

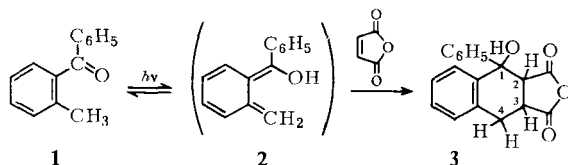
Friedrich Nerdel und Walter Brodowski

UV-Lichtinduzierte Addition von Maleinsäureanhydrid an *o*-Methyl-benzophenon

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
(Eingegangen am 28. September 1967)

Aus *o*-Methyl-benzophenon entstehen bei UV-Bestrahlung in Gegenwart der Dienophilen Maleinsäureanhydrid, Malein- und Fumarsäure die Tetralin-Derivate **3**, **13** und **12**. Konstitution und Konfiguration der stereospezifisch gebildeten Addukte werden durch chemische und spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt. **3** läßt sich glatt zum Lacton **10** isomerisieren.

o-Methyl-benzophenon (**1**) bildet bei UV-Bestrahlung reversibel ein Enol (**2**), das mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Dienophil abgefangen werden konnte^{1,2)}. Eine sehr glatte Abfangreaktion des Photoenols **2** erfolgt auch mit Maleinsäureanhydrid. Bestrahlt man äquimolekulare Mengen von **1** und Maleinsäureanhydrid in Dioxan bei Raumtemperatur, so entsteht in hoher Ausbeute (80%) das 1:1-Addukt **3**.



Struktur von **3**

Das nach Zugabe von Petroläther zur bestrahlten Lösung kristallin anfallende Addukt enthält wechselnde Mengen Dioxan. Aus mit **3** in der Wärme gesättigtem Dioxan fällt ein Kristallisat an, das nach Analyse und NMR-Spektrum pro Mol. **3** ein Mol. Dioxan enthält. Beweisend für die Struktur von **3** sind sowohl spektroskopische Daten als auch durchsichtige chemische Umwandlungen. Die funktionellen Gruppen geben sich im IR-Spektrum zu erkennen. Die scharfe Absorption bei 3500/3470/cm weist auf eine kaum assoziierte Hydroxylgruppe hin, während die $\nu_{C=O}$ -Banden bei 1788/1768 und 1845/cm für ein cyclisches (5-Ring)-Anhydrid sprechen.

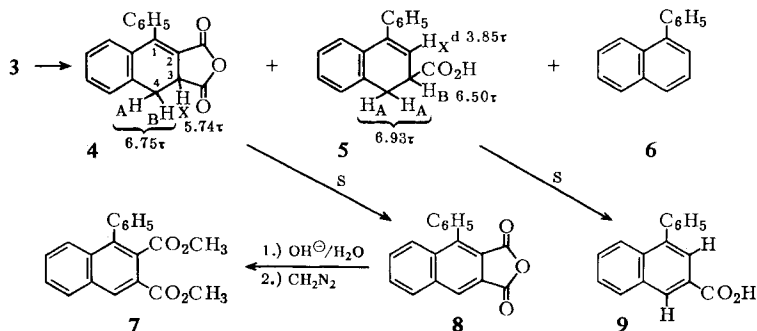
3 geht beim Erhitzen in Orthophosphorsäure in die Verbindungen **4**, **5** und **6** über, wobei die Mengenverhältnisse stark von der Erhitzungsdauer abhängen. Bei längerem Erhitzen werden nur **5** und **6** gebildet.

¹⁾ N. C. Yang und C. Rivas, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2213 (1961).

²⁾ M. Pfau, N. D. Heindel und T. F. Lemke, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **261**, 1017 (1965).

Das NMR-Spektrum von **4**, dem Wasserabspaltungsprodukt von **3**, ermöglicht die Festlegung der Lage der C=C-Doppelbindung. Ein bei $\tau = 5.74$ erscheinendes Doppeldublett ($J = 13$ und 10 Hz)^{*)} kann nur einem an C-3 befindlichen Proton zugeordnet werden, das mit zwei nachbarständigen (benzylicischen bei $\tau \sim 6.7^*$), vgl. **5**) Protonen koppelt. Eine derartige Konstellation, Lage und Aufspaltung der beobachteten Signalgruppen ist nur mit der angegebenen Konstitution vereinbar.

Das IR-Spektrum (in KBr) von **4** zeigt eine sehr starke $\nu_{C=C}$ -Bande bei 1628 und Anhydridbanden bei 1850 (aufgespalten) und $1765/\text{cm}$. **4** läßt sich durch Dehydrierung mit Schwefel in die bekannte Verbindung **8** überführen, deren Dimethylester (**7**) nach Schmelzpunktsvergleich mit einem authentischen Produkt³⁾ identisch ist.



Die Struktur von **5**, dem CO₂-ärmeren Produkt aus **3** (bzw. **10**), wurde gleichfalls durch spektroskopische Daten sowie durch Dehydrierung mit Schwefel zum bisher noch nicht beschriebenen **9** gesichert. Das NMR-Spektrum von **5** zeigt ein A₂BX-System, dessen X-Teil das olefinische Proton (Dublett bei $\tau = 3.85$) bildet. Eine einfache Dublettaufspaltung von H_X mit $J_{XB} = 3.5$ Hz ist nur bei der angegebenen Struktur vorstellbar. Rückschlüsse auf die Stellung der Carboxylgruppe lassen sich aus dem NMR-Spektrum des Dehydrierungsproduktes **9** ziehen, das zwei nach niedrigeren Feldern verschobene Signale im aromatischen Bereich aufweist, die ausschließlich *m*-Kopplung zeigen (d 1.34, d 2.12 ($J = 1.7$ Hz)). Demnach hat die Carboxylgruppe zwei nachbarständige Protonen, die keine weiteren Kopplungsmöglichkeiten besitzen. Schließlich weicht auch der für 1-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(2) angegebene Schmelzpunkt⁴⁾ ($147 - 148^\circ$) erheblich von dem des Produktes **9** (262°) ab. 1-Phenyl-naphthalin (**6**), das aromatisierte Grundgerüst von **3**, wurde durch Vergleich mit dem authentischen Präparat⁵⁾ identifiziert.

*) Ob dieses Signal X-Teil eines A₂X- bzw. AA'X- oder ABX-Systems ist, ließ sich nicht sicher entscheiden. Es konnten nur Lösungen geringer Konzentration von **4** in deuteriertem Dimethylsulfoxid hergestellt werden, die stets Spuren von Wasser enthielten, so daß in den Spektren stets eine relativ scharfe Absorption bei 6.67τ die den benzylicischen Protonen entsprechenden Signale teilweise verdeckte.

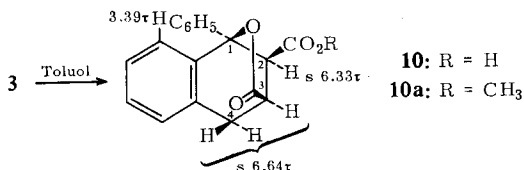
3) T. Lanser, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2481 (1899); vgl. Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry **12B**, S. 4750, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York 1954.

4) R. Huisgen und H. Rist, Liebigs Ann. Chem. **594**, 137 (1955).

5) R. Weiss, Org. Syntheses Coll. Vol. **III**, 729 (1955).

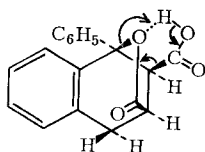
Konfiguration von 3

Der mittlere Cyclohexenring enthält drei miteinander verbundene asymmetrische C-Atome, deren Substituenten verschiedene Lagen zueinander einnehmen können. Einmal kann die Hydroxylgruppe an C-1 in *cis(syn)*- oder *trans(anti)*-Stellung zum benachbarten Wasserstoff stehen. Ferner kann der Anhydridring mit dem Cyclohexenring *cis*- oder *trans*-verknüpft sein. Demnach stehen vier geometrische Isomere zur Diskussion (*syn/cis*-, *anti/cis*-, *syn/trans*- und *anti/trans*-Konfiguration). Einen entscheidenden Hinweis lieferte die durch Kochen von **3** in Toluol in praktisch 100proz. Ausbeute erfolgende Isomerisierung zum 5-Ringlacton **10**.



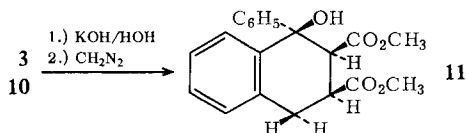
Das IR-Spektrum von **10** (in KBr) zeigt neben der $\nu_{C=O}$ -Bande bei 1770 (5-Ringlacton) lediglich *eine* weitere C=O-Valenzschwingung bei 1730/cm. Die Veresterung mit Diazomethan zu **10a** unterstützt die postulierte Konstitution. Beide Befunde, die quantitative Überführung von **3** in **10** und das Vorhandensein nur einer Absorptionsstelle für die CO₂H-Gruppe erlauben die Schlußfolgerung, daß die Adduktbildung *stereospezifisch* erfolgt. Da die Lactonbildung nur aus der *anti/cis*- oder der *syn/trans*-Konfiguration möglich ist und **10** ein völlig starres Molekül mit 1,3-diaxialer Lactonbrücke darstellt, können bei Ermittlung der äquatorialen (*cis*-Verknüpfung der nichtbenzoiden Ringe in **3**) oder axialen (*trans*-Verknüpfung) Position der Carboxylgruppe Rückschlüsse auf die Konfiguration von **3** gezogen werden.

Die Lactonbildung wird durch RO[⊖] katalysiert, dagegen nicht durch Säuren. So wurde **3** nach 2stdg. Kochen in Dioxan in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure unverändert zurückgewonnen, in Anwesenheit von Natriummethylat war die Bildung von **10** jedoch bereits nach 30 Minuten quantitativ erfolgt. 18stdg. Kochen in Dioxan führte ohne Zugabe von Katalysator ebenfalls zur völligen Umwandlung von **3** in **10**. Mehrtägiges Stehenlassen benzolischer Lösungen des Adduktes führt zur partiellen Bildung von **10**. Die leichte Isomerisierbarkeit in Toluol kann dagegen nicht mit der Anwesenheit geringster Spuren von Alkali (etwa aus der Glaswand) begründet werden. So erfolgte der Übergang von **3** in **10** (3,5 g) in mit konz. Schwefelsäure getrocknetem Toluol sogar beim Kochen (90 Min.) im Quarzkolben. Der zuletzt genannte Versuch schließt gleichzeitig den Verdacht einer etwaigen basenkatalysierten Epimerisierung an den C-Atomen 2 oder 3 aus. Demnach ist mit der (einfacheren) Ermittlung der Konfiguration von **10** der Rückschluß auf die von **3** berechtigt. Ein formulierbarer Synchronmechanismus legt nahe, daß **10** sehr wahrscheinlich Zwischenprodukt bei dem schon erwähnten Abbau von **3** zu **5** bzw. **6** ist.

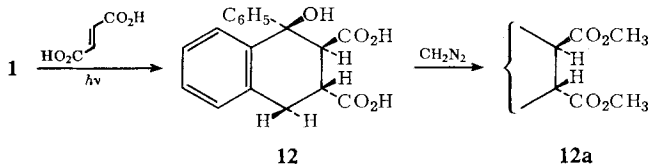


10 gibt beim Abbau mit Orthophosphorsäure ebenfalls **5**, **6** und überraschenderweise etwas **4**. Das sehr einfache NMR-Spektrum von **10** (4 Protonen des Cyclohexenringes geben 2 Singulets bei 6.33 (Methin-H an C-2) und 6.64 τ) wird durch Betrachtungen am Dreiding-Modell verständlich. Die Tatsache, daß die Protonen an den C-Atomen 2 und 3 nicht miteinander koppeln, schließt eine axiale Stellung (und damit eine *trans*-Ringverknüpfung in **3**) der Carboxylgruppe an C-2 aus. Der Diederwinkel für die betrachteten Protonen liegt nur bei äquatorialer Stellung der Carboxylgruppe in der Nähe von 90°. Dieser und noch an späterer Stelle angeführte Gründe sprechen für eine *anti*⁶⁾/*cis*-Konfiguration des Addukts **3**. Die Protonen an C-3 und C-4 erscheinen nur bei Verwendung von CDCl₃ als Singulett, in (CD₃)₂SO dagegen als Multipllett. Das Signal bei 3.39 τ ($J = 7$ und 1 Hz) ist dem aromatischen Proton in 8-Stellung zuzuordnen, das in den diamagnetischen Bereich des Phenylkerns am C-Atom 1 geraten kann (bei senkrechter Lage der Phenylkerne zueinander ist sowohl der diamagnetische Einfluß des Phenylsubstituenten auf das Proton an C-8 als auch der paramagnetische auf das Proton an C-2 am größten). Schließlich ist noch erwähnenswert, daß **10** als Carbonsäure in der monomeren Form vorliegen muß (IR-Spektrum: 3210/cm, NMR-Spektrum: breites Signal bei 6.4 τ). Die aus Toluol erhaltenen Kristalle können maximal 1 Mol. Toluol pro Mol. **10** enthalten, was zu einer erheblichen Verschiebung der charakteristischen IR-Banden führt ($\nu_{\text{Lacton-C=O}}$ 1793, $\nu_{\text{Carboxyl-C=O}}$ 1705/cm).

Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der für **3** postulierten Konfiguration kann dem IR-Spektrum des Dicarbonsäure-dimethylesters **11** entnommen werden, der durch alkalische Verseifung und Veresterung mit Diazomethan aus **3** oder **10** erhalten wurde.

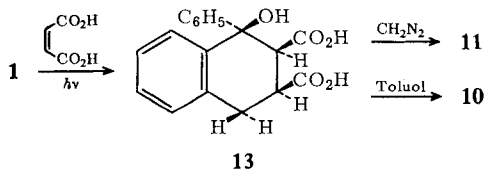


Das in KBr aufgenommene Spektrum der kristallinen Substanz **11** zeigt zwei $\nu_{\text{C=O}}$ -Absorptionen bei 1749 und 1715/cm, die einer äquatorialen und einer axialen Estergruppe zugeschrieben werden können. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung einer Lösung von **11** in Chloroform tritt infolge des rasch erfolgenden Konformationswechsels der beiden möglichen Halbsesselformen nur noch *eine*, leicht verbreiterte Bande bei 1724/cm auf. Diese Interpretation wird durch spektroskopische Untersuchungen des Addukts aus *o*-Methyl-benzophenon und Fumarsäure, **12**, gestützt. Auch diese Reaktion verläuft stereospezifisch.

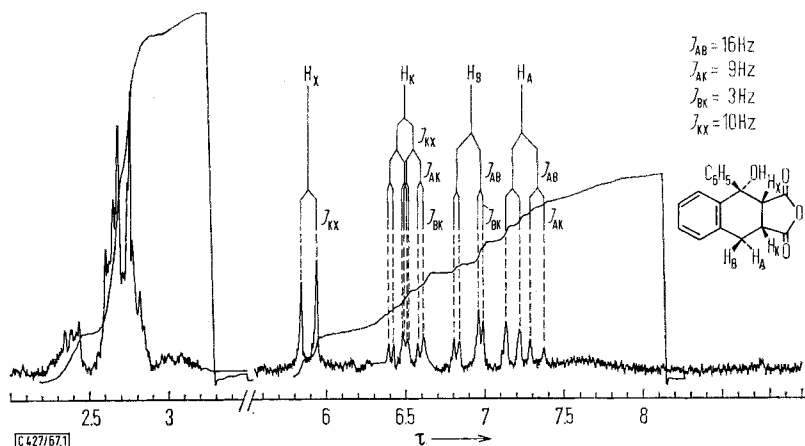


⁶⁾ Die Bezeichnung „*anti*“ bezieht sich auf die Lage der tertiären Hydroxylfunktion zum Wasserstoff am C-Atom 2.

12 bildet kein Lacton, das IR-Spektrum (in KBr) von **12a** zeigt nur noch *eine* Bande bei 1720/cm. Für **12** nehmen wir daher *anti*⁶⁾/*trans*-Konfiguration an. Ein aus Maleinsäure und **1** gewonnenes Addukt (**13**) ist nach der Veresterung mit Diazomethan mit **11** identisch. **13** geht beim Kochen in Toluol teilweise in **10** über.



Das NMR-Spektrum von **3** (Abbild.) zeigt neben den als Multipllett erscheinenden aromatischen Protonen ein ABKX-System, dessen AB-Teil von den benzylicischen Protonen gebildet wird. H_K und H_X sind die „chemisch“ überraschend stark unter-



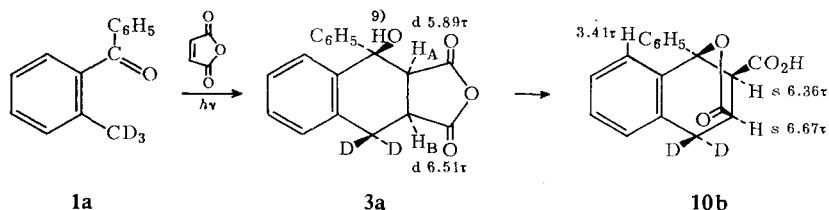
NMR-Spektrum von **3** ($CDCl_3$, HA 100)

schiedlichen Protonen an den C-Atomen 3 und 2. Wie Dreiding-Modelle zeigen, zwingt das cyclische Anhydrid den Cyclohexenring in eine Wannenform, in der die tertiären Protonen (H_K , H_X) ekliptisch stehen. Diese Konformation läßt große Kopplungskonstanten erwarten. Bei *trans*-verknüpften Ringen würden H_K und H_X eine diaxiale Lage zueinander einnehmen, also ebenfalls starke Kopplungen zeigen. Daher ist der hohe Wert für die Kopplungskonstante J_{KX} (10 Hz) zwar kein Beweis für die *cis*-Verknüpfung der beiden nicht-benzoiden Ringe, liegt aber noch 1 Hz unter dem von Quinkert⁷⁾ bei sehr ähnlichen Ringsystemen für die *trans*-Verknüpfung angegebenen Wert (*cis*-Verknüpfung: 8.5–8.6 τ , *trans*-Verknüpfung: 11.0 τ). Die Zuordnung von H_A und H_B erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten mit H_X . Die Kopplungskonstante $J = 9$ Hz ist typisch für diaxiale Protonen⁸⁾.

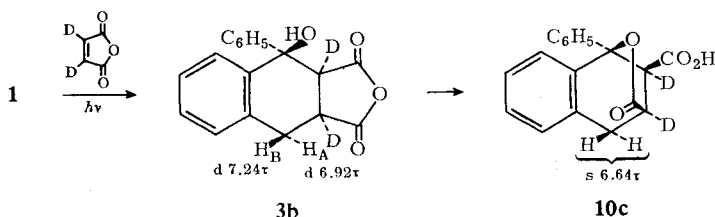
Zur Vereinfachung des NMR-Spektrums von **3** wurden noch die deuterierten Addukte **3a** und **3b** aus deuterierten Ausgangsverbindungen dargestellt.

⁷⁾ G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. **693**, 44 (1966).

⁸⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, 1. Aufl., S. 352, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

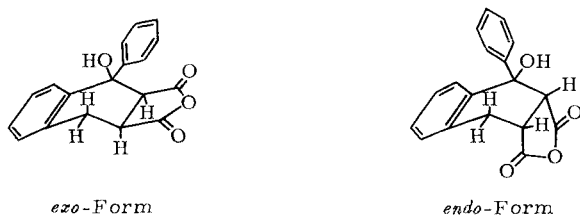


1a entsteht durch längere UV-Bestrahlung von **1** in CH_3OD , eine Reaktion, die als sicheres Kriterium für eine Photoenisierung angesehen wird, da ein Austausch ohne Bestrahlung nicht erfolgt¹⁰⁾.



Die NMR-Spektren von **3a** und **3b** zeigen die mit der Berechnung übereinstimmenden AB-Systeme mit $J/\delta = 0.16$ (**3a**) und $J/\delta = 0.5$ (**3b**). Durch Kochen der Addukte in Toluol wurden die deuterierten Lactone **10b** und **10c** erhalten.

Für das *anti*⁶⁾/*cis*-konfigurierte Addukt **3** existieren eine gestreckte (*exo*-) und eine gewinkelte (*endo*-) Konformation. Beide Formen besitzen – bedingt durch das cyclische Anhydrid – im Dreiding-Modell eine gewisse Stabilität. Sehr wahrscheinlich besteht das Addukt **3** auch in Lösung aus einer konformativ einheitlichen Substanz. Ein Vergleich der scharfen, eindeutig zuzuordnenden Signale von **3** mit den kaum noch unterscheidbaren Multipletts der NMR-Spektren der konformativ flexiblen Dicarbonsäuren **12** und **13** stärkt diese Annahme.



Aufgrund des Vorhandenseins einer diaxialen Kopplung und der Abschätzung des magnetischen Einflusses des Phenylsubstituenten verdient die *exo*-Form den Vorzug, zumal sie die energetisch stabilere sein sollte (äquatorialer Phenylkern).

Wir danken der *Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung der Arbeit.

⁹⁾ An dieser Stelle an sich zu erwartendes Deuterium wird während der Reaktion gegen Wasserstoff ausgetauscht.

¹⁰⁾ s. l. c.¹⁾ und l. c.¹³⁾, S. 5420.

Beschreibung der Versuche

Als UV-Strahler diente eine Labortauchlampe mit Hochdruck-Brenner TQ 81 der Quarzlampe Gesellschaft mbH Hanau. Sämtliche Bestrahlungen wurden bei Raumtemperatur vorgenommen. Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarot-Gitter-Spektrophotometer Perkin-Elmer 125, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 bzw. HA 100 (innerer Standard Tetramethylsilan), die UV-Spektren mit dem Beckman DK-2A gemessen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit dem Gerät Mettler FP 1.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Labor des Organischen Instituts der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass durchgeführt.

1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (3): Eine Lösung von 19.6 g (0.10 Mol) *o*-Methyl-benzophenon (1)¹¹ und 9.8 g (0.10 Mol) Maleinsäureanhydrid in 400 ccm Dioxan wurde 72 Stdn. bestrahlt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. fielen 25.0 g Kristallisat (3 mit 1 Mol. Dioxan) an.

$C_{18}H_{14}O_4 \cdot C_4H_8O_2$ (382.4) Ber. C 69.10 H 5.80 Gef. C 69.50 H 5.78

IR (KBr): 3290, 1847, 1777 (stärkste Bande)/cm.

Nach Zugabe von Petroläther (30–70°) zum Filtrat wurden weitere 6 g Dioxan-enthaltendes 3 ausgefällt. Gesamtausb. ca. 80%. Nach mehrtägigem Erwärmen i. Vak. auf 60–70° oder Umkristallisieren aus Chloroform war das Kristallisat frei von Dioxan. Schmp. 150° (bei schneller Erwärmung).

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.55 H 4.99

IR (KBr): 3500/3470 (Aufspaltung), 1845, 1788/1768 (Aufspaltung)/cm.

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.5 (1 arom. H), m 2.5–3.0 (8 arom. H), ABKX-System mit H_A (Benzyl-H, *trans*-ständig zu H_K) 7.25, H_B (Benzyl-H, *cis*-ständig zu H_K) 6.91, H_K (Methin-H an C-3) 6.50, H_X d 5.89 τ ($J_{AB} = 16$, $J_{AK} = 9$, $J_{BK} = 3$, $J_{KX} = 10$ Hz).

Abbau von 3 mit Orthophosphorsäure: 2.0 g (6.8 mMol) 3 wurden in 10 ccm 85proz. Orthophosphorsäure 10 Min. auf 190–200° erhitzt. Nach Erkalten wurde die aus 4 und 5 bestehende feste Phase mit Äther extrahiert, wobei nur 5 in Lösung ging.

1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (4): Ausb. 0.6 g (32%); Schmp. 241° (Benzol). IR (KBr): 2880, 1850, 1765, 1628/cm. UV (Dioxan): λ_{max} 234 und 306 m μ .

NMR (DMSO-d₆): m 2.4–2.9 (8 arom. H), d 3.15 ($J = 7$ Hz) (1 arom. H), dd 5.74 ($J = 13$ und 10 Hz) (tert. H an C-3), durch Wasserbande verdeckte Signale bei 6.7 τ (2 Benzyl-H).

1-Phenyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(3) (5): Ausb. 0.7 g (41%); Schmp. 160–161° (Benzol/Petroläther). IR (KBr): 1703/cm –CO₂H; CCl₄: 1740/cm –CO₂H. UV (Dioxan): λ_{max} 270 m μ .

NMR (DMSO-d₆): m 2.5–3.2 (9 arom. H), A₂BX-System ($J/\delta = 0.25$). 2 H_A (Benzyl-H) 6.96, H_B (Methin-H) 6.50, H_X (olef. H) 3.85 τ ($J_{AB} = 11$ Hz, $J_{BX} = 3.5$ Hz).

Der phosphorsaure Anteil wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, 3 mal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt, die benzolische Lösung neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.3 g (18%) *1-Phenyl-naphthalin (6)* vom Sdp.₁ 136° (Lit.⁵): Sdp.₂ 134–135°).

¹¹) Dargestellt durch Friedel-Crafts-Reaktion von *o*-Methyl-benzoylchlorid mit Benzol. *o*-Methyl-benzoesäure wurde uns von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (8): 0.552 g (2.0 mMol) **4** und 0.070 g (2.0 mMol) *Schwefel* erhitzt man 15 Min. auf 260–265°. Anschließend wurde mit heißem Benzol extrahiert. Ausb. 0.36 g (66%). Schmp. 255° (Benzol) (Lit.¹²): 255°).

1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (7): Durch Verseifung von **8** mit 5proz. *Kalilauge* und Veresterung der Dicarbonsäure mit äther. *Diazomethan*-Lösung. Schmp. 121° (Methanol) (Lit.³): 121°).

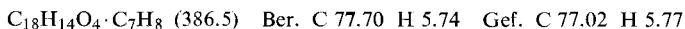
1-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(3) (9): 0.25 g (1.0 mMol) **5** wurden mit 0.032 g (1.0 mMol) *Schwefel* 15 Min. auf 230° erhitzt. Aufarbeitung wie bei **8**. Ausb. 0.21 g (84%). Schmp. 262° (Benzol).



NMR (DMSO- d_6): δ 1.34 ($J = 1.7$ Hz) (1 arom. H), m 1.7–1.9 (1 arom. H), δ 2.12 ($J = 1.7$ Hz) (1 arom. H), m 2.1–2.6 τ (8 arom. H).

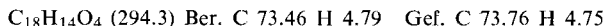
1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin-cis-dicarbonsäure-(2.3)- γ -lacton (10)

a) 2.95 g (10 mMol) **3** in 50 ccm Toluol wurden 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Das anfallende Kristallisat enthielt wechselnde Mengen Toluol, maximal 1 Mol/Mol **10**.



IR (KBr): 1793, 1705/cm.

Durch Trocknung i. Vak. erhielt man Toluol-freies **10**. Ausb. 2.8 g (95%). Zers.-P. 182 bis 184°.

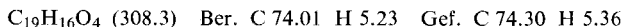


IR (KBr): 3210, 1770, 1730/cm.

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.4 (1 arom. H), m 2.4–3.1 (7 arom. H), dd 3.39 ($J = 7$ und 1 Hz) (1 arom. H), s 6.33 (Methin-H an C-2), breites Signal bei 6.4 (monomeres –CO₂H), s 6.64 τ (3 H); DMSO- d_6 : m 2.15–3.1 (8 arom. H), δ 3.31 (1 arom. H), s 6.20 (Methin-H an C-2), m 6.30 τ (3 H).

b) Aus **13**, wie unter a) beschrieben.

Methylester von 10 (10a): Durch Veresterung von **10** mit äther. *Diazomethan*-Lösung. Schmp. 183° (Benzol/Petroläther (30–70°)).



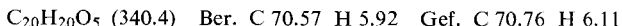
IR (KBr): 1783, 1720/cm; CHCl₃: 1787, 1735/cm.

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.35 (1 arom. H), m 2.4–3.1 (7 arom. H), dd 3.31 ($J = 8$ und 1 Hz) (1 arom. H), s 6.31 (Methin-H an C-2), s 6.63 (3 H), s 6.68 τ (3 H).

Abbau von 10 mit Orthophosphorsäure: Vgl. Abbau von **3**.

1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin-cis-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (11)

a) Aus **3** oder **10**: 0.50 g (0.17 Mol) **3** oder **10** wurden mit 10 ccm 5proz. *Natronlauge* 15 Min. gekocht und der mit verd. Salzsäure ausgefällte Niederschlag mit äther. *Diazomethan*-Lösung verestert. Ausb. 0.46 g (80%). Schmp. 137.5–138° (Benzol/Petroläther).



IR (KBr): 3430, 1749, 1715/cm; CHCl₃: 3450, 1724/cm. NMR (CDCl₃): schmales m 2.75 (9 arom. H), Berg hei 5.1 (–OH), 2 s 6.34 und 6.36 mit verbreiterem Sockel (2 Ester-Methylgruppen und Methin-H an C-2), m 6.87 τ (3 H).

b) Aus **13** durch Veresterung mit äther. *Diazomethan*-Lösung.

1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin-trans-dicarbonsäure-(2.3) (12): Eine Lösung von 2.55 g (13 mMol) *o*-Methyl-benzophenon (**1**) und 1.51 g (13 mMol) *Fumarsäure* in 150 ccm Dioxan

¹² *H. Stobbe*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3378 (1907); s. auch Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry **12B**, S. 4751, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York 1954.

wurde 20 Stdn. bestrahlt; nach Einengen i. Vak. auf 5 ccm fügte man bis zur Trübung Petroläther (30–70°) zu. Ausb. 2.1 g (53%) kristallines **12**. Zers. ab 170°. IR (KBr): breite Bande bei 1708/cm.

NMR (DMSO- d_6): m 2.5–3.4 (9 arom. H), m 6.65 (2 H), m 6.88 τ (2 H).

Dimethylester von 12 (12a): Durch Veresterung mit äther. *Diazomethan*-Lösung. Ausb. 90%, Schmp. 122.5–123° (Benzol/Petroläther (30–70°)). IR (KBr): 3480, 1720 (sehr stark)/cm.

$C_{20}H_{20}O_5$ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.33 H 6.08

1-Hydroxy-1-phenyl-tetralin-cis-dicarbonsäure-(2.3) (13): 8.6 g (44 mMol) **1** und 5.0 g (44 mMol) *Maleinsäure* wurden in 150 ccm Dioxan 52 Stdn. bestrahlt. Nach Einengen der Lösung und Versetzen mit Petroläther fielen 5.0 g (37%) kristallines **13** an. Umkristallisation aus Äther/Petroläther. Bei 120–126° erfolgt Wasserabspaltung.

$C_{18}H_{16}O_5$ (312.3) Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 69.41 H 5.20

1-Hydroxy-1-phenyl-4.4-dideutero-tetralin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (3a): 300 mg (1.5 mMol) 85proz. *o*-*Trideuteromethyl-benzophenon (1a)*¹³⁾ und 147 mg (1.5 mMol) *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm Dioxan wurden im Quarzreagenzglas unter Heliumatmosphäre 35 Stdn. bestrahlt. Nach Einengen und Zugabe von Petroläther wurden 210 mg (47%) **3a** (verunreinigt mit **10b**) erhalten.

$C_{18}H_{12}D_2O_4$ (296.3) Ber. C 72.97 H + D 5.43 Gef. C 73.18 H + D 5.10

IR (KBr): 3500/3470 (Aufspaltung), 1840, 1768/cm.

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.5 (1 arom. H), m 2.5–3.0 (8 arom. H), AB-System ($J/\delta = 0.16$) zentriert bei 6.20 mit H_A (an C-Atom 2) bei 5.89 und H_B bei 6.51 τ ($J_{AB} = 10$ Hz).

1-Hydroxy-1-phenyl-4.4-dideutero-tetralin-cis-dicarbonsäure-(2.3)- γ -lacton (10b): s. Darstellung von **10** (unter a)).

$C_{18}H_{12}D_2O_4$ (296.3) Ber. C 72.97 Gef. C 72.98

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.4 (1 arom. H), m 2.5–3.1 (7 arom. H), d 3.41 ($J = 8$ Hz) (1 arom. H), Berg 4.5–5.5 (monomeres $-\text{CO}_2\text{H}$ /Wasserspuren), s 6.36 (Methin-H an C-2), s 6.67 τ (Methin-H an C-3).

1-Hydroxy-1-phenyl-2.3-dideutero-tetralin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (3b): 0.49 g (2.5 mMol) *o*-*Methyl-benzophenon (1)* wurden mit 0.25 g (2.5 mMol) *2.3-Dideutero-maleinsäureanhydrid*¹⁴⁾ in 20 ccm Dioxan unter Heliumatmosphäre 20 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, mit Petroläther (30–70°) versetzt und der Kristallisation überlassen. Ausb. 520 mg (70%) **3b** (verunreinigt mit **10c**).

$C_{18}H_{22}D_2O_4$ (296.3) Ber. C 72.97 Gef. C 73.31

IR (KBr): 3500/3470 (Aufspaltung), 1841, 1787/1766 (Aufspaltung)/cm.

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.5 (1 arom. H), m 2.5–3.0 (8 arom. H), AB-System ($J/\delta = 0.5$) zentriert bei 7.08 mit H^A (in *cis*-Stellung zu D) bei 6.92 und H_B bei 7.24 τ ($J_{AB} = 16$ Hz).

1-Hydroxy-1-phenyl-2.3-dideutero-tetralin-cis-dicarbonsäure-(2.3)- γ -lacton (10c): Darstellung aus **3b** in Analogie zu **10**.

$C_{18}H_{12}D_2O_4$ (296.3) Ber. C 72.97 Gef. C 72.98

NMR (CDCl₃): m 2.2–2.4 (1 arom. H), m 2.5–3.1 (7 arom. H), d 3.38 ($J = 8$ Hz) (1 arom. H), breites Signal bei 6.2 (monomeres $-\text{CO}_2\text{H}$), s 6.64 τ (2 Benzyl-H).

¹³⁾ Dargestellt nach K. R. Huffman, M. Loy und E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5422 (1967); s. auch unter I. c.¹⁾ angegebene Literatur.

¹⁴⁾ S. Seltzer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1861 (1961).