

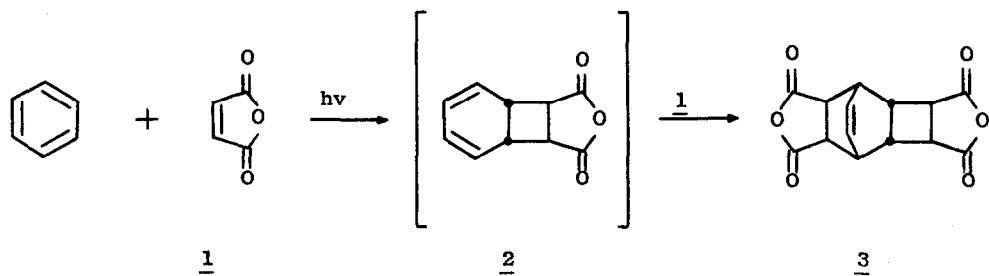
SYNTHESE UND EINIGE EIGENSCHAFTEN VON
BICYCLO[4,2,0]OCTA-2,4-DIEN-EXO-7,8-DICARBONSÄUREANHYDRID

Willy Hartmann ⁺, Hans-Georg Heine und Lutz Schrader

Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Bayer AG, 4150 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

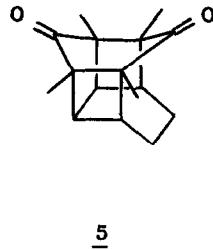
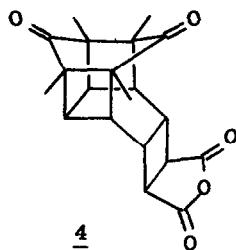
(Received in Germany 18 January 1974; received in UK for publication 1 February 1974)

Obwohl die photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid (1) an Benzol seit langem bekannt und auch intensiv untersucht ist ¹⁾, scheint der Mechanismus dieser für die Entwicklung der photochemischen ($\tilde{\pi}^2 + \tilde{\pi}^2$)-Cycloadditionen bedeutenden Reaktion ²⁾ noch immer nicht restlos geklärt zu sein. Ursprünglich wurde angenommen ³⁾, daß primär durch photochemische 1,2-Addition das Bicyclo[4,2,0]octadienderivat 2 entsteht, welches thermisch mit 1 in einer endo-1,4-Addition zum Dianhydrid 3 weiterreagiert.



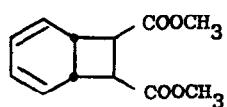
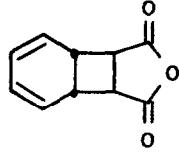
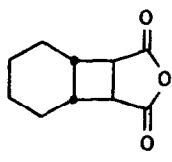
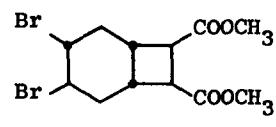
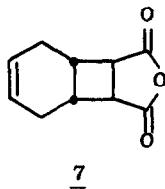
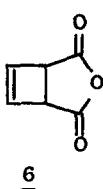
Versuche, 2 zu isolieren oder mit Tetracyanoäthylen bzw. anderen Dienophilen abzufangen, waren ohne Erfolg ^{1, 4 - 6)}. Bryce-Smith und Mitarbeiter postulieren deshalb in neuerer Zeit einen alternativen Mechanismus ^{1, 7)}, demzufol-

2 als Vorstufe von 3 nicht mehr durchlaufen wird. Mit diesen Vorstellungen nicht in Einklang zu bringen ist das Auftreten des 1:1:1-Adduks 4 bei Belichtung von 1 in Benzol in Gegenwart von Durochinon ^{5, 6)}. Die Bildung von 4 lässt sich dagegen zwanglos als eine Addition von angeregtem Durochinon an 2



analog der zur Käfigverbindung 5 führenden Photoaddition dieses Chinons an Cyclohexa-1,3-dien erklären ⁸⁾. Im Hinblick auf diese denkbare Reaktion sowie auf andere im Zusammenhang mit der Photoaddition von 1 an Benzol interessierende Fragen haben wir das Anhydrid 2 synthetisiert und einige Eigenschaften untersucht.

Erhitzt man das inzwischen leicht zugängliche Cyclobut-3-en-1,2-dicarbon-säureanhydrid (6) ⁹⁾ und Butadien in Benzol im Autoklaven 8 Stdn. auf 130°, so entsteht zu 56 % das Diels-Alder-Addukt 7 ¹⁰⁾ (Schmp. 90 - 91°). Im Einklang mit seiner symmetrischen Struktur besitzt 7 ein relativ einfaches NMR-Spektrum (Aceton-D₆) mit Signalen bei δ 3.90 m (2, olefin. H), 7.03 s



(4, tert. H) und 7.77 m (4, allyl. H). Die sterische Zuordnung von 7 gründet sich auf die katalytische Hydrierung zu 10 und dessen Vergleich mit einer aus *cis*-Bicyclo[4.2.0]octan-exo-7,8-cis-dicarbonsäure¹¹⁾ bereiteten Probe. Hydrolyse von 7, Veresterung mit Diazomethan/Äther und Bromierung in CH₂Cl₂ bei -20° liefern in einer Gesamtausbeute von 87 % den Dibromester 8 (Schmp. 93°). Die Dehydrobromierung von 8 mit 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-5-en in trockenem Tetrahydrofuran bei 0° (20 Stdn.) ergibt zu 40 % den Dimethylester 9 (Sdp._{0.4} 98 - 99° n_D²⁰ 1.5025). Durch 20 stdg. Hydrolyse von 9 mit 10 proz. wässr. Natronlauge bei 20° erhält man die erwartete Dicarbonsäure (90 %) vom Schmp. 163 - 166°, die bei Behandlung mit siedendem Acetylchlorid in 91 proz. Ausbeute zu 2 dehydratisiert (Schmp. 145 - 146°; IR (KBr) ν_{CO} 1780 und 1855/cm; UV (CH₂Cl₂) λ_{max} (ε) 276 nm (3350)). Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt die für 2 zu erwartenden Signale bei ~ 4.20 m (4, olefin. H) und 6.44 m (4, tert. H), dagegen keine Absorptionen, die auf eine Gleichgewichtskonzentration von dem Valenztautomeren Cycloocta-1,3,5-trien-7,8-dicarbonsäureanhydrid schließen lassen. Im Einklang damit liefert die Hydrierung (Pd/C) von 2 in Dioxan bei 20° ausschließlich 10. Mit 1 reagiert 2 in Benzol oder rascher in CH₂Cl₂ bereits bei 20° quantitativ zum Dianhydrid 3.

In siedendem Benzol oder Acetonitril (8 Stdn.) verändert sich 2 (0.02 m) nicht. Oberhalb 120° und in höheren Konzentrationen bildet 2 höhermolekulare, nicht näher untersuchte Produkte. Wie andere 7,8-disubstituierte Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene¹²⁾ ist auch 2 photolabil. So erfolgt bei Belichtung¹³⁾ verdünnter Lösungen von 2 (0.02 m) in Acetonitril oder Aceton sowohl bei direkter Anregung im Quarz-UV als auch in Gegenwart von Benzophenon (λ > 330 nm) eine Spaltung in Benzol und 1. Diese Cycloreversion tritt bei Belichtung¹³⁾ (λ > 366 nm) von 2 und Durochinon in Benzol nur in untergeordnetem Maß ein (30 % 1). Hauptreaktion ist hier tatsächlich die erwartete Addition von angeregtem Durochinon an 2 zur Käfigverbindung 4 (52 %).

Die Bildung von 4 in früheren Versuchen^{5, 6)} zusammen mit seiner hier beschriebenen unabhängigen Darstellung ist somit ein starker Hinweis darauf, daß 2 sowohl bei der direkten als auch der sensibilisierten Photoaddition von

1 an Benzol doch durchlaufen wird. Über unsere Versuche, photochemisch gebildetes 2 auf andere Weise abzufangen, werden wir gesondert berichten.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); 34, 193 (1973).
- 2) R. Steinmetz, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 445 (1967).
- 3) H. J. F. Angus und D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. (London) 1959, 326; J. Chem. Soc. 1960, 4791.
- 4) W. H. Hardham und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 89, 3200 (1967).
- 5) P. G. Fuss, Dissertation Universität Bonn, 1967.
- 6) G. Koltzenburg, P. G. Fuss, S.-P. Mannsfeld und G. O. Schenck, Tetrahedron Lett. 1966, 1861.
- 7) D. Bryce-Smith, R. Deshpande, A. Gilbert und J. Grzonka, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 561.
- 8) G. Koltzenburg, K. Kraft und G. O. Schenck, Tetrahedron Lett. 1965, 353.
- 9) G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitich, Tetrahedron Lett. 1966, 3409; W. Hartmann, Chem. Ber. 102, 3974 (1969).
- 10) Für alle neuen Verbindungen liegen befriedigende Elementaranalysen vor.
- 11) R. Robson, P. W. Grubb und J. A. Barltrop, J. Chem. Soc. 1964, 2154.
- 12) R. A. Caldwell, J. Org. Chemistry 34, 1886 (1969); H.-D. Scharf und R. Klar, Chem. Ber. 105, 575 (1972); G. Bianchi, R. Gandolfi und P. Grünanger, Tetrahedron 29, 2405 (1973).
- 13) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, wassergekühlter Tauchschatz, N₂.