

RUDOLF CRIEGEE, ULRICH ZIRNGIBL, HARALD FURRER,
DIETER SEEBACH und GÜNTHER FREUND

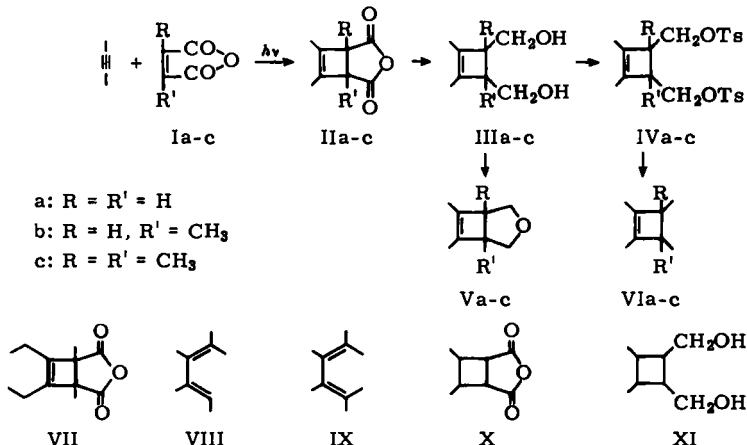
Photosynthese substituierter Cyclobutene *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 4. Juni 1964)

Die Belichtung von Maleinsäureanhydrid oder dessen Methylderivaten in Butin-(2) führt in guten Ausbeuten zu methylierten Cyclobutendicarbonsäureanhydriden. Die gleiche Reaktion gelingt auch mit Hexin-(3). Durch Alanatreduktion werden die entsprechenden Diole, daraus über die Tosylate Tetra-, Penta- und Hexamethyl-cyclobuten gewonnen. Die beiden letzteren geben bei der Pyrolyse Penta- bzw. Hexamethyl-butadien.

G. O. SCHENCK, W. HARTMANN und R. STEINMETZ¹⁾ zeigten vor kurzem, daß sich Dimethylmaleinsäureanhydrid photosensibilisiert an verschiedene Olefine zu Cyclobutenderivaten addieren läßt; bei Verwendung von Chlorolefinen ließen sich durch nachträgliche Halogeneliminierung auch Cyclobutene gewinnen.

Wie der eine von uns (U. Z.) schon 1961 fand²⁾, erhält man substituierte Cyclobutene direkt und in guter Ausbeute, wenn man an Stelle der Olefine ein Acetylen, vornehmlich Butin-(2), einsetzt. Auch hierbei bewährte sich Benzophenon als Sensibilisator. Die Anhydride Ia—c lieferten dabei die Cyclobutenderivate IIa—c³⁾. Die Konstitution der Verbindungen ergab sich aus Analysen und Spektren sowie aus den chemischen Umsetzungen (s. u.). Bei der Reaktion von Hexin-(3) mit Dimethylmaleinsäureanhydrid entstand das Anhydrid VII.



*) XIV. Mitteil. über Cyclobutene; XIII. Mitteil.: R. CRIEGEE und W. FUNKE, Chem. Ber. 97, 2934 [1964], vorstehend.

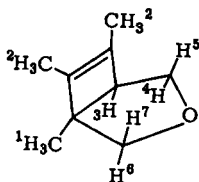
1) Chem. Ber. 96, 498 [1963].

2) U. ZIRNGIBL, Diplomarb. Techn. Hochschule Karlsruhe 1961.

3) IIa wurde (ohne nähere Angaben) von G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 [1962], und zwar in Tab. III, erwähnt.

Die Reduktion der Anhydride IIa—c mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu den Diolen IIIa—c, die über ihre Tosylate IVa—c nach der Methode von H. N. MILLER und K. W. GREENLEE⁴⁾ zu den Kohlenwasserstoffen VIa—c weiterreduziert wurden. Als Nebenprodukte bei der Tosylierung entstanden die cyclischen Äther Va—c⁵⁾; sie wurden Hauptprodukte, wenn man Tosylchlorid bei Raumtemperatur langsam zur Pyridinlösung der Diole gab.

Die Konstitutionsermittlung der Äther mittels NMR-Spektroskopie sei am Beispiel von Vb erläutert:



Vb

- 1 Singulett bei 8.83 τ
- 2 verbreitertes Singulett bei 8.48 τ
- 3 verbreitertes Dublett bei 7.5 τ (J^{3-5} 4.5 Hz)
- 4 Dublett bei 6.45 τ (J^{4-5} 9.5 Hz)
- 5 Quartett bei 6.96 τ , bestehend aus
2 Dubletts (J^{5-3} 4.5 Hz, J^{5-4} 9.5 Hz)
- 6 Dublett bei 6.5 τ (J^{6-7} 9.0 Hz)
- 7 Dublett bei 7.23 τ (J^{7-6} 9.0 Hz)

Das durch obige Reaktionsfolge gewonnene Tetramethylcyclobuten (VIa) ist identisch mit einem früher von R. CRIEGEE und K. NOLL⁶⁾ hergestellten Kohlenwasserstoff. Die damals nur auf Grund physikalischer Daten angenommene *cis*-Stellung der beiden Methylgruppen ist nunmehr auch chemisch bewiesen. Hexamethylcyclobuten (VIc) wurde soeben von T. J. KATZ und E. H. GOLD⁷⁾ auf anderem Wege hergestellt. Die NMR-Spektren beider Produkte stimmen überein.

Pentamethylcyclobuten (VIb) zeigt im NMR-Spektrum 5 Signale: Ein verbreitertes Singulett bei 8.54 τ kommt den Protonen der beiden olefinisch gebundenen Methylgruppen, 2 Singulets bei 8.98 und 9.11 τ denen der geminalen Methylgruppen, ein Dublett bei 9.08 τ denen der fünften Methylgruppe und ein Multiplett bei 7.91 τ dem ringgebundenen Proton zu.

Die Pyrolyse von VIb und VIc (diejenige von VIa wurde bereits beschrieben⁶⁾) bei 220° lieferte erwartungsgemäß als einzige Produkte Pentamethyl- bzw. Hexamethylbutadien (VIII bzw. IX). Beide Verbindungen geben IR- und NMR-Spektren, die mit der angenommenen Konstitution übereinstimmen. IX wurde zudem durch Vergleich mit den Angaben von E. A. BRAUDE und E. A. EVANS⁸⁾ identifiziert.

Schließlich wurde das Anhydrid IIa zum gesättigten Anhydrid X hydriert. Die Alanatreduktion von X ergab das Diol XI, das auch durch Hydrierung des Diols IIIa entstand.

Über die Anwendung der Photoreaktion auf die Darstellung bicyclischer Cyclobutenderivate berichten die folgenden Mitteilungen.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium an den einen von uns (H. F.), den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS für die Überlassung von Butin-(2) sowie Herrn Dr. H. A. BRUNE für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

4) J. org. Chemistry, **26**, 3734 [1961].

5) vgl. K. ALDER und W. ROTH, Chem. Ber. **87**, 161 [1954]; **88**, 407 [1955].

6) Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

7) J. Amer. chem. Soc. **86**, 1600 [1964].

8) J. chem. Soc. [London] **1955**, 3331.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.4-Dimethyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (IIa): 5.6 g frisch dest. Maleinsäureanhydrid, 2.0 g Benzophenon und 150 ccm reines Butin-(2) wurden in einer Schließapparat mit Wasserkühlung und Magnetrührung⁹⁾ unter Stickstoff 60 Stdn. belichtet. Als Lichtquelle diente eine Hg-Hochdrucklampe (Philips HOQ 400 W) mit wassergekühltem Mantel aus Pyrex- oder Jenaer-Glas. Die gelbbraune Lösung ergab nach dem Abdestillieren des Butins (es kann für weitere Belichtungsversuche verwendet werden) 10.8 g Rückstand, aus dem bei 60°/1 Torr 8.25 g (95%) rohes IIa heraussublimiert wurden. Abwechselndes Umkristallisieren aus Hexan und Sublimieren lieferte reines IIa vom Schmp. 80°.

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 O 31.55 Gef. C 62.93 H 5.51 O 31.46

IR-Spektrum (in CCl_4): Anhydridbanden bei 1860 und 1780, C=C-Valenzschwingungsbande bei 1690/cm.

NMR-Spektrum: 2 Singulets bei 8.22 und 6.22 τ im Verhältnis 3:1.

Dicarbonsäure: Die wäbr.-alkalische Lösung des Anhydrids IIa wurde bei 0° angesäuert und die freie Säure im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Schmp. (aus Äther/Pentan) 143°. Ausb. 80%.

2.3.4-Trimethyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (IIb): In genau gleicher Weise wurde dieses Anhydrid aus Methylmaleinsäureanhydrid und Butin-(2) gewonnen. Rohausb. > 90%. Schmp. 79° (aus Benzol).

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.01 H 6.09 O 28.90 Gef. C 65.03 H 5.75 O 28.93

1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (IIc): 5.0 g Dimethylmaleinsäureanhydrid, 1.25 g Benzophenon und 150 ccm Butin-(2) wurden nach Verdrängen der Luft durch Stickstoff 32 Stdn. belichtet. Über eine kleine Kolonne wurde das Butin bis auf etwa 25 ccm abdestilliert. Durch Abkühlen auf -20° wurden 4.5–5.7 g (64–88%) rohes IIc gewonnen. Umkristallisieren aus Hexan und Sublimieren (70°/0.1 Torr) lieferte 60–70% (ber. auf Ic) reines IIc. Schmp. 97°.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.70 H 6.67 O 26.63 Gef. C 66.47 H 6.42 O 27.33

Im **IR-Spektrum** findet sich außer den Anhydridbanden bei 1840 und 1780/cm die C=C-Valenzschwingungsbande bei 1695/cm. Das **NMR-Spektrum** (in CCl_4) zeigt 2 Singulets gleicher Intensität bei 8.56 und 8.31 τ .

1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(3)-cis-dicarbonsäure-(1.2): Das Anhydrid IIc wurde unter Erwärmen in 1n NaOH gelöst. Abkühlen auf 0° und vorsichtiges Ansäuern mit konz. Salzsäure lieferte die Säure in 91-proz. Ausb. Umkristallisierbar aus absol. Äther. Schmp. (unter Wasserabspaltung zum Anhydrid) 164°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29

Gef. C 60.51 H 7.28 O 32.30

Äquiv.-Gew. 99.5, 99.0 (Titration mit n_{10} NaOH)

Dimethylester: Aus vorstehender Säure mit Diazomethan in 88-proz. Ausb. glänzende Blättchen (aus Äther), Schmp. 59°.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.71 H 8.02 O 28.27

Gef. C 63.48 H 7.79 O 28.60 Mol.-Gew. 214 (kryoskop. in Benzol)

NMR-Spektrum: 3 Singulets gleicher Intensität bei 8.74, 8.35 und 6.45 τ .

⁹⁾ G. O. SCHENCK in A. SCHÖNBERG, Präparative organische Photochemie, S. 222, Abbild. 8, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958.

1.2-Dimethyl-3.4-diäthyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VII): Die 60stdg. Belichtung von 3.0 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* und 1.5 g *Benzophenon* in 65 ccm *Hexin-(3)* und Aceton (bis zum Lösen der Komponenten) liefert in 85-proz. Ausb. eine in der Kühltruhe erstarrende Flüssigkeit vom Sdp._{0.08} 113°, n_D^{20} 1.4718. Die Reinigung geschah durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan und Trocknung i. Hochvak. im gekühlten Exsikator über Paraffinschnitzeln.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.3) Ber. C 69.23 H 7.71 O 23.06 Gef. C 68.99 H 7.66 O 23.32

Charakteristische *IR-Banden* bei 1842, 1780 (Anhydrid) und 1680/cm (C=C-Bindung).

NMR-Spektrum: Triplett bei 8.92 τ ($J = 7.7$ Hz), Singulett bei 8.64 und Quartett bei 7.82 τ ($J = 7.7$ Hz) im Verhältnis 3:3:2.

Dicarbonsäure: Schmp. (aus Pentan/Äther 20:1) 140–141°.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 O 28.28

Gef. C 63.87 H 8.00 O 28.46

Äquiv.-Gew. 114.6 (Titration mit $n/10$ NaOH)

Dimethylester: Die *Dicarbonsäure* wurde mit *Diazomethan* verestert und das Reaktionsprodukt 3 mal aus wenig Pentan unter Abkühlen auf -78° umkristallisiert. Letzte Reinigung durch Sublimation bei 60°/0.1 Torr unter Verwendung eines auf 0° gekühlten Fingers. Schmp. 13–14°.

$C_{14}H_{22}O_4$ (254.3) Ber. C 66.12 H 8.72 O 25.16 Gef. C 65.80 H 9.07 O 25.33

3.4-Dimethyl-cis-1.2-bis-hydroxymethyl-cyclobuten-(3) (IIIa): 16.2 g Anhydrid *IIa* in 250 ccm absol. Äther ließ man zu einer Suspension von 9.0 g *Lithiumalanat* in 200 ccm Äther in der Weise tropfen, daß der Äther im Sieden blieb. Nach 2stdg. Kochen zersetzte man mit so viel Wasser, bis bei weiterer Zugabe keine exotherme Reaktion mehr eintrat. Die so erhaltenen Hydroxyde waren nicht schmierig und ließen sich gut abfiltrieren. Filter mit Niederschlag führte man in eine Soxhlet-Hülse über und extrahierte mindestens 4 Stdn. mit Äther. Filtrat und Extrakt lieferten bei gemeinsamer Aufarbeitung 14.7 g (97%) kristallisiertes *Diol*. (Ohne Extraktion bleibt die Ausb. viel geringer.) Aus Cyclohexan/Pentan (1:1) sechseckige Prismen, Schmp. 61–64°.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 O 22.50 Gef. C 67.52 H 9.75 O 22.64

IR-Spektrum (in CCl_4): OH-Bande bei 3300, C=C-Schwingung bei 1690/cm. Mit dem Beckman-Gerät DK2 in CCl_4 (2.7 mMol/l) gemessene Bande für freies OH 3640, für gebundenes OH 3505/cm, $\Delta\nu$ 135/cm.

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): Methylgruppen: 8.45 τ (Singulett), CH_2 -Gruppen: 6.29 τ (Multipllett), CH-Signal: 7.09 τ (komplexes Multipllett), OH-Protonen: 5.4 τ , Signal wandert bei Änderung der Konzentration (Singulett); Verhältnis 6:4:2:2.

Dibenzoat von IIIa: Aus *IIIa* mit *Benzoylchlorid* in Pyridin. Schmp. 74° (aus Methanol).

$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4) Ber. C 75.40 H 6.33 O 18.26 Gef. C 75.34 H 6.39 O 18.42

Ditosylat von IIIa (IVa): Zu 15.0 g *p-Toluolsulfochlorid* in 35 ccm absol. Pyridin gab man bei 0° innerhalb von 40 Min. 5.0 g *Diol IIIa*. Man beließ noch 48 Stdn. bei 0°, goß die Mischung auf Eis und gab unter Rühren vorsichtig konz. Schwefelsäure zu. Das Ditosylat kristallisierte bei weiterem Rühren und wurde von der wäbr. Lösung getrennt. Kristallisat und Lösung wurden je mehrmals mit Pentan ausgeschüttelt, um den Äther *Va* (s. u.) abzutrennen. Das getrocknete *Ditosylat* wurde in Tetrahydrofuran gelöst und bis zur Trübung

mit Pentan versetzt (im ganzen 5 Tle. Pentan auf 1 Tl. THF). Ausb. 10.7 g (68%), Schmp. 111–112°.

$C_{22}H_{26}O_6S_2$ (450.6) Ber. C 58.64 H 5.82 O 21.31 S 14.23
Gef. C 58.55 H 5.73 O 21.25 S 14.27

6.7-Dimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (Va): Die Behandlung von 11.5 g Diol IIIa in 100 ccm Pyridin bei +14° mit 25 g *p*-Toluolsulfochlorid in 75 ccm Pyridin ergab bei der oben beschriebenen Aufarbeitung neben 6.8 g (19%) Ditosylat eine Pentanlösung, die nach dem Waschen mit verd. Schwefelsäure und Natriumcarbonatlösung getrocknet und dann über Silicagel chromatographiert wurde. Nach dem Eluieren mit Pentan/Äther (95:5) und Vertreiben der Lösungsmittel wurde destilliert. Ausb. 6.30 g (62%), Sdp.₃₈ 62–64°, Schmp. –20 bis –17°, n_D^{20} 1.4619. Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 O 12.88 Gef. C 77.36 H 9.63 O 12.96

IR-Spektrum (in Substanz): C=C-Valenzschwingung bei 1680/cm.

NMR-Spektrum (CCl₄ 1:1): 3 Signale: 1 Singulett bei 8.45 und zwei komplexe Multipletts bei 7.0 und 6.4 τ im Verhältnis 6:4:2.

cis-1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten (VIa): Zu 5.0 g Lithiumalanat in 260 ccm absol. Äther gab man 10.75 g Ditosylat IVa und hielt 4 Stdn. bei Raumtemperatur sowie 62 Stdn. unter Rückfluß. Man zersetzte mit verd. Säure, ätherte die wäbr. Schicht noch 3mal aus, trocknete die vereinigten Ätherlösungen und destillierte das Solvens an einer 30-cm-Metallfüllkörperkolonne ab. Der Rückstand (2.3 g) bestand nach dem Gaschromatogramm aus 20% Äther und 80% VIa (Ausb. 71%). Die präparative Trennung an einer 8-m-Apiezonsäule und 6-m-Polyglykolsäule lieferte VIa mit n_D^{20} 1.4282 (Lit.⁶⁾: 1.4290) und einem IR-Spektrum, das mit dem der Literatur deckungsgleich war.

2.3.4-Trimethyl-cis-1.2-bis-hydroxymethyl-cyclobuten-(3) (IIIb): Eine gesätt. Lösung von 38.5 g Anhydrid IIB in Benzol wurde mit 200 ccm Äther verdünnt und zu einer Mischung von 25 g LiAlH₄ in 500 ccm Äther gegeben. Die Aufarbeitung wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt. Es gelang nicht, das Diol IIIb zur Kristallisation zu bringen. Ausb. 34.0 g (95%), n_D^{20} 1.4722.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.01 H 10.25

IR-Spektrum (in Substanz): OH-Schwingung bei 3300, C=C-Doppelbindung bei 1690/cm.

Ditosylat des Diols IIIb (IVb): Zu 93 g *p*-Toluolsulfochlorid in 400 ccm Pyridin wurden innerhalb von 5 Stdn. bei –10° 32 g IIIb in 40 ccm Pyridin gegeben. Nach 3 Stdn. bei 0° und 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde auf 2 kg Eis gegossen, angesäuert und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wurde neutral gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft; Lösungsmittel und cyclischer Äther Vb wurden in einer Kühlfalle kondensiert. Das zurückbleibende Tosylat IVb (gelbes Öl) wurde durch Schütteln mit Pentan bei 0° kristallin. Schmp. 67–68° (aus THF mit Pentan gefällt, sehr schwer kristallisierend), Ausb. 54 g (52%).

$C_{23}H_{28}O_6S_2$ (464.4) Ber. C 59.47 H 6.08 Gef. C 59.62 H 6.25

1.6.7-Trimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (Vb): Aus vorstehend erhaltener Ätherlösung wurden durch Eindampfen an einer 30-cm-Metallfüllkörperkolonne und Vakuumdestillation 7.7 g (26%) Vb gaschromatographisch einheitlich erhalten. n_D^{20} 1.4541, Sdp.₁₅ 52°.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 77.97 H 10.19

IR-Spektrum (in Substanz): C=C-Bande bei 1695/cm.

Pentamethylcyclobuten (VIb): 30 g Ditosylat *IVb* in 150 ccm THF wurden, wie bei *VIc* (s. u.) beschrieben, mit 5 g $\text{LiH}/1.5$ g LiAlH_4 in 300 ccm THF umgesetzt. Die gaschromatographische Auftrennung ergab 2.5 g (31%) *VIb*. Sdp.₇₆₀ 114°, n_D^{20} 1.4232.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.75 H 13.35

IR-Spektrum: C=C-Doppelbindung bei 1695/cm.

1.2.3.4-Tetramethyl-1.2-cis-bis-hydroxymethyl-cyclobuten-(3) (IIIc): 49.5 g Anhydrid *IIC* wurden, wie für *IIa* beschrieben, mit 25 g *Lithiumalanat* in 750 ccm Äther reduziert und ergaben 45.3 g (96%) rohes Diol *IIIc*. Schmp. 58° (2mal aus Pentan).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.65 O 18.80 Gef. C 70.51 H 10.57 O 18.76

IR-Spektrum (in CHCl_3): OH-Bande bei 3380, C=C-Bande bei 1694/cm. Mit dem Beckman-Gerät DK 2 in CCl_4 (4.2 mMol/l) Bande der freien OH-Gruppen bei 3630, der über H-Brücken verbundenen OH-Gruppen 3505/cm; $\Delta\nu$ 125/cm.

NMR-Spektrum (in CCl_4): Singulett bei 8.90 τ (Methyl am gesättigten C-Atom), Singulett bei 8.57 τ (Methyl an der Doppelbindung), Dubletts bei 6.64 und 6.25 τ ($J = 11.1$ Hz) und Signal für OH bei 5.34 τ . Verhältnis 6 : 6 : 2 : 2 : 2.

Ditosylat IVc: Darstellung wie bei *IVa*. Ausb. 54%, Schmp. 75° (Erwärmung 2°/Min., Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2$ (478.6) Ber. C 60.22 H 6.32 S 13.40 Gef. C 59.86 H 6.51 S 13.38

1.5.6.7-Tetramethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (Vc): Die Reaktion von 7.0 g *IIIc* mit 17 g *p-Toluolsulfochlorid* in 60 ccm Pyridin bei +14°, wie für *Va* beschrieben, ergab neben 7.8 g (39%) Ditosylat 2.8 g (44%) *Vc* als stark mentholartig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₇₋₁₈ 58–60°, Schmp. –2.5 bis –0.5°, n_D^{20} 1.4530.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 O 10.51 Gef. C 78.65 H 10.41 O 11.10

IR-Spektrum (in Substanz): C=C-Absorption bei 1692/cm.

NMR-Spektrum (in Substanz): Singulett bei 9.05 τ (Methyl am gesättigten C-Atom) und 8.54 τ (Methyl an der Doppelbindung), Dubletts bei 7.21 und 6.48 τ ($J = 9.2$ Hz); Verhältnis 6 : 6 : 2 : 2.

Hexamethylcyclobuten (VIC): Als Reaktionsgefäß diente ein 1-l-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, graduiertem zylindrischem Tropftrichter und Magnetrührer. In den Kolben brachte man 9.0 g fein gepulvertes *Lithiumhydrid* und 2.0 g *Lithiumalanat*⁴⁾. Nun destillierte man 250 ccm Tetrahydrofuran, das vorher über LiAlH_4 gestanden hatte, über den Tropftrichter in den Reaktionskolben, gab nach Schließen des Hahnes 57.7 g Ditosylat *IVc* in den Tropftrichter, in den nun weitere 300 ccm THF hineindestilliert wurden. Durch eine besondere magnetische Rührung wurde das Tosylat in dem THF gelöst. Man ließ die Lösung in den auf 30° erwärmten Kolbeninhalt hineintropfen, rührte über Nacht bei 40°, steigerte die Temperatur innerhalb von 5 Stdn. auf 65° und kochte noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten hydrolysierte man vorsichtig mit Wasser, goß auf Eis, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte 4mal mit Pentan. Die Pentanlösung wurde zur Entfernung von THF 10mal mit dem gleichen Vol. Wasser geschüttelt. Man chromatographierte an Silicagel und eluierte mit Pentan/Äther (98:2). Die Solvenzien wurden an einer Kolonne bis auf 40 ccm abdestilliert. Die präparative Gaschromatographie an einer 8-m-Polyglykolsäule lieferte 6.6 g (39%) *VIC* vom Sdp.₁₀₃ 65°, Sdp.₇₆₀ 133°, Schmp. –21 bis –19°, n_D^{20} 1.4323.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (138.3) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 87.09 H 12.88

IR-Spektrum: C=C-Valenzschwingung bei 1690/cm.

NMR-Spektrum: 2 Singulett bei 9.04 und 8.58 τ im Verhältnis 2 : 1.

2.3.4-Trimethyl-hexadien-(2.4) (1.1.2.3.4-Pentamethyl-butadien) (VIII): 200 mg VIb wurden unter Stickstoff 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das gaschromatographisch einheitliche Reaktionsprodukt zeigte n_D^{20} 1.4485.

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.52 H 13.18

IR-Spektrum (in Substanz): schwache C=C-Bande bei 1645 und 1630/cm.

UV-Spektrum (n-Hexan): Kein Maximum. Extinktionen (in Klammern Wellenlängen in $m\mu$): 1320 (240), 2860 (230) und 7060 (220).

NMR-Spektrum (in CCl_4): CH_3 -Signal mit verbreiteter Basis bei 8.35 τ , H-Signal als breites Multipllett bei ungefähr 5 τ .

2.3.4.5-Tetramethyl-hexadien-(2.4) (Hexamethylbutadien) (IX): 700 mg VIc wurden in einer Ampulle unter Stickstoff 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Das Produkt war gaschromatographisch reines IX. Ausb. 100%, Schmp. -34 bis -31°, n_D^{20} 1.4506 (Lit.⁸⁾: 1.4485).

$C_{10}H_{18}$ (138.3) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 87.10 H 12.87

IR-Spektrum (in Substanz): Banden bei 2980, 2890, 2850, 2720, 1444, 1370, 1135 und 1066/cm.

UV-Spektrum (in n-Hexan): Kein Maximum. Extinktionen (in Klammern Wellenlängen in $m\mu$) 470 (240), 1680 (230) und 4180 (220).

NMR-Spektrum: 2 etwas verbreiterte Singulets bei 8.52 und 8.37 τ im Verhältnis 1:2.

3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonssäure-(1.2)-anhydrid (X): 10.05 g Anhydrid IIa in 70 ccm Essigester wurden bei Gegenwart von 2.0 g Palladium auf Kohle hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 1.06 Mol. Ausb. 9.91 g (97%), Schmp. (nach Sublimation bei 55°/0.001 Torr) 68—71°.

$C_8H_{10}O_3$ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 O 31.13 Gef. C 63.03 H 6.65 O 30.21

Dicarbonssäure: Aus der heißen wäbr. Lösung des Anhydrids durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther in 60-proz. Ausb. Schmp. 147—149° (2mal aus Chloroform).

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.81 H 7.02 O 37.17 Gef. C 55.75 H 6.83 O 37.36

3.4-Dimethyl-cis-1.2-bis-hydroxymethyl-cyclobutan (XI)

a) Das gesättigte Anhydrid X wurde ebenso wie das ungesättigte (IIa) mit $LiAlH_4$ reduziert. In 94-proz. Ausb. wurde ein flüssiges Diol erhalten, dessen IR-Spektrum mit dem der nach b) hergestellten Verbindung übereinstimmte.

b) 1.45 g Diol IIIa wurden in Methanol mit Pd/C hydriert. Das erhaltene Öl (95%) zeigte den Sdp._{0.3-0.4} 102—104°, n_D^{20} 1.4687.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 O 22.19 Gef. C 67.18 H 10.82 O 22.25

IR-Spektrum (in CCl_4): OH-Schwingung bei 3330/cm.