

DIE PHOTOCHEMIE VON DIELS-ALDERSYSTEMEN AUS DICHLORMALEINSÄUREANHYDRID (DCMA)  
UND CYCLISCHEN 1,3-DIENEN. (1)

Hans-Dieter Scharf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 1 August 1967)

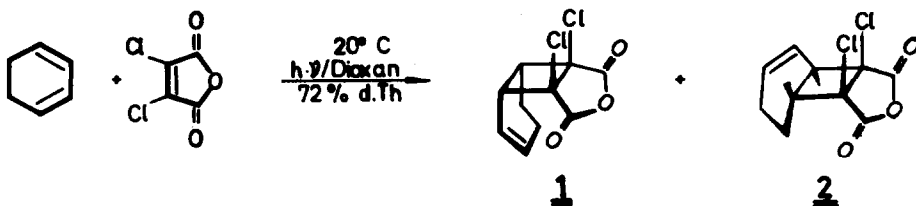
Kürzlich berichteten wir über das thermische und photochemische Verhalten von DCMA mit acyclischen 1,3-Dienen (2).

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind nun Ergebnisse über die Photochemie von analogen Systemen aus cyclischen 1,3-Dienen -Cyclopentadien und Cyclohexadien-1,3 - und DCMA. Es zeigte sich, daß dabei die Stereochemie der photochemischen Produktbildung gegenüber anderen untersuchten Reaktionen dieses Typs (3,4) signifikant andere Selektionsmerkmale aufweist.

Cyclohexadien-1,3 und DCMA

DCMA bildet mit Cyclohexadien-1,3 im Molverhältnis 1:1 in Dioxan bzw. Chloroform einen CT-Komplex mit einer UV-Absorption bei  $\lambda=360 \text{ m}\mu$ .

Bei der Bestrahlung der Dioxanlösung mit Licht (5) der Wellenlänge  $\lambda > 300 \text{ m}\mu$  (Pyrex-filter) bilden sich ausschließlich die beiden Bicyclo [4.2.0] octenderivate 1 und 2 im Verhältnis 1,5:1. Die Reaktion wird durch Benzophenon ohne Aenderung des Produktverhältnisses sehr stark beschleunigt.



1 und 2 lassen sich gaschromatographisch trennen. (SE 52, 12ft., 160°C, 60ml H<sub>2</sub>/Min., Rückhaltezeit für 1 ca. 11Min., für 2 ca. 1)Min). Obwohl beide Anhydride über einen weiten Konzentrationsbereich Mischkristalle bilden, gelingt, wenn auch unvollständig, eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus CCl<sub>4</sub>, wobei 1 zuerst kristallisiert.

1  $C_{10}H_8O_3Cl_2$  (6) Fp  $108^\circ C$  ( aus  $CCl_4$  )

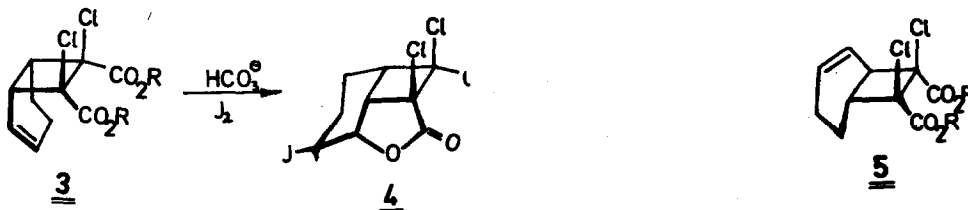
NMR (7): Das Multiplett (8) der beiden olefinischen Protonen liegt bei  $\tau = 3,95$  zentriert. Die beiden tert. Protonen bilden ein breites Signal bei  $6,4 \tau$ , die übrigen 4 Protonen sind im Multiplett zentriert bei  $\tau = 7,9$ .

2  $C_{10}H_8O_3Cl_2$  (6), Fp  $158^\circ C$  ( aus  $CCl_4$  )

NMR (7) : Das Multiplett (8) der olefinischen Protonen ist bei  $4,10 \tau$  zentriert. Die beiden tert. Protonen erscheinen hier als getrennte Multipletts bei  $\tau = 6,2$  und  $\tau = 7,0$ . Das Multiplett der übrigen 4 Protonen ist bei  $\tau = 8,0$ .

#### Strukturzuordnung:

Der Nachweis der endo-Konfiguration (9) von 1 ergibt sich aus folgenden Befunden:



Die durch Hydrolyse von 1 zugängliche Säure 3 (R=H),  $C_{10}H_{10}O_4Cl_2$  (6), Fp  $175^\circ C$ , läßt sich nach der Methode von Stockmann (10) in das Jodlacton 4 überführen.

Die auf analoge Weise aus 2 erhältliche isomere Säure 5 (R=H) Fp  $163^\circ C$  ergibt unter gleichen Bedingungen kein Jodlacton, woraus wir auf eine exo-konfigurierte (9) Doppelbindung schließen.

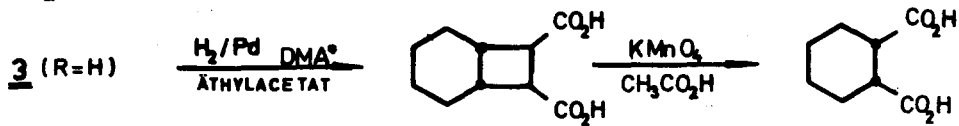
#### Nachweis der Ringverknüpfung in 1 und 2

Bei allen bicyclischen Verbindungen des Typs 5, 6 und 15, 16 erwies sich die Aufspaltung der Methoxylprotonensignale der Dimethylestergruppen im NMR (7) im Bereich von  $6,1 - 6,4 \tau$  als empirisches Kriterium für die trans Verknüpfung der beiden carbocyclischen Ringe. Alle cis-verknüpften Derivate 3, 11, 15, 17 zeigen unter gleichen Bedingungen nur ein Signal für die 6 Methylprotonen. So liegt das Singulett für die 6 Methoxylprotonen in 3 (R=CH<sub>3</sub>) Fp  $68^\circ C$  bei  $6,25 \tau$ , die 2 Signale für je 3 Protonen in 5 (R=CH<sub>3</sub>) Fp  $55-56^\circ C$  bei  $6,17\tau$  und  $6,24\tau$ .

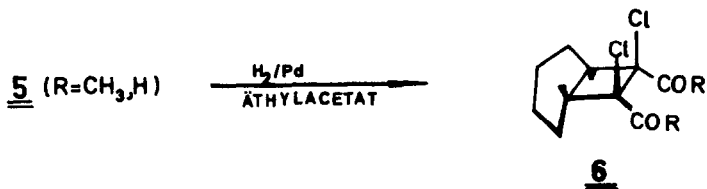
Die alternative Möglichkeit der trans-Verknüpfung des Anhydridringes am Vierling ist unwahrscheinlich, da beide Säuren 3 (R=H) und 5 (R=H) beim Kochen mit  $SOCl_2$  wieder leicht in die Anhydride 1 bzw. 2 übergehen.

Die Dicarbonsäure 3 (R=H) ergibt bei der katalytischen Hydrierung <sup>die</sup> chlorierte Bicyclo

[4.2.0] octandicarbonsäure.



Bei der Oxydation bildet sich daraus die cis-1,2-Cyclohexandicarbonsäure, die als Dimethylester mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde. Während bei 3 (R=CH<sub>3</sub>,H) eine selektive katalytische Hydrierung der Doppelbindung ohne Hydrogenolyse der Chloratome nicht gelingt, ist das bei 5 (R=CH<sub>3</sub>,H) ohne weiteres möglich.

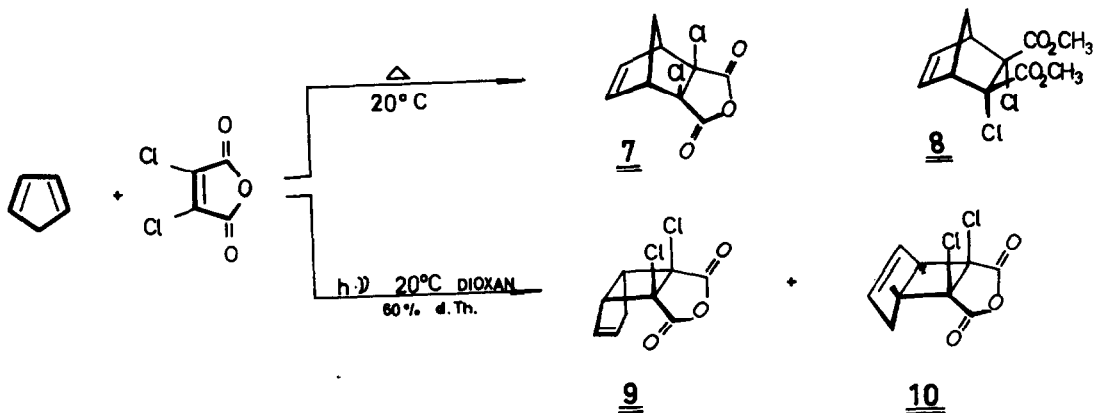


Der gesättigte Dimethylester 6 (R=CH<sub>3</sub>) C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Fp 129°C wurde mit einem Präparat von H.Gallus (11) identifiziert.

Im Reaktionsprodukt von DCMA mit Cyclohexadien-1,3 sind keine Diels-Alderaddukte vom Bicyclo [2.2.2] octentyp nachweisbar.

#### Cyclopentadien und DCMA

Die CT-Absorption des Systems Cyclopentadien/DCMA erscheint bei 350mμ in CHCl<sub>3</sub> und Dioxan. Sie verschwindet bei 20°C in dem Maße, wie das Diels-Alderprodukt 7 (Fp 189°) gebildet wird.



\* Dimethylanilin

Wenn die Konzentration beider Reaktionspartner für den von der Lampe gelieferten Quantenstrom zu hoch ist, oder Cyclopentadien im Ueberschuß vorhanden ist, dominiert die thermische Dienreaktion bei Raumtemperatur, sodaß keine Photoprodukte erhalten werden. Eine Konzentration von 0,05 Mol jedes Partners in 70ml Dioxan erwies sich jedoch für die verwendete Lampe (5) als optimal, sodaß neben wenigen Prozenten des endo-Dienadduktes 7 und des entsprechenden exo-Isomeren (als Dimethylester 8, Fp 122°C identifiziert) hauptsächlich die beiden stereoisomeren Bicyclo [3.2.0]-heptenderivate 9 und 10 im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Dabei diente Benzophenon als Sensibilisator.

9 und 10 sind gaschromatographisch trennbar (SE 52, 12ft., 160°C, 100mlH<sub>2</sub>/Min., RZ für 9 : ca. 11 Min., für 10 : ca. 15 Min.)

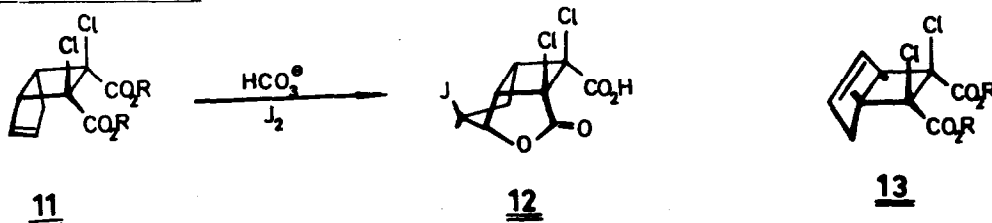
Obwohl auch 9 und 10 Mischkristalle bilden, läßt sich aus dem Gemisch das Anhydrid 10 durch fraktionierte Kristallisation aus trockenem CCl<sub>4</sub> rein gewinnen. 10 wird leicht durch Spuren von Wasser zu der Dicarbonsäure 13 (R=H) hydrolysiert. 9, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (6), Fp 93°C (gaschrom. isoliert).

NMR (7): Die beiden olefinischen Protonen bilden ein Multiplett (8) mit einem Schwerpunkt bei 4,0 τ. Das Multiplett der beiden tert. Protonen liegt bei 6,0-6,5 τ, das Multiplett der CH<sub>2</sub>-Protonen bei 7,2 τ.

10 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (6), Fp 122°C (aus CCl<sub>4</sub>)

NMR (7) Das Multiplett (8) der beiden olefinischen Protonen hat den Schwerpunkt bei 4,0 τ. Die beiden tert. Protonen bilden getrennte Signalgruppen bei τ = 6,1 und τ = 6,5. Die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe bilden ein Multiplett bei 7,1 τ.

Strukturzuordnung:

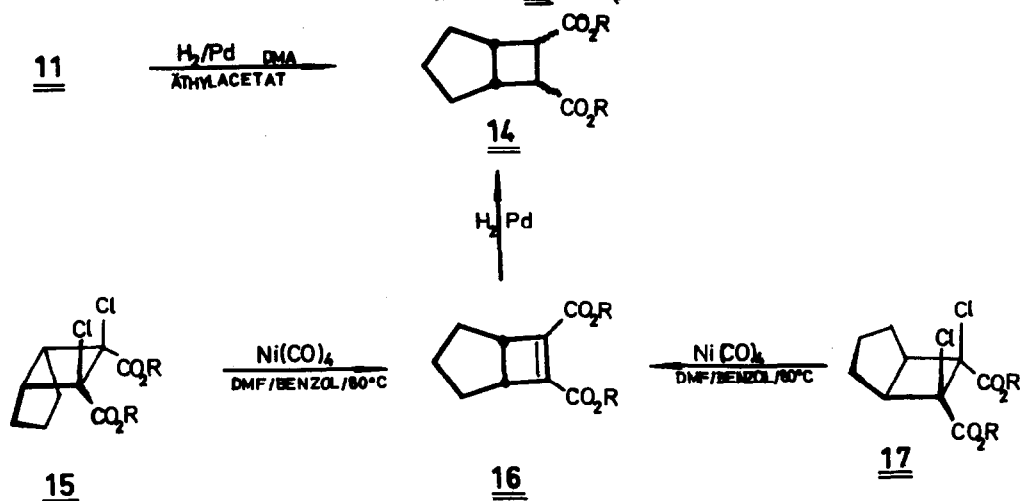


Die Säure 11 (R=H) (6) Fp 140°C ergibt nach (10) das Jodlacton 12. Die Säure 13 (R=H), Fp 151°C gibt unter gleichen Bedingungen keine Reaktion.

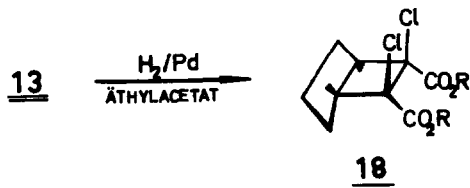
Der Dimethylester 11 (R=CH<sub>3</sub>) Fp 80°C zeigt im NMR (7) keine Aufspaltung des Methoxyl-

protonensignals, während bei dem Ester 13 ( $R=CH_3$ ) Fp  $52^\circ C$  erwartungsgemäß zwei Signale bei  $6,15 \tau$  und  $6,25 \tau$  auftreten. Die alternative trans-Verknüpfung des Anhydridringes ist auch hier wegen der relativ leichten Rückbildung der Anhydride 9 und 10 aus 11 ( $R=H$ ) und 13 ( $R=H$ ) mit  $SOCl_2$  unwahrscheinlich.

Wie bei dem analogen Bicyclo[4.2.0]octenderivat 3 ( $R=H, CH_3$ ) ist auch das Bicyclo[3.2.0]heptenderivat 11 ( $R=H, CH_3$ ) katalytisch nicht selektiv an der Doppelbindung hydrierbar. Bei allen Versuchen tritt Hydrogenolyse der Chloratome unter Bildung der gesättigten bicyclischen Verbindung 14 ein.



14 bildet sich auch bei der katalytischen Hydrierung des Bicyclo[3.2.0]heptenderivates 16, das mit  $Ni(CO)_4$  aus den beiden isomeren Addukten von Cyclopenten an DCMA (11) 15 und 16 erhältlich ist. Analog zu der trans-verknüpften Bicyclo[4.2.0]octenverbindung 5 läßt sich 13 auch hier wieder selektiv zu dem gesättigten Produkt 18 hydrieren.



Bei 18 handelt es sich um das zu den beiden cis-verknüpften Bicyclo[3.2.0]heptenderivaten 15 und 17 (11) gehörende trans-verknüpfte Produkt, was bei der Photocycloaddition von Cyclopenten an DCMA jedoch nicht gebildet wird.

Der streng stereoselektive Verlauf der Photocycloaddition von DCMA an die beiden Cyclodiene läßt auf eine stabile Orientierung der Partner im Komplex schließen. Die Bildung des bisher unbekanntes trans-annelierten Bicyclo [3.2.0] heptensystems 10 ist jedoch auf der Basis dieser Annahme allein nicht zu verstehen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Bildung eines solchen, nach der alten Spannungstheorie, instabilen Ringsystems Ausdruck der Reaktivität des verdrehten Triplettzustandes von Cyclopentadien ist, der im Komplex offenbar leichter popularisiert wird und auf Grund einer geeigneten Komplexgeometrie zu dem gespannten Ringsystem 10 abreagiert. Während 10 der erste Vertreter eines ungesättigten trans-annelierten 5-4-Ringsystems darstellt, gibt es bereits einige wenige gesättigte Vertreter dieser Reihe (12). Wir sind mit der Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion beschäftigt. Frl. R.Liebig sei für die sorgfältige und gewissenhafte Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung und Sachbeihilfen.

## LITERATUR

- (1) Präparative photochemische Synthesen IX (Teil VIII siehe Tetrahedron 23,3057, (1967)
- (2) H-D.Scharf, F.Korte, Chem.Ber. 99, 1299 (1966)  
H-D.Scharf, F.Korte Tetrahedron Letters (1966), 2033
- (3) G.O.Schenck, S.-P.Mannsfeld, G.Schomberg, C.H.Krauch, Z.f.Naturforschung 19b,18 (1964)  
G.O.Schenck, J.Kuhls, C.H.Krauch, Liebigs Ann. d.Chem. 693,20 (1966)
- (4) D.Valentine, N.J.Turro, G.S.Hammond, J.Amer. chem.Soc. 86,5202 (1964)  
N.J.Turro, G.S.Hammond J.Amer.chem.Soc. 84, 2841 (1962)
- (5) Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125 W, Philips
- (6) Für alle aufgeführten neuen Verbindungen existieren befriedigende Elementaranalysen
- (7) Gerät: Varian 60, CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard
- (8) AB-System mit stark aufgespaltenen A und B Teilen
- (9) „endo“ heißt im Folgenden: die Doppelbindung und der Anhydridring stehen, bezüglich des Vierrings auf der gleichen Seite, „exo“ - auf verschiedenen Seiten.
- (10) H.Stockmann, J.org.Chem. 26,2025 (1961)
- (11) M.Gallus, Dissertation 1967, Math.Naturw. Fakultät der Universität Bonn
- (12) N.L.Allinger, M.Nakazaki, V.Zalkow, J.Amer.chem.Soc. 81, 4074 (1959)  
J.Meinwald, J.J.Tufariello, J.J.Hurst, J.org.Chem. 29,2914 (1964)