

Jürgen Sauer, Barbara Schröder<sup>1)</sup> und Richard Wiemer<sup>2)</sup>

Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion, VI<sup>3)</sup>

## Kinetischer Nachweis des Moleküls C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (Dianhydrid der Äthylentetracarbonsäure)

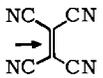
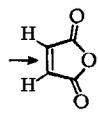
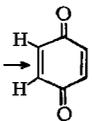
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 26. Juli 1966)

Das Molekül C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (**1**) läßt sich nicht durch zweifachen Wasserentzug aus Äthylentetracarbonsäure bereiten. Eine kinetische Studie der Retro-Diels-Alder-Reaktion seines Addukts an 9.10-Dialkoxy-anthracene beweist die Existenzfähigkeit von **1** in Lösung.

Kinetische Untersuchungen der Dienophilaktivität gegenüber Cyclopentadien hatten für Tetracyanäthylen (TCNE), Maleinsäureanhydrid, *p*-Benzochinon und Maleinsäuredinitril die Reaktivitätsfolge der Tab. 1 ergeben<sup>4)</sup>.

Tab. 1. Relative Reaktivität einiger Dienophile gegenüber Cyclopentadien in Dioxan bei 20°

Dienophil				
<i>k</i> <sub>2</sub> (rel)	~ 470 000	61	9.9	≡ 1.00

Die cyclischen Strukturelemente des Maleinsäureanhydrids und Benzochinons vermögen demnach die markierten Doppelbindungen für die Sechsring-Cycloaddition stärker zu aktivieren als eine *cis*-1.2-Dicyan-Anordnung.

Das hochreaktive TCNE enthält formal zwei *cis*-Dinitril-Strukturelemente. Es erschien daher von Interesse, die dienophile Aktivität der Verbindung C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (**1**), des Dianhydrids der Äthylentetracarbonsäure, zu prüfen. Man kann sich **1** aus zwei der stärker aktivierenden cyclischen Anhydrideinheiten zusammengesetzt denken. **1** sollte nach den Werten der Tab. 1 ein Rekorddienophil darstellen.

### A. Versuche zur Darstellung von **1** aus Äthylentetracarbonsäure (**3**)

Frühere Untersuchungen von Staudinger und Kreis<sup>5)</sup>, **3** zu **1** zu entwässern, waren fehlgeschlagen; nach Kochen von **3** mit Acetylchlorid und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung wurde nur **3** isoliert.

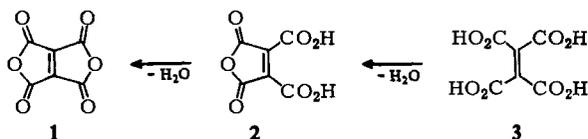
<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. B. Schröder, Univ. München 1965.

<sup>2)</sup> Aus der Diplomarbeit R. Wiemer, Univ. München 1963.

<sup>3)</sup> IV. Mittel.: J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Letters [London] 1966, 731; V. Mittel.: J. Sauer und G. Heinrichs, ebenda 1966, 4979.

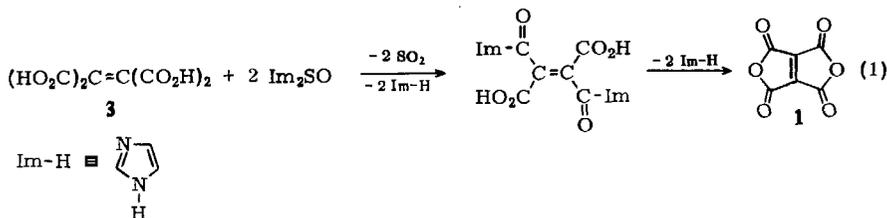
<sup>4)</sup> J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

<sup>5)</sup> H. Staudinger und W. Kreis, Helv. chim. Acta 6, 321 (1923).

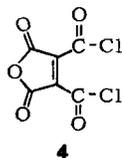


Da in **1** sechs  $sp^2$ -Zentren mit Soll-Bindungswinkeln von  $120^\circ$  in zwei anellierte 5-Ringe eingebaut sind, die spannungsfrei Bindungswinkel von  $109^\circ$  aufweisen, dürfte **1** infolge der erheblichen Winkelspannung zu solvolytischen Ringöffnungen neigen; die Überführung **3**  $\rightarrow$  **1** und Isolierung von **1** muß also unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Aussichtsvoll für eine Anhydrierung von **3** zu **1** erschien die Imidazolid-Methode von *Staab*<sup>6)</sup>. Schema (1) wurde dabei der Stöchiometrie zugrunde gelegt. Das freigesetzte Imidazol bildete mit **3** ein Bis-Salz, das aus dem Solvens Tetrahydrofuran ausfiel. Es gelang jedoch nicht,



definierte Verbindungen zu isolieren. Auch Abfangversuche mit dem sehr reaktiven 9.10-Dimethyl-anthracen<sup>4)</sup> blieben erfolglos. Vermutlich läßt sich, wie die Versuche unter B. zeigen, ein Anhydriding zu **2** schließen; die Winkelspannung in **1** unterdrückt dagegen einen zweiten Ringschluß, wahrscheinlich zugunsten einer Polyanhydridbildung.



Auch der Versuch, 1,2-Bis-chloroformyl-maleinsäureanhydrid (**4**)<sup>7)</sup>, in dem bereits ein Anhydriding geschlossen ist, mit wasserfreier Oxalsäure in **1** zu überführen, blieb erfolglos. Außer harzigen Produkten waren keine definierten Verbindungen zu isolieren; Abfangversuche mit 9.10-Dimethyl-anthracen verliefen gleichfalls negativ.

## B. Versuche zur Darstellung von **1** durch Retro-Diels-Alder-Reaktion; Nachweis von **1** in Lösung

Die vielfach unter milden Bedingungen in Lösung, zumeist jedoch erst beim Erhitzen auf  $200\text{--}400^\circ$  verlaufende Retro-Diels-Alder-Reaktion bietet zuweilen einen präparativen Zugang zu sonst nur schwer synthetisierbaren Verbindungen<sup>8)</sup>. Speziell in der Reihe der Furan-, Fulven- und Anthracen-Addukte findet man hohe Spaltungstendenz.

Extrem leicht erfolgt die Retro-Spaltung im System 9.10-Dimethoxy-anthracen bzw. 9-Methoxy-anthracen/TCNE. Beim Vereinigen etwa  $0.04 \text{ m}$  Dioxanlösungen von Dialkoxyanthracen und TCNE erhält man die smaragdgrüne Lösung des Charge-Transfer-Komplexes ( $\lambda_{\text{max}}$   $740 \text{ m}\mu$ ); die Extinktion nimmt auch bei 20stdg. Rückflußkochen nicht ab. Engt man i. Vak. zur Trockne ein, so läßt sich in quantitativer Ausbeute ein praktisch farbloses Kristallpulver isolieren, dessen IR-Spektrum ein-

<sup>6)</sup> H. A. Staab, G. Walther und W. Rohr, Chem. Ber. **95**, 2073 (1962); H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 351 (1962); H. A. Staab und K. Wendel, Angew. Chem. **73**, 26 (1961).

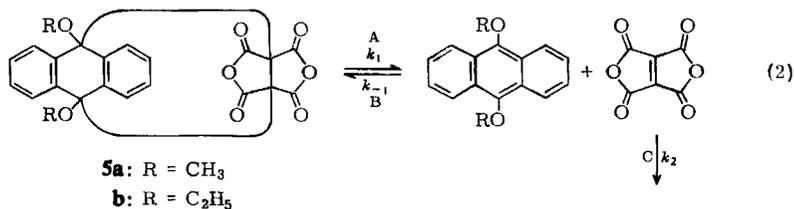
<sup>7)</sup> R. Malachowsky und Z. J. Sienkiewiczowa, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 29 (1935).

<sup>8)</sup> J. Sauer, Angew. Chem. **78**, 233 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 211 (1966).

deutig von dem der Ausgangskomponenten verschieden ist. Ein als KBr-Preßling aufgenommenes UV-Spektrum zeigt nur andeutungsweise die charakteristischen Absorptionsbanden des 9.10-Dimethoxy-anthracens nahe  $400 \text{ m}\mu$ . Beim Auflösen ( $10^{-3} \text{ m}$  Lösung) tritt dagegen unmeßbar rasch und vollständig der Zerfall in das Anthracen-Derivat und TCNE ein. Die UV-spektroskopische Verfolgung beim Addukt aus 9-Methoxy-anthracen und TCNE in  $3 - 24 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  Methylenchlorid-Lösung zeigte, daß hier ein Zerfallsgleichgewicht vorliegt ( $K = 5.7 \pm 0.15 \cdot 10^{-4} [\text{Mol/l}], 20^\circ$ ). Das freie TCNE läßt sich mit 9.10-Dimethyl-anthracen, dessen TCNE-Addukt in Lösung stabil ist, quantitativ abfangen, wobei 9-Methoxy-anthracen freigesetzt wird. Die Sechsring-Cycloadditionen und Adduktspaltungen verlaufen also in den beiden skizzierten Beispielen sehr rasch.

Es handelt sich hierbei um ein allgemeines Phänomen<sup>2)</sup>. Die TCNE-Addukte beispielsweise des 9-Chlor- und 9-Phenyl-anthracens zeigen in Lösung die gleiche Labilität; die Spaltungsgeschwindigkeit liegt allerdings hier im meßbaren Bereich. Auch die Diels-Alder-Addukte anderer sehr reaktiver Dienophile, des Dicyanmaleinsäureimids oder Tricyanäthylens, mit 9- und 9.10-substituierten Anthracenen zerfallen vielfach in Lösung.

Nach den oben gewonnenen Erfahrungen sollten sich die Addukte **5** aus 9.10-Dialkoxy-anthracenen und **1** für eine Gewinnung von **1** durch Retro-Diels-Alder-Spaltung eignen (Formelschema 2).



Die Synthese von **5** gelingt in guten Ausbeuten in einer Eintopfreaktion. Läßt man überschüssiges Acetylchlorid in Äther oder Aceton als Solvens eine Stunde bei Raumtemperatur auf **3** einwirken, so erhält man nach Zusatz von 9.10-Dimethoxy-anthracen in Methylenchlorid eine blutrote Lösung ( $\lambda_{\text{max}} \sim 520 \text{ m}\mu$ ), deren Farbe langsam verbleißt; farblose Kristalle scheiden sich aus. In 72- bzw. 82-proz. Ausbeute isoliert man, bereits analysenrein, das Addukt **5a**, das im IR-Spektrum die typische Doppelbande cyclischer Anhydride, beim raschen Lösen in Dioxan nicht die charakteristischen UV-Banden des 9.10-Dimethoxy-anthracens aufweist. **5b** läßt sich analog zu 98% gewinnen.

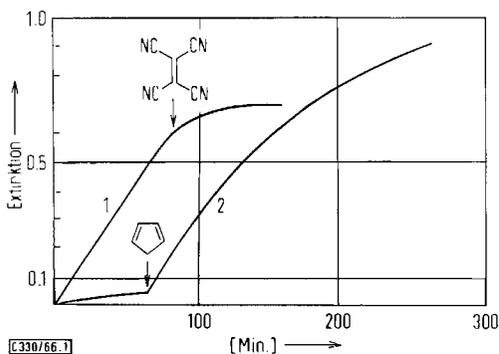
Daß die Reaktion nicht über die Bildung von **1** aus **3** verläuft, beweist die Farbe des intermediär auftretenden blutroten Charge-Transfer-Komplexes. Das Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} 520 \text{ m}\mu$ ) liegt für einen Molekülkomplex von **1** zu kurzwellig; der Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex aus 9.10-Dimethoxy-anthracen und TCNE, das in der Akzeptorstärke **1** vergleichbar sein sollte, zeigt eine wesentlich längerwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} 790 \text{ m}\mu$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Der Molekülkomplex mit 1.2-Bis-phenoxy-carbonyl-maleinsäureanhydrid, das in der Akzeptorstärke **2** ähnlich sein dürfte, absorbiert in Methylenchlorid bei  $565 \text{ m}\mu$ <sup>2)</sup>. Vermutlich bildet sich also intermediär bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf **3** das Monoanhydrid **2**, das als reaktives Dienophil eine Cycloaddition mit dem Anthracen-Derivat eingeht; im Addukt wird dann durch überschüssiges Acetylchlorid der zweite Anhydridring zum schwerlöslichen **5** geschlossen.

Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) bildet bereits bei Raumtemp. mit Acetylchlorid ein Bis-anhydrid<sup>5)</sup>; die Winkelspannung ist in den Bis-anhydriden **5a** und **5b** wegen des Fehlens zweier  $sp^2$ -Zentren geringer, so daß im Gegensatz zu **2** der doppelte Ringschluß gelingt.

Beim Lösen der Addukte **5** in wasserfreiem Dioxan treten allmählich die typischen Absorptionsbanden der Anthracen-Derivate auf, wobei sehr langsam ein Endwert angestrebt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion läßt sich leicht UV-spektroskopisch verfolgen.

Selbst in  $10^{-3}$  m Lösung zerfällt **5a** nur zu etwa 20%. Falls das im Formelschema (2) wiedergegebene Zerfallsgleichgewicht, das **1** als Bruchstück vorsieht, Realität besitzt und das dabei auftretende **1** hohe Dienophilaktivität aufweist, so sollte man **1** aus dem Zerfallsgleichgewicht herausfangen können. Für eine solche Abfangreaktion empfehlen sich naturgemäß reaktive Diene; die Rückreaktion B sollte sich in Gegenwart eines hinreichend großen Dien-Überschusses völlig unterdrücken lassen, so daß **5a** in einer sauberen Reaktion 1. Ordnung zerfällt ( $RG$  für C >  $RG$  für A und B).

Die Abbildung zeigt qualitativ, daß der Zerfall von **5a** durch Zusatz von 1–2 Mol-äquiv. Cyclopentadien, einem sehr reaktiven Dien<sup>4)</sup>, stark beschleunigt wird (Kurve 2); setzt man umgekehrt dem Reaktionsgemisch, das bereits das Dien enthält, TCNE zu, welches Cyclopentadien abfängt, so beobachtet man wiederum nur mehr den langsamen Eigenzerfall von **5a** (Kurve 1).



Zerfall von **5a** in Dioxan ( $10^{-4}$  m). Kurve 1: Zerfall mit 1 Äquiv. Cyclopentadien; Zusatz von TCNE bei ↓. Kurve 2: Zerfall ohne Cyclopentadien; Zusatz von Cyclopentadien bei ↓.

Die quantitative kinetische Untersuchung zeigte, daß in Gegenwart von Cyclopentadien in Dioxan oder Aceton der Zerfall von **5a** in der Tat streng bis zu hohen Umsätzen dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorcht. Die  $RG$ -Konstanten sind unabhängig vom Cyclopentadien-Überschuß; dies schließt eine, allerdings recht unwahrscheinliche, bimolekulare Umsetzung von **5a** mit dem Dien unter Freisetzung von 9.10-Dimethoxy-anthracen aus (Tab. 2).

Mit dem wesentlich reaktionsträgeren 2.3-Dimethyl-butadien<sup>9)</sup> kann man die Rückreaktion B erst in Gegenwart eines großen Abfänger-Überschusses unterdrücken. Der

<sup>9)</sup> Dissertat. D. Lang, Univ. München, 1963.

dabei erhaltene  $k_1$ -Wert stimmt mit den in Gegenwart von Cyclopentadien erhaltenen befriedigend überein. Der unimolekulare Zerfall von **5a** ist also unabhängig von der Natur des Abfängers.

Tab. 2. Zerfall von **5a** in Dioxan (Nr. 1–5, 13) bzw. Aceton (Nr. 6–12) in Gegenwart von Cyclopentadien (Nr. 1–11) bzw. 2,3-Dimethyl-butadien (Nr. 13) bei 39.2°

Nr.	$10^4 \cdot k_1$ (sec <sup>-1</sup> )	Anfangskonz. <b>5a</b> 10 <sup>4</sup> Mol/l	Mol/l Dien	Mol-Äquivv. Dien
1	1.45	0.90	1.44	1.60
2	1.54	8.80	14.5	1.65
3	1.57	9.80	275	28
4	1.47	7.50	490	65
5	1.51	10.1	766	76
6	0.87	12.3	15.3	1.25
7	0.88	11.7	43.2	3.69
8	0.89	12.5	270	21.6
9	0.80	11.4	2 440	214
10	0.87	12.3	6 590	537
11	0.83	12.0	12 200	1 020
12	0.89	1.10	0	0
13	1.32	10.0	1 300	130

**5b** ( $k_1 = 1.68 \cdot 10^{-3}$  (sec<sup>-1</sup>), 40°, Dioxan) spaltet etwa 10mal rascher als **5a**; vermutlich erleichtert der größere Raumbedarf der 9.10-ständigen Äthoxygruppen die Spaltung.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der  $k_1$ -Werte zwischen 30 und 50° ermittelten Aktivierungsparameter liegen für **5a** in Dioxan bei  $\Delta H^\ddagger = 27.2$  kcal/Mol und  $\Delta S^\ddagger = +11$  Clausius. Die Aktivierungsentropie ist erwartungsgemäß positiv, da bei der Adduktspaltung Translations- und Rotationsfreiheitsgrade frei werden.

Die bereits unter milden Bedingungen in Lösung auftretende Spaltung der Addukte **5** in die Komponenten ließ hoffen, durch Pyrolyse bei erhöhter Temperatur das Molekül **1** in Substanz gewinnen zu können. **5a** erwies sich indes als äußerst thermostabil. Bei 400°/10<sup>-2</sup> Torr tritt praktisch unzersetzt Sublimation ein; oberhalb 500° dagegen findet vollständige Zersetzung statt. Im Pyrolysat konnte kein **1** nachgewiesen werden, das an seiner Fähigkeit zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen leicht erkennbar sein müßte.

Durch die vorliegende kinetische Studie ist die Existenzfähigkeit des Moleküls C<sub>6</sub>O<sub>6</sub> in Lösung eindeutig erwiesen. Die kinetischen Untersuchungen ließen sich durch präparative Abfangversuche untermauern<sup>10</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchung herzlich. B. Schröder schuldet der Max-Buchner-Forschungsstiftung Dank für ein Stipendium.

<sup>10</sup> Siehe nachsteh. Mitteil.: J. Sauer, B. Schröder und A. Mielert, Chem. Ber. **100**, 315 (1967).

## Beschreibung der Versuche

UV-Messungen wurden mit dem Zeiss-Gerät PMQ II, IR-Untersuchungen mit dem Leitz-Infrarot-Spektrographen Modell III vorgenommen. Schmp.- und Sdp.-Angaben sind unkorrigiert.

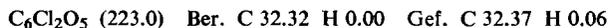
### 1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

*Dioxan* wurde nach *Stumpf*<sup>11)</sup>, *Methylenchlorid* durch mehrmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen über  $P_2O_5$  und Feinfraktionierung (Sdp.<sub>720</sub> 39.0°,  $n_D^{20}$  1.4242), *Aceton* nach Trocknung über  $CaCl_2$  durch Feinfraktionierung (Sdp.<sub>720</sub> 55°,  $n_D^{20}$  1.3588) gereinigt.

*Äthylentetracarbonsäure* (**3**) war aus Malonsäure-diäthylester über Äthylentetracarbonsäure-ester<sup>12)</sup> zugänglich. Die Freisetzung von **3** aus dem Dikaliumsalz ließ sich entgegen Literaturangaben<sup>7)</sup> statt mit 82% nur mit 55% Ausb. durchführen.

*Tetracyanäthylen*<sup>13)</sup> zeigte nach mehrfachem Sublimieren i. Vak. Schmp. 196–198° (Lit.<sup>13)</sup>: 198–200°) und  $\epsilon_{266} = 14700$  (in Methylenchlorid).

*1.2-Bis-chlorformyl-maleinsäureanhydrid* (**4**)<sup>7)</sup>: Unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß mischte man bei Raumtemp. unter Stickstoff 60 g  $POCl_3$ , 20 g **3** und 60 g  $PCl_5$ . Innerhalb 1 Stde. fügte man abwechselnd portionsweise insgesamt 90 g **3** und 270 g  $PCl_5$  zu und erwärmte anschließend 1/2 Stde. auf 50°. Ungelöste Anteile wurden über eine Umkehrfritte abgesaugt, das flüssige Reaktionsgemisch fraktionierte man zweimal i. Vak.: Maximal 78 g (65%) eines blaßgelben Öls, Sdp.<sub>0.7–1.0</sub> 102–107°. Im IR breite Doppelbande bei 1780 bzw. 1850/cm.



*9-Methoxy-anthracen*<sup>14)</sup> zeigte, mehrfach aus Cyclohexan umgelöst, Schmp. 96–97° (Lit.<sup>14)</sup>: 94°), und in Dioxan  $\epsilon_{390} = 7490$ ,  $\epsilon_{370} = 8560$ ,  $\epsilon_{352} = 5470$ .

*9.10-Dimethoxy-anthracen*<sup>15)</sup>: Nach 10min. Rückflußkochen einer Mischung von 50.0 g feingepulvertem *Anthrachinon*, 100 g *Zinkstaub*, 100 ccm Äthanol und 500 ccm 20-proz. *Natronlauge* erhielt man eine tief rotschwarze Lösung. Innerhalb 90 Min. ließ man 130 ccm *Dimethylsulfat* zufließen; die Temperatur soll dabei 35° nicht übersteigen. Das nun gelbe Reaktionsgemisch wurde über eine Glasfritte abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Den trocken gepreßten Filtrerrückstand kochte man mehrmals mit  $CH_2Cl_2$  aus, bis die Extrakte nur mehr schwach fluoreszierten. Man konnte so 29.2 g (51%) *9.10-Dimethoxy-anthracen* mit Schmp. 201–203° (Lit.<sup>15)</sup>: Schmp. 202°) isolieren, das laut UV-Spektrum 99-proz. war. Langwellige Absorptionsbanden der Reinsubstanz in Dioxan:  $\epsilon_{405} = 7790$ ,  $\epsilon_{383} = 9030$ ,  $\epsilon_{363} = 5910$ ,  $\epsilon_{350} = 3070$ .

*9.10-Diäthoxy-anthracen*: Man stelle, wie vorstehend beschrieben, aus 30.0 g *Anthrachinon* die Küpe her, setze mit 70 ccm *Diäthylsulfat* um und bewahre anschließend unter gelegentlichem Umschütteln noch 60 Stdn. bei Raumtemp. auf. Die für 9.10-Dimethoxy-anthracen beschriebene Aufarbeitung lieferte nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol (Aktivkohle) 21.5 g (56%) grobe, blaßgelbe Nadeln, Schmp. 148–150° (Lit.<sup>15)</sup>: 148°).

<sup>11)</sup> *W. Stumpf*, Chemie und Anwendungen des 1.4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1956.

<sup>12)</sup> *B. B. Corson* und *W. L. Benson*, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 273 (1957).

<sup>13)</sup> *R. A. Carboni*, Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, S. 877 (1963).

<sup>14)</sup> *K. H. Meyer* und *H. Schlösser*, Liebigs Ann. Chem. **420**, 126 (1919).

<sup>15)</sup> *K. H. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **379**, 37 (1911).

## 2. Versuche zur Umwandlung von 3 in 1

Umsetzung von Äthyltetracarbonsäure mit Thionyl- und Carbonyl-diimidazol: Aus 60.3 mMol Imidazol und 15 mMol Thionylchlorid bereitete man sich in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran *N.N'*-Thionyl-diimidazol<sup>6)</sup>. Nach 15 min. Aufbewahren bei Raumtemp. filtrierte man unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in eine Lösung von 25 mMol 3 in 100 ccm Tetrahydrofuran; die Lösung färbte sich dabei unter Erwärmung auf etwa 40° tiefrot, SO<sub>2</sub> wurde entwickelt, ein farbloser Niederschlag schied sich ab. Nach 30 Min. wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Die rote Lösung dampfte man schonend i. Vak. zur Trockne, wobei 1.30 g eines roten Öls hinterblieben. Versuche, durch vorsichtige Destillation oder Sublimation i. Vak. zu definierten Verbindungen zu gelangen, schlugen fehl. Die Zugabe einer gewogenen Menge an 9.10-Dimethyl-anthracen zur Reaktionslösung zeigte bei der UV-spektroskopischen Gehaltsbestimmung des Anthracen-Derivats, daß maximal 1% aktives Dienophil im Reaktionsgemisch gebildet worden waren.

Die oben abfiltrierte farblose Festsubstanz (5.18 g, Zers.-P. 105°) dürfte das *Bis-imidazol-salz* von 3 darstellen. Die Elementaranalyse entspricht einem Verhältnis Imidazol: 3 = 1.74:1. Das gleiche Salz mit identischen Analysenwerten kann auch beim Vereinigen von Lösungen des Imidazols mit 3 in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 2:1 gewonnen werden.

Gef. C 39.87, 40.56 H 3.84, 4.43 N 14.86, 15.18

Die analoge Umsetzung von 3 mit *N.N'*-Carbonyl-diimidazol ergab ebenfalls nur ein rotes Öl, woraus keine definierten Verbindungen erhältlich waren. Abfangversuche mit 9.10-Dimethyl-anthracen zeigten an, daß bei der Umsetzung kein reaktives Dienophil entstanden war.

Umsetzung von 1.2-Bis-chlorformyl-maleinsäureanhydrid (4) mit wasserfreier Oxalsäure<sup>16)</sup>: Ein mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehener Rundkolben stand mit einer Gasbürette (Paraffinölfüllung) in Verbindung. Man gab unter Feuchtigkeitsausschluß eine blutrote Lösung von 18.8 mMol 4 in 45 ccm absol. Xylol zur mechanisch gerührten Suspension von 18.5 mMol wasserfreier Oxalsäure in 45 ccm Xylol. Innerhalb 30 Min. wurde zum Sieden erhitzt und diese Temp. 1 Stde. eingehalten. Dabei entwickelten sich 86% der Gasmenge, die für eine Abspaltung von 2 Moläquiv. HCl und je 1 Moläquiv. CO bzw. CO<sub>2</sub> zu erwarten war. Aus der sich dunkelbraun verfärbenden Mischung schieden sich schwarzbraune Flocken ab. Man saugte am nächsten Morgen ab und brachte die Xylollösung im Meßkolben auf ein definiertes Volumen. Ein Anteil davon wurde mit einer eingewogenen Menge 9.10-Dimethyl-anthracen umgesetzt; die UV-spektroskopische Messung zeigte 24% an aktivem Dienophil an, die potentiometrische Chloridtitration mit 0.1*n* AgNO<sub>3</sub> 18% an nicht umgesetztem 4. Definierte Produkte waren nicht isolierbar.

## 3. Versuche zur Gewinnung von 1 durch Retro-Diels-Alder-Reaktion

Umsetzung von 9-Methoxy-anthracen mit TCNE: Je 1.00 mMol 9-Methoxy-anthracen und TCNE ergaben eine klare, hellgrüne Lösung in 20 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Zusatz von 25 ccm trockenem Cyclohexan setzte langsam Kristallabscheidung ein. Nach 24 Stdn. ließen sich 83–84% des farblosen 1:1-Addukts absaugen, Schmp. 188.5–190° (tiefgrüne Schmelze).

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O (336.3) Ber. C 74.99 H 3.60 N 16.66 Gef. C 75.04 H 3.67 N 16.44

IR (KBr): Starke Absorptionen bei 1458, 1253, 1081, 975, 769, 759 und 746/cm, die in den Ausgangskomponenten nicht oder nicht in dieser Stärke vorhanden sind.

Spaltung des Diels-Alder-Adduktes aus 9-Methoxy-anthracen und TCNE: 0.500 mMol des Addukts lösten sich in 11 ccm Methylenchlorid mit grüner Farbe. Bei Zugabe der äquiv.

<sup>16)</sup> H. T. Clarke und A. W. Davis, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 421 (1956).

Menge an *9.10-Dimethyl-anthracen* in 2.0 ccm Methylenchlorid trat augenblicklich Entfärbung ein; die Lösung enthielt laut UV-Analyse die dem Addukt entsprechende Menge an *9-Methoxy-anthracen*. Man engte i. Vak. zur Trockne ein und wusch den festen Rückstand zweimal mit 10 ccm siedendem Cyclohexan. Es hinterblieben 97% des *Diels-Alder-Addukts aus 9.10-Dimethyl-anthracen und TCNE*, das laut IR-Vergleich mit einer authent. Probe<sup>4)</sup> identisch war.

Zur quantitat. Bestimmung der Dissoziationskonstante wurden acht genaue Einwaagen des Addukts zwischen 1 und 8 mg in 10.0 ccm Methylenchlorid gelöst; man bestimmte sofort die Extinktion der Absorptionsbanden bei 390.5, 370 und 352  $\mu$  (20°).

*Umsetzung von 9.10-Dimethoxy-anthracen mit Tetracyanäthylen*

a) *In Dioxan*: Beim Vereinen einer Lösung von 238.3 mg (1.00 mMol) des *Anthracen-Derivats* in 15 ccm Dioxan mit der von 128.0 mg (1.00 mMol) *TCNE* in 10 ccm Dioxan erhielt man eine tiefgrüne Lösung. Engte man i. Vak. zur Trockne ein, so ließ sich in praktisch quantitat. Ausb. das farblose *Diels-Alder-Addukt* isolieren, das jedoch hartnäckig Spuren Lösungsmittel festhielt, so daß keine korrekten Analysenwerte erhalten werden konnten.

b) *In Methylenchlorid*: Die smaragdgrüne Lösung von je 1.00 mMol *9.10-Dimethoxy-anthracen und TCNE* in 20 ccm Methylenchlorid versetzte man mit 20–25 ccm Cyclohexan; es schieden sich unter Farbaufhellung die farblosen Kristalle des Addukts (72%) aus, die bei 161–163° schmelzen (tiefgrüne Schmelze). Eine scharf getrocknete Probe zeigte richtige Analysenwerte.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$  (366.4) Ber. C 72.12 H 3.85 N 15.30 Gef. C 71.98 H 4.03 N 15.33

IR (KBr): 1458, 1253, 1108, 1065, 964 und 761/cm; typische Absorptionen der Ausgangskomponenten fehlten. Beim Versuch einer Vakuumsublimation trat partielle Zersetzung ein; *TCNE* sublimierte leichter als das *Anthracen-Derivat*, am Kühlfinger kondensierte ein Gemisch von *TCNE* und *Diels-Alder-Addukt*, der Rückstand bestand aus reinem *9.10-Dimethoxy-anthracen*.

*Darstellung von 5a*

a) *In Aceton/Methylenchlorid*: 25.0 g (122 mMol) **3** ließ man mit 25 ccm *Acetylchlorid* in 50 ccm trockenem Aceton eine Stde. bei Raumtemp. stehen und versetzte anschließend mit 10.0 g (42 mMol) *9.10-Dimethoxy-anthracen* in 245 ccm Methylenchlorid. Die tiefrote Lösung schied über Nacht unter Farbaufhellung farblose Kristalle ab, die nach einer Woche abgesaugt wurden. Nach Waschen mit heißem Aceton 13.9 g (82%) analysenreines **5a**, Zers.-P. 179–181°.

$C_{22}H_{14}O_8$  (406.3) Ber. C 65.03 H 3.47 Gef. C 64.94 H 3.50

IR (KBr): 1907, 1858, 1812 (C = O), weitere starke Banden bei 1252, 1209, 1100, 1015, 980, 935 und 770/cm.

b) *In Äther/Methylenchlorid*: 2.00 g (9.80 mMol) **3** wurden wie unter a) mit 5.0 ccm *Acetylchlorid* umgesetzt (50 ccm Äther als Solvens) und anschließend mit 1.80 g (7.56 mMol) *9.10-Dimethoxy-anthracen* in 50 ccm Methylenchlorid versetzt. Die hellrote Lösung hatte nach 10tägigem Aufbewahren bei 20° 2.20 g (72%) analysenreines **5a** abgeschieden, identisch im IR-Spektrum mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

*Darstellung von 5b*: Die Mischung von 13.0 g (63.8 mMol) **3**, 15 ccm *Acetylchlorid* und 30 ccm Aceton wurde 25 Min. bei Raumtemp. aufbewahrt, anschließend mit 6.60 g (24.8 mMol) *9.10-Diäthoxy-anthracen* in 120 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach 24 Stdn. hatten sich 10.5 g (98%) analysenreines **5b** abgeschieden, Zers.-P. 220–240°.

$C_{24}H_{18}O_8$  (434.4) Ber. C 66.35 H 4.18 Gef. C 66.30 H 4.21

IR (KBr): 1889, 1824/cm (C = O), weitere starke Banden bei 1242, 1210, 992 und 929/cm.

#### 4. Kinetische Messungen — Retro-Diels-Alder-Reaktion von 5a und 5b in Lösung

Um die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls von **5a** bzw. **5b** zu ermitteln, wurden jeweils etwa 5 mg der Addukte mit 10.0 ccm thermostatisiertem Solvens geschüttelt; anschließend filtrierte man und überführte die klaren Lösungen, teilweise nach Zusatz einer genau eingewogenen Menge des Abfängers in thermostatisierte Meßküvetten. Die Zunahme der Konzentration an Anthracen-Derivat ließ sich spektrophotometrisch verfolgen (Meßwellenlängen: 381.5 m $\mu$  in Aceton bzw. 383 m $\mu$  in Dioxan für **5a**, 384.5 m $\mu$  in Dioxan für **5b**). Die Anfangskonzentration an Addukt wurde aus dem Endwert an Anthracen-Abkömmling ermittelt. Für jede Kinetik wurden etwa 20–25 Meßpunkte genommen, die Abweichungen der  $k_1$ -Werte lagen innerhalb einer Meßreihe bei  $\pm 2\%$ . Gemessen wurde in der Regel zwischen 5 und 85% Umsatz, die graphische Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ergab saubere Geraden. Die Aktivierungsparameter des Zerfalls von **5a** in Dioxan wurden durch Messung der  $k_1$ -Werte bei 50.0, 39.2 und 29.9° bestimmt. Die Berechnung erfolgte wie früher<sup>4)</sup> angegeben. Die bei 50.0 und 29.9° durchgeführten kinetischen Versuche wurden im gleichen Konzentrationsbereich wie die der Tab. 2 ausgeführt.

[330/66]