

Horst Prinzbach, Wolfgang Eberbach, Michael Klaus und Gisbert v. Veh

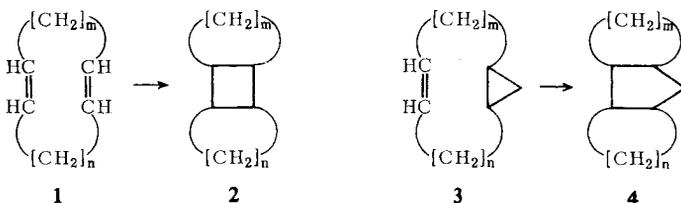
Synthese und Pyrolyse von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6)-Derivaten¹⁾

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Institut für Organische Chemie der Universität Lausanne, Schweiz

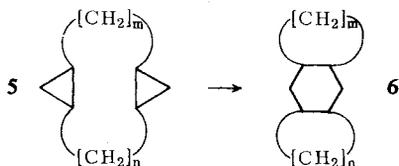
(Eingegangen am 4. Juni 1968)

Die Darstellung der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Derivate **20a**, **21a**, **22a** und **23a** wird beschrieben. Während **21a** und **23a** thermisch bis mindestens 270° stabil sind, erfahren **20a** und **22a** schon knapp oberhalb 200° eine tiefgreifende Skelettumwandlung: als Pyrolyseprodukte werden **25a**, **26a** und **27a** bzw. **30a** und **31a** identifiziert. Ein über das 6-Vinyl-bicyclo[3.1.0]-hexen-Derivat **40a** führender Mechanismus wird diskutiert.

Lichtinduzierte intramolekulare Wechselwirkungen zwischen nicht-konjugierten chromophoren Systemen sind, wie viele neuere Arbeiten zeigen, entscheidend von der relativen Lage der Chromophore abhängig^{1,2)}. A-priori-Abschätzungen derartiger Wechselwirkungen, die in Unkenntnis der geometrischen Details der angeregten Zustände in der Regel auf Strukturparametern der Grundzustände basieren, haben demzufolge nur begrenzten Aussagewert. Extrapolationen sind deshalb selbst innerhalb sehr ähnlicher Verbindungsklassen problematisch.



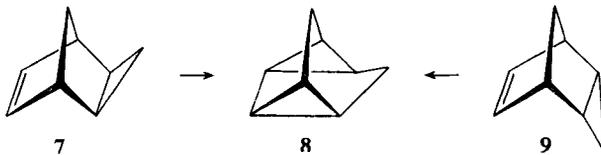
Im Zusammenhang mit der lichtinduzierten Cycloaddition in Cyclodienen des Typs **1** → **2** haben wir Substrate studiert, in welchen *eine* (**3** → **4**) oder *beide* C=C-Doppelbindungen (**5** → **6**) durch Cyclopropanringe ersetzt sind.



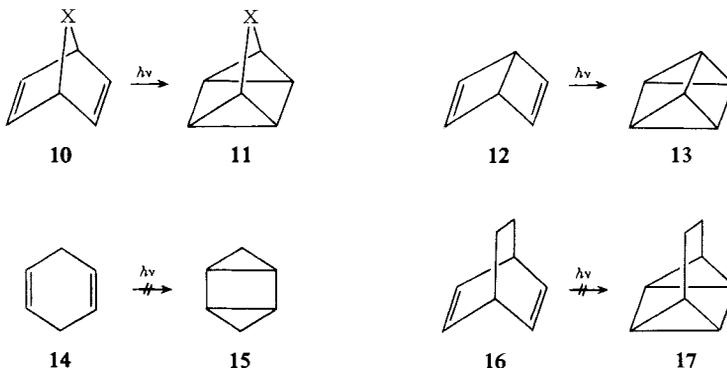
In dieser und der nachfolgenden Arbeit berichten wir über Ergebnisse mit dem *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-System. In **7** – weniger in **9** – sollte die Valenzisomerisierung zu **8** gegenüber Konkurrenzreaktionen begünstigt sein.

¹⁾ XXI. Mitteil. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; XX. Mitteil.: H. Prinzbach; „Photochemical Reactions with non-conjugated Dienes“, Pure and appl. Chem. **16**, 17 (1968).

²⁾ W. L. Dilling, Chem. Rev. **66**, 373 (1966).



Es sei daran erinnert, daß die spezielle Geometrie des Bicyclo[2.2.1]heptadien-Gerüsts **10** elektronische Wechselwirkungen zwischen den formal isolierten Äthylenchromophoren erlaubt, und daß [2+2]Cycloadditionen (**10** → **11**) in großer Vielfalt photochemisch erreicht werden konnten³⁾. Dabei verläuft der Prozeß **10** → **11** unabhängig von der Art der Brücke X⁴⁻⁶⁾ in der Regel glatt. Mit guten Ausbeuten ließen sich auch Derivate des Bicyclo[2.2.0]hexadiens (**12**) in die Prismane **13** umwandeln⁷⁾. Demgegenüber gelang es bisher nicht, das nicht überbrückte Cyclohexadien-(1,4)-Gerüst **14** mit den fast parallel ausgerichteten, zur Überlappung wenig bereiten p-Orbitalen zu **15** umzulagern⁸⁾. Auch das Bicyclo[2.2.2]octadien **16** konnte photochemisch nicht zu **17** isomerisiert werden^{9,*)}.



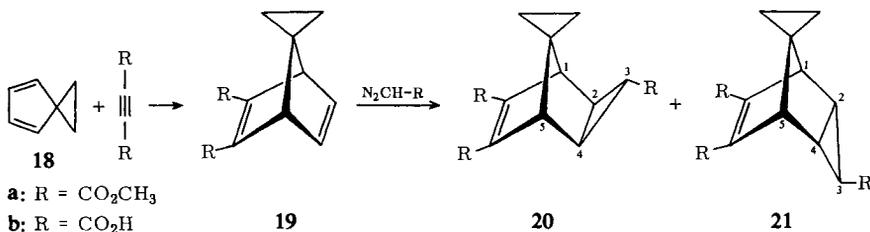
*) Inzwischen wurde die entsprechende Cycloaddition bei zwei Derivaten von **16** realisiert (H. Prinzbach, W. Eberbach und G. Philippossian, *Angew. Chem.*, im Druck).

- 3) Für eine jüngste Literaturzusammenstellung siehe G. R. Ziegler und G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 513 (1968).
- 4) H. Prinzbach und J. Rivier, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3713; H. Prinzbach, W. Eberbach und M. Thygesen, in Vorbereitung.
- 5) H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, *Angew. Chem.* **80**, 78 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 67 (1968).
- 6) H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966); *Angew. chem. internat. Edit.* **5**, 1039 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, *Chimia* [Zürich] **21**, 469 (1967); E. Payo, L. Cortés, J. Mantecon, C. Rivas und G. De Pinto, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2415.
- 7) D. M. Lemal und J. P. Lokensgard, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5934 (1966); W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Grüner, *Angew. Chem.* **79**, 54 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 78 (1967).
- 8) H. Prinzbach und E. Druckrey, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 2959; H. Prinzbach, G. Philippossian und E. Druckrey, in Vorbereitung; W. Reusch und D. W. Frey, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 5193.
- 9) H. Prinzbach und H. Hagemann, in Vorbereitung; vgl. H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 183 (1966); H. E. Zimmerman, R. S. Givens und R. M. Pagni, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4191 (1968); P. W. Rabideau, J. B. Hamilton und L. Friedman, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4465 (1968).

Um die Auslösung von Konkurrenzreaktionen durch sehr energiereiche Strahlung zu vermeiden, verwendeten wir für die ersten orientierenden Studien derart substituierte Substrate **7** und **9**, daß die direkte Anregung in einem relativ langwelligen Bereich möglich war.

exo- und endo-Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6)]-tricarbonsäure-(3.6.7)-trimethylester (20a**, **21a**)*¹⁰⁾**

Die Addition von Diazoessigsäure-methylester an das Norbornadienderivat **19a** in Gegenwart von Cu-Pulver setzt langsam schon oberhalb 90° ein¹¹⁾. Das bei 150—160° anfallende *exo-endo*-Gemisch **20a/21a** läßt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen nur wenig zugunsten der *endo*-Verbindung **21a** ändern.



Diese nur geringe Spezifität und vor allem die Neigung des *exo*-Isomeren **20a** zu thermischen Umwandlungen¹²⁾ hemmte anfänglich unsere Untersuchungen, weil die destillative oder chromatographische Trennung der Triester **20a** und **21a** nicht möglich war.

Die Trennung gelingt indes durch fraktionierte Kristallisation der Tricarbonsäuren bzw. deren Monokalium-Salze aus Wasser; die Methanolyse der Säurechloride liefert zu ca. 80% die kristallinen Triester **20a** und **21a**. Im Rohdestillat **20a/21a** fanden sich keine Hinweise auf die an C-3 epimeren *exo/endo*-Addukte oder auf einen Angriff des „Carbens“ an die durch die Estergruppen substituierte C=C-Doppelbindung in **19a**¹³⁾.

Die *exo/endo*-Stellung der Dreiringe in **20a** und **21a** und die sterische Anordnung an den C-3-Zentren ergeben sich aus den NMR-Daten (Tab.).

Im Einklang mit dem am Modell für **20a** bestimmten Diederwinkel zwischen H-1, H-2 (H-5, H-4) von ca. 60° wird für H-1 (H-5) ein nur schwach verbreitertes ($J_{12}(J_{54}) < 1$ Hz) Singulett registriert; die Größenordnung der Kopplung $J_{23}(J_{34})$ läßt nur die *trans*-Stellung der Protonen H-2, H-3 (H-4, H-3) zu. Die im Spektrum des Ausgangsdiens **19a** noch fast isochronen Protonen des Spiro-Dreirings sind im *exo*-Triester **20a** deutlich verschieden und erscheinen als ein um τ 9.5 zentriertes AA'BB'-Spektrum. Während der A-Teil eine den Spiroprotonen in **19a** und auch in **21a** entsprechende

* Korrekt: *exo- und endo-Spiro[cyclopropan-1.8'-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6')-tricarbonsäure-(3'.6'.7')-trimethylester*. Der besseren Übersichtlichkeit wegen verzichten wir im Text auf die Bezifferung mit gestrichenen Ziffern.

¹⁰⁾ W. Eberbach, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1966.

¹¹⁾ R. R. Sauers und P. E. Sonnet, Tetrahedron [London] **20**, 1029 (1964).

¹²⁾ H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh und U. Scheidegger, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1681.

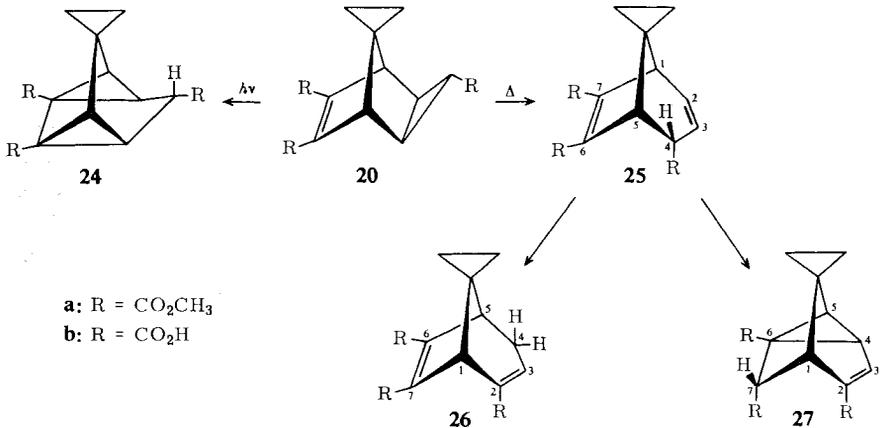
¹³⁾ W. Kirmse, „Carbene Chemistry“, S. 96, Academic Press, N. Y. 1964.

In **20a** unterliegt H-3 dem entschirmenden, H-1, H-5 dem abschirmenden Einfluß des Spirocyclopropanringes¹⁷⁾. Ein gleichartiger Effekt ist auch in der *endo*-Reihe (**21a**, **23a**) für H-1, H-5 zu erwarten und wird auch gefunden ($\Delta\tau$ H-1, H-5 = 0.53 ppm)¹⁴⁾. Andererseits sind hier die H-3- und H-2(H-4)-Signale praktisch lagekonstant.

Pyrolyse¹²⁾

Die *endo*-Addukte **21a** und **23a** sind beim mehrstündigen Erhitzen in Perchlorbutadien oder in Substanz bis 270° stabil. Die Verbindungen **20a** und **22a** mit *exo*-ständigem Dreiring wandeln sich hingegen bereits ab 200° meßbar rasch um. Bei einer Arbeitstemperatur von ca. 240° betragen die Halbwertszeiten ca. 75–80 Min. Die Gesamtausbeute der neben polymerem Material isolierten Isomeren ist reproduzierbar (aus **20a** 35%, aus **22a** 85%), die Zusammensetzung des Produktgemisches schwankt jedoch stark.

Nach vollständigem Umsatz von **20a** mit oder ohne Perchlorbutadien wird als Hauptkomponente **27a** gewonnen; daneben entstehen ca. 10% **26a** und in wechselnden Anteilen **25a**, **30a** und **31a** (ca. 1 : 10) sind die entsprechenden Pyrolyseprodukte von **22a**; **29a** ließ sich hier nicht nachweisen. Eine qualitative kinetische Verfolgung bestätigt die mechanistisch begründete Erwartung, daß **26a** und **27a** aus **25a** bzw. **30a** und **31a** aus **29a** entstehen.

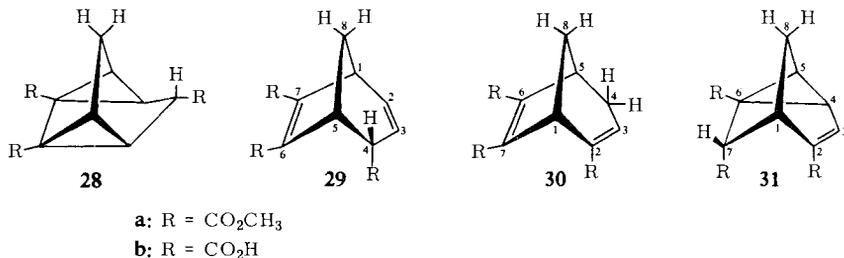


24a und **28a**, die Endprodukte der Photolyse^{17a)}, die unter den Pyrolysebedingungen beständig sind, treten nicht in nachweisbaren Quantitäten auf, sind also nicht Vorstufen auf dem Weg von **20a** zu **25a** bzw. **22a** zu **29a**.

Die Charakterisierung der Produkte und die kinetische Verfolgung wurden dadurch erleichtert, daß sämtliche isolierten (**26a**, **27a**, **30a**, **31a**) und aus mechanistischen Gründen interessierenden (**25a**, **24a**, **29a**, **28a**) Verbindungen auf unabhängigen und

¹⁷⁾ R. G. Pews, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5605 (1967).

^{17a)} H. Prinzbach und W. Eberbach, Chem. Ber. **101**, 4083 (1968), nachstehend.



übersichtlichem Wege synthetisiert werden konnten^{17a,18)}. Die Ergebnisse von Photo-lysestudien mit dem Bicyclo[3.2.1]octadien-System **29** sowie die des oxydativen Abbaus von **31a**¹⁸⁾ haben weitere Informationen beige-steuert.

Konfigurative Details, soweit diese nicht schon durch die Synthese vorgegeben sind, ließen sich mit Hilfe der NMR-Untersuchungen (Tab.) klären. In geeigneten Medien sind in den Spektren der Tricarbonsäuren **30b** und **31b** (Abbild.) die Signale sämtlicher Protonen klar getrennt. Entkopplungsexperimente ermöglichten eine zuverlässige Zuordnung¹⁹⁾.

Im Spektrum des Primärprodukts **29a** ist das H-5-Signal, auch in unterschiedlichen Solventien, stets von den CH₃O-Signalen verdeckt (die Verseifung auch unter milden Bedingungen verläuft immer unter Isomerisierung zu **31b**), die NMR-Analyse ist aber eindeutig. Nach Berücksichtigung der durch die Substituenten und die Cyclopropanringe bedingten Anisotropieeffekte entsprechen die chemischen Verschiebungen recht gut der Erwartung für die Strukturen **25–27** und **29–31**; auch die Kopplungsparameter haben vernünftige Größenordnungen. Die Konfiguration in Position 4 von **25a** und analog auch für **29a**, der für die Diskussion des Pyrolysemechanismus Bedeutung zukommt, ergibt sich zwingend aus $J_{45} = 4.8$ Hz (mit H-4 in der *endo*-Stellung wäre bei einem am Modell abgeschätzten Diederwinkel von ca. 70° nur eine sehr viel kleinere Spin-Spin-Wechselwirkung möglich²⁰⁾). Die in **29a–31a** zusätzlichen, z. T. weitreichenden Kopplungen mit den Protonen der Methylenbrücke sind gut im Einklang mit den an Modellen bestimmten Winkelverhältnissen, wobei der Einfluß der Substituenten zu berücksichtigen ist²¹⁾. Diese Zuordnungen werden durch die NMR-Analysen von *Winstein et al.*²²⁾ und *Brown*²³⁾ der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe **29** und **31** (R = H) sowie durch die jüngsten Befunde von *Jefford* und *Ramey*²⁴⁾ gesichert.

¹⁸⁾ *H. Prinzbach* und *M. Klaus*, in Vorbereitung.

¹⁹⁾ Herrn Dr. *U. Scheidegger* und Herrn Dr. *A. Dieffenbacher*, Varian AG, Zürich, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren bei 100 MHz.

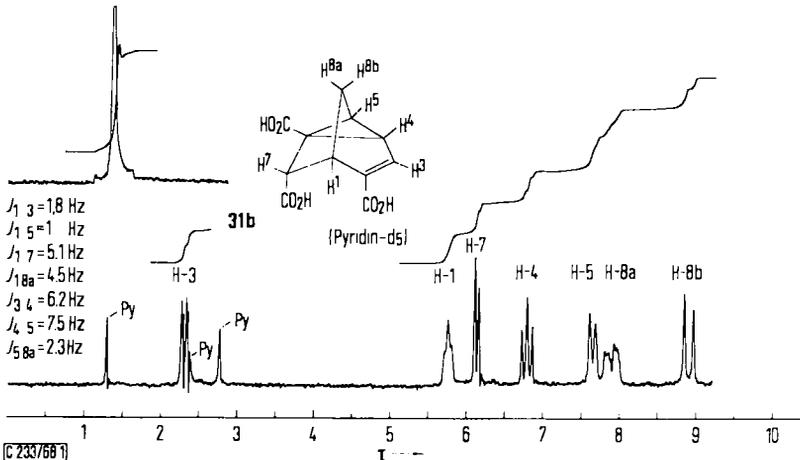
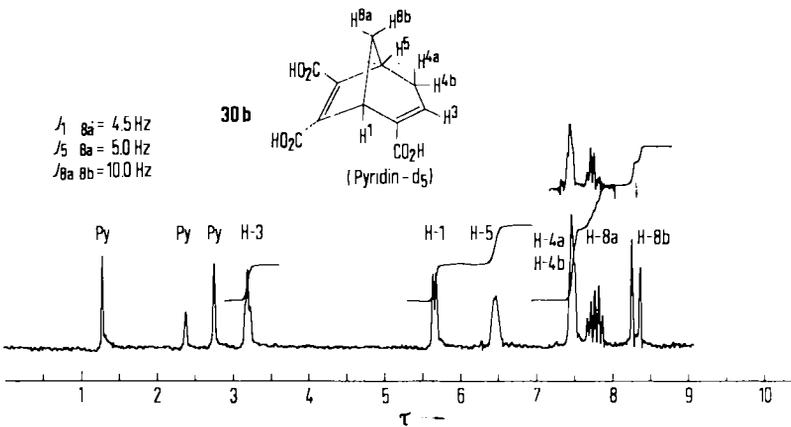
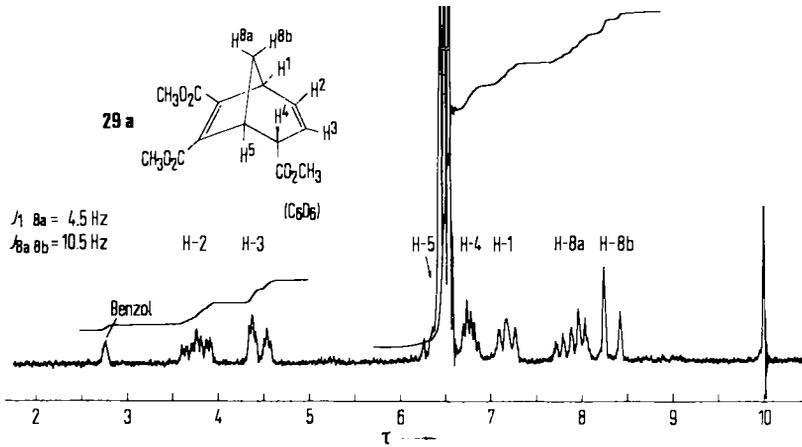
²⁰⁾ *M. Karplus*, *J. chem. Physics* **30**, 13 (1959).

²¹⁾ *H. Suhr* in „Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie“, S. 45, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

²²⁾ *S. Winstein*, *M. Ogliaruso*, *M. Sakai* und *J. M. Nicholson*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3656 (1967); *S. Winstein*, „Nonclassical Ions and Homoaromaticity“, Lecture at the Chemical Society, International Symposium on Aromaticity, Sheffield, 1966, *Chem. Soc. Spezial Publ. No. 21*, 5 (1967).

²³⁾ *J. M. Brown*, *Chem. Commun.* **1967**, 638.

²⁴⁾ *C. W. Jefford* und *K. C. Ramey*, *Tetrahedron [London]* **24**, 2927 (1968).



C 233/66 1

NMR-Spektren von **29 a** (60 MHz, C_6D_6), **30 b** und **31 b** (beide 100 MHz, C_5D_5N)

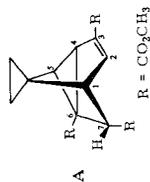
NMR-Daten (τ , J in Hz)

Substanz	H-1	H-2	H-3	H-4a (H-4)	H-4b (H-4)	H-5	H-6	H-7	H-8a (Spiro-C ₂ H ₄)	H-8b (Spiro-C ₂ H ₄)	Kopplungskonstanten
20a*)	7.17	7.96	6.83	7.96	7.96	7.17			9.0–10.0		$J_{23} = J_{34} = 2.5$
22a*)	6.61	8.06	7.38	8.06	8.06	6.61			8.75	8.75	$J_{23} = J_{34} = 2.2$
21a*)	7.23	7.72	8.51	7.72	7.72	7.23			9.40		$J_{12} = J_{45} = 2.8, J_{14} = J_{25} = 1.8, J_{23} = J_{34} = 2.4$
23a*)	6.70	7.79	8.62	7.79	7.79	6.70			7.99	7.99	$J_{23} = J_{34} = 2.2$
25a**)	7.80	3.72	4.31	6.72	7.12	7.12			ca. 9.6		$J_{12} = 6.2, J_{15} = 1.5, J_{23} = 9.8, J_{24} = 2.8,$ $J_{34} = 2.0, J_{35} = 1.5, J_{45} = 4.8$
29a**)	7.25	3.82	4.49	6.88		ca. 6.5			7.97	8.42	$J_{12} = 6.1, J_{18a} = 5.0, J_{23} = 9.8, J_{24} = 2.6,$ $J_{34} = 2.0, J_{38a} = 5.0, J_{8a8b} = 10.4$
26a*)	7.01		3.28	ca. 7.5	ca. 7.5	ca. 7.5			9.0–9.7		$J_{8a8b} = 10.6$
30a*)	ca. 6.2		3.35	ca. 7.6	ca. 7.6	6.85			ca. 7.6	8.23	
27a*) ²⁵⁾	7.11		2.76	7.14		8.25		6.40	9.0–9.8		$J_{11} = 1.8, J_{15} = 1.3, J_{17} = 5.1, J_{34} = 6.0, J_{45} = 7.4$
31a*)	6.40		2.92	7.24		7.90		6.84	8.00	9.05	$J_{13} = 1.9, J_{15} = 1.0, J_{17} = 5.0, J_{18a} = 4.8,$ $J_{34} = 6.3, J_{45} = 7.2, J_{58a} = 2.5, J_{8a8b} = 12.0$
32a***)		2.65	2.00			2.00	2.65	5.85	6.79	7.32	$J_{78a} = 5.5, J_{78b} = 9.5, J_{8a8b} = 16.5$

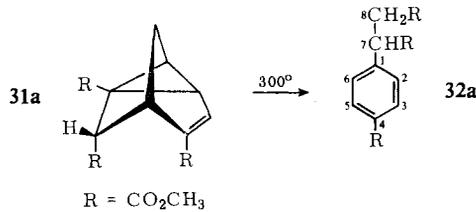
*) In CCl₄. **) In C₆D₆. ***) In CDCl₃.

²⁵⁾ Vgl. dazu die τ -Werte sowie die Kopplungskonstanten (CCl₄) in A, das sich von 27a lediglich durch die Stellung des Restes R an der C=C-Doppelbindung unterscheidet 17a).

H-1: 7.67 ($J_{12} = 7.0, J_{15} = 1.4, J_{17} = 5.1$ Hz)
 H-2: 3.25 ($J_{24} = 2.4$ Hz)
 H-4: 6.73 ($J_{45} = 7.6$ Hz)
 H-5: 8.42
 H-7: 6.61

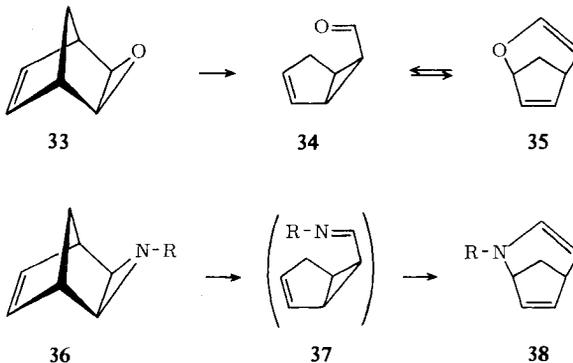


Es sei noch darauf hingewiesen, daß für die präparative Gewinnung von **31a** aus **22a** der angegebene Temperaturbereich einzuhalten ist. Oberhalb 270° beginnt sich auch dieses unter den Pyrolysebedingungen offensichtlich stabilste Produkt langsam zu verändern. Nach 24stdg. Erhitzen auf 300° lassen sich 45–50% einer mit **31a** isomeren Verbindung isolieren, für die wir auf Grund der IR- und NMR-Daten (Tab.; 1,4-disubstituiertes Benzolderivat, ABX-Spektrum für die drei Protonen der Seitenkette) sowie durch oxydativen Abbau zur Terephthalsäure die Struktur **32a** gesichert haben.



Anmerkungen

Für die unterschiedliche Umlagerungstendenz der *exo*(**20a**, **22a**)- und *endo*(**21a**, **23a**)-Isomeren bietet die Literatur mehrere Analogien: Das *exo*-Epoxid **33**²⁶⁾ und das *exo*-Aziridin **36**²⁷⁾ gehen schon bei der Darstellung in die Oxa- bzw. Aza-bicyclo[3.2.1]-



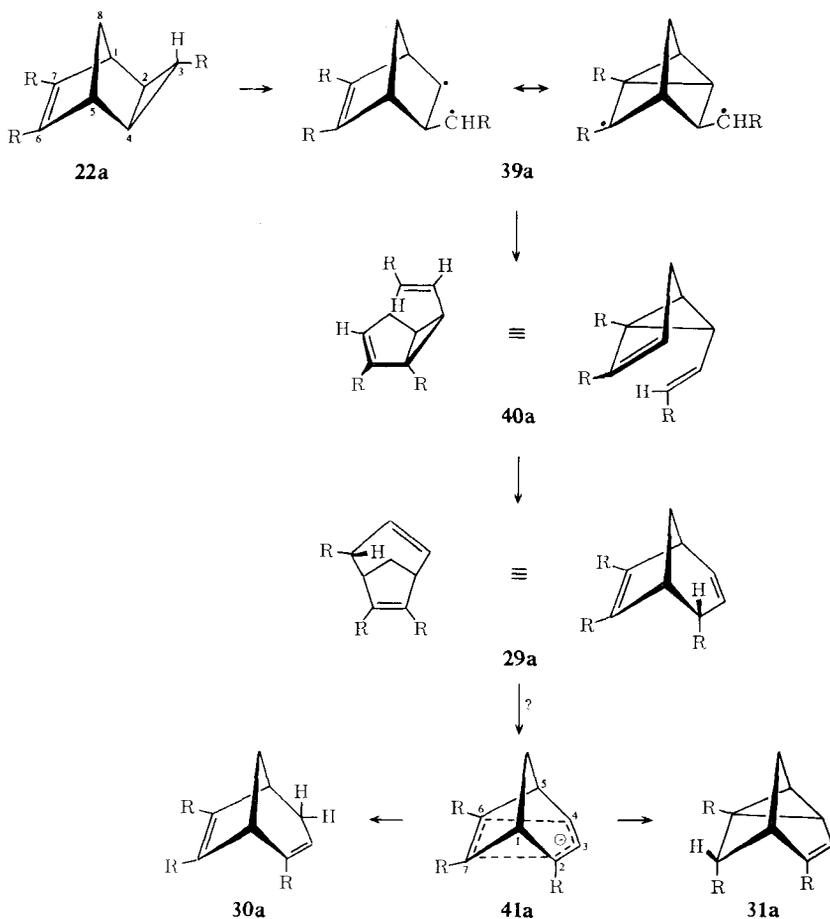
octadien-Systeme über. Für **35** wurde ein Gleichgewicht mit **34** nachgewiesen. Hin- gegen lassen sich die *endo*-Verbindungen mühelos isolieren.

Einen entsprechenden Pyrolyse-Mechanismus hatten wir schon früher für **20a** und **22a** — siehe Schema für **22a** — vorgeschlagen¹²⁾. Unter Homolyse der 2.3-Bindung, die von der homoallylischen Delokalisierung unter Einbeziehung der 6.7-Doppel-

²⁶⁾ J. Meinwald, S. Labana und M. Chadha, J. Amer. chem. Soc. **85**, 582 (1963); M. Rey und A. Dreiding, Helv. chim. Acta **48**, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich und A. Henshall, Chem. and Ind. **1966**, 1177; J. T. Lumb und G. H. Whitham, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1189.

²⁷⁾ A. C. Oehlschlager und L. H. Zalkow, Chem. Commun. **1965**, 70; A. G. Anastassiou, J. Org. Chemistry **31**, 1131 (1966).

bindung (**39a**) energetisch unterstützt wird²⁸⁾, und Spaltung der 4.5-Bindung bildet sich *syn*-6-Vinyl-bicyclo[3.1.0]hexen-tricarbonsäure-trimethylester **40a**. Im Hinblick auf die geringe thermische Stabilität des Grundsystems (**40a**; R = H)³⁰⁾, dessen Cope-Umlagerung zu **29a** (R = H) nach *Brown*³¹⁾ nur eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger =$



²⁸⁾ Das beim Peresterzerfall auftretende Norbornen-Radikal ist nach Untersuchungen von *Bartlett et al.*²⁹⁾ nicht durch transannuläre Delokalisierung stabilisiert. Zweifellos aber sind die geometrischen Verhältnisse auf dem Weg von **22a** → **39a** für eine Überlappung zwischen π -Orbital und dem sich an C-2 ausbildenden p-Orbital sehr viel günstiger.

²⁹⁾ *P. D. Bartlett und R. E. Pincock*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2445 (1962); *C. Rüchardt*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 276 (1966); *D. J. Davies, J. N. Done und D. H. Hey*, Chem. Commun. **1966**, 725; *Ch. R. Warner, R. J. Strunk und H. G. Kuivila*, J. org. Chemistry **31**, 3381 (1966); vgl. aber *D. Kosman und L. M. Stock*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 843 (1966); *S. F. Nelsen und E. D. Seppanen*, ebenda **89**, 5740 (1967).

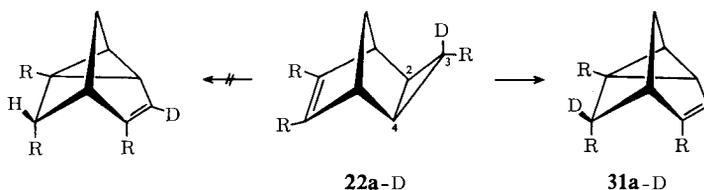
³⁰⁾ *E. Vogel, K. H. Ott und K. Gajek*, Liebigs Ann. Chem. **644**, 172 (1961); *W. v. E. Doering und W. R. Roth*, Angew. Chem. **75**, 27 (1963).

³¹⁾ *J. M. Brown*, Chem. Commun. **1965**, 226; vgl. auch *C. Cupas, W. E. Watts und P. v. R. Schleyer*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2503.

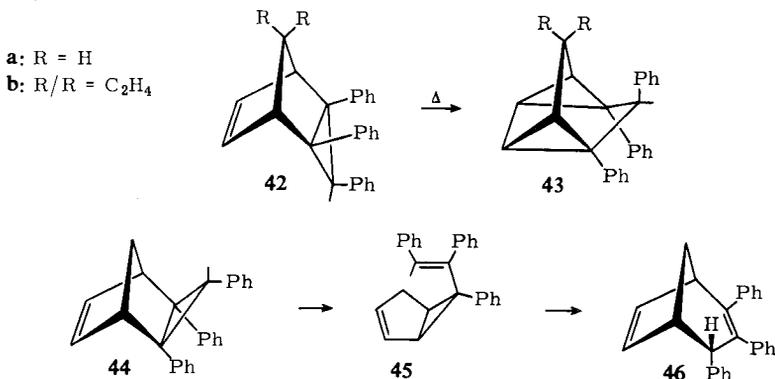
22.3 kcal/Mol braucht, versteht sich die rasche Isomerisierung **39a** \rightarrow **29a** (wobei, was auch experimentell verifiziert wird, der Esterrest an C-4 die *endo*-Position einnehmen sollte). Die geringe Lebensdauer von **29a** unter den Pyrolysebedingungen führen wir zurück auf die hohe Azidität dieser konjugaten Säure des Bis-homo-cyclopentadien-Anions **41a**, die die prototrope Isomerisierung zu **30a** und **31a** begünstigt.

Das im Schema als Zwischenstufe postulierte 6-Vinyl-bicyclo[3.1.0]hexen-Derivat **40a** haben wir auf anderem Wege synthetisiert¹⁸⁾. Cope-Umlagerung unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen erlaubt die Anreicherung und Isolierung von **29a**. Die Details dieser Synthesen sowie die Ergebnisse basenkatalysierter Isomerisierungsstudien mit **24a** und **28a** werden wir noch mitteilen³²⁾.

Das C-7-Epimere von **31a** können wir nicht nachweisen, obwohl nach *Winstein* die Protonierung des unsubstituierten Anions sowohl in *exo*- als auch *endo*-Stellung erfolgen kann²²⁾.



Die wenig wahrscheinliche³³⁾ mechanistische Alternative-Spaltung der 2,4-Bindung in **22a** und Wanderung der Methoxycarbonylgruppe^{33a)} von der 3- in die *endo*-4-Position ließ sich leicht ausschließen. Bei der Pyrolyse des in Stellung 3 deuterierten **22a** wird im Produkt **31a** das Deuterium quantitativ³⁴⁾ in der *exo*-C-7-Position gefunden.



³²⁾ H. Prinzbach, M. Klaus und W. Eberbach, in Vorbereitung.

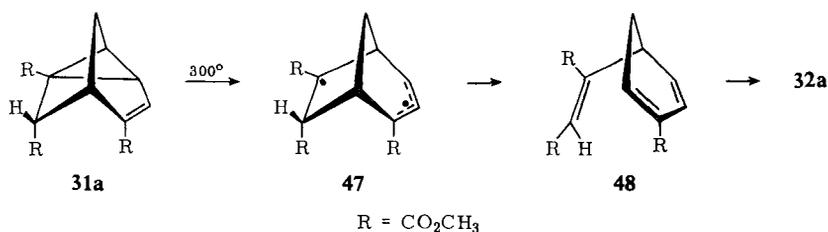
³³⁾ L. Ghosez, P. La Roche und G. Slinckx, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2767; L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Hoet und P. La Roche, ebenda **1967**, 2773.

^{33a)} Vgl. die 1,2-Wanderung eines Methoxycarbonylrestes bei der thermischen Isomerisierung von Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivaten: M. J. Jorgenson und T. J. Clark, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2188 (1968).

³⁴⁾ Die Angabe von 82% in unserer Kurzmitteilung¹²⁾ muß in diesem Sinne korrigiert werden.

Die *endo*-Triphenyl-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Derivate **42a**, **b** lassen sich bei 140–190° zu den überbrückten Bis-homo-cyclopentadienen **43a**, **b** isomerisieren³⁵). Daß hier bei jeweils zweifacher Aryl-Aktivierung der C-2,C-3 und C-2,C-4-Cyclopropanbindungen mit Abstand bevorzugt die C-2,C-4-Bindung gebrochen wird, läßt vermuten, daß die Stabilitätsunterschiede zwischen **20a**, **22a** und **21a**, **23a** auf eine unterschiedliche transannulare Resonanzstabilisierung im Übergangszustand zurückgehen. An den *exo*-Triphenyl-Verbindungen **44** müßte sich prüfen lassen, ob diese Homoallylstabilisierung, die der C-2,C-3-, nicht aber der C-2,C-4-Bindung zur Verfügung steht, die thermische Reaktion in die Richtung **45** → **46** zwingen kann.

Die „Aromatisierung“ **31a** → **32a** dürfte mit der Spaltung der durch den Methoxycarbonylrest und die C=C-Doppelbindung aktivierten Cyclopropanbindung zu **47** einsetzen, das sich über **48** zu **32a** stabilisiert. Eine Umkehrung dieser Sequenz ist bereits bekannt³⁶).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi); sie sind wie die Siedepunkte nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Makromolekulare Chemie, Freiburg/Br., ausgeführt. Für IR-Messungen standen ein Beckman 5C- und ein Perkin-Elmer 211-Spektrometer, für die UV-Absorptionsspektren ein Zeiss RPQ 20A/C-Gerät und für die Massenspektren ein Atlas CH 4-Gerät zur Verfügung.

Die NMR-Aufnahmen wurden mit einem Varian A-60A bzw. Varian HA-100-Spektrometer durchgeführt. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen und in ppm (τ -Skala), die Kopplungskonstanten (J) in Hz (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett) angegeben. Für die gaschromatographischen Analysen wurde eine mit Silicongummi (SE 30) gefüllte analytische Säule verwendet.

Spiro[cyclopropan-1.7'-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2'.5')]dicarbonsäure-(2'.3')-dimethylester (**19a**): Zu 142 g (1 Mol) Acetylcyclopropan-1.1'-cyclopentadien-(2'.4') (**18**)³⁷) tropfen und die Lösung sodann 3 Stdn. rückfließend sieden. Zweimalige Destillation liefert 140 g **19a** als farbloses Öl (Sdp._{0.05} 93–95°), das nach einiger Zeit durchkristallisiert; Schmp. 41°. Ausb. 126 g (64%).

³⁵) H. Prinzbach und H.-D. Martin, Helv. chim. Acta **51**, 438 (1968).

³⁶) C. F. Huebner, E. Donoghue und L. Olefins, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1185.

³⁷) C. F. Wilcox, Jr. und R. R. Craig, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3866, 4258 (1961).

IR (KBr): 3000, 2960, 1710, 1625, 1450, 1440, 1260, 1170, 1105, 1050, 820, 814, 759, 735/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 240 nm ($\epsilon = 3100$), Schulter ca. 280 (1300).

Massenspektrum: *m/e* 234 (M^+ , 15%), 206 (60%), 191 (24%), 187 (25%), 175 (55%), 174 (55%), 163 (42%), 143 (40%), 131 (21%), 116 (49%), 115 (100%), 91 (56%), 77 (31%), 59 (42%).

NMR (CCl_4): τ 3.05 (2, t, $J = 2.0$ Hz), 6.30 (6, s), 6.65 (2, t, $J = 2.0$), 9.42 (4, m).

$C_{13}H_{14}O_4$ (234.3) Ber. C 66.66 H 6.02 Gef. C 66.70 H 5.85

exo- und endo-Spiro[cyclopropan-1.8'-tricyclo[3.2.1.0.2'.4']octen-(6')]-tricarbonsäure-(3'.6'.7')-trimethylester (20a/21a): Zu 30 g (0.13 Mol) **19a** und 0.5 g aktiviertem *Cu-Pulver*³⁸⁾ läßt man bei 155° unter kräftigem Rühren langsam 15 g (0.15 Mol) *Diazoessigsäure-methylester* tropfen (ca. 12 Tropfen pro Min.). Nach Beendigung wird noch 1 Stde. weitergerührt, sodann werden 50 ccm Äther zugegeben und das *Cu-Pulver* abgesaugt. Als Nebenprodukt anfallender *Fumarsäure-dimethylester* wird aus dem Rückstand der äther. Lösung bei 160°/12 Torr abdestilliert. Anschließend Destillation bei 145–155°/0.001 Torr ergibt neben 8 g **19a** 20 g des Estergemisches **20a/21a** als leicht gelbes, viskoses Öl. Ausb. 52%. Nach der Integration der H-3-Signale im NMR-Spektrum beträgt das Verhältnis **20a/21a** ca. 3 : 2.

$C_{16}H_{18}O_6$ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.62 H 6.11

Trennung der Säuren 20b und 21b: 8.0 g (26.1 mMol) **20a/21a** werden in 5 ccm Methanol unter Eiskühlung mit der Lösung aus 20 g *KOH*/40 ccm Methanol/10 ccm Wasser versetzt. Die zunächst trübe, inhomogene Mischung läßt man unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen und destilliert den Großteil Methanol dann ab. Ein Ätherextrakt ergibt nur Spuren an unverseiftem Ausgangsprodukt. Die wäbr. Lösung wird mit Wasser auf 150 ccm aufgefüllt und mit 20proz. Salzsäure auf pH 3 bis 2 angesäuert. Bei 0° fallen 4.2 g des *Monokaliumsalzes* von **20b** kristallin aus. Zur Überführung in die freie Säure wird das Salz in 20 ccm heißem Wasser gelöst und mit der gleichen Menge konz. *Salzsäure* versetzt. Schmp. 240–241° (aus Wasser).

IR (KBr): 2950, 2700, 1700, 1690, 1625, 1570, 1480, 1440, 1285, 1200, 950, 922, 867, 787, 754, 682, 646/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 256 nm ($\epsilon = 5600$).

NMR (Pyridin): τ 6.44 (1, t, $J = 2.4$ Hz), 6.62 (2, s), 7.67 (2, d, $J = 2.4$), 9.05–10.05 (4, AA'BB').

$C_{13}H_{12}O_6$ (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 58.92 H 4.61

Das Filtrat von **20b**-Kaliumsalz wird auf ca. 70 ccm eingengt und mit 5 ccm konz. *Salzsäure* stärker angesäuert. Bei 0° kristallisiert **21b**, vermischt mit *KCl*, aus. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser erhält man 2.1 g reine Säure **21b**. Zers.-P. 271°.

IR (KBr): 3000, 2600, 1710, 1690, 1630, 1590, 1480, 1310, 1230, 1130, 920, 865, 783, 750, 742, 702, 683, 639/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 248 nm ($\epsilon = 5500$).

NMR (Pyridin): τ 6.57 (2, m), 7.31 (2, m), 7.96 (1, t, $J = 2.4$ Hz), 9.40 (4, m).

$C_{13}H_{12}O_6$ (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 58.96 H 4.87

Gesamtausbeute an **20b/21b**: 5.7 g (83%).

³⁸⁾ Käufliches *Cu-Pulver* wird einige Sek. mit halbkonz. *Salpetersäure* behandelt, es wird mit Wasser verdünnt, unter *Stickstoff* abgenutzt und mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen; vgl. auch *S. Harper* und *H. W. B. Reed*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 779; *P. S. Skell* und *R. C. Woodworth*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4496 (1956).

Veresterung von 20b: 5.0 g (18.9 mMol) **20b** werden mit 12.5 g (60 mMol) PCl_5 gut verrieben und ca. 2 Stdn. bei 90° gehalten. Nach Entfernen von $POCl_3$ sowie von überschüss. PCl_5 bei 90°/10 Torr fügt man 50 ccm *Methanol* hinzu und läßt 2–3 Stdn. rückfließend sieden. Das *Methanol* wird abgezogen, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit wäbr. $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. **20a** wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (81%). Schmp. 80°.

IR (KBr): 3000, 2950, 1730, 1710, 1625, 1440, 1390, 1320, 1260, 1190, 1170, 1115, 1075, 1037, 943, 853, 808, 778, 730, 702, 643/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 246 nm ($\epsilon = 5100$).

Massenspektrum: m/e 306 (M^+ , 0.6%), 274 (43%), 242 (19%), 215 (100%), 137 (20%), 155 (18%), 142 (11%), 129 (29%), 128 (37%), 115 (14%), 98 (35%), 91 (10%), 77 (14%), 59 (39%).

NMR (CCl_4): τ 6.28 (6, s), 6.42 (3, s), 6.83 (1, t, $J = 2.5$ Hz), 7.17 (2, s), 7.96 (2, d, $J = 2.5$), 9.00–10.00 (4, AA'BB').

$C_{16}H_{18}O_6$ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.83 H 6.03

Veresterung von 21b: 2.0 g (6.5 mMol) **21b** werden mit 5.0 g (24 mMol) PCl_5 und 30 ccm *Methanol* wie **20b** in den *Trimethylester 21a* übergeführt und dieser ebenfalls aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (82%). Schmp. 88.5°.

IR (KBr): 3000, 2950, 1720, 1615, 1440, 1320, 1270, 1170, 1125, 1088, 1010, 930, 858, 834, 812, 774, 735, 706/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 238 nm ($\epsilon = 4900$).

Massenspektrum: m/e 306 (M^+ , 0.2%), 274 (41%), 247 (23%), 215 (100%), 187 (63%), 155 (26%), 143 (20%), 129 (36%), 128 (45%), 115 (16%), 98 (10%), 91 (18%), 77 (16%), 59 (48%).

NMR (CCl_4): τ 6.25 (6, s), 6.42 (3, s), 7.23 (2, m), 7.72 (2, m), 8.51 (1, t, $J = 2.4$ Hz), 9.40 (4, m).

$C_{16}H_{18}O_6$ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.96 H 6.08

exo- und endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-(6)-tricarbonsäure-(3.6.7)-trimethylester (22a/23a): Zu einer Suspension von 0.5 g aktiviertem *Cu-Pulver*³⁸⁾ in 50 g (0.24 Mol) *Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester*³⁹⁾ werden bei 150° unter Rühren langsam 35 g (0.35 Mol) *Diazoessigsäure-methylester* getropft und anschließend noch eine weitere Stde. bei dieser Temp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **20a/21a**. Die Destillation des schwarzbraunen Rückstandes i. Hochvak. liefert das Estergemisch **22a/23a** als gelbes, viskoses Öl, das bei längerem Stehenlassen kristallisiert. Sdp._{0.001} 137–144°. Ausb. 25.7 g (38.4%).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.77 H 5.82

Trennung der Säuren 22b/23b: 20 g (71 mMol) des Estergemisches **22a/23a** werden wie **20a/21a** (50 g KOH /150 ccm *Methanol*/50 ccm Wasser) in die *Tricarbonsäuren (22b/23b)* übergeführt. Nach 2tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. wird das *Methanol* weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Wasser auf 375 ccm aufgefüllt und die alkalische Lösung mit 75 ccm konz. Salzsäure + 50 ccm 2*n* HCl angesäuert. Bei 0° kristallisiert nach einigen Stunden die *exo-Säure 22b* aus, die aus Wasser umkristallisiert wird. Ausb. 7.8 g. Schmp. 235–237°.

IR (KBr): 2950, 1710, 1620, 1290, 935, 760/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 248 nm ($\epsilon = 8600$); in Wasser: 253 (7300).

³⁹⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **490**, 236 (1931).

NMR (DMSO- d_6): τ 6.65 (2, m), 7.28 (1, t, $J = 2.2$ Hz), 8.23 (2, d, $J = 2.2$), 8.78 (2, m).

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.47 H 4.23 Gef. C 55.35 H 4.29

Die Mutterlauge von **22b** wird auf ca. 200 ccm eingengt. Der mit KCl vermischte Niederschlag liefert nach Umkristallisation aus Wasser die reine *endo*-Säure **23b**. Ausb. 5.5 g. Schmp. 227–228°.

IR (KBr): 2950, 1695, 1640, 1270, 820, 768, 742, 690, 678/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 243 nm ($\epsilon = 7900$); in Wasser: 247 (7500).

NMR (DMSO- d_6): τ 6.69 (2, m), 7.83 (2, m), 8.09 (2, m), 8.78 (1, t, $J = 2.2$ Hz).

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.47 H 4.23 Gef. C 55.61 H 4.34

Gesamtausb. der *exo*- und *endo*-Säuren **22b/23b**: 13.3 g (78%).

Veresterung von 22b: Wie oben für **20b** beschrieben, erhält man aus 10.0 g (42 mMol) **22b** 10.5 g (93%) Methylester **22a** mit Sdp._{0.001} 134–135°. Das farblose, viskose Öl kristallisiert aus n-Hexan, Schmp. 69°.

IR (KJ): 2941, 1718, 1618, 1433, 1279, 1031, 1012/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 240 nm ($\epsilon = 5900$).

NMR (CCl₄): τ 6.20 (6, s), 6.35 (3, s), 6.61 (2, s), 7.38 (1, t, $J = 2.2$ Hz), 8.06 (2, d, $J = 2.2$), 8.75 (2, m).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 60.13 H 5.88

Veresterung von 23b: Umsetzung wie bei **22b**. Aus n-Hexan farblose Nadeln. 3.0 g (12.6 mMol) **23b** liefern 3.0 g (88%) **23a**. Schmp. 84.5°.

IR (KBr): 2924, 1715, 1613, 1431, 1272, 1027, 1036/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 233 nm ($\epsilon = 5700$).

NMR (CCl₄): τ 6.23 (6, s), 6.40 (3, s), 6.70 (2, m), 7.79 (2, m), 7.99 (2, m), 8.62 (1, t, $J = 2.2$ Hz).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.71 H 6.05

Thermische Isomerisierung von 20a: 5.0 g **20a** werden in einem verschlossenen KÖlbchen unter N₂-Atmosphäre 15 Stdn. auf 240° erhitzt. Destillation des schwarzbraunen Reaktionsgemisches liefert 1.7 g (35%) viskoses Öl (Sdp._{0.001} 148–153°), das laut NMR-Analyse aus **25a**, **26a** und **27a** in je nach Ansatz wechselnden Mengenverhältnissen besteht. Das gesamte Estergemisch wird wie **20a/21a** verseift. Dabei wird **25a** vollständig und **26a** zum größten Teil in **27** übergeführt. Die fraktionierte Kristallisation der Säuren aus Wasser ergibt als Hauptanteil die Tricarbonsäure **27b** und in nur geringer Menge **26b** (1–5%).

27b: Schmp. 244–245° (aus Wasser).

IR (KBr): 3000, 2650, 1700, 1680, 1625, 1430, 1300, 920, 832, 810, 742, 698/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 244 nm ($\epsilon = 8600$).

NMR (Pyridin- d_5): τ 2.21 (1, dd, $J = 6.1, 1.8$ Hz), 5.80 (1, d, $J = 5.0$), 6.47 (1, m, $J = 5.0, 1.8, 1.6$), 6.72 (1, m, $J = 7.2, 6.1$), 7.94 (1, dd, $J = 7.2, 1.6$), 9.0–9.8 (4, m).

$C_{13}H_{12}O_6$ (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 58.82 H 4.71

Die Tricarbonsäuren **26b** und **27b** werden wie **20b** in die *Trimethylester* (**26a** und **27a**) übergeführt.

26a: Farbloses Öl.

IR (CHCl₃): 3000, 1710, 1640, 1440, 1355, 1290, 1090/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 221 nm ($\epsilon = 15100$).

Massenspektrum: m/e 306 (M^+ , 4%), 274 (86%), 246 (53%), 218 (100%), 187 (30%), 155 (13%), 138 (16%), 128 (21%), 115 (11%), 91 (9%), 59 (24%).

NMR (CCl_4): τ 3.28 (1, s), 6.28 (6, s), 6.32 (3, s), 7.01 (1, s), 7.35–7.72 (3, m), 9.0–9.7 (4, m).

27a: Farbloses Öl.

IR ($CHCl_3$): 2950, 1720, 1635, 1440, 1260, 1120, 1100/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 243 nm ($\epsilon = 8000$).

NMR ($CDCl_3$): τ 2.76 (1, dd, $J = 6.0, 1.8$ Hz), 6.32 (6, s), 6.46 (3, s), 6.40 (1, d, $J = 5.1$), 7.0–7.4 (2, m), 8.25 (1, dd, $J = 7.4, 1.3$), 9.0–9.8 (4, m).

Thermische Isomerisierung von 22a: 5.0 g (17.8 mMol) **22a** werden in einem mit Säure vorbehandelten, sorgfältig gespülten Glaskölbchen unter N_2 10 Stdn. auf 240° erhitzt. In Proben, die nach 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10 Stdn. entnommen wurden, läßt sich NMR-spektrometrisch die Abnahme von **22a** und die Zunahme von **30a** bzw. **31a** gut verfolgen; die Reaktion gehorcht nicht streng einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die olefinischen Signale von **29a** sind nicht nachweisbar (ca. 4–5% wären deutlich zu erkennen). Die Destillation des dunkelbraunen, schwach fluoreszierenden Reaktionsgemisches i. Hochvak. ergibt ein farbloses, viskoses Öl, das laut gaschromatographischer und NMR-Analyse zu 85% aus **31a** und zu 15% aus **30a** besteht. Aus verdünnter n-Hexan-Lösung kristallisiert zuerst **31a**.

Erhitzen in einem sorgfältig gereinigten Teflonkölbchen bringt das gleiche Ergebnis. Verunreinigungen in **22a** können allerdings den Verlauf drastisch verändern; vor allem die Aromatisierung zu **32a** setzt schon früh ein.

30a: Farbloses, viskoses Öl.

IR (rein, Film): 2950, 1750, 1730, 1640, 1440, 1250, 1080, 810, 782, 755, 742/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 216 nm ($\epsilon = 15400$).

NMR (CCl_4): τ 3.35 (1, m), 6.2–6.6 (10), 6.85 (1, m), 7.4–7.8 (3, m), 8.23 (1, d, $J = 10.6$ Hz); in C_6D_6 : 3.43 (1, m), 6.12 (1, d, $J = 4.5$), 6.43 (6, s), 6.48 (3, s), 7.06 (1, m), 7.75–8.11 (3, m), 8.60 (1, d, $J = 10.5$).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.69 H 6.00

31a: Schmp. 60.5° (aus n-Hexan).

IR (KJ): 2941, 1715, 1623, 1437, 1266, 1029, 1016, 955, 830, 765, 742/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 242 nm ($\epsilon = 10200$).

NMR (CCl_4): τ 2.92 (1, dd, $J = 6.3, 1.9$ Hz), 6.32 (6, s), 6.50 (3, s), 6.84 (1, d, $J = 5.0$), 7.24 (1, m, $J = 7.2, 6.3$), 7.90 (1, m, $J = 7.2, 2.5, 1.0$), 8.00 (1, m, $J = 12.0, 4.8, 2.5$), 9.05 (1, d, $J = 12.0$).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.86 H 5.81

Die Trimethylester **30a** und **31a** werden wie **20a** in die *Tricarbonsäuren* **30b** und **31b** übergeführt.

30b: Schmp. 231–233° (aus Wasser).

IR (KBr): 2900, 2600, 1680, 1630, 1580, 1460, 1260, 908, 763, 740/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 219 nm ($\epsilon = 11700$).

NMR (Pyridin- d_5): τ 3.20 (1, m), 5.67 (1, d, $J = 4.5$ Hz), 7.48 (2, m), 7.79 (1, m, $J = 10.0, 5.0, 4.5$), 8.31 (1, d, $J = 10.0$).

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.47 H 4.23 Gef. C 55.05 H 4.37

31b: Zers.-P. 265° (aus Wasser).

IR (KBr): 2910, 2620, 1690, 1640, 1430, 1280, 1050, 920, 824, 745/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 241 nm ($\epsilon = 10900$).

NMR (Pyridin): τ 2.31 (1, dd, $J = 6.2, 1.8$ Hz), 5.75 (1, m, $J = 5.1, 4.5, 1.8$, ca. 1), 6.14 (1, d, $J = 5.1$), 6.80 (1, m, $J = 7.5, 6.3$), 7.66 (1, m, $J = 7.5, 2.3$, ca. 1).

$C_{11}H_{10}O_6$ (238.2) Ber. C 55.47 H 4.23 Gef. C 55.63 H 4.27

Pyrolyse von 22a-D: Durch Addition von deuteriertem Diazoessigester (12.0 g, 120 mMol)⁴⁰ an den Norbornadiendiester (17.0 g, 81 mMol) nach der oben gegebenen Vorschrift wird das Gemisch der in 3-Stellung zu 85–87% deuterierten *exo/endo*-Ester **22a/23a** hergestellt. Ausb. 7.7 g (34%).

Verseifung des Gemisches in *KOD/CH₃OD/D₂O* (10 ccm CH₃OD; 12.8 g K; 25.6 ccm D₂O), fraktionierte Kristallisation und Wiederveresterung bringt 2.0 g reines **22a-D** mit einem unveränderten Deuteriumgehalt von 85–87% in 3-Stellung.

NMR (CCl₄): τ 6.20 (6, s), 6.35 (3, s), 6.61 (2, s), 7.38 (ca. 0.15), 8.06 (2, s), 8.72 (2, m).

0.5 g des analog **31a** gewonnenen Pyrolyseproduktes **31a-D** werden in *KOD/CH₃OD/D₂O* (1 ccm CH₃OD; 0.83 g K; 1.6 ccm D₂O) bei 20° verseift, die Tricarbonsäure **31b-D** aus D₂O umkristallisiert. In dem in Pyridin-d₅ registrierten NMR-Spektrum entspricht die relative Intensität des Dubletts bei τ 6.15 ca. 0.15 Protonen, das H-1-Signal bei τ 5.75 ist wegen der fehlenden Kopplung mit H-7 deutlich schärfer.

Thermische Isomerisierung von 31a: 1.0 g (3.57 mMol) **31a** werden in einem verschlossenen Kölbchen unter N₂-Atmosphäre 24 Stdn. auf 300° erhitzt. Destillativ läßt sich von dem überwiegend polymeren Produkt ein farbloses Öl abtrennen, das aus n-Hexan oder aus Äthanol/Petroläther in farblosen Nadeln kristallisiert. Ausb. 450 mg (45%) 4-[1.2-Dicarboxy-äthyl]-benzoesäure-trimethylester (**32a**). Sdp._{0.001} 125–132°, Schmp. 85° (aus Äthanol/Petroläther).

IR (KBr): 2950, 1727, 1613, 1575, 1511, 1439, 1312, 1002, 877, 746, 699/cm.

UV (Äthanol): λ_{\max} 236 ($\epsilon = 14600$), 271 (1100), 281 (1000).

NMR (CDCl₃): τ 2.0 (2, d, $J = 8.6$ Hz), 2.65 (2, d, $J = 8.6$), 6.12 (3, s), 6.35 (6, s), 5.85 (1, dd, $J = 9.5, 5.5$), 6.79 (1, dd, $J = 16.5, 5.5$), 7.32 (1, dd, $J = 16.5, 9.5$).

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 60.27 H 6.00

Oxydativer Abbau von 32a: 143 mg (0.5 mMol) **32a**, in einer Lösung von 429 mg (2.48 mMol) *KMnO₄* und 143 mg (1.35 mMol) *Na₂CO₃* in 10.7 ccm Wasser suspendiert, werden 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es wird mit halbkonz. Schwefelsäure schwach angesäuert und Hydrogensulfit-Lösung zur Reduktion des Mangandioxids hinzugefügt. Beim Zusatz weiterer Säure fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich bei ca. 300° sublimieren läßt. NMR-, UV- und IR-Spektrum stimmen mit denen von *Terephthalsäure* überein.

⁴⁰ R. Breslow und E. Mohacsi, J. Amer. chem. Soc. **85**, 431 (1963).