

# RUDOLF CRIEGEE und FRITZ ZANKER

## Tetramethyl-,,Dewar-phthalsäure“-dimethylester<sup>\*</sup>)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 31. Mai 1965)

Das in der Überschrift genannte Bicyclo[2.2.0]hexadien-Derivat konnte ausgehend von Dijod-tetramethyl-cyclobuten (1) und Dibrom- bzw. Dijodmaleinsäureanhydrid in drei Stufen in guten Ausbeuten erhalten und thermisch in Tetramethyl-phthalsäureester verwandelt werden.

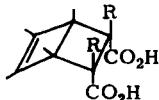
Bicyclo[2.2.0]hexadien und seine Derivate verdienen als Valenzisomere von aromatischen Verbindungen Interesse.

1962 erhielt *van Tamelen*<sup>1)</sup> durch Belichtung von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol den ersten Vertreter, 1 Jahr später<sup>2)</sup> durch Bleitetraacetatabbau von Bicyclo[2.2.0]hexen-dicarbon-säureanhydrid die sehr unbeständige Stammsubstanz. *Applequist*<sup>3)</sup> konnte ein überbrücktes Derivat des „Dewar-anthracens“ (besser als „Graebe-anthracen“ zu bezeichnen) herstellen und *Viehe*<sup>4)</sup> isolierte in unreiner Form ein Trifluor-tert.-butyl-„Dewar-benzol“, das durch spontane Trimerisierung von Fluor-tert.-butyl-acetylen neben anderen Produkten entstanden war. Schließlich konnte ein Tetra-tert.-butyl-bicyclohexadien von *Arnett* und *Bollinger*<sup>5)</sup> gewonnen werden.

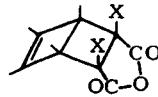
Vor kurzem beschrieben wir<sup>6)</sup> die Dicarbonsäuren **2a** und **b**, die aus 3.4-Dijod-tetramethyl-cyclobuten-(1) (**1**) mit Malein- bzw. Dimethyl-maleinsäureanhydrid und Quecksilber über ihre Anhydride hinweg hergestellt worden waren. Ein versuchter *Grob*-Abbau mit Bleitetraacetat scheiterte wegen der *endo*-Stellung der Carboxylgruppen; einzig faßbare Oxydationsprodukte waren die l. c.<sup>6)</sup> beschriebenen Di-lactone.



**1**



**2a:** R = H  
**b:** R = CH<sub>3</sub>



**3a:** X = Cl  
**b:** X = Br  
**c:** X = J

Die Umsetzung von **1** mit Quecksilber ließ sich jedoch auch mit den Anhydriden der Dichlor-, Dibrom- und Dijodmaleinsäure durchführen und lieferte in brauchbaren Ausbeuten die Anhydride **3a**–c. Die *endo*-Stellung des Anhydridringes folgt

\*<sup>1)</sup> Kurzmitteilung: *R. Criegee und F. Zanker*, Angew. Chem. **76**, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 695 (1964).

<sup>1)</sup> *E. E. van Tamelen und S. P. Pappas*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3789 (1962).

<sup>2)</sup> *E. E. van Tamelen und S. P. Pappas*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3297 (1963).

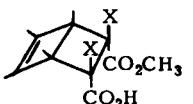
<sup>3)</sup> *D. E. Applequist und S. Searle*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1389 (1964).

<sup>4)</sup> *H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders und P. Valange*, Angew. Chem. **76**, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 755 (1964).

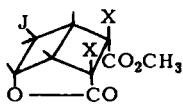
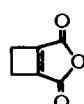
<sup>5)</sup> *E. M. Arnett und J. M. Bollinger*, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3803.

<sup>6)</sup> *R. Criegee, H. Kristinsson, D. Seebach und F. Zanker*, Chem. Ber. **98**, 2331 (1965).

aus dem Verhalten der mit Natriummethylat erhaltenen Salze der Halbester **4a–c**. Diese lieferten mit Jod die Jodlactonester **5a–c**. Die Addition des Vierringes

**4a–c**

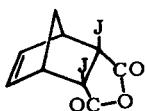
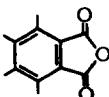
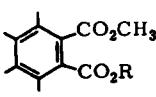
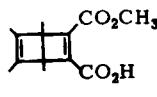
a: X = Cl    b: X = Br    c: X = J

**5a–c****6**

von **1** an die Doppelbindung der Maleinsäureanhydride verläuft also wie die Dien-synthese stets stereospezifisch zu den *endo*-Verbündungen, so wie man es erwarten sollte, wenn Tetramethylcyclobutadien Zwischenprodukt wäre.

Die Anhydride **3a–c** enthalten ihr Halogen sehr fest gebunden; auch eine Halogen-eliminierung mit Zink ließ sich bei Raumtemperatur nicht erreichen. Wahrscheinlich ist ein Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (im Gegensatz zu entsprechenden Verbindungen mit 5- oder 6-Ring) zu stark gespannt. Tatsächlich ist die Stamm-substanz **6** noch unbekannt. Aus demselben Grund ließ sich auch das aus Dijod-maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien leicht erhältliche Addukt **7** nicht enthalogenieren.

In siedendem Tetrahydrofuran reagierte jedoch **3b** mit verkupfertem Zink und **3c** mit Silberpulver. Als Reaktionsprodukt entstand aber in beiden Fällen an Stelle des erhofften „Dewar-benzol“-Derivats nur Tetramethyl-phthalsäureanhydrid (**8**).

**7****8****9a:** R = H  
**b:** R = CH<sub>3</sub>**10**

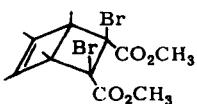
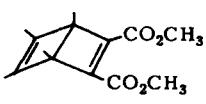
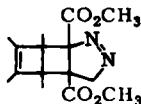
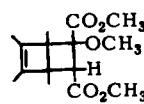
Im Gegensatz zu den Anhydriiden sind die Halbester **4b** und **c** leicht zu enthalogenieren. Das erkennt man schon daran, daß **3c** bei der Behandlung mit Na-Methylat auch ohne Jodzusatz das Jodlacton **5c** ergibt. Offenbar verliert ein Teil von **4c** (als Na-Salz) spontan Jod, das mit einem unveränderten Teil von **4c** das Lacton **5c** liefert (Ausb. 14–21%). Als weitere Produkte dieser Reaktion entstanden in 6–12-proz. Ausb. ein iodärmeres Lacton (vielleicht ein Lacton **5**, in dem ein X Wasserstoff, das andere Jod bedeutet), in 12–17-proz. Ausb. der Halbester der Tetramethylphthalsäure (**9a**) vom Schmp. 260–261<sup>7)</sup> und als Hauptprodukt (50 bis 55%) ein damit isomerer Halbester vom Schmp. 111–112°. Dieser erwies sich als der Tetramethyl-, „Dewar-phthalsäure“-halbester **10**.

Beweisend für diese Struktur war der fast explosionsartige Übergang von **10** in Tetramethylphthalsäureanhydrid (**8**) beim Erhitzen auf 130°, die Überführung mit Diazomethan in den Dimethylester (s. u.), das Fehlen eines UV-Maximums oberhalb von 250 nm sowie die Lage von zwei Methylprotonensignalen bei  $\tau$  = 8.67 und 8.64, die für das Vorhandensein von zwei Methylgruppen an gesättigten C-Atomen spricht.

<sup>7)</sup> Verunreinigt mit 10% des Anhydriids **8**. **9a** geht beim Erwärmen quantitativ in **8** über. Der für **9a** beobachtete Schmp. ist daher derjenige von **8**.

Die zu erwartende IR-Bande für die Dimethylcyclobutendoppelbindung bei 1690/cm wird durch die intensiven Carbonylbanden überdeckt.

Es lag nahe, den Halbester **10** in den für weitere Untersuchungen mehr geeigneten Diester **12** überzuführen. Die Reaktion mit Diazomethan lieferte aber nur ein mit einer N-Verbindung (s. u.) verunreinigtes Produkt. Ähnlich gab auch die Reaktion des Dijodides **1** mit Quecksilber und Acetylendicarbonsäure-dimethylester ein Produkt, das nach seinem IR-Spektrum im wesentlichen aus **12** bestand, dessen Reinigung aber scheiterte<sup>8)</sup>. Der beste Weg zum „Dewar-phthalsäure“-dimethylester **12** ging vom Dibromanhydrid **3b** aus, das sich über den Dibrom-halbester **4b** leicht in den Dibrom-dimethylester **11** verwandeln ließ. Überraschenderweise gelang trotz der *cis*-Stellung der beiden Bromatome die Enthalogenierung von **11** mit verkupfertem Zink in siedendem Äther mit vorzüglicher Ausbeute<sup>9)</sup>.

**11****12****13****14**

Der Ester **12** ist eine schön kristallisierte Substanz vom Schmp. 32–33°. Das IR-Spektrum zeigt für die Maleinestergruppierung eine Bande bei 1630/cm und das UV-Spektrum ein Maximum bei 249 nm ( $\log \epsilon$  3.56), aber keine einem aromatischen System zukommende Absorption. Das NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ; i. St.) besteht aus 3 flächengleichen Singulets mit  $\tau$ -Werten von 8.74 (quartär gebundene Methylgruppen), 8.37 (Methylgruppen an der Doppelbindung) und 6.27 (Ester-Methylgruppen). Kurzes Erwärmen auf 130° gab in exothermer Reaktion quantitativ Tetramethyl-phthalsäure-dimethylester (**9b**) vom Schmp. 127°, identisch mit einem authentischen Präparat<sup>10, 10a)</sup>.

Die Valenzisomerisierung von **12** in **9b** in *o*-Dichlor-benzollösung ließ sich an Hand der Änderung des NMR-Spektrums mit der Zeit kinetisch verfolgen. Wie schon berichtet<sup>11)</sup>, liegt die Halbwertszeit bei 98° bei 2 Stdn. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  beträgt  $27.7 \pm 0.5$  kcal/Mol. Das Bicyclohexadiensystem in **12** besitzt also eine überraschende Stabilität<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> Auf ähnliche Weise versuchten C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec, D. W. Jondes und R. O. Williams (J. chem. Soc. [London] 1965, 194; vgl. Proc. chem. Soc. [London] 1961, 312) den Ester **12** herzustellen. Sie ließen auf das dem Dijodid **1** analoge Dichlorid aktivierte Zink in Acetylendicarbonsäure-dimethylester einwirken, erhielten jedoch nur den isomeren Ester **9b**. Da sie diesen bei 139°/0.1 Torr destillierten, konnte ein evtl. gebildetes **12** die Aufarbeitung nicht überleben. Auf gleiche Weise erhielten sie mit Butin-(2) als dritter Komponente in 19-proz. Ausb. Hexamethylbenzol. Hier geschahen Reaktion und Aufarbeitung unter 50°. Ob hierbei Hexamethyl-„Dewar-benzol“ Zwischenprodukt gewesen sein kann, wird sich erst nach dessen Darstellung und der Prüfung seiner thermischen Stabilität feststellen lassen.

<sup>9)</sup> Auf gleiche Weise ließ sich der Halbester **4b** zum Halbester **10** enthalogenieren.

<sup>10)</sup> R. Criegee und P. Ludwig, Chem. Ber. 94, 2038 (1961).

<sup>10a)</sup> Anm. b. d. Korr.: Die Wärmestörführung der Isomerisierung **12** → **9b** beträgt nach J. F. Oth, European Research Associates, Brüssel, 67 kcal/Mol. Wir danken Herrn Dr. Oth sehr für diese Mitteilung.

<sup>11)</sup> Vgl. R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2551 (1965).

Die Isomerisierung **12** → **9b** lässt sich auch photochemisch erreichen. Die erhoffte Cycloaddition der beiden Doppelbindungen aneinander, die zu einem „Ladenburg-phthalsäureester“ hätte führen können, tritt unter unseren Versuchsbedingungen nicht ein.

Gegenüber Sauerstoff und gegenüber Säuren (*p*-Toluolsulfinsäure in Äther bei 20°) ist **12** stabil. Die Hydrierung führt mit 40–50-proz. Ausbeute zu dem kristallisierten Dimethylester der Säure **2a**. Dieser wurde zum Vergleich durch Veresterung von **2a** mit Diazomethan sowie durch Reaktion des Smirnow-Samkow-Dichlorids (1, Cl statt J)<sup>12)</sup> mit Maleinsäureester und Zink gewonnen. Diazomethan wird von **12** bei 0° schnell angelagert. Mit 80-proz. Ausb. entsteht das Pyrazolinderivat **13**. Die methylatkatalysierte Methanoladdition verwandelt **12** in den Methoxy-ester **14** mit unbekannter Konfiguration der Substituenten.

Über weitere Umsetzungen des „Dewar-phthalsäure“-esters werden wir später berichten.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für ein Stipendium an den einen von uns (F. Z.) sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und den *Chemischen Werken Hüls* für großzügige Unterstützung der Arbeit. Herr Dr. H. A. Brune half uns in entgegenkommender Weise bei Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>13)</sup>

Alle NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen. Stets diente Tetramethylsilan als innerer (i. St.) oder äußerer (a. St.) Standard.

**2,3-Dichlor-1,4,5,6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (3a):** Eine Lösung von 7.24 g Dijodid **1** und 3.34 g *Dichlormaleinsäureanhydrid* in 70 ccm absol. Benzol wurde unter Stickstoff mit 25 g *Quecksilber* mittels eines Hoesch-Rührers 48 Stdn. so kräftig gerührt, daß das Metall dabei aufgewirbelt wurde. Man filtrierte die schwach gelbe Lösung ab, wusch den Rückstand mit Benzol nach, dampfte die vereinigten Filtrate bei 12 Torr ein und sublimierte den Rückstand fraktioniert. Die bei einer Badtemperatur von 115–120° unter 0.05–0.1 Torr übergehenden Anteile wurden aus Aceton (Abkühlung auf –78°) umkristallisiert. Farbloses Kristallpulver, Schmp. (Zers.) 171–172°. Ausb. 3.75 g (68%).

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>CO</sub> 1860 und 1800, ν<sub>C=C</sub> 1675, ν<sub>C—O—C</sub> 940/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>; i. St.): 2 Singulets gleicher Intensität bei τ = 8.68 und 8.37.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (275.1) Ber. C 52.39 H 4.40 Cl 25.77 O 17.44  
Gef. C 52.56 H 4.27 Cl 25.78 O 17.47

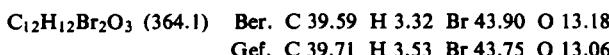
**2,3-Dibrom-1,4,5,6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (3b):** In fast gleicher Weise wurden aus 44.3 g **1** und 31.3 g *Dibrommaleinsäureanhydrid* in 200 ccm absol. Äther mit 120 g *Quecksilber* nach 38 Stdn. 30.0 g (67%) **3b** vom Schmp. 161–163° (Zers.) (aus Aceton/Tetrahydrofuran) isoliert. Bei der Aufarbeitung wurde das Gemisch von Quecksilber und Quecksilberjodid viermal mit je 100 ccm heißem THF ausgekocht. Beim Abkühlen auf –78° schied sich **3b** ab.

IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): ν<sub>CO</sub> 1865 und 1790, ν<sub>C=C</sub> 1670/cm.

<sup>12)</sup> R. Criegee und A. Moschel, Chem. Ber. **92**, 2181 (1959).

<sup>13)</sup> Weitere Einzelheiten s. F. Zanker, Dissertation. Techn. Hochschule Karlsruhe 1965.

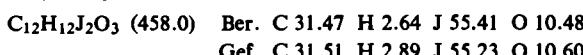
NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets gleicher Intensität bei  $\tau = 8.64$  und  $8.39$ .



**2.3-Dijod-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (3c):** Genau wie bei **3b** aus  $36.2 \text{ g}$  **1**,  $35.0 \text{ g}$  *Dijodmaleinsäureanhydrid*<sup>14)</sup>,  $100 \text{ g}$  *Quecksilber* in  $150 \text{ ccm}$  absolut. Äther nach  $41 \text{ Std. Ausb. } 26.0 \text{ g}$  ( $56 - 57\%$ ). Blaßgelbe Kristalle, Schmp.  $127^\circ$  (Zers.).

IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{CO}}$   $1850$  und  $1780$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$   $1670/\text{cm}$ .

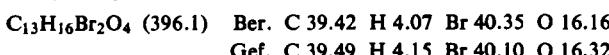
NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets bei  $\tau = 8.58$  und  $8.40$  im Verh.  $1:1$ .



**2.3-Dibrom-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2.3)-mono-methylester (4b):** Zu einer Lösung von  $2.3 \text{ g}$  *Natrium* in  $80 \text{ ccm}$  absolut. *Methanol* gab man unter Röhren innerhalb von  $10 \text{ Min. } 36.4 \text{ g}$  Addukt **3b**. Nach vollständiger Lösung wurde das *Methanol* bei  $30 - 35^\circ$  Badtemperatur im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand, gelöst in  $150 \text{ ccm}$  Wasser, versetzte man mit  $150 \text{ ccm}$   $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Rohausb.  $39.0 \text{ g}$  ( $98 - 99\%$ ). Schmp. (aus Äther/Pentan)  $126^\circ$  (Zers.).

IR-Spektrum ( $\text{KBr}$ ):  $\nu_{\text{OH}}$   $2700$  und  $2580$ ,  $\nu_{\text{C=O}}$   $1745$  und  $1715/\text{cm}$ .

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets bei  $\tau = 8.60$ ,  $8.36$  und  $6.28$  im Verhältnis  $2:2:1$ .

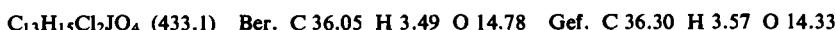


**Lacton der exo-2.3-Dichlor-exo-5-jod-endo-6-hydroxy-1.4.5.6-tetramethyl-3-methoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan-carbonsäure-(2) (5a):**  $1.00 \text{ g}$  Anhydrid **3a** wurden in einer *Natrium-methylat*-Lösung (hergestellt aus  $0.1 \text{ g}$  *Na* und  $30 \text{ ccm}$  *Methanol*) gelöst. Man zog im Rotationsverdampfer das Solvens ab, löste den Rückstand (*Na-Salz von 4a*) in  $10 \text{ ccm}$  Wasser, gab  $1.0 \text{ g}$  *Jod* und  $3.0 \text{ g}$  *Kaliumjodid* in  $10 \text{ ccm}$  Wasser zu, rührte  $2 \text{ Std.}$  und schüttelte dann die Mischung dreimal mit je  $20 \text{ ccm}$  *Chloroform* aus. Die *Chloroform*-Lösung wurde mit *Hydrogensulfit* von *Jod* befreit und nach dem Trocknen zum Sirup eingeengt. Beim Kratzen entstanden Kristalle, Schmp. (aus Äther/Pentan)  $78 - 82^\circ$ . Ausb.  $0.55 \text{ g}$  ( $35\%$ ).

UV-Spektrum (*Methanol*):  $\lambda_{\text{max}}$   $271 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon 2.75$ ).

IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$   $1800$  und  $1750/\text{cm}$ .

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets bei  $\tau = 8.45$ ,  $8.29 + 8.27$ ,  $8.13$  und  $6.36$  im Verh.  $1:2:1:1$ .

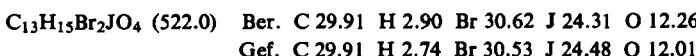


**Lacton der exo-2.3-Dibrom-exo-5-jod-endo-6-hydroxy-1.4.5.6-tetramethyl-3-methoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan-carbonsäure-(2) (5b):** Aus  $3.96 \text{ g}$  **4b** in  $40 \text{ ccm}$  gesätt. *Natrium-hydrogencarbonatlösung* mit  $2.5 \text{ g}$  *Jod* und  $10 \text{ g}$  *Kaliumjodid* in  $30 \text{ ccm}$  Wasser in der bei **5a** angegebenen Weise. Schmp. (aus Äther/Pentan)  $129 - 130^\circ$  (Zers.). Ausb.  $2.40 \text{ g}$  ( $46\%$ ).

UV-Spektrum (*Hexan*):  $\lambda_{\text{max}}$   $273 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon 2.85$ ).

IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$   $1800$  und  $1750/\text{cm}$ .

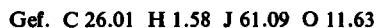
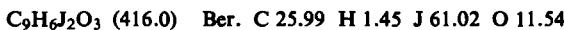
NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets gleicher Fläche bei  $\tau = 8.36$ ,  $8.27$ ,  $8.18$ ,  $8.12$  und  $6.35$ .



<sup>14)</sup> *O. Diels und M. Reinbeck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1271 (1910).

**2.3-Dijod-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-endo(?) -cis-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (7):** 30.0 g *Dijodmaleinsäureanhydrid* wurden mit 45.0 g *Cyclopentadien* in 180 ccm Äther 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich zitronengelbe Kristalle von 7 abschieden. Schmp. (aus Aceton/Äther) 166–167° (Zers.), Ausb. 31.0 g (88%).

IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): Starke Banden bei 1860, 1840, 1820, 1790 und 980–920/cm.



#### Tetramethyl-phthalsäureanhydrid (8)

1. 1.0 g 3b in 35 ccm absol. THF wurden mit 5 g verkupfertem *Zink*<sup>15)</sup> 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Filtrat vom Zink lieferte bei der Aufarbeitung 0.42 g (75%) 8 vom Schmp. 260–261°, identisch mit einem authent. Präparat<sup>16)</sup>.

2. 2.0 g 3b wurden in einer Ampulle 2.5 Stdn. auf 210° erhitzt. Man kochte den fast schwarz gewordenen Inhalt mit 70 ccm Aceton aus und erhielt aus dem Extrakt durch Abkühlen auf –78° 0.45 g (40%) vom Schmp. 258–260°.

3. Eine Lösung von 1.15 g des Jodanhydriids 3c in 20 ccm THF wurde mit 5 g *Silberpulver* unter Rühren 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte THF-Lösung hinterließ nach dem Eindampfen 0.44 g (86%) 8 vom Schmp. 260–261°.

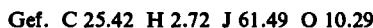
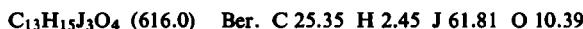
**Reaktion des Jodanhydriids 3c mit Natriummethylat:** In eine Lösung von 1.15 g *Natrium* in 130 ccm absol. *Methanol* trug man innerhalb von 10–15 Min. unter Rühren 22.9 g 3c ein. In dem Maße, in dem 3c in Lösung ging, trat eine sich schnell vertiefende rote Farbe durch freigesetztes Jod auf. Nach 20 Min. schieden sich Kristalle ab, die abgesaugt und unter Verwendung von Aktivkohle aus Aceton/Äther/Pentan umkristallisiert wurden. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 151° (Zers.), Ausb. 4.5–6.5 g (14–21%):

**Lacton der exo-2.3.5-Trijod-endo-6-hydroxy-1.4.5.6-tetramethyl-3-methoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan-carbonsäure-(2) (5c)**

UV-Spektrum (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  271 nm ( $\log \epsilon$  3.20).

IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1790 und 1735/cm.

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; i. St.): Singulets gleicher Intensität bei  $\tau = 8.08, 8.06, 7.92, 7.86$  und 6.09.



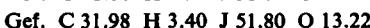
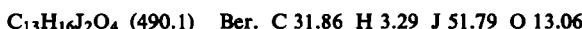
Das Filtrat von 5c wurde mit *Silberpulver* solange gerührt, bis die Farbe von Tiefrot in Blaßgrün übergegangen war. Abermaliges Filtrieren, Eindampfen i. Vak. bei 25–30° und Aufnehmen in 130 ccm Wasser lieferte einen Rückstand, der aus Äther/Pentan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert bei 117–118° schmolz und sich als das

**Lacton der exo-2.5- (oder 3.5-) Dijod-endo-6-hydroxy-1.4.5.6-tetramethyl-3-methoxycarbonyl-bicyclo[2.2.0]hexan-endo-carbonsäure-(2) (5, X = H bzw. J) erwies. Ausb. 1.5–3.0 g (6–12%).**

UV-Spektrum (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  264 nm ( $\log \epsilon$  3.11).

IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1790 und 1740/cm.

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; a. St.): Singulets bei  $\tau = 8.35, 8.25, 8.23, 8.03, 6.71$  (H an C-2 bzw. C-3) und 6.26 im geforderten Intensitätsverhältnis.



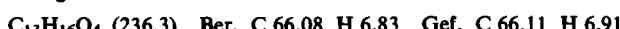
<sup>15)</sup> G. F. Hennion und J. J. Sheehan, J. Amer. chem. Soc. 71, 1964 (1949).

<sup>16)</sup> R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).

Die wäsr. Mutterlauge des Lactons schied auf Zusatz von 50 ccm 2n HCl ein Gemisch von Säuren ab. Diese wurden nach dem Trocknen in Äther gelöst, mit dem gleichen Volumen Pentan versetzt und auf 0° abgekühlt. Das entstehende Kristallpulver (1.5–2.0 g, 12–17%) schmolz bei 260–261° und bestand im wesentlichen aus dem *Tetramethyl-phthalsäure-monomethylester* (**9a**). Während die Analyse scharf auf diese Verbindung stimmte, ist nach dem NMR-Spektrum ein Gehalt von weniger als 10% an Tetramethyl-phthalsäureanhydrid (**8**) vorhanden, in das **9a** beim Erwärmen leicht übergeht.

IR-Spektrum (KBr):  $\nu_{OH}$  2700–2500,  $\nu_{CO}$  1730 und 1690,  $\nu_{Benzolring}$  1570 und 1560/cm.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; a. St.): Die Signale der C-Methylprotonen erscheinen bei  $\tau$  = 7.73, 7.69, 7.67 und 7.60, das des Estermethylen bei 6.08. Daneben findet sich ein schwaches, 8 zuzuordnendes Signal bei 7.37.



Die Äther-Pantan-Mutterlauge von **9a** schied bei stärkerem Abkühlen noch weiteres **9a** ab. Man filtrierte und kühlte nun auf –78°. Dabei fiel der *Monomethylester der 1.4.5.6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)* (**10**) in farblosen Nadelchen an. Schmp. (aus Äther/Pantan) 111–112°, Ausb. 6.0–6.5 g (50–55%).

UV-Spektrum (Dioxan): Nur Endabsorption.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{OH}$  3150 und 2750,  $\nu_{CO}$  1740 und 1675,  $\nu_{C(2)=C(3)}$  1620/cm.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; i. St.): Singulets bei  $\tau$  = 8.67, 8.64, 8.36 und 6.06 im Verhältnis 1:1:2:1.



Beim Erhitzen auf 130° verwandelt sich **10** in stark exothermer Reaktion in das Anhydrid **8**, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

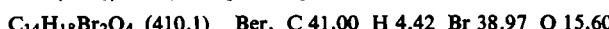
Dieselbe Verbindung **10** konnte auch folgendermaßen gewonnen werden:

19.8 g Halbester **4b** in 200 ccm absol. Äther erhitze man unter Röhren mit 20 g verkupfertem Zinkstaub 1 Stde. unter Rückfluß. Man filtrierte, wusch mit Äther, behandelte die Ätherlösung mit 2n HCl und mit Wasser, trocknete, entfärbte mit Aktivkohle und zog sodann das Lösungsmittel ab. Es hinterblieben 5.6–6.2 g (ca. 50%) **10** vom Schmp. 111–112° (aus Äther/Pantan).

*2.3-Dibrom-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester* (**11**): 38.0 g roher Halbester **4b** in 250 ccm absol. Äther wurden bei 0° mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Man zog den größten Teil des Äthers im Rotationsverdampfer ab, kühlte auf –78°, filtrierte und kristallisierte aus Äther/Pantan um. Schmp. 104°, Ausb. 35.7 g (90–91%).

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{CO}$  1740,  $\nu_{C=C}$  1675/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>; i. St.): Singulets gleicher Intensität bei  $\tau$  = 8.67, 8.42 und 6.32.



*1.4.5.6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester* (**12**)

1. Die Behandlung des Halbesters **10** in Äther mit einer *Diazomethan*-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung lieferte ein bei 26–28° schmelzendes Produkt mit 1.3% Stickstoffgehalt. Das IR-Spektrum zeigte weitgehende Übereinstimmung mit dem des nach 3. gewonnenen Diesters **12**. Die Substanz lieferte beim Erhitzen auf 130° Tetramethylphthal-säureester (**9b**) vom Schmp. 127°.

2. 36.2 g Dijodid **1** und 14.2 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 150 ccm absol. Äther wurden 36 Stdn. mit 80 g *Quecksilber* verrührt. Die nach dem Filtrieren dunkle Lösung

wurde vom Solvens befreit und bei 0.03 Torr destilliert. Dabei blieben 5.0 g (20%) *Tetramethyl-phthalsäure-dimethylester* (**9b**) zurück (Identifizierung durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

Das noch dunkle Destillat wurde als Chloroformlösung über eine kurze Silicagel-Säule geschickt und abermals destilliert. Sdp.<sub>0,01</sub> 61–63°, Ausb. 3.8 g (15%). Obwohl die Substanz nicht kristallisierte, war ihr IR-Spektrum mit dem eines nach 3. gewonnenen Produktes deckungsgleich.

3. 20.0 g **11** in 200 ccm absol. Äther erhitzte man mit 20 g verkupfertem *Zink* unter Röhren und Rückfluß 50 Min. Man filtrierte, wusch mit Äther nach, schüttelte die Ätherlösung mit 0.2 n HCl, mit Wasser und mit gesätt. Hydrogencarbonatlösung und zog nach dem Trocknen das Solvens im Rotationsverdampfer ab. Der beim Abkühlen durchkristallisierende Rückstand wurde aus Pentan (Abkühlung auf –78°) umkristallisiert. Schmp. 32–33°, Ausb. 11.3 g (92%).

$C_{14}H_{18}O_4$  (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 66.95 H 7.28  
Mol.-Gew. 233 (kryoskopisch in Bromoform)

Eine Probe von **12** wurde 30 Min. auf 130–140° erhitzt. Das farblose Reaktionsprodukt war reiner *Tetramethyl-phthalsäure-dimethylester*<sup>10)</sup> (**9b**) vom Schmp. 127°, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>; i. St.) von **9b** zeigte zwei Singulets bei  $\tau$  = 7.80 und 6.25 im Verhältnis 2:1.

Eine Lösung von 1.0 g **12** in 80 ccm Äther wurde in einer Apparatur aus Jenaer Geräteglas 20 unter Stickstoff 24 Std. bei 20° mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (HPK 125 W der Fa. Philips) belichtet. Der Rückstand der schonenden Verdampfung, 1.0 g, war reiner *Tetramethyl-phthalsäureester* **9b** vom Schmp. 127°. Eine entsprechende Belichtung mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner (NK 6/20 der Quarzlampengesellschaft Hanau) in einer Quarzapparatur führte zum selben Ergebnis. Entsprechend verlief ein Versuch mit dem Halbester **10**.

**Kinetik der Pyrolyse 12 → 9b:** Die Messungen wurden mit Hilfe der Kernresonanz nach der l. c.<sup>11)</sup> beschriebenen Methode in *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel bei 4 Temperaturen durchgeführt. Eine Messung in Anisol ergab erwartungsgemäß fast den gleichen Wert. Die Konzentrationen lagen zwischen 18 und 28 Gew.-%. Die Isomerisierungen erfolgten in Kernresonanzröhrchen, die im Thermostaten bestimmte Zeiten bei den jeweiligen Temperaturen gehalten wurden. Die Abnahme von **12** wurde an den NMR-Signalen (a. St.) bei  $\tau$  = 9.06 und 8.72, die Zunahme von **9b** an denen bei  $\tau$  = 8.26 und 8.08 gemessen. Jedes Signal wurde 4–5 mal integriert. Der Meßbereich lag zwischen 0 und 75% Umsatz. Die Konstanten wurden nach den Gesetzen für Reaktionen 1. Ordnung berechnet.

$t$ (°C)	85.0	90.1	95.0	100.0
$k \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )	0.244	0.43	0.71	1.18

Daraus berechnen sich die Arrhenius-Parameter

$$A = 10^{12.3} \text{ sec}^{-1}, E_A = 27.7 \pm 0.5 \text{ kcal/Mol}$$

und die Eyring-Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 27.0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -4.5 \text{ cal/Grad}$$

**1.4.5.6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2,3)-dimethylester (Dimethylester von 2a)**

1. Die Dicarbonsäure **2a**<sup>6)</sup> wurde in üblicher Weise mit *Diazomethan* behandelt. Farblose Kristalle vom Schmp. (aus Pentan) 63°, Ausb. 95%.

2. In eine Suspension von 20 g verkupfertem *Zinkstaub* in 20 ccm *Maleinsäure-dimethyl-ester* ließ man unter Rühren bei 30–35° eine Lösung von 5.4 g *3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1)* (**1**, Cl statt J) in ebenfalls 20 ccm Maleinsäureester tropfen, rührte weitere 2 Stdn. bei der gleichen Temperatur und filtrierte dann vom Zink ab. Das Filtrat wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die Destillation i. Vak. lieferte nach einem aus Maleinsäureester bestehenden Vorlauf den *Ester* von **2a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.07–0.08</sub> 77–81°. Die Substanz kristallisierte spontan und lieferte 1.3 g (17%) Kristalle vom Schmp. (aus Pentan) 63–63.5°.

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>CO</sub> 1750, ν<sub>C=C</sub> 1680/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>; i. St.): Signale bei τ = 8.90, 8.44, 6.90 und 6.43 im Verhältnis 3:3:1:3.



3. 0.242 g **12** nahmen in Essigester bei Gegenwart von 75 mg Palladium auf Aktivkohle (5-proz.) 21.3 ccm *Wasserstoff* (98%, ber. für eine Doppelbindung) auf. Die präparative Aufarbeitung eines Hydrierungsansatzes von 5.0 g **12** ergab 2.2–2.3 g (45%) des *Dimethyl-esters* von **2a**, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

*Diazomethan-Addukt* von **12**: *2.3.4.5-Tetramethyl-7.8-diaza-tricyclo[4.3.0.0<sup>2.5</sup>]nonadien-(3.7)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester* (**13**): Beim Rühren von 4.5 g **12** mit 80 ccm einer äther. *Diazomethan*-Lösung bei 0° schieden sich feine farblose Nadeln von **13** ab. Schmp. (aus Äther, Abkühlung auf –78°) 103–104.5°, Ausb. 4.4 g (83–84%).

UV-Spektrum (Hexan): λ<sub>max</sub> 329 nm (log ε 2.29).

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>CO</sub> 1750, ν<sub>C=C</sub> 1685, ν<sub>N=N</sub> 1545/cm.

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>; i. St.): Singulets bei τ = 9.10 und 8.99 (Methylgruppen an den Brückenköpfen), Quartetts (*J* = 1) bei 8.45 und 8.25 (Methylgruppen an der Doppelbindung), Singulets bei 6.37 und 6.29 (Estermethyl) sowie Dubletts (*J* = 19.2) bei 5.29 und 5.02 (Methylenprotonen). Intensitätsverhältnis 3:3:3:3:3:1:1:1. Einige kleine zusätzliche Signale deuten auf eine Verunreinigung hin.



*2-Methoxy-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester* (**14**): Durch 2tägiges Aufbewahren von 100 mg **12** in einer Auflösung von 80 mg *Natrium* in 5 ccm *Methanol* bei ca. +10° erhielt man nach Eingießen in eine *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung 60 mg glänzende Blättchen vom Schmp. 66.0–66.5° (aus verd. *Methanol*).

IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): ν<sub>CO</sub> 1740, ν<sub>C=C</sub> 1690 sowie starke Banden im Bereich der Ätherschwingungen.



[255/65]