

Synthese der *exo*- und *endo*-2-Methylbenznorbornen-2-carbonsäuren

Eckhard Dempewolf und Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 30. Oktober 1975

Die Titelverbindungen **1a** und **1b** wurden in fünfstufigen Synthesen aus *exo*- oder *endo*-2-Methylnorbornen-2-carbonsäure **2a** und **2b** in 56–57% Ausbeute dargestellt.

Synthesis of *exo*- and *endo*-2-Methylbenznorbornene-2-carboxylic Acids

The title compounds **1a** and **1b** were prepared in 56–57% overall yield by five step syntheses starting from *exo*- and *endo*-2-methylnorbornen-2-carboxylic acids **2a** and **2b** respectively.

Das unterschiedliche Verhalten der *exo*- und *endo*-isomeren 2-Norbornyl-¹⁾, 2-Norbornenyl-¹⁾ und 2-Benznorbornenyl-halogenide²⁾ und -arylsulfonate bei der Solvolyse wurde seit *Winsteins* klassischen Arbeiten¹⁾ intensiv untersucht. Als Ursache der höheren Solvolysengeschwindigkeit der *exo*-Ester verglichen mit den *endo*-Isomeren wurden sterische Effekte^{1c,3)} sowie σ - und π -Nachbargruppenbeteiligung^{1,2)} diskutiert. Da Nachbargruppenbeteiligung bei der Radikalbildung nur in wenigen Ausnahmefällen bekannt ist⁴⁾, untersuchten wir die Bildungsgeschwindigkeit von 2-Norbornylradikalen aus *exo*-, *endo*-isomeren Radikalgeneratoren⁵⁾. Es war dabei zu erwarten, daß unterschiedliche Zerfallskonstanten der *exo*-, *endo*-isomeren Radikalgeneratoren nur durch sterische Effekte^{1c,3)} verursacht werden, wodurch deren unabhängige Abschätzung möglich wird.

¹⁾ Zusammenfassungen und neueste Literatur: ^{1a)} P. D. Bartlett, *Nonclassical Ions*, Benjamin, New York-Amsterdam 1965. — ^{1b)} D. Sargent in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Bd. 3, S. 1099, Interscience Publ., New York 1972; *Quart. Rev. (London)* **20**, 301 (1966). — ^{1c)} H. C. Brown, *Chem. Brit.* **1966**, 199; *Acc. Chem. Res.* **6**, 377 (1973). — ^{1d)} D. Lenoir, *Chem. Ber.* **108**, 2055 (1975).

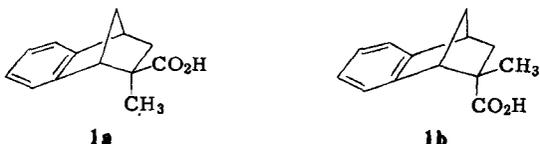
²⁾ P. D. Bartlett und W. P. Giddings, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1240 (1960); H. Tanida, H. Ishitobi, T. Irie und T. Tsushima, ebenda **91**, 4512 (1969); H. Tanida, T. Irie und T. Tsushima, ebenda **92**, 3404 (1970).

³⁾ P. v. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 701 (1967).

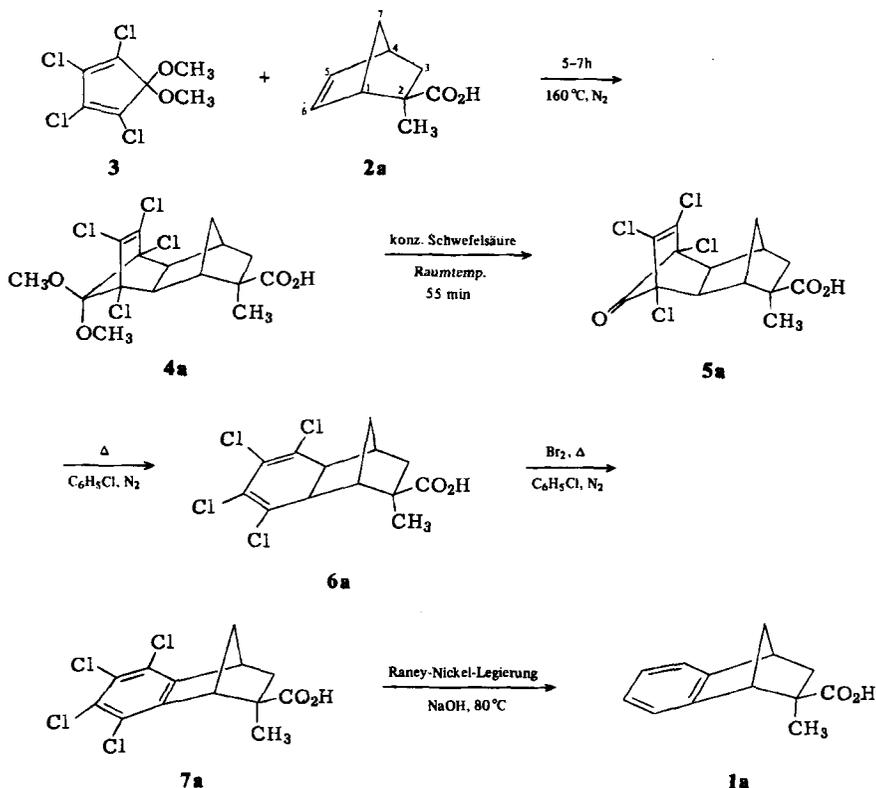
⁴⁾ ^{4a)} D. I. Davies und S. J. Christol in G. H. Williams, *Advances in Free Radical Chemistry*, Bd. 1, S. 155, Logos Press, Academic Press, London, New York 1965; D. I. Davies, *Chem. Soc., Spec. Publ.* **24**, 201 (1970). — ^{4b)} P. D. Bartlett, G. N. Fickes, F. C. Haupt und R. Helgeson, *Acc. Chem. Res.* **3**, 177 (1970). — ^{4c)} L. Kaplan, *Bridged Free Radicals*, Marcel Dekker, New York 1972. — ^{4d)} P. S. Skell in J. K. Kochi, *Free Radicals*, Bd. 2, S. 809, Wiley, New York 1973.

⁵⁾ Ch. Rüdhardt, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970); J. Hinz und Ch. Rüdhardt, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3095; Ch. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. 4, S. 223, Butterworths, London 1971; Ch. Rüdhardt, *Mechanismen radikalischer Reaktionen*, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.

Zur Ausdehnung dieser Arbeiten auf das Benznorbornenylsystem benötigten wir die *exo*- und *endo*-2-Methylbenznorbornen-2-carbonsäuren **1a** und **1b**, um daraus die entsprechenden Perester und Azo-2-methyl-2-benznorbornene als Radikalgeneratoren nach bekannten Verfahren⁶⁾ zu präparieren.



Wilt und Mitarbeiter beschrieben jüngst eine, allerdings umständliche Synthese der *exo*- und *endo*-Benznorbornen-2-carbonsäuren⁷⁾. Wir berichten daher über die Darstellung der Carbonsäuren **1a, b**, die sich an dem Syntheseweg der Benznorbornen-1-carbonsäure⁸⁾ orientiert.



⁶⁾ S. z. B. J. Hinz und Ch. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **765**, 94 (1972); W. Duismann und Ch. Rüchardt, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973).

⁷⁾ J. W. Wilt und R. R. Rasmussen, J. Org. Chem. **40**, 1031 (1975).

⁸⁾ J. W. Wilt, H. F. Dabek jr., J. P. Berliner und C. A. Schneider, J. Org. Chem. **35**, 2402 (1970). Nach Fertigstellung des Manuskriptes erfuhren wir von Prof. Wilt von der Darstellung der Benznorbornen-*endo*-2-carbonsäure nach dem gleichen Syntheseprozess, das demnach eine große Anwendungsbreite besitzt; s. J. W. Wilt und V. P. Narutis, J. Org. Chem. **40**, 2542 (1975).

Während das Isomerengemisch der 2-Methylnorbornen-2-carbonsäuren **2a** und **2b**^{*)} leicht durch *Diels-Alder*-Synthese zugänglich⁹⁾ und durch Jodlactontrennung^{9,10)} in die reinen Isomeren **2a** und **2b** zu trennen ist, kann dieses Verfahren nicht zur Aufspaltung des Gemisches von **1a** und **1b** angewendet werden. Um aufwendige Trennoperationen zu vermeiden, versuchten wir daher, die Säuren **1a** und **1b** aus den reinen Isomeren **2a** und **2b** durch Benzanellierung über eine Diensynthese zu gewinnen.

Versuche, aus 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxid in situ freigesetztes Butadien¹¹⁾ oder aus Crotonaldehyd mit Pyridin-Katalyse erzeugtes 1-Hydroxybutadien¹²⁾ an **2** oder dessen Äthylester unter üblichen Bedingungen¹³⁾ zu addieren, schlugen fehl. Auch die Versuche, die Benzanellierung durch Dien-Addition von Tetrachlor-*o*-benzochinon¹⁴⁾ oder α -Pyron¹⁵⁾ zu erreichen, konnten noch nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

Durch Erhitzen von **2a** oder **2b** mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien¹⁶⁾ **3** erhielt man die Ketale **4a** oder **4b**, die durch konz. Schwefelsäure zu den Ketonen **5a** oder **5b** hydrolysiert wurden. Durch thermische Decarbonylierung in siedendem Chlorbenzol und anschließende Behandlung mit Brom zur Aromatisierung erhielt man die über die isolierbaren Zwischenstufen **6a** und **6b** entstandenen Tetrachlor-2-methyl-benznorbornen-2-carbonsäuren **7a** und **7b**. Die Enthaloxygenierung zu **1a** und **1b** gelang glatt mit Raney-Nickel in wäßrigem Alkali. Die Gesamtausbeute betrug 56–57 %.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren¹⁷⁾, Herrn Prof. Dr. H. Achenbach für die Aufnahme der Massenspektren. Den Firmen BASF Aktiengesellschaft, Degussa und Deutsche Shell AG sind wir für Chemikalien-Spenden dankbar.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer 431 der Fa. Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, gegen TMS als inneren Standard ($\tau = 10.00$ ppm). Die Auswertung der Spektren erfolgte in Anlehnung an Moen und Makowski¹⁸⁾; alle Verbindungen werden als substituierte Norbornane aufgefaßt, so daß die Bezifferung dieses Systems verwendet wurde. *exo*- bzw. *endo*-ständige Protonen

^{*)} In der Formelübersicht wird der Synthesegang nur für die *exo*-Säure **1a**, ausgehend von **2a**, formuliert. Die Darstellung der *endo*-Säure **1b** gelang völlig entsprechend aus der *exo*-2-Methylnorbornen-*endo*-2-carbonsäure (**2b**) (s. Exp. Teil).

⁹⁾ K. Alder und W. Günzle, Chem. Ber. **93**, 815 (1960).

¹⁰⁾ E. E. van Tamelen und M. M. Shamma, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2315 (1954); C. P. Ver Noy und C. S. Rondestvedt jr., ebenda **77**, 3583 (1955).

¹¹⁾ S. z. B. I. T. Millar und K. V. Wilson, J. Chem. Soc. **1964**, 2121; A. S. Onishchenko, Diene Synthesis, **89**, Oldbourne Press, London 1964.

¹²⁾ S. z. B. H. Meerwein, Ber. Deut. Chem. Ges. **77**, 227, 232 (1944); J. Prakt. Chem. [2] **147**, 224 (1936).

¹³⁾ H. Wollweber in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1c, S. 1045, 1053, Thieme, Stuttgart 1970.

¹⁴⁾ S. z. B. W. Friedrichsen und R. Epbinder, Tetrahedron Lett. **1973**, 2059.

¹⁵⁾ H. E. Zimmermann und G. L. Grunewald, Org. Synth. **46**, 101 (1966), und zit. Literatur.

¹⁶⁾ J. S. Newcomer und E. T. McBee, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 946 (1949).

¹⁷⁾ Über detaillierte ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen 2,2-disubstituierter Norbornane, Norbornene und Benznorbornene sowie aller Zwischenprodukte der hier publizierten Synthese wird demnächst berichtet.

¹⁸⁾ R. V. Moen und H. S. Makowski, Anal. Chem. **43**, 1629 (1971).

werden mit *x* bzw. *n* gekennzeichnet. – Massenspektren: Varian CH-4. Die Intensitäten innerhalb der Peakgruppen chlorhaltiger Fragmente stehen in allen Fällen mit den berechneten Werten¹⁹⁾ im Einklang.

Ausgangssubstanzen

2a, **2b** und **3** wurden nach Literaturvorlagen synthetisiert^{9, 16)}. Die Säuren **2a** und **2b** wurden zusätzlich zu den publizierten Daten^{9, 18)} durch ihre ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert¹⁷⁾.

endo-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-*exo*-2-carbonsäure (**2a**): ¹³C-NMR (CDCl₃)²⁰⁾. δ = 50.5 (d, C-1), 49.5 (s, C-2), 37.4 (t, C-3), 42.9 (d, C-4), 138.8 (d, C-5), 133.6 (d, C-6), 49.1 (t, C-7), 186.0 (s, *exo*-CO₂H), 24.2 (q, *endo*-CH₃). Struktursicherung aus der Feinstruktur des Methylsignals: ¹J_{C,H} = 128.2, ³J_{C,3n-H} = 5.7, ³J_{C-3x-H} = 1.7, ³J_{C,1-H} = 0 Hz.

exo-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-*endo*-2-carbonsäure (**2b**): ¹³C-NMR (CDCl₃)²⁰⁾. δ = 50.8 (d, C-1), 50.0 (s, C-2), 37.7 (t, C-3), 42.6 (d, C-4), 137.9 (d, C-5), 135.5 (d, C-6), 46.9 (t, C-7), 184.5 (s, *endo*-CO₂H), 26.5 (q, *exo*-CH₃). Struktursicherung aus der Feinstruktur des Methylsignals: ¹J_{C,H} = 128.5, ³J_{C,3x-H} = 6.5, ³J_{C,3n-H} = ³J_{C,1-H} = 2.5 Hz.

Synthese der *endo*-2-Methylbenzbornen-*exo*-2-carbonsäure (**1a**)

Diels-Alder-Addukt 4a (3,4,5,6-Tetrachlor-12,12-dimethoxy-*endo*-9-methyltetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en-*exo*-9-carbonsäure): 55.0 g (0.36 mol) **2a** und 286.0 g (1.08 mol) **3** wurden mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und unter Stickstoff 7 h auf 160°C (Badtemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das braunschwarze Reaktionsgemisch in 250 ml Petroläther (60–70°C) aufgenommen, schnell abgenutscht und mit weiteren 500 ml Petroläther versetzt. Das Addukt **4a** schied sich nach wenigen Minuten Schütteln in Flocken ab; nach 12 h wurde abgenutscht, mit Petroläther gewaschen und an der Ölpumpe bei 50°C getrocknet. Ausb. 136.0 g (91 %) rohes, eierschalfarbenes Pulver mit Schmp. 170–171.5°C. Nach Umlösen aus Chlorbenzol: Schmp. 176.0–177.0°C (farblose Kristalle).

C₁₆H₁₈Cl₄O₄ (416.2) Ber. C 46.18 H 4.36 Cl 34.08 Gef. C 46.06 H 4.41 Cl 34.41

IR (KBr): ≈ 3400 (breit, OH), 3045, 2980, 2955, 2905, 2845 (C–H), 1695 (C=O), 1597 cm⁻¹ (5-Ring C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.67 (s, CH₃), 8.4–9.2 (mehrere m, 2 7-H, 2 3-H), 7.65 (mc, 4-H), 7.55, 7.13 (AB, J_{5,6} = 8 Hz, 5-H, 6-H), 7.35 (mc, 1-H), 6.48 (s, OCH₃), 6.40 (s, OCH₃), –1.27 (s, CO₂H). – MS (70 eV): *m/e* 414 (0.05%, M⁺), 379 (100, M⁺ – Cl), 253 (12.5), 207 (9.5), 179 (3), 126 (4), 109 (4.5), 81 (26); *m** 347 (414→379), 168.9 (379→253).

Keto-Verbindung 5a (3,4,5,6-Tetrachlor-*endo*-9-methyl-12-oxotetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en-*exo*-9-carbonsäure): 112.5 g (0.27 mol) **4a** wurden 55 min bei Raumtemp. mit 450 ml konz. Schwefelsäure behandelt (leichte Braunfärbung) und in 4 Liter Eis/Wasser eingerührt. **5a** schied sich in farblosen Flocken ab, die beim anschließenden Abnutschen verklebten²¹⁾. Nach Trocknen über P₂O₅ hinterblieben 102.7 g Rohprodukt. Zur Reinigung wurden 86.6 g in 600 ml Äther gelöst, neutral gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 81.9 g (95 %) gelbliches Öl, das langsam kristallisierte. Dieses Produkt wurde in die nächste Stufe eingesetzt. – Zur Analyse wurde bei –25°C aus Äther umkristallisiert. Zers.-P. 151–152°C.

C₁₄H₁₂Cl₄O₃ (370.1) Ber. C 45.44 H 3.27 Cl 38.32 Gef. C 45.24 H 3.36 Cl 38.50

¹⁹⁾ K. Biemann, Mass Spectrometry – Organic Applications, S. 66, McGraw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London 1962.

²⁰⁾ δ (ppm) bezogen auf TMS; CDCl₃ als internes Locksignal. Die angegebenen Multiplizitäten wurden im off-resonance-Spektrum bestimmt.

²¹⁾ Zur Vermeidung dieser Komplikation s. Darstellung von **5b**.

IR (KBr): ≈ 3420 (breit, OH), 3035, 2965 (breit), 2900 (breit, C–H), 1822 (C=O), 1690 (Säure C=O), 1581 cm^{-1} (5-Ring C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (Pyridin): $\tau = 9.01$ (dm, $J_{3n,3x} \approx 12$ Hz, 3n-H), 8.57 (s, CH_3), 8.2–8.8 (m, 2 7-H), ≈ 7.5 (m, 4-H), 7.49 (s, $\text{Py}^+\text{-H}$), 7.28, 6.89 (AB, $J_{5,6} = 8.5$ Hz, 5-H, 6-H), 7.20 (dd, $J_{3n,3x} = 12$ Hz, $J_{3x,4} = 5$ Hz, 3x-H), 6.82 (mc, 1-H).

3,4,5,6-Tetrachlor-endo-9-methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-exo-9-carbonsäure (**6a**): 81.9 g (0.22 mol) **5a** wurden unter N_2 in 750 ml Chlorbenzol 3.5 h zur Decarbonylierung unter Rückfluß erhitzt. Der gelblichen Reaktionslösung wurde eine kleine Probe zur Charakterisierung von **6a** entnommen, der Rest der Lösung direkt weiterverarbeitet. – Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen an der Ölpumpe bei 50°C hinterblieben blaßgelbe Kristalle von **6a** mit Schmp. 205–207°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (342.1) Ber. C 45.65 H 3.54 Cl 41.46 Gef. C 45.44 H 3.72 Cl 41.48

IR (KBr): ≈ 3450 (breit, OH), ≈ 2950 (breit, C–H), 1685 (C=O), 1610 cm^{-1} (6-Ring C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (Pyridin): $\tau = 8.86$ (dm, $J_{3n,3x} \approx 12$ Hz, 3n-H), 8.53 (s, CH_3), 8.37 (mc, 2 7-H), 7.50 (s, $\text{Py}^+\text{-H}$), 6.6–7.4 (mehrere m, 1-H, 3x-H, 4-H, 5-H, 6-H). – MS (70 eV): m/e 340 (7.5%, M^+), 214 (8.5, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4^+$), 179 (2), 126 (3), 109 (8.5), 81 (100, C_6H_5^+); m^* 134.7 (340 \rightarrow 214), 149.8 (214 \rightarrow 179).

ar-Tetrachlor-endo-2-methylbenznorbornen-exo-2-carbonsäure(3,4,5,6-Tetrachlor-endo-9-methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6-trien-exo-9-carbonsäure) (**7a**): Die vorstehend erhaltene Lösung von 0.22 mol **6a** in 750 ml Chlorbenzol wurde mit 13.9 ml (43.7 g, 0.27 mol) Brom versetzt und unter Rückfluß erhitzt; nach 3 h war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt (Schmp. 249°C) wurde aus Chlorbenzol (mit Aktivkohle) umkristallisiert. Schmp. 251–253°C. Ausb. 52.5 g (70%) **7a**. Eine aus Methanol umkristallisierte Probe (Schmp. 253.5–254.5°C) wurde charakterisiert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (340.0) Ber. C 45.92 H 2.96 Cl 41.70 Gef. C 45.68 H 3.07 Cl 41.50

IR (KBr): ≈ 3450 (breit, OH), 2985, 2960 (C–H), 1700 (C=O), 770, 765 cm^{-1} (ar). – $^1\text{H-NMR}$ (Pyridin): $\tau = 8.95$ (s, CH_3), 8.91 (dm, $J_{3n,3x} = 12.5$ Hz, $J_m \approx 2$ Hz, 3n-H), 8.07 (mc, 2 7-H), 7.48 (s, $\text{Py}^+\text{-H}$), 6.96 (dd, $J_{3n,3x} = 12.5$ Hz, $J_{3x,4} = 4.1$ Hz, 3x-H), 6.41 (dm, $J_d \approx J_{3x,4} \approx 4$ Hz, 4-H), 5.85 (mc, $J_m \approx 1.5$ Hz, 1-H). – MS (70 eV): m/e 338 (5%, M^+), 252 (30, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 217 (41), 182 (5), 147 (9), 86 (100, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+$); m^* 187.9 (338 \rightarrow 252).

endo-2-Methylbenznorbornen-exo-2-carbonsäure(endo-9-Methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6-trien-exo-9-carbonsäure) (**1a**): 21.0 g (62 mmol) **7a** wurden durch längeres Erwärmen auf 80°C in 1600 ml 9proz. Natronlauge gelöst. Unter kräftigem Rühren setzte man dann in kleinen Portionen (Vorsicht! Sehr starkes Schäumen!) 85 g Raney-Nickel-Legierung (50/50) im Verlauf 1 h zu; anschließend wurde bei 80°C noch 4 h gerührt. Nach Abnutschen des Raney-Nickels wurde das klare Filtrat mit ca. 1 kg Eis versetzt und **1a** mit konz. Salzsäure ausgefällt. Ausb. 11.6 g (93%). Das Produkt kann durch Umfällen oder durch Umlösen aus Petroläther (60–70°C) gereinigt werden. Schmp. 134–135°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.4) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.09 H 7.15

IR (KBr): ≈ 3450 (breit, OH), 3050 (= C–H), 2980, 2950, 2875 (C–H), 1700 (C=O), 1406, 1390 (C–O), 760 cm^{-1} (ar). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.13$ (s, CH_3), 9.00 (dm, $J_{3n,3x} = 12.4$ Hz, $J_m \approx 1.5$ Hz, 3n-H), 8.13 (mc, $J_m \approx 1.5$ Hz, 2 7-H), 7.26 (dd, $J_{3n,3x} = 12.4$ Hz, $J_{3x,4} = 4.1$ Hz, 3x-H), 6.68 (dm, $J_d \approx J_{3x,4} \approx 4$ Hz, 4-H), 6.45 (mc, $J_m \approx 1.5$ Hz, 1-H), 2.87 (m, 4 ar-H), –0.60 (s, CO_2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)^{20,22}): $\delta = 52.5$ (d, C-1), 49.3 (s, C-2), 39.7 (dd, C-3), 44.2 (d, C-4), 148.5 (s, C-5), 144.4 (s, C-6), 120.6, 123.6 (d, d, C-5a, C-6a), 125.3, 126.5 (d, d, C-5b, C-6b), 49.5

²²) Zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2a** bzw. **2b** wurde die Bezeichnung wie im Norbornensystem beibehalten. Das C-Atom neben C-5 (C-6) wird als C-5a (C-6a), das C-5a (C-6a) benachbarte C-Atom als C-5b (C-6b) bezeichnet.

(t, C-7), 185.5 (s, *exo*-CO₂H), 24.4 (q, *endo*-CH₃). — MS (70 eV): *m/e* 202 (14 %, M⁺), 157 (2), 142 (4), 117 (11), 116 (100, M⁺ - C₄H₆O₂), 115 (25), 86 (8); *m** 66.6 (202 → 116).

Synthese der *exo*-2-Methylbenznorbornen-*endo*-2-carbonsäure (**1b**)²³⁾

Diels-Alder-Addukt 4b (3,4,5,6-Tetrachlor-12,12-dimethoxy-*exo*-9-methyltetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en-*endo*-9-carbonsäure): 25.4 g (0.17 mol) **2b** und 131.9 g (0.50 mol) **3** wurden mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und unter Stickstoff 6 h auf 160 °C (Badtemperatur) erhitzt. Das sich im Verlauf der Reaktion in derben Kristallen abscheidende Addukt **4b** wurde abgenutscht und mit ca. 600 ml Chlorbenzol gewaschen. Das Rohprodukt (Schmp. 227–228 °C) wurde aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausb. 45.3 g (77 %); Schmp. 233–234 °C.

C₁₆H₁₈Cl₄O₄ (416.2) Ber. C 46.18 H 4.36 Cl 34.08 Gef. C 46.06 H 4.46 Cl 34.05

IR (KBr): ≈ 3450 (breit, OH), 3052, 2975, 2950, 2885, 2845 (C–H), 1700 (C=O), 1598 cm⁻¹ (5-Ring C=C). — ¹H-NMR (Pyridin): τ = 8.69 (dd, J_{3n,3x} = 12 Hz, J_{3x,4} = 4.8 Hz, 3x-H), 8.64 (s, CH₃), ≈ 8.5 (mc, 2 7-H), 7.5–7.8 (mehrere m, 3n-H, 4-H), 7.50 (s, Py⁺-H), 7.45 (mc, 1-H), 7.17, 6.87 (AB, J_{5,6} = 8.0 Hz, 5-H, 6-H), 6.60 (s, OCH₃), 6.57 (s, OCH₃).

Keto-Verbindung 5b (3,4,5,6-Tetrachlor-*exo*-9-methyl-12-oxotetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en-*endo*-9-carbonsäure): Es wurde wie bei der Darstellung von **5a** verfahren mit der Ausnahme, daß vor dem Abnutschen 1–2 h weitergerührt wurde. Aus 50.2 g (0.12 mol) **4b** in 200 ml konz. Schwefelsäure wurden so 41.6 g (93 %) **5b** als farbloses Pulver gewonnen. **5b** sintert ab ca. 130 °C und schmilzt bei 210–220 °C unscharf.

C₁₄H₁₂Cl₄O₃ (370.1) Ber. C 45.44 H 3.27 Cl 38.32 Gef. C 45.40 H 3.29 Cl 38.53

IR (KBr): ≈ 3420 (breit, OH), 3035, 2980, ≈ 2900 (breit, C–H), 1821 (C=O), 1692 (Säure C=O), 1573 cm⁻¹ (5-Ring C=C). — ¹H-NMR (Pyridin): τ = 8.66 (dd, J_{3n,3x} ≈ 12.5 Hz, J_{3x,4} = 4.5 Hz, 3x-H), 8.62 (s, CH₃), 8.47 (mc, 2 7-H), 7.68 (dm, J_{3n,3x} ≈ 12.5 Hz, 3n-H), ≈ 7.5 (m, 4-H), 7.47 (s, Py⁺-H), 7.30 (mc, 1-H), 7.23, 6.86 (AB, J_{5,6} = 9.0 Hz, 5-H, 6-H).

3,4,5,6-Tetrachlor-*exo*-9-methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-*endo*-9-carbonsäure (**6b**): Zur Charakterisierung dieser ansonsten nicht isolierten Zwischenverbindung wurden 6.60 g (17.8 mmol) **5b** in 60 ml Chlorbenzol decarboxyliert, wie bei **5a** beschrieben. Ausb. 4.68 g (92 %); Schmp. 224–225 °C (aus Chlorbenzol mit Aktivkohle).

C₁₃H₁₂Cl₄O₂ (342.1) Ber. C 45.65 H 3.54 Cl 41.46 Gef. C 45.73 H 3.43 Cl 41.45

IR (KBr): ≈ 3420 (breit, OH), 3060 (breit), 2977, 2910 (C–H), 1691 (C=O), 1614 cm⁻¹ (6-Ring C=C). — ¹H-NMR (Pyridin): τ = 8.68 (dd, J_{3n,3x} = 12.5 Hz, J_{3x,4} = 4.8 Hz, 3x-H), 8.62 (s, CH₃), 8.40 (mc, 2 7-H), 7.48 (s, Py⁺-H), 7.2–7.8 (mehrere m, 1-H, 3n-H, 4-H), 7.05, 6.80 (AB, J_{5,6} = 12.0 Hz, 5-H, 6-H).

ar-Tetrachlor-*exo*-2-methylbenznorbornen-*endo*-2-carbonsäure (3,4,5,6-Tetrachlor-*exo*-9-methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6-trien-*endo*-9-carbonsäure) (**7b**): Es wurde wie bei der Darstellung von **7a** verfahren. Aus 39.5 g (107 mmol) **5b** wurden 31.6 g (87 %) **7b** mit Schmp. 219.5–220.5 °C (aus Chlorbenzol mit Aktivkohle) erhalten.

C₁₃H₁₀Cl₄O₂ (340.0) Ber. C 45.92 H 2.96 Cl 41.70 Gef. C 46.08 H 3.07 Cl 41.64

IR (KBr): ≈ 3430 (breit, OH), 3060 (breit), 3010, 2990, 2985, ≈ 2900 (breit, C–H), 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (Pyridin): τ = 8.37 (s, CH₃), 8.30 (dd, J_{3n,3x} = 12.5 Hz, J_{3x,4} = 4.0 Hz, 3x-H), 8.12 (mc, J_m ≈ 2 Hz, 2 7-H), 7.53 (dm, J_{3n,3x} = 12.5 Hz, J_m ≈ 2 Hz, 3n-H), 7.52 (s, Py⁺-H), 6.42 (m, J_m ≈ 1.5 Hz, 4-H), 6.32 (m, J_m ≈ 1.5 Hz, 1-H).

²³⁾ Die Massenspektren der Verbindungen **4b**, **6b**, **7b** und **1b** sind bis auf Intensitätsunterschiede mit denen ihrer Isomeren identisch; sie werden hier deshalb nicht extra aufgeführt.

exo-2-Methylbenznorbornen-endo-2-carbonsäure (*exo-9-Methyltricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-2,4,6-trien-endo-9-carbonsäure*) (**1b**): In Analogie zur Darstellung von **1a** wurden aus 28.1 g (82.6 mmol) **7b** 15.2 g (91 %) **1b** erhalten. Schmp. 111–113 °C (aus Petroläther, 60–70 °C).

C₁₃H₁₄O₂ (202.4) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.23 H 6.97

IR (KBr): \approx 3400 (breit, OH), 3050 (=C–H), 2985, 2970, 2945, 2880 (C–H), 1700 (C=O), 1404 (C–O), 760, 749 cm⁻¹ (*ar*). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.54 (s, CH₃), 8.44 (dd, $J_{3n,3x}$ = 12.0 Hz, $J_{3x,4}$ = 3.5 Hz, 3x-H), 8.17 (mc, J_m \approx 1.5 Hz, 2 7-H), 7.96 (dm, $J_{3n,3x}$ = 12.0 Hz, J_m \approx 1.5 Hz, 3n-H), 6.82 (mc, J_m \approx 1.5 Hz, 4-H), 6.72 (mc, 1-H), 2.99 (m, 4 *ar*-H), –0.68 (s, CO₂H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)^{20, 22}: δ = 53.3 (d, C-1), 50.7 (s, C-2), 39.0 (t, C-3), 44.4 (d, C-4), 147.8 (s, C-5), 144.6 (s, C-6), 120.6, 122.8 (d, d, C-5a, C-6a), 125.5, 126.4 (d, d, C-5b, C-6b), 47.5 (t, C-7), 182.8 (s, *endo*-CO₂H), 26.2 (q, *exo*-CH₃).

[485/75]