

Willy Hartmann

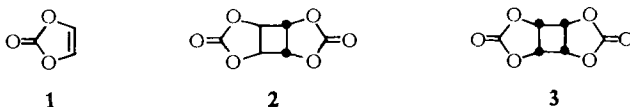
## Photosensibilisierte C<sub>4</sub>-Cycloaddition von Vinylencarbonat an Olefine

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen

(Eingegangen am 30. November 1967)

Vinylencarbonat reagiert photochemisch, durch Aceton oder Dicyclopropylketon sensibilisiert, mit acyclischen, cyclischen und semicyclischen Monoolefinen zu Cyclobutanderivaten. Durch Hydrolyse dieser Verbindungen sind Cyclobutan-*cis*-1,2-diole leicht zugänglich.

Erste Untersuchungen<sup>1,2)</sup> zur Photochemie von Vinylencarbonat (**1**) ergaben, daß **1** bei Belichtung unterschiedlich zu reagieren vermag. Während bei direkter Anregung, z. B. bei Belichtung einer Lösung von **1** in Äther<sup>1)</sup> bzw. Äthanol oder Dioxan<sup>2)</sup> mit Quarz-UV, ausschließlich polymere Produkte entstehen, bilden sich in Gegenwart von Sensibilisatoren mit Triplettenergien  $\geq 74$  kcal/Mol die beiden stereoisomeren C<sub>4</sub>-Cyclodimeren **2** und **3**<sup>2)</sup>.



Zur weiteren Kenntnis der Photochemie von **1** haben wir dessen Reaktionen mit einfachen Olefinen untersucht und festgestellt, daß **1** sich an zahlreiche Vertreter dieser Substanzklasse unter Vierringbildung photosensibilisiert addieren läßt.

Nach Belichtung einer Lösung von **1** in Aceton<sup>3)</sup> mit Quarz-UV unter Durchleiten von Äthylen erhielten wir bei 60proz. Umsatz von **1** neben geringen Mengen **2** und **3** das Cycloaddukt **4** in 87proz. Ausbeute. Unter gleichen Bedingungen bildete sich bei Verwendung von Isobutylen als Substrat das Cyclobutanderivat **5** in 61proz. Ausbeute (45% Umsatz). Das Addukt **6** entstand bei Belichtung einer Lösung von **1** und überschüssigem 2,3-Dimethyl-buten-(2) in Aceton bei ca. 8proz. Umsatz von **1** dagegen nur in geringen Mengen.

Als wirksamerer Sensibilisator für die Bildung von **6** erwies sich Dicyclopropylketon.

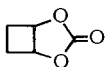
Die Belichtung von **1** und Cyclopenten in Aceton führt zu einem vorwiegend aus den von Scharf und Korte<sup>4)</sup> beschriebenen Kohlenwasserstoffen und Carbinolen beste-

<sup>1)</sup> United States Deptm. of the Army (Erf. L. M. Soffer), Amer. Pat. 3249631 (1966), C. A. 65, 3661 (1966).

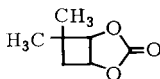
<sup>2)</sup> W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967).

<sup>3)</sup> Unter den Versuchsbedingungen ist Aceton zugleich Lösungsmittel und Photosensibilisator.

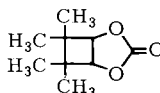
<sup>4)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. 97, 2425 (1964).



4

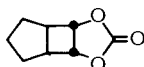


5

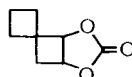


6

henden Gemisch, in dem das gewünschte Addukt **7** nur in sehr geringer Menge enthalten ist. Dagegen wird mit Dicyclopropylketon als Sensibilisator **7** zum Hauptprodukt. Bei der glatt verlaufenden sensibilisierten C<sub>4</sub>-Cycloaddition von **1** an Methylencyclobutan, die zur Spiroverbindung **8** führt, sind beide Ketone gleichermaßen wirksam.

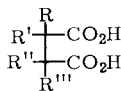
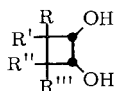


7



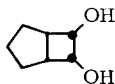
8

Die Strukturen der Addukte **4**–**8** ergeben sich aus den folgenden Umwandlungen. **4** liefert bei der Hydrolyse zu 92% das bereits früher von *Criegee* und Mitarbb.<sup>5)</sup> durch *cis*-Hydroxylierung von Cyclobuten dargestellte *cis*-1.2-Dihydroxy-cyclobutan (**4a**).

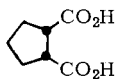


	R	R'	R''	R'''	
<b>4a</b>	H	H	H	H	
<b>5a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>5b</b>
<b>6a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>6b</b>

Analog werden aus **5** und **6** die *cis*-Diole **5a** und **6a** erhalten, deren Chromsäure-Oxydation zur Dimethyl- (**5b**)<sup>6)</sup> bzw. Tetramethylbernsteinsäure (**6b**)<sup>7)</sup> führt. Bei gleicher Behandlung liefert das aus **7** leicht darstellbare *cis*-6.7-Dihydroxy-bicyclo [3.2.0]heptan (**7a**) die Cyclopentan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2) (**7b**)<sup>8)</sup>, womit sichergestellt ist, daß es sich bei **7** bzw. **7a** um Derivate des *cis*-Bicyclo[3.2.0]heptans handelt. Die vollständige sterische Zuordnung von **7** gründet sich auf die NMR-Signallagen der



7a



7b

Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonatsauerstoff (s. Tab.). Da sich sowohl für H<sub>a</sub> in **5**, **6** und **7** als auch für H<sub>b</sub> in **6** und **7** gleich große Abschirmungsparameter ergeben, nehmen wir für **7** bzw. **7a** *exo*-Konfiguration an.

<sup>5)</sup> R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel und H. Schellenberger, Liebigs Ann. Chem. **599**, 81 (1956).

<sup>6)</sup> P. A. S. Smith und J. P. Horwitz, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3418 (1949).

<sup>7)</sup> C. C. Price und H. Morita, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3686 (1953).

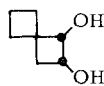
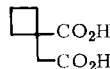
<sup>8)</sup> R. C. Fuson und W. Cole, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1237 (1938).

Chemische Verschiebungen<sup>a)</sup> cyclischer Carbonate von Cyclobutan-*cis*-1,2-diolen

	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>e</sub>	H <sub>f</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>4</b>	4.92	4.92	7.60	7.60	7.60	7.60		
<b>5</b>	5.34	4.95	7.85	7.85				8.78 8.82
<b>6</b>	5.40	5.40						8.90 8.95
<b>7</b>	5.41	5.41		7.03		7.03	7.75 – 8.35	
<b>8</b>	4.88 – 5.22	4.88 – 5.22					7.50 – 8.35	

<sup>a)</sup> bez. auf TMS = 10; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz.

Die Struktur von **8** folgt aus der Hydrolyse zum *cis*-1,2-Dihydroxy-spiro[3.3]heptan (**8a**) und dessen Oxydation zur 1-Carboxymethyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**8b**)<sup>9)</sup>.

**8a****8b**

Die Cycloaddition von **1** an Olefine erfolgt nur in Gegenwart von Sensibilisatoren. Bei direkter Anregung von **1**, z. B. beim Belichten von **1** und Olefin in Dioxan oder Äthanol, erhielten wir bei geringen Umsätzen lediglich oligomere Produkte. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Photocycloaddition von **1** an Olefine über den niedrigsten angeregten Triplettzustand von **1** verläuft, der in ausreichendem Maße offenbar nur auf indirektem Wege durch Energieübertragung gebildet wird. Hierzu sind Sensibilisatoren mit Triplettenergien ( $E_T$ )  $\geq 74$  kcal/Mol erforderlich<sup>2)</sup>. Obwohl Aceton ( $E_T$  ca. 80 kcal/Mol)<sup>10)</sup> und Dicyclopropylketon ( $E_T$  ca. 75–77 kcal/Mol)<sup>11)</sup> diese Voraussetzung erfüllen, ist im Falle der Cycloaddition von **1** an 2,3-Dimethyl-buten-(2) bzw. an Cyclopenten die Sensibilisatorleistung des Acetons im Gegensatz zu der des Dicyclopropylketons nur gering. Das weist darauf hin, daß konkurrierend zur Energieübertragung auf **1** eine in anderen Untersuchungen<sup>4, 12)</sup> bereits nachgewiesene Desaktivierung des triplettangeregten Acetons durch die genannten Olefine bevorzugt stattfindet. Da es sich bei dieser Desaktivierung offensichtlich um einen endothermen Prozeß handelt<sup>12)</sup>, ist es verständlich, daß in unseren Versuchen Dicyclopropylketon mit einer um ca. 3–5 kcal/Mol niedrigeren Triplettenergie als Aceton der überlegene Sensibilisator ist.

Herrn Direktor Dr. *H. Schnell* danke ich für das entgegengebrachte Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

<sup>9)</sup> *H. Najer, R. Giudicelli und J. Sette, Bull. Soc. chim. France* **1964**, 2572.

<sup>10)</sup> *R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics* **44**, 945 (1966).

<sup>11)</sup> *G. Steffan und M. Höfert, Private Mitteil.*

<sup>12)</sup> *R. E. Rebbert und P. Ausloos, J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5569 (1965).

## Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter Stickstoff in Apparaturen mit wasser- oder methanolgekühltem Lampenschacht<sup>13)</sup> aus Quarz. Während der Belichtungen wurde gerührt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A-60 A. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Vinylencarbonat. Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

*cis*-1.2-Carbonyldioxy-cyclobutan (**4**): Eine Lösung von 10.0 g Vinylencarbonat (**1**)<sup>14)</sup> in 150 ccm Aceton wurde unter Durchleiten von Äthylen 24 Stdn. bei 5° belichtet. Abfiltrieren von 0.32 g ausgefallenem **2** und Eindampfen i. Vak. ergab ein mit Kristallen durchsetztes Öl. Beim Aufnehmen in 30 ccm Äther blieben 0.27 g **3** ungelöst. Eindampfen und Destillation i. Vak. lieferte 6.9 g (87%) **4**. Sdp.<sub>0.2</sub> 74°,  $n_D^{20}$  1.4564. 4.0 g **1** ließen sich zurückgewinnen.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (114.1) Ber. C 52.63 H 5.30 Gef. C 52.87 H 5.40

Bei Verwendung von Dicyclopropylketon als Sensibilisator wurden 6.2 g **4** (81%) erhalten.

*cis*-1.2-Dihydroxy-cyclobutan (**4a**): 18.0 g **4** wurden mit 180 ccm 2n NaOH 1.5 Stdn. bei 60° verseift. Neutralisieren mit 2n HCl, 60stdg. Extraktion mit Äther in einer Kutscher-Steudel-Apparatur, Trocknen der Ätherphase über MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen lieferte 12.8 g (92%) **4a** als farblose Flüssigkeit, die in 10 ccm Äther aufgenommen wurde. Aus der Lösung schied sich beim Abkühlen (Methanol/Trockeneis) farblose Kristalle vom Schmp. 10–12° (Lit.<sup>5)</sup>: 12–13°) ab.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (88.1) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.44 H 9.09

*cis*-2.3-Carbonyldioxy-1.1-dimethyl-cyclobutan (**5**): 10.0 g **1** in 150 ccm Aceton und 25 ccm flüssigem Isobutylen wurden 24 Stdn. bei –15° belichtet. Eindampfen i. Vak. und fraktionierte Destillation ergaben 5.5 g unumgesetztes **1** und 4.5 g (61%) **5**. Sdp.<sub>0.4</sub> 75–77°,  $n_D^{20}$  1.4458.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.33 H 7.14

Unter sonst gleichen Bedingungen wurden mit Dicyclopropylketon als Sensibilisator 4.7 g **5** (66%) erhalten.

*cis*-2.3-Dihydroxy-1.1-dimethyl-cyclobutan (**5a**): 18.0 g **5** wurden mit 200 ccm 2n NaOH 2 Stdn. bei 60° hydrolysiert. Aufarbeitung wie bei **4a** lieferte 12.8 g (87%) viskoses Öl, das beim Anreiben und Stehenlassen vollständig kristallisierte. Schmp. 40–41° (aus Äther).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.00 H 10.38

Oxydation von **5a**: 0.32 g **5a** wurden mit 30 ccm einer Lösung von 4.08 g Kaliumdichromat in 65 ccm konz. Schwefelsäure und 120 ccm Wasser in 1 Stde. bei 15–20° oxydiert. Reduktion des überschüss. Oxydationsmittels mit Natriumhydrogensulfit, mehrmaliges Extrahieren mit Äther und Eindampfen der über MgSO<sub>4</sub> getrockneten Ätherphase ergab 0.32 g (89%)  $\alpha$ -*Dimethyl-bernsteinsäure* (**5b**). Schmp. 137–138° (Lit.<sup>6)</sup>: 138–139°).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.13 H 6.78

*cis*-3.4-Carbonyldioxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclobutan (**6**): Nach 24stdg. Belichtung bei 25° von 10.0 g **1** in einer Mischung von 55 g 2.3-Dimethyl-buten-(2) und 60 g Dicyclopropylketon wurde das Olefin bei Normaldruck und das Keton bei 15 Torr abdestilliert. Fraktionierte Destillation lieferte 4.6 g farbloses Öl, Sdp.<sub>0.9</sub> 97–110°, das in der Vorlage kristallisierte. Aus Petroläther (40–60°) kamen 3.9 g (71%) **6**. Schmp. 120–121°. 7.2 g **1** blieben unumgesetzt.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.54 H 8.25

<sup>13)</sup> G. O. Schenck, Dechema Monogr. **24**, 105 (1955).

<sup>14)</sup> M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3789 (1955).

Unter sonst gleichen Bedingungen mit *Aceton* als Sensibilisator entstanden bei 8proz. Umsatz von **1** 0.8 g (51%) **6**.

*cis*-3.4-Dihydroxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclobutan (**6a**): 4.5 g **6** wurden mit 36 ccm einer Lösung von 24 g *Natriumhydroxid* in 50 ccm Methanol und 50 ccm Wasser 3 Stdn. bei 60° verseift. Abfiltrieren vom ausgefallenen Natriumcarbonat und Eindampfen bei 15 Torr lieferte einen festen Rückstand, aus dem mit Äther 2.9 g (76%) **6a** als farblose Kristalle extrahiert wurden, die nach Umkristallisieren aus wenig Wasser und Vak.-Trocknung über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bei 143–145° (im zugeschm. Röhrchen) schmolzen.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.65 H 11.09

0.29 g **6a** wurden wie für **5a** beschrieben, oxydiert. Die Aufarbeitung lieferte 0.3 g (86%) *Tetramethylbernsteinsäure* (**6b**), die mit *Thionylchlorid* in ihr *Anhydrid* übergeführt wurde. Schmp. 142–144° (aus Ligroin) (Lit.<sup>7</sup>): 138–142°).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.63 H 7.78

*exo-cis*-6.7-Carbonyldioxy-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**7**): Nach 24stdg. Belichtung bei 20° von 10.0 g **1** in 60 g *Cyclopenten* und 60 g *Dicyclopropylketon* wurde i. Vak. eingedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferte 4.1 g (82%) farbloses Öl, Sdp.<sub>0.3</sub> 97°, das in der Vorlage kristallin erstarrte. Schmp. 86–88° (aus Äther/Petroläther). 7.2 g **1** blieben unumgesetzt.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.60 H 6.58

Bei Verwendung von *Aceton* als Sensibilisator konnten 0.14 g **7** (43%) isoliert werden.

*exo-cis*-6.7-Dihydroxy-*cis*-bicyclo[3.2.0]heptan (**7a**): 4.0 g **7** wurden mit 30 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. bei 60° hydrolysiert. Aufarbeitung wie bei **4a** lieferte 2.8 g (84%) **7a**. Schmp. 75–76° (aus Äther/Petroläther).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.31 H 9.53

0.25 g **7a** wurden wie für **5a** beschrieben oxydiert. Die übliche Aufarbeitung ergab 0.22 g (72%) *Cyclopentan-cis-dicarbonsäure*-(1.2) (**7b**). Schmp. 137–139° (aus Wasser) (Lit.<sup>7</sup>): 139°).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 52.98 H 6.27

*cis*-1.2-Carbonyldioxy-spiro[3.3]heptan (**8**)

10.0 g **1** und 15 g *Methylencyclobutan* in 150 ccm *Aceton* wurden 24 Stdn. bei 20° belichtet öligler Destillationsrückstand. Fraktionierte Destillation ergab, neben 3.8 g unumgesetzten **1**, 9.2 g (83%) **8**, Sdp.<sub>0.2</sub> 82–85°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4784.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.20 H 6.60

Mit *Dicyclopropylketon* als Sensibilisator entstanden 8.6 g (87%) **8**.

*cis*-1.2-Dihydroxy-spiro[3.3]heptan (**8a**)

15.4 g **8** wurden mit 8.8 g *Natriumhydroxid* in 110 ccm 50proz. Methanol 3 Stdn. bei 60° hydrolysiert. Nach Abfiltrieren vom Natriumcarbonat wurde mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und fünfmal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen verblieb ein zähes Öl, das beim Anreiben kristallisierte. 9.1 g (71%) **8a**, Schmp. 30–32° (aus Petroläther).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.30 H 9.61

12.8 g **8a** wurden, wie für **5a** beschrieben, oxydiert zu 5.05 g (32%) *1-Carboxymethylcyclobutan-carbonsäure*-(1) (**8b**). Schmp. 163–165° (aus Diisopropyläther) (Lit.<sup>9</sup>): 166°).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.02 H 6.28 [524/67]