

RAINER ASKANI

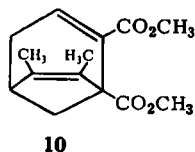
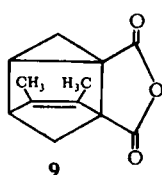
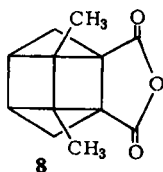
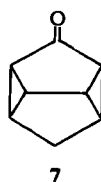
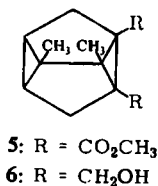
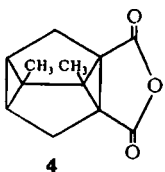
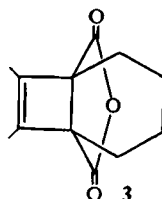
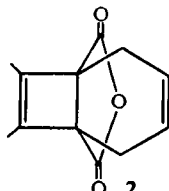
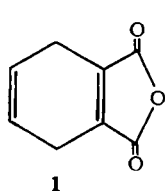
Photoreaktion von Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid mit Butin-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 21. Mai 1965)

Die Belichtung von Cyclohexadien-dicarbonsäure-anhydrid **1** in Butin-(2) liefert in einer neuartigen Reaktion als Hauptprodukt **4**, das Anhydrid eines Tetracyclooctanderivates. Daneben entsteht in geringer Ausbeute das Anhydrid **2**.

Die photochemische Umsetzung von Butin-(2) mit Anhydriden vom Typ des Maleinsäureanhydrids führt, wie *R. Criegee* und Mitarbb.¹⁾ zeigten, in guten Ausbeuten zu Cyclobutendicarbonsäureanhydriden. Bei Verwendung von Anhydriden cyclischer Dicarbonsäuren, z. B. Cyclopenten-(1)- bzw. Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, lassen sich nach dieser Methode Bicyclo[3.2.0]hepten-(6)- und Bicyclo[4.2.0]octen-(7)-Derivate herstellen²⁾.



¹⁾ *R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber.* **97**, 2942 (1964).

²⁾ *R. Askani, Chem. Ber.* **98**, 2322 (1965).

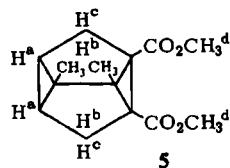
Während man bei den oben angeführten Reaktionen immer nur ein 1:1-Addukt von Anhydrid an Butin erhält, lieferte die mit Benzophenon sensibilisierte Photoaddition von Cyclohexadien-dicarbonsäure-anhydrid 1 an Butin ein Gemisch zweier 1:1-Addukte. Die Photoreaktion erfolgte auch ohne Sensibilisator, was längere Belichtungszeiten erforderte, aber die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht beeinflusste.

Durch fraktionierte Kristallisation ließ sich nur das Hauptprodukt in reiner Form isolieren, welchem nach chemischem Verhalten und spektralen Daten die Struktur 4 zukommt. Von Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]-octans, wie es in 4 vorliegt, ist bisher nur das Keton 7 beschrieben³⁾.

Zur Strukturaufklärung des Nebenproduktes (gleichzeitig ließ sich so auch die Isolierung von 4 vereinfachen) wurde das bei der Photoreaktion anfallende Substanzgemisch hydriert. Durch einmaliges Umkristallisieren konnte dann das Anhydrid 4 in 45–50-proz. Ausbeute rein erhalten werden, während man aus der Mutterlauge in 9-proz. Ausbeute das aus dem Nebenprodukt bei der Hydrierung gebildete Anhydrid 3 bekam. Verbindung 3 muß aus dem Addukt 2 entstanden sein, wofür auch das NMR-Spektrum einer Fraktion sprach, in welcher das Nebenprodukt der Photoreaktion angereichert war. Dieses zeigte neben den Signalen des Hauptproduktes 4 noch drei weitere Signale, die dem Anhydrid 2 zugeordnet wurden: Singulett bei 8.30 ppm für die Protonen der Methylgruppen, scheinbares Dublett bei 7.52 ppm für die Methylenprotonen und scheinbares Triplett bei 4.22 ppm für die olefinischen Protonen im Verhältnis 3:2:1. Die Cyclobutenbildung bei der Photoreaktion mit Butin verläuft demnach im Falle des Cyclohexadien-dicarbonsäure-anhydrids 1 nur als Nebenreaktion.

Als Beweis für das Vorliegen eines Anhydrids mit tetracyclischem Kohlenstoffgerüst in 4 kann das Ausbleiben von Reaktionen mit Doppelbindungsreagenzien gelten; so reagiert 4 weder mit Osmiumtetroxid noch mit Ozon und ergibt auch mit Tetranitromethan keine Färbung. Die Alternativstruktur 8 für das Hauptprodukt kann auf Grund der NMR-spektroskopischen Daten des Anhydrids sowie des aus diesem erhaltenen Esters 5 und Diols 6 ausgeschlossen werden.

Das NMR-Spektrum des Esters 5 zeigt Signale für 6 verschiedene Protonenarten: Triplettartig aufgespaltenes Signal bei 8.81 ppm für H^a, 2 scharfe Singulets bei 8.66 und 8.56 ppm für die Protonen der Methylgruppen, in sich verbreitertes Dublett für H^b bei 8.09 ppm ($J = 13$ Hz), Dublett, in sich aufgespalten wie Signal von H^a, bei 7.76 ppm ($J = 13$ Hz) für H^c und Singulett bei 6.42 ppm für H^d im Verhältnis 2:3:3:2:2:6. Im NMR-Spektrum des Diols 6 sind die Aufspaltungen einschließlich der Kopplungskonstanten dieselben, nur hat sich die Lage der Signale etwas geändert. So ist das triplettartig aufgesplante Signal für die eine Art der Ringmethylenprotonen um 0.52 ppm



³⁾ N. A. LeBel, A. G. Phillips und R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. 86, 1877 (1964); P. K. Freeman und D. G. Kuper, Chem. and Ind. 1965, 424; J. Meinwald und G. H. Wahl, Chem. and Ind. 1965, 425.

Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurden mehrere Verbindungen mit dem entsprechenden Gerüst auch von H. Prinzbach, W. Eberbach und G. v. Vehl, Angew. Chem. 77, 454 (1965), beschrieben.

in Richtung höherer τ -Werte verschoben. Bei dieser Protonenart muß es sich um die äußeren Protonen H^c handeln, da sich auf diese in erster Linie, wie man aus Modellbetrachtungen ersehen kann, das Wegfallen des anisotropen Effektes der Ester- bzw. Anhydridgruppierung auswirkt (auch bei dem Anhydrid **4** liegt das stärker aufgespaltene Signal der Methylenprotonen bei einer gegenüber dem Diol **6** niederen Feldstärke).

Für das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Bildung von **4**, etwa dem Anhydrid **9**, konnten keinerlei Anzeichen gefunden werden, so daß man annehmen muß, daß **4** in einer Stufe durch gleichzeitige Ausbildung der vier neuen σ -Bindungen unter Verlust von vier π -Bindungen entsteht *). Eine solche Reaktionsweise ist m.W. noch nicht bekannt.

Der Ester **5** war bis 200° stabil, und erst bei Temperaturen um 300° trat Isomerisierung zu **10** ein, dessen Konstitution sich aus den spektralen Daten ergab. So wies das IR-Spektrum im C=C-Valenzschwingungsbereich Banden bei 1620 und 1650/cm auf und im NMR-Spektrum befanden sich Signale für zwei nicht identische Methylgruppen an einer Doppelbindung, zwei nicht identische Estermethylgruppen, ein olefinisches Proton und fünf Protonen an gesättigtem Kohlenstoff.

Es wurde nicht untersucht, ob die Bildung von **10** über einen dem Anhydrid **9** entsprechenden Ester erfolgt.

Herrn Professor Dr. R. Criegee danke ich sehr herzlich für sein Interesse und für die Unterstützung der Arbeit. Mein Dank gilt auch der *Fritz-Thyssen-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums sowie Herrn Dr. H. A. Brune für die Aufnahme der NMR-Spektren. Das Butin-(2) wurde liebenswürdigerweise von den *Chemischen Werken Hüls* zur Verfügung gestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen. Stets diente TMS als innerer Standard; die Angabe der Lage der Signale erfolgt in τ -Werten.

1.5-Dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-dicarbonsäure-(2.8)-anhydrid (4): In einer Apparatur aus Jenaer Glas G 20 mit Wasserkühlung und Magnetrührung wurde die Lösung von 5.0 g *Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid* (**1**)⁴⁾ und 0.8 g Benzophenon in 500 ccm *Butin-(2)* mit einem Quecksilberbrenner (Philips HOQ 400 W) unter Stickstoff 36 Std. bestrahlt. Die nach Abdestillieren des Butins zurückbleibende braune Kristallmasse wurde in Essigester/Tetrahydrofuran (1:1) gelöst und über 1 g Pd/C (5-proz.) bei Raumtemperatur bis zu einem deutlichen Rückgang der Aufnahmegeschwindigkeit des Wasserstoffs hydriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte man den Rückstand aus Essigester/Hexan (2:1) um, wobei 3.1 g (46%) **4** rein erhalten wurden. Schmp. 157–158°.

IR (in $CHCl_3$): ν_{Anhydrid} 1780 und 1850/cm.

NMR (in $CDCl_3$): Singulett bei 8.65 ppm für die Protonen der einen Methylgruppe, darunter Signal für die Dreiringprotonen, Singulett bei 8.50 ppm für die Protonen der zweiten Me-

*) Dies steht auch im Einklang mit den von R. Hoffmann und R. B. Woodward in einer neuen Veröffentlichung aufgestellten Regeln für „elektrocyclische“ Reaktionen, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

⁴⁾ K. Alder und K. H. Backendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2199 (1938).

thylgruppe, Dublett bei 8.04 ppm ($J = 13$ Hz) für die inneren Methylenprotonen, Dublett, in sich aufgespalten, bei 7.50 ppm ($J = 13$ Hz) für die äußeren Methylenprotonen im Verhältnis 5:3:2:2.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.75 H 5.92

Gef. C 70.68 H 6.02 Mol.-Gew. 196 (kryoskop. in Benzol)

Der nach Einengen der Mutterlauge aus obiger Umkristallisation erhaltene Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Essigester/Hexan (1:1) das Anhydrid 3, welches nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch war mit einer authent. Probe²⁾. Ausb. 0.6 g (9%) 3, Schmp. 104.5°.

1.5-Dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-dicarbonsäure-(2.8)-monomethylester: 10.0 g 4 wurden zu einer Natriummethylatlösung, hergestellt aus 120 mg Natrium und 150 ccm Methanol, gegeben. Nachdem das Anhydrid vollständig in Lösung gegangen war, wurde das Methanol am Schnellverdampfer entfernt, mit Wasser aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure der Monomethylester ausgefällt. Ausb. 10.5 g (91%), Schmp. (aus Äther/Pentan 1:1) 109.5–111°.

NMR (in $CDCl_3$): Singulett bei 8.58 ppm für die Protonen der einen Methylgruppe, darunter Signal für die Dreiringprotonen bis 8.75 ppm reichend, Singulett bei 8.39 ppm für die Protonen der zweiten Methylgruppe, Multiplett von 8.13–7.38 ppm für die Methylenprotonen, Singulett bei 6.26 ppm für die Estermethylenprotonen und Singulett bei –2.1 ppm für das Hydroxylproton im Verhältnis 5:3:4:3:1.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.08 H 6.90

1.5-Dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-dicarbonsäure-(2.8)-dimethylester (5): 10.0 g des vorstehend erhaltenen Monomethylesters wurden in Äther mit Diazomethan umgesetzt. Der nach Entfernen des Äthers verbleibende Rückstand lieferte bei der Destillation 9.2 g (87%) 5. Sdp._{0.05} 83–84°, n_D^{20} 1.4947.

IR (in CCl_4): ν_{C-H} am Dreiring 3030/cm.

NMR (in CCl_4): s. S. 3619.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.31 H 7.43

1.5-Dimethyl-2.8-bis-hydroxymethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (6): 25.0 g 4 in 250 ccm absol. Äther und 250 ccm absol. Tetrahydrofuran ließ man bei 30–40° zu einer Suspension von 12 g Lithiumalanat in 100 ccm Äther tropfen. Nach 2stdg. Kochen zersetzte man mit soviel Wasser, bis bei weiterer Zugabe keine exotherme Reaktion mehr eintrat. Die abfiltrierten Hydroxide wurden mit dem Filter in eine Soxhlet-Hülse übergeführt und 5 Stdn. mit Äther extrahiert. Filtrat und Extrakt lieferten nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat 22.0 g (93%) Diol 6. Schmp. (aus Äther/Äthanol 2:1) 137–138°.

IR (in KBr): ν_{O-H} 3450/cm, ν_{C-H} am Dreiring 3030/cm.

NMR (in $CDCl_3$): Singulett bei 8.87 ppm für die Protonen der einen Methylgruppe, darunter Signal für die Dreiringprotonen, Singulett bei 8.74 ppm für die Protonen der zweiten Methylgruppe, Dublett, in sich aufgespalten, bei 8.28 ppm ($J = 13$ Hz) für die äußeren Methylenprotonen, Dublett bei 7.95 ppm für die inneren Methylenprotonen, Singulett bei 6.66 ppm für die Hydroxylprotonen, 2 Dubletts mit $J = 11.5$ Hz bei 6.44 und 6.16 ppm für $-CH_2-O-$ im Verhältnis 5:3:2:2:2:2.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.2) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.02 H 9.42

6,7-Dimethyl-bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (10): 2.0 g **5** wurden in einer Ampulle unter Stickstoff 2 Stdn. im Autoklaven auf 300° erhitzt. Die Destillation lieferte 1.2 g (60%) **10**. Sdp._{0.02} 90–91°.

IR (in CCl₄): ν_{Carbonyl} 1720 und 1740/cm, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620 und 1650/cm.

NMR (in CCl₄): 2 Singulets, etwas verbreitert, für die Protonen der Methylgruppen bei 8.39 und 8.22 ppm, Multiplett von 8.10–7.10 ppm für die Protonen an gesättigtem Kohlenstoff, 2 Singulets bei 6.42 und 6.33 ppm für die Estermethylprotonen und Signal bei 3.64 ppm für das olefinische Proton im Verhältnis 3:3:5:3:3:1.

C₁₄H₁₈O₄ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.26 H 7.12

[239/65]