

RUDOLF CRIEGEE und FRITZ ZANKER

Tetramethyl-, „Dewar-phthalsäure“-dimethylester *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

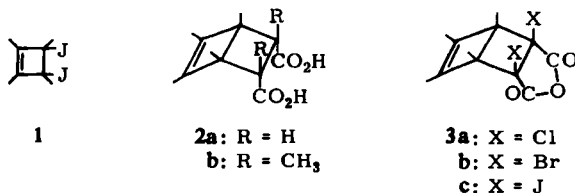
(Eingegangen am 31. Mai 1965)

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*¹⁾ durch Belichtung von 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol den ersten Vertreter, 1 Jahr später²⁾ durch Bleitetraacetatabbau von Bicyclo[2.2.0]hexen-dicarbon-säureanhydrid die sehr unbeständige Stammsubstanz. *Applequist*³⁾ konnte ein überbrücktes Derivat des „Dewar-anthracens“ (besser als „Graebe-anthracen“ zu bezeichnen) herstellen und *Viehe*⁴⁾ 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*⁵⁾ gewonnen werden.

Vor kurzem beschrieben wir⁶⁾ 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.⁶⁾ beschriebenen Di-lactone.



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

*) Kurzmitteilung: R. Criegee und F. Zanker, *Angew. Chem.* **76**, 716 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 695 (1964).

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

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

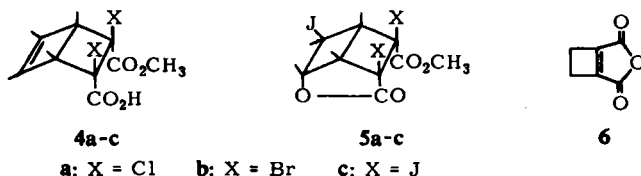
3) D. E. Applequist und S. Searle, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1389 (1964).

4) 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).

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

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

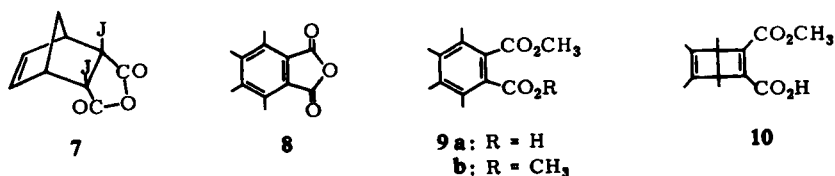
aus dem Verhalten der mit Natriummethylat erhaltenen Salze der Halbester **4a–c**. Diese lieferten mit Jod die Jodlactonester **5a–c**. Die Addition des Vierringes



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

Die Anhydride **3a–c** enthalten ihr Halogen sehr fest gebunden; auch eine Halogeneliminierung 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 Stammsubstanz **6** noch unbekannt. Aus demselben Grund ließ sich auch das aus Dijodmaleinsäureanhydrid und Cyclopentadien leicht erhältliche Addukt **7** nicht enthalogenieren.

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



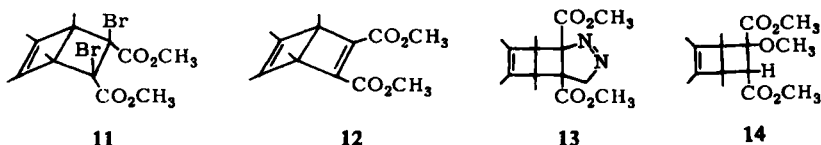
Im Gegensatz zu den Anhydriden sind die Halbester **4b** und **c** leicht zu enthalogenieren. Das erkennt man schon daran, daß **3c** bei der Behandlung mit Na-Methylat auch ohne Jodzusatz das Jodlacton **5c** ergibt. Offenbar verliert ein Teil von **4c** (als Na-Salz) spontan Jod, das mit einem unveränderten Teil von **4c** das Lacton **5c** liefert (Ausb. 14–21%). Als weitere Produkte dieser Reaktion entstanden in 6–12-proz. Ausb. ein jodärmeres 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. 260–261⁷⁾ 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.

⁷⁾ Verunreinigt mit 10% des Anhydrids **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 scheiterte⁸⁾. 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 Enthalogenerierung von **11** mit verkupferten Zink in siedendem Äther mit vorzüglicher Ausbeute⁹⁾.



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 τ -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^{10, 10a)}.

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 berichtet¹¹⁾, liegt die Halbwertszeit bei 98° bei 2 Stdn. Die Aktivierungsenergie E_A beträgt 27.7 ± 0.5 kcal/Mol. Das Bicyclohexadiensystem in **12** besitzt also eine überraschende Stabilität¹¹⁾.

⁸⁾ 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.

⁹⁾ Auf gleiche Weise ließ sich der Halbester **4b** zum Halbester **10** enthalogenerieren.

¹⁰⁾ R. Criegee und P. Ludwig, Chem. Ber. **94**, 2038 (1961).

^{10a)} Anm. b. d. Korr.: Die Wärmetönung 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.

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

Die Isomerisierung **12** \rightarrow **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*-Toluolsulfonsäure 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)¹²⁾ 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 VERSUCHE¹³⁾

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 (CCl₄): ν_{CO} 1860 und 1800, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1675, $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 940/cm.

NMR-Spektrum (CCl₄; i. St.): 2 Singulets gleicher Intensität bei $\tau = 8.68$ und 8.37.

C₁₂H₁₂Cl₂O₃ (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 (CHCl₃): ν_{CO} 1865 und 1790, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1670/cm.

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

¹³⁾ Weitere Einzelheiten s. F. Zanker, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1965.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets gleicher Intensität bei $\tau = 8.64$ und 8.39 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_3$ (364.1) Ber. C 39.59 H 3.32 Br 43.90 O 13.18

Gef. C 39.71 H 3.53 Br 43.75 O 13.06

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 g **1**, 35.0 g *Dijodmaleinsäureanhydrid*¹⁴⁾, 100 g Quecksilber in 150 ccm absol. Äther nach 41 Stdn. Ausb. 26.0 g (56–57%). Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 127° (Zers.).

IR-Spektrum (CHCl_3): ν_{CO} 1850 und 1780, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1670/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets bei $\tau = 8.58$ und 8.40 im Verh. 1 : 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_3$ (458.0) Ber. C 31.47 H 2.64 J 55.41 O 10.48

Gef. C 31.51 H 2.89 J 55.23 O 10.60

2.3-Dibrom-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2.3)-monomethylester (4b): Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 80 ccm absol. Methanol gab man unter Rühren innerhalb von 10 Min. 36.4 g Addukt **3b**. Nach vollständiger Lösung wurde das Methanol bei $30\text{--}35^\circ$ Badtemperatur im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand, gelöst in 150 ccm Wasser, versetzte man mit 150 ccm 2*n* H_2SO_4 . Rohausb. 39.0 g (98–99%). Schmp. (aus Äther/Pentan) 126° (Zers.).

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

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets bei $\tau = 8.60$, 8.36 und 6.28 im Verhältnis 2 : 2 : 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ (396.1) Ber. C 39.42 H 4.07 Br 40.35 O 16.16

Gef. C 39.49 H 4.15 Br 40.10 O 16.32

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 g Anhydrid **3a** wurden in einer Natrium-methylat-Lösung (hergestellt aus 0.1 g Na und 30 ccm Methanol) gelöst. Man zog im Rotationsverdampfer das Solvens ab, löste den Rückstand (Na-Salz von **4a**) in 10 ccm Wasser, gab 1.0 g Jod und 3.0 g Kaliumjodid in 10 ccm Wasser zu, rührte 2 Stdn. und schüttelte dann die Mischung dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung wurde mit Hydrogensulfit von Jod befreit und nach dem Trocknen zum Sirup eingeeengt. Beim Kratzen entstanden Kristalle, Schmp. (aus Äther/Pentan) $78\text{--}82^\circ$. Ausb. 0.55 g (35%).

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

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{CO} 1800 und 1750/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets bei $\tau = 8.45$, $8.29 + 8.27$, 8.13 und 6.36 im Verh. 1 : 2 : 1 : 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{JO}_4$ (433.1) Ber. C 36.05 H 3.49 O 14.78 Gef. C 36.30 H 3.57 O 14.33

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 g **4b** in 40 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung mit 2.5 g Jod und 10 g Kaliumjodid in 30 ccm Wasser in der bei **5a** angegebenen Weise. Schmp. (aus Äther/Pentan) $129\text{--}130^\circ$ (Zers.). Ausb. 2.40 g (46%).

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

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{CO} 1800 und 1750/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets gleicher Fläche bei $\tau = 8.36$, 8.27 , 8.18 , 8.12 und 6.35 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{JO}_4$ (522.0) Ber. C 29.91 H 2.90 Br 30.62 J 24.31 O 12.26

Gef. C 29.91 H 2.74 Br 30.53 J 24.48 O 12.01

¹⁴⁾ 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 (CHCl_3): Starke Banden bei 1860, 1840, 1820, 1790 und 980–920/cm.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_3$ (416.0) Ber. C 25.99 H 1.45 J 61.02 O 11.54

Gef. C 26.01 H 1.58 J 61.09 O 11.63

Tetramethyl-phthalsäureanhydrid (8)

1. 1.0 g 3b in 35 ccm absol. THF wurden mit 5 g verkupferten Zink¹⁵⁾ 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. Präparat¹⁶⁾.

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 Jodanhydrids 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 Jodanhydrids 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): λ_{max} 271 nm ($\log \epsilon$ 3.20).

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{CO} 1790 und 1735/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulets gleicher Intensität bei $\tau = 8.08, 8.06, 7.92, 7.86$ und 6.09.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{J}_3\text{O}_4$ (616.0) Ber. C 25.35 H 2.45 J 61.81 O 10.39

Gef. C 25.42 H 2.72 J 61.49 O 10.29

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): λ_{max} 264 nm ($\log \epsilon$ 3.11).

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{CO} 1790 und 1740/cm.

NMR-Spektrum (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.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{J}_2\text{O}_4$ (490.1) Ber. C 31.86 H 3.29 J 51.79 O 13.06

Gef. C 31.98 H 3.40 J 51.80 O 13.22

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

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

Die wäßr. Mutterlauge des Lactons schied auf Zusatz von 50 ccm 2*n* 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-phthalsäuremonomethylester* (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): ν_{OH} 2700–2500, ν_{CO} 1730 und 1690, $\nu_{\text{Benzolring}}$ 1570 und 1560/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; a. St.): Die Signale der C-Methylprotonen erscheinen bei $\tau = 7.73, 7.69, 7.67$ und 7.60 , das des Estermethyls bei 6.08 . Daneben findet sich ein schwaches, 8 zuzuordnendes Signal bei 7.37 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 66.11 H 6.91

Die Äther-Pentan-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/Pentan) $111-112^\circ$, Ausb. $6.0-6.5$ g ($50-55\%$).

UV-Spektrum (Dioxan): Nur Endabsorption.

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{OH} 3150 und 2750, ν_{CO} 1740 und 1675, $\nu_{\text{C(2)=C(3)}}$ 1620/cm.

NMR-Spektrum (CDCl_3 ; i. St.): Singulett bei $\tau = 8.67, 8.64, 8.36$ und 6.06 im Verhältnis $1:1:2:1$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.88 H 6.96

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 Rühren mit 20 g verkupferem Zinkstaub 1 Stde. unter Rückfluß. Man filtrierte, wusch mit Äther, behandelte die Ätherlösung mit 2*n* 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. $111-112^\circ$ (aus Äther/Pentan).

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/Pentan um. Schmp. 104° , Ausb. 35.7 g ($90-91\%$).

IR-Spektrum (CCl_4): ν_{CO} 1740, $\nu_{\text{C=C}}$ 1675/cm.

NMR-Spektrum (CCl_4 ; i. St.): Singulett gleicher Intensität bei $\tau = 8.67, 8.42$ und 6.32 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$ (410.1) Ber. C 41.00 H 4.42 Br 38.97 O 15.60

Gef. C 41.21 H 4.42 Br 39.14 O 15.60

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 $26-28^\circ$ 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° Tetramethylphthalsäureester (9b) vom Schmp. 127° .

2. 36.2 g Dijodid 1 und 14.2 g Acetyldicarbonsäure-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._{0.01} 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 verkupferten *Zink* unter Rühren und Rückfluß 50 Min. Man filterte, 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*¹⁰⁾ (9b) vom Schmp. 127°, identifiziert durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Das NMR-Spektrum (CCl₄; i. St.) von 9b zeigte zwei Singulett 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.¹¹⁾ 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 4–5mal 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 ⁻¹)	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 2a⁶⁾ wurde in üblicher Weise mit *Diazomethan* behandelt. Farblose Kristalle vom Schmp. (aus Pentan) 63°, Ausb. 95%.

2. In eine Suspension von 20 g verkupferten Zinkstaub in 20 ccm Maleinsäure-dimethylester 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._{0.07–0.08} 77–81°. Die Substanz kristallisierte spontan und lieferte 1.3 g (17%) Kristalle vom Schmp. (aus Pentan) 63–63.5°.

IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1750, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1680/cm.

NMR-Spektrum (CCl₄; i. St.): Signale bei $\tau = 8.90, 8.44, 6.90$ und 6.43 im Verhältnis 3 : 3 : 1 : 3.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.64 H 8.05

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 Dimethylesters 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^{2.5}]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_{max} 329 nm (log ϵ 2.29).

IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1750, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1685, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 1545/cm.

NMR-Spektrum (CDCl₃; i. St.): Singulets bei $\tau = 9.10$ 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. Einige kleine zusätzliche Signale deuten auf eine Verunreinigung hin.

C₁₅H₂₀N₂O₄ (292.3) Ber. C 61.63 H 6.90 N 9.58 Gef. C 61.62 H 7.06 N 9.57

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 Natriumhydrogencarbonatlösung 60 mg glänzende Blättchen vom Schmp. 66.0–66.5° (aus verd. Methanol).

IR-Spektrum (CCl₄): ν_{CO} 1740, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1690 sowie starke Banden im Bereich der Ätherschwingungen.

C₁₅H₂₂O₅ (282.3) Ber. C 63.81 H 7.85 Gef. C 63.62 H 7.89 [255/65]