

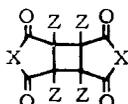
HANS-DIETER SCHARF und FRIEDHELM KORTE

Präparative photochemische C₄-Ring-Synthese, I**Cycloaddition von Äthylen an photoangeregte cyclische Dihalogenmaleinsäure-Derivate**

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis
(Eingegangen am 24. August 1964)

Dichlor- und Dibrommaleinsäure-imide und die entsprechenden Anhydride lassen sich photochemisch an Äthylen unter Cyclobutan-Ringbildung addieren. Es sind so sehr leicht präparativ interessante *cis*-1.2-Dihalogen-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2) stereospezifisch zugänglich, deren Eigenschaften beschrieben werden. Weiterhin werden die photochemischen Reaktivitäten der Dihalogenmaleinsäure-Derivate gegenüber Äthylen gemessen und die sich ergebenden Unterschiede diskutiert.

Die erschöpfende Chlorierung von Succinimid führt, wie G. L. CIAMICIAN und P. SILBER¹⁾ erstmals berichteten, zu Dichlormaleinsäure-imid (V). Die Nacharbeitung dieser Vorschrift, bei der wir zunächst eine starke UV-Lampe zur Unterstützung verwendeten, erbrachte nun zusätzlich eine Substanz C₈H₂Cl₄N₂O₄²⁾ in kleiner Menge, deren Eigenschaften für das Dimerisierungsprodukt I des Dichlormaleinsäure-imids sprachen. Tatsächlich läßt sich, wie wir danach fanden, I nahezu quantitativ durch UV-Bestrahlung einer Lösung von V in Dioxan gewinnen.



I: Z = Cl, X = NH

II: Z = Cl, X = NCH₃

III: Z = Br, X = NH

IV: Z = Br, X = NCH₃

In der Folgezeit stellten wir fest, daß die cyclischen Dihalogenmaleinsäure-Derivate V bis X besonders photoaktive Substanzen sind, die sich ganz allgemein in guten Ausbeuten an beliebige Olefine²⁾ cycloaddieren.

Über Äthylen als Partner bei photochemischen Cycloadditionen wurde bisher noch nicht berichtet. Nach der beschriebenen Methode können damit einfache Cyclobutan-Derivate stereospezifisch dargestellt werden, die sonst nur durch mehrstufige Synthesen zugänglich sein würden. Außerdem lassen sich Reaktivitätsunterschiede besonders gut demonstrieren.

Daß sich Maleinsäureanhydrid sowie Derivate der Methyl- und Dimethylmaleinsäure photochemisch an Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen cycloaddieren, wurde schon von P. DE MAYO, R. W. YIP und S. T. REID³⁾, J. A. BARLTROP und R. ROBSON⁴⁾,

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2388 [1883], und zwar S. 2396.

²⁾ Über Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindungen wollen wir demnächst gesondert berichten.

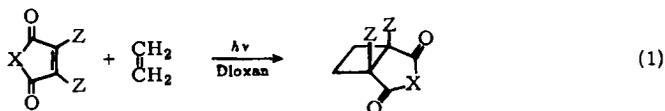
³⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 54.

⁴⁾ Tetrahedron Letters [London] **1963**, 597; R. ROBSON, P. W. GRUBB und J. A. BARLTROP, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2153.

H. J. F. ANGUS und D. BRYCE-SMITH⁵⁾ und besonders von G. O. SCHENCK und Mitarbb.⁶⁾ gefunden.

BILDUNG DER PHOTOCYCLOADDUKTE

Die Reaktion (1) verläuft bei Bestrahlung der jeweils 0.2 molaren Dioxanlösung des entsprechenden Dihalogenmaleinsäure-Derivates V—X bei 15—20° mit Licht der Wellenlänge 302—313 m μ einer Quecksilberhochdrucklampe unter Durchleiten von Äthylen. In der verwendeten Konzentration absorbieren die Substanzen V—X das Licht dieser Wellenlängen vollständig. Der zeitliche Verlauf von (1), dargestellt als aufgenommene Äthylenmenge in Abhängigkeit von der Zeit, ist in den Abbild. 1 und 2 wiedergegeben.



V	X = NH	Z = Cl	XI
VI	X = NH	Z = Br	XII
VII	X = NCH ₃	Z = Cl	XIII
VIII	X = NCH ₃	Z = Br	XIV
IX	X = O	Z = Cl	XV
X	X = O	Z = Br	XVI

1. Imide V und VI

Beim Dichlormaleinsäureimid (V) und dem entsprechenden Dibromderivat VI verläuft die Cycloaddition von Äthylen nach (1) unter den gewählten Bedingungen besonders rasch, wobei VI in deutlich kürzerer Zeit die berechnete Menge Äthylen absorbiert.

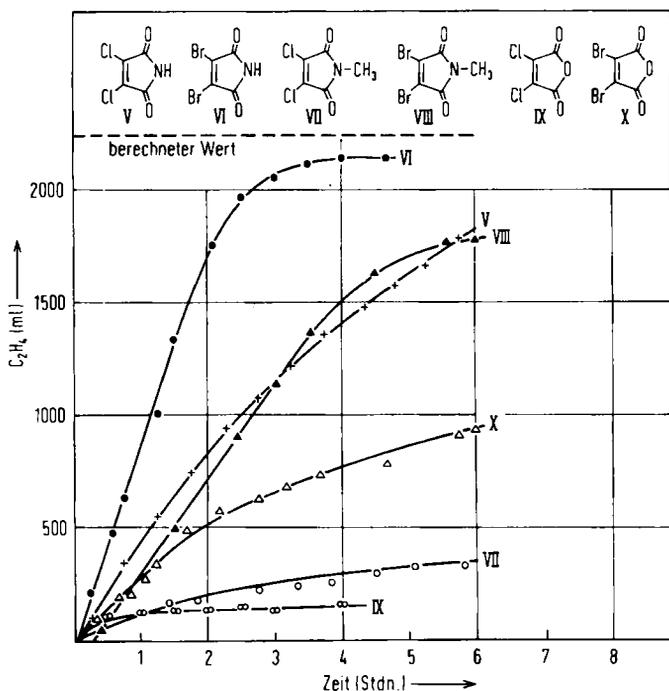
Die Dimerisation von V bzw. VI ist dabei fast völlig zu Gunsten von Reaktion (1) unterdrückt. Im Falle von V bilden sich nur etwa 2% Dimeres I und bei VI nur etwa 6% Dimeres III. Zusätze von Benzophenon als Sensibilisator in Konzentrationen von 2 bis 33 · 10⁻³ Mol/l ergeben bei VI keinen, bei V nur geringfügigen Vorteil in der Beschleunigung der Anfangsphase der Reaktion. Höhere Konzentrationen des Sensibilisators verändern das Bild nicht. Die Mengen des Dimeren I und III bleiben dabei unverändert. Das Benzophenon wurde nach den Bestrahlungen als Benzpinakon zurückgewonnen. Am Beispiel des Dichlormaleinsäureimids stellten wir weiterhin fest, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (1) stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. In der Reihenfolge:



sinkt die Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme in vergleichbarer Zeit auf etwa 40%. In Benzol oder Cyclohexan wurde kein Äthylen aufgenommen.

⁵⁾ Proc. chem. Soc. [London] 1959, 326; D. BRYCE-SMITH und J. E. LODGE, J. chem. Soc. [London] 1962, 2675.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. belges 71, 781 [1962], dort weitere Literatur.



Abbild. 1. Zeitliche Äthylenaufnahme bei Raumtemperatur (in ccm unter NB) von jeweils 500 ccm einer 0.2 *m* Dioxanlösung der Verbindungen V–X unter Bestrahlung mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Q 700 (s. S. 774). Pyrexglas als Filter

2. *N*-Methyl-imide VII und VIII

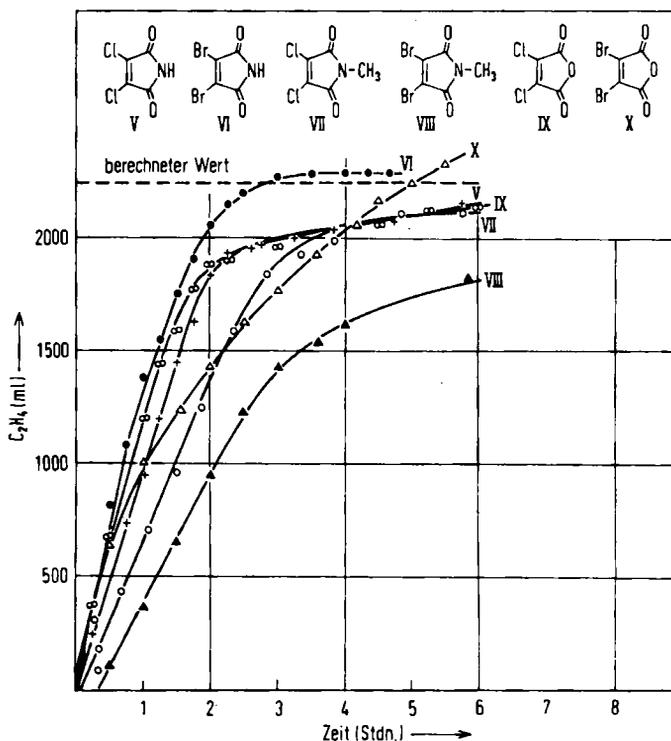
Die Substitution der H-Atome am Stickstoff in V und VI durch Methylgruppen hat einen erheblichen Reaktivitätsverlust unter sonst gleichen Bedingungen zur Folge. Die Reaktion (1) verläuft sehr langsam. Aber auch hierbei ist die Bromverbindung VIII wieder reaktiver als die Chlorverbindung VII. Die Dimerisierung von VIII zu IV ist relativ hoch und beträgt etwa 13% des eingesetzten VIII, die von VII zu II ist mit etwa 5% wieder geringer, aber immer noch deutlich höher als bei dem Chlorimid V.

Wird die Reaktion nach 8 Std. Bestrahlung unterbrochen, so kann man neben unverändertem Ausgangsprodukt VII bzw. VIII die der absorbierten Äthylenmenge äquivalente Menge XIII oder XIV isolieren. Ein Zusatz von Benzophenon als Sensibilisator hat zwar bei der Chlorverbindung VII guten Erfolg, zeigt aber unter gleichen Bedingungen bei der entsprechenden Bromverbindung VIII keinen Effekt.

3. Die Anhydride IX und X

Das Dichlormaleinsäureanhydrid (IX) zeigt unter analogen Bedingungen nur eine Aufnahme von 7% der berechneten Äthylenmenge. Neben äquivalenten Mengen Cycloaddukt XV liegt das Ausgangsmaterial IX nach 8 Std. Bestrahlung unverändert vor. Ein Dimerisierungsprodukt von IX wurde nicht beobachtet. Der Zusatz von

Benzophenon hat in diesem Fall einen sehr guten Erfolg. Die Reaktion (1) verläuft dann sehr rasch mit einer Halbwertszeit von ca. 60 Min. und ist nach ca. 6 Stdn. nahezu quantitativ beendet.



Abbild. 2. Zeitliche Äthylenaufnahme bei Raumtemperatur (in ccm unter NB) von jeweils 500 ccm einer 0.2 *m* Dioxanlösung der Verbindungen V—X unter Zusatz von je 3 g Benzophenon. Bestrahlung mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Q 700 (s. S. 774). Pyrexglas als Filter

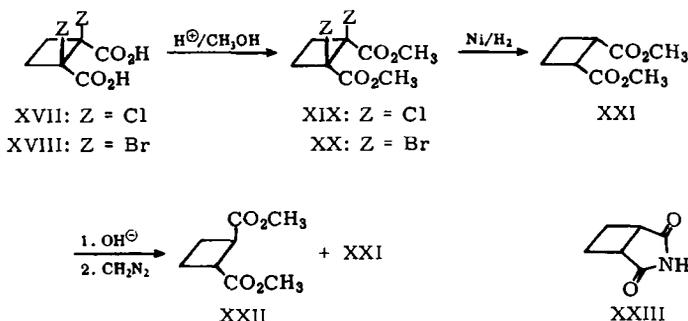
Die Abhängigkeit der Äthylenaufnahme von der Benzophenonkonzentration wurde an diesem Beispiel studiert und ergab, daß ein Zusatz von mehr als $33 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Benzophenon überflüssig ist, da eine weitere Steigerung des Umsatzes offenbar durch den Quantenstrom der Lampe limitiert ist. Das Dibrommaleinsäureanhydrid (X) ist auch hier wieder im Vergleich zur Chlorverbindung reaktiver, zeigt aber ebenfalls eine deutliche Reaktivitätsverminderung gegenüber dem korrespondierenden Imid VI, welche durch Benzophenon nur geringfügig verbessert werden kann. Ein Dimerisierungsprodukt von X wurde ebenfalls nicht gefunden.

Während bei allen untersuchten Maleinsäurederivaten die Äthylenaufnahme spätestens nach Erreichen der stöchiometrischen Menge aufhörte, zeigte X in Gegenwart von Benzophenon eine bis zu einem Drittel über den berechneten Wert hinausgehende Äthylenaufnahme. Wir konnten aber bisher kein Reaktionsprodukt dieses „Überschuß-Äthylens“ fassen. Es ist jedoch anzunehmen, daß durch Radikaladdition des bei allen Belichtungen in

geringer Menge nachweisbaren HX an Äthylen ein geringfügiger Mehrverbrauch an Äthylen verursacht wird, der im Falle des Dibrommaleinsäureanhydrids ($X = \text{Br}$) möglicherweise stärker hervortritt. Die Imide und deren *N*-Methyl-Derivate sind unempfindlich gegen Spuren gelösten Halogenwasserstoffs. Die Anhydride jedoch sind gegen diesen Einfluß sehr empfindlich, so daß aus den Bestrahlungsansätzen zunächst die einfacher zu handhabenden korrespondierenden Dicarbonsäuren isoliert und anschließend wieder in die Anhydride übergeführt wurden. Die Identität der auf diese Weise dargestellten Produkte mit den direkten Photoaddukten konnte nachgewiesen werden.

STRUKTURBEWEIS FÜR DIE PHOTOPRODUKTE XI—XVI

Die Verseifung der Imid-Äthylen-Cycloaddukte XI und XII mit verd. Schwefelsäure ergibt einheitliche 1.2-Dihalogen-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2) XVII und XVIII, die nahezu quantitativ mit Thionylchlorid in die entsprechenden Anhydride XV bzw. XVI übergeführt werden können. Diese Anhydride sind mit den Photoaddukten von IX und X an Äthylen nach (1) identisch und reagieren mit Wasser sofort zu den Säuren XVII und XVIII zurück. Daraus ergibt sich eindeutig die *cis*-Stellung der Carboxylgruppen in den Verbindungen XI, XII, XV und XVI.



Während die Chloratome in XI mit Raney-Nickel/ H_2 nur langsam unter Bildung von XXIII entfernt werden können, verläuft die Reduktion bei den Estern XIX und XX sehr stürmisch und gibt als einziges Reaktionsprodukt in beiden Fällen den *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-ester XXI in Ausbeuten oberhalb von 90%. XXI wurde mit einer authentischen Probe⁷⁾ identifiziert.

Beim Verseifen des sterisch einheitlichen Esters XXI mit KOH in Methanol tritt allerdings Epimerisierung zu einem Gemisch aus etwa 12% *cis*- und 88% *trans*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) ein. Damit ist neben der Cyclobutanstruktur der Photocycloaddukte XI, XII, XV und XVI auch deren einheitliche sterische Konfiguration sichergestellt. Die Struktur der Äthylen-*N*-Methylimid-Addukte XIII und XIV ergab sich durch Methylierung von XI und XII mit Dimethylsulfat und Vergleich. Die Produkte sind jeweils paarweise identisch.

Für die Stellung der Halogenatome gab es zunächst keinen Zweifel, da auch PMR-Messungen der Dimethylester XIX und XX für die Ringprotonen ein reguläres

⁷⁾ E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, TH. SKEI und M. J. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2696 [1942].

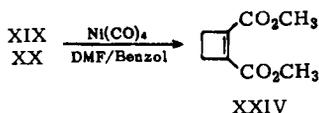
a₂b₂-System ergaben, wie es für die angegebenen Strukturen zu erwarten ist. Darüber hinaus konnten wir die Bromderivate XVI und XVIII mit den von W. H. PERKIN JR.⁸⁾ 1894 erstmals synthetisierten Produkten vergleichen.

Ausgehend vom Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester hatte PERKIN das Cyclobutan-dicarbon säure-(1.2)-anhydrid dargestellt, dessen erschöpfende Bromierung nach HELL-VOLHARD-ZELINSKY ein Gemisch der *cis*- und *trans*-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbon säuren-(1.2) bzw. deren Ester erbrachte, von denen PERKIN allerdings nur die *cis*-Säure und den korrespondierenden *trans*-Methylester isolieren konnte.

F. B. KIPPING und J. J. WREN⁹⁾ wiederholten später die Versuche, trennten die Isomeren und beschrieben u. a. die Stereochemie des *cis*-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbon säure-(1.2)-dimethylesters (XX). Die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen stimmen völlig mit unseren Befunden überein, was auch sinngemäß für das bisher noch nicht bekannte Chloranalogue XIX zutrifft.

Beide Ester XIX und XX verhalten sich gegen Kaliumjodid in Äthanol oder Aceton völlig inert. Selbst bei längerem Kochen erfolgt keine Eliminierung der Halogenatome unter Bildung von Cyclobuten-(1)-dicarbon säure-(1.2)-dimethylester XXIV.

Auch die von G. A. R. KON und B. L. NANDI¹⁰⁾ vorgeschlagene Methode zur Eliminierung der Halogenatome mit Zink in siedendem Äthanol ergab in unseren Händen nur geringe Mengen der *cis*- und *trans*-Cyclobutan-dicarbon säure-dimethylester XXI und XXII neben größeren Mengen polymerer Produkte. Dieses Verhalten bestätigt die *cis*-Stellung der Halogenatome zusätzlich und ist mit der Erfahrung im Einklang, daß E2-Reaktionen vicinaler Dihalogenide mit J[⊖]-Ionen stereospezifisch *trans* verlaufen¹¹⁾. Dagegen gelang uns die Darstellung von XXIV aus XIX und XX in guten Ausbeuten mit Nickelcarbonyl in siedendem Benzol unter Zusatz von Dimethylformamid.



Der Ester XXIV ist mit einem authentischen Präparat nach I. c.⁹⁾ identisch.

ZUR FRAGE DER LICHTABSORPTION UND PHOTOCHEMISCHEN REAKTIVITÄT DER VERBINDUNGEN V—X

Um die in Abbild. 1 (ohne Benzophenon) demonstrierten, unterschiedlichen photochemischen Reaktivitäten der cyclischen Dihalogenmaleinsäure-Derivate V—X zu studieren, war es zunächst notwendig zu entscheiden, inwieweit sie durch echte,

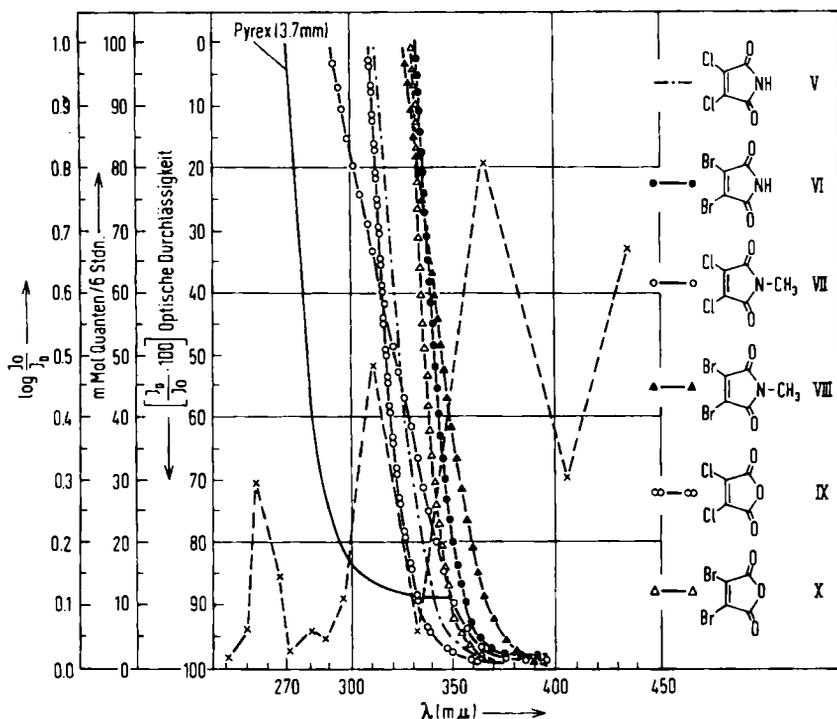
8) J. chem. Soc. [London] **65**, 572 (dort 574) [1894]; **65**, 950 (dort 954) [1894].

9) J. chem. Soc. [London] **1957**, 1733.

10) J. chem. Soc. [London] **1933**, 1628, und zwar S. 1632.

11) S. WINSTEIN, D. PRESSMAN und W. G. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1645 [1939]; M. S. NEWMAN, „Steric Effects in Organic Chemistry“, S. 316, John Wiley and Sons, Inc., London 1956.

strukturell bedingte Eigenschaften *) der Substanzen zustande kommen oder durch externe Parameter vorgetauscht werden, etwa durch unterschiedliche Absorptions- und Belichtungsbedingungen. Zu diesem Zweck haben wir in Abbild. 3 den langwelligeren Extinktionsanstieg ($\log I_0/I_D$ von Null bis Eins) der 0.2 molaren Dioxanlösungen (0.1 cm Schichtdicke) der Substanzen V—X gegen die Wellenlänge aufgetragen. In das gleiche Diagramm sind die prozentuale Lichtdurchlässigkeit ($I/I_0 \cdot 100$) des von uns verwendeten Pyrexglases (Schichtdicke: 3.7 mm) sowie die spektrale Energieverteilung (in mMol Quanten/6 Stdn.) des Linienspektrums der von uns verwendeten Quecksilberhochdrucklampe **) eingetragen.



Abbild. 3. Extinktionsanstieg der 0.2 m Dioxanlösungen von V—X (Schichtdicke 0.1 cm), aufgetragen als $\log I_0/I_D$ gegen die Wellenlänge λ .

— Optische Durchlässigkeit von Pyrexglas ($d = 3.7$ mm) in $I/I_0 \cdot 100$ gegen λ .

- - - Strahlungsfluß der Quecksilberlinien des Hochdruckbrenners Q 700 (s. S. 774) in mMol Quanten/6 Stdn. gegen λ

) Unter „strukturell bedingten Eigenschaften“ ist hier folgendes gemeint: Bei Molekülen des vorliegenden Typs ist bei Absorption des von uns verwendeten Lichtes ein $n\pi^$ - oder $\pi\pi^*$ -Übergang eines p-Elektrons zu erwarten, wobei Anregungszustände erreicht werden, deren Multiplizität gleich oder verschieden von der des Grundzustandes sein kann. Welcher Fall schließlich eintritt, hängt von der Struktur und dem Lösungsmiteleinfluß ab, ist aber bei der vorliegenden Verbindungsklasse noch nicht im einzelnen untersucht.

**) Die Linien wurden wegen des überlagerten Kontinuums verbreitert gezeichnet. Echte Meßwerte sind aber nur die eingezeichneten Punkte.

Daraus geht hervor, daß unter unseren Bedingungen das Licht der Linien 302 bis 313 m μ in die jeweils langwelligen Absorptionskanten der Systeme eingestrahlt wird, wobei das Licht von allen Substanzen in einer Schicht von 0.1 cm am Anfang zu 90% absorbiert wird.

Die im Verlauf der Bestrahlung eintretende Konzentrationsverminderung der Substanzen V–X verursacht zwar eine Verschiebung bzw. Verflachung des Extinktionsanstieges in Richtung Filterabsorption, doch ist dieser Einfluß wegen der reziproken Proportionalität zwischen Schichtdicke d und Konzentration c wenigstens am Anfang der Bestrahlung von geringem Einfluß, später allerdings, bei sehr kleinem c , stärker, weil d durch den effektiven Apparatewert (in unserem Falle: $d = 1.2$ cm) limitiert ist*), so daß unvollständige Absorption eintreten kann.

Es fällt auf, daß der Extinktionsanstieg der Bromverbindungen VI, VIII und X gegenüber dem der Chloranalogen V, VII und IX deutlich längerwellig liegt, ein Befund, der mit der in Abbild. 1 dargestellten Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme zunächst formal parallel geht.

Außerdem besteht eine formale Parallelität zwischen steigender Geschwindigkeit der Äthylenaufnahme und der im Infrarotspektrum der Verbindungen V–X nachweisbaren Verringerung der Bindungsordnung der –XC=CX-Doppelbindung beim Übergang von X = Cl zu X = Br.

Da offenbar alle Verbindungen Licht im gleichen Maße absorbieren können, Unterschiede in der Geschwindigkeit der Äthylenabsorption jedoch bestehen, ist anzunehmen, daß die Moleküle der einzelnen Verbindungen verschiedene Anregungszustände erreichen, von denen aus die einen chemisch reagieren, während die anderen durch strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand zurückkehren. Besonders deutlich ist das im Verhalten der Imide V und VI gegenüber deren *N*-Methyl-Derivaten VII und VIII zu erkennen. Kompliziert wird das Bild durch den Lösungsmittel einfluß auf die Imide und durch die Wirkung des Benzophenons.

Obwohl nicht auszuschließen ist, daß Charge-Transfer-Komplexe zwischen Äthylen und den Maleinsäure-Derivaten die eigentlichen photochemisch aktiven Spezies der Systeme sind, wie es R. ROBSON et al.⁴⁾ für Maleinsäureanhydrid und Cyclohexen beobachteten, konnten wir bisher in unseren Systemen keine Charge-Transfer-Absorption mit Sicherheit nachweisen. Auch ist in unserem Falle die Art der Photosensibilisierung durch Benzophenon auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials noch nicht geklärt. Tatsache ist, daß einige Verbindungen (V, VI, VIII) in Gegenwart von Benzophenon nicht oder nur geringfügig schneller reagieren. Andere, vor allem das Dichlormaleinsäureanhydrid, zeigen schon bei einer Benzophenonkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l eine Geschwindigkeitserhöhung um den Faktor 10.

Weiterhin zeigen die Maleinsäure-Derivate, die den halben Reaktionsumsatz (1) in weniger als 3 Stdn. durchlaufen (Abbild. 1), und erst recht alle in Gegenwart von

*) Für eine 99-proz. Absorption ist der Zusammenhang zwischen Schichtdicke d und Konzentration c einer Substanz mit einem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben:

$$d(\text{cm}) = \frac{2}{\epsilon} \cdot \frac{1}{c}$$

Benzophenon (Abbild. 2) in sehr guter Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Zeit. Der Äthylenumsatz entspricht somit einem Zeitgesetz nullter Ordnung. Da die Äthylen-Umsatzkurven gleichzeitig die Abnahme des Maleinsäure-Derivates in der Lösung repräsentieren, darf auch dessen Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflussen.

In der Tat fanden wir bei der Erhöhung der Dibrommaleinsäureanhydrid-Konzentration um das Doppelte unter sonst gleichen Bedingungen eine innerhalb des Meßfehlers gleiche Reaktionsgeschwindigkeit für die ersten zwei Stunden. Daraus ergibt sich für die betrachteten Fälle, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktion (1) nur von den Belichtungsbedingungen, d. h. von der Anzahl vom System in der Zeiteinheit absorbierten und zum Reaktionsereignis führenden Quanten abhängt.

In Übereinstimmung mit dem photochemischen Grundgesetz¹²⁾ ist dann für unsere Fälle

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot I_0$$

d. h. die Abnahme eines Reaktionspartners A ist der in der Zeiteinheit eingestrahlenen Lichtintensität proportional für den Fall, daß alles Licht absorbiert wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Unter Mitarbeit von H. SEIDLER und R. DITTMAR)

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Mol.-Gewichte sind massenspektrometrisch bestimmt. Die elementaranalytischen Werte für Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mit Hilfe eines druckenden C, H, N-Automaten¹³⁾ ermittelt. PMR-Messungen wurden mit einem KIS 90 Mc/s von Trüb Täuber vorgenommen.

*Dichlormaleinsäureimid (V)*¹⁴⁾: 1000 g *Succinimid* (absolut trocken, Schmp. 124°) werden in einem 2-l-Kolben auf 140° erwärmt. Unter kräftigem Rühren und unter Belichtung (es wurde z. B. eine 250-Watt-Lampe, Philips Photolita SM, verwendet, die mit etwa 140 V betrieben wurde und gleichzeitig den Kolben heizte) leitet man ca. 80 g *Chlor*/Stde. ein. Nach 25 Stdn. erhöht man die Temperatur mittels der Lampe auf 165° und chloriert noch weitere 10 Stdn. Das Rohprodukt enthält dann etwa 65% *Dichlormaleinsäureimid*. Man gießt die heiße Schmelze aus und kristallisiert aus ca. 1 l Äthanol um. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Die Ausb. an reinem Produkt, Schmp. 178–180°, beträgt 800–900 g (48–54%).

Wenn die Chlorierung unterbrochen werden muß, so schaltet man zunächst die Heizung ab und läßt unter weiterem Einleiten von Chlor abkühlen, bis die Schmelze zäh wird. Bei Wiederaufnahme beginnt man mit dem Chlor-Einleiten, sobald die Mischung flüssig ist, also schon vor Erreichen der Soll-Temperatur. Die Farbe der Schmelze soll honiggelb sein. Ansätze, die sich infolge zu niedriger Chlorkonzentration dunkel gefärbt haben, lassen sich nicht mehr weiter verarbeiten.

¹²⁾ H. MEIER, Die Photochemie der organischen Farbstoffe, Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 7, S. 120, Springer Verlag 1963.

¹³⁾ H. WEITKAMP und F. KORTE, Chemie-Ing.-Techn. 35, 429 [1963].

¹⁴⁾ Die von G. L. CIAMICIAN und P. SILBER¹⁾ gegebene Vorschrift wurde in der angegebenen Weise von Dr. W. DRABER, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, verbessert.

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 234 (lg ϵ = 4.23), 229 m μ (4.22).

IR-Absorption (KBr): ν_{NH} 3230, ν_{CO} 1790, 1775, 1710 (stark), $\nu_{-\text{ClC}=\text{CCl}-}$ 1610/cm.

N-Methyl-dichlormaleinsäureimid (VII): 90 g (0.55 Mol) *V* werden in 350 ccm trockenem Aceton gelöst und darin 80 g (0.58 Mol) wasserfreies Kaliumcarbonat suspendiert. Man gibt bei Raumtemperatur 55 ccm (73 g = 0.58 Mol) frisch dest. *Dimethylsulfat* zu und kocht noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Die erkaltete Mischung wird danach in 1.5 l Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Aus Methanol 82 g (84%) *VII*, Schmp. 85° (Lit.¹⁵⁾: 86°).

C₅H₃Cl₂NO₂ (180.0) Ber. C 33.36 H 1.67 Cl 39.39 N 7.78

Gef. C 33.4 H 1.5 Cl 39.4 N 7.7

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 238 (lg ϵ = 4.27), 304 m μ (2.56) (Schulter).

IR-Absorption (KBr): ν_{CO} 1790, 1780, 1710 (stark), $\nu_{-\text{ClC}=\text{CCl}-}$ 1610/cm.

Dibrommaleinsäureimid (VI): Dargestellt nach l. c.¹⁶⁾, Schmp. 230° (Lit.¹⁶⁾: 225°).

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 300 (lg ϵ = 3.18), 240 m μ (4.22).

IR-Absorption (KBr): ν_{NH} 3230, ν_{CO} 1770, 1760, 1710 (stark), $\nu_{-\text{BrC}=\text{CBr}-}$ 1570/cm.

C₄HBr₂NO₂ (254.9) Ber. C 18.85 H 0.39 Br 62.70 N 5.49

Gef. C 18.8 H 0.2 Br 62.6 N 5.6

N-Methyl-dibrommaleinsäure-imid (VIII): Analog *VII* aus 137.7 g (0.54 Mol) *VI*, 80 g (0.58 Mol) Kaliumcarbonat (wasserfrei) und 55 ccm (73 g = 0.58 Mol) *Dimethylsulfat*. Aus Methanol Ausb. 116 g (80%), Schmp. 120° (Lit.¹⁷⁾: 121°).

C₅H₃Br₂NO₂ (268.9) Ber. C 22.33 H 1.12 Br 59.44 N 5.21

Gef. C 22.4 H 1.3 Br 60.0 N 5.2

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 311 (lg ϵ = 2.73), 246 (4.06), 210 m μ (3.73).

IR-Absorption (KBr): ν_{CO} 1700, $\nu_{-\text{BrC}=\text{CBr}-}$ 1585/cm.

Dichlormaleinsäureanhydrid (IX): Dargestellt nach l. c.¹⁸⁾. Aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 118°.

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 266 (lg ϵ = 3.85), 211 m μ (3.96).

IR-Absorption (KBr): ν_{CO} (Anhydrid) 1870, 1830, 1760 (stark), $\nu_{-\text{ClC}=\text{CCl}-}$ 1610/cm.

Dibrommaleinsäureanhydrid (X): Dargestellt nach l. c.¹⁹⁾. Aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 119°.

UV-Absorption (Dioxan): λ_{\max} 275 (lg ϵ = 3.90), 211 m μ (4.09).

IR-Absorption (KBr): ν_{CO} 1770, $\nu_{-\text{BrC}=\text{CBr}-}$ 1590/cm.

Belichtungsapparatur und Standard-Versuchsbedingungen

Als Apparatur benutzten wir im Prinzip eine von G. O. SCHENCK²⁰⁾ beschriebene Belichtungsapparatur mit Registrierung des Gasverbrauches. Ein Belichtungsgefäß²¹⁾ aus Pyrexglas mit ca. 1 l freiem Volumen enthält zentral einen wassergekühlten Tauchschacht,

¹⁵⁾ G. MAZZARA und A. BORGO, Gazz. chim. ital. **34**, I, 253 [1904].

¹⁶⁾ G. L. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 553 [1884], und zwar S. 1556.

¹⁷⁾ G. DE VARDA, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2871 [1888].

¹⁸⁾ A. BASKAKOV und N. N. MELNIKOV, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 1216 [1954] (Engl. Übers.: J. general Chem. UdSSR **24**, 1205 (dort 1206) [1954]), C. A. **49**, 12484 d [1955].

¹⁹⁾ O. DIELS und M. REINBECK, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1271 [1910], und zwar S. 1274.

²⁰⁾ a) Dechema Monographien Nr. 283–292, Bd. **24**, S. 105 (dort 130), Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1955; b) A. SCHÖNBERG, Präparative organische Photochemie, S. 231, Springer Verlag 1958.

²¹⁾ l. c.^{20b)}, S. 223, Abbild. 11.

ebenfalls aus Pyrexglas, mit einem Q 700 Quecksilberhochdruckbrenner²²⁾ als Lichtquelle. Das Äthylen wurde mit einer regelbaren Schwingankermembranpumpe²³⁾ in der Weise umgewälzt, daß eine stationäre Sättigungskonzentration von Äthylen in Dioxan (ca. 650 ccm C₂H₄ unter NB/500 ccm Dioxan) aufrecht erhalten wurde. Das in der Lösung während der Belichtung absorbierte Gas wurde aus einer 1000-ccm-Bürette mit Na₂SO₄/H₂SO₄²⁴⁾ als Sperrflüssigkeit nachgeliefert, wobei die in der Zeiteinheit aufgenommene Äthylenmenge durch Nivellieren ermittelt und auf Normalbedingungen (NB) umgerechnet wurde.

Cycloaddition von Äthylen an V zu cis-1.2-Dichlor-cyclobutan-dicarbonensäure-(1.2)-imid (XI): Eine Lösung von 16.6 g V (0.10 Mol) in 500 ccm wasser- und peroxydfreiem Dioxan²⁵⁾ wurde in der oben beschriebenen Weise mit Äthylen begast und belichtet. Gesamtaufnahme von C₂H₄ 1800 ccm (NB)/6 Stdn. (80.5%), Temperatur der Lösung 15°. Danach wurde das ausgefallene *Dimere I* abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der trockene Rückstand in frischem Dioxan in der Hitze gelöst. XI kristallisierte in dioxanhaltigen Speißen, die an der Luft verwittern und durch Trocknen über H₂SO₄ im Exsikkator vom Dioxan leicht befreit werden können. Anschließend wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig A-Kohle umkristallisiert. Ausb. 12 g (79%, ber. auf die aufgenommene Menge C₂H₄), Schmp. 165°.

C₆H₅Cl₂NO₂ (194.0) Ber. C 37.14 H 2.59 Cl 36.54 N 7.22

Gef. C 36.9 H 2.7 Cl 36.3 N 7.1 Mol.-Gew. 193, 194

IR-Absorption (KBr): ν_{NH} 3075, 3080, ν_{CO} 1710, 1790/cm.

Das PMR-Spektrum (in (CD₃)₂CO) zeigte für die Ringprotonen nur ein scharfes Signal ohne Kopplung bei 7.15–7.3 τ. Position des NH-Protons bei –1 bis 0 τ.

Wiederholung des Ansatzes unter Zusatz von 3 g *Benzophenon* ergab 2150 ccm Äthylen-Aufnahme/6 Stdn. (96%), Ausb. 16 g XI (86%, ber. auf C₂H₄).

Die 0.4 g des während der Bestrahlung ausgefallenen *Dimeren I* wurden aus Dioxan umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert mit einem Mol Dioxan, welches oberhalb von 120° entfernt werden kann, und verdampft oberhalb von 340°, ohne zu schmelzen. Aus Äthanol umkristallisiert, hat I die zu erwartende Analyse.

C₈H₂Cl₄N₂O₄ (331.9) Ber. C 28.94 H 0.61 Cl 42.72 N 8.44

Gef. C 29.0 H 0.9 Cl 42.3 N 8.4

Benzpinakon: Die Mutterlaugen der Kristallisation wurden an einer 3 cm × 35 cm-SiO₂-Säule zunächst mit Essigester chromatographiert. Danach ließ sich das *Benzpinakon* (1.4 g) mit Aceton eluieren. Schmp. 185–186°, mit authent. *Benzpinakon* keine Schmp.-Depression.

Cyclobutan-dicarbonensäure-(1.2)-imid (XXIII): 5.0 g (26 mMol) XI wurden mit 50 g frisch mit Wasserstoff gesättigtem Raney-Nickel in 150 ccm absol. Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Nickel abfiltriert, mehrfach mit Methanol

22) Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau. Strahlungsfluß:

λ [mμ]	302	313	334	366
Watt	4.08	8.3	0.84	12
Mol Quanten · 10 ⁻² /Stde.	3.8	8.0	0.97	13.5
Mol Quanten · 10 ⁻² /6 Stdn.	22.8	48.1	5.2	81

23) Vertrieb: Firma Edwards Hochvakuum GmbH, Frankfurt/M - W 13. Typ: Reciprotor 406 G.

24) Nach K. A. KOBE und F. H. KENTON, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 76 [1938]; siehe auch H. LUX, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl., S. 452, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1959.

25) Das Dioxan wurde über Natrium destilliert und vor jedem Versuch zur Entfernung von Peroxydspuren durch eine 30 cm × 3 cm-Säule mit neutralem Al₂O₃ filtriert.

gewaschen, nach Abdestillieren des Methanols der Rückstand mit verd. Salzsäure aufgenommen und ausgeäthert. Nach Trocknen des Äthers (MgSO₄) und Verdampfen kristallisierte der ölige Rückstand nach einigen Tagen bei Raumtemperatur. Zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol ergab 2.0 g *XXIII* (62%), Schmp. 130° (Lit.²⁶⁾: 121°).

C₆H₇NO₂ (125.1) Ber. C 57.59 H 5.64 N 11.20 Gef. C 57.5 H 5.2 N 11.5

Die Struktur wurde durch PMR-Messungen bestätigt (CDCl₃). NH-Protonensignal bei 0.4 τ. Ringprotonen in α-Stellung zu den Carbonylgruppen: Multiplett bei τ = 6.8, übrige Ringprotonen: Multiplett bei τ = 7.2–7.9.

Cycloaddition von Äthylen an VI zu cis-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (XII): Die Lösung von 25.5 g (0.10 Mol) *VI* in 500 ccm Dioxan²⁵⁾ wurde wie bei *XI* belichtet und mit Äthylen begast. Gesamtaufnahme von Äthylen 2150 ccm (NB)/4 Stdn. (96%), Temperatur der Lösung 15°. Nach analoger Aufarbeitung wurden 25 g (88.7%) *XII* erhalten. Schmp. 189°.

C₆H₅Br₂NO₂ (282.9) Ber. C 25.46 H 1.78 Br 56.49 N 4.95
Gef. C 25.1 H 1.9 Br 56.3 N 4.9

IR-Absorption (KBr): ν_{NH} 3075, 3175, ν_{CO} 1700, 1720, 1785 (aufgespalten)/cm.

PMR-Spektrum: [(CD₃)₂CO], Singulett bei τ = 7.0–7.2 für die Ringprotonen. NH-Position bei τ = -1.

Ein Ansatz wie oben mit Zusatz von 3 g *Benzophenon* ergab 2270 ccm Äthylen-Aufnahme/4 Stdn. Ausb. 26.3 g *XII* (92.3%).

1.6 g *Benzpinakon* wurden wie bei *XI* aus den Mutterlaugen durch Chromatographie gewonnen.

Die bei den Bestrahlungen jeweils ausgefallenen 1.5–1.6 g *Dimeres III* wurden erst aus Dioxan, dann aus Äthanol umkristallisiert. Die Substanz schmilzt bis 360° nicht, verdampft oberhalb dieser Temperatur merklich.

C₃H₂Br₄N₂O₄ · 1 Dioxan (597.9) Ber. C 24.01 H 1.68 Br 53.46 N 4.68
Gef. C 23.7 H 1.2 Br 53.8 N 3.8

Cycloaddition von Äthylen an IX

a) *Ohne Benzophenon*: 16.7 g (0.10 Mol) *IX* wurden in 500 ccm Dioxan²⁵⁾, wie bei *V* angegeben, bestrahlt. Äthylen-Aufnahme 160 ccm (unter NB)/6 Stdn. (7.15%), Temperatur der Lösung 17°. Danach wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 70 ccm absol. *Methanol* gelöst. Die Lösung wurde zur Veresterung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und nach Stehenlassen über Nacht in das 5fache Volumen Eiswasser gegossen. Die wäßr. Lösung wurde mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers und Fraktionierung des Rückstandes erhielt man 14.2 g Esteremisch vom Sdp._{0.7} 80–90°, dessen Zusammensetzung, gaschromatographisch ermittelt (Virus Gasofract., Siliconfett, 185°, Trägergas He, 1 at), zu 94% aus *Dichlormaleinsäure-dimethylester* (Sdp._{0.01} 42°, n_D²⁰ 1.4840, Rückhaltezeit 8 Min.) und zu 6% aus *cis-1.2-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XIX)* (Rückhaltezeit 17 Min.) bestand.

b) *Mit Benzophenon*:

cis-1.2-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XVII): Der gleiche Ansatz wie unter a), jedoch unter Zusatz von 3 g *Benzophenon* zeigte eine Äthylen-Aufnahme von 2140 ccm (unter NB)/6 Stdn. (95.5%), Temperatur der Lösung 17°. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 300 ccm Wasser von 70° versetzt und bis zum Er-

²⁶⁾ K. N. MENON und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] 1929, 302.

kalten geschüttelt. Danach wurde abfiltriert und der wasserunlösliche Rückstand mehrfach aus Cyclohexan umkristallisiert: 2.0 g *Benzpinakon* vom Schmp. 186°, identifiziert durch Misch-Schmp. mit authent. Material.

Das Filtrat wurde mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert, die äther. Lösungen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein viskoses Öl, welches nach längerem Evakuieren auf 0.5 Torr schließlich kristallin erstarrte. Diese Rohsäure wurde in wenig heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. *XVII* kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 171°. Ausb. 17.0 g (83.3 %, ber. auf C_2H_4). IR-Absorption (KBr): $\nu_{\text{Säurecarboxyl}}$ 1735, 1700, 1670/cm.

$C_6H_6Cl_2O_4$ (213.0) Ber. C 33.82 H 2.84 Cl 33.28 Gef. C 33.9 H 2.8 Cl 33.3

Säure XVII durch Verseifen von XI: 15 g *XI* wurden in 300 ccm 2-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt, mit Äther extrahiert, die mit $MgSO_4$ getrocknete äther. Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft und die kristalline Rohsäure, wie bei *XVII* angegeben, umkristallisiert. Ausb. 14 g (85 %).

Die direkte Isolierung der *Anhydrid-Addukte XV bzw. XVI* aus den Bestrahlungsansätzen gelang, wenn auch in schlechter Ausbeute, auf folgende Weise: nach der Bestrahlung wurde das Dioxan i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand 3–4 Wochen bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator über festem KOH stehengelassen. Im allgemeinen setzte nach dieser Zeit Kristallisation ein. Die Kristalle wurden durch Abpressen und Sublimieren gereinigt.

cis-1.2-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XV): 15 g *XVII* wurden in 50 ccm frisch dest. Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt, bis die SO_2 - und HCl-Entwicklung beendet war. Das überschüss. Thionylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 4 mal bei 80°/12 Torr sublimiert. Ausb. 10 g (73 %), Schmp. 104°.

IR-Absorption (KBr): $\nu_{\text{CH-Streckschwingung}}$ (Ring-H-Atome) 3015, 2960, $\nu_{\text{Anhydridcarbonyl}}$ 1790, 1830/cm.

$C_6H_4Cl_2O_3$ (195.0) Ber. C 36.95 H 2.06 Cl 36.36 Gef. C 36.8 H 1.9 Cl 36.2

Die Substanz ergibt, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, *XVII* zurück.

PMR (in $(CD_3)_2CO$, Standard $Si(CH_3)_4$): 4 Ringprotonen, Position 6.8–7.2 τ , a_2b_2 -System.

cis-1.2-Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XIX): Die Lösung von 53 g (0.25 Mol) *XVII* in 200 ccm absol. Methanol wurde mit trockenem Chlorwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt. Am andern Morgen rührte man in 1 l Eiswasser ein, extrahierte mit Äther, wusch die vereinigten äther. Lösungen mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser neutral und trocknete mit Na_2SO_4 . Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Ausb. 47 g (77 %), Sdp._{0.2} 78°, Schmp. 34–35° (Petroläther).

$C_8H_{10}Cl_2O_4$ (241.1) Ber. C 39.85 H 4.18 Cl 29.41 Gef. C 40.0 H 4.2 Cl 29.3

Man kann die Ausbeute bis auf 86% steigern, wenn man die getrocknete äther. Lösung des Esters mit äther. Diazomethanlösung nachverestert.

IR-Absorption (CCl_4): $\nu_{\text{Estercarbonyl}}$ 1745, 1730 (Schulter)/cm. PMR (CCl_4 , Standard $Si(CH_3)_4$): 4 Ringprotonen, $\tau = 6.9$ –7.7, a_2b_2 -System; 3 CH_3 -Protonen, $\tau = 6.25$, Singulett. UV-Absorption (Cyclohexan): λ_{max} 222 ($\lg \epsilon = 2.40$), 190 $m\mu$ (3.32).

cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXI) aus XIX: 10 g *XIX* (41 mMol) in 150 ccm absol. Methanol wurden mit einer Suspension von 80 g Raney-Nickel in wenig Methanol versetzt. Die Mischung erwärmte sich zum Sieden und wurde noch weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde auf einer Porzellanfritte abgesaugt, das Nickel mehrfach mit Methanol gewaschen, das Filtrat i. Vak. vom Methanol befreit, der Rückstand mit

Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Ausb. 6.0 g (84%), Sdp.₈ 96–97°, n_D²⁰ 1.4464.

C₈H₁₂O₄ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.9 H 7.06

XXI ist IR-identisch mit einem authent. Produkt, dargestellt nach l. c.²⁷⁾

Gemisch von cis- und trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2): 5.0 g (29 mMol) XXI wurden in einer Lösung von 4.0 g (72 mMol) Kaliumhydroxyd in 100 ccm 90-proz. Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 25 ccm Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Kochsalz gesättigt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine kristalline Masse, aus Benzol Schmp. 106–118°²⁸⁾. Ausb. 2.6 g (62%).

C₆H₈O₄ (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.0 H 5.8

Veresterung des Gemisches mit Diazomethan ergab ein Estergemisch, das laut Gaschromatogramm (4-m-Säule Siliconum auf Sterchamol, 190°, Trägergas N₂, 1.5 at) die beiden Ester XXI und XXII (Rückhaltezeiten: XXI 9.2 Min., XXII 8.6 Min.) im Verhältnis 1 : 8 enthält. Beide Ester sind mit authent. Proben²⁷⁾ identisch.

Cycloaddition von Äthylen an X

a) *Ohne Benzophenon*: 25.6 g (0.10 Mol) X in 500 ccm Dioxan²⁵⁾ wurden, wie bei IX a) beschrieben, mit Äthylen begast, belichtet und aufgearbeitet. Äthylenaufnahme: 940 ccm (unter NB)/6 Stdn. (42%), Temperatur der Lösung 16°. Man erhielt so ca. 20 g Estergemisch vom Sdp._{0.01} 60–70°. Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (4-m-Säule Siliconum auf Sterchamol, 195°, Trägergas N₂, 1.5 at, 150 mA Brückenstrom) etwa 70% *Dibrommaleinsäure-dimethylester* (Sdp._{0.01} 43°, n_D²⁰ 1.5236, Rückhaltezeit 18.8 Min.) und etwa 30% *cis-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester* (XX) (Rückhaltezeit 27.8 Min.).

b) Mit Benzophenon:

cis-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (XVIII)

1. Der gleiche Ansatz wie unter X a), jedoch unter Zusatz von 3 g *Benzophenon*. Begasung, Belichtungsbedingungen und Aufarbeitung wie unter IX b). Äthylen-Aufnahme 3000 ccm (unter NB, 135%) in 24 Stdn., Temperatur 17°. Die Rohsäure XVIII wurde aus Wasser/HBr umkristallisiert. Schmp. 204° (Lit.⁸⁾: 204°), Ausb. 29 g (96%).

IR-Absorption (KBr): ν_{Säurecarbonyl} 1720, 1660/cm.

C₆H₆Br₂O₄ (301.9) Ber. C 23.86 H 2.00 Br 52.93 Gef. C 24.0 H 2.0 Br 53.0

Dieselbe Säure erhielt man durch Verseifung von z. B. 10 g XII in 300 ccm 2-proz. Schwefelsäure, wie unter IX b) beschrieben. Ausb. 8.1 g (75%).

2. 51.2 g (0.20 Mol) X, 500 ccm Dioxan²⁵⁾ und 3 g *Benzophenon* wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit Äthylen begast und bestrahlt. C₂H₄-Aufnahme in 22 Stdn. (Versuch wurde abgebrochen) 3990 ccm unter NB (84.5%). Nach Aufarbeitung wie unter 1. wurden 45.7 g XVIII (90.5%, bez. auf C₂H₄) isoliert.

Zeitlicher Verlauf der C₂H₄-Aufnahme in den ersten 6 Stdn. (in ccm):

²⁷⁾ E. R. BUCHMAN, A. O. REIMS, TH. SKEI und M. J. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2696 [1942], und zwar S. 2698.

²⁸⁾ Literaturangabe für das Gemisch: 106–129°; N. L. ALLINGER, M. N. und V. ZALKOW, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4074 [1959], und zwar S. 4077.

Zeit (Stdn.)	1	2	3	4	5	6
Konz. von X in Dioxan						
0.2 m	1010	1460	1940	2200	2420	2540
0.4 m	1000	1430	1760	2040	2240	—

cis-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (XVI): 15 g (50 mMol) XVIII wurden, wie bei XV beschrieben, mit 100 ccm frisch dest. Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war, und die Gasentwicklung aufgehört hatte. Ausb. 12 g (85%). Nach viermaliger Sublimation bei 80°/12 Torr Schmp. 104°.

IR-Absorption: ν Viererring-CH-Schwingung 3010, 2955, ν Anhydridcarbonyl 1780, 1850/cm.

$C_6H_4Br_2O_3$ (283.9) Ber. C 25.38 H 1.41 Br 56.29 Gef. C 25.4 H 1.2 Br 56.3

cis-1.2-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XX): 34 g (0.12 Mol) XVIII in 200 ccm absol. Methanol wurden, wie bei XIX angegeben, verestert und aufgearbeitet. Ausb. 27.4 g XX (64%), Sdp._{0.01} 79–80°. Die Substanz erstarrte nach einiger Zeit kristallin. Aus Petroläther Schmp. 41°.

$C_8H_{10}Br_2O_4$ (330.0) Ber. C 29.11 H 3.05 Br 48.43 Gef. C 30.0 H 3.1 Br 48.4

IR-Absorption (CCl₄): ν Estercarbonyl 1740 (1730 Schulter)/cm.

cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXI) aus XX: 10 g (30 mMol) XX in 150 ccm absol. Methanol wurden mit 70 g Raney-Nickel, wie bei XIX beschrieben, dehalogeniert. Das Nickel ist vorsichtig unter Kühlung zuzugeben, da die Reaktionsmischung stark aufsieht. Ausb. 5.0 g XXI (96%), Sdp.₈ 97°, n_D^{20} 1.4465. Die Substanz ist mit einer authent. Probe²⁷) identisch und enthält keine nachweisbaren Mengen *trans*-Epimeres.

IR-Absorption (CCl₄): ν Estercarbonyl 1730/cm.

Cycloaddition von Äthylen an VII zu *cis*-1.2-Dichlor-N-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (XIII): 18 g (0.10 Mol) VII wurden in einer Lösung von 3 g Benzophenon in 500 ccm Dioxan, wie bei V beschrieben, belichtet und mit Äthylen begast. Äthylenaufnahme: 2110 ccm (unter NB)/6 Stdn. (94%). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand auf eine mit SiO₂ gefüllte Chromatographiersäule (40 cm × 3 cm) gegeben und wie folgt in Fraktionen aufgespalten:

1. Frakt.: Benzol/Cyclohexan (1 : 1) eluierte 15.2 g XIII (73%), aus Methanol Schmp. 81°.

$C_7H_7Cl_2NO_2$ (208.1) Ber. C 40.42 H 3.39 Cl 34.09 N 6.47
Gef. C 40.3 H 3.2 Cl 34.1 N 6.9

2. Frakt.: Benzol ergab 3.6 g Dimeres II²⁾. Umkristallisiert aus Dioxan verdampft die Substanz ohne zu schmelzen oberhalb von 360°.

$C_{10}H_6Cl_4N_2O_4$ (360.0) Ber. C 33.26 H 1.68 Cl 39.40 N 7.78
Gef. C 33.6 H 2.0 Cl 39.4 N 8.0

3. Frakt.: Eluierungsmittel Chloroform lieferte 0.8 g II.

4. Frakt.: Essigester eluierte 2.8 g eines zähen Öles, welches zum größten Teil aus Benzpinakon bestand. Nach wiederholter Reinigung Identifizierung durch Misch-Schmp.

Cycloaddition von Äthylen an VIII zu *cis*-1.2-Dibrom-N-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (XIV)

a) Ohne Benzophenon: 26.9 g (0.10 Mol) VIII wurden in 500 ccm Dioxan unter Durchleiten von Äthylen, wie bei V beschrieben, belichtet. Äthylenaufnahme 1780 ccm unter NB (79.5%) in 6 Stdn., Temperatur der Lösung 16°. Während der Bestrahlung fielen 3.5 g (13% des eingesetzten VIII) als Dimeres IV²⁾ aus, welches nach Beendigung abfiltriert und aus

Dioxan umkristallisiert wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand auf eine SiO₂-Säule (35 cm × 4 cm) gegeben. Eluieren mit Cyclohexan/Benzol (1:1) ergab 16.8 g reines XIV (57%), Schmp. 84.5°.

C₇H₇Br₂NO₂ (295.9) Ber. C 28.45 H 2.38 Br 54.0 N 4.73
Gef. C 28.6 H 2.5 Br 53.9 N 4.8

b) Mit Benzophenon: Der gleiche Ansatz wie unter a), jedoch mit Zusatz von 3 g Benzophenon. Äthylen-Aufnahme: 1810 ccm unter NB (81%) in 6 Stdn., Temperatur der Lösung 16°. Menge des ausgefallenen Dimeren IV 3.5 g (13% des eingesetzten VIII). Nach analoger Aufarbeitung erhielt man 15.5 g reines XIV (52%), aus Cyclohexan/Benzol Schmp. 85°. Das Produkt ist mit dem nach a) hergestellten identisch.

N-Methylierung von XI und XII zu XIII und XIV: 2.0 g (ca. 10 mMol) XI bzw. 2.8 g (10 mMol) XII wurden nach der bei VIII angegebenen Methode mit 1.5 g Dimethylsulfat in einer Suspension von 1.4 g Kaliumcarbonat in 15 ccm trockenem Aceton methyliert. Ausb. an cis-1.2-Dichlor-N-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (XIII) 1.6 g (80%), Schmp. 81°. Die Substanz ist mit dem Photoprodukt XIII IR-identisch. Ausb. an cis-1.2-Dibrom-N-methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (XIV) 2.3 g (79%), Schmp. 84–85°. Die Substanz ist mit dem Photoprodukt XIV IR-identisch.

Lösungsmittelabhängigkeit der Äthylenabsorption von Dichlormaleinsäure-imid

Es wurden jeweils 500 ccm einer 0.2 m Lösung von Dichlormaleinsäure-imid in den angegebenen Lösungsmitteln unter den obigen Standardbedingungen belichtet und mit Äthylen begast. Die Zahlen geben die absorbierten ccm Äthylen unter NB an.

Zeit (Min.)	60	120	180	240	300	360
Lösungsmittel						
THF	180	340	480	600	690	760
Diisopropyläther	340	620	880	1080	1160	1210
Dioxan	500	830	1120	1370	1580	1770
Diäthoxyäthan	690	1100	1410	1650	1840	1930

Zeitliche Abhängigkeit der Äthylenaufnahme (in ccm unter NB) einer 0.2 m Dioxanlösung von IX von der Benzophenonkonzentration:

Bestrahlungszeit (Stdn.)	1	2	3	4	5	6
(C ₆ H ₅) ₂ CO (10 ⁻³ Mol/l)						
0	130	135	140	150	150	150
2	580	820	1000	1180	1300	1440
4	580	900	1220	1470	1630	1720
33	950	1830	2000	2050	2100	2150
66	1200	1840	2000	2050	2100	2140
99	1200	1840	2000	2050	2100	2140

Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXIV): 17 g (70 mMol) XIX wurden mit einer Mischung aus 45 ccm = 59.5 g (0.30 Mol) Nickeltetraacarbonyl, 50 ccm trockenem Benzol und 20 ccm Dimethylformamid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde durch eine Glasfritte filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, dem man zweckmäßig etwas verd. Schwefelsäure zufügte, danach die Lösung in der üblichen Weise ausgeäthert und aufgearbeitet. Der Äther-Rückstand ließ sich an einer Kolonne (30-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen) in zwei Fraktionen trennen:

1. Frakt. Sdp._{0.2} 60–68°, 5–7 g,

2. Frakt. Sdp._{0.2} 70–77°, 4–6 g.

Frakt. 1 kristallisierte im Kühlschrank über Nacht und bestand nahezu vollständig aus *XXIV*. Aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 45° (Lit.⁹⁾: 45–46°).



UV-Absorption (Cyclohexan): λ_{max} 228 m μ ($\lg \epsilon = 4.10$).

IR-Absorption (CCl₄): ν_{CO} 1720 und 1740, $\nu_{\text{C=C}}$ 1640/cm.

Frakt. 2 bestand nach gaschromatographischer Messung zu 20–25% aus *XXIV*, daneben aus nicht umgesetztem Dichlorester XIX. Zur Gewinnung von *XXIV* kann man die Fraktion nochmals sorgfältig destillieren und erhält weitere 0.8 g *XXIV*. Es ist jedoch besser, Frakt. 2 zusammen mit neuem Dichlorester XIX in einem weiteren Ansatz zu verarbeiten. (Gaschromatographische Trennung: 4-m-Säule Silicongum 5% auf Sterchamol, 200°, Trägergas N₂, 2.3 at, Rückhaltezeiten: *XXIV* 3.4 Min., XIX 6.8 Min.).

Die Reaktion gelingt analog mit dem Bromester *XX*.
