

Alkine und Cumulene, XII¹⁾**Über die Verwendung von Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester in Diels-Alder-Additionen**Gisela Weber, Klaus Menke und Henning Hopf^{*)}*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. April 1979

Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**1**) reagiert in guten Ausbeuten mit den Modell-Dienen 1,3-Butadien (**6a**), 2-Methyl-1,3-butadien (**6b**), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**6c**), Furan (**10**) und 1,3-Cyclohexadien (**19**) zu den Diels-Alder-Addukten **7a–c**, **12** (E = CO₂C(CH₃)₃) und **20**. Im Fall von **10** gelingt unter bestimmten Bedingungen auch die Isolierung der vier 2:1-Addukte **13–16** (E = CO₂C(CH₃)₃). Während die Ester **7a–c** durch Erwärmen in Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure bzw. beim Erhitzen in Substanz quantitativ in die entsprechenden Anhydride **8a–c** übergeführt werden können, bleibt diese Zersetzung für **12** und **20** auf der Stufe der Monoester **17** bzw. **21** stehen. Wie Konkurrenzexperimente zeigen, ist **1** gegenüber **6c** etwa dreimal weniger reaktiv als Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**11**). Es wird gezeigt, daß **1** ein nützliches Dienophil bei der Darstellung „gemischter“ [2.2]Paracyclophane vom Typ **28** ist.

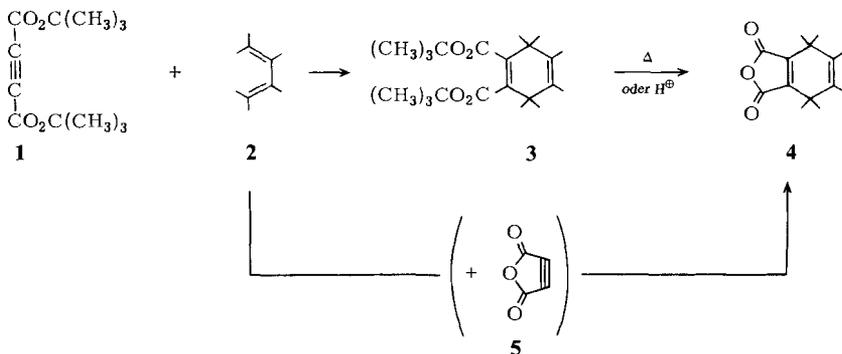
Alkynes and Cumulenes, XII¹⁾**The Application of Di-*tert*-butyl Acetylenedicarboxylate in Diels-Alder Additions**

Di-*tert*-butyl acetylenedicarboxylate (**1**) may be added in good yields to the model dienes 1,3-butadiene (**6a**), 2-methyl-1,3-butadiene (**6b**), 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (**6c**), furan (**10**), and 1,3-cyclohexadiene (**19**) to afford the Diels-Alder adducts **7a–c**, **12** (E = CO₂C(CH₃)₃), and **20**, respectively. Under certain conditions the reaction with **10** also leads to the four 2:1-adducts **13–16** (E = CO₂C(CH₃)₃). Whereas the esters **7a–c** are converted in quantitative yields to the corresponding anhydrides **8a–c** by warming in the presence of catalytic amounts of *p*-toluenesulfonic acid or by heating in substance, the decomposition of **12** and **20** stops at the stage of the monoesters **17** and **21**, respectively. Competition experiments show that **1** is approximately three times less reactive towards **6c** than dimethyl acetylenedicarboxylate (**11**). It is shown that **1** is a useful dienophile for the preparation of “mixed” [2.2]paracyclophanes of type **28**.

Diester der Acetylendicarbonsäure sind geschätzte Reaktionspartner in Diels-Alder-, 1,3-dipolaren und zahlreichen anderen Additionsreaktionen, weil sie im allgemeinen leicht zugänglich sind, eine hohe Reaktivität aufweisen, gute Ausbeuten liefern und ihre Alkoxycarbonylgruppen nach erfolgreicher Addition in vielfältiger Form abgewandelt werden können²⁾. Zudem neigt diese Substanzklasse zu mechanistisch „unberechenbaren“ Cycloadditionen³⁾, was ihr einen zusätzlichen Reiz verleiht.

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig.

Bis heute sind rund fünfzig, meist Dialkylester der 2-Butin-1,4-disäure hergestellt worden⁴⁾. Überraschenderweise findet man in der Literatur kaum Hinweise auf den Di-*tert*-butylester **1**⁵⁾. Bei einer Untersuchung über die Addition von **1** an verschiedene Dien-Systeme **2** war aufgefallen, daß die Primäraddukte **3** beim Erhitzen in Substanz bzw. beim Erwärmen in Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure leicht Isobutylen und Wasser verlieren und in die Anhydride **4** übergehen⁶⁾. Somit kann **1** als Äquivalent des unbekanntenen Kohlenoxids Acetylen-dicarbonensäure-anhydrid (C₄O₃, **5**)⁷⁾ betrachtet werden.



Die Stammverbindung von **1**, Acetylendicarbonensäure, ist gelegentlich im gleichen Sinne verwendet worden (s. u.). Beispielsweise entsteht bei der Reaktion mit 1,3-Butadien in kochendem Dioxan 3,6-Dihydrophthalsäure-anhydrid in 43proz. Ausbeute⁸⁾. Andererseits kann sich die Acidität der Säure bei empfindlichen Dienen ausbeutemindernd auswirken: So liefert die Reaktion mit 1,2,4,5-Hexatetraen (s. u.) mit Acetylendicarbonensäure nur zu etwa 5% die erwartete [2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure^{9a)}, während mit **1** der entsprechende Tetraester in 20proz. Ausbeute gebildet wird^{9b)}. Im ersten Fall wird starke Polymerenbildung beobachtet; die „geschützte“ Dicarbonsäure besitzt also die größere Anwendungsbreite.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von **1** gegenüber einigen acyclischen und cyclischen Dienen untersucht und die relative Reaktivität von **1** im Vergleich zu dem meistens in Cycloadditionen benutzten Dimethylester ermittelt.

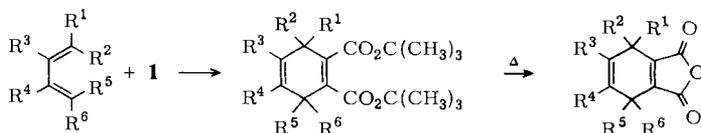
Darstellung und Eigenschaften von **1** sind bereits in Lit.^{9b)} bzw. Lit.⁵⁾ publiziert. Kleinere Mengen des Esters (bis 5 g) lassen sich bequem in einer Ampulle herstellen, bei größeren Ansätzen (30 g) ist die Verwendung eines Autoklaven empfehlenswert.

Cycloadditionen mit **1**

1. Acyclische Diene

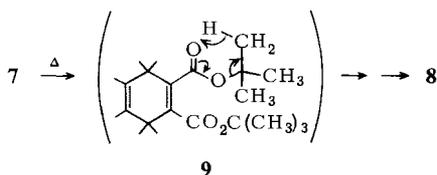
Um einen ersten Eindruck von der Reaktivität von **1** zu gewinnen und die Zersetzung der erhofften Diels-Alder-Addukte **3** zu den entsprechenden Anhydriden **4** zu optimieren, wurde der Ester in Toluol mit den Butadienen **6a–d** umgesetzt (110°C, 16 h). In den drei ersten Fällen wurden die Addukte **7a–c** in ca. 75proz. Ausbeute erhalten, **6d** reagierte nicht.

Zur Zersetzung wurden die Ester **7** entweder in Substanz auf 200°C oder in Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure auf 70–100°C erwärmt. Der Beginn des Zerfalls, der vermutlich im ersten Fall über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **9**



6	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	7(%)	8(%) ^{a)}
a	H	H	H	H	H	H	75	99
b	H	H	CH ₃	H	H	H	73	100
c	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	75	99
d	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	—	—

a) Zersetzung in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure.

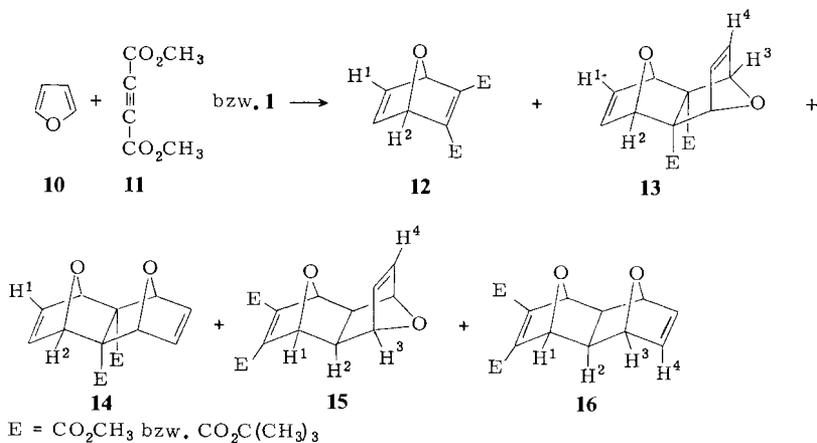


verläuft, läßt sich an der starken Gasentwicklung leicht erkennen. Die säurekatalysierte Reaktion verläuft quantitativ, bei der pyrolytischen Zersetzung bilden sich, wie die NMR-Analyse des Rohgemisches zeigt, auch aromatische Anhydride (Dehydrierung von **8**). Die Addukte **8a**–**c** sind bereits früher durch Reaktion von **6a**–**c** mit Acetylendicarbonensäure hergestellt worden^{8, 10, 11}). Zwar ist die Ausbeute von **8c** aus **7c** mit 75% deutlich besser als die der direkten Reaktion zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und der Dicarbonsäure (45%)^{11b)}, insgesamt ist der zweite Weg jedoch vorzuziehen, da die Darstellung von **1** entfällt. Das gleiche gilt vermutlich auch für andere einfache Diene; sind diese jedoch z. B. polymerisationsempfindlich (s. o.), so ist **1** der günstigere Additionspartner. Die spektroskopischen Daten von **7a**–**c** bzw. **8b**, **c** (letztere sind in der Literatur unvollständig) findet man im Versuchsteil.

2. Cyclische Diene

a) *Furan* (**10**). Die Cycloaddition zwischen *Furan* (**10**) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**11**) ist seit ersten Experimenten von *Diels*, *Alder* und Mitarb.¹²⁾ Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen¹³⁾, einige für die vorliegende Arbeit wichtige Resultate faßt die Tabelle zusammen.

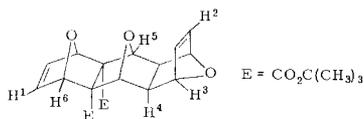
Danach reagiert überschüssiges **10** im Verlaufe von fünf Wochen mit dem Dimethylester **11** bei Raumtemperatur bevorzugt zu dem 2:1-Addukt **13** („*exo-endo*-Isomeres“), das Monoaddukt **12** wird nicht in nennenswerten Mengen gebildet^{13e)}. Dieser Bicyclus wird hingegen zum Hauptprodukt, wenn **10** portionsweise zu einer siedenden Etherlösung von **11** gegeben wird^{13c)}. Wiederholung des ersten Experiments bei 100 °C (18 h) führt zu einem weiteren *exo-endo*-Addukt (**15**) sowie zu dem *exo-exo*-Isomeren **16**. Außerdem wird bei dieser Art der Versuchsführung ein Trisaddukt unbekannter Stereochemie gebildet^{13e)}. Daß es sich dabei vermutlich um ein Isomerenmisch handelt, geht aus der bislang sorgfältigsten Untersuchung der Reaktion zwischen **10** und **11** hervor, in der neben den bereits bekannten Verbindungen **12**–**16** (E = CO₂CH₃) auch vier 3:1-Addukte charakterisiert werden konnten (100 °C, 20 h, kein Solvens)^{13f, 14)}.



Tab.: Cycloaddition zwischen Furan (**10**) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**11**, $\text{E} = \text{CO}_2\text{CH}_3$) bzw. **1** ($\text{E} = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

E	Verh. 10/11 bzw. 10/1	Bedingungen	Ausbeuten (%)					Lit.
			12	13	14	15	16 Trisaddukte	
CO_2CH_3	2.1	in Substanz, 25°C, 5 Wochen	—	90	6	—	—	13e)
CO_2CH_3	3.8	in Ether, 36°C, 4 d	81	—	—	—	—	13e)
CO_2CH_3	3.1	in Substanz, 100°C, 18 h	—	—	—	35	6	3.7 13e)
CO_2CH_3	3.3	in Substanz, 100°C, 20 h	4.5	—	3.0	36.6	15.4	14.5 13d)
$\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2.0	in Substanz, 20°C, 21 Monate	27.7	7.5	24.9	9.4	2.3	Spur ^{a)} diese Arbeit
$\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.5	in Toluol, 110°C, 16 h	64	—	—	10.6	—	diese Arbeit

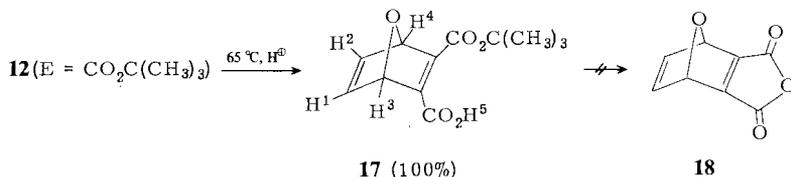
a) Hierbei handelt es sich laut NMR-Spektrum (Versuchsteil) vermutlich um das *exo-exo-endo*-Addukt:



Der Ester **1** ist reaktionsträger als sein Dimethylanaloges **11**: Bei Raumtemperatur hatte sich nach mehreren Monaten die Viskosität einer Lösung von **1** in **10** nicht sichtbar verändert. Hingegen war die Reaktionsmischung nach 21 Monaten von honigartiger Konsistenz und enthielt, wie ihre chromatographische Zerlegung an Kieselgel ergab, neben dem Monoaddukt **12** die vier isomeren Diaddukte **13–16** ($\text{E} = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Bei vergleichsweise kurzzeitigem Erhitzen in Toluol (110°C, 16 h) wird das 1:1-Produkt **12** zum Hauptprodukt, während von den verschiedenen Diaddukten nur **15** ($\text{E} = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) in isolierbaren Mengen anfällt. Die Konstitutionszuordnung von **12–16** beruht auf den

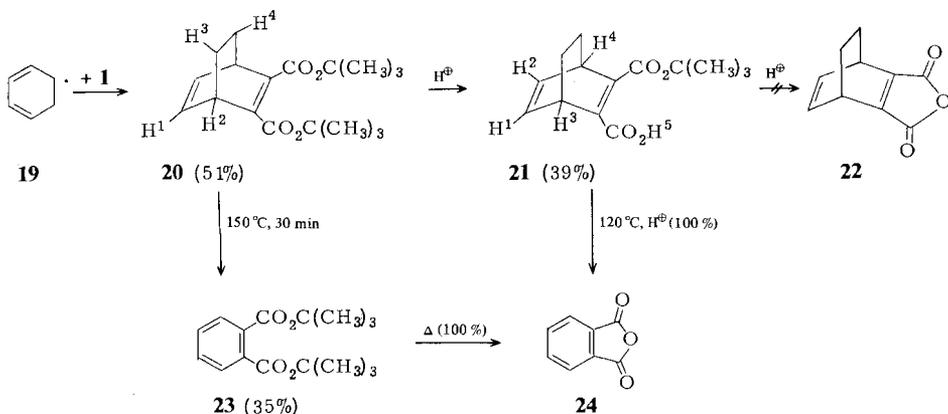
im Versuchsteil zusammengestellten Daten, vor allen Dingen auf dem Vergleich ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denjenigen der entsprechenden Dimethylester^{13c, e)}

Die Zersetzung von **12** ($\text{E} = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) zu dem tricyclischen Anhydrid **18** gelang bisher nicht. Bei der Pyrolyse in Substanz bei 190°C bilden sich außer Isobutylen und Wasser nur polymere Produkte, und die säurekatalysierte Reaktion kommt auf der Stufe des Monoesters **17** zum Stillstand.



Die thermische Zersetzung in *o*-Dichlorbenzol (150°C) liefert zwar ein Rohgemisch, das im Schwingungsspektrum die für fünfgliedrige Anhydride charakteristischen Banden bei 1840 und 1770 cm^{-1} aufweist, jedoch scheiterte auch in diesem Fall die Isolierung von **18**¹⁵⁾. Weitere Experimente sollen zeigen, ob u. U. *in situ* erzeugtes **18** durch Diene abgefangen werden kann.

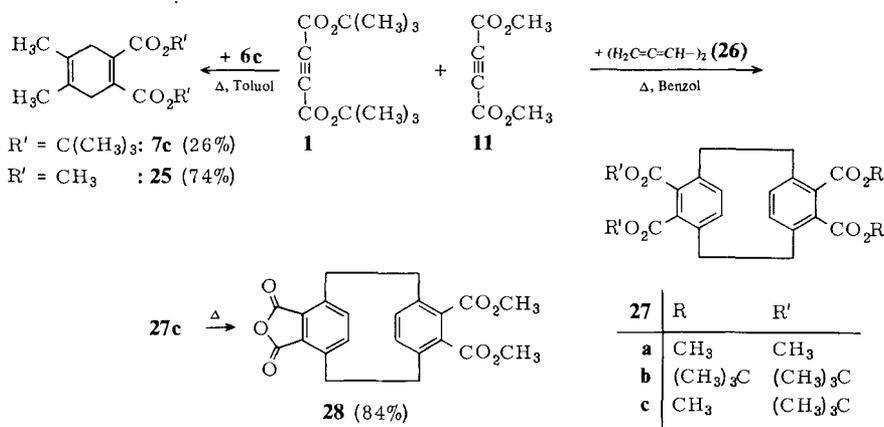
b) *1,3-Cyclohexadien* (**19**). Kohlenwasserstoff **19** ist ein weiteres der klassischen Diels-Alder-Diene¹⁶⁾. Er reagiert mit **1** in Substanz in 51proz. Ausbeute zu dem 1:1-Addukt **20** (3 Wochen, Raumtemperatur).



Wie im Falle des Furanderivats **12** ($\text{E} = \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) gelingt es nicht, durch Erwärmen von **20** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure ein tricyclisches Anhydrid **22** herzustellen. Die Reaktion bleibt auf der Stufe der Monosäure **21** stehen, die unter schärferen Versuchsbedingungen (120°C) nicht nur die gewünschten Spaltprodukte Isobutylen und Wasser verliert, sondern auch unter Ethylenverlust zu Phthalsäureanhydrid (**24**) aromatisiert. Daß diese *Alder-Rickert*-Spaltung auch für **20** der Anhydridbildung den Rang abläuft, zeigen Pyrolyseexperimente bei 150°C (30 min, Bildung von Phthalsäure-di-*tert*-butylester (**23**)) und 180°C (30 min, quantitative Bildung von **24**).

Konkurrenzversuche

Zur Bestimmung der relativen Reaktivität von **1** in Bezug auf Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**11**) ließ man die beiden Dreifachbindungsdienophile um einen Unterschuß von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**6c**) konkurrieren. Nach 16 Stunden bei 120°C war **6c** verschwunden und die beiden Diels-Alder-Addukte **7c** und **25** in 26 bzw. 74% Ausbeute entstanden (NMR-Analyse). Die *tert*-Butyl-Verbindung reagiert demnach mit **6c** ca. dreimal langsamer als der Dimethylester.



In einem zweiten Konkurrenzexperiment wurde eine Mischung aus **1** und **11** (Molverhältnis 1.6:1) mit einem Überschuß von 1,2,4,5-Hexatetraen (**26**) in Benzol 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Chromatographische Trennung des Rohgemisches lieferte die beiden literaturbekannten Ester **27a** und **b**⁹⁾ sowie den „gemischten“ Ester **27c** im Molverhältnis 1.1:1:2.0 (Gesamtausbeute 20%). Wird letzterer 2.5 Stunden auf 220°C erhitzt, so verliert er erwartungsgemäß Isobutylen und Wasser und geht in das Monoanhydrid **28** über (84%). Die direkte Darstellung derartiger, an den beiden Benzolringen ungleichartig substituierter [2.2]Paracyclophane durch Cycloadditionen mit **26** gelingt nicht⁹⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Sachmitteln und die Unterstützung von G. W. durch ein Stipendium für Lehramtskandidaten.

Experimenteller Teil

UV-Spektren (Ethanol) wurden mit einem Cary 14-, IR-Spektren (KBr, falls nicht anders vermerkt) mit einem Beckman Acculab 4-, Massenspektren mit einem Varian MAT CH7- und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS) mit Varian T 60-, EM 360- bzw. EM 390-Spektrometern aufgenommen. Zur Destillation und Sublimation diente eine Büchi-Kugelrohrapparat GKR-50, säulenchromatographische Trennungen erfolgten an Merck-Kieselgel, Typ 60.

Cycloadditionen von 1 an 1,3-Butadien (6a), 2-Methyl-1,3-butadien (6b) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (6c)

Zur Cycloaddition wurden die Diene **6** und **1** in eine Toluol enthaltende Ampulle gegeben und diese nach Entgasen und Abschmelzen 16 h auf 110°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. abkondensiert und die Rohaddukte durch Kugelrohrdestillation bei 100°C gereinigt.

1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-di-tert-butylester (7a): 13.1 g (75%) aus 14.1 g (62 mmol) **1** und 10.0 g (185 mmol) **6a** in 90 ml Toluol; farbloses Öl, Zers.-P. 260°C. — ¹H-NMR: δ = 1.50 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.95 (s, 4H, CH₂), 5.65 (s, 2H, =CH-). — IR (Film): 3022 (w, ν=CH-), 1720 (s, νC=O), 1392 (m) und 1368 (m, C(CH₃)₃), 1280 (s), 1258 (m), 1175 (s) und 1152 cm⁻¹ (s, CO₂R). — UV: λ_{max} = 234 nm (ε = 2200). — MS: m/e = 235 (1%), 209 (5), 168 (24), 150 (45), 57 (100), 41 (39).

C₁₆H₂₄O₄ (280.4) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.49 H 8.57

4-Methyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-di-tert-butylester (7b): 1.80 g (73%) aus 1.9 g (8.4 mmol) **1** und 1.14 g (16.8 mmol) **6b** in 12 ml Toluol; farbloses Öl, Zers.-P. 257°C. — ¹H-NMR: δ = 1.50 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.75 (s, 3H, CH₃), 2.92 (ps-s, 4H, CH₂), 5.20 (ps-s, 1H, =CH-). — IR (Film): 3002 (w), 1720 (s), 1392 (m) und 1368 (m), 1278 (s), 1255 (s), 1172 (s) und 1148 (s) cm⁻¹. — UV: λ_{max} = 237 nm (sh, ε = 2070). — MS: m/e = 251 (1%), 249 (5), 233 (11), 164 (22), 149 (23), 93 (22), 57 (100).

C₁₇H₂₆O₄ (294.4) Ber. C 69.36 H 8.90 Gef. C 69.07 H 9.09

4,5-Dimethyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-di-tert-butylester (7c): 1.95 g (75%), aus 1.9 g (8.4 mmol) **1** und 1.4 g (17 mmol) **6c** in 12 ml Toluol; wachsartige Kristalle, Schmp. 44°C, Zers.-P. 223°C. — ¹H-NMR: δ = 1.50 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.72 (s, 6H, CH₃), 2.90 (s, 4H, CH₂). — IR (Nujol): 1720 (s), 1390 (m) und 1368 (m), 1275 (s), 1255 (s), 1225 (s), 1165 (s) und 1125 cm⁻¹ (s). — UV: λ_{max} = 254 nm (ε = 1100). — MS: m/e = 252 (19%), 237 (18), 196 (44), 181 (24), 178 (43), 163 (100), 152 (22), 91 (17), 57 (50), 41 (13).

C₁₈H₂₈O₄ (308.4) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.00 H 9.31

2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**6d**) reagierte unter den obigen Bedingungen nicht mit **1**.

1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (8a), *4-Methyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (8b)* und *4,5-Dimethyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (8c)* lassen sich am saubersten (siehe Hauptteil) durch säurekatalysierte Zersetzung aus den Estern **7a–c** herstellen: die folgende Vorschrift für **8a** ist repräsentativ.

Zu 10.7 g (38 mmol) **7a** wurden in einem 50-ml-Kolben einige Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und die Mischung im Ölbad zunächst bis zur Bildung einer homogenen Schmelze erwärmt (ca. 80°C), dann solange bei 100°C gehalten bis die Gasentwicklung beendet war (ca. 45 min). Das Rohprodukt wurde in Ether aufgenommen, die *p*-Toluolsulfonsäure durch Waschen mit verd. Na₂CO₃-Lösung entfernt und die Lösung über K₂CO₃ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 5.64 g (99%) **8a** isoliert, das laut spektroskop. Daten und Schmp. (147°C, Lit.^{8,10,11}) 147–149°C rein war.

Die Anhydride **8b**^{10,11} (0.111 g, 99.7%) aus 0.200 g (0.679 mmol) **7b** und **8c**^{10,11} (0.172 g, 99.3%) aus 0.300 g (0.973 mmol) **7c** wurden analog hergestellt.

8b: ¹H-NMR: δ = 1.78 (ps-s, 3H, CH₃), 2.95 (m, 4H, CH₂), 5.40 (ps-s, 1H, =C–H). — IR: 3030 (w), 1863 (m) und 1788 (s, –CO–O–CO–), 1282 (s), 822 (s) und 725 cm⁻¹ (s). — UV: λ_{max} = 237 nm (ε = 1840). — MS: m/e = 164 (37%), 120 (53), 105 (50), 91 (100), 65 (16), 51 (14), 39 (17).

8c: ¹H-NMR: δ = 1.75 (s, 6H, CH₃), 2.90 (s, 4H, CH₂). — IR: 2980 (w), 1842 (s) und 1770 (s), 1260 (s), 1055 (s), 855 (s) und 708 cm⁻¹ (s). — UV: λ_{max} = 244 nm (sh, ε = 1850). — MS: m/e = 177 (55%), 133 (26), 118 (97), 90 (100), 65 (22), 39 (35).

Cycloadditionen von **1** an Furan (**10**)

1. Aus einer Lösung von 1.90 g (8.41 mmol) **1** in 1.15 g (16.9 mmol) Furan (**10**) wurde nach 21 Monaten bei Raumtemp. das überschüssige **10** i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester = 3:1, v/v) in 6 Fraktionen zerlegt. In der Reihenfolge der Elution wurden erhalten:

a) Monoaddukt **12**, E = CO₂C(CH₃)₃ (farblose Nadeln aus EtOH, Schmp. 95–96°C, 0.685 g, 27.7%). — ¹H-NMR: δ = 1.50 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 5.57 (ps-t, J = 0.7 Hz, 2 H, H²), 7.15 (ps-t, J = 0.7 Hz, 2 H, H¹). — IR: 3040 (w) und 3000 (w, ν C=C–H), 1730 (s) und 1695 (s, ν C=O), 1638 (m, ν C=C), 1382 (m) und 1362 (s, C(CH₃)₃), 1272 (s), 1152 (s) und 1105 (s, ν CO₂R), 875 cm⁻¹ (s, δ C=C). — UV: λ_{max} = 286 (ε = 1560), 227 (sh, 6900), 218 nm (sh, 8040). — MS: m/e = 294 (0.4%), 182 (1), 165 (3), 136 (12), 92 (5), 68 (46), 57 (100), 41 (50).

C₁₆H₂₂O₅ (294.3) Ber. C 65.29 H 7.53 Gef. C 64.95 H 7.60

b) *exo-endo*-Addukt **13**, E = CO₂C(CH₃)₃ (0.292 g, 7.5%, laut NMR-Spektrum zu 95% rein). Der Ester zersetzte sich bei der Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C). — ¹H-NMR: δ = 1.42 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 4.35 (ps-d, J ca. 1 Hz, 2 H, H³), 5.03 (ps-d, J ca. 1 Hz, 2 H, H²), 6.37 (ps-t, J = 1 Hz, 2 H, H¹), 6.53 (ps-t, J = 1 Hz, 2 H, H⁴). Vgl. das nahezu übereinstimmende Spektrum des Dimethylesters: Lit.¹³⁰.

c) *exo-exo*-Addukt **14**, E = CO₂C(CH₃)₃ (farblose Nadeln aus Petrolether, Schmp. 99°C, 0.757 g, 24.9%). — ¹H-NMR: δ = 1.41 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 4.98 (ps-t, J ca. 1 Hz, 4 H, H²), 6.53 (ps-t, J ca. 1 Hz, 4 H, H¹). — IR: 3052 (w) und 3005 (w), 1710 (vs), 1638 (w), 1380 (m) und 1360 (m), 1285 (s), 1162 (s), 920 cm⁻¹ (s). — UV: Endabsorption. — MS: m/e = 306 (3%), 250 (19), 232 (31), 204 (34), 165 (13), 137 (14), 136 (23), 68 (87), 57 (100), 41 (43).

C₂₀H₂₆O₆ (362.4) Ber. C 66.28 H 7.23 Gef. C 66.18 H 6.98

d) *exo-endo*-Addukt **15**, E = CO₂C(CH₃)₃ (farblose Blättchen aus Ethanol, Schmp. 158°C, 0.284 g, 9.4%). — ¹H-NMR: δ = 1.50 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.80 (dd, J₁ = 1 Hz, J₂ = 3 Hz, 2 H, H²), 4.65 (s, 2 H, H¹), 4.82 (m, 2 H, H³), 6.31 (s, 2 H, H⁴). — IR: 3008 (w), 1710 (vs), 1638 (s), 1395 (m) und 1370 (s), 1248 (s), 1164 (vs), 1125 (vs), 900 (m), 830 cm⁻¹ (m). — UV: λ_{max} = 242 (ε = 5500), 227 nm (sh, 5800). — MS: m/e = 250 (47%), 232 (73), 221 (39), 203 (48), 154 (40), 136 (58), 68 (60), 57 (100), 41 (41).

C₂₀H₂₆O₆ (362.4) Ber. C 66.28 H 7.23 Gef. C 66.28 H 7.26

e) *exo-exo*-Addukt **16**, E = CO₂C(CH₃)₃ (farblose Nadeln aus Petrolether, Schmp. 180°C (Zers.), 0.070 g, 2.3%). — ¹H-NMR: δ = 1.48 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.20 (s, 2 H, H²), 4.90 (ps-t, J = 1 Hz, 2 H, H³), 5.01 (s, 2 H, H¹), 6.47 (ps-t, J = 1 Hz, 2 H, H⁴). — IR: 3045 (w) und 3008 (w), 1725 (vs), 1710 (vs), 1640 (s), 1380 (m–s) und 1352 (m–s), 1170 (s), 1132 (s), 944 (m–s), 695 cm⁻¹ (m). — UV: λ_{max} = 235 nm (ε = 4700). — MS: m/e = 250 (10%), 233 (9), 182 (24), 157 (37), 154 (29), 139 (38), 136 (38), 68 (50), 66 (14), 57 (100), 41 (40).

C₂₀H₂₆O₆ (362.4) Ber. C 66.28 H 7.23 Gef. C 66.80 H 7.03

f) Fraktion 6 (Rohausb. 0.040 g) war auch nach Säulenchromatographie und 2maligem Umkristallisieren aus Petrolether noch zu ca. 25% durch **16** verunreinigt (NMR-Analyse). Abzüglich der Signale von **16** gleicht das NMR-Spektrum dieser Fraktion der Summe der Spektren von **14** und **15**: δ = 6.60 (ps-t, J ca. 1 Hz, 2 H, H¹), 6.28 (ps-t, J ca. 0.7 Hz, 2 H, H²), 4.90 (m, 2 H, H⁵), 4.75 (ps-s, 2 H, H⁶), 4.43 (s, 2 H, H³), 2.83 (dd, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 3 Hz, 2 H, H⁴). — MS: m/e = 300 (0.6%), M⁺ (430) – 2 C₄H₈ – H₂O, 204 (5), 160 (2), 139 (3), 136 (6), 94 (6), 77 (5), 68 (60), 57 (100), 56 (10), 41 (55).

2. In einer 50-ml-Ampulle wurden 3.8 g (16.8 mmol) **1** und 1.70 g (25 mmol) **10** in 30 ml absol. Toluol nach Einfrieren und Entgasen an der Hochvak.-Anlage abgeschmolzen und die Mischung 16 h auf 110°C erwärmt. Abkondensation des Lösungsmittels lieferte ein öliges Produktgemisch, aus dem durch Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester = 3:1, v/v) 3.53 g (64.2%) **12** und 0.72 g (10.6%) **15** isoliert wurden.

Säurekatalytische Zersetzung von **12**: Das Monoaddukt **12**, E = CO₂C(CH₃)₃ (1.0 g, 3.4 mmol) wurde mit einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und die Mischung 1/2 h auf 65°C er-

wärmt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde in Ether aufgenommen, die *p*-Toluolsulfonsäure mit Wasser entfernt und dann über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 0.81 g (100%) *3-tert-Butoxycarbonyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure* (**17**) erhalten. Zur Analyse wurde aus verd. Salzsäure umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert: farblose Nadeln vom Schmp. 85–86°C, Zers.-P. 130°C.

1H -NMR: $\delta = 1.60$ (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 5.65 (m, 1 H, H^4), 5.78 (m, 1 H, H^3), 7.20 (m, 2 H, H^1 , H^2), 11.0 (s, 1 H, H^5). – IR: 3400–2900 (m, br), 1732 (s), 1642 (m–s), 1620 (s), 1380 (m) und 1348 (m–s), 1450 (s), 1160 (s), 882 (s) und 695 cm^{-1} (s). – UV: $\lambda_{\max} = 285$ ($\epsilon = 1270$), 222 nm (sh, 4400). – MS: $m/e = 238$ (10%), 183 (31), 165 (32), 136 (100), 119 (39), 112 (18), 68 (32), 57 (37).

$C_{12}H_{14}O_5$ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 Gef. C 60.36 H 6.07

Cycloaddition von **1** an 1,3-Cyclohexadien (**19**)

Eine Mischung aus 1.7 g (7.5 mmol) **1** und 0.6 g (7.5 mmol) **19** wurde in einer 10-ml-Ampulle i. Vak. eingeschmolzen; nach 3 Wochen bei Raumtemp. hatten sich farblose Kristalle gebildet, die aus Ethanol umkristallisiert wurden: Nadeln (1.16 g, 51%, Schmp. 104–105°C, Zers.-P. 175°C) von *Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbon säure-di-tert-butylester* (**20**).

1H -NMR: $\delta = 1.40$ (m, 4 H, H^3 , H^4), 1.50 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 3.95 (m, 2 H, H^2), 6.34 (dd, $J_1 = 7.8$ Hz, $J_2 = 3.0$ Hz, H^1). – IR: 3055 (w), 1715 (s) und 1692 (s), 1638 (m), 1385 (w) und 1368 (s), 1280 (s), 1252 (s), 1159 (s), 1144 (s), 1124 (s), 880 (w) und 846 cm^{-1} (m). – UV: $\lambda_{\max} = 240$ (sh, $\epsilon = 2900$), 228 (sh, 5360), 213 nm (6900). – MS: $m/e = 306$ (4%), 277 (28), 250 (17), 223 (22), 194 (100), 167 (78), 149 (97), 122 (22), 57 (92), 41 (46).

$C_{18}H_{26}O_4$ (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.41 H 8.49

Säurekatalytische Zersetzung von 20: Zu 0.200 g (0.654 mmol) **20** wurden in einem 10-ml-Kolben einige Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und die Mischung 1/2 h auf 75°C erwärmt: Gasentwicklung. Der dunkelbraune Rückstand wurde in Ether aufgenommen und die Produktsäure mit $NaHCO_3$ -Lösung extrahiert. Zur gekühlten wäßrigen Phase wurde bis zur bleibenden Trübung tropfenweise konz. Salzsäure gegeben; nach Stehenlassen über Nacht (0°C) hatten sich faserige Kristalle (0.063 g, 39%, Schmp. 133°C) von *3-(tert-Butoxycarbonyl)bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2-carbonsäure* (**21**) abgeschieden.

1H -NMR: $\delta = 1.40$ (ps-t, 4 H, CH_2CH_2), 1.58 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 4.30 (m, 1 H, H^4), 4.65 (m, 1 H, H^3), 6.35 (m, 2 H, H^1 , H^2), 10.5 (s, 1 H, H^5). – IR: 3400–2900 (w–m, br), 1710 (vs) und 1690 (v), 1642 (m), 1390 (w) und 1358 (m), 1295 (vs), 1274 (s), 1170 (m), 1134 (vs), 875 (w–m) und 850 cm^{-1} (m). – UV: $\lambda_{\max} = 240$ (sh, $\epsilon = 2900$), 228 (sh, 5360), 213 nm (6900).

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 67.30 H 7.20

Wird **21** bei 120°C 1 h erhitzt, geht es unter Isobutyl-, Wasser- und Ethylen-Verlust in Phthalsäureanhydrid (**24**) über.

Thermische Zersetzung von 20: Eine Probe von 0.080 g (0.261 mmol) **20** wurde i. Vak. in einer 5-ml-Ampulle abgeschmolzen und 1/2 h auf 150°C erhitzt. Die Gasphase wurde durch flüss. N_2 kondensiert und nach Öffnen der Ampulle als Ethylen (IR-Gasspektrum) identifiziert. Der schwachgelbe Rückstand wurde aus Petrolether umkristallisiert: farblose Nadeln (0.025 g, 35%, Schmp. 74°C) von *Phthalsäure-di-tert-butylester* (**23**). Die spektroskopischen Daten dieser Substanz sind in der Lit. bislang nicht aufgeführt.

1H -NMR: $\delta = 1.58$ (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 7.42 (AA'BB'-m, 4 H, Ar-H). – IR: 3032 (w), 3000 (m), 2988 (s), 1715 (s), 1595 (w), 1472 (m), 1392 (m) und 1368 (s), 1300 (s), 1250 (s), 1180 (s), 1130 (s), 840 (s) und 732 cm^{-1} (s). – UV: $\lambda_{\max} = 280$ (sh, $\epsilon = 1130$), 272 (1300), 222 nm (8460). – MS: $m/e = 278$ (3%), 223 (11), 207 (14), 167 (53), 149 (89), 123 (14), 57 (100), 41 (30).

Wird **23** 6 h auf 150°C erhitzt, so wandelt es sich quantitativ in **24** um.

Konkurrenzversuche

a) Zwischen **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**11**) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**6c**): Eine Lösung von 0.226 g (1 mmol) **1**, 0.142 g (1 mmol) **11** und 0.082 g (1 mmol) **6c** in Toluol wurde in einer i. Vak. abgeschmolzenen Ampulle 16 h auf 120°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein halbester, aus **7c** und 4,5-Dimethyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**25**) bestehender Rückstand (dünnstichtchromatographischer Vergleich mit den authentischen Substanzen), dessen direkte quantitative Analyse durch NMR-Spektroskopie wegen Signalüberlappung unmöglich war. Zugabe von Eu(fod)₃ (Merck) führte jedoch zur vollständigen Separierung der Methylenprotonen; Integrationsverhältnis: **25**:**7c** = 2.78:1.

b) Zwischen **1** und **11** und 1,2,4,5-Hexatetraen (**26**): Eine Lösung von 10.2 g (130 mmol) **26**, 8.4 g (37 mmol) **1** und 3.3 g (23.2 mmol) **11** in 70 ml Benzol wurde 12 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Benzol: Essigester = 9:1, v/v):

Fraktion a (0.95 g): [2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure-tetra-tert-butylester (**27b**)^{9b}; Fraktion b (1.63 g): [2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure-4,5-di-tert-butylester-12,13-dimethylester (**27c**); Fraktion c (0.75 g): [2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure-tetra-methylester (**27a**)^{9a}.

Zur Analyse wurde **27c** aus Benzol umkristallisiert: stark lichtbrechende Kristalle vom Schmp. 136–137°C. — ¹H-NMR: δ = 1.60 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.15 (m, 8 H, CH₂CH₂), 3.85 (s, 6 H, CH₃), 7.75 (s, 2 H, Ar-H), 7.95 (s, 2 H, Ar-H). — IR: 3050 (w), 3000 (w), 1734 (s), 1715 (s), 1390 (m) und 1358 (m), 1272 (s), 1260 (s), 1128 (s), 1112 (s) und 982 cm⁻¹ (m). — UV: λ_{max} = 325 (sh, ε = 600), 300 (2400), 227 nm (48000). — MS: m/e = 524 (2%), 412 (4), 394 (55), 380 (100), 363 (15), 348 (13), 330 (23), 304 (10), 220 (6), 205 (8).

C₃₀H₃₆O₈ (524.6) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.79 H 7.07

Thermische Zersetzung von **27c**: In einer Ampulle wurden 1.63 g (3.11 mmol) **27c** 2.5 h auf 220°C erhitzt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Benzol umkristallisiert: farblose Blättchen (1.03 g, 84%, Schmp. 205°C) von 12,13-Bis(methoxycarbonyl)[2.2]paracyclophan-4,5-dicarbonsäure-anhydrid (**28**).

¹H-NMR: δ = 3.56 (m, 8 H, CH₂CH₂), 3.87 (s, 6 H, CH₃), 6.67 (s, 2 H, Ar-H), 7.17 (s, 2 H, Ar-H). — IR: 1835 (m) und 1760 (vs), 1718 (vs), 1250 (vs), 1190 (m), 1120 (m), 1100 (s), 910 (w) und 895 cm⁻¹ (w). — UV: λ_{max} = 308 (ε = 4400), 250 nm (sh, 14 100). — MS: m/e = 394 (89%), 363 (15), 300 (10), 298 (10), 285 (18), 221 (12), 220 (91), 205 (100), 189 (30), 174 (11), 162 (21).

C₂₂H₁₈O₇ (394.4) Ber. C 67.00 H 4.60 Gef. C 66.81 H 4.65

Literatur

- ¹) XI. Mitteil.: H. Bross, R. Schneider und H. Hopf, Tetrahedron Lett. **1979**, 2129.
- ^{2a}) M. Baumgarth, Chem.-Ztg. **96**, 361 (1972). — ^{2b}) M. Baumgarth, ebenda **100**, 515 (1976). — ^{2c}) M. Baumgarth, ebenda **101**, 118 (1977).
- ^{3a}) H. Quast, K.-H. Roß, E. Spiegel, K. Peters und H. G. v. Schnering, Angew. Chem. **89**, 202 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 177 (1977). — ^{3b}) T. Wagner-Jauregg, Synthesis **1976**, 349. — ^{3c}) M. V. George, J. K. Khetan und R. K. Gupta, Adv. Heterocycl. Chem. **23**, 279 (1976). — ^{3d}) R. M. Acheson und N. E. Elmore, ebenda **23**, 263 (1978).
- ⁴) Die meistens benutzten Dimethyl- bzw. Diethylester sind im Handel erhältlich.

- ⁵⁾ S. F. Nelsen und E. F. Travecedo, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2685, erwähnen die Darstellung von **1** aus Acetylendicarbonsäure und Isobutylen, geben allerdings keine präparativen Details und physikalischen Einzelheiten; auf die Instabilität des Diels-Alder-Addukts aus **1** und Cyclopentadien wird hingewiesen. Zur Verwendung von **1** als Komplexliganden siehe W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **97**, 1 (1975). Der Ester wurde in diesem Fall durch Dimerisierung eines Carbins erhalten und nicht als solcher charakterisiert. Während der Anfertigung des vorliegenden Manuskripts erschien eine Mitteilung über die erneute Darstellung von **1**: W. Sucrow und F. Lübke, *Angew. Chem.* **91**, 157 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 149 (1979).
- ⁶⁾ K. Menke, Diplomarbeit, Karlsruhe 1974; G. Weber, Zulassungsarbeit, Würzburg 1977. Vorläufige Mitteil.: G. Weber, K. Menke und H. Hopf, *Angew. Chem.* **91**, 517 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 483 (1979).
- ⁷⁾ Unabhängige Versuche, **5** durch Blitzvakuumpyrolyse des Anhydrids von Dibenzobarbellen-2,3-dicarbonsäure (formales Addukt aus **5** und Anthracen) herzustellen, führten nicht zum Erfolg. Zwar entsteht beispielsweise bei 600°C die berechnete Menge Anthracen, jedoch ließ sich das Retro-Diels-Alder-Produkt **5** weder ausfrieren, noch durch Abfangexperimente indirekt nachweisen. Einzig identifizierbare Zersetzungsprodukte (von **5**?) waren CO und CO₂ (J.-L. Ripoll, P. Blickle und H. Hopf, unveröffentlicht).
- ⁸⁾ ^{8a)} H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, *Chem. Ber.* **109**, 3781 (1976). — ^{8b)} K. Alder und K. H. Backendorf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 2199 (1938).
- ⁹⁾ ^{9a)} H. Hopf und F. Th. Lenich, *Chem. Ber.* **107**, 1891 (1974). — ^{9b)} I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke und H. Hopf, ebenda **111**, 523 (1978).
- ¹⁰⁾ N. P. Sopov und V. S. Miklashevskaya, *J. Gen. Chem. USSR* **26**, 2133 (1956), *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 1914 (1956).
- ¹¹⁾ ^{11a)} V. F. Kucherov und N. Ya. Grigor'eva, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 408 (1961), *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 447 (1961). — ^{11b)} V. F. Kucherov, N. Ya. Grigor'eva und I. I. Zemskova, *J. Gen. Chem. USSR* **31**, 416 (1961), *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 457 (1961).
- ¹²⁾ ^{12a)} O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **490**, 236 (1931). — ^{12b)} O. Diels und S. Olsen, *J. Prakt. Chem.* **156**, (N. F.), 285 (1940).
- ¹³⁾ ^{13a)} G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman und A. W. Burgstrahler, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 384 (1953). — ^{13b)} H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey, *Angew. Chem.* **78**, 1057 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 1039 (1966). — ^{13c)} W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2579 (1971). — ^{13d)} J. Kallos und P. Deslongschamps, *Can. J. Chem.* **44**, 1239 (1966). — ^{13e)} J. D. Slee und E. LeGoff, *J. Org. Chem.* **35**, 3897 (1970). — ^{13f)} A. W. McCulloch, D. G. Smith und A. G. McInnes, *Can. J. Chem.* **51**, 4125 (1973).
- ¹⁴⁾ Zur Photoaddition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Furan und einige seiner Derivate vgl. R. P. Gandhi und V. K. Chadha, *Chem. Commun.* **1968**, 552, sowie H. J. Kuhn und K. Gollnik, *Chem. Ber.* **106**, 674 (1974), und dort zit. Lit.
- ¹⁵⁾ Das Anhydrid **18** ist u. W. noch nicht bekannt, auch wenn verschiedentlich versucht worden ist, diese vermutlich sehr reaktive Verbindung herzustellen (Privatmitteil. von Prof. H. Prinzbach, Univ. Freiburg). Norbornadien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid ist instabil und geht sehr leicht Cycloadditionen mit verschiedenen Dien-Systemen ein: J. R. Edman und H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* **33**, 3808 (1968).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} K. Alder und H. F. Rickert, *Liebigs Ann. Chem.* **524**, 180 (1936). — ^{16b)} H. L. Holmes, in *Org. React.* **4**, 60 (1948). — ^{16c)} H. Pines und R. H. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3776 (1956).