

Hans-Dieter Scharf und Werner Küsters

Diensynthesen mit Dichlorvinylencarbonat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. Juli 1971)

■
Unter Normaldruck verlaufende Diensynthesen des relativ schwach dienophilen Dichlorvinylencarbonats (DCVC) (**1**) mit Cyclopentadien, Cyclohexadien-(1.3), Anthracen, 9.10-Dimethyl-anthracen und 2.3-Dimethyl-butadien sowie die Solvolyse dieser Addukte (**2**, **4–6**) werden beschrieben. Die Hydrolyse der Addukte cyclischer Diene macht bicyclische β,γ -un-sättigte 1.2-Diketone (**7**, **20**) zugänglich.

Diene Syntheses with Dichlorovinylene Carbonate

Under normal pressure proceeding diene syntheses with the relatively poor dienophile dichlorovinylene carbonate (DCVC) (**1**) towards dienes like cyclopentadiene, 1.3-cyclohexadiene, anthracene, 9.10-dimethylanthracene and 2.3-dimethylbutadiene as well as the solvolysis of the addition products (**2**, **4–6**) are described. The hydrolysis of the adducts from cyclic dienes makes bicyclic β,γ -unsaturated 1.2-diketones (**7**, **20**) accessible.

■
Im Vergleich zu Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanäthylen ist die dienophile Aktivität von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (**1**) bemerkenswert schwach, obwohl man es offenbar zu den „elektronenarmen“ Olefinen zählen muß. Diese Tatsache wird neben kinetischen Daten, über die wir bereits berichtet haben^{1,2)}, auch durch präparative Befunde gestützt. Die Umsetzung von DCVC mit verschiedenen Dienen verläuft bei Normaldruck unter vergleichbaren Bedingungen mit wechselndem Erfolg. Während sich mit Butadien³⁾ und Isopren keine Dienaddukte isolieren lassen, werden die entsprechenden Addukte des 2.3-Dimethyl-butadiens und Cyclohexadiens-(1.3) mit ca. 15proz. Ausbeute erhalten. Bessere Ergebnisse werden mit Cyclopentadien erzielt; die Reaktionen mit Anthracen und dessen 9.10-Dimethylderivat verlaufen annähernd quantitativ¹⁾.

Dienreaktion mit Cyclopentadien

Bei der Umsetzung von DCVC mit Cyclopentadien⁴⁾ beobachtet man neben der Dimerisierung des Diens im wesentlichen zwei aufeinanderfolgende Dienreaktionen, die zu den Addukten **2** und **3** führen.

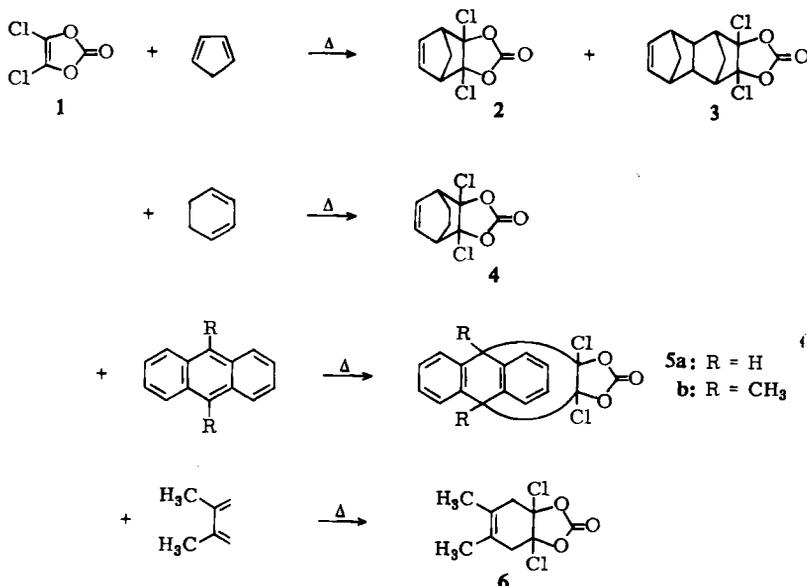
¹⁾ H.-D. Scharf, W. Küsters und J. Fleischhauer, Chem. Ber. 104, 3030 (1971).

²⁾ H.-D. Scharf, W. Küsters und J. Fleischhauer, Angew. Chem. 83, 335 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 356 (1971).

³⁾ W. Droste, Dissertation, Univ. Bonn 1968.

⁴⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).

Schema 1. Diensynthesen mit Dichlorvinylencarbonat (1)



Zur Optimierung der Ausbeute von **2** erweist es sich als zweckmäßig, das Cyclopentadien portionsweise zuzugeben und die Reaktion nach ca. 70–80proz. Umsatz von DCVC zu unterbrechen, da sonst die Folgereaktion zu **3** stark in den Vordergrund tritt. Die Hauptmenge des nicht-umgesetzten DCVC läßt sich zurückgewinnen.

Im IR-Spektrum von **2** weisen die beiden Carbonylbanden bei 1865 und 1825/cm auf den cyclischen Carbonatrest hin. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die olefinischen, Brückenkopf- und Methylenprotonen 3 Signale gleicher Flächen, deren chemische Verschiebungen und Kopplungen aus der Tab. hervorgehen. Wegen der offenbar vergleichbaren Abschirmung der beiden Methylenprotonen kommt es nicht zur Ausbildung des zu erwartenden AB-Kopplungsmusters. Auf Grund der Alderschen *endo*-Regel, die sich bei allen bisher bekannten Dienreaktionen cyclischer Partner bestätigt hat⁵⁾, nehmen wir eine *endo*-Struktur für **2** an.

Solvolyse von **2**

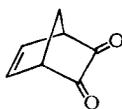
Die alkalische oder saure Hydrolyse von **2** führt in ca. 60proz. Ausbeute zu Bicyclo-[2.2.1]hepten-(2)-dion-(5.6) (**7**), einer orangefarbenen, kristallinen, lichtempfindlichen Verbindung⁴⁾. Die C=O-Valenzbande des Diketons erscheint im IR-Spektrum bei 1760/cm. Bei annähernd gleicher Frequenz beobachtet man auch die Carbonylabsorption der hydrierten Verbindung⁶⁾ sowie die der übrigen Solvolyseprodukte

⁵⁾ J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 16 (1967); Y. F. Shealy und J. D. Clayton, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3075 (1969).

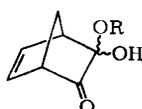
⁶⁾ K. Alder, H. K. Schäfer, H. Esser, H. Krieger und R. Reubke, Liebigs Ann. Chem. **593**, 23 (1955). (Die C=O-Bande von **7** ist jedoch im Gegensatz zur hydrierten Verbindung nicht aufgespalten.)

10, 13, 15–17, 19. Diese nur unwesentlich veränderte Lage der Carbonylfrequenz beim Übergang von Monoketon zum α -Diketon wird häufig beobachtet⁷⁾.

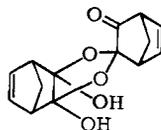
Daß 7 in Analogie zu anderen α -Diketonen⁸⁾ in wäßriger oder methanolischer Lösung weitgehend in der Monohydrat- bzw. Monohalbacetal-Form 8 und 9 vorliegt, beweist das NMR-Spektrum⁹⁾ von 7 in D₂O oder CD₃OD (Tab.). Dies erklärt



7



8: R = H

9: R = CH₃

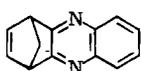
10

auch das reversible thermochrome Verhalten der verdünnten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von 7, die bei 0° nahezu farblos, bei 80° tiefgelb sind.

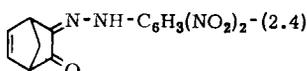
Das Dion 7 ist formal ein Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und dem bisher nur in Form seiner Derivate¹⁰⁾ bekannten C₂O₂. Interessant ist deshalb die Frage, ob 7 im Sinne einer konzertierten Retrosplattung wieder in diese Bruchstücke zerfallen kann. Die Photolyse von 7 bei Raumtemperatur führt aber quantitativ nur zu CO und Cyclopentadien, ohne daß sich C₂O₂ oder mit Methanol ein entsprechendes Abfangprodukt erhalten läßt. Lediglich der metastabile Peak bei *m/e* 35.7 im Massenspektrum des Dions¹¹⁾ (*m/e* 122.12) deutet möglicherweise auf eine elektronenstoß-induzierte monomolekulare Retrodiensplattung unter intermediärer Bildung von C₂O₂ (*m/e* 56.02) und Cyclopentadien (*m/e* 66.10) hin. Mehr Hinweise für das Auftreten von C₂O₂ fanden auch andere Arbeitsgruppen¹²⁾ nicht, die die Pyrolyse und Photolyse strukturanaloger Verbindungen untersuchten.

Bei der sauren Verseifung von 2 bildet sich neben 7 stets in ca. 10–20proz. Ausbeute ein Nebenprodukt mit der wahrscheinlichen Struktur 10⁹⁾, das offenbar durch Halbacetalisierung von 7 mit 8 zustandekommt. Beim Erhitzen in wäßriger Lösung wird 10 wieder in 8 gespalten.

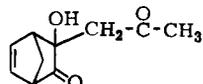
Die Umsetzung von 7 mit *o*-Phenylendiamin führt in bekannter Weise zum Chinoxalin 11. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wird das Monohydrizon 12 erhalten. Die alkalische Hydrolyse von 2 in wäßrigem Aceton ergibt das Aldoladdukt 13.



11



12



13

⁷⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 109, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1966.

⁸⁾ M. B. Rubin, Fortschr. chem. Forsch. 13, 251 (1969).

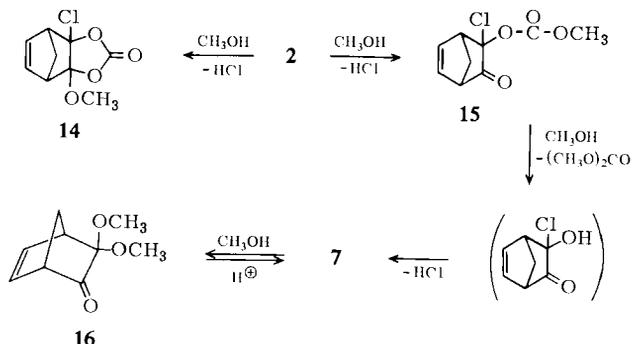
⁹⁾ Über eine genaue Spektrenanalyse siehe M. H. Feilen, Dissertation, Techn. Hochschule, Aachen 1972.

¹⁰⁾ R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. 99, 1892 (1966); H. Bredereck, F. Effenberger und H. J. Bredereck, Angew. Chem. 78, 984 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 971 (1966).

¹¹⁾ Herrn Dr. H. W. Fehlhaber, Univ. Bonn, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums von 7.

¹²⁾ J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar und A. C. Udding, Tetrahedron Letters [London] 1969, 125; D. Bryce-Smith und A. Gilbert, Chem. Commun. 1968, 1319.

Die Methanolyse von **2** führt in hoher Ausbeute schließlich zu 6,6-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (**16**)¹³, dem Monodimethylacetal des Diketons **7**. Auf Grund der gaschromatographischen Verfolgung der Methanolyse ergibt sich für den Reaktionsverlauf folgendes Bild:

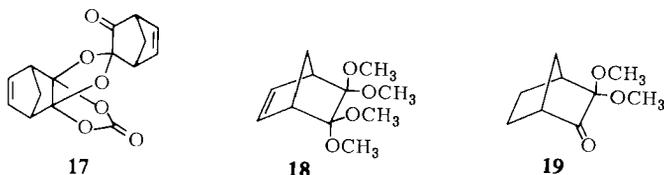


Im Zuge einer schrittweisen Umesterung entsteht zunächst das nicht-cyclische Carbonat **15**, das unter den Reaktionsbedingungen zu Dimethylcarbonat und **7** weiterreagiert. Der Chlorwasserstoff katalysiert dann die Gleichgewichtseinstellung zwischen **7** und **16**.

Die Methanolyse von **2** bleibt größtenteils auf der Stufe von **15** stehen, wenn die Umesterung bei Raumtemperatur und unter Zusatz eines Überschusses an wasserfreiem NaHCO_3 durchgeführt wird.

In einer Nebenreaktion führt die Methanolyse von **2** unter nucleophilem Austausch von Cl gegen OCH_3 und Erhalt des Carbonatringes zu **14**. Eine analoge Reaktion wird bei der wäßrigen Verseifung von **2** im Alkali-Unterschuß beobachtet. Neben **7** läßt sich als Nebenprodukt **17**⁹⁾ isolieren. Es besteht also offensichtlich auch die Möglichkeit, beide Cl-Atome zu substituieren, ohne daß der Carbonatring geöffnet wird. Ähnliche Substitutionen werden auch bei anderen Cycloaddukten von DCVC¹⁴⁾ beobachtet.

Mit Hilfe von Orthoameisensäure-trimethylester läßt sich auch die zweite Carbonylgruppe in **16** acetalisieren. Das Vollacetal **18** stellt formal das Diels-Alder-Addukt von Tetramethoxyäthylen an Cyclopentadien dar, das auf direkte Weise nicht zugänglich ist¹⁵⁾. Bei der katalytischen Hydrierung geht **16** glatt in **19** über.



¹³⁾ Über dessen photochemisches Verhalten siehe *H.-D. Scharf* und *W. Küsters*, Chem. Ber. **104**, 3016 (1971).

¹⁴⁾ *H.-D. Scharf* und *H. Seidler*, Angew. Chem. **82**, 935 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 900 (1970); Chem. Ber. **104**, 2995 (1971).

¹⁵⁾ *R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 754 (1968).

Tab. Chemische Verschiebungen der Protonenresonanz-Signale einiger Norbornen-Derivate (τ -Skala)

Verb. mittel	2-H, 3-H	1-H, 4-H	7-H, 7-H'	Substituenten
2 CDCl ₃	3.66 t (2H) $J_{1,2} = J_{3,4} = 2$ Hz	6.43 (5) (2H) $J_{1,2} = J_{3,4} = 2$ Hz	7.87 t (2H) $J = 1.5$ Hz	
7 ⁹) CDCl ₃	3.43 t (2H) $J_{1,2} = J_{3,4} = 2$ Hz	6.67 (5) (2H) mit $J_{1,2} = 2$ Hz	AB-System mit $J_{7,7'} = 10$ Hz (2H) 7-H: 6.98 t $J_{7,4} = J_{7,1} = 2$ Hz 7-H': 7.41	
8 D ₂ O	3.23 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2}/J_{3,4} = 3$ Hz 3.62 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2}/J_{3,4} = 3$ Hz	6.68 m (1H) 6.83 m (1H)	7.58 t (2H) $J = 1.5$ Hz	
9 CD ₃ OD	ähnliches Spektrum wie bei Verbindung 16			
13 CDCl ₃	3.38 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2}/J_{3,4} = 3$ Hz 3.83 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2}/J_{3,4} = 3$ Hz	6.85 m (2H)	AB-System* mit $J_{7,7'} = 10$ Hz (2H) A-Teil: 7.75 t $J = 2$ Hz B-Teil: 8.03	-CH ₂ -: 7.20 d (2H) $J = 9$ Hz CH ₃ : 7.74 s (3H) OH: 5.80 s (1H)
14 CDCl ₃	3.72 t (2H) $J_{1,2} = J_{3,4} = 2$ Hz	6.62 (5) (2H) mit $J = 2$ Hz	7.99 t (2H) $J = 1.5$ Hz	OCH ₃ : 6.35 s (3H)
15 CDCl ₃	3.63 m (2H)	l-H: 5.80 m (1H) 4-H: 6.67 m (1H)	7.55 t (2H) $J = 1.5$ Hz	OCH ₃ : 6.11 s (2H)
16 CDCl ₃	3.57 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{2,1}/J_{3,4} = 3$ Hz 3.86 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{1,2}/J_{3,4} = 3$ Hz	6.95 m (2H)	7.80 m (2H)	<i>endo</i> -OCH ₃ : 6.70 s (3H) <i>exo</i> -OCH ₃ : 6.63 s (3H)
16 C ₆ D ₆	3.88 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{2,1}/J_{3,4} = 3$ Hz 4.20 dd (1H) $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{2,1}/J_{3,4} = 3$ Hz	7.23 m (2H)	AB-System mit $J_{7,7'} = 10$ Hz (2H) A-Teil: 7.92 B-Teil: 8.17 t $J = 2$ Hz	<i>endo</i> -OCH ₃ : 6.88 s (3H) <i>exo</i> -OCH ₃ : 6.75 s (3H)
18 CDCl ₃	3.77 t (2H) $J_{1,2} = J_{3,4} = 2$ Hz	7.05 (5) (2H)	AB-System mit $J_{7,7'} = 9.5$ Hz (2H) A-Teil: 8.00 B-Teil: 8.37 t $J = 2$ Hz	<i>endo</i> -OCH ₃ : 6.65 s (6H) <i>exo</i> -OCH ₃ : 6.56 s (6H)

*) Der A-Teil ist teilweise durch das CH₃-Singulett überdeckt.

Dienreaktion mit Cyclohexadien-(1.3)

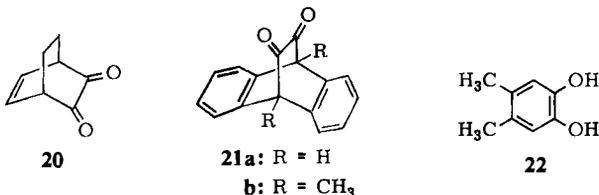
Die Dienreaktion von DCVC mit Cyclohexadien-(1.3) verläuft erwartungsgemäß¹⁶⁾ erheblich langsamer als die mit Cyclopentadien. Mehrtägiges Erhitzen von DCVC mit Cyclohexadien-(1.3) in Xylol führt in nur ca. 15proz. Ausbeute zu Addukt **4**, das bei der sauren Hydrolyse glatt in das von *Russell* und Mitarbb.¹⁷⁾ auf anderem Wege hergestellte Bicyclo[2.2.2]octen-(2)-dion-(5.6) (**20**) überführt werden kann.

Dienreaktionen mit Anthracen und 9.10-Dimethyl-anthracen¹⁾

In hohen Ausbeuten erhält man dagegen die Addukte **5a** und **b**, die sich bei der sauren Verseifung glatt in die entsprechenden Diketone **21a** und **b** überführen lassen. Da die Synthese von **21a** durch Oxydation des entsprechenden Monoketons nur mit geringen Ausbeuten verläuft¹⁸⁾, ist die hier beschriebene Darstellung vorteilhaft.

Dienreaktion mit 2.3-Dimethyl-butadien

Während sich unter vergleichbaren Bedingungen mit Isopren kein Dienaddukt isolieren läßt, erhält man nach mehrtägigem Erhitzen einer Lösung von DCVC und 2.3-Dimethyl-butadien in Xylol in ca. 15proz. Ausbeute das Addukt **6**. Die saure Hydrolyse führt unter Aromatisierung zu 4.5-Dimethyl-brenzcatechin (**22**), dessen Eigenschaften mit Literaturangaben übereinstimmen¹⁹⁾.



Herr *W. Küsters* dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium. Weiterhin danken wir dem *Amt für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Bereitstellung des Gaschromatographen.

Beschreibung der Versuche

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzgerät Varian T-60 gemessen; die τ-Werte sind auf TMS als internen Standard bezogen. Dabei betrug die Konzentration der Meßlösungen ca. 50 mg/0.5 ccm. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente der Leitz-Gitterspektrograph Modell III G. Die UV-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Varian Cary 14 aufgenommen. Zur analytischen Gaschromatographie diente das Modell 5750 B der Fa. Hewlett-Packard. Dabei kamen zwei GC-Säulen zur Anwendung:

1. 6 Ft. 10 P. XE 60 – CHROM WAWDMCS 80–100 M
2. 6 Ft. 10 P. SE 30 – CHROM WAWDMCS 80–100 M

¹⁶⁾ *J. Sauer, D. Lang und A. Mielert, Angew. Chem.* **74**, 352 (1962).

¹⁷⁾ *G. A. Russell, G. W. Holland und K. Y. Chang, J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6629 (1967).

¹⁸⁾ *W. R. Vaughan und M. Yoshimine, J. org. Chemistry* **22**, 528 (1957).

¹⁹⁾ *H. J. Teuber und G. Staiger, Chem. Ber.* **88**, 802 (1955).

Die säulenchromatographische Trennung bzw. Reinigung der Reaktionsgemische wurde mit Kieselgel (0.2–0.5 mm) der Fa. Merck durchgeführt. — Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Dienreaktion von Dichlorvinylencarbonat (DCVC) (1) mit Cyclopentadien

5.6-Dichlor-5.6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (2)

Eine Lösung von 155 g DCVC (1 Mol) in 300 ccm absol. Xylol wird portionsweise mit 198 g (3 Mol) frisch dest. Cyclopentadien (CPD) versetzt. Man verfährt dabei so, daß man jeweils 66 g CPD zur Reaktionslösung gibt, 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, dann abkühlt und erneut 66 g CPD hinzufügt. Anschließend erhitzt man noch 1 Stde. unter Rückfluß. Danach wird bei 12 Torr destillativ aufgearbeitet; **2** findet sich in der Fraktion 140–150°, die beim Abkühlen kristallisiert. Es wird durch zweimalige Umkristallisation aus absol. Cyclohexan gereinigt. Durch Fraktionierung des Vorlaufs lassen sich ca. 10–20 g DCVC zurückgewinnen. **2** hat den Schmp. 148° (aus Cyclohexan), Ausb. 134 g (65–70%, bez. auf umgesetztes DCVC).

$C_8H_6Cl_2O_3$ (220.9) Ber. C 43.48 H 2.74 Cl 32.09 Gef. C 43.27 H 2.74 Cl 32.19
IR (KBr): 1865, 1825/cm (C=O).

Das Addukt **3** tritt in der Fraktion 180–190° auf, die beim Abkühlen kristallisiert. Das Rohprodukt wird durch zweimalige Umkristallisation aus absol. Cyclohexan gereinigt. Schmp. 142° (aus Cyclohexan), Ausb. 19 g (7%).

$C_{13}H_{12}Cl_2O_3$ (287.0) Ber. C 54.35 H 4.22 Cl 24.70 Gef. C 54.30 H 4.32 Cl 24.86
IR (KBr): 1880, 1850, 1815/cm (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): olefin. H τ τ 3.91 (2H), *J* = 2 Hz; m 8.25–8.90 (3H), m 6.90 bis 7.60 (7H).

Saure Verseifung von 2 zu Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-dion-(5.6) (7): Zur Lösung von 44.2 g (0.2 Mol) **2** in 80 ccm Dioxan gibt man 150 ccm Wasser, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß und perforiert die Lösung anschließend solange mit Äther, bis sie nicht mehr gelb ist. Nach Trocknen der Ätherphase über MgSO₄ werden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgedampft. Das zurückbleibende viskose Öl wird i. Hochvak. destilliert. Man erhält 22 g orangefarbenes, größtenteils kristallines Rohprodukt, das bei 70–115°/0.3 Torr übergeht. Dieses Rohprodukt wird bei 0.3 Torr/50°Heizbadtemp. sublimiert. Unter diesen Bedingungen sublimiert nur **7**, das nach wiederholter Sublimation unter den gleichen Bedingungen analysenrein ist. Es läßt sich im Dunkeln unter N₂-Atmosphäre unverändert aufbewahren. Ohne diese Vorsichtsmaßnahmen verschmiert es nach einigen Tagen. Schmp. 43° (lichtempfindliche orangefarbene Kristalle), Ausb. 15 g (61%).

$C_7H_6O_2$ (122.0) Ber. C 68.85 H 4.96
Gef. C 68.70 H 4.88 Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)¹¹⁾

IR (CCl₄): 1760/cm (C=O) (bandenarmes Spektrum).

UV (n-Hexan): λ_{max} 464, 284, 226 nm (ε 157, 595, 2380).

Massenspektrum: *m/e* 122 (M⁺) (94%), 94 (M⁺–CO) (24%), 66 (M⁺–2CO) (100%), *m*₂^{*} = 72.4, *m*₁^{*} = 35.7.

Chinoxalin 11: Schmp. 133° (aus wäbr. Äthanol).

$C_{13}H_{10}N_2$ (194.1) Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.43 Gef. C 80.23 H 5.16 N 14.60

2.4-Dinitro-phenylhydrazon 12: Schmp. 194–195° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{10}N_4O_5$ (302.8) Ber. C 51.63 H 3.34 N 18.53 Gef. C 51.31 H 3.39 N 18.60

Das bei der Sublimation zurückbleibende Rohprodukt **10**⁹⁾ wird durch dreimalige Umkristallisation aus absol. Cyclohexan gereinigt. Schmp. 133–135° (Zers.), Ausb. 5.0 g (19%).



IR (KBr): 3450, 3330 (OH), 3050 (=CH), 2940, 2870 (–CH), 1755 (C=O), 1000–1100/cm (C–O–C).

Alkalische Verseifung von 2 zu 17: Zu einer Lösung von 22.1 g (0.1 Mol) **2** in 40 ccm Dioxan werden bei 0° 8 g (0.2 Mol) NaOH in 50 ccm Wasser getropft. Danach wird noch ca. 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wird die Lösung solange mit Äther perfortiert, bis sie nicht mehr gelb ist. Die Ätherphase wird über MgSO₄ getrocknet, der Äther im Rotationsverdampfer abgedampft und das zurückbleibende viskose Öl i. Hochvak. destilliert. Die zwischen 70 und 120° siedende Fraktion wird, wie bei der sauren Verseifung von **2** beschrieben, aufgearbeitet. Zur Reindarstellung von **17**⁹⁾ wird der Destillationsrückstand dreimal aus absol. Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 152–154° (farblose Nadeln aus Cyclohexan), Ausb. 2.0 g (14%).



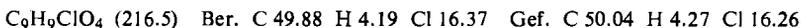
IR (KBr): 1920, 1870, 1820 (Carbonat-C=O), 1760 (C=O), 1250, 1070 (C–O–C), 772, 730/cm.

2-Hydroxy-2-acetyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-on-(3) (13): Zur Lösung von 44.2 g (0.2 Mol) **2** in 250 ccm Aceton werden unter Rühren bei 0° 45 g KOH in 300 ccm Wasser getropft. Danach wird noch ca. 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Ansäuern der Lösung mit halbkonz. Salzsäure wird mit NaCl gesättigt und anschließend mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden 34 g eines orangefarbenen Öls erhalten, das zum größten Teil kristallisiert. Seine Reinigung geschieht chromatographisch an Kieselgel (5.0 × 60-cm-Säule) mit 5proz. Aceton in Benzol. Die 50-ccm-Fractionen werden dünnstichtchromatographisch untersucht. Eine Umkristallisation der Substanz aus Cyclohexan gelingt nur unter Verlust, da sie sich bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes merklich zersetzt. Schmp. 62° (aus Cyclohexan), Ausb. 22 g (61%).



IR (KBr): 3450 (OH), 1755 (C=O), 1705/cm (C=O).

5-Chlor-6-methoxy-5,6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (14): Eine Lösung von 20 g (0.09 Mol) **2** in 200 ccm absol. Methanol wird 45 Stdn. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt; danach läßt sich **2** nicht mehr gaschromatographisch nachweisen. Die Lösung wird sodann im Rotationsverdampfer eingengt und das zurückbleibende Öl bei 0.1 Torr destilliert. Die zwischen 80 und 115° siedende Fraktion kristallisiert größtenteils beim Abkühlen auf 0° und wird anschließend zweimal aus absol. Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 95°, Ausb. 1.6 g (8%).



IR (KBr): 1820/cm (C=O).

6-Chlor-6-methoxycarbonyloxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (15): 20 g (0.09 Mol) **2** in 150 ccm absol. Methanol werden mit 40 g wasserfreiem NaHCO₃ 30 Stdn. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß kräftig gerührt. Danach ist **2** nicht mehr gaschromatographisch nachweisbar. Nach Abfiltrieren von NaHCO₃ wird im Rotationsverdampfer in der Kälte eingengt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Die bei 90–130°/0.3 Torr übergehende Fraktion wird nach einiger Zeit kristallin. Dieses Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel (5.0 × 60-cm-Säule) mit absol. Benzol vorgereinigt. Die 50-ccm-Portionen werden

gaschromatographisch untersucht. Das so vorgereinigte **15** wird anschließend noch zweimal aus Petroläther (80–100°) und schließlich aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 105°, Ausb. 8.6 g (44%).

$C_9H_9ClO_4$ (216.5) Ber. C 49.88 H 4.19 Cl 16.37 Gef. C 49.92 H 4.22 Cl 16.13

IR (KBr): 1750/cm (C=O).

6.6-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (**16**): Eine Lösung von 221 g (1 Mol) **2** in 1.5 l Methanol wird 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und des bei der Reaktion entstandenen Wassers im Rotationsverdampfer wird nochmals mit 300 cm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach erneutem Einengen im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl erst rohdestilliert, dann zweimal i. Vak. über eine 60-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. **16** ist infolge einer geringfügigen Verunreinigung an **7** noch gelblich gefärbt. Sdp.₁₀ 98°, n_D^{20} 1.4778, Ausb. 140 g (83%).

$C_9H_{12}O_3$ (168.1) Ber. C 64.24 H 7.20 Gef. C 64.31 H 7.28

IR (kapillar): 3070 (=CH), 2990, 2940 (–CH), 2830 (OCH₃), 1755 (C=O), 1130, 1060, 1040 (C–O–C), 776, 705/cm.

UV (n-Hexan): λ_{max} 320, 213 nm (ϵ 182, 2000).

Massenspektrum: m/e 140 (M⁺ – CO) (100%), 109 (M⁺ – CO – OCH₃) (75%).

5.5.6.6-Tetramethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (**18**): Eine Lösung von 10 g (0.06 Mol) **16** und 20 g Orthoameisensäure-trimethylester in 50 cm Methanol wird mit 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 100 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen der leichter flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl zweimal i. Vak. über eine 20-cm-Füllkörper-Kolonne destilliert. Sdp.₁₀ 105°, Ausb. 10 g (78%).

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.1) Ber. C 61.68 H 8.41 Gef. C 61.57 H 8.34

IR (kapillar): 3080 (=CH), 2990, 2950 (–CH), 2840 (OCH₃), 1160, 1135, 1070, 1040 (C–O–C), 735/cm.

3.3-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]heptanon-(2) (**19**): Eine Lösung von 20 g (0.12 Mol) **16** in 250 cm Methanol wird unter Verwendung von 1.5 g Kontakt (10% Pd/Aktivkohle) katalytisch hydriert. Die Hydrierung ist nach ca. 1 Stde. beendet. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Methanols im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl i. Vak. dreimal über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Sdp.₁₂ 102°, Ausb. 13 g (64%).

$C_9H_{14}O_3$ (170.1) Ber. C 63.53 H 8.24 Gef. C 63.65 H 8.34

IR (CCl₄): 2970, 2880, 2835 (–CH), 1755 (C=O), 1000–1100/cm (C–O–C).

¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.68 (6H), tert. H m 7.40 (2H), –CH₂CH₂– m 8.30 (4H), –CH₂– AB-System mit $J_{A,B}$ = 11 Hz (2H), A-Teil: τ 7.93, B-Teil: τ 8.48. Die innere Linie des B-Teils ist vollständig durch das Multiplett bei τ 8.30 verdeckt.

Dienreaktion von DCVC (**1**) mit Cyclohexadien-(1.3)

5.6-Dichlor-5.6-carbonyldioxy-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (**4**)

Eine Lösung von 40 g (0.26 Mol) DCVC und 40 g (0.5 Mol) Cyclohexadien-(1.3) in 150 cm absol. Xylol wird 120 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abrotieren des Xylois wird das Öl bei 0.5 Torr destilliert. **4** tritt in der Fraktion 95–120° auf und kristallisiert beim Abkühlen. Es wird durch zweimalige Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Schmp. 216° (aus Cyclohexan), Ausb. 9.1 g (15%).

$C_9H_8Cl_2O_3$ (235.1) Ber. C 45.96 H 3.43 Cl 30.17 Gef. C 46.16 H 3.56 Cl 30.29

IR (KBr): 1825/cm (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): -CH=CH- dd τ 3.67 (2H), *J* = 4 und 4.5 Hz, tert. H m 6.67 (2H), -CH₂CH₂- m 7.63–8.77 (4H).

Cyclohexadien-(1.3) wurde durch Allylbromierung von *Cyclohexen* zu *3-Brom-cyclohexen-(1)* und anschließender HBr-Abspaltung mit *Chinolin* hergestellt²⁰⁾.

Bicyclo[2.2.2]octen-(2)-dion-(5.6) (**20**): Zur Lösung von 4 g (17 mMol) **4** in 10 ccm Dioxan gibt man 20 ccm *Wasser* und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß. Die Lösung wird anschließend mit Äther perforiert, bis sie nicht mehr gelb ist. Nach Trocknen der Ätherphase über MgSO₄ und Abrotieren wird ein gelbes kristallines Rohprodukt erhalten, das bei 0.3 Torr aus dem 50°-Bad sublimiert wird. Nach nochmaliger Sublimation ist **20** analysenrein. Schmp. 81° (Lit.¹⁷⁾: 78–79°) (gelbe Kristalle), Ausb. 1.8 g (78%).

C₈H₈O₂ (136.1) Ber. C 70.55 H 5.93 Gef. C 70.38 H 6.08

IR (KBr): 3040 (=CH), 1735 (C=O), 1640 (C=C), 733/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): -CH=CH- dd τ 3.50 (2H), *J* = 4 und 4.5 Hz, tert. H m 6.50 (2H), -CH₂CH₂- m 8.03 (4H).

UV (Dioxan): λ_{max} 451, 236 nm (ε 113, 1980).

Chinoxalin aus 20: Schmp. 152° (aus wäßr. Äthanol).

C₁₄H₁₂N₂ (208.1) Ber. C 80.75 H 5.81 N 13.46 Gef. C 80.70 H 5.82 N 13.51

Diensynthese von DCVC (1) mit 9.10-Dimethyl-anthracen s. Lit.¹⁾

Diensynthese von DCVC mit Anthracen: Eine Lösung von 20 g (0.13 Mol) *DCVC* und 23 g (0.13 Mol) *Anthracen* in 30 ccm absol. Xylol wird 100 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert **5a** aus und wird durch zweimalige Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Schmp. 218° (Dioxan), Ausb. 36 g (84%).

C₁₇H₁₀Cl₂O₃ (333.0) Ber. C 61.27 H 3.03 Cl 21.79 Gef. C 61.09 H 2.92 Cl 21.83

IR (KBr): 1805, 1845, 1875, 1920/cm (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): arom. H m τ 2.50 (8H), tert. H s 4.67 (2H).

9.10-Dihydro-9.10-dioxoäthano-anthracen (21a): Eine Suspension von 6 g (0.018 Mol) **5a** in 90 ccm Dioxan und 40 ccm *Wasser* wird mit einigen Tropfen konz. *Salzsäure* 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird mit Äther perforiert, bis sie nicht mehr gelb ist. Nach Trocknen der Ätherphase über MgSO₄ und Abrotieren wird ein gelbes kristallines Rohprodukt erhalten, das durch zweimalige Umkristallisation aus Benzol gereinigt wird. Schmp. 198° (Lit.^{12,18)}: 200° bzw. 199–201.5°), Ausb. 3.3 g (78%).

C₁₆H₁₀O₂ (234.1) Ber. C 82.01 H 4.31 Gef. C 82.28 H 4.28

IR (KBr): 1750, 1730/cm (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): arom. H m τ 2.60 (8H), tert. H s 5.00 (2H).

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-9.10-dioxoäthano-anthracen (21b): Aus **5b** wie vorstehend. Schmp. 188° (aus Cyclohexan), Ausb. (82%).

C₁₈H₁₄O₂ (262.1) Ber. C 82.42 H 5.38 Gef. C 82.46 H 5.45

IR (KBr): 1730/cm (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): arom. H s τ 2.57 (8H), CH₃ s 7.97 (6H).

²⁰⁾ K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1942), dort S. 113.

Dienreaktion von DCVC (1) mit 2.3-Dimethyl-butadien

4.5-Dichlor-4.5-carbonyldioxy-1.2-dimethyl-cyclohexen-(1) (6): Eine Lösung von 20 g (0.13 Mol) DCVC und 14 g (0.17 Mol) 2.3-Dimethyl-butadien in 30 ccm absol. Xylol wird nach Zusatz von 0.1 g Hydrochinon 160 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Xylol im Rotationsverdampfer abgedampft und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. 6 findet sich in der Fraktion 130–150° und kristallisiert beim Abkühlen auf –50°. Es wird durch zweimalige Umkristallisation aus wenig n-Hexan gereinigt. Schmp. 75–76° (aus n-Hexan), Ausb. 5.0 g (16%).

$C_9H_{10}Cl_2O_3$ (237.0) Ber. C 45.57 H 4.25 Cl 29.92 Gef. C 45.74 H 4.29 Cl 29.80

IR (KBr): 1790, 1820, 1845, 1890/cm (C=O).

1H -NMR ($CDCl_3$): $-CH_2-$ s τ 7.05 (4H), CH_3 s 8.25 (6H).

4.5-Dimethyl-brenzcatechin (22): Eine Lösung von 2.0 g (0.085 Mol) 6 in 10 ccm Dioxan und 10 ccm 1 n HCl wird 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend mit Äther perforiert. Nach Trocknen der Ätherphase über $MgSO_4$ und Abdampfen im Rotationsverdampfer wird ein kristallines Rohprodukt erhalten, das durch zweimalige Umkristallisation aus Chloroform gereinigt wird. Schmp. 87–88° (aus Chloroform) (Lit.¹⁹: 87–88°), Ausb. 1.0 g (85%).

$C_8H_{10}O_2$ (138.1) Ber. C 69.52 H 7.30 Gef. C 69.53 H 7.18

IR (KBr): 3330/cm (OH).

1H -NMR ($CDCl_3$): arom. H s τ 3.32 (2H), OH s 5.17 (2H), CH_3 s 7.83 (6H).

[300/71]