

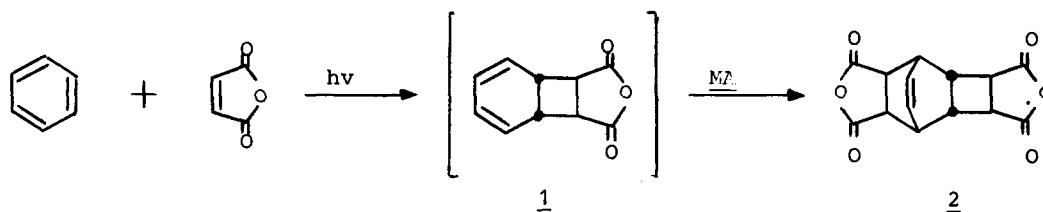
BICYCLO [4,2,0] OCTA-2,4-DIEN-EXO-7,8-DICARBONSÄUREANHYDRID ALS
PRIMÄRPRODUKT DER PHOTOADDITION VON MALEINSÄUREANHYDRID AN BENZOL ¹⁾

Willy Hartmann [†], Hans-Georg Heine und Lutz Schrader

Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Bayer A.G., 4150 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

(Received in Germany 5 July 1974; received in UK for publication 18 July 1974)

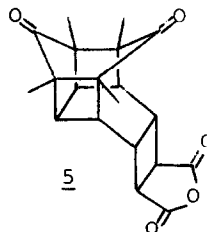
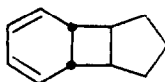
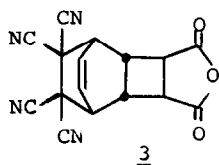
Für die photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid (MA) an Benzol wurde ursprünglich ein zweistufiger Mechanismus mit der intermediären Bildung von Bicyclo [4,2,0] octa-2,4-dien-exo-7,8-dicarbonensäureanhydrid (1) vorgeschlagen ²⁾:



Da es in anschließenden Untersuchungen nicht gelang, 1 zu isolieren oder mit Tetracyanoäthylen (TCNE) zum Diels-Alder-Addukt 3 abzufangen, schließen Bryce-Smith ^{3,4)} wie auch Fuss ⁵⁾ das Anhydrid 1 als primäres, stabiles Produkt der Addition von MA an Benzol aus.

Bei ihren Abfangversuchen gingen Bryce-Smith und Mitarbeiter davon aus, daß TCNE an das Dien 1 etwa hundertmal schneller als MA addieren sollte ³⁾. Ein solcher Faktor ergibt sich, wenn man für die Addition von TCNE und MA an 1 einen ähnlichen Reaktivitätsunterschied wie für die Addition an Cyclohexa-1,3-dien ($k_{TCNE}/k_{MA} = 1150$ in Dioxan bei 20°) ⁶⁾ annimmt und außerdem eine durch die nahezu vollständige Komplexbildung von TCNE in Benzol ⁷⁾ um

etwa eine Zehnerpotenz verminderte Reaktivität ⁸⁾ dieses Dienophils in Rechnung stellt. Nicht berücksichtigt sind bei dieser Abschätzung eventuell ins Spiel kommende sterische Faktoren, die bekanntlich die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktionen dramatisch zu beeinflussen vermögen. Sie können elektronische Effekte verdecken bzw. sogar umkehren, so daß man bei der Übertragung kinetischer Daten auf noch nicht untersuchte Diene leicht zu selbstgrößenordnungsmäßig falschen Vorstellungen über Reaktivitäten gelangt. Ein Beispiel hierfür ist, wie wir fanden, auch die Addition von TCNE an 1.



Setzt man TCNE (0.1 m) und MA (0.02 - 0.5 m) mit dem Dien 1 (0.1 m) in Benzol bei 20° um, so findet man nach NMR-Analyse ⁹⁾ der Rohprodukte, daß 2 und 3 nebeneinander gebildet werden. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tab. 1 zusammengestellt. TCNE besitzt demnach bei weitem nicht die

Tab. 1	<u>MA</u> (m)	<u>TCNE</u> (m)	Lösungsmittel	<u>2</u> a,b) (Mol-%)	<u>3</u> a,b) (Mol-%)
	0.5	0.1	Benzol	88	12
	0.375	0.1	Benzol	85	15
	0.25	0.1	Benzol	79	21
	0.1	0.1	Benzol	59	41
	0.02	0.1	Benzol	23	77
	0.5	0.1	CH ₂ Cl ₂	50	50

a) NMR-spektroskopisch in (CD₃)₂SO bei 100° bestimmt. Unter diesen Bedingungen erfolgt keine Retro-Dien-Spaltung von 2 und 3.

b) Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

erwartete ³⁾ hohe Reaktivität. Vielmehr ist unter den Versuchsbedingungen MA das um etwa den Faktor 1.5 reaktivere Dienophil. Die relativ langsame Addition von TCNE an 1 führen wir auf den eingangs erwähnten spezifischen Lösungsmittel-einfluß, hauptsächlich aber auf eine sterische Hinderung im Übergangszustand zurück, die von der Wechselwirkung der beiden H-Atome in 1,6-Stellung des Diens mit den Nitrilgruppen des Dienophils herrührt. Modellbetrachtungen lehren, daß diese Störung um so geringer sein sollte, je flexibler das Bicyclo[4,2,0]oc-ta-2,4-dien-Skelett ist. In Übereinstimmung damit addiert TCNE an das im Ver-gleich zu 1 weniger starre exo-Tricyclo[6,3,0,0^{2,7}]undeca-3,5-dien (4) ¹⁰⁾ in Benzol bei 20° etwa zehnmals rascher als MA.

Unter Berücksichtigung der ungewöhnlich geringen Reaktivität von TCNE gegen-über 1 haben wir MA und TCNE in geeigneten Konzentrationen in Benzol belich-tet ¹¹⁾ und festgestellt, daß sowohl in der unsensibilisierten als auch in der durch Benzophenon sensibilisierten Reaktion 2 und 3 ebenfalls nebeneinander entstehen (s. Tab. 2). Darüberhinaus fanden wir innerhalb der Fehlergrenze der NMR-Analyse die gleichen Verhältnisse 2:3 wie in den thermischen Versuchen (s. Tab. 1).

Tab. 2	<u>MA</u>	<u>TCNE</u>	<u>2</u> a)	<u>3</u> a)	<u>2</u> b)	<u>3</u> b)
	(m)	(m)	(Mol-%)	(Mol-%)	(Mol-%)	(Mol-%)
	0.5	0.1	84	16	88	12
	0.375	0.1	82	18	84	16
	0.25	0.1	79	21	78	22

a) Unsensibilisierte Reaktion. b) Sensibilisierte Reaktion.

Nutzt man die größere Reaktivität von TCNE in CH_2Cl_2 aus (s. Tab. 1) und belich-tet ¹¹⁾ MA (0.08 m) und TCNE (0.1 m) in Benzol/ CH_2Cl_2 (1:1 v/v) in Gegenwart von Benzophenon, so bilden sich 2 und 3 im Verhältnis 19:81. Aus einem Gemisch dieser Zusammensetzung läßt sich 3 durch fraktionierte Kristallisation aus Acetonitril isolieren.

Wie wir kürzlich gezeigt haben ¹²⁾, entsteht durch photochemische Addition von Durochinon an unabhängig synthetisiertes 1 die gleiche Käfigverbindung 5, die schon früher durch Belichten von MA, Benzol und Durochinon erhalten worden war ^{5, 13)}. Diesen Befund haben wir bereits als einen starken Hinweis darauf betrachtet, daß sowohl in der unsensibilisierten als auch in der sensibilisierten Reaktion von MA mit Benzol das 1:1-Addukt 1 als Vorstufe des Dianhydrids 2 durchlaufen wird. Der eindeutige Beweis für diesen Reaktionsablauf ist durch die nunmehr auch gelungenen Abfangversuche mit TCNE erbracht.

Literaturverzeichnis und Fußnoten

- 1) Auszugsweise vorgetragen am 29.2.1972 beim Symposium über "Charge-Transfer Prozesse in der Photochemie von Aromaten" im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.
- 2) H.J.F. Angus und D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. 1960, 4791.
- 3) D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968).
- 4) D. Bryce-Smith, R. Deshpande, A. Gilbert und J. Grzonka, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 561.
- 5) P.G. Fuss, Dissertation Universität Bonn, 1967.
- 6) J. Sauer, Habilitationsschrift München, 1963.
- 7) D. Bryce-Smith, B.E. Connett und A. Gilbert, J. Chem. Soc. (B) 1968, 816.
- 8) P. Brown und R.C. Cookson, Tetrahedron 21, 1977 (1965).
- 9) Die Vinylprotonen in 2 und 3 absorbieren unterschiedlich ((CD₃)₂SO, 100°).
2: τ 3,53 - 3,73 m; 3: τ 3,08 - 3,30 m.
- 10) F.A. Cotton und G. Deganello, J. Am. Chem. Soc. 95, 396 (1973).
- 11) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, wassergekühlter Tauchschaft (Pyrex), N₂, 20°. Umsatz an MA maximal 8 %.
- 12) W. Hartmann, H.-G. Heine und L. Schrader, Tetrahedron Lett. 1974, 883.
- 13) G. Koltzenburg, P.G. Fuss, S.-P. Mannsfeld und G.O. Schenck, Tetrahedron Lett. 1966, 1861.