

GÜNTHER OTTO SCHENCK, WILLY HARTMANN, SVEN-PETER
MANNSFELD, WOLFGANG METZNER und CARL HEINRICH KRAUCH

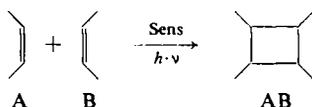
**Vierringsynthesen durch photosensibilisierte symmetrische und
gemischte Cyclo-Additionen**

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

Philodiene wie Derivate des Maleinsäureanhydrids oder Inden und cyclische
Diene wie Furan lassen sich durch photosensibilisierte Cyclo-Addition nach dem
Prinzip der rein biradikalischen Substrat-Übertragung zu Cyclobutan-
derivaten vereinigen.

Die photosensibilisierten Cyclodimerisationen des Cumarins¹⁾ und des Acenaph-
thylens^{2,3)} sind rein π -addierende Dimerisationen von Philodienen wie A und B, die
nach dem Prinzip der photosensibilisierten Substrat-Übertragung⁴⁾ zu Cyclobutan-
derivaten AB führen.



Ist hierbei $A = B$, so sprechen wir von einer symmetrischen Cycloaddition, ist $A \neq B$,
so handelt es sich um eine gemischte Cycloaddition. Weitere Beispiele der von uns
auf breiter Basis studierten Reaktion zeigt die Tabelle.

Bei der photosensibilisierten Cyclodimerisation des Cumarins¹⁾ und des Malein-
säure-anhydrids werden die beiden Molekülhälften im Dimeren *trans*-verknüpft. Aus
Analogiegründen nehmen wir vorläufig an, daß dies auch bei den übrigen Beispielen
der Tabelle der Fall ist.

Bestrahlt man Benzophenon in Dioxan, so bilden sich Benzpinakon und Benzo-
phenon-Dioxan-Addukt⁵⁾. In Gegenwart der genannten Philodiene wird jedoch die
dehydrierende Wirkung des angeregten Benzophenons ebenso wie durch Cumarin
unterdrückt. Es bilden sich nur die Cyclodimeren.

¹⁾ G. O. SCHENCK, I. VON WILUCKI und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1409 [1962].

²⁾ G. O. SCHENCK und R. WOLGAST, Naturwissenschaften **48**, 737 [1961].

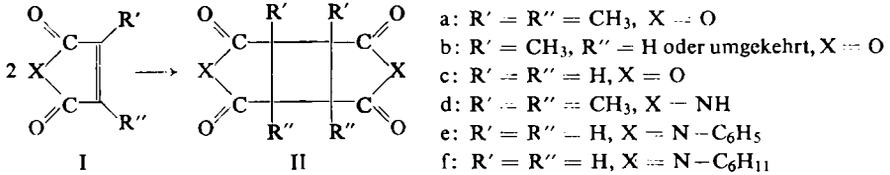
³⁾ G. O. SCHENCK und R. WOLGAST, Naturwissenschaften **49**, 36 [1962].

⁴⁾ G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Tetrahedron Letters [London], No. **21**, 1 [1960];
G. O. SCHENCK, Fifth Intern. Symp. Free Radicals, Uppsala, 6./7. 7. 1961; Naturwissenschaf-
ten, im Druck; G. O. SCHENCK et al., Angew. Chem. **73**, 764 [1961]; G. O. SCHENCK, Z. Elektro-
chem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 997 [1960].

⁵⁾ H.-D. BECKER, Dissertat., Univ. Göttingen 1959.

Mit sehr guter Quantenausbeute entsteht das Photodimere des Indens, über dessen Umsetzungen und Beziehungen zum Stobbeschen „Truxan“⁶⁾ wir gesondert berichten werden.

Beispiele symmetrischer Cycloadditionen



A = B	AB	Schmp. (°C)	Lösungs- mittel	Bildungs- geschwindigkeit*) ($\text{Mol} \cdot 10^{-3}/\text{h}$)		φ *)
				ohne Sens.	mit Sens.	
Ia	IIa, Tetramethylcyclobutan-tetra- carbonsäure-dianhydrid **)	380 (Zers.)	Benzol	0.19	1.078	0.18
Ib	IIb, Dimethylcyclobutan-tetra- carbonsäure-dianhydrid	350 (Zers.)	Dioxan	0	1.29	0.23
Ic	IIc, <i>cis-trans-cis</i> -Cyclobutan-tetra- carbonsäure-dianhydrid	300 (Zers.)	Dioxan	0.77	1.46	0.26
Id	II d, Tetramethylcyclobutan-tetra- carbonsäure-diimid	350 (Zers.)	Benzol	0	1.32	0.39
Ie	IIe, <i>N,N'</i> -Diphenyl-cyclobutan- tetracarbonsäure-diimid	342	Dioxan	0	0.57	0.13
I	II f, <i>N,N'</i> -Dicyclohexyl-cyclo- butan-tetracarbonsäure-diimid	293	Dioxan	0	0.162	0.03
Inden	Cyclobutadiinden ¹⁷⁾	110	Benzol	0	5.5	0.9

*) Die Quantenausbeuten φ beziehen sich auf die photochemische Benzpinakonbildung in Isopropylalkohol ($\varphi = 0.94^{17)$) und sind über 6stdg. Belichtung gemittelt.

**) Bereits von R. CRIEGEE⁸⁾ dargestellt.

Besonders überraschend verläuft die photosensibilisierte Addition von Dimethylmaleinsäure-anhydrid an Furan. Auf Grund unserer Erfahrungen bei der photosensibilisierten Addition von Maleinsäure-anhydrid an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen und Naphthalin⁹⁾ erwarteten wir eine entsprechende photochemische α,α' -Addition, die nach Hydrierung zu einem der sterisch möglichen Cantharidine führen sollte. Es findet jedoch eine α,β -Cycloaddition statt zu 6.7-Dimethyl-4-oxa-bicyclo-

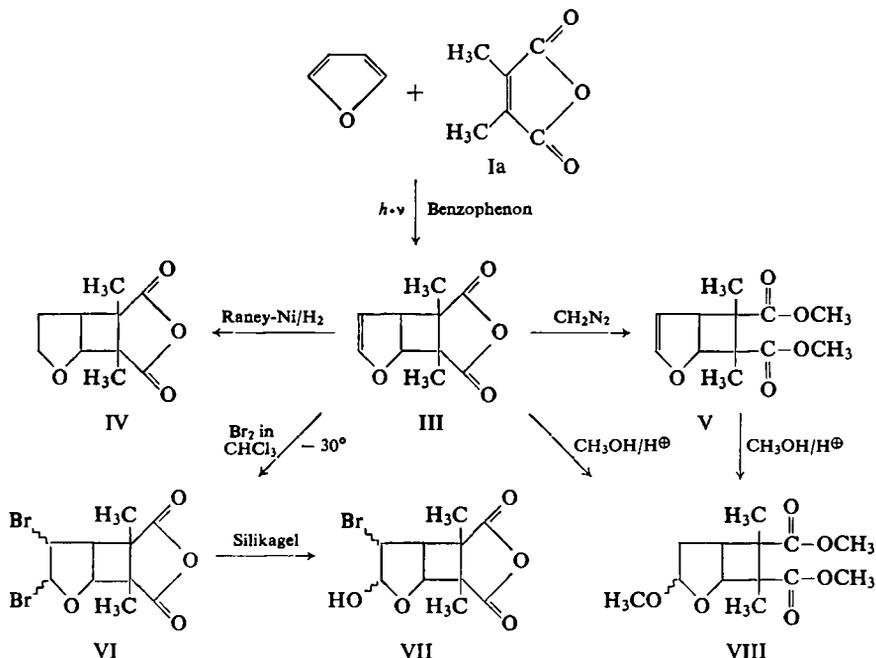
6) H. STOBBE und F. ZSCHOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 457 [1927].

7) J. PITTS, Jr. et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 1068 [1959].

8) R. CRIEGEE, Privatmitteilung.

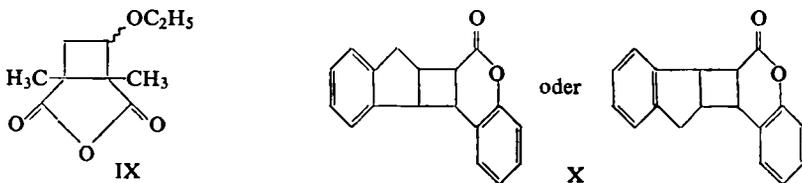
9) G. O. SCHENCK, S.-P. MANNSFELD und C. H. KRAUCH, unveröffentlicht

[3.2.0] Δ^2 -hepten-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (III). Die Struktur von III geht aus folgenden Umwandlungen hervor:



III nimmt mit Raney-Nickel in Dioxan 1 H_2 auf und bildet das Tetrahydrofuran-derivat IV. Mit Methanol/Schwefelsäure wird aus III das cyclische Acetal VIII erhalten. Brom in Chloroform liefert das Dibromid VI, das in Benzol an feuchtem Silikagel α -Br gegen OH austauscht unter Bildung von VII. Die Umwandlungen III \rightarrow VIII und III \rightarrow VI \rightarrow VII sind für cyclische Vinyläther (z. B. Dihydropyran^{10,11}) charakteristisch und beweisen die Struktur von III. Das IR-Spektrum von III zeigt die für 2.3-Dihydrofurane charakteristische Bande bei 6.2μ ($1613/\text{cm}$)¹². Damit ist auch eine hypothetische Addition in 3.4-Stellung des Furanringes ausgeschlossen.

Der Addition von Ia an Furan entspricht die photosensibilisierte Cycloaddition von Ia an Äthyl-vinyl-äther. Wir erhielten ein 1.2-Dimethyl-3 ξ -äthoxy-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (IX).



¹⁰) R. PAUL, Bull. Soc. chim. France 1934, 397, 973.

¹¹) G. F. WOODS und H. SANDERS, J. Amer. chem. Soc. 68, 2483 [1946]; G. F. WOODS und D. N. KRAMER, ebenda 69, 2246 [1947].

¹²) Eigene Messungen an 2.3-Dihydrofuranen.

Auf analoge Weise bildete sich bei Belichtung von äquimolaren Lösungen von Cumarin und Inden in Benzol in Gegenwart von Benzophenon das 1.2-Indeno-3.4-cumarino-cyclobutan X.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Belichtungen erfolgten unter Argon in Apparaturen¹³⁾ mit wassergekühltem Lampen-tauchschaft aus Glas. Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W. Während der Belichtungen wurde mit einem Magnetrührer gerührt.

Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid (IIa): 3.15 g *Ia*¹⁴⁾ wurden mit 1.5 g Benzophenon in 150 ccm Benzol 6 Stdn. bei 8° belichtet. Danach waren 1.92 g *IIa* ausgefallen. Nach Sublimation (230°/0.3 Torr) schmilzt *IIa* von 380° ab (Zers.) unter Rückbildung von *Ia*.

$C_{12}H_{12}O_6$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 O 38.06 Gef. C 57.32 H 4.80 O 38.28

Aus einem Ansatz wie oben, jedoch ohne Benzophenon, fielen innerhalb von 6 Stdn. 0.3 g *IIa* aus.

IIa-Tetramethylester: 0.5 g *IIa*, in 50 ccm 30-proz. Na-Methylat-Lösung 3 Stdn. gekocht und mit 10 ccm *Dimethylsulfat* methyliert, ergaben 0.62 g *Tetramethylester*, der bei 100°/0.3 Torr sublimiert. Schmp. 106–108°.

$C_{16}H_{24}O_8$ (344.4) Ber. C 55.80 H 7.03 O 37.17 OCH_3 36.05
Gef. C 56.49 H 6.96 O 36.67 OCH_3 34.88
Mol.-Gew. 338 (nach RAST in Campher)

Dimethylcyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid (IIb): Aus einer Lösung von 20.75 g *Ib* (Schuchardt) und 1.4 g Benzophenon in 150 ccm Dioxan, 18 Stdn. bei 10° belichtet, fielen 5.2 g *IIb* aus, das nach Sublimation bei 280°/0.1 Torr oberhalb von 350° unter Zers. schmilzt.

$C_{10}H_8O_6$ (244.2) Ber. C 53.58 H 3.60 O 42.83 Gef. C 53.46 H 3.56 O 43.07

Ohne Sensibilisator bei sonst gleicher Arbeitsweise wurde kein *IIb* erhalten.

IIb-Tetramethylester: 0.96 g *IIb* wurden in 50 ccm einer 30-proz. Na-Methylat-Lösung 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Säure mit verd. Schwefelsäure ausgefällt, in Äther aufgenommen und mit äther. *Diazomethan*-Lösung methyliert: 1.1 g Tetramethylester. Sublimiert bei 60°/0.1 Torr; Schmp. 73–73.5°.

$C_{14}H_{20}O_8$ (316.3) Ber. C 53.16 H 6.37 O 40.47 OCH_3 39.25
Gef. C 53.22 H 6.29 O 40.35 OCH_3 38.81
Mol.-Gew. 317 (nach RAST in Campher)

cis-trans-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-dianhydrid (IIc): Bei Belichtung einer Lösung von 29.9 g *Ic* und 2.8 g Benzophenon in 150 ccm Dioxan 6 Stdn. bei 18° waren 1.7 g *IIc* ausgefallen. Sublimiert bei 280°/0.1 Torr. Schmp. 300° (Zers.) (Lit.¹⁵⁾: 300°).

$C_8H_4O_6$ (196.1) Ber. C 48.99 H 2.06 O 48.95 Gef. C 48.76 H 2.30 O 48.77

Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sensibilisator, bildeten sich 0.9 g *IIc*.

Die von *IIc* abgeleitete Tetracarbonsäure sowie deren Tetramethylester erwiesen sich als identisch mit authent. Produkten¹⁵⁾.

Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-diimid (IId): 5 g *Id*¹⁶⁾ und 1.8 g Benzophenon wurden in 250 ccm Benzol 16 Stdn. bei 10° belichtet. Danach waren 4.2 g *IId* ausgefallen,

¹³⁾ G. O. SCHENCK, Dechema-Monographie 24, 105 [1955].

¹⁴⁾ E. OTT, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2124 [1928].

¹⁵⁾ R. CRIGEE und H. HÖVER, Chem. Ber. 93, 2521 [1960]; G. W. GRIFFIN et al., Tetrahedron Letters [London] No. 3, 13 [1960]; J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 [1961].

¹⁶⁾ N. E. SEARLE, Amer. Pat. 2444536 [1948]; C. A. 42, 7340c [1948].

0.42 g Id und 1.64 g Benzophenon konnten zurückgewonnen werden. Schmp. 350° (Zers.) (aus Dioxan).

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250.3) Ber. C 57.59 H 5.64 N 11.20 Gef. C 57.45 H 5.59 N 10.84
Mol.-Gew. 243 (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd)

Ohne Belichtung wurde kein IId erhalten.

N,N'-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-diimid (IIE): Nach 24stdg. Belichtung einer Lösung von 8.7 g Ie¹⁶⁾ und 1.8 g Benzophenon in 150 ccm Dioxan bei 15° waren 4.8 g IIE auskristallisiert, 3.6 g Ie und 1.66 g Benzophenon wurden wiedergewonnen. Schmp. 342°, nach Sublimation bei 270°/0.1 Torr.

$C_{20}H_{14}N_2O_4$ (346.3) Ber. C 69.36 H 4.07 N 8.09 Gef. C 69.29 H 4.14 N 7.86

Ein gleicher Ansatz, jedoch ohne Benzophenon belichtet, lieferte kein IIE.

N,N'-Dicyclohexyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-diimid (IIF): Eine Lösung von 5.4 g If¹⁶⁾ und 1.8 g Benzophenon in 150 ccm Dioxan wurde 24 Stdn. bei 15° belichtet, wobei 1.4 g IIF ausfielen. 3.6 g If und 1.66 g Benzophenon wurden unverändert zurückgewonnen. Sublimiert bei 220°/0.1 Torr, schmilzt bei 293–295°.

$C_{20}H_{26}N_2O_4$ (358.4) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 66.89 H 7.28 N 7.68
Mol.-Gew. 336 (kryoskop. in Dimethylsulfoxyd)

Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Sensibilisator belichtet, fiel kein IIF aus.

Cyclobuta[1.2-a:3.4-a' oder 4.3-a']diinden¹⁷⁾: 20.3 g Inden wurden mit 3 g Benzophenon in 150 ccm Benzol 20 Stdn. bei 15° belichtet. Abdestillieren des Lösungsmittels, Chromatographie an Silikagel und Elution mit Cyclohexan lieferte 20 g *Cyclobutadiinden*. Sublimiert bei 95°/0.1 Torr; Schmp. 113° (aus Aceton), Sdp. 134–135°/0.25 Torr. Entfärbt Brom in Eisessig nicht.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94
Gef. C 92.99 H 6.82 Mol.-Gew. 227 (kryoskop. in Benzol)

Ein gleicher Ansatz wie oben belichtet, jedoch ohne Benzophenon, ergab kein *Cyclobutadiinden*.

6.7-Dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]Δ²-hepten-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (III): Nach 48stdg. Belichtung einer Lösung von 20 g Ia und 2 g Benzophenon in 150 ccm Furan bei 10° und Einengen fielen 10.6 g III aus. Sublimiert bei 100°/0.1 Torr; Schmp. 153°.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194.2) Ber. C 61.85 H 5.19 O 32.96 Gef. C 61.62 H 5.17 O 33.11

6.7-Dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (IV): 1.02 g III in 15 ccm Dioxan, mit Raney-Nickel bei Normaldruck hydriert, nahmen 1 Mol. H₂ auf. Eindampfen lieferte 1.0 g IV, das bei 60°/12 Torr sublimiert. Schmp. 120–121°.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 O 32.62 Gef. C 61.04 H 6.19 O 32.96

III-Dimethylester (V): Nach 1-wöchigem Stehenlassen von 0.92 g III mit einer äther. Diazomethan-Lösung, die etwas wäBr. Äthanol enthielt, erhielten wir nach Eindampfen 1.1 g farbloses Öl, Sdp. 95–105°/7·10⁻² Torr, n_D^{20} 1.4762, d_4^{20} 1.157.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240.3) Ber. OCH₃ 25.8 MR mit Γ 57.69 Gef. OCH₃ 24.19 MR 58.56

2ξ.3ξ-Dibrom-6.7-dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (VI): Die Lösung von 0.5 g III in 40 ccm Chloroform wurde bei –30° mit einer Br₂/Chloroform-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben zerfließende Kristalle des unbeständigen VI (vgl. auch l. c.¹⁰⁾).

$C_{10}H_{10}Br_2O_4$ (354.0) Ber. C 33.93 H 2.85 Br 45.15 O 18.08
Gef. C 34.66 H 3.27 Br 46.66 O 19.22

¹⁷⁾ Zur Nomenklatur vgl. A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL und D. F. WALKER, „The Ring Index“, 2. Ed., Amer. Chem. Soc., Washington 1959, S. 749.

2- ξ -Brom-3- ξ -hydroxy-6,7-dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonsäure-(6,7)-anhydrid (VII): VI lieferte nach Chromatographie an feuchtem Kieselgel mit Benzol eluiert VII: Schmp. 183–185°.

$C_{10}H_{11}BrO_5$ (291.1) Ber. C 41.26 H 3.81 Br 27.45 O 27.48
Gef. C 42.27 H 3.40 Br 27.38 O 26.71

3- ξ -Methoxy-6,7-dimethyl-4-oxa-bicyclo[3.2.0]heptan-dicarbonsäure-(6,7)-dimethylester (VIII): 2.73 g III wurden in 50 ccm Methanol, das 5 Tropfen konz. Schwefelsäure enthielt, 5 Stdn. gekocht. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser wurde mit Natronlauge neutralisiert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol lieferte 2.5 g VIII, ein farbloses Öl, das im Kugelrohr bei 120–130°/0.5 Torr destilliert wurde: n_D^{20} 1.4711, d_4^{20} 1.176.

$C_{13}H_{20}O_6$ (272.3) Ber. C 57.34 H 7.40 O 35.26 OCH₃ 34.19 MR 64.42
Gef. C 57.33 H 7.15 O 35.70 OCH₃ 33.88 MR 64.73
Mol.-Gew. 262 (kryoskop. in Benzol)

VIII konnte auf gleiche Weise auch aus V erhalten werden.

1,2-Dimethyl-3- ξ -äthoxy-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (IX): Eine Lösung von 11.8 g Ia und 3.6 g Benzophenon in 200 ccm Äthyl-vinyl-äther wurde 88 Stdn. bei 20° belichtet. Nach Abziehen des unverbrauchten Äthyl-vinyl-äthers blieben 24 g eines Öls zurück, das in Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert wurde. Elution mit Benzol erbrachte 9 g IX. Sublimiert bei 60°/0.3 Torr; Schmp. 62–64°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 OC₂H₅ 22.74
Gef. C 60.64 H 7.18 O 32.44 OC₂H₅ 22.60
Mol.-Gew. 198 (nach RAST in Campher)

IX-Dicarbonsäure: 1.21 g IX wurden in 100 ccm Benzol/Wasser-Mischung (1:1) einige Stdn. zum Sieden erhitzt und danach die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen: 1.3 g Säure vom Schmp. 183–200°. Schmilzt nach Sublimation (175°/0.3 Torr) bei 200–203°.

$C_{10}H_{16}O_5$ (216.2) Ber. C 55.54 H 7.46 O 37.00 OC₂H₅ 20.84
Gef. C 55.67 H 7.37 O 36.87 OC₂H₅ 20.11
Mol.-Gew. 216 (nach RAST in Campher)

IX-Dimethylester: Methylierung von 0.93 g IX-Dicarbonsäure mit äther. Diazomethan, Eindampfen, Chromatographie des Rückstandes an Silikagel und Elution mit Benzol/Essigester (1:1) erbrachte 0.99 g Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde (110°/0.3 Torr): n_D^{20} 1.4493, d_4^{20} 1.069. MR Ber. 60.36, gef. 61.32.

$C_{12}H_{20}O_5$ (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 O 32.75 OC₂H₅ 18.45 OCH₃ 25.41
Gef. C 59.00 H 8.35 O 32.53 OC₂H₅ 17.92 OCH₃ 24.67
Mol.-Gew. 219 (kryoskop. in Benzol)

1,2-Indeno-3,4-cumarino-cyclobutan X: Nach 23stdg. Belichtung von 14.6 g Cumarin, 11.4 g Inden und 1.5 g Benzophenon in 200 ccm Benzol bei 15–20° wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgekocht. 6.4 g X blieben ungelöst. Sublimiert bei 100°/0.1 Torr; Schmp. 160.5°.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38
Gef. C 82.36 H 5.42 Mol.-Gew. 258 (kryoskop. in Benzol)