

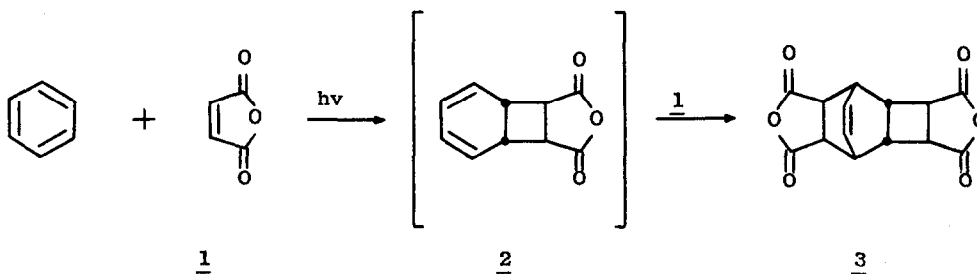
SYNTHESE UND EINIGE EIGENSCHAFTEN VON  
BICYCLO[4,2,0]OCTA-2,4-DIEN-EXO-7,8-DICARBONSÄUREANHYDRID

Willy Hartmann <sup>+</sup>, Hans-Georg Heine und Lutz Schrader

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

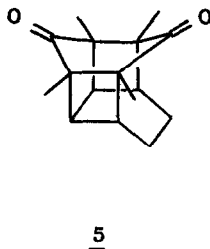
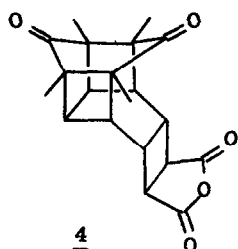
(Received in Germany 18 January 1974; received in UK for publication 1 February 1974)

Obwohl die photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid (1) an Benzol seit langem bekannt und auch intensiv untersucht ist <sup>1)</sup>, scheint der Mechanismus dieser für die Entwicklung der photochemischen ( $\tilde{\pi}^2 + \tilde{\pi}^2$ )-Cycloadditionen bedeutenden Reaktion <sup>2)</sup> noch immer nicht restlos geklärt zu sein. Ursprünglich wurde angenommen <sup>3)</sup>, 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.



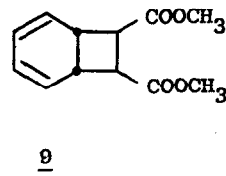
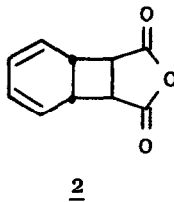
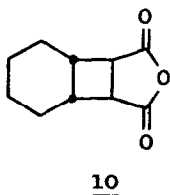
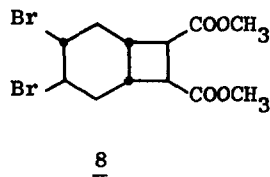
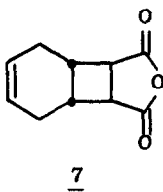
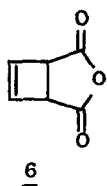
Versuche, 2 zu isolieren oder mit Tetracyanoäthylen bzw. anderen Dienophilen abzufangen, waren ohne Erfolg <sup>1, 4 - 6</sup>). Bryce-Smith und Mitarbeiter postulieren deshalb in neuerer Zeit einen alternativen Mechanismus <sup>1, 7)</sup>, demzufol

2 als Vorstufe von 3 nicht mehr durchlaufen wird. Mit diesen Vorstellungen nicht in Einklang zu bringen ist das Auftreten des 1:1:1-Addukts 4 bei Belichtung von 1 in Benzol in Gegenwart von Durochinon <sup>5, 6</sup>). 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 <sup>8</sup>). 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-dicarbonsäureanhydrid (6) <sup>9</sup>) und Butadien in Benzol im Autoklaven 8 Stdn. auf 130°, so entsteht zu 56 % das Diels-Alder-Addukt 7 <sup>10</sup>) (Schmp. 90 - 91°). Im Einklang mit seiner symmetrischen Struktur besitzt 7 ein relativ einfaches NMR-Spektrum (Aceton-D<sub>6</sub>) mit Signalen bei  $\tau$  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-dicarbonsäure<sup>11)</sup> bereiteten Probe. Hydrolyse von 7, Veresterung mit Diazomethan/Äther und Bromierung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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.<sub>0.4</sub> 98 - 99°  $n_D^{20}$  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)  $\nu_{CO}$  1780 und 1855/cm; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 276 nm (3350)). Das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt die für 2 zu erwartenden Signale bei  $\tau$  4.20 m (4, olefin. H) und 6.44 m (4, tert. H), dagegen keine Absorptionen, die auf eine Gleichgewichtskonzentration von dem valenztautomerem 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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-diene<sup>12)</sup> ist auch 2 photolabil. So erfolgt bei Belichtung<sup>13)</sup> verdünnter Lösungen von 2 (0.02 m) in Acetonitril oder Aceton sowohl bei direkter Anregung im Quarz-UV als auch in Gegenwart von Benzophenon ( $\lambda > 330$  nm) eine Spaltung in Benzol und 1. Diese Cycloreversion tritt bei Belichtung<sup>13)</sup> ( $\lambda > 366$  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<sup>5, 6)</sup> 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 Tauchschacht, N<sub>2</sub>.