

Asterane, XIV¹⁾

Über *trans*-Photoaddukte des 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrids

Bertold Deppisch^{*}), Hans-Günter Fritz, Ingrid Schneider und Hans Musso^{*}

Institut für Kristallographie^{*)} und Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 21. Juli 1977

Zwei [2+2]-*trans*-Photoaddukte **9a** und **10a** der Titelverbindung **2** werden isoliert und durch NMR-Verschiebungsversuche sowie Röntgenanalyse des Esters **9b** in der Struktur aufgeklärt.

Asteranes, XIV¹⁾

trans-Photo Adducts from 3,6-Dihydrophthalic Anhydride

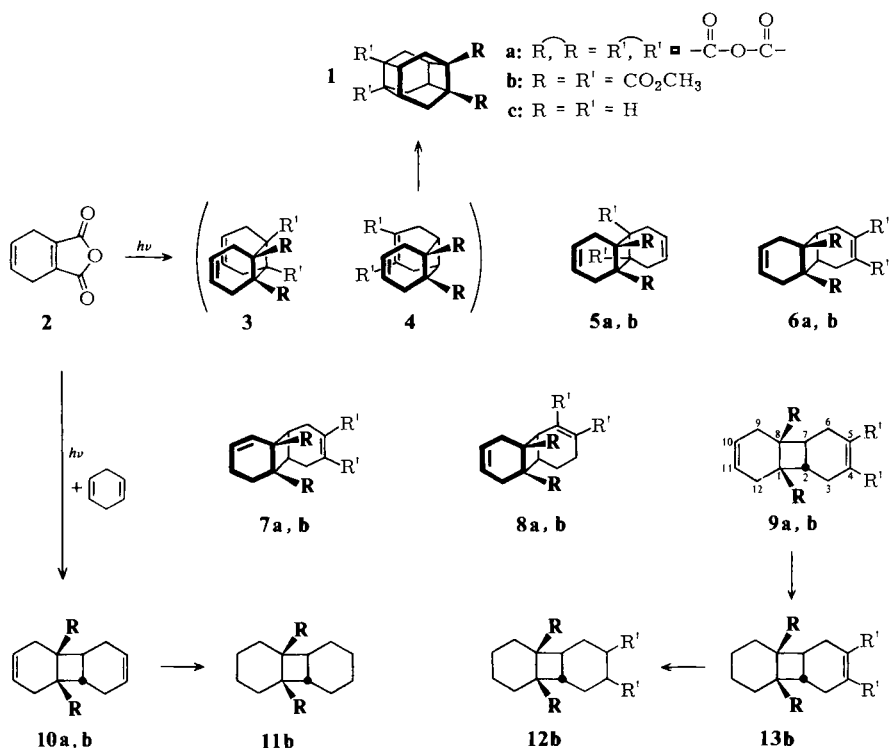
Two [2+2]-*trans*-photo adducts **9a** and **10a** from the title compound **2** have been isolated. The structures are determined by NMR shift experiments and X-ray analysis of the ester **9b**.

Bei der Synthese des Tetraasterans **1c** durch Photodimerisierung von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (**2**) in verschiedenen Lösungsmitteln waren drei isomere Anhydride isoliert und als Tetramethylester charakterisiert worden: Die Konstitution von **1a**, **b** und **5a**, **b** konnte bereits spektroskopisch erkannt und durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden¹⁾. Für die Konstitution des dritten Isomeren verblieben zunächst zwei Formeln **3** und **6**, wenn man annimmt, daß die substituierte Doppelbindung durch Licht angeregt wird und die [$\pi 2_s + \pi 2_s$]-Reaktion einleitet. **3** und **6** kamen aber beide nicht in Frage, denn im NMR-Spektrum des Esters erkennt man neben zwei Olefinprotonen vier Signale für nicht äquivalente Estergruppen. Auch die ¹³C-NMR-Spektren des Anhydrids und des Esters enthalten doppelt so viele Signale wie es für die symmetrischen Formeln **3** und **6** erforderlich wäre. Um zu prüfen, ob im dritten Dimeren nicht einfach eine Doppelbindung wie in **7** oder **8** verschoben worden ist, wurde dessen Tetramethylester vorsichtig katalytisch hydriert, wobei eine Dihydro- und eine Tetrahydroverbindung isoliert werden konnten.

Diese wiesen im ¹H-NMR-Spektrum drei und vier getrennte Estersignale auf, weshalb **7** ausscheidet; womit aber neben **8** auch eine am Vierring *trans*-verknüpfte Struktur **9** vereinbar ist. Einen Hinweis darauf liefert das ¹H-NMR-Spektrum des Esters; unter steigendem Zusatz von Eu(DPM)₃ wird das Signal eines einzelnen Wasserstoffatoms besonders stark zu tiefem Feld verschoben. Mit den weiter unten dargelegten Argumenten kann man dieses Signal eigentlich nur dem 2 β -H in **9b** zuordnen. Den Beweis für Formel **9b** liefert die anschließend beschriebene Röntgenstrukturanalyse des Esters, womit auch **9a** für das Anhydrid und **13b** sowie **12b** für die Hydrierungsprodukte als gesichert anzusehen sind.

¹⁾ XIII. Mitteil.: H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, Chem. Ber. **109**, 3781 (1976).

Eine Umlagerung bei der Veresterung ist wegen der guten Übereinstimmung der ^{13}C -NMR-Spektren von **9a** und **b** ausgeschlossen.



Für die Synthese des Tetraesterans **1c** war es von Interesse, die Photoaddition von 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (**2**) an 1,4-Cyclohexadien zu studieren. Bestrahlt man **2** in 1,4-Cyclohexadien, so erhält man in 70proz. Ausbeute ein 1:1-Addukt, in dem nach den ^1H -NMR-Spektren des Dimethylesters **10b** und dessen Hydrierungsprodukt **11b** wieder eine *cis-trans*-Verknüpfung bei der Belichtung zu **10a** stattgefunden haben muß. In den Spektren beider Ester **10b** und **11b** erkennt man je zwei Estersignale, und auf Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ wird wie im Spektrum von **9b** das Signal eines einzelnen H-Atoms besonders stark verschoben. Ermittelt man die relative Verschiebung der Signale in Bezug auf das am stärksten verschobene OCH_3 -Signal der Estergruppen (rel. Verschiebungsquotient $\text{RVQ} = 100$) so kann man diese nach der in vielen Fällen bewährten Methode²⁾ zu den am Dreiding-Modell gemessenen Abständen der einzelnen H-Atome am Gerüst von den Carbonylsauerstoffatomen der Estergruppen in Beziehung setzen. Das H-Atom mit dem kleinsten Abstand muß das am stärksten verschobene Signal im Spektrum verursachen. Bei deutlichen Unterschieden der RVQ-Werte und Abstände ist die Zuordnung eindeutig, wie hier aus der Tab. 1 ersichtlich.

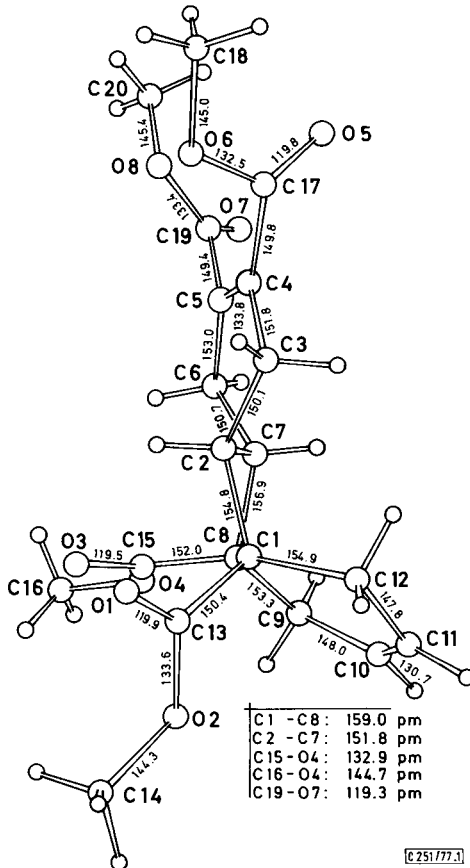
²⁾ H. Musso, Chem. Ber. **108**, 337 (1975).

Tab. 1. Relative Verschiebungsquotienten einzelner Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Eu(DPM)_3 in CDCl_3

	9b	10b	11b
2 β -H	168	146	137
CO_2CH_3	100	100	100
CO_2CH_3	62, 61, 61	69	51
nächst folgende H-Atome	105, 85	100, 87	78, 62
$\text{HC}=\text{CH}$	20	28, 13	

Da eine $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition nur thermisch, aber nicht photochemisch erlaubt ist ³⁾, wurden die Reaktionen von **2** auch im Dunkeln angesetzt. Dabei konnten weder **9a** noch **10a**, sondern nur über 90% unverändertes **2** isoliert werden.

Röntgenstrukturbestimmung des Esters **9b**


 Abb.: Perspektivische Ansicht des Esters **9b** mit Bindungslängen in pm (± 0.3)

9b liefert aus Methanol rhombische Kristalle der Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen in der Elementarzelle: $a = 1419.0(4)$, $b = 2269.0(1)$, $c = 1209.3(4)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 3894 \times 10^6$ pm³, $d_{\text{ber.}}$ 1.338, $d_{\text{ref.}}$ 1.327 g/ml (in NaI-Lösung).

Zur Messung am Picker-Vierkreisdiffraktometer gelangte ein Kristall der Größe $0.30 \times 0.35 \times 0.40$ mm³. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden nach *Germain, Main* und *Wolfson* (*Multan*)⁴⁾ bestimmt und mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate unter Berücksichtigung der isotropen Extinktionskorrektur nach *Larson*⁵⁾ bis zu einem *R*-Faktor = 0.036 verfeinert. Von den 3424 symmetrisch unabhängigen Reflexen wurden 583 als unbeobachtet eingestuft, 73 Reflexe dieser Gruppe wurden in der Verfeinerung mit einer geringfügig höheren Intensität als der Untergrund berechnet. Die Wasserstoffatome konnten alle gefunden werden, wobei es sich zeigte, daß die Methylgruppe C-20 statistisch ungeordnet ist. Die Atomparameter, Bindungslängen und die wichtigsten Bindungswinkel sind den Tabellen 2 und 3 sowie der Abbildung zu entnehmen.

Tab. 2. Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren mit den berechneten Standardabweichungen sowie Bindungsabstände $d(\text{C}-\text{H})$ in pm. Der Temperaturfaktor hat für C- und O-Atome die Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*)\} \times 10^{-1}$, für H-Atome $\exp(-8\pi^2U \sin^2\Theta/\lambda^2) \times 10^{-1}$ pm

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C-1	.0779(1)	.7894(1)	.7875(1)	35(1)	34(1)	32(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C-2	.1005(1)	.7244(1)	.8160(1)	35(1)	32(1)	32(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
C-3	.0610(1)	.6683(1)	.7694(2)	36(1)	37(1)	47(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C-4	.1343(1)	.6210(1)	.7913(2)	46(1)	34(1)	33(1)	1(1)	3(1)	-3(1)
C-5	.2241(1)	.6312(1)	.8191(2)	46(1)	35(1)	33(1)	7(1)	1(1)	-4(1)
C-6	.2692(1)	.6923(1)	.8285(2)	36(1)	37(1)	42(1)	5(1)	0(1)	-5(1)
C-7	.2008(1)	.7351(1)	.7772(2)	36(1)	35(1)	29(1)	1(1)	3(1)	-3(1)
C-8	.1874(1)	.8027(1)	.7999(2)	37(1)	32(1)	29(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C-9	.2341(1)	.8463(1)	.7202(2)	51(1)	41(1)	40(1)	-2(1)	9(1)	7(1)
C-10	.1749(2)	.8644(1)	.6253(2)	70(2)	50(2)	36(1)	2(1)	8(1)	12(1)
C-11	.0904(2)	.8446(1)	.6036(2)	68(2)	53(1)	34(1)	14(1)	-3(1)	9(1)
C-12	.0414(2)	.7985(1)	.6680(2)	50(1)	51(1)	38(1)	8(1)	-8(1)	1(1)
C-13	.0113(1)	.8189(1)	.8669(2)	36(1)	36(1)	42(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
C-14	-.0350(2)	.9093(1)	.9452(2)	72(2)	49(2)	68(2)	14(1)	24(2)	-9(1)
C-15	.2141(1)	.8154(1)	.9192(2)	37(1)	30(1)	33(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C-16	.3379(2)	.8440(2)	1.0374(2)	60(2)	51(2)	48(1)	-20(2)	-14(1)	-1(2)
C-17	.0993(2)	.5591(1)	.7776(2)	57(1)	39(1)	41(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C-18	.0034(3)	.4865(1)	.8483(3)	104(3)	51(2)	83(2)	-31(2)	-11(2)	7(2)
C-19	.2907(2)	.5813(1)	.8385(2)	54(1)	36(1)	44(1)	6(1)	-8(1)	-9(1)
C-20	.3080(4)	.4867(1)	.9186(4)	113(3)	37(2)	111(3)	19(2)	-32(3)	5(2)
O-1	-.0492(1)	.7938(1)	.9177(1)	46(1)	49(1)	76(1)	-2(1)	25(1)	1(1)
O-2	.0244(1)	.8772(1)	.8692(1)	55(1)	33(1)	52(1)	7(1)	18(1)	-2(1)
O-3	.1650(1)	.8078(1)	.9983(1)	48(1)	79(1)	31(1)	-12(1)	6(1)	-1(1)
O-4	.3027(1)	.8339(1)	.9268(1)	40(1)	78(1)	37(1)	-14(1)	-1(1)	-1(1)
O-5	.1221(2)	.5270(1)	.7036(2)	109(2)	52(1)	72(1)	-13(1)	18(1)	-30(1)
O-6	.0371(1)	.5451(1)	.73(1)	73(1)	41(1)	54(1)	-17(1)	2(1)	-1(1)
O-7	.3696(1)	.5797(1)	.8046(2)	49(1)	58(1)	106(2)	17(1)	5(1)	-2(1)
O-8	.2520(1)	.5396(1)	.9017(1)	77(1)	37(1)	66(1)	14(1)	-3(1)	7(1)
	u			d(C-H)					
2-H	.101(1)	.722(1)	.896(1)	29(5)					97(2)
3-H1	.051(2)	.671(1)	.690(2)	52(7)					97(2)
3-H2	.003(2)	.656(1)	.801(2)	40(6)					95(2)
6-H1	.330(1)	.691(1)	.793(2)	40(6)					96(2)
6-H2	.279(1)	.702(1)	.906(2)	46(6)					97(2)
7-H	.202(1)	.731(1)	.700(2)	30(5)					93(2)
9-H1	.291(2)	.829(1)	.693(2)	65(8)					96(3)
9-H2	.252(2)	.883(1)	.761(2)	64(7)					101(2)
10-H	.204(2)	.894(1)	.577(2)	59(7)					97(2)
11-H	.057(2)	.860(1)	.542(2)	63(7)					95(3)
12-H1	.050(2)	.761(1)	.626(2)	74(8)					100(3)
12-H2	-.024(2)	.805(1)	.671(2)	54(7)					94(2)
14-H1	-.027(2)	.951(1)	.927(3)	108(12)					97(3)
14-H2	-.103(2)	.898(1)	.929(3)	118(13)					97(3)
14-H3	-.017(2)	.901(1)	1.016(2)	86(8)					92(3)
16-H1	.291(2)	.866(1)	1.078(2)	89(11)					97(3)
16-H2	.392(2)	.870(1)	1.028(3)	99(11)					98(3)
16-H3	.351(2)	.806(1)	1.071(3)	103(11)					98(3)
18-H1	-.032(2)	.691(1)	.790(2)	106(12)					95(3)
18-H2	.050(2)	.460(2)	.857(3)	116(14)					98(4)
18-H3	-.051(3)	.485(2)	.902(3)	143(17)					94(4)
20-H1	.313(3)	.468(2)	.845(3)	140(16)					95(4)
20-H2	.356(4)	.492(2)	.964(5)	208(27)					89(6)
20-H3	.271(3)	.463(2)	.958(3)	124(16)					89(4)

³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

⁴⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Wolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1970).

⁵⁾ A. C. Larson, *Acta Crystallogr.* **23**, 664 (1967).

Tab. 3. Die wichtigsten Bindungswinkel in Grad

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
C-12, C-1, C-2	113.8(2)	C-3, C-4, C-5	125.0(2)	C-7, C-8, C-9	118.0(2)
C-12, C-1, C-8	112.9(2)	C-3, C-4, C-17	114.6(2)	C-7, C-8, C-1	85.2(1)
C-12, C-1, C-13	109.0(2)	C-5, C-4, C-17	120.4(2)	C-7, C-8, C-15	108.8(2)
C-8, C-1, C-2	87.6(1)	C-4, C-5, C-6	125.0(2)	C-1, C-8, C-9	119.1(2)
C-8, C-1, C-13	118.0(2)	C-4, C-5, C-19	120.7(2)	C-1, C-8, C-15	111.7(2)
C-2, C-1, C-13	114.3(2)	C-6, C-5, C-19	114.2(2)	C-9, C-8, C-15	111.5(2)
C-1, C-2, C-3	130.4(2)	C-5, C-6, C-7	106.5(2)	C-8, C-9, C-10	114.9(2)
C-1, C-2, C-7	88.5(1)	C-6, C-7, C-8	129.5(2)	C-9, C-10, C-11	125.5(2)
C-1, C-2, H-2	106(1)	C-6, C-7, C-2	111.9(2)	C-9, C-10, H-10	114(1)
C-3, C-2, C-7	111.7(2)	C-6, C-7, H-7	109(1)	C-11, C-10, H-10	120(1)
C-3, C-2, H-2	109(1)	C-2, C-7, H-7	108(1)	C-10, C-11, C-12	124.7(2)
C-7, C-2, H-2	108(1)	C-8, C-7, H-7	106(1)	C-10, C-11, H-11	119(1)
C-2, C-3, C-4	106.2(2)	C-2, C-7, C-8	89.3(1)	C-12, C-11, H-11	116(1)
				C-11, C-12, C-1	115.4(2)

Aus der Abbildung (*Johnson*⁶⁾ der Struktur erkennt man eindeutig die *trans*-Verknüpfung des Vier- und Sechsrings an C-2 und C-7 sowie die Lage der Doppelbindungen zwischen C-4 und C-5 bzw. C-10 und C-11 mit den Bindungslängen von 133.8 bzw. 130.7 pm, was durch die gefundene Anordnung der Wasserstoffatome bestätigt wird.

Die beiden Ebenen des geknickten Vierrings C-1, C-2, C-7, C-8 bilden einen Winkel von 33° miteinander, C-7 ragt um 60 pm aus der Ebene der übrigen C-Atome heraus. Bemerkenswert ist, daß die Bindung zwischen C-1 und C-8 mit 159.0 pm wohl aus sterischen Gründen deutlich aufgeweitet ist; auch die Bindung zwischen C-7 und C-8 ist mit 156.9 pm signifikant länger als der übliche Mittelwert von 153.5 pm. Alle übrigen Bindungslängen sind normal.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die stete Förderung.

Experimenteller Teil

Geräte etc. wie in Lit.¹⁾ Wenn nicht anders vermerkt, wurden die IR-Spektren in KBr und die NMR-Spektren in CDCl₃ aufgenommen. Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung erfolgten am Rechenzentrum der Universität Karlsruhe mit einer UNIVAC-1108-Anlage.

2β-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,4,5,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (9b)¹⁾: ¹³C-NMR, δ: 176.3, 173.4, 168.8, 168.6 (C=O), 136.3, 135.6 (C=C), 124.5, 124.4 (HC=CH), 52.2, 51.9, 51.7, 50.2 (>C-, >CH), 39.3, 37.5, 36.5, 36.4 (OCH₃), 29.3, 28.4, 28.2, 26.4 (CH₂).

9a ([D₆]Aceton) ¹³C-NMR, δ: 174.7, 174.4, 168.8, 165.6 (C=O), 145.6, 145.3 (C=C), 125.3, 124.0 (HC=CH), 50.4, 49.6 (>C-), 44.3, 41.6 (>CH), 27.8, 24.5, 23.95, 20.2 (CH₂).

10,11-Dihydro-Produkt 13b: 100 mg **9b** wurden über 100 mg Pd/C in 5 ml Methanol hydriert; nach Aufnahme von 8.8 ml H₂ in 5 min wurde abgebrochen. Den getrockneten Rückstand aus der filtrierten und abgedampften Lösung reinigte man durch Sublimation i. Vak. und Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan bei -40°C: 66 mg (66%), Schmp. 108–109°C. – IR: 1727 (CO), 1617 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (C₆D₆), δ: verbreitertes s 3.47 (2 OCH₃), s 3.44, s 3.22 (je 1 OCH₃), m 2.80–1.05 (14H).

C₂₀H₂₆O₈ (394.4) Ber. C 60.90 H 6.64 Gef. C 60.91 H 6.81

Molmasse 394 (MS, eine kleine Menge *m/e* = 396 war erkennbar)

4,5,10,11-Tetrahydroprodukt 12b: Eine wie oben angesetzte Hydrierung kam nach 35 min und Aufnahme von 15.9 ml H₂ zum Stillstand. Nach 1.5 h wurde analog aufgearbeitet: 74.6 mg (74%), Schmp. 100–102°C (Benzol/n-Pentan, -40°C). – IR: 1722 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (C₆D₆),

⁶⁾ C. K. Johnson, Report ORNL-TM-3794, Oak Ridge National Laboratory 1965.

δ : s 3.46, 3.42, 3.32, 3.28 (4 OCH₃), m \approx 3.3 (1 H), m 2.70–1.10 (15 H); (CDCl₃): s 3.68, 3.67 (je 1 OCH₃), s 3.65 (2 OCH₃), m 3.38 (1 H), m 2.60–1.30 (15 H).

C₂₀H₂₈O₈ (396.4) Ber. C 60.59 H 7.12

Gef. C 60.71 H 7.07 Molmasse 396 (MS)

2 β -Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-4,10-dien-1,8-dicarbonsäureanhydrid (10a): Eine Lösung von 0.75 g 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid (**2**) und 4.00 g 1,4-Cyclohexadien in 30 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. durch Pyrexglas mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125 W) 6 h belichtet. Dann wurde alles Flüchtige im Rotationsverdampfer abgezogen und der kristallisierte Rückstand (0.93 g) aus Ethanol umkristallisiert: 0.82 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 163°C. – IR: 1848, 1768 (CO–O–CO), 1648, 1610 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR, δ : m 5.87, Pseudo-s 5.71 (je 2 =CH), m 2.68 (1 H), m 2.5–2.0 (9 H).

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.02 H 6.13 Gef. C 72.68 H 6.17

Dimethylester 10b: 230 mg **10a** wurden in einer Lösung von 20 mg Natrium in 20 ml Methanol 5 h bei 20°C gerührt, wobei sich alles löste. Dann neutralisierte man mit 2 N H₂SO₄ und versetzte mit ether. Diazomethanolösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Nach Abziehen der Lösungsmittel kristallisierte man den Rückstand aus n-Hexan um: 174 mg (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 82–83°C. – IR: 1745, 1737 (C=O), 1668, 1620 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR, δ : m 5.83, Pseudo-s 5.65 (je 2 =CH), s 3.72, 3.65 (2 OCH₃), m 2.74 (1 H), m 2.5–1.8 (9 H). – ¹³C-NMR, δ : 176.9, 173.9 (C=O), 127.1, 126.6, 124.25, 124.2 (HC=CH), 55.2, 50.1 (>C–), 51.6 (2 >CH), 41.1, 39.7 (OCH₃), 28.4, 28.2, 27.0, 26.6 (CH₂).

C₁₆H₂₀O₄ (276.3) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.27 H 7.36

2 β -Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecan-1,8-dicarbonsäure-dimethylester (11b): 79 mg **10b** nahmen bei der Hydrierung in 5 ml Methanol mit 90 mg Pd/C (10proz.) in 2 h bei 20°C 15.5 ml H₂ auf. Den Rückstand aus der filtrierten und abgedampften Lösung sublimierte man bei 100°C/15 Torr und kristallisierte aus n-Pentan: 57 mg (71%), Schmp. 77–79°C. – IR: 1728, 1712 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR, δ : s 3.68, 3.675 (2 OCH₃), m 2.1–1.0 (18 H).

C₁₆H₂₄O₄ (280.4) Ber. C 68.54 H 8.63

Gef. C 68.87 H 8.50 Molmasse 280 (MS)

[251/77]