa 700 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und 2 Wochen lang im Eisschrank aufbewahrt. In dieser Zeit scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und aus Cyclohexan umkristallisiert werden. Man erhält 0,8 g (0,8 % der

Theorie bezogen auf eingesetztes Tetra-brommethyl-äthylen) farblose Nadeln vom Schmp. 149 bis 150 °C (unkorr.).

Analyse: C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>18</sub> (MG: 792,8). Ber.: C 60,59, H 7,12; gef.: C 60,47, H 6,93.

MG (massenspektrometrisch) gef.: 792.

ARNO KRÖNIGER dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Unser Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

EMIL BUCHTA und ARNO KRÖNIGER  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg