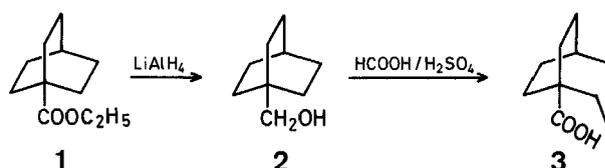
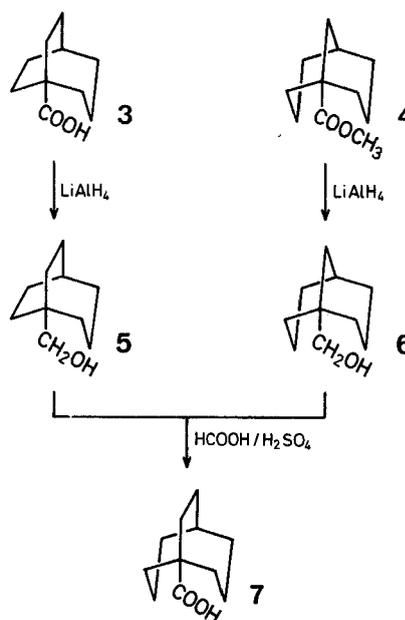


teratur erwähnt². Bicyclo[3.2.2]nonan-1-carbonsäure (**3**) wurde durch Carboxylierung von 1-Bicyclo[3.2.2]nonyllithium bereitete², Bicyclo[3.3.2]decan-1-carbonsäure (**7**) durch Reduktion von 1-Methoxycarbonylbicyclo[3.3.1]nonan³ (**4**) mit Lithium-alanat zum Alkohol **6** und anschließende Koch-Haaf-Reaktion nach Stetter⁴. Zur Sicherung der Struktur wurden geeignete Daten nicht genannt².

Wir beschreiben eine bequemere Synthese für **3** und eine verbesserte Vorschrift zur Herstellung von **7** sowie Daten zur Struktursicherung der beiden Carbonsäuren. Bicyclo[3.2.2]nonan-1-carbonsäure (**3**) wurde aus dem gut zugänglichen 1-Ethoxycarbonylbicyclo[2.2.2]octan⁵ (**1**) durch Reduktion mit Lithium-alanat zum Alkohol **2** und Koch-Haaf-Synthese mit Ringerweiterung nach Stetter⁴ in fast quantitativer Ausbeute erhalten.



Bicyclo[3.3.2]decan-1-carbonsäure (**7**) wurde unter den gleichen Bedingungen aus 1-Methoxycarbonylbicyclo[3.3.1]nonan (**4**) oder aus **3** erhalten.



Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur² erhielt man aber unter den von Stetter verwendeten Reaktionsbedingungen der Koch-Haaf-Synthese (2 h, 25°) aus den Reduktionsprodukten von **3** und **4** Carbonsäuregemische von 3–8 Komponenten, aus denen **7** nicht rein zu isolieren war. Durch ¹H-N.M.R.-Analyse konnte gezeigt werden, daß dabei aus **4** eine andere Hauptkomponente (~50%; **A**) entstand als aus **3** (~89%; **B**). Da **A** bei Verlängerung der Reaktionszeit in **B** isomerisierte, wurden die früher zur Synthese der isomeren Homoadamantancarbonsäuren erprobten Bedingungen mit langer Reaktionszeit zur Reinerstellung von **7** (**B**) gewählt⁷. Die Hauptkomponente **A** läßt sich, wie von anderen Brückenkopf-Carbonsäuren her bekannt⁷, bei -15° analysenrein in 79%iger Ausbeute gewinnen¹, da dann die Isomerisierung zu **B** zu langsam erfolgt. Die Strukturbestimmung von **A** ist noch nicht gelungen und wird weiter bearbeitet.

Bicyclo[3.2.2]nonan- und Bicyclo[3.3.2]decan-1-carbonsäure¹

Völkler GOLZKE, Heinz LANGHALS, Christoph RÜCHARDT*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg/Breisgau

Brückenkopf-Carbonsäuren sind Schlüsselverbindungen zur Synthese zahlreicher Brückenkopf-Derivate. Die im Titel genannten Carbonsäuren wurden bisher nur in der Patent-Li-

Zur Sicherung der Struktur von **7** wurde eine Perester-Decarboxylierung⁸ durchgeführt; das entstandene Bicyclo[3.3.2]-decan (29%) stimmt mit einem unabhängig hergestellten Präparat⁹ in I.R.-, ¹H-N.M.R.- und Massen-Spektren, G.L.C.-Retentionszeiten, F und Mischungs-F überein.

Bicyclo[3.2.2]nonan-1-carbonsäure (**3**):

1-Hydroxymethylbicyclo[2.2.2]octan⁵ (**2**; 41.5 g, 0.296 mol) wird in 97-99%iger Ameisensäure (250 ml) gelöst. Diese Lösung läßt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Rühren bei <10° zu konz. Schwefelsäure (1850 ml) tropfen. Es wird noch 2 h bei 25° gerührt und das Gemisch dann in Eis/Wasser (~5 kg) gegossen und mit Ether extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft, der Rückstand in verdünnter Natronlauge oder Kalilauge aufgenommen, die Säure **3** durch Zugabe von konz. Salzsäure ausgefällt und aus Petrolether (30-50°) bei -5° umkristallisiert; Ausbeute: 48.4 g (97%); F: 123.4-124.5°.

C₁₀H₁₆O₂ ber. C 71.39 H 9.59
(168.2) gef. 71.52 9.58

M.S. (70 eV)¹: m/e = 168 (M⁺, 93%), 123 (M⁺ - COOH, 100%), 81 (C₆H₉⁺, 97%).

¹H-N.M.R. (CCl₄)¹: δ = 1.70-1.82 (m, 15H); 11.7 ppm (s, 1H); kein Methyl-Signal und kein Signal bei δ = 2.4-2.2 ppm (-CH₂-COOH).

Weitere Daten, die eine andere Struktur als **3** ausschließen: Mischungs-F mit Bicyclo[3.3.1]nonan-1-carbonsäure³: 93°. Der mit Diazomethan aus **3** erhaltene Methyl-ester war gas-chromatographisch rein und unterschied sich in der Retentionszeit vom Ester **4**.

Bicyclo[3.3.2]decan-1-carbonsäure (**7**):

Methode A: Analog der obigen Vorschrift aus 1-Hydroxymethylbicyclo[3.3.1]nonan⁶ (**6**; 154 mmol) durch Reaktion (25°, 16 h) mit 97-99%iger Ameisensäure (375 ml) und konz. Schwefelsäure (1000 ml); Ausbeute: 64%; Kp: 87-90° (Bad)/0.02 torr; F: 60-61° (keine Depression beim Mischungs-F mit **7**, das aus **5** erhalten wurde).

C₁₁H₁₈O₂ ber. C 72.49 H 9.95
(182.3) gef. 72.03 9.80

¹H-N.M.R. (CCl₄): δ = 2.40-1.20 (m); 10.90 ppm (s, COOH).

Methode B: Analog der obigen Vorschrift aus 1-Hydroxymethylbicyclo[3.2.2]nonan (**5**; 39 mmol) durch Reaktion (25°, 60 h) mit 97-99%iger Ameisensäure (150 ml) und konz. Schwefelsäure (350 ml); Ausbeute: 20%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Eingang: 4. April 1977

* Korrespondenz-Autor.

¹ H. Langhals, *Dissertation*, Universität Freiburg, 1974.

V. Goltke, *Dissertation*, Universität Freiburg, 1976.

² *British Patent* 1 104058 (1968), Smith Kline and French Laboratories; C. A. **69**, 51739 (1968).

- ³ J. R. Wiseman, W. A. Pletcher, *J. Org. Chem.* **35**, 3164 (1970).
J. A. Marshall, H. Faubl, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 948 (1970).
⁴ H. Stetter, M. Schwarz, A. Hirschhorn, *Chem. Ber.* **92**, 1629 (1959).
⁵ C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk, A. Weiß, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1191 (1958).
⁶ R. R. Sauer, M. Gorodetzky, J. A. Whittle, C. K. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5520 (1971).
⁷ H. Langhals, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **107**, 1245 (1974).
s.a. C. Rüchardt, Nguyen-Tran-Giac, H. Langhals, *Chem. Ber.* **108**, 370 (1975).
⁸ H. Langhals, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **108**, 2156 (1975).
⁹ R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **36**, 1198 (1971).