

Darstellung der Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-1-carbonsäure¹⁾

Volker Golzke und Christoph Rüdhardt *

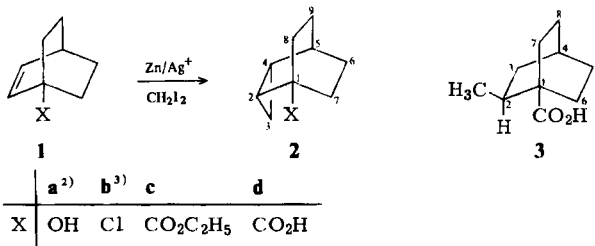
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 25. Februar 1977

Synthesis of Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane-1-carboxylic Acid¹⁾

The derivatives **2c**, **d** of tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonane are obtained by methylenation of ethyl bicyclo[2.2.2]oct-2-ene-1-carboxylate. The title compound **2d** is a key compound for further syntheses.

Die bekannten 1-substituierten Derivate **2a–c** des Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonans wurden durch Diels-Alder-Reaktionen von 1-substituierten Cyclohexadienen mit Cyclopropen dargestellt²⁾. Wir beschreiben als alternatives Syntheseprinzip für die Derivate **2c**, **d** die Methylenierung von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonsäure-ethylester (**1c**)³⁾. Da sich die Carboxylgruppe an Brückenkopfpositionen leicht in andere funktionelle Gruppen abwandeln läßt, ist **2d** eine Schlüsselverbindung für weitere Synthesen⁴⁾.



Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy GmbH, Basel, danken wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-1-carbonsäure-ethylester (**2c**): 18.0 g (0.10 mol) Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-1-carbonsäure-ethylester⁵⁾ (**1c**) wurden mit dem verbesserten Simmons-Smith-Reagens⁶⁾ aus 100 mg Silberacetat in 100 ml Eisessig, 17.0 g Zink und 34.0 g CH₂I₂ 24 h unter Rückfluß gekocht.

¹⁾ Aus der Dissertation V. Golzke, Univ. Freiburg 1976.

²⁾ Y. E. Rhodes und V. G. DiFate, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7582 (1972).

³⁾ Nach Einreichen des Manuskriptes erfuhren wir, daß A. de Meijere, O. Schallner, G. Weitmeyer und W. Spielmann (Manuskript für Chem. Ber. in Vorbereitung) denselben Syntheseweg wählten und **2b** durch Chlorierung des Kohlenwasserstoffes erhalten hatten.

⁴⁾ Siehe auch DuPont de Nemours (Erf. J. G. Whiting), Franz. Pat. 1 522 587 (26. 4. 1968) [C. A. **71**, p60870j (1969)].

⁵⁾ C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).

⁶⁾ J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 549.

Die Kolonnendestillation ergab 10.6 g (54%) **2c** mit Sdp. 60–65°C/0.4 Torr bzw. 120–125°C/12 Torr. In 8 Ansätzen mit insgesamt 155 g **1c** schwankte die Ausbeute zwischen 35 und 65%.

IR (Film): 3070, 3000, 2930, 2860, 1720, 1460 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): Cyclopropanprotonen τ = 9.25–9.80. – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 39.31 (C-1), 15.75 (C-2), 2.94 (C-3), 13.88 (C-4), 24.40 (C-5), 23.16 (C-6), 26.94 (C-7), 29.38 (C-8), 26.84 (C-9), 177.91 (CO₂Et), 60.23 (CO₂CH₂CH₃), 14.27 (CO₂CH₂CH₃).

Die Abwesenheit von Methylsignalen und Signalen olefinischer Protonen im ¹H-NMR-Spektrum¹⁾ sichern die Konstitution.

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.28 H 9.50

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan-1-carbonsäure (**2d**): Aus 97 g **2c** wurden durch 24stdg. Kochen mit 450 ml 25proz. Natronlauge und übliche Aufarbeitung 60% rohe und 53% aus Petrolether/Ether umkristallisierte Carbonsäure **2d** mit Schmp. 127.5°C erhalten.

IR (KBr): 3650–3300, 3070, 3000, 2950, 2915, 2870, 1685, 1475, 1455 cm⁻¹. – ¹H-NMR (220 MHz, CCl₄): Cyclopropanprotonen bei τ = 9.30–9.80. – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 39.34 (C-1), 15.64 (C-2), 2.96 (C-3), 13.90 (C-4), 24.33 (C-5), 23.04 (C-6), 26.72 (C-7), 29.20 (C-8), 26.80 (C-9), 185.08 (CO₂H).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.45 Gef. C 72.52 H 8.43

Hydrierung von **2d**: 1.0 g **2d** wurden bei Normaldruck mit Pt-Aktivkohle in 50 ml Eisessig bei 50°C hydriert, wobei quantitativ H₂ aufgenommen wurde. Man isolierte 0.96 g (95%) GC-reine 2-Methylbicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure⁷⁾ (**3**) mit Schmp. 106–107°C, deren Konstitution eindeutig aus den NMR-Spektren folgt.

IR (KBr): 3700–3300, 2950, 2920, 2860, 1700, 1460, 1450 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): Methyl-dublett bei τ = 9.03 (J = 6.5 Hz). – ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): δ = 42.34 (C-1), 32.55 (C-2), 35.28 (C-3), 25.14 (C-4), 24.95 (C-5), 21.21 (C-6), 30.77 (C-7), 25.44 (C-8), 184.69 (CO₂H), 18.68 (CH₃).

¹⁾ Siehe hierzu B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Osawa, Chem. Ber. **109**, 2956 (1976).