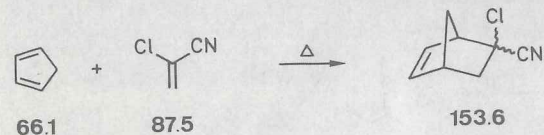


IR(KBr): 3200–3070 (breit, OH), 1755, 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  
 $^1\text{H-NMR}(\text{D}_3\text{Acetonitril})$ :  $\delta = 8.1\text{--}7.8$  (m; 4 H, Aromaten-H), 5.11 [s (breit); 2 H, OH].

**L-14a-b\*** Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (Norbornenon)

L-14a\* 2-Chlor-2-cyanbicyclo[2.2.1]hept-5-en<sup>55</sup>



Zu einer Lösung von 32.9 g (0.38 mol  $\cong$  30.0 ml)  $\alpha$ -Chloracrylnitril (Vorsicht, tränenreizend!) in 30 ml wasserfreiem Ether fügt man eine Spatelspitze Hydrochinon und 24.5 g (0.37 mol  $\cong$  30.0 ml) Cyclopentadien (frisch hergestellt durch destillative Spaltung des Dimeren)<sup>56</sup>, dabei tritt leichte Erwärmung ein; man erhitzt 24 h unter Rückfluß.

Danach zieht man i. Vak. das Solvens und unumgesetzte Edukte ab; der beige Rückstand kristallisiert bei Eiskühlung vollständig durch und wird durch Feststoffdestillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt. Man erhält 43.7 g (81%) Diels-Alder-Addukt, Sdp.<sub>12</sub> 80–82 °C; farblose Kristalle vom Schmp. 42–43 °C.

IR(KBr): 3040, 2985, 2950, 2845 (CH), 2240  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N).  
 $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ :  $\delta = 6.4\text{--}6.25$ , 6.2–5.95 (m; 1 H, Vinyl-H), 3.5–1.5 (m; 6 H, CH + CH<sub>2</sub>) (Diastereomerenmischung).

**L-14b\*** Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on<sup>57</sup>



15.4 g (0.10 mol) 2-Chlor-2-cyanbicyclo[2.2.1]hept-5-en **L-14a** werden unter Stickstoff in 110 ml entgastem Dimethylsulfoxid gelöst. Eine Lösung von 13.1 g (0.23 mol) Kaliumhydroxid in 9.5 ml Wasser wird auf einmal zugegeben, die Lösung färbt sich dabei tiefbraun und wird 6.5 h bei 60 °C (Außentemperatur) gehalten.

Nach dem Abkühlen auf RT verdünnt man mit 200 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 200 ml *n*-Pentan (Vorsicht, KCN!). Die vereinigten *n*-Pentan-Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens wird i. Vak. abgezogen; es verbleiben 8.20 g eines farblosen Öls, das im Wasserstrahlvakuum fraktioniert wird. Man erhält 6.05 g (56%) Norbornenon als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>20</sub> 76–78 °C und  $n_D^{25} = 1.4845$ .

IR(Film): 1740, 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

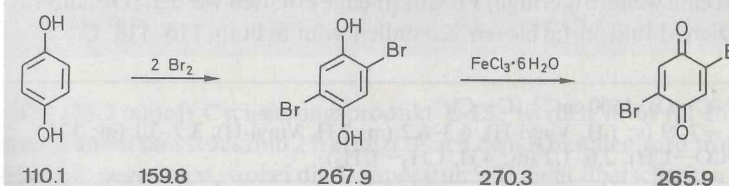
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 6.45\text{--}6.15$ , 6.0–5.6 (m; 1 H, Vinyl-H), 3.05–2.45 (m; 2 H, CH), 2.0–1.35 (m; 4 H, CH<sub>2</sub>).

Derivate: 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 173–175 °C (Ethanol);  
 Semicarbazon, Schmp. 205–207 °C (Methanol).

Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion<sup>28</sup> [(4 + 2)-Cycloaddition]; das als Dienophil eingesetzte  $\alpha$ -Chloracrylnitril dient als „Keten-Äquivalent“ für den Aufbau von mono- und bicyclischen Sechsring-Ketonen, da im Diels-Alder-Addukt a) die Gruppierung Cl–C–CN zur Carbonyl-Funktion C=O b) transformiert werden kann.

**L-15a-d\*\*** 1,8-Bishomocuban-4,6-dicarbonsäure-dimethylester (Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2.5</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>4.7</sup>]deca-4,6-dicarbonsäure-dimethylester)

L-15a\* 2,5-Dibrom-*p*-benzoquinon<sup>58</sup>



1) Zu einer Suspension von 22.0 g (0.20 mol) Hydrochinon in 200 ml Eisessig tropft man unter Rühren 64.0 g (0.40 mol  $\cong$  20.5 ml) Brom in 20 ml Eisessig (die Innentemperatur steigt dabei auf 30 °C an und es entsteht eine klare Lösung). Nach 5–10 min fällt ein farbloser Niederschlag aus, man rührt noch 1 h.

Danach saugt man ab und wäscht mit wenig Eisessig. Die Mutterlauge wird auf ca. 1/2 ihres Volumens eingengt, nach 12 h Stehen ist weiteres Produkt auskristallisiert. Nochmaliges Einengen und Kristallisation ergibt eine weitere Fraktion des Rohprodukts; insgesamt erhält man 46.4 g (87%) 2,5-Dibromhydrochinon, Schmp. 180–187 °C (durch Umkristallisation aus Eisessig Schmp. 188–189 °C). Das Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

2) Eine Lösung von 27.4 g (102 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon 1) in 800 ml Wasser wird zum Sieden erhitzt und dazu innerhalb 15 min eine Lösung von 65.4 g (242 mmol) Eisen(III)-chlorid · 6H<sub>2</sub>O in 140 ml Wasser unter Rühren getropft. Das sofort ausfallende *p*-Chinon wird nach Abkühlen auf RT abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus 800 ml EtOH umkristallisiert: 20.0 g (74%), Schmp. 188–190 °C, gelbe Nadeln.

IR(KBr): 1770, 1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.12$  (s; C=C–H),

Bromierung von Phenolen (S<sub>E</sub>-Reaktion an aktivierten Aromaten), Oxidation von Hydrochinonen zu Chinonen<sup>59</sup>.