

Die photosensibilisierte Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und einigen seiner Derivate an Acetylen und an 3-Cyclobuten-1,2-dicarbon säureanhydrid. Darstellung von Derivaten des Bicyclopropyls und des Bicyclo[2.2.0]hexans.

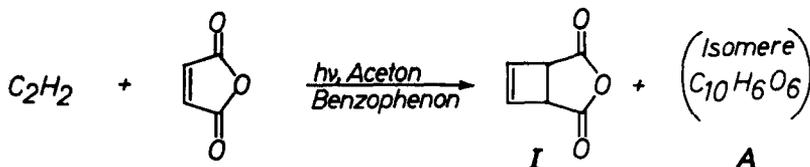
G.Koltzenburg, P.G.Fuss und J.Leitich

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie
(Direktor: Prof.Dr.G.O.Schenck)
Mülheim-Ruhr

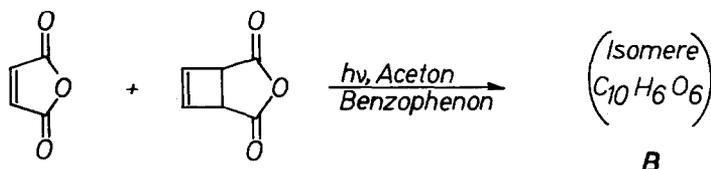
(Received 12 May 1966)

Photochemische Co-Trimerisierungen mit Acetylenen sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Nach den bisherigen Erfahrungen mit der von G.O.Schenck und R.Steinmetz entdeckten photosensibilisierten Carbocycloaddition¹⁾ ließen sich substituierte Acetylene mit MSA und seinen Derivaten²⁻⁶⁾ nur zu 1:1-Addukten vereinigen.

Nach UV-Bestrahlung acetylengesättigter acetonischer Lösungen von Maleinsäureanhydrid (MSA) und Benzophenon bei Raumtemperatur erhielten wir ein Gemisch (A) isomerer 1:2-Addukte aus Acetylen und MSA in Ausbeuten zwischen 80 und 90 % d.Th. bezogen auf MSA. Das erwartete 1:1-Addukt I isolierten wir dabei nur in 10-20-proz. Ausbeute, obwohl wir stets Acetylen im Überschuß verwendeten. Erst bei tiefen Temperaturen und noch größerem Acetylenüberschuß konnten wir I zum Hauptprodukt machen (vgl. umseitige Fußnote).



Entgegen unserer Erwartung lieferte I mit MSA in Aceton in Gegenwart von Benzophenon bei UV-Bestrahlung keine Komponente des Isomerengemisches A, sondern ein höher schmelzendes Produkt B (Fp. 334°, Zers.) mit gleicher Bruttozusammensetzung und gleichem Molekulargewicht (osm. in Aceton) wie A.



Für die strukturelle Verschiedenheit von A und B sprechen auch die Ergebnisse der Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$:

A ergab ein Gemisch zweier Tetramethylester, aus dem wir durch Chromatographie an Kieselgel (E. Merck) mit CHCl_3 drei isomere Tetramethylester gewannen (nach steigenden Retentionszeiten geordnet): II, Fp. 148°; III, Fp. 169–171°; IV, Fp. 154°. II entstand unter den Bedingungen der Säulenchromatographie aus III. II und IV veränderten sich dabei nicht weiter.

B ließ sich in 80-proz. Ausbeute in einen Tetramethylester V, Fp. 118°, überführen, der an Kieselgel stabil war.

A und B sowie die aus ihnen gewonnenen Tetramethylester reagierten weder mit $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$ noch mit $\text{KMnO}_4/\text{Aceton}$. Auch aufgrund ihrer UV-, IR- und NMR-Spektren müssen sie als gesättigt angesehen werden.

Verfahrensbeispiel: Nach 43-stündiger Bestrahlung von 15 g MSA und 10 g Benzophenon in 250 ml bei -51° mit Acetylen gesättigtem Aceton bei dieser Temperatur in einer Solidexapparatur⁷⁾ mittels einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 Watt resultierten 11.3 g in Aceton leicht lösliches I⁸⁾ (Fp. 90°) und 4.2 g in Aceton schwerlösliches A, (Fp. 244–245°, Zers.) (60 % bzw. 25 % bez. auf eingesetztes MSA).

A zeigt in CD_3NO_2 ein kompliziertes NMR-Spektrum^{*)}. Das analog aus C_2D_2 und MSA hergestellte Produkt AD (Fp. 245° , Zers.) zeigt dagegen nur zwei etwa gleich intensive Signalgruppen ohne strukturelle Korrelationen bei $\delta = 2.1$ und 3.1 ppm. Es dürfte deshalb aus wenigstens 2 Komponenten bestehen.

B zeigt in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ zwei Signale von einem Hauptprodukt VI bei 3.97 ppm (4 H) und bei 3.22 ppm (2 H). Daneben treten Signale um 3.75 und 3.1 ppm im Intensitätsverhältnis 2 : 1 auf, die ca. 10 % der Gesamtintensität ausmachen und möglicherweise von einem isomeren Addukt herrühren.

Die NMR-Spektren der Tetramethylester in CDCl_3 lassen folgende Signale erkennen:

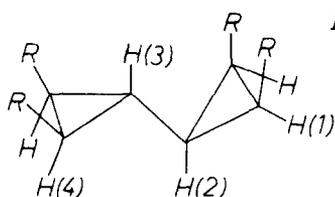
II: 12 Methylesterprotonen bei 3.75 ppm, 6 Protonen als unauflöstes Multiplett (Halbwertsbreite 5 Hz) bei 2.28 ppm;

III: 12 Esterprotonen bei 3.72 ppm und 6 Protonen als Singulett bei 2.05 ppm;

IV: je 6 Methylesterprotonen bei 3.75 und 3.72 ppm, je 2 Protonen bei 2.2 und 2.1 ppm, je 1 Proton bei 1.08 und 2.67 ppm;

V: 12 Esterprotonen bei 3.69 ppm, unauflöste Multipletts für 4 Protonen bei 3.58 und 2 Protonen bei 3.38 ppm.

Nach.eingehender Analyse des NMR-Spektrums von IV schließen wir alle anderen denkbaren außer der abgebildeten Struktur aus:



IV: $\text{R} = -\text{COOCH}_3$

δ : H(1)	2.2 ppm	$J_{12} = 8.8$ Hz
H(2)	1.08 "	$J_{23} = 9.4$ "
H(3)	2.67 "	$J_{34} = 6.1$ "
H(4)	2.1 "	$J_{13} = J_{24} = J_{14} = 0$

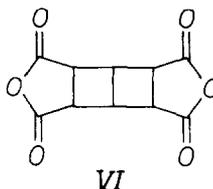
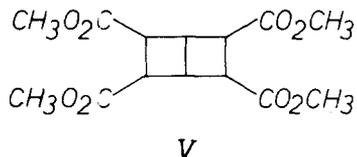
^{*)} Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in δ bezogen auf TMS angegeben.

Der hohe Wert von J_{23} (antiperiplanare Anordnung) und der hohe δ -Wert für H(3) (Nachbarschaft der anisotropen Carbomethoxygruppen) zeigen an, daß IV weitgehend in der aufgezeichneten Konformation vorliegt.

Das NMR-Spektrum des zu IV analogen Tetramethylesters IVA aus dem deuterierten Addukt AD läßt erkennen, daß H(2) und H(3) aus Acetylen stammen müssen.

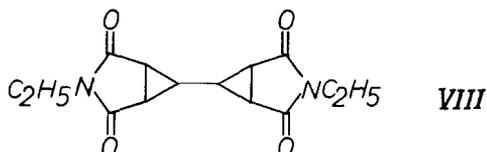
Die UV- und die Massenspektren von II, III und IV sind nahezu identisch; ihre IR-Spektren sind untereinander sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch deutlich vom IR-Spektrum von V. Im Massenspektrum von V tritt der Peak der halben Molekülmasse relativ stark auf, der in den Spektren von II - IV fehlt. Es sprechen diese Befunde zusammen mit der Lage der Signale der Gerüstprotonen in den NMR-Spektren für unsere Annahme, daß II und III Stereoisomere von IV sind.

Für die Konstitution von V lassen obige Befunde zusammen mit der Lage seiner NMR-Signale bei relativ niedrigem Feld sowie ihrer Verteilung nur einen Bicyclo[2.2.0]hexan-2.3.5.6-tetracarbonsäure-tetramethylester zu. Die Aufspaltung der NMR-Signale im Dianhydrid VI ist die gleiche wie in V. Die Veresterung von VI dürfte deshalb ohne Epimerisierung erfolgt sein.



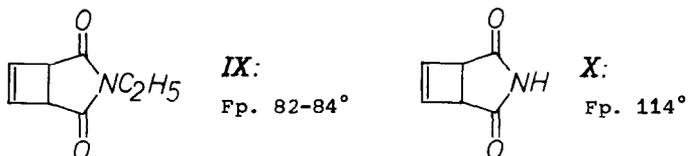
Die photosensibilisierte Addition von Acetylen an N-Äthylmaleinimid (VII) scheint stereoselektiver als die Addition an MSA zu verlaufen: Bei dem auch hier bei Raumtemperatur bevorzugt sich bildenden 1:2-Addukt VIII (Fp. 287-288°, Zers.) dürfte es sich nach seinem NMR-Spektrum in $(CD_3)_2SO$ um eine geringfügig verunreinigte sterisch einheitliche Substanz handeln (6 H bei

1.10 ppm [Triplett]; 4 H bei 3.44 ppm [Quartett]; 2 H bei 1.6 ppm und 4 H bei 2.5 ppm). Nach Lage und Verteilung der Gerüstprotonensignale im Spektrum sollte VIII ein bis-3.3'- (Cyclopropan-1.2-dicarbon säure-N-äthyl-imid) darstellen:

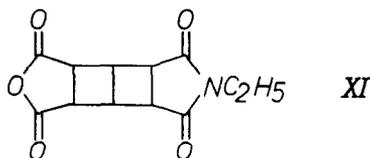


Durch photosensibilisierte Addition von Acetylen an Maleinimid erhielten wir ein polymeres 1:2-Produkt, das sich ab 330° zersetzt.

Bei Raumtemperatur bildeten sich in diesen beiden Reaktionen IX bzw. X als Nebenprodukte. Ebenso wie das analoge 1:1-Addukt I ließen sich auch diese Verbindungen bei tiefen Temperaturen als Hauptprodukte gewinnen.



Durch photosensibilisierte Cycloaddition sowohl von MSA an IX als auch von VII an I erhielten wir die gleiche, sterisch einheitliche Substanz XI (Fp. 245-247°, Zers.), die aufgrund ihres NMR-Spektrums in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ wie VI ein Bicyclo[2.2.0]hexan-derivat sein muß (3 H, 1.16 ppm [Triplett]; 2 H, 3.58 ppm [Quartett]; je 2 H bei 3.22, 3.59 und 3.92 ppm).



N-Phenylmaleinimid ließ sich unter unseren Reaktionsbedingungen (mit Benzophenon als Sensibilisator in acetylen-gesättigtem Aceton) weder bei Raumtemperatur noch bei tiefer Temperatur an Acetylen cycloaddieren. Stattdessen dimerisier-te es zu dem bereits beschriebenen Dimeren⁹⁾ mit Cyclobutan-Struktur.

Dankwort: Herrn Professor Dr. O.E.Polansky danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn Professor Dr. G.O.Schenck für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) G.O.Schenck und R.Steinmetz,
Tetrahedron Letters 1960, No. 21, 1
- 2) G.O.Schenck und R.Steinmetz,
Bull.Soc.Chim.Belg. 71, 781 (1962)
- 3) R.Criegee, U.Zirngibl, H.Furrer, D.Seebach und G.Freund,
Chem.Ber. 97, 2942 (1964)
- 4) H.-D.Scharf und F.Korte,
Angew.Chemie 77, 452 (1965)
- 5) R.Askani, Chem.Ber. 98, 2322 (1965); *ibid.* 98, 3618 (1965)
- 6) W.Hartmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1965
- 7) G.O.Schenck, Dechema-Monographien 24, 105 (1955)
- 8) I ist so in reiner Form leicht zugänglich geworden.
G.J.Fonken (Chem. and Ind. 1961, 1575) konnte auf anderem Wege nur eine I-haltige Fraktion gewinnen.
- 9) G.O.Schenck, W.Hartmann, S.-P.Mannsfeld, W.Metzner und C.H.Krauch,
Chem.Ber. 95, 1642 (1962)