

DIETER SEEBACH

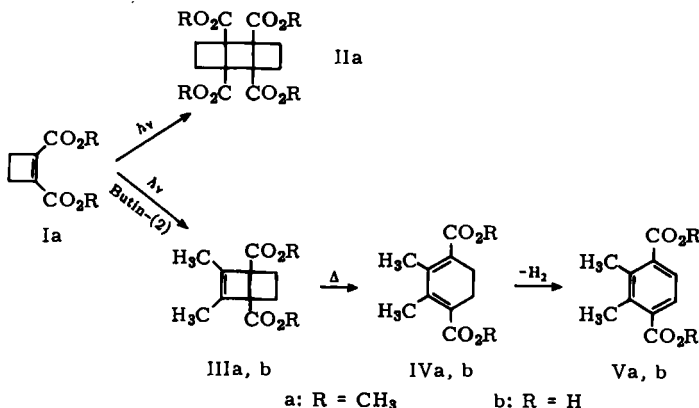
Über ein sehr labiles Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 27. April 1964)

Durch Belichtung von Cyclobuten-dicarbonsäureester (I) in Butin-(2) wurde der Bicyclus III erhalten, der sich schon bei 80° zum Cyclohexadienderivat IV isomerisiert. Die Strukturen von III und IV wurden durch die spektroskopischen Daten und durch die Überführung in den bekannten Aromaten V bewiesen.

Wie E. VOGEL und Mitarbb.¹⁾ zeigten, läßt sich der Cyclobuten-dicarbonsäureester I^{1,2)} leicht zu Tricyclooctan-tetracarbonsäureester II photodimerisieren.

Im Rahmen einer größeren, im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchung über die Valenzisomerisierung von Cyclobutenen wurde die Photoreaktion von Ia in Butin-(2) als Lösungsmittel untersucht. Dabei konnte neben Dimerem IIa in 50-proz. Ausbeute 2.3-Dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (IIIa) isoliert werden³⁾. Die Konstitution des kristallinen Esters folgt aus Analyse, Molekulargewicht, Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung, Äquivalentgewicht der Dicarbonsäure IIIb und den spektralen Daten (s. u.).



*) XVI. Mitteil. über Cyclobutene, XV. Mitteil.: R. CRIGEE und H. FURRER, Chem. Ber. 97, 2949 [1964], vorstehend.

1) E. VOGEL, O. ROOS und K. H. DISCH, Liebigs Ann. Chem. 653, 55 [1962].

2) W. H. PERKIN, JR., J. chem. Soc. [London] 1894, 950; F. B. KIPPING und J. J. WREN, ebenda 1957, 1733.

3) Literatur über Bicyclohexene s.: A. WINDAUS, K. DIMROTH und W. BREYWISCH, Liebigs Ann. Chem. 543, 240 [1940]; W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. 81, 4060 [1959]; R. CRIGEE, Angew. Chem. 74, 703 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 [1962]; W. H. SCHULLER und Mitarbb., J. org. Chemistry 27, 1178 [1962]; E. E. v. TAMELEN und S. P. PAPPAS, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 [1963]; G. J. FONKEN und W. MORAN, Chem. and Ind. 1963, 1841; H. PRINZBACH und J. H. HARTENSTEIN, Angew. Chem. 74, 651 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 507 [1962]; Angew. Chem. 75, 639 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 [1963].

Als chemischer Beweis kann die thermische Überführung in das Cyclohexadien-derivat IVa und dessen Dehydrierung zum bekannten 2.3-Dimethyl-terephthalsäure-ester Va⁴⁾ gelten.

Durch den gleichzeitigen Einfluß der Doppelbindung, der beiden Methoxycarbonylgruppen und der Ringspannung sind IIIa und b viel labiler als andere Cyclobutene. Über die Stabilität von Bicyclohexenen sind bisher nur qualitative Angaben gemacht worden³⁾. Die Halbwertszeiten der Thermolyse von IIIa unter Öffnung der trans-annularen Bindung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die folgende Tabelle:

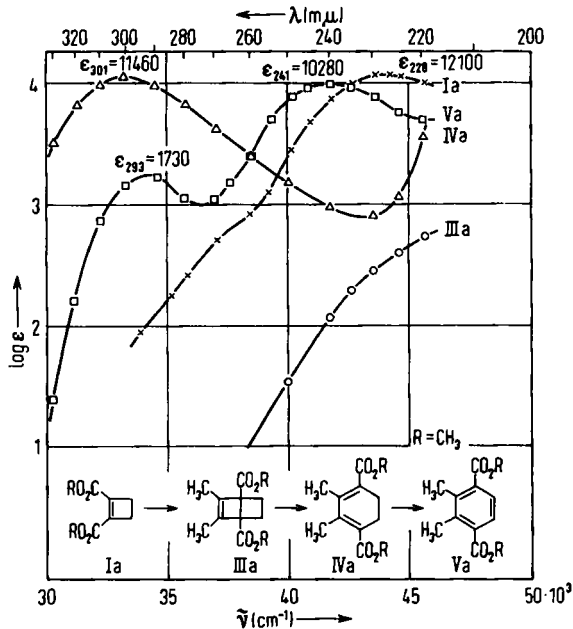
Temperatur [°C]	80.1	84.5	89.9	95.1	100.3
Halbwertszeit [Std.n.]	4.2	2.45	1.6	0.75	0.43

Die Werte wurden durch den Anstieg der Extinktion bei 301 m μ (s. u.) mit der Zeit gemessen. Die Aktivierungsenergie beträgt 30.6 ± 2.4 kcal/Mol.

Nur der früher von E. VOGEL⁵⁾ untersuchte, mit Ia isomere Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester ist in bezug auf seine thermische Labilität mit IIIa und IIIb vergleichbar.

Alle Operationen zur Herstellung von IIIa und IIIb mußten unter 40° durchgeführt werden.

Einen anschaulichen Beweis für die Strukturen III und IV sowie für die Umsetzungen I \rightarrow III \rightarrow IV \rightarrow V erbrachten die UV- und NMR-Spektren der Ester (Abbild. 1 und 2) (IR-Spektren s. präparativer Teil).

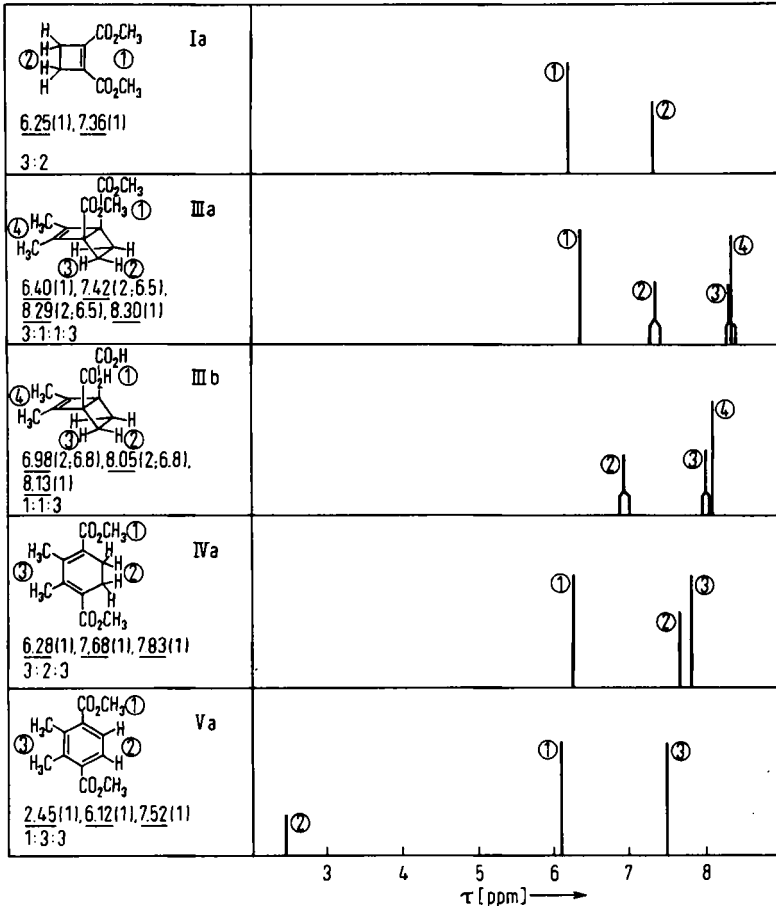


Abbild. 1. UV-Spektren von Ia, IIIa, IVa und Va (in n-Hexan, Beckman DK 2 Spektralphotometer)

⁴⁾ M. CACHIA und H. WAHL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **244**, 783 [1957].

⁵⁾ Angew. Chem. **65**, 346 [1953].

Man sieht, daß der aus Cyclobuten-dicarbonsäureester Ia und Butin-(2) entstehende Bicyclus IIIa nurmehr schwache Endabsorption aufweist ($\epsilon_{220} = 615$). Das valenzisomere Cyclohexadien IVa hat ein Maximum hoher Extinktion bei 301 m μ und ist deshalb schon in Spuren im Bicyclus nachweisbar. Der aromatische Ester Va zeigt die typische UV-Absorption des Terephthalsäureesters⁶⁾.



Abbild. 2. NMR-Spektren von Ia, IIIa, IIIb, IVa und Va (alle in CCl₄, IIIb in Pyridin; Varian A 60, Si(CH₃)₄ als innerer Standard)⁷⁾

Die Signale der Estermethylgruppen erscheinen alle zwischen $\tau = 6.12$ und 6.40 ppm. Im Cyclobuten Ia sind die Protonen der CH₂-Gruppen identisch, im Bicyclus IIIa tritt das Signal der Methylgruppen an der Doppelbindung des Vierlings an der üblichen⁸⁾ Stelle auf, die Methylenprotonen sind nicht mehr gleichwertig (Dublettaufspaltung), sie unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung um

⁶⁾ G. SMITH, CH. L. WARREN und W. R. VAUGHAN, J. org. Chemistry 28, 3323 [1963].

⁷⁾ Zur Art der Darstellung der NMR-Spektren s. Chem. Ber. 96, 2712, 2723 [1963].

⁸⁾ G. MAIER, Chem. Ber. 96, 2238 [1963].

fast 60 Hz. Die „inneren“ (3) sind von der Doppelbindung so stark abgeschirmt, daß sie an der gleichen Stelle erscheinen wie die Methylgruppen. Beim Cyclohexadien IVa sind die CH₂-Protonen wieder gleichwertig und ergeben ein Singulett, im Aromaten Va schließlich erscheinen die kerngebundenen Protonen bei $\tau = 2.45$ ppm.

Herrn Professor Dr. R. CRIEGEE danke ich herzlich für freundliche Hinweise, Herrn Dr. H. A. BRUNE für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclobuten-dicarbonsäureester Ia^{1,2)}: Die Synthese erfolgte nach E. VOGEL¹⁾, ausgehend von Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril; die Ausbeute an Anhydrid betrug beim Einsetzen von frischem Dinitril konstant 80–90%. Für die Bromierungsreaktion wurde die Vorschrift von PERKIN²⁾ etwas abgewandelt:

100 g Anhydrid wurden mit 500 g Brom und 270 g Phosphortribromid versetzt und 6 Stdn. auf 80–90° erhitzt, dann wurden nochmals die gleichen Mengen an Br₂ und PBr₃ zugegeben und 16–20 Stdn. auf 90° erwärmt.

2.3-Dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (IIIa): Die Belichtung wurde mit einer 400-Watt-Philips-Hg-Hochdrucklampe (wassergekühlter Pyrex-Mantel) durchgeführt. Bei Belichtung in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator verkürzt sich die unten angegebene Belichtungszeit auf 120 Stdn., die resultierende Lösung ist dann aber tiefgelb gefärbt und die Aufarbeitung erschwert.

Zu 350 ccm *Butin*-(2) wurden während der Belichtung insgesamt 20.30 g *Ia* (in 60 ccm *Butin*) gegeben.

								Gesamt
Belicht.-Zeit [Stdn.]	0	22	60	108	142	180	203	320
Zugegeb. Menge an I [g]	3.00	2.30	2.50	3.50	2.80	3.00	3.20	20.30

Das *Butin* wurde bei 30° i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 400 ccm *Pentan* versetzt, aus dem nach 12 Stdn. bei 10° insgesamt 3.9 g *Dimeres IIa* auskristallisierte. Schmp. nach Umkristallisation aus *Methanol* 135–136° (Lit.¹⁾: 137°), Ausb. 19.2% vom eingesetzten *Ia*.

Das *Pentan* wurde am Schnellverdampfer bei 30° Badtemperatur abgezogen. Ein fast farbloses Öl (21.6 g) blieb zurück. 7.2 g dieses Öles wurden in einer wassergekühlten Säule von 30 mm Querschnitt an 180 g *Silikagel* (Merck, 0.2–0.5 mm) chromatographiert.

% Äther in <i>Pentan</i>	4	7.5	10	14	16	20
ccm Eluat	300	750	250	600	1400	200

Anfangs (bis 7.5% Äther) enthielt das Eluat nur ein scharf riechendes Öl (insgesamt 1.5 g), erst beim Eluieren mit 10% Äther waren in den Fraktionen (100–200 ccm) zunehmende Mengen des bicyclischen Esters *IIIa*, zusammen 3.60 g (Ausb. von nicht als *Dimeres IIa* isoliertem Cyclobutenester 50.0%). Die letzten Fraktionen enthielten Ausgangsprodukt *Ia*. Photoreaktion und Chromatographie wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt (*Silikagel* nach STAHL, Merck, 20% Essigester in *Pentan*). Aus wäßrigem *Methanol* wurde *IIIa* durch langsames Abkühlen in grobkristallinen Prismen erhalten, die bei 37–38° schmolzen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und konnte auch durch Sublimation (0.001 Torr/30°) analysenrein erhalten werden.

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 O 28.54

Gef. C 64.16 H 7.26 O 28.72 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 212

Mikrohydrierung (Methanol, Pd/C): 178.0 mg IIIa nahmen 16.99 ccm H₂ (auf Normalbedingungen umgerechnet) auf, was 1.04 Mol H₂/Mol IIIa entspricht.

IR-Spektrum (in CCl₄): 2980, 2940, 2890, 2820, 1725, 1430, 1375, 1305, 1268, 1235, 1200, 1133, 1120, 1087 und 1016/cm.

Bicyclohexen-dicarbonsäure IIIb: 1.50 g des nicht chromatographierten Rohproduktes (s. o., öliges Rückstand nach Abziehen des Pentans) wurden in 17 ccm Methanol, das 1.5 g KOH und 3 ccm Wasser enthielt, gelöst und bei 20° 24 Std. stehengelassen. Es wurde mit 60 ccm Eiswasser verdünnt und 3 mal mit Äther gewaschen. Ansäuern mit HCl bei 0°, Ausäthern, Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat und Einengen am Schnellverdampfer ergaben eine schmierige, kristalline Masse, die 2 mal mit Chloroform gewaschen wurde. Trockene Rohausbeute an farblosem Produkt 0.55 g.

Die Substanz wurde in 4 ccm Wasser von 60° durch Zugabe einiger Tropfen verd. Natronlauge gelöst und durch Ansäuern und langsames Abkühlen in feinen Nadeln analysenrein erhalten. Schmp. unter Gasentwicklung 259–261° (ab 160° zerfallen die Nadeln zu einem leicht gelben Pulver).

C₁₀H₁₂O₄ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.17 O 32.61 Gef. C 61.31 H 6.23 O 32.63

Äquiv.-Gew. (acidimetrische Titration mit *n*/₁₀ KOH und Phenolphthalein als Indikator) 101.4 (ber. 98.1).

IR-Spektrum (in KBr): Hauptbanden bei 3400, 2940 (breit), 2630, 2540, 1660 (3 breite Banden), 1440, 1380, 1250 (mehrere breite Banden), 1130, 1090, 930 (breit), 774, 723 und 687/cm.

UV-Spektrum (in Methanol): Endabsorption, $\epsilon_{240} = 150$, $\epsilon_{220} = 770$.

Thermische Stabilität des Dicarbonsäureesters IIIa: 73.85 mg IIIa wurden in 10.00 ccm *n*-Hexan (Merck, für Spektroskopie) gelöst und von dieser Lösung je 0.5 ccm (auf 0.8% genau) in Ampullen unter Reinststickstoff eingeschmolzen. Der Gehalt an Cyclohexadien IVa wurde nach der Isomerisierung UV-spektroskopisch bestimmt. Die angegebenen Temperaturen sind auf $\pm 0.1^\circ$ genau.

<i>T</i> [°C]	140	135	130	100.3	95.1	89.9	84.5	80.1	± 0.1
<i>t</i> [Min.]	60	90	120	45	60	85	110	225	± 0.03
ϵ	11400	11600	11300	8100	6770	5280	4630	5260	

Aktivierungsenergie und Halbwertszeiten s. allgemeiner Teil.

2.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (IVa): 500 mg IIIa wurden mit 0.8 ccm Methanol unter Stickstoff eingeschmolzen und 80 Min. auf 140° erhitzt. Nach Entfernen des Methanols kristallisierten plättchenförmige Kristalle aus, die auf Ton abgepreßt und bei 0.001 Torr/30–35° sublimiert wurden. Ausb. an IVa 212 mg (42.4%), Schmp. 40–41°.

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 O 28.54

Gef. C 64.27 H 7.17 O 28.59 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 230

IR-Spektrum (in CCl₄): 2930, 2880, 2820, 1705, 1625, 1432, 1250, 1218, 1190, 1170, 1136, 1125 und 1050/cm.

Cyclohexadien-dicarbonsäure IVb: 200 mg IIIb wurden mit 1 ccm H₂O unter Stickstoff eingeschmolzen und 90 Min. auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Ampulle wurde mit 3 × 7 ccm Wasser gekocht und die siedende Lösung jeweils durch ein Filter dekantiert. Bei 3° kristalli-

sierete die Säure aus den drei Filtraten in gut ausgebildeten, farblosen Nadeln aus. Gesamt- ausbeute 155 mg (75%), Schmp. 258–260° unter Gasentwicklung und Gelbfärbung.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.17 O 32.61 Gef. C 60.83 H 6.57 O 32.73

Äquiv.-Gew. (acidimetrische Titration) 102.5 (ber. 98.1).

IR-Spektrum (in KBr): Hauptbanden bei 3400, 3000, 2600 (breite Banden), 1665, 1610, 1265, 1180, 1123, 940 (breit) und 790/cm.

UV-Spektrum (in Methanol): $\epsilon_{299} = 10800$.

2.3-Dimethyl-terephthalsäure-dimethylester (Va)⁴: 100 mg Cyclohexadienester IVa wurden mit 0.2 ccm Methanol und 100 mg Pd/C eingeschmolzen und 135 Min. auf 225° erhitzt. Es wurde aus Methanol umkristallisiert (Abkühlen auf –40°). Die feinen, verfilzten Nadeln schmolzen bei 64–65°. Ausb. 62 mg (60%). Nach Sublimation (0.001 Torr/40°) lag der Schmp. bei 65–66° (Lit.⁴): 65°).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.67 H 6.37

IR-Spektrum (in CCl_4): 2950, 1725, 1435, 1275, 1190, 1148 und 1058/cm.

Dimethyl-terephthalsäure Vb⁴: Aus 50 mg IVb wurden nach der Dehydrierung in 0.3 ccm Wasser mit 50 mg Pd/C in 180 Min. bei 220° 33 mg Vb in büscheligen Nadeln vom Schmp. 270–272° (Lit.⁴): 274°) erhalten; Ausb. 65%.

IR-Spektrum (in KBr): 3420, 3000, 2630 (breite Bandengruppe), 1690, 1565, 1400, 1270 (breite Bande), 1175, 920, 860, 773 und 751/cm.

© Verlag Chemie, GmbH. 1964 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Cregee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04—65516 chemieverl wah. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs Weinheim/Bergstr.