

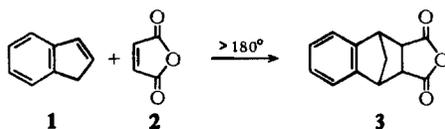
Wolfgang Metzner<sup>1)</sup>, Hans Partale und Carl Heinrich Krauch

## Photoaddition von Malein- und Dimethylmaleinsäureanhydrid an Inden und 2-Chlor-inden

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr  
(Eingegangen am 25. März 1967)

Maleinsäureanhydrid (2) und Dimethylmaleinsäureanhydrid reagieren photochemisch mit Inden (1) und 2-Chlor-inden. Statt der bei 20° in Gegenwart von Benzophenon als Photosensibilisator bevorzugt ablaufenden Copolymerisation von 1 und 2 bildet sich bei -70° ausschließlich das Cycloaddukt 4.

Bei der thermischen Umsetzung von Inden (1) mit Maleinsäureanhydrid (2) entstehen Copolymere und das 1.4-Methano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-an-



hydrid (3)<sup>2)</sup>. Zum Mechanismus dieser Reaktion liegen zahlreiche Arbeiten<sup>2-7)</sup> vor. Das photochemische Verhalten des Systems 1/2 ist jedoch bisher unbekannt und wurde deshalb von uns im Rahmen unserer Arbeiten zur Photochemie des Indens<sup>8-10)</sup> untersucht.

Nach Belichtung von 1 und 2 bei Raumtemperatur in Aceton erhielten wir ein Copolymerisat mit gleichen Eigenschaften wie das thermisch hergestellte. Auch in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator läuft die Copolymerisation bevorzugt ab. Daneben entsteht jedoch in 9proz. Ausbeute das 1:1-Cycloaddukt 4. Bei -70° ist der Unterschied zwischen der unsensibilisierten und der sensibilisierten Reaktion deutlicher: Während unsensibilisiert ebenfalls nur Copolymere entstehen, bildet sich in Gegenwart von Benzophenon das Cycloaddukt 4 in 86proz. Ausbeute. Die photosensibilisierte Umsetzung von 2 mit 2-Chlor-inden lieferte das Cycloaddukt 5 bereits bei 20° mit 57% Ausbeute.

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Krefeld-Uerdingen.

<sup>2)</sup> K. Alder, F. Pascher und H. Vagt, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1501 (1942).

<sup>3)</sup> Th. Wagner-Jauregg, Liebigs Ann. Chem. 491, 1 (1931).

<sup>4)</sup> K. Alder und M. Fremery, Tetrahedron [London] 14, 190 (1961).

<sup>5)</sup> J. A. Berson und J. W. Patton, J. Amer. chem. Soc. 84, 3406 (1962).

<sup>6)</sup> J. A. Berson und G. B. Aspelin, Tetrahedron [London] 20, 2697 (1964).

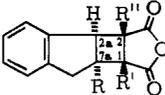
<sup>7)</sup> N. S. Isaacs, Canad. J. Chem. 44, 415 (1966).

<sup>8)</sup> G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch, Chem. Ber. 95, 1642 (1962).

<sup>9)</sup> C. H. Krauch und W. Metzner, Chem. Ber. 98, 2762 (1965).

<sup>10)</sup> C. H. Krauch und W. Metzner, Chem. Ber. 99, 88 (1966).

|          | R  | R'              | R''             |
|----------|----|-----------------|-----------------|
| <b>4</b> | H  | H               | H               |
| <b>5</b> | Cl | H               | H               |
| <b>6</b> | H  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| <b>7</b> | Cl | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |



Mit Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMMA) anstelle von **2** erhielten wir photosensibilisiert aus **1** schon bei 20° das Cycloaddukt **6** in hoher Ausbeute (92%). Unter gleichen Bedingungen zeigt DMMA jedoch nur geringe Neigung, mit 2-Chlor-inden das Cycloaddukt **7** (Ausbeute 10%) zu bilden. Bevorzugt tritt hier die bekannte Photodimerisation des Anhydrids<sup>8)</sup> ein. In beiden Fällen beobachteten wir keine Copolymerisation.

Die Cyclobutanstrukturen der Verbindungen **4**–**7** konnten auf spektroskopischem Wege gesichert werden. So zeigen die Addukte keine UV-Absorption unterhalb  $35.5 \cdot 10^3/\text{cm}$ , bei kürzeren Wellen jedoch ein Aromaten-Spektrum. Aus den IR-Spektren läßt sich kein Hinweis auf das Vorliegen einer olefinischen Doppelbindung entnehmen. Darüber hinaus erwiesen sich die Addukte gegen Br<sub>2</sub>/Eisessig als gesättigt. Die Cyclobutanstruktur von **4**–**7** ergibt sich weiter aus den NMR-Spektren (Tab.).

Für **4** konnte die *anti*-C<sub>4</sub>-Cyclostruktur durch Ozonabbau zur *cis.trans.cis*-Cyclobutan-tetracarbonsäure bewiesen werden. Damit in Übereinstimmung sind die Kopplungskonstanten  $J_{\text{HR}} = 7 \text{ Hz}$  als vicinale *cis*-Kopplung und  $J_{\text{HR}''} = 3 \text{ Hz}$  als vicinale *trans*-Kopplung am Vierring<sup>11)</sup>. Das gleiche gilt für **5**:  $J_{\text{HR}''} = 2.8$ ,  $J_{\text{HR}'} = -1.2 \text{ Hz}$ . Für die *anti*-Konfiguration von **6** spricht die Lage der Methylgruppensignale um  $9 \tau$  (Vergleichsspektren s. 1. c.<sup>12)</sup>. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei **7**, hier ist jedoch das Signal von R' durch das benachbarte Chloratom nach  $8.62 \tau$  verschoben.

Während aus **4** und **6** durch Kochen mit 10proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und nachfolgendes Ansäuern mit HCl die entsprechenden Dicarbonsäuren erhalten wurden, ergab gleichartiges Arbeiten bei **5** eine chlorfreie Verbindung. Nach Analyse, Molgewicht und IR-Spektrum (CO-Banden bei 1775 ( $\gamma$ -Lacton); 1735 (Carbonsäure); OH-Bande bei 3360/cm) handelt es sich dabei um eine Lactoncarbonsäure (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>; Schmp. 241–243°). Die Dicarbonsäure von **5** erhielten wir durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Unter gleichen Bedingungen ergab **7** eine chlorfreie Lactoncarbonsäure (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; Schmp. 220–221°).

Kürzlich haben wir über die unter HCl-Abspaltung verlaufende thermische Umwandlung von Halogencyclobutanen in 1,3-Diene berichtet<sup>9,10)</sup>. Bei dem Versuch, mit dieser Methode aus **5** das Indenyl-(2)-maleinsäureanhydrid darzustellen, entwickelte sich beim Erhitzen auf 200° zwar Chlorwasserstoff, doch konnten wir nur gelbgrün fluoreszierende Harze isolieren.

In der Literatur wurde ein C<sub>4</sub>-Cycloaddukt aus Inden und Maleinsäureanhydrid mehrfach als Zwischenprodukt bei der Bildung von **3** diskutiert<sup>6,7)</sup>. Anlaß hierzu war die Annahme, daß die thermische Umlagerung vom Bicyclo[3.2.0]hepten- in das Bicyclo[2.2.1]hepten-System<sup>6)</sup> im Falle eines solchen, damals noch nicht dargestellten

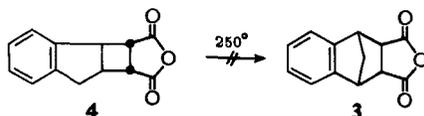
11) H. Weitkamp und F. Korte, Tetrahedron Suppl. [London] 7, 75 (1966).

12) G. O. Schenck, J. Kuhls und C. H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. 693, 20 (1966).

NMR-Signallagen und Kopplungskonstanten der Addukte 4-7  
 $\tau$  [ppm, bez. auf TMS als inneren Standard = 10];  $J$  [Hz]; 60 MHz

| Substanz | R  | R'              | R''             | H  | CH <sub>2</sub>                  | R      | R'  | R''                                       | Lösungsmittel         |
|----------|----|-----------------|-----------------|--|----------------------------------|--------|---|---|-----------------------|
| 4        | H  | H               | H               | 5.92<br>$J_{HR}$ 7<br>$J_{HR''}$ 3       |                                  |        |   |   | Aceton-d <sub>6</sub> |
|          |    |                 |                 |  | Multipllett zwischen 6.3 und 6.8 |        |   |   |                       |
| 5        | Cl | H               | H               | 6.25<br>$J_{HR'}$ -1.2<br>$J_{HR''}$ 2.8 | 6.85; 7.05<br>$J_{AB}$ 18.3      | -      | 7.14<br>$J_{HR'}$ -1.2<br>$J_{R'R''}$ 6.8 | 7.60<br>$J_{HR''}$ 2.8<br>$J_{R'R''}$ 6.8 | Benzol-d <sub>6</sub> |
| 6        | H  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 5.90<br>$J_{HR}$ 7                       | um 6.5                           | um 6.5 |   | 9.00<br>8.88                              | Aceton-d <sub>6</sub> |
| 7        | Cl | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 5.79                                     | 6.0; 6.5<br>$J_{AB}$ 19          | -      |   | 8.62<br>9.02                              | Aceton-d <sub>6</sub> |

C<sub>4</sub>-Cycloadduktes möglich sei. Wir fanden jedoch, daß **4** bei der zur Darstellung von **3** erforderlichen Temperatur von 200–250° während 1–2 Stdn. unverändert bleibt und nicht zu **3** isomerisiert.



Die photosensibilisierten Cycloadditionen von **2** an 2-Chlor-inden und von DMMA an **1** bzw. 2-Chlor-inden bei 20° lieferten die **4** entsprechenden Cycloaddukte **5**, **6** bzw. **7**, ohne daß daneben Copolymerisation eintrat. Dies steht mit früheren photochemischen<sup>13,14</sup> Arbeiten im Einklang, die zeigten, daß die zur Cycloaddition konkurrierende Copolymerisation von **2** mit Olefinen dann unterdrückt werden kann, wenn entweder die Doppelbindung des Olefins elektronenanziehende oder das Maleinsäureanhydrid elektronenspendende Substituenten tragen. Sind gleichzeitig beide Bedingungen erfüllt, so kann statt der Cycloaddition ausweichend Cycloaddimerisation der Komponenten eintreten. Ein Beispiel hierfür ist die Belichtung von DMMA und 2-Chlor-inden.

### Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter Argon und Röhren in wasser- bzw. (bei –70°) methanolgekühlten Tauchlampenapparaturen aus Solidexglas. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 aufgenommen, innerer Standard Tetramethylsilan. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### *anti*-1.2.2a.7a-Tetrahydro-7H-cyclobut[a]inden-dicarbon säure-(1.2)-anhydrid (**4**)

*Versuche bei 20°*: 5.8 g Inden (**1**), 4.9 g Maleinsäureanhydrid (**2**) und 1.0 g Benzophenon in 100 ccm Aceton wurden 19 Stdn. belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Digerieren mit wenig Äther verblieben 7.95 g zäher Rückstand. Trennung mit CCl<sub>4</sub> ergab

1) 7.0 g (65%) amorphes Pulver (in CCl<sub>4</sub> unlöslich) vom Erweichungspunkt > 330°.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (526.5) Ber. C 64.44 H 4.21

(entspr. 2 Inden · 3 MSA) Gef. C 68.23 H 4.74

Mol.-Gew. 607 (osmometr. in Methylisobutylketon)

2) 0.95 g (8.9%) **4** in farblosen Kristallen (in CCl<sub>4</sub> löslich) vom Schmp. 181–182°.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (214.2) Ber. C 72.89 H 4.71

Gef. C 72.74 H 4.69 Mol.-Gew. 216 (osmometr. in Aceton)

Ein Vergleichsversuch ohne Benzophenon ergab nur 8.5 g polymere Produkte.

*Versuche bei –70°*: Aus einer Lösung von 10.0 g **1**, 5.0 g **2** und 1.0 g Benzophenon in 100 ccm Aceton fielen während 25 Stdn. Belichtung 8.12 g **4** (Schmp. 181–182°) aus. Weitere 1.13 g **4** wurden aus dem Filtrat nach Abziehen des Acetons und Zugabe von Äther/Petroläther gewonnen (zusammen 86%).

Ohne Benzophenon bei sonst gleicher Arbeitsweise wurden nur Polymere erhalten.

<sup>13</sup> R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).

<sup>14</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 764 (1965); **99**, 1299 (1966).

*Dicarbonssäure von 4*: 2.9 g **4** wurden in 10proz. Natriumcarbonatlösung gelöst. Halbkonz. Salzsäure fällt daraus 3.04 g farblose Kristalle vom Schmp. 196—198° (aus Wasser).

$C_{13}H_{12}O_4$  (232.2) Ber. C 67.23 H 5.21

Gef. C 67.20 H 5.23 Mol.-Gew. 231 (osmometr. in Aceton)

*Dimethylester*: Methylierung von 3.0 g *Dicarbonssäure* mit äther. Diazomethanlösung lieferte 3.3 g eines Öls. Destillation bei 150—155°/10<sup>-2</sup> Torr und mehrtägiges Stehenlassen ergab farblose Kristalle des *Dimethylesters* vom Schmp. 45—47°.

$C_{15}H_{16}O_4$  (260.3) Ber. C 69.22 H 6.20 Gef. C 69.30 H 6.00

*Bis-p-bromphenacylester*: Farblose Kristalle vom Schmp. 101—102° (aus Äthanol).

$C_{29}H_{22}Br_2O_6$  (626.3) Ber. C 55.61 H 3.54 Br 25.51 Gef. C 55.64 H 3.48 Br 25.44

*Ozonisierung des Dimethylesters*: 1.1 g *Dimethylester* wurden in 50 ccm Essigester ozonisiert. Nach Zugabe von 30 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid wurde die Lösung 1 Stde. unter Eiskühlung gerührt und danach 30 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Abziehen des Lösungsmittels bei 40° lieferte ein gelbliches Öl. Mit Diazomethan/Äther 220 mg farblose Kristalle des *cis.trans.cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylesters* vom Schmp. 145° (Lit.<sup>15</sup>): 145°) (aus Benzol/Petroläther).

$C_{12}H_{16}O_8$  (288.3) Ber. C 50.00 H 5.59

Gef. C 50.12 H 5.51 Mol.-Gew. 287 (osmometr. in Benzol)

*anti-1.2-Dimethyl-1.2.2a.7a-tetrahydro-7H-cyclobut[a]inden<sup>1</sup>-dicarbonssäure-(1.2)-anhydrid (6)*: 5.0 g *DMMA*, 10.0 g **1** und 1.0 g *Benzophenon* in 100 ccm Aceton wurden 22 Stdn. bei 15° belichtet. Danach wurden 8.92 g (92%) **6** in farblosen Kristallen vom Schmp. 201—203° (aus Benzol) abgesaugt.

$C_{15}H_{14}O_3$  (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82

Gef. C 74.49 H 5.58 Mol.-Gew. 244 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

*Dicarbonssäure*: 1.0 g **6**, in 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung gelöst, lieferte bei Zugabe von *HCl* 590 mg farblose Kristalle vom Schmp. 180—181° (aus Wasser).

$C_{15}H_{16}O_4$  (260.3) Ber. C 69.22 H 6.20

Gef. C 69.82 H 5.96 Mol.-Gew. 268 (vaporimetr. in Aceton)

*Dimethylester*: 250 mg der *Säure von 6* lieferten mit äther. Diazomethanlösung 220 mg farblose Kristalle vom Schmp. 39—41° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{20}O_4$  (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99

Gef. C 70.70 H 6.73 Mol.-Gew. 291 (vaporimetr. in Aceton)

*anti-7a-Chlor-1.2.2a.7a-tetrahydro-7H-cyclobut[a]inden-dicarbonssäure-(1.2)-anhydrid (5)*: 5.0 g **2**, 7.5 g *2-Chlor-inden* und 1.0 g *Benzophenon* in 100 ccm Aceton ergaben nach 25stdg. Belichtung bei ca. 20° und Abziehen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, aus dem mit Äther/Petroläther 7.1 g (57%) **5** vom Schmp. 140—142° (aus Tetrachlorkohlenstoff) erhalten wurden.

$C_{13}H_9ClO_3$  (248.7) Ber. C 62.78 H 3.64 Cl 14.29

Gef. C 62.97 H 3.51 Cl 14.34

Mol.-Gew. 244 (vaporimetr. in Chlf.)

*Dicarbonssäure*: 520 mg **5** wurden in 70 ccm Wasser unter Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung gekocht. Nach Filtrieren und Abkühlen schieden sich 340 mg farblose Kristalle der *Dicarbonssäure von 5* vom Schmp. 183—185° (aus Wasser) ab.

$C_{13}H_{11}ClO_4$  (266.7) Ber. C 58.54 H 4.16 Cl 13.29

Gef. C 59.02 H 3.99 Cl 12.95 Mol.-Gew. 248 (vaporimetr. in Aceton)

<sup>15</sup> R. Criegee und H. Höver, Chem. Ber. **93**, 2521 (1960).

*Dimethylester*: 1.0 g der *Dicarbonsäure* ergab mit *Diazomethan* 1.08 g farblose Nadeln vom Schmp. 125–126° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{15}ClO_4$  (294.7) Ber. C 61.14 H 5.13 Cl 12.06 Gef. C 61.23 H 5.07 Cl 12.44

*Lactoncarbonsäure von 5*: 2.0 g **5**, mit 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung gekocht, ergaben nach Anäuern mit halbkonz. *Salzsäure* 0.55 g farblose Kristalle vom Schmp. 241–243° (aus Wasser).

$C_{13}H_{10}O_4$  (230.2) Ber. C 67.82 H 4.38

Gef. C 67.45 H 4.30

Mol.-Gew. 240 (vaporimetr. in Methylisobutylketon)

Die Substanz enthielt kein Chlor und erwies sich gegen  $KMnO_4$ -Lösung als gesättigt.

*Methylester der Lactoncarbonsäure*: Aus 0.70 g der *Lactoncarbonsäure* mit äther. *Diazomethanlösung* 0.74 g farblose Stäbchen vom Schmp. 160–161° (Petroläther/Benzol 1 : 1).

$C_{14}H_{12}O_4$  (244.2) Ber. C 68.85 H 4.95

Gef. C 68.95 H 4.86 Mol.-Gew. 243 (osmometr. in Benzol)

*Kochen der Lactoncarbonsäure mit Methanol/Schwefelsäure*: 1 g der *Lactoncarbonsäure* wurde 15 Stdn. mit 25 ccm *Methanol* und 3 Tropfen konz. *Schwefelsäure* gekocht. Neutralisation mit 10proz.  $Na_2CO_3$ -Lösung, Zugabe von Wasser und Ausäthern ergab Kristalle vom Schmp. 82–84° (im geschlossenen Röhrchen; aus Petroläther Sdp. 50–70°/Benzol (1 : 1)/Aktivkohle).

$C_{16}H_{18}O_5$  (290.3) Ber. C 66.20 H 6.25

Gef. C 65.92 H 5.87 Mol.-Gew. 289 (osmometr. in Benzol)

*anti-1.2-Dimethyl-7a-chlor-1.2.2a.7a-tetrahydro-7H-cyclobut[a]inden-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (7)*: 7.5 g *2-Chlor-inden* (0.05 Mol), 7.5 g *DMMA* (0.06 Mol) und 1.0 g *Benzophenon* wurden in 100 ccm Aceton 24 Stdn. bei 15° belichtet, wobei 1.95 g dimeres *DMMA* (Schmp. 388–389°) ausfielen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von Äther fielen weitere 0.3 g dimeres *DMMA* aus. Aus dem ätherischen Filtrat schieden sich 1.21 g Kristalle **7** (10%) vom Schmp. 145–146° (Petroläther) aus.

$C_{15}H_{13}ClO_3$  (276.7) Ber. C 65.11 H 4.74 Cl 12.81

Gef. C 65.04 H 4.47 Cl 12.79 Mol.-Gew. 282 (vaporimetr. in Benzol)

Durch Einengen der Mutterlauge wurden 5 g eines Kristallgemisches vom Schmp. 105 bis 120° erhalten.

*Lactoncarbonsäure von 7*: 1.0 g **7** wurde bis zur völligen Lösung in 200 ccm Wasser mit 4 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren fielen über Nacht 0.7 g Kristalle vom Schmp. 220–221° aus.

$C_{15}H_{14}O_4$  (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46

Gef. C 70.00 H 5.69 Mol.-Gew. 258 (vaporimetr. in Methylal)

IR-Banden in KBr: 1705 (Carbonsäure), 1770 ( $\gamma$ -Lacton) und 3000/cm (breit, OH).

*Dimethylester*: 3.0 g **7** lieferten beim Kochen in 100 ccm *Methanol* und 1.5 ccm konz. *Schwefelsäure* 3.22 g farblose Kristalle vom Schmp. 151–152° (Petroläther 50–70°).

$C_{17}H_{19}ClO_4$  (322.8) Ber. C 63.26 H 5.93 Cl 10.98 Gef. C 63.62 H 5.28 Cl 11.12