

Hans-Dieter Scharf und Friedhelm Korte

Präparative photochemische Synthesen, IV<sup>1)</sup>

## Die thermische und photochemische Reaktion cyclischer Derivate der Dichlormaleinsäure mit acyclischen 1.3-Dienen

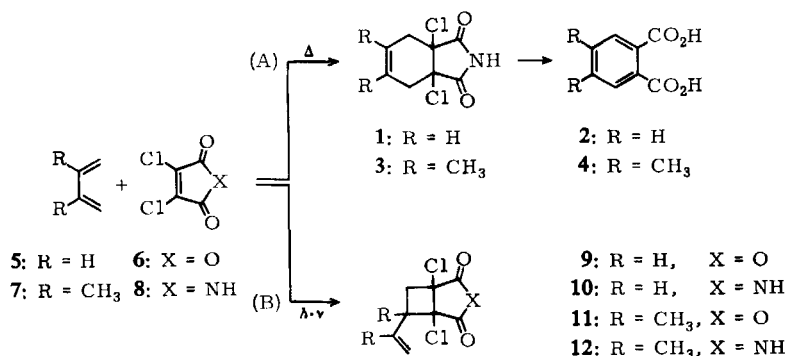
Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H., Schloß Birlinghoven - Siegkreis

(Eingegangen am 28. Oktober 1965)

Die unterschiedliche Reaktionsweise der Diels-Alder-Systeme aus Butadien bzw. 2.3-Dimethylbutadien und Dichlormaleinsäureanhydrid bzw. -imid bei thermischer und photochemischer Anregung wird beschrieben. Bei thermischer Anregung entstehen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion 1.2-Dichlor-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure-Derivate. Photochemisch dagegen werden ausschließlich durch 1.2-Addition, 1.2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-Derivate gebildet, die auf diese Weise präparativ leicht zugänglich sind. Die sterische Orientierung der Photoaddukte sowie die Darstellung einiger einfacher Derivate werden beschrieben.

### Die Diels-Alder-Reaktion (A)

Diels-Alder-Reaktionen mit Chlor- und Dichlormaleinsäureanhydrid als Dienophilen wurden von *Clifford* und *Gleim*<sup>2)</sup> sowie von *Synerholm*<sup>3)</sup> an mehreren Beispielen beschrieben. Während Chlormaleinsäureanhydrid bereits bei Raumtemperatur mit 1.3-Dienen reagiert, sind beim Dichlormaleinsäureanhydrid Temperaturen oberhalb 140° nötig, um das 1.4-Cycloaddukt in präparativer Menge zu erhalten. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen haben wir nun zur Ergänzung Dichlormaleinimid (8) thermisch mit Butadien (5) und 2.3-Dimethylbutadien (7) umgesetzt. Die Reaktionen zwischen den Partnern finden oberhalb 150° statt. Unterhalb dieser Temperatur kann man neben wenig Vinylcyclohexen bzw. dessen Tetramethyl-Derivat die Partner unverändert wiedergewinnen.



<sup>1)</sup> III. Mitteil.: H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 3672 (1965).

<sup>2)</sup> A. M. Clifford und C. E. Gleim, Amer. Pat. 2391226 v. 25. 2. 1943, C. A. **40**, 3136 (1946).

<sup>3)</sup> M. E. Synerholm, J. Amer. chem. Soc. **67**, 345 und 1230 (1945).

Die Imidaddukte **1** und **3** sind — offenbar wegen der Brückenkopfstellung der Chloratome — thermisch und gegen Hydrolyse stabil, so daß sie gut aus heißem Wasser umkristallisiert werden können. Sie neigen, solange der Imidring noch intakt ist, nicht zu der von *Clifford* und *Gleim*<sup>2)</sup> für die entsprechenden Anhydridaddukte beschriebenen Abspaltung von HCl. Bei der Behandlung mit Basen in der Hitze bilden sich allerdings quantitativ die entsprechenden Derivate **2** und **4** der Phthalsäure.

### Die Photoreaktion (B)

Anders als bei thermischer Anregung reagieren die gleichen Partner, wie wir fanden, beim Bestrahlen ihrer Dioxanlösungen bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300 \mu\mu$ . Dabei werden unter 1.2-Cycloaddition ausschließlich 1.2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-Derivate (**9**–**12**) gebildet. Die Diels-Alder-Produkte **1** und **3** sowie zweifache Cycloaddukte an die Diene konnten wir nicht finden. Der Grund für das Fehlen von Diels-Alder-Produkten dürfte zunächst in der bei Raumtemperatur verhältnismäßig geringen dienophilen Aktivität der Dichlormaleinsäure-Derivate zu suchen sein, wodurch die photochemische Alternativreaktion dominieren kann. Nur führt diese nicht in allen Fällen zwangsläufig zu monomeren 1.2-Cycloaddukten. Bestrahlt man z. B. unter sonst gleichen Bedingungen Maleinimid bzw. -anhydrid und Butadien, so bilden sich, neben einer kleinen Menge Diels-Alder-Produkt, hauptsächlich Copolymere. Monomere 1.2-Cycloaddukte werden in diesem Falle nicht gebildet. Wir nehmen deshalb an, daß die Art des Reaktionsproduktes bei den Photoreaktionen im wesentlichen durch die Eigenschaften der im Übergangszustand gebildeten radikalischen Zwischenstufen bestimmt wird. Sind diese durch Substituenten, z. B. Chlor<sup>1)</sup> oder CH<sub>3</sub><sup>4)</sup>, stabilisiert, führen sie zu monomeren 1.2-Cycloaddukten. Im Falle der Grundkörper sind die Zwischenprodukte energiereich genug, daß über Kettenreaktionen copolymerische Produkte gebildet werden. Im ersten Falle handelt es sich unserer Erfahrung nach um Ein-Quantenreaktionen, im zweiten Falle um lichtinduzierte Kettenreaktionen.

Andere Beispiele photochemischer Alternativreaktionen potentieller Diels-Alder-Paare wurden von *Schenck* und Mitarbb.<sup>4-9)</sup>, *Srinivasan*<sup>10)</sup> sowie *Hammond* und Mitarbb.<sup>11-14)</sup> beschrieben, wobei auch die Frage nach dem Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion erneut diskutiert wird<sup>7)</sup>.

Die Photoreaktion (B) verläuft bei **8** ohne Sensibilisator mit befriedigender Geschwindigkeit. Bei **6** jedoch benötigt man Benzophenon als Sensibilisator zur besseren Licht-

4) *G. O. Schenck, W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber.* **96**, 498 (1963).

5) *G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 997–1004 (1960).

6) *G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mannsfeld, W. Metzner, R. Steinmetz, I. von Wilucki, R. Wolgast und C. H. Krauch, Angew. Chem.* **73**, 764 (1961).

7) *G. O. Schenck und R. Wolgast, Naturwissenschaften* **49**, 36 (1962).

8) *G. O. Schenck, S. P. Mannsfeld, G. Schomburg und C. H. Krauch, Z. Naturforsch.* **19b**, 18 (1964).

9) *G. Koltzenburg, K. Kraft und G. O. Schenck, Tetrahedron Letters [London]* **6**, 353 (1965).

10) *R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5063 (1960).

11) *G. S. Hammond, N. J. Turro und A. Fischer, J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4674 (1961).

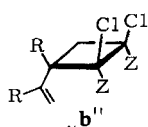
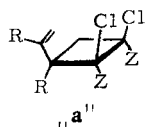
12) *N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2841 (1962).

13) *G. S. Hammond, N. J. Turro und R. S. Liu, J. org. Chemistry* **28**, 3297 (1963).

14) *D. Valentine, N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5202 (1964).

ausbeute. Es ist hierbei grundsätzlich nicht auszuschließen, daß angeregtes Butadien in diesem Falle die photoaktive Spezies ist, da *Hammond* und Mitarbb.<sup>15)</sup> zeigen konnten, daß photoangeregtes Benzophenon Anregungsenergie auf Butadien zu übertragen vermag. Auf Grund unserer Erfahrung mit Äthylen<sup>16)</sup> als Cycloadditionspartner halten wir jedoch diese Möglichkeit im vorliegenden Fall für unwahrscheinlich.

Wir wollen zunächst die Produkte und den stereochemischen Verlauf der Reaktion (B) beschreiben. Cycloadditionen nach (B) machen zwei Reihen sterisch unterschiedlicher Addukte möglich:



- 13: R = H, Z = CO<sub>2</sub>H  
 14: R = H, Z = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 15: R = CH<sub>3</sub>, Z = CO<sub>2</sub>H  
 16: R = CH<sub>3</sub>, Z = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Im folgenden seien die Ziffern mit **a** versehen, wenn es sich um Derivate des 3-Alkenyl-*cis.cis*-1,2-dichlor-*trans.trans*-1,2-dicarboxy-cyclobutans, und mit **b**, wenn es sich um solche des 3-Alkenyl-*trans.trans*-1,2-dichlor-*cis.cis*-1,2-dicarboxy-cyclobutans handelt. Bei Produkten mit unbestimmter sterischer Anordnung oder Gemischen von Stereoisomeren dieser Art unterbleiben diese Bezeichnungen.

#### Cycloaddition von 6 an 5

Bei der Bestrahlung von Butadien (5) und 6 entstehen zwei stereoisomere Addukte 9, die zur Reinigung zunächst zu dem Gemisch der Dicarbonsäuren 13 hydrolysiert wurden. Das Gemisch dieser Säuren kann mit SOCl<sub>2</sub> wieder in das Gemisch der Anhydride 9 verwandelt oder direkt mit Methanol/HCl in das Gemisch der Dimethylester 14 übergeführt werden. Es war notwendig, das so gewonnene Veresterungsgemisch mit Diazomethan nachzuverestern, da aus sterischen Gründen für das Isomere der Reihe „b“ die vollständige Veresterung sehr langsam erfolgt, so daß mit Methanol/HCl immer unvollständig veresterte Gemische erhalten werden.

Die gaschromatographische Analyse der stereoisomeren Anhydride 9 und Dimethylester 14 ergab etwa gleiche Mengen von 9a bzw. 14a und 9b bzw. 14b. Die epimeren Formen der Ester konnten wir wie folgt isolieren und deren Eigenschaften untersuchen. Aus dem Gemisch der stereoisomeren Dimethylester 14 kristallisiert nach längerer Zeit zuerst das Isomere 14b aus und kann so in reiner Form isoliert werden. Längeres Stehenlassen der Mutterlauge bringt schließlich auch die andere sterische Form des Dimethylesters 14a zur Kristallisation. Manchmal jedoch ist diese Form 14a nur als Öl erhältlich, das etwa 10% 14b enthält. Verseifung von 14b mit Schwefelsäure ergibt die sterisch reine Dicarbonsäure 13b nur als Öl. Wir konnten diese Säure aber in Form ihres kristallinen Bis-[*p*-nitro-benzylesters] charakterisieren.

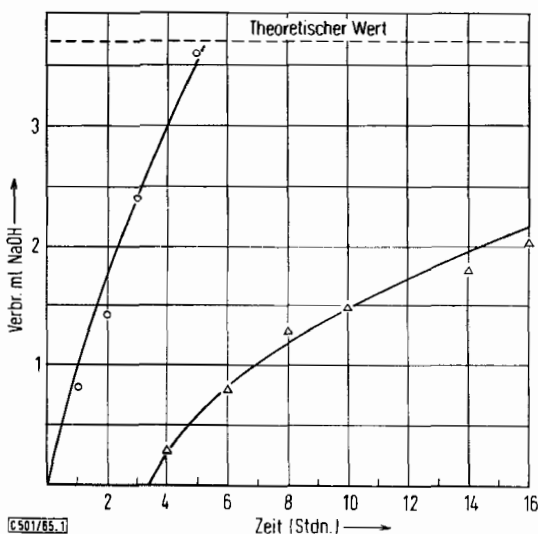
Wiederveresterung von 13b mit Diazomethan gibt erneut den gaschromatographisch einheitlichen Dimethylester 14b. Es tritt bei der Behandlung mit Säure also keine Epimerisierung auf. Bei der analogen Verseifung der anderen sterischen Form des Dimethylesters 14a läßt sich die epimere Säure 13a kristallin gewinnen. Wir konnten

<sup>15)</sup> G. S. Hammond, N. J. Turro und P. A. Leermakers, J. physic. Chem. 66, 1144 (1962).

<sup>16)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

sie zusätzlich in Form ihres Dimethylesters und Bis-[*p*-nitro-benzylesters] charakterisieren. Bei der Wasserabspaltung aus der sterisch reinen Säure **13a** wird das sterisch einheitliche Anhydrid **9a** gebildet, mit dessen Hilfe die oben angegebene relative Menge **9a** in dem Gemisch der Isomeren gaschromatographisch ermittelt wurde.

Für die Zuordnung der stereoisomeren Formen haben wir zwei Verfahren angewendet: die Messung der relativen Verseifungsgeschwindigkeit der beiden stereoisomeren Ester **14a** und **14b** (Abbild.) und die Bestimmung der NMR-Kopplungskonstanten der Ringprotonen\*). Beide Methoden stehen mit der obigen Zuordnung im Einklang. Erwartungsgemäß zeigt der Ester **14b** die geringere Verseifungsgeschwindigkeit und entspricht somit in seinem Verhalten der Newmanschen Sechserregel.



Geschwindigkeit der Esterverseifung von **14a** (O) und **14b** (Δ).

Temp. 100°, eingesetzte Menge 50 mg in 10 ccm *n* HCl, Titration mit *n*/<sub>10</sub> NaOH gegen Neutralrot

#### Cycloaddition von **8** an **5**

Die Photocycloaddition von **8** an **5** ergibt ein kristallisiertes Addukt **10**, das aus den Bestrahlungsansätzen durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> gewonnen werden kann. Diese Substanz läßt sich dünn-schichtchromatographisch in zwei isomere Formen auftrennen. Bei der Verseifung des Imidadduktes **10** mit verdünnter Schwefelsäure erhält man wieder Gemische der Dicarbonsäuren **13** und durch nachfolgende Veresterung mit Diazomethan daraus die entsprechenden Dimethylester **14**, die, außer durch ihre analytischen Daten, gaschromatographisch mit den entsprechenden sterisch reinen Estern **14a** und **14b** aus dem Anhydridaddukt identifiziert wurden. Es gelang uns nicht, die beiden stereoisomeren Formen von **10** zu trennen. Chromatographische Trennversuche und Anreicherung auf Grund der unterschiedlichen Verseifungsgeschwindigkeit der Isomeren führten immer zu Gemischen der beiden Formen mit wechseln-

\*) Über die NMR-Messungen an dieser Substanzklasse wird demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet.

der Zusammensetzung. Die Gemische entsprachen zwar immer der Bruttoformel  $C_8H_7Cl_2NO_2$ , zeigten aber ein Schmelzpunktintervall, das im allgemeinen zwischen  $85$  und  $117^\circ$  lag.

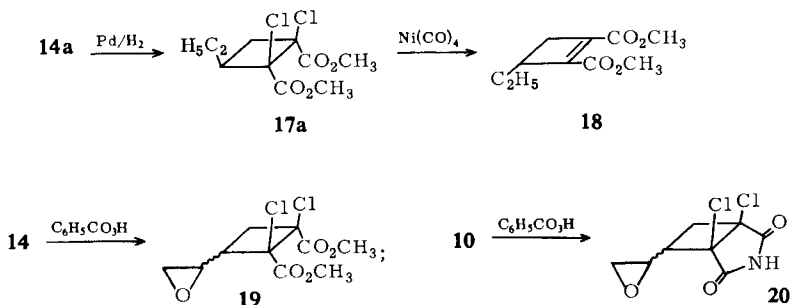
#### Cycloaddition von 6 an 7

Die Cycloaddition von 6 an 7 ergibt das Addukt 11, das in analoger Weise zu den Dicarbonsäuren 15 hydrolysiert wurde. Die Behandlung von 15 mit  $SOCl_2$  führte zu einem kristallisierten Anhydrid 11, das gaschromatographisch einheitlich war. Hydrolyse dieses Anhydrids ergab eine kristallisierte Säure 15, die sich dünnschichtchromatographisch als einheitlich erwies. Daraus wurde mit Diazomethan ein gaschromatographisch einheitlicher Ester 16 gewonnen. Auf Grund von NMR-Messungen läßt sich zeigen <sup>\*)</sup>, daß Anhydrid, Säure und Ester sterisch zur Reihe „a“ gehören. Das Fehlen der anderen stereoisomeren Form führen wir nicht auf einen stereoselektiven Verlauf der Cycloaddition zurück, sondern auf die verlustreiche Bildung des Anhydrids 11a aus dem Rohsäuregemisch 15 mit  $SOCl_2$ , bei der offensichtlich die im Rohsäuregemisch nachweisbare sterische Form „b“ des Adduktes leichter zerstört wird.

#### Cycloaddition von 8 an 7

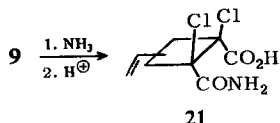
Die Cycloaddition von 8 an Dimethylbutadien (7) verläuft uneinheitlich. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich zwei Substanzen der Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$  isolieren, von denen die niedriger schmelzende das zu erwartende Cyclobutan-Derivat 12, die höher schmelzende in der Struktur noch unbekannt ist.

#### Hydrierung und Epoxydierung der Cycloadditionsprodukte



Die Hydrierung von 14a führt selektiv ohne Chloraustausch zu 17. Mit  $Ni(CO)_4$  bildet sich der 3-Äthyl-cyclobuten-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester 18. Während im allgemeinen Olefine mit Perbenzoesäure um  $0^\circ$  rasch quantitativ epoxydiert werden, gelingt die Epoxydierung der Vinylgruppe in 10 und 14 nur bei erhöhter Temperatur ( $40-50^\circ$ ) zu dem Epoxyd 20 bzw. 19. Da wir in beiden Fällen nicht von sterisch reinen Produkten ausgegangen sind, bestehen die Epoxyde 19 und 20 aus Isomeren, die wir dünnschichtchromatographisch nachweisen konnten, aber präparativ nicht getrennt haben.

<sup>\*)</sup> Über die NMR-Messungen an dieser Substanzklasse wird demnächst in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet.



Bei der Behandlung von **9** mit Ammoniak und anschließendem Ansäuern lassen sich isomere Amidsäuren **21** gewinnen. Von den vier möglichen Isomeren konnten wir drei dünn-schichtchromatographisch nachweisen. Über die sterische Zuordnung kann keine Aussage gemacht werden.

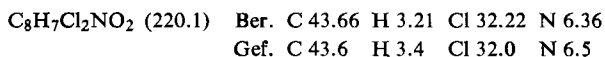
### Beschreibung der Versuche

(Unter Mitarbeit von Herrn *H. Seidler* und Fräulein *R. Liebig*)

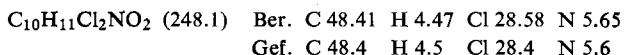
Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Als Strahlungsquelle diente ein Quecksilberhochdruckbrenner Q 700 der Quarzlampengesellschaft Hanau, der sich in einem wassergekühlten, doppelwandigen Tauchschat aus Pyrexglas zentral in einem zylindrischen Reaktionsgefäß von 1 l Inhalt befand. Die Reaktionslösung wurde mit einem Magnetstab gerührt. Bei den Versuchen mit Butadien erwies es sich als zweckmäßig, das Gefäß mit zwei Rückflußkühlern zu bestücken, die mit Hilfe eines Kühlaggregats auf  $-20^\circ$  gehalten wurden. Trockenrohre schützten gegen Luftfeuchtigkeit.

### Diels-Alder-Reaktionen

*Diels-Alder-Reaktion von Dichlormaleinimid (8) mit Butadien-(1.3) (5):* 10 g **8** wurden in einem 100-ccm-Autoklaven mit 80 ccm **5** 4 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt. Nach Abkühlen wurden die Kristalle vom Vinylcyclohexen abgetrennt und aus Wasser und Tierkohle umkristallisiert. Schmp.  $201^\circ$ , Ausb. 11 g (83%) **1**.



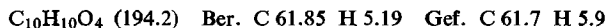
*Diels-Alder-Reaktion von 8 mit 2,3-Dimethyl-butadien-(1.3) (7):* 8 g **8** wurden in einem 100-ccm-Autoklaven mit 20 ccm **7** 5 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde von der verbleibenden Flüssigkeit abgesaugt und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $174-175^\circ$ , Ausb. 7 g (58%) **3**.



*Darstellung von Phthalsäure und Dimethylphthalsäure:* Die Diels-Alder-Addukte **1** und **3** wurden mit überschüss. wäbr. *Kalilauge*  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aus den Lösungen ließen sich durch Ansäuern die entsprechenden Phthalsäuren **2** und **4** isolieren.

*Phthalsäure (2)* (als Anhydrid identifiziert): Schmp.  $130^\circ$ , IR-identisch mit authent. Probe.

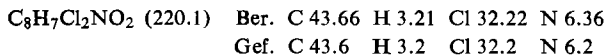
*4,5-Dimethyl-phthalsäure (4):* Schmp.  $165^\circ$  (unter Anhydridbildung).



### Photoreaktionen

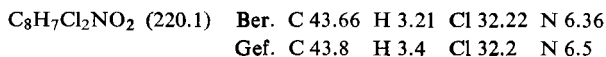
*Cycloaddition von 8 an Butadien-(1.3) (5)*

100 g **8** wurden in 600 ccm wasser- und peroxydfreiem Dioxan mit 100 ccm **5** gemischt und in der eingangs angegebenen Weise 70 Stdn. bei Raumtemp. bestrahlt. Dabei schieden sich etwa 3.5 g eines farblosen Kristallisats ab, dessen Struktur noch unbekannt ist. Schmp.  $266^\circ$ .



Nach Abfiltrieren dieses Produktes wurde die Lösung im Rotationsverdampfer eingedampft. Das hinterbleibende rote, zähe Öl wurde auf einer  $\text{SiO}_2$ -Säule ( $45 \times 5$  cm) in Cyclohexan chromatographiert, die Säule nacheinander mit Cyclohexan, Benzol und Essigester eluiert. Die Cyclohexanfraktion bestand aus reinem **10** (Schmp.  $111 - 117^\circ$ ), welches nach Abdampfen des Lösungsmittels sofort kristallisierte. Aus der Benzolfraction kristallisierte reines **10**, das zuweilen kleine Mengen **8** enthielt (Nachweis dünnschichtchromatographisch).

Dünnschichtchromatographie:  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Methanol = 20:1, Indikator  $\text{KMnO}_4$ /Wasser,  $R_F$ : Imidaddukt **10** 0.41, Dichlormaleinimid **8** 0.59. Die Essigesterfraktion war nach Abdampfen des Lösungsmittels meist ölig und kristallisierte erst nach längerer Zeit. Die daraus gewonnenen kristallinen Produkte hatten einen Schmp. von  $89 - 97^\circ$ . Umkristallisiert wurde aus Cyclohexan. In einigen Fällen war die oben beschriebene Chromatographie überflüssig, da das Bestrahlungsprodukt nach Abdampfen des Dioxans sofort kristallisierte und nur aus Cyclohexan umkristallisiert zu werden brauchte. Schmp.  $117^\circ$ , Ausb. 66 g (50%).



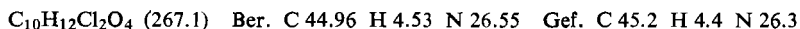
Dünnschichtchromatographie:  $\text{SiO}_2$ , Chloroform/Eisessig = 20:1; Indikator Jod;  $R_F$ : **10a** 0.55, **10b** 0.59.

*Verseifung von 10*: 10 g **10** wurden in 300 ccm 3-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß 15 Stdn. gekocht, jedenfalls solange, bis sich beim Abkühlen nichts mehr ausschied. Die Lösung wurde ausgesalzen und ausgeäthert. Der ölige Rückstand enthielt die Säuren **13a** und **13b** nebeneinander (Prüfung durch Verestern mit Diazomethan und Gaschromatographie des Ester gemisches).

Gaschromatographische Analyse: Säule: 4 m Silicongummi,  $180^\circ$ , 1.5 at  $\text{N}_2$ , Rückhaltezeit Ester **14b** 20.8 Min., Ester **14a** 22.2 Min.

Bei Einsatz von hochschmelzendem **10** besteht das Estergemisch hauptsächlich aus **14a**. Niederschmelzende Gemische von **10** ergeben hauptsächlich **14b**.

Analyse des Gemisches **14**,  $n_D^{20}$  1.4872:

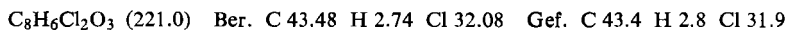


*Cycloaddition von 6 an Butadien-(1.3) (5)*

Eine Lösung von 60 g **6** und 4 g Benzophenon in 600 ccm Dioxan wurde mit 150 ccm **5** gemischt und bestrahlt, wie oben beschrieben. Die Reaktionslösung blieb während der Bestrahlung klar und zeigte keine Verfärbung. Nach der Bestrahlung wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt und der ölige Rückstand mit  $60^\circ$  heißem Wasser hydrolysiert. Nach dem Abkühlen neutralisierte man die Mischung vorsichtig in der Kälte mit 2 n NaOH, extrahierte diese Lösung mit Äther und verwarf die ätherische Phase. Die wäßr. Phase wurde mit verd. Salzsäure (1:1) angesäuert, ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterblieb die Rohsäure als Öl. Dieses Öl enthielt noch beträchtliche Mengen Äther, der sich aber bei Raumtemperatur i. Vak. nicht entfernen ließ.

Dünnschichtchromatographie der Rohsäure **13**:  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Methanol/Eisessig = 45:8:1; Indikator Bromphenolblau (nach Trocknen bei  $120^\circ$ ).

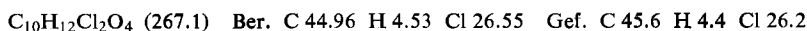
*Darstellung der isomeren Anhydride 9*: 43 g Rohsäure **13** wurden mit 400 ccm Thionylchlorid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Thionylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert, darauf der Rückstand. Sdp.<sub>0.03</sub>  $95 - 100^\circ$ , Ausb. (dest.) 30 g (77%),  $n_D^{20}$  1.5075.



Gaschromatographische Analyse: Säule: 2 m Apiezon,  $160^\circ$ , 2 at  $\text{N}_2$ , Rückhaltezeit Anhydrid **9a** 34.4 Min., Anhydrid **9b** 21.4 Min. Das Verhältnis ist etwa 1:1.

Eine Alternativmethode zur Aufarbeitung, die direkt zu dem Gemisch der isomeren Anhydride **9** führt, besteht darin, daß nach Abdampfen des Lösungsmittels nach der Bestrahlung der hinterbleibende Rückstand direkt i. Hochvak. mehrfach destilliert wird. Sdp.<sub>0.03</sub> 95—100°. Die Ausbeute, ausgehend von 150 g **6**, 4 g Benzophenon, 600 ccm Dioxan, ca. 100 ccm Butadien (60 Stdn./Q 700) betrug 167 g (84%) **9**. Die Aufarbeitung nach dieser Methode ergab im allgemeinen bessere Ausbeuten. So erhielt man z. B. aus 167 g Anhydridgemisch **9** 168.5 g Estergemisch **14** (83%), Sdp.<sub>0.05</sub> 115—117° (Badtemp. 140°).

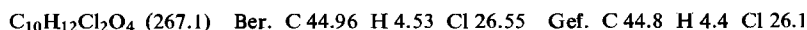
*Darstellung des isomeren Estergemisches 14:* Die Veresterung der Säure- bzw. Anhydridgemische (nach Hydrolyse) erfolgte entweder direkt mit Diazomethan oder mit Methanol/HCl mit anschließender Nachveresterung mit Diazomethan. Ausb. 65 g Rohester aus 70 g Rohsäure (78%), Sdp.<sub>0.05</sub> 115—117°.



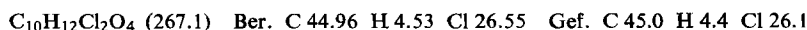
Gaschromatographische Analyse: Bedingungen siehe Estergemisch **14** aus dem Imidaddukt **10**. Verhältnis **14a**:**14b** = 1:1.

Aus dem so gewonnenen Estergemisch **14** kristallisierte im Kühlschrank (0°) das Isomere **14b** im allgemeinen zuerst und konnte durch Absaugen und Umkristallisieren gereinigt werden. Die Kristallisation des Isomeren **14a** gelang erst, wenn durch Ausfrieren bei -20° der größte Teil des vorhandenen **14b**-Isomeren entfernt war.

Die Kristalle des reinen Esters **14a** schmelzen bei 35°.

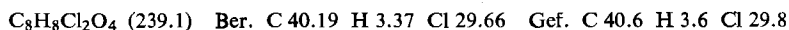


Die Kristalle des reinen Esters **14b** werden aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 62—63°.

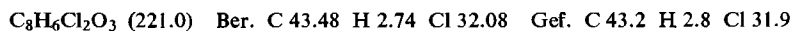


*IR:* Die beiden isomeren Ester zeigen einen charakteristischen Unterschied in der Ester-carbonylschwingung bei 1720—1750/cm. Bei **14b** ist diese deutlich zu zwei Banden ungefähr gleicher Intensität aufgespalten — 1720 und 1750/cm —, was wir auf sterische Wechselwirkung einer Estergruppierung mit der Vinyl-doppelbindung zurückführen. Bei **14a** zeigt die Ester-carbonylschwingung nur eine intensive Bande bei 1750/cm mit einer Schulter bei 1730/cm\*).

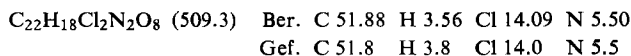
*Darstellung der reinen Säure 13a:* 10 g Ester **14a** wurden in 500 ccm 10-proz. Schwefelsäure 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Säure wurde danach ausgesalzen und ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers kristallisierte die Säure nach einiger Zeit bei Raumtemp. Aus Wasser/HCl oder Toluol Schmp. 121°, Ausb. 7 g (78%).



*Darstellung reinen Anhydrids 9a:* 10 g der obigen Säure **13a** wurden mit 50 ccm SOCl<sub>2</sub> 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Rückstand destilliert. Die Substanz kristallisierte bei Raumtemp., Sdp.<sub>0.02</sub> 52—55°, Ausb. 7 g (76%).



*p-Nitrobenzylester der Säure 13a,* Schmp. 90°.

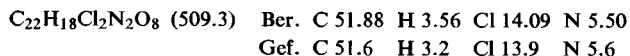


*Säure 13b als p-Nitrobenzylester:* 15 g Ester **14b** wurden in Chargen von je 0.5 g mit 50 ccm *n* HCl in 30 Bombenrohren bei 150° jeweils 2—3 Stdn. geschüttelt. Nach Aufarbeitung durch Perforation mit Äther, Trocknen und Verdampfen des Äthers verblieben 13 g ölige Säure.

\*) Gemessen mit einem Perkin-Elmer 421 IR-Spektrophotometer, Lösungsmittel CCl<sub>4</sub>, Konz. 27.6 g/l, Schichtdicke 0.177 mm.



Ein Teil davon wurde durch Wiederverestern mit *Diazomethan* als reiner Ester von **13b** identifiziert und ein anderer Teil als *p*-Nitrobenzylester charakterisiert. Schmp. 104–105°.



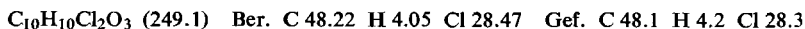
*Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit von 14a und 14b*: 50 mg **14a** bzw. **14b** wurden mit 10 ccm 1*n* HCl bei 100° im Bombenrohr geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten wurde die Reaktion durch Abkühlen des Bombenrohres unterbrochen und die 10 ccm *n* HCl mit 10 ccm *n* NaOH neutralisiert. Die entstandenen Carbonsäuren wurden mit *n*/<sub>10</sub> NaOH gegen Neutralrot titriert (s. Abbild.).

#### Cycloaddition von **6** an **7** zu **11**

50 g **6** wurden bei Raumtemperatur in einer Mischung von 200 g **7** und 4 g *Benzophenon* in 500 ccm wasser- und peroxydfreiem Dioxan in der oben angegebenen Weise 70 Stdn. bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 2*n* NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Diese Lösung wurde ausgeäthert und der Äther verworfen. Die wäbr. Lösung wurde angesäuert, ausgesalzen und ausgeäthert. Nach üblicher Aufarbeitung der ätherischen Lösung, wie bei **9** angegeben, erhielt man ca. 90 g Rohsäure **15**, die größere Mengen Äther enthielt.

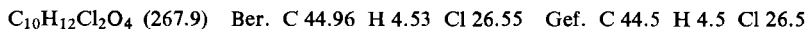
Dünnschichtchromatographie von **15**: SiO<sub>2</sub>, Benzol/Methanol/Eisessig = 45:8:4, Indikator Bromphenolblau. Es sind zwei Säuren nachzuweisen.

*Darstellung des Anhydrids 11a aus der Rohsäure 15*: 107 g Rohsäure **15** wurden in 300 ccm SOCl<sub>2</sub> 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des überschüss. SOCl<sub>2</sub> wurde der dunkle Rückstand destillie. t. Sdp.<sub>0.05</sub> 57–59°, Schmp. 59° (Ligroin), Ausb. 23 g **11a**.

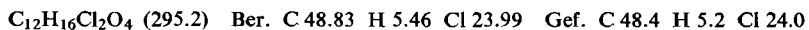


Gaschromatographische Analyse von **11a**: Säule 4 m Silicongummi, 170°, 1.5 at N<sub>2</sub>, Rückhaltezeit 29 Min.

*Darstellung der Dicarbonsäure 15a aus dem Anhydrid 11a*: Ein aliquoter Teil des obigen Anhydrids **11a** wurde in heißem Wasser gelöst, wobei nur soviel Wasser verwendet werden soll, wie gerade nötig ist. Danach entfernte man das Wasser i. Vak. und kristallisierte den kristallinen Rückstand aus Toluol um. Ausb. quantitativ. Schmp. 142°.



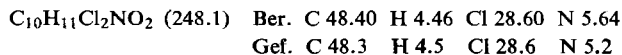
*Darstellung des Dimethylesters 16a*: Der Ester **16a** wird in üblicher Weise durch *Diazomethan*-Veresterung der Dicarbonsäure **15a** hergestellt oder durch *Methanol*/HCl-Veresterung mit anschließender Nachveresterung mit *Diazomethan*. Sdp.<sub>0.04</sub> 94°, Schmp. 61° (Petroläther), Ausb. 90–100%.



Gaschromatographische Analyse von **16a**: Säule: 4 m Silicongummi, 210°, 1.5 at N<sub>2</sub>, Rückhaltezeit 21.6 Min.

#### Cycloaddition von **8** an **7**

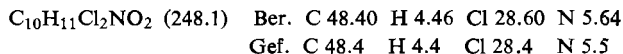
Eine Lösung von 10 g **8** und 20 ccm 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) (**7**) wurde in 50 ccm Dioxan bestrahlt, wie bei **10** angegeben. Danach wurden 2 g einer Substanz unbekannter Struktur vom Schmp. 221° abfiltriert.



Das Filtrat arbeitete man in der gleichen Weise auf, wie beim Butadien angegeben. Das so gewonnene Reaktionsprodukt ist dünn-schichtchromatographisch in drei Produkte auf-trenn-bar.

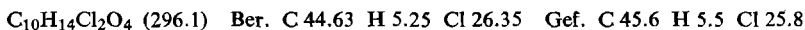
Dünn-schichtchromatographie:  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Methanol = 20:1, Indikator Jod,  $R_{F1}$  0.29,  $R_{F2}$  0.34,  $R_{F3}$  0.49.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol ließ sich das Produkt **12** mit dem  $R_F$ -Wert 0.29 isolieren. Schmp. 123–125°.



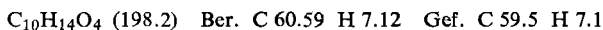
*Hydrierung des reinen Esters 14a zu 17a*

9.6 g **14a** nahmen, in Methanol mit Pd-Katalysator hydriert, 900 ccm  $\text{H}_2$  entsprechend 1.12 Doppelbindungen auf. Nach Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>0.3</sub> 96°.



*Enthalogenierung von 17a mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu 18*

7 g **17a** wurden in einer Lösung von 15 ccm Dimethylformamid, 45 ccm Benzol und 20 ccm  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit verd. Salzsäure aufgenommen und mit Äther extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Destillation 4.5 g **18**, Sdp.<sub>0.01</sub> 58–60° (Badtemp. 120°),  $n_D^{20}$  1.4695.

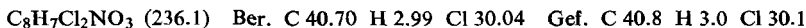


*Mikrohydrierung von 18:* 371.5 mg **18** nahmen mit Pd/Mohr in Methanol bei Raumtemperatur 41.3 Nccm  $\text{H}_2$  entspr. 0.98 Doppelb. auf.

*Epoxydierung von 10 zu 20*

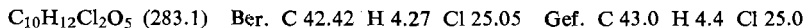
21 g reines **10** in 350 ccm Chloroform wurden mit 14 g *Perbenzoesäure* in ca. 200 ccm  $\text{CHCl}_3$ \*) in der Kälte versetzt. Die Mischung wurde bei 40° so lange gerührt, bis jodometrisch keine Persäure mehr nachzuweisen war. Der Chloroformlösung wurde mit 1 n NaOH und Wasser (mehrmals wiederholt) die Benzoessäure entzogen. Nach Trocknen der Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Dabei kristallisierten kleine Mengen noch vorhandener Benzoessäure zuerst. Ausb. an **20** etwa 45%.

Dünn-schichtchromatographie von **20**:  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Methanol = 10:1, Indikator Jod, zwei Flecken:  $R_{F1}$  0.35,  $R_{F2}$  0.41. Schmp. 132–137°.



*Epoxydierung des Estergemisches 14 zu 19*

26 g Estergemisch (**14b**:**14a** = 1:2) wurden in  $\text{CHCl}_3$  mit 14 g *Perbenzoesäure* bei 40° epoxydiert, wie oben beschrieben. Nach zwei Tagen war jodometrisch keine Persäure mehr nachzuweisen. Die Lösung wurde wieder mit 1 n NaOH gewaschen, anschließend mit Wasser nachgewaschen, dann das Chloroform getrocknet und verdampft. Das Rohepoxyd **19** (25 g) wurde destilliert. Sdp.<sub>0.02</sub> 93°,  $n_D^{20}$  1.4950.



Dünn-schichtchromatographie von **19**:  $\text{SiO}_2$ , Benzol/Essigester = 10:1, Indikator Jod,  $R_{F1}$  0.355,  $R_{F2}$  0.433,  $R_{F3}$  0.535. Die Isomeren wurden nicht getrennt.

\*) Dargestellt nach Org. Syntheses, Coll. Vol. I, Seite 431, John Wiley and Sons, New York-London.

Gaschromatographische Analyse von **19**: Säule: 4 m Silicongummi, 210°, 1.5 at N<sub>2</sub>, Rückhaltezeiten: 1) 26.4 Min., 2) 28.2 Min., 3) 29.0 Min.

*Amidsäuren 21*

21 g des isomeren Anhydridgemisches **9** löste man in 200 ccm absol. Dioxan und leitete unter Eiskühlung NH<sub>3</sub> ein, bis sich das Ammoniumsalz der Amidsäuren abschied. 3 Stdn. später wurde der farblose Niederschlag abgesaugt, in Wasser gelöst und unter Kühlung mit verd. Salzsäure in die Amidsäuren übergeführt. Diese wurden abfiltriert und aus HCl/Wasser umkristallisiert. Schmp. 181–182°, Ausb. 18.5 g **21**.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (238.1) Ber. C 40.36 H 3.81 Cl 29.79 N 5.88

Gef. C 40.7 H 4.1 Cl 29.9 N 6.0

Dünnschichtchromatographie von **21**: SiO<sub>2</sub>, Benzol/Methanol/Eisessig = 24 : 3 : 2, Anfärbung: KMnO<sub>4</sub>/Wasser, R<sub>F1</sub> 0.23, R<sub>F2</sub> 0.38, R<sub>F3</sub> 0.43. Im Vergleich dazu hat das Imid **10** R<sub>F</sub> 0.77. [501/65]