

Decarboxylierungsprodukt von Hexahydrophthalsäureanhydrid: Struktur und spektroskopische Eigenschaften

Heiner Bayer^{*a}, Michael Schreyer^b, Alfred Gieren^{*c} und Viktor Lamm^c

Siemens AG Zentralbereich Technik, Abteilung Polymerchemie,
Otto-Hahn-Ring 6, D-8000 München 83^a, und
Günther-Scharowsky-Str. 1, D-8520 Erlangen^b sowie

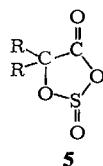
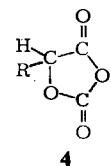
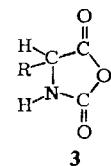
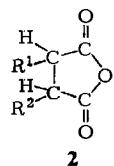
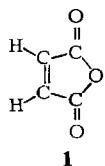
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried^c

Eingegangen am 24. August 1984

Product of Decarboxylation of Hexahydrophthalic Anhydride: Structure and Spectroscopic Properties

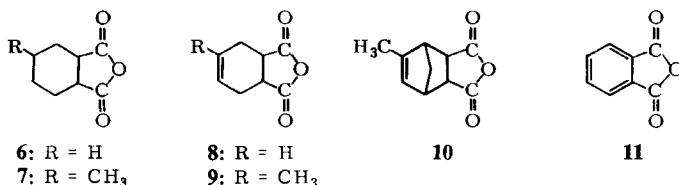
The decarboxylation of some dicarboxylic anhydrides by catalytic influence of tertiary amines occurs at surprisingly low temperature ($T \geq 80^\circ\text{C}$). The product **12**, formed from two molecules of hexahydrophthalic anhydride **6** with loss of one molecule of carbon dioxide, has been isolated and characterized by spectroscopic investigations and X-ray structure analysis.

Dicarbonsäureanhydride decarboxylieren je nach chemischer Struktur und Reaktionsbedingungen nach verschiedenen Mechanismen und unterschiedlich leicht. So entsteht im Zug einer Decarboxylierungsreaktion beispielsweise aus Dimethylmalonsäureanhydrid bei 150–200°C Dimethylketen, aus Adipinsäure- und Pimelinsäureanhydrid bei 250–300°C Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon, aus Maleinsäureanhydrid (**1**) bei Temperaturen zwischen –20 und 200°C unter Katalyse verschiedener Basen polymere Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung¹⁾. Bei der Decarboxylierung von Bernsteinsäureanhydrid (**2**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) entsteht bei hohen Temperaturen neben harzigen Produkten das Dilacton der Acetondiessigsäure²⁾.



Im Unterschied dazu führt die Decarboxylierung der *N*-Carbonsäureanhydride von α -Aminosäuren (**3**, $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$)³⁾ bzw. der *O*-Carbonsäureanhydride von α -Hydroxysäuren (**4**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)⁴⁾ sowie die Desulfinylierung von *O*-Sulfinsäureanhydriden von α -Hydroxysäuren (**5**, $\text{R} = \text{CH}_3$)⁵⁾ zu Polyamiden bzw. Polyester.

In den von uns untersuchten Systemen **6–11** liegt das Strukturelement **2** bzw. **1** als Bestandteil eines carbocyclischen Sechsringes vor.



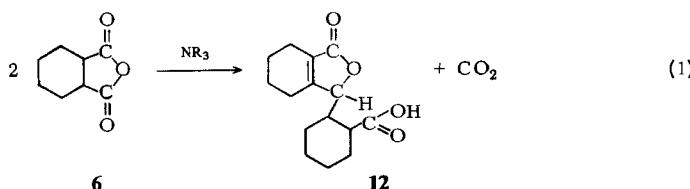
Im Gegensatz zu anderen Autoren⁶⁾ fanden wir, daß die Cyclohexanddicarbonsäureanhydride **6** und **7** sowie die Cyclohexendicarbonsäureanhydride **8** und **9** bei Temperaturen ab 80°C unter Basenkatalyse decarboxylieren. Dabei entstehen weder Ketene bzw. Cyclopropane oder deren Folgeprodukte noch Dilactone. Auch die Bildung von Polymeren wird nicht beobachtet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Decarboxylierung sinkt in der Reihenfolge **8** > **6** > **7** > **9** > **10**. 10% Reaktionsumsatz – gemessen an der CO₂-Entwicklung bei 110°C – findet man nach 4.5 h (**8**), 6.5 h (**6**), 11 h (**7**), 18 h (**9**).

Decarboxylierung von Hexahydrophthalsäureanhydrid (6)

Hexahydrophthalsäureanhydrid (6, Hexahydro-1,3-isobenzofurandion) ist als Reinsubstanz thermisch stabil; mehrstündigiges Erhitzen auf 130°C führt zu keiner merklichen Veränderung, der Schmelzpunkt von 35–38°C bleibt erhalten.

In Anwesenheit von tertiären Aminen jedoch entwickelt sich beim Erwärmen Kohlendioxid bis zu einem Grenzwert von 0.5 mol pro mol Dicarbonsäureanhydrid. Das Reaktionsgemisch zeigt nach kurzer Reaktionsdauer keine Neigung zur Kristallisation mehr, nach längerer Reaktionszeit nimmt seine (Raumtemperatur-) Viskosität zu, schließlich erstarrt es beim Abkühlen zu einer brüchigen, glasigen Masse. Aus ihr kann in hohen Ausbeuten Verbindung **12** isoliert werden, so daß die ablaufende Reaktion brutto gemäß (1) formulieren ist.

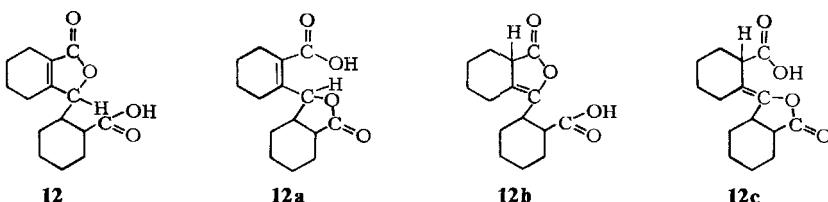


Bei Verbindung 12 handelt es sich um ein substituiertes, ungesättigtes 5-Ringlacton (Butenolid), das unseres Wissens noch nicht bekannt war, inzwischen jedoch in zwei Patent-schriften einer japanischen Arbeitsgruppe beschrieben wurde⁷⁾.

Bei der Untersuchung der CO₂-Bildungsgeschwindigkeit aus 6 ergibt sich kein einfacher kinetischer Zusammenhang. Nach einer Induktionsperiode durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum bei einem molaren Umsatz von ca. 10% (abhängig von der Menge zugesetzter Base). Der darauf folgende Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit ist wohl auf die Hemmung des basischen Katalysators durch die entstehende Carbonsäure zurückzuführen.

Spektroskopische Eigenschaften und Röntgenstrukturanalyse von 12

Durch herkömmliche Analytik am Decarboxylierungsprodukt von **6** wurden aus der großen Zahl denkbarer Isomerer $C_{15}H_{20}O_4$ die Tautomeren **12**, **12a**, **b** und **c** als mögliche Strukturen ausgesondert.



Dabei ist eine rasche gegenseitige Umwandlung von **12** und **12a** bzw. von **12b** und **12c** durch intramolekulare Lacton-Protolyse denkbar, die Isomeren **12** und **12b** bzw. **12a** und **12c** wären durch 1,3-H-Wanderung ineinander überzuführen.

Das Infrarotspektrum zeigt keine Anhydridfunktion. Statt dessen sind – wie auch titrimetrisch bestimmt – Carboxyl- und Esterfunktionen im Reaktionsprodukt enthalten. Aufgrund der Bande bei 1755 cm^{-1} sollte es sich zumindest bei einem Teil der Esterfunktion um ein α,β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton handeln. Die Absorption bei 1690 cm^{-1} deutet auf eine assozierte α,β -ungesättigte Carbonsäure, eine schwache Schulter bei 1672 cm^{-1} auf eine tetrasubstituierte Doppelbindung, die Absorption bei 1450 cm^{-1} auf einen gesättigten Sechsring.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Substanz (vgl. exp. Teil) schließt die Strukturen **12b** und **c** aus. Lage und Aufspaltung der Signale lassen sich nur mit einer Cyclohexenstruktur in Einklang bringen.

Das Massenspektrum zeigt, wie aus der Bruttoreaktionsgleichung erwartet, das Molekül-Ion mit $m/z = 264$. Aus der massenspektrometrischen Fragmentierung ergibt sich wegen der möglichen Doppelbindungsisomerisierung während der Messung keine eindeutige Entscheid zwischen den angeführten Strukturen. Um eine eindeutige Aussage über die Struktur des Decarboxylierungsproduktes von **6** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Aus den durch die Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen ergibt sich zweifelsfrei, daß die Doppelbindung im Lactonring lokalisiert ist ($\text{C}3-\text{C}4$ $1.330(5)\text{\AA}$). Dieser Befund ordnet dem Decarboxylierungsprodukt im kristallinen Zustand also eindeutig die Konstitution **12** zu. Das von Saito et al. in ihren Patenten⁷⁾ beschriebene Produkt dürfte mit der von uns isolierten Substanz identisch sein; die Autoren geben allerdings die Struktur **12a** an.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur zweier einander zugeordneter Moleküle von **12**. Die chiralen Zentren $\text{C}1$, $\text{C}9$, $\text{C}14$ sind *S,S,S*- bzw. *R,R,R*-konfiguriert. Die Verbindung liegt daher in der *trans*-Konfiguration vor, d.h. die vicinalen Substituenten am Cyclohexanring stehen *trans* zueinander, und zwar *trans*-diäquatorial. Die Atome des Fünfrings und der Carbonylsauerstoff $\text{O}2$ sowie die Substituentenatome $\text{C}5$ und $\text{C}8$ an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bilden eine Ebene (größte Abweichung von der besten Ebene durch den Lactonring 0.1 \AA an $\text{C}5$). Der kondensierte Sechsring zeigt Halbsessel-, der isolierte Sechsring normale Sesselform. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 1.

In der Kristallstruktur bilden jeweils zwei Moleküle über starke H-Brücken ein Dimeres ($\text{O}3-\text{H}4'$ $1.72(4)\text{\AA}$, $\text{O}3-\text{O}4'$ $2.623(2)\text{\AA}$). Die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrücken werden über ein kristallographisches Symmetriezentrum paarweise zwischen den beiden Carboxylatgruppen gebildet. Dabei liegen die C-, O- und H-Atome von beiden Carboxylatgruppen

weitgehend in einer Ebene. Gleichfalls über Symmetriezentren erfolgt eine Parallelanordnung der Lactonringe eines Dimeren mit denen weiterer Dimere (Ebenenabstand 3.67 Å). Auf diese Weise werden die Dipolmomente kompensiert.

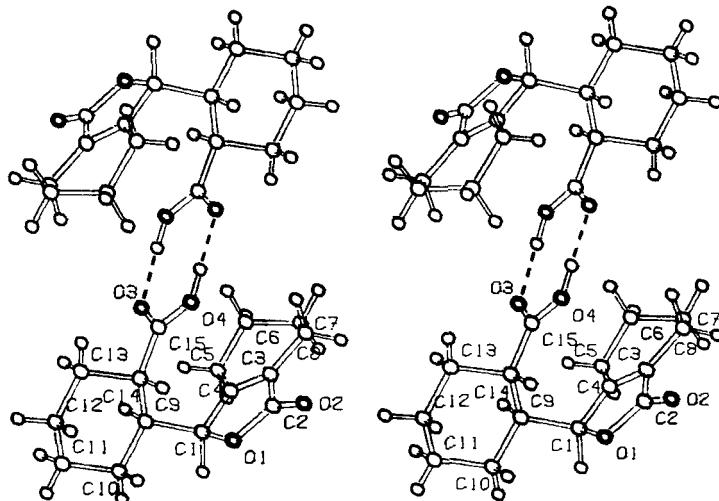


Abb. 1. Molekülstruktur zweier einander zugeordneter Moleküle von 12, dargestellt in einem stereoskopischen Bildpaar

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in 12

O(1) - C(1)	1.456(4)	C(1) - O(1) - C(2)	110.0(2)
O(1) - C(2)	1.365(5)	O(1) - C(1) - C(4)	103.3(3)
O(2) - C(2)	1.198(5)	O(1) - C(1) - C(9)	109.3(2)
O(3) - C(15)	1.250(4)	C(4) - C(1) - C(9)	116.8(2)
O(4) - C(15)	1.301(4)	O(1) - C(2) - O(2)	122.6(3)
C(1) - C(4)	1.500(4)	O(1) - C(2) - C(3)	108.1(3)
C(1) - C(9)	1.546(5)	O(2) - C(2) - C(3)	129.3(3)
C(2) - C(3)	1.483(4)	C(2) - C(3) - C(4)	108.0(3)
C(3) - C(4)	1.330(5)	C(1) - C(4) - C(3)	110.4(3)
C(3) - C(8)	1.485(5)	C(1) - C(9) - C(10)	109.7(3)
C(4) - C(5)	1.492(5)	C(1) - C(9) - C(14)	113.0(3)
C(5) - C(6)	1.523(5)	C(9) - C(14) - C(15)	113.5(2)
C(6) - C(7)	1.513(7)	C(13) - C(14) - C(15)	106.4(3)
C(7) - C(8)	1.528(6)	O(3) - C(15) - O(4)	122.3(2)
C(14) - C(15)	1.498(3)	O(3) - C(15) - C(14)	121.1(3)
O(4) - C(15)	1.16.5(3)	O(4) - C(15) - C(14)	116.5(3)

Die GC-Untersuchungen wurden dankenswerterweise von Herrn K.W. Hoffmann, Forschungslabore Siemens, Erlangen, durchgeführt.

Experimenteller Teil

Für die Untersuchungen wurden Handelsprodukte der Firmen Chemische Werke Hüls AG (Hexahydrophthalsäureanhydrid (6)), Bayer AG (3-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (7)), Ciba Geigy GmbH (1,2,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid (8), 1,2,5,6-Tetrahydro-3-methylphthalsäureanhydrid (9), Methylnadicsäureanhydrid (10), Benzylidemethyl-

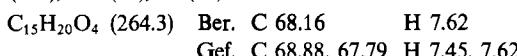
amin) und E. Merck (Phthalsäureanhydrid (11)) verwendet. **6** und Benzylidimethylamin wurden für einen Teil der Versuche destilliert.

2-(1,3,4,5,6,7-Hexahydro-1-isobenzofuranyl)cyclohexancarbonsäure (12)

a) *Direkte quantitative Bestimmung der Gesamtmenge CO₂:* Ca. 3 g Säureanhydrid **6** wurden im abgeschmolzenen Bombenrohr mit und ohne Zusatz von Benzylidimethylamin 4 d auf 110°C erhitzt. Das entwickelte CO₂ wurde gaschromatographisch bestimmt (Hewlett Packard 5840 A, Gasschleifendosierung, Porapak QS-Säule, Eichung mittels CO₂/He-Testmischungen). Umgerechnet auf 1 mol ergab sich (Zusatz 0.1 mol Benzylidimethylamin) 0.41 mol CO₂. Ohne Zusatz von Amin blieb die CO₂-Entwicklung unter 0.0003 mol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem 1 mol Anhydrid und 10–50 mmol tert. Amin in einem Kolben mit Rührer und Gasableitungsrohr in einem thermostatisierten Ölbad erwärmt wurden. Das gebildete Kohlendioxid wurde nach verschiedenen Zeiten in eine Waschflasche mit einer definierten Menge Bariumhydroxidlösung (ca. 1 mmol Ba(OH)₂) eingeleitet und die Zeit bis zur Entfärbung von zugefügtem Phenolphthalein gemessen. Daraus ergibt sich die differentielle CO₂-Entwicklung in µmol/min. Eine graphische Integration ergibt die entwickelte Gesamtmenge.

b) *Reindarstellung von 12:* Anhydrid **6** wird mit 3% Benzylidimethylamin unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren erhitzt. Nach 30 h bei 130°C und 30 h bei 160°C zieht man bei 100°C/2 mbar die unumgesetzten Ausgangssubstanzen ab. Aus 1000 g **6** hinterbleiben 800 g rohes **12** als gelbgrün fluoreszierende Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einem brüchigen Glas erstarrt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton oder Methylethylketon Ausb. 550 g (64%) farblose Nadeln mit vierkantigem Querschnitt, Schmp. 179–182°C. **12** kann bei 190°C/0.5 mbar unzersetzt sublimiert werden. – IR (Perkin-Elmer 325, KBr): 3490 (OH), 2950 (CH), 2870 (CH), 1755 (C=O), 1690 (C=O), 1450 (C—H), 1440 (C—H), 1430 cm⁻¹ (C—H). – UV (Perkin-Elmer Hitachi 340, Ethanol): 221 nm ($\epsilon = 1095$). – ¹³C-NMR (Bruker WH 90, CDCl₃): $\delta = 181$ (CO₂H), 173 (C=O), 162 (C-7a'), 127 (C-3a'), 86 (C-1'), 43 (C-1), 40 (C-2), 20–30 (8 aliphat. CH₂). – MS (Varian MAT CH5, 70 eV): *m/z* = 264 (12%, M⁺), 246 (84), 138 (100), 109 (60), 81 (66).



Röntgenstrukturanalyse von 12: Die Gitterkonstantenbestimmung und die Reflexintensitätsmessung erfolgten mit einem Nicolet-R3m-Einkristalldiffraktometer (Raumgruppe P $\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6.679(4)$, $b = 9.932(5)$, $c = 11.470(6)$ Å, $\alpha = 108.61(4)$, $\beta = 106.20(4)$, $\gamma = 95.03(5)$ °, bestimmt über 10 allgemeine Reflexe, $V = 679.3$ Å³, $D_x = 1.292$, $D_m = 1.27$ gcm⁻³, Cu-K α -Strahlung, $\Theta_{\max} = 55$ °, $\omega/2\Theta$ -Abtastung, 2Θ-Scanbreite 2.6° bei $\Theta = 0$, Meßgeschwindigkeit 5–29°/min, $\mu(\text{Cu}-K\alpha) = 0.67$ mm⁻¹, $F(000) = 284$). 1943 Reflexe wurden vermessen, von denen 1692 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zur Strukturlösung und -verfeinerung herangezogen wurden.

Es konnten nur verzwilligte Kristalle erhalten werden, wobei sich die Reflexe der reziproken Gitterschicht $h = 0$ beider Zwillingspartner nahezu vollständig, und zwar identisch, überlagern. Diese Reflexe wurden zunächst über das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis von 0.53 beider Zwillingsanteile korrigiert⁸⁾, eine spätere Bestimmung über alle Reflexe mit Hilfe von Einzelschicht-Skalierungsfaktoren⁹⁾ im Index h ergab ein Verhältnis von 0.52. Da sich in den Schichten hkl : $h = \pm 4$ die Reflexe beider Zwillingspartner wieder sehr nahekommen, mußten 19 in der Nähe starker Reflexe des gespiegelten Gitters liegende Reflexe aus dem Datensatz entfernt werden.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst unter Verwendung des Programms SHEXL-76⁹⁾, welches auch für die meisten anderen Computerrechnungen Verwendung fand. Alle H-Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Verfeinerung der 295 Strukturparameter konvergierte bei einem R -Wert von 0.046 ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, volle Matrix, Einheitsgewichte). Zuletzt wiesen nurmehr 15 Reflexe ein $\Delta F = ||F_o| - |F_c|| > 2$ auf ($\Delta F_{\max} = 5$). Tab. 2 enthält die Ortskoordinaten und zu den anisotropen äquivalenten isotrope Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome.

Tab. 2. Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **12**. Die Temperaturparameter (\AA^2) sind als ein Drittel der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors berechnet

Atom	x/a	y/b	z/c	B
O (1)	0.5172(4)	0.2852(2)	0.5418(2)	4.2(1)
O (2)	0.8187(5)	0.3291(3)	0.4975(2)	6.5(2)
O (3)	0.7433(3)	0.4397(2)	0.9673(2)	3.3(1)
O (4)	0.9543(3)	0.3497(2)	0.8534(2)	3.3(1)
C (1)	0.4176(5)	0.3610(3)	0.6349(3)	3.3(2)
C (2)	0.7037(6)	0.3697(4)	0.5595(3)	4.5(2)
C (3)	0.7283(5)	0.5112(3)	0.6632(3)	3.5(2)
C (4)	0.5613(5)	0.5070(3)	0.7044(3)	2.9(1)
C (5)	0.5250(6)	0.6332(4)	0.8038(4)	3.9(2)
C (6)	0.7263(6)	0.7494(4)	0.8750(4)	4.2(2)
C (7)	0.8402(7)	0.7739(4)	0.7844(4)	4.6(2)
C (8)	0.9067(6)	0.6366(4)	0.7121(4)	4.3(2)
C (9)	0.3898(5)	0.2706(3)	0.7188(3)	2.8(1)
C (10)	0.2110(6)	0.1374(4)	0.6369(3)	3.7(2)
C (11)	0.1742(6)	0.0446(4)	0.7148(4)	3.9(2)
C (12)	0.3757(7)	-0.0028(4)	0.7727(4)	4.3(2)
C (13)	0.5560(6)	0.1260(4)	0.8554(4)	3.8(2)
C (14)	0.5960(5)	0.2235(3)	0.7786(3)	2.7(1)
C (15)	0.7709(5)	0.3478(3)	0.8722(3)	2.8(1)

Weitere Strukturinformationen, nämlich eine Abbildung mit allen Atombezeichnungen sowie eine stereoskopische Abbildung eines Ausschnitts aus der Kristallpackung, Listen der Strukturfaktoren, Tabellen der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome, der Koordinaten und Temperaturparameter der Wasserstoffatome, aller Bindungsabstände und -winkel sowie der Torsionswinkel können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51399, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) ^{1a)} D. Braun, A. Azid el Sayed und J. Pomakis, Makromol. Chem. **124**, 249 (1969). — ^{1b)} I. Schopov, Makromol. Chem. **137**, 293 (1970). — ^{1c)} H. Zweifel, J. Lölinger und Th. Völker, Makromol. Chem. **153**, 125 (1972).
- 2) J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. **235**, 206 (1889).
- 3) H. Skiguchi, Pure Appl. Chem. **53**, 1689 (1981).
- 4) I. J. Smith und B. J. Tighe, Makromol. Chem. **182**, 313 (1981).
- 5) D. G. H. Bailard und B. J. Tighe, J. Chem. Soc. B **1967**, 976.
- 6) D. Rittenberg und L. Ponticorvo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **46**, 822 (1960).
- 7) ^{7a)} Hitachi Chemical Co. (Erf. T. Saito, T. Kikuchi, M. Obara und A. Kobayashi) EP 0067457 Al (22.12.1982) [Chem. Abstr. **98**, P 144505q (1982)]. — ^{7b)} Hitachi Chemical Co. (Erf. K. Nakashima, T. Saito, T. Nakahara und S. Tanaka) EP 0068474 Al (05.01.85) [Chem. Abstr. **98**, P 144523u (1983)].
- 8) K. Lonsdale, H. J. Milledge und L. M. Pant, Acta Crystallogr. **19**, 827 (1965).
- 9) G. M. Sheldrick, SHEXL-76, Univ. Cambridge, England 1976.

[264/84]