

Wolfgang Metzner und Willy Hartmann

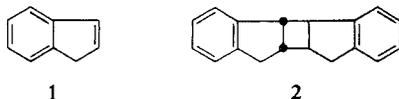
Addition von Triplett-Inden an Chloräthylene

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

(Eingegangen am 24. Juni 1968)

Triplett-Inden zeigt nur geringe Bereitschaft zur Addition an nicht aktivierte Olefine. Bevorzugt tritt dabei Dimerisation zu **2** ein. Bei Verwendung von Chloräthylenen liegen umgekehrte Verhältnisse vor. Für die Reaktivität von Triplett-Inden gegenüber den verwendeten Olefinen ergibt sich folgende Reihe: Tetrachloräthylen > 1,1-Dichloräthylen > Trichloräthylen > *trans*-Dichloräthylen > Inden > *cis*-Dichloräthylen > Vinylchlorid > Äthylen.

Die Belichtung von Inden (**1**) in Gegenwart geeigneter Sensibilisatoren führt zum *anti*-Kopf-Kopf-Dimeren **2**¹⁻³⁾.

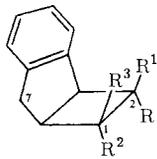


Bekannt ist außerdem die Bildung von Cycloaddukten bei Belichtung von **1** und ungesättigten Verbindungen⁴⁻⁷⁾. Hierbei wurden aber z. B. mit Maleinsäureanhydrid⁶⁾, Cumarin¹⁾ oder Acrylnitril⁷⁾ Verbindungen verwendet, die bei direkter oder sensibilisierter Photoaktivierung ebenso wie **1** unter Vierringbildung reagieren können^{8,9)}. Die bisher durchgeführten Cycloadditionen mit **1** als Partner gestatten somit keine Aussage über die Reaktivität von triplettangeregtem **1**. Zur Kenntnis der Reaktionen dieser Spezies haben wir nun die photosensibilisierte Addition von **1** an acyclische Monoolefine untersucht. Unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Cycloaddukten über ein angeregtes Olefin nicht zu erwarten¹⁰⁾.

Wird eine Lösung von **1** und Benzophenon in Aceton unter Durchleiten von Äthylen bei -80° belichtet, so entsteht das gewünschte Addukt **3** lediglich in 3proz.

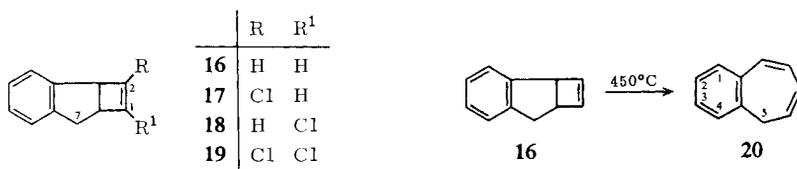
- 1) G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner und C. H. Krauch, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962).
- 2) J. Bowyer und Q. N. Porter, Austral. J. Chem. **19**, 1455 (1966).
- 3) A. G. Anastassiou, F. L. Setliff und G. W. Griffin, J. org. Chemistry **31**, 2705 (1966).
- 4) G. O. Schenck, I. Hartmann und W. Metzner, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 347.
- 5) W. Metzner, Dissertat., Univ. Bonn 1966.
- 6) W. Metzner, H. Partale und C. H. Krauch, Chem. Ber. **100**, 3156 (1967).
- 7) J. J. McCullough und C. W. Huang, Chem. Commun. **1967**, 815.
- 8) R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 445 (1967).
- 9) a) J. Runge und R. Kache, Engl. Pat. 1068230 (19. 4. 1966), C. A. **67**, 73215 (1967);
b) S. Hosaka und S. Wakamatsu, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 219.
- 10) D. R. Arnold und V. Y. Abrayts, Chem. Commun. **1967**, 1053.

Ausbeute. Hauptreaktion ist hier die Bildung des bekannten Dimeren (**2**) (65%). Ähnliche Ergebnisse erhielten wir auch beim Belichten von **1** und Sensibilisator in reinem Olefin, z. B. in 2,3-Dimethyl-buten-(2) oder Cyclopenten¹¹⁾.

	R	R ¹	R ²	R ³		R	R ¹	R ²	R ³	
	3	H	H	H	H	10	H	Cl	H	Cl
	4	Cl	H	H	H	11	Cl	Cl	Cl	H
	5	H	Cl	H	H	12	Cl	Cl	H	Cl
	6	Cl	Cl	H	H	13	Cl	H	Cl	Cl
	7	Cl	H	Cl	H	14	H	Cl	Cl	Cl
	8	H	Cl	Cl	H	15	Cl	Cl	Cl	Cl
	9	Cl	H	H	Cl					

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen erhielten wir durch Belichtung von **1** und Benzophenon in Vinylchlorid¹²⁾ bei -75° neben **2** (27%) zwei isomere 1:1-Addukte (69% im Verhältnis 10:1), von denen die Hauptkomponente isoliert und auf Grund des NMR-Spektrums¹³⁾ als *anti*-2-Chlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1*H*-cyclobut[*a*]inden (**4**) identifiziert werden konnte.

Chlorwasserstoffabspaltung aus **4** mittels Kaliumhydroxid/Triäthylenglykol führt mit 60% Ausb. zum bisher unbekanntem 7.7a-Dihydro-2*H*-cyclobut[*a*]inden (**16**), aus dem durch Valenzisomerisierung¹⁴⁾ bei 450° das bisher nur schwer zugängliche¹⁵⁾ 5*H*-Benzocyclohepten (**20**) erhältlich ist¹²⁾. Katalytische Hydrierung von **16** liefert den Kohlenwasserstoff **3** (89%), der bei Belichtung von **1** und Äthylen nur in sehr geringen Mengen entsteht.



Bei der photosensibilisierten Addition von **1** an 1,1-Dichlor-äthylen, die zur Vermeidung der Bildung polymerer Produkte bei ca. -80° ausgeführt wurde, entsteht von den beiden möglichen Isomeren nur **6**¹³⁾. Als Nebenprodukt bildet sich zu ca. 4% **2**. Durch Dehydrohalogenierung wird aus **6** das Cyclobutenderivat **17** erhalten, dessen

11) W. Hartmann und W. Metzner, unpubliziert.

12) W. Metzner und K. Morgenstern, Angew. Chem. **80**, 366 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 379 (1968).

13) Eine ausführliche Diskussion der NMR-Spektren dieser Verbindungen siehe D. Wendisch und W. Metzner, Chem. Ber. **101**, 4106 (1968), nachstehend.

14) 14a) J. D. Roberts und C. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 (1949); 14b) E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 430 (1957); 14c) R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Borretzen und H.-A. Bruene, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965).

15) 15a) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958); 15b) W. Ziegenbein und W. Lang, Chem. Ber. **95**, 2321 (1962); 15c) E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1525.

katalytische Hydrierung zu dem **4** entsprechenden *syn*-Isomeren **5**¹³⁾ führt. Das bei der Addition von **1** an Vinylchlorid nur in geringen Mengen entstandene 1 : 1-Addukt dürfte daher ein Kopf-Schwanz-Produkt sein.

Die photosensibilisierte Reaktion von **1** mit *cis*- bzw. *trans*-Dichloräthylen sollte bei stereospezifischem Verlauf, wie er bei der Addition von triplettangeregtem Dimethylmaleinsäureanhydrid an die beiden Dichloräthylene beobachtet wurde¹⁶⁾, zu jeweils zwei Addukten mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen Chloratomen führen. Tatsächlich entstehen^{17, 18)} jedoch in beiden Fällen neben **2** (20 bzw. 9%) alle vier möglichen Stereoisomeren **7**, **8**, **9** und **10** in Gesamtausbeuten von 71 bzw. 85%. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, werden mit den beiden Olefinen unterschiedliche Isomerenverhältnisse erhalten, wobei bevorzugt jeweils die der Konfiguration des Olefins entsprechenden Isomeren entstehen. Die Trennung der Addukte gelang durch fraktionierte Destillation und chromatographische Verfahren.

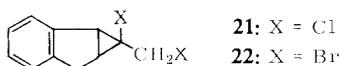
Tab. 1. Isomerenverteilung^{a)} der Cycloaddukte von **1** und *cis*- bzw. *trans*-Dichloräthylen (in %)

Olefin	<i>T</i> (°C)	7	8	9	10
<i>cis</i> -Dichloräthylen	20	53.4	12.9	29.6	4.1
<i>trans</i> -Dichloräthylen	22	16.0	20.2	59.2	4.6

^{a)} Durchschnittliche Werte aus drei Versuchen.

In Übereinstimmung mit der auf Grund der NMR-Spektren¹³⁾ getroffenen Zuordnung steht das Verhalten der Addukte **7**–**10** bei alkalischer Behandlung. Nur **7** und **10** mit *cis*-ständigen Chloratomen liefern hierbei erwartungsgemäß die Cyclobutenderivate **17** und **18**¹³⁾, und zwar **7** zu 68% im Verhältnis 1 : 6 und **10** zu 42% im Verhältnis 2.5 : 1.

Chlorierung von **16** in Tetrachlorkohlenstoff sollte bei einer *trans*-Addition zu **8** und **9** führen. Entgegen unserer Erwartung erhielten wir aber ein Gemisch aus fünf Chlorierungsprodukten. Nach gaschromatographischer Analyse entstehen zu 20% alle vier Isomeren in überraschend ähnlichem Verhältnis (**7** : **8** : **9** : **10** = 53.6 : 7.8 : 33.2 : 5.2) wie bei der photosensibilisierten Addition von **1** an *cis*-Dichloräthylen. Hauptprodukt (46%) ist das Cyclopropanderivat **21**¹³⁾. Auch die Bromierung von **16** in Tetrachlorkohlenstoff liefert neben vier bisher nicht näher untersuchten Verbindungen zu 31% das Cyclopropanderivat **22**¹³⁾.



Unter den Bedingungen der Darstellung von **7**–**10** erhielten wir bei Verwendung von Trichloräthylen als Substrat neben **2** (4%) in 89proz. Ausbeute ein Gemisch von 1 : 1-Addukten, das nach gaschromatographischer Analyse aus mindestens drei Isomeren bestand. Die Dehalogenierung des Gemisches mittels Zink/Äthanol ergab in

¹⁶⁾ G. O. Schenck, W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. **96**, 498 (1963).

¹⁷⁾ Beim Belichten von **1** und *trans*-Dichloräthylen in Gegenwart von Benzophenon färbt sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit tief blau (λ_{\max} 16950/cm). Die Isolierung der offenbar nur in geringen Mengen entstandenen blauen Verbindung gelang bisher nicht.

¹⁸⁾ W. Metzner, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1321.

42proz. Ausbeute die bereits aus **7** und **10** erhaltenen Cyclobutenderivate **17** und **18** im Verhältnis 2 : 1.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei der Photoaddition von **1** an Trichloräthylen im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion an 1.1-Dichlor-äthylen sowohl Kopf-Kopf- (**11**, **12**) als auch Kopf-Schwanz-Addukte (**13**, **14**) entstehen. Die Bildung der Kopf-Kopf-Produkte ist offensichtlich bevorzugt.

Tetrachloräthylen liefert bei der Reaktion mit triplettangeregtem **1** das Addukt **15** (86%) neben geringen Mengen **2** (3%). Dehalogenierung von **15** ergibt zu 82% das Dichlorcyclobutenderivat **19**¹³⁾.

Wie bereits erwähnt, findet in den von uns untersuchten Beispielen neben der Addition von Triplet-Inden (**31**) an das olefinische Substrat im unterschiedlichen Maße die Dimerisation zu **2** statt. Die quantitative Auswertung dieser Ergebnisse erlaubt nun eine Aussage zur relativen Reaktivität von **31** gegenüber den verwendeten Olefinen (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Relative Reaktivität von Triplet-Inden (**31**) bei der Cycloaddition an Äthylen und Chloräthylene

1 (Mol)	Olefin	Mol Olefin	Molverhält- nis 1 : Olefin	Molverhält- nis ^{a)} 2 : Addukt	rel. ^{b)} Reakti- vität von 31
0.2	Äthylen	0.2 ^{c)}	1 : 1	1 : 0.1	0.1
0.2	Vinylchlorid	2.5	1 : 12.5	1 : 5	0.4
0.2	<i>cis</i> -Dichloräthylen	2.0	1 : 10	1 : 7	0.7
0.2	<i>trans</i> -Dichloräthylen	1.9	1 : 9.5	1 : 21	2.2
0.09	Trichloräthylen	1.7	1 : 18.9	1 : 47	2.5
0.2	1.1-Dichlor-äthylen	1.94	1 : 9.7	1 : 31	3.2
0.09	Tetrachloräthylen	1.47	1 : 17.1	1 : 68	4.0

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

^{b)} Die Reaktivität gegen **1** wurde gleich 1.0 gesetzt.

^{c)} Abgeschätzter Wert.

Während die Bildung von **2** gegenüber der Addition von **31** an die nichtaktivierte Doppelbindung des Äthylens etwa zehnfach begünstigt ist, tritt mit zunehmender Chlorsubstitution bevorzugt Addition an das Olefin ein. Der Wert der relativen Reaktivität steigt dabei von 0.1 auf 4.0 an. Zwischen der Reaktivität von **31** und der Zahl der Chlorsubstituenten an der Doppelbindung zeigt sich jedoch kein einfacher Zusammenhang. Die Additionsbereitschaft von **31** an die drei Dichloräthylene nimmt nämlich vom *cis*-Dichloräthylen über das *trans*-Dichloräthylen zum 1.1-Dichlor-äthylen um den Faktor 3¹⁹⁾ bzw. 5 zu. Hieraus folgt, daß offenbar sowohl die Elektronendichte als auch die Polarisierung der Doppelbindung im olefinischen Substrat für das Eintreten der Photoreaktion maßgeblich sind. Von der Kombination von **31** mit anderen Olefinen erhoffen wir uns weitere Auskünfte über die Reaktivität von **31**.

Herrn Direktor Dr. H. Schnell danken wir für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit.

¹⁹⁾ Für die photosensibilisierte Addition von Cyclopentadien an *cis*- und *trans*-Dichloräthylen wurde ein Reaktivitätsunterschied von ca. 1 : 4 gefunden²⁰⁾.

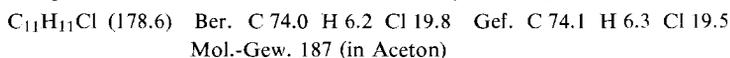
²⁰⁾ P. D. Bartlett, R. Helgeson und O. W. Wersel, Pure appl. Chem. **16**, 187 (1968). Wir danken Herrn Prof. Bartlett für das freundliche Überlassen eines Vorabdruckes.

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen erfolgten mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner HPK 125 W unter Stickstoff und Rühren in wasser- bzw. bei tiefen Temperaturen in methylcyclohexan-gekühlten Tauchlampenapparaturen aus Solidexglas. Zur Gaschromatographie diente ein Perkin-Elmer-Gerät (Typ 116 E) mit 3 m-Säulen (Chromosorb „G“ mit 5% Carbowax 20 M, behandelt mit Terephthalsäure). Die angegebenen Ausbeuten sind auf umgesetztes Inden bezogen. Die Molgewichte wurden dampfdruckosmometrisch bestimmt; Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Addition von Inden (1) an Äthylen: Unter ständigem Durchleiten von Äthylen wurde eine Lösung von 23.2 g frisch dest. **1** (Rütag) und 2 g *Benzophenon* (Merck) in 150 ccm Aceton 12 Stdn. bei -80° belichtet. Fraktionierte Destillation ergab 8.4 g farbloses Öl (Bad $50-100^{\circ}$, 0.25 Torr), das nach dem Gaschromatogramm 91% **1** und 5% **3** (Ausb. 3%) enthielt. Der Destillationsrückstand lieferte 10.1 g (65%) **2**. Schmp. $109-111^{\circ}$ (Lit.¹⁾: 110° .

Addition von 1 an Vinylchlorid: 23.2 g **1**, 2 g *Benzophenon* und 180 ccm *Vinylchlorid* (Chem. Werke Hüls) wurden bei -75° 8 Stdn. belichtet. Nach Absieden des Vinylchlorids lieferte fraktionierte Destillation 10 g **1** und 12.3 g (69%) einer farblosen Flüssigkeit (Sdp._{0.8} $82-86^{\circ}$, n_D^{20} 1.5662), die nach dem Gaschromatogramm aus zwei 1:1-Addukten im Verhältnis 1:10 (Hauptkomponente: **4** = *anti-2-Chlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden*) bestand.



Der Destillationsrückstand lieferte 3.6 g (27%) **2**.

7.7a-Dihydro-2aH-cyclobut[a]inden (16): Eine Lösung von 30 g *Inden-Vinylchlorid-Adduktgemisch* und 23.3 g *Kaliumhydroxid* in 105 g Triäthylenglykol wurde 2 Stdn. auf $220-230^{\circ}$ erhitzt, mit 500 ccm Wasser verdünnt, dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, der Auszug getrocknet und destilliert. Bei $43-45^{\circ}/0.3-0.5$ Torr gingen 14.6 g (59%) **16** als farblose Flüssigkeit über. n_D^{20} 1.5642.

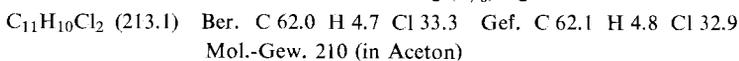


5H-Benzocyclohepten (20): Bei 450° wurden in ein Strömungsrohr mit einem Wasserdampfstrom von 3 Mol/Stde. innerhalb 1 Stde. 25 g **16** eingetropt. Nach Kondensieren des Reaktionsgemisches, Ausschütteln mit Methylenchlorid, Trocknen und Destillieren wurden 20.8 g (83%) **20** als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp._{0.7} $60-63^{\circ}$ (Lit.^{15a}): Sdp.₁₂ $106-107^{\circ}$), n_D^{21} 1.6080 (Lit.^{15a}): n_D^{20} 1.6085). UV (Äthanol): λ_{max} 276 m μ ($\log \epsilon$ 3.88); λ_{min} 244 (3.45) [Lit.^{15a}): λ_{max} 275 m μ ($\log \epsilon$ 3.8), λ_{min} 240 (3.45)].

2.2a.7.7a-Tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (3): 5.0 g **16** in 50 ccm Methanol nahmen bei katalytischer Hydrierung (*Palladium*, 25° , 5 at *Wasserstoff*) innerhalb 1 Stde. die ber. Wasserstoffmenge auf. Filtration und Destillation lieferten 4.5 g (89%) **3** als farblose Flüssigkeit. Sdp.₇ 83° , n_D^{20} 1.5528.



Addition von 1 an 1.1-Dichlor-äthylen: Die Lösung von 23.2 g **1** und 2 g *Benzophenon* in 150 ccm *1.1-Dichlor-äthylen* (Schuchardt) wurde 8 Stdn. bei -75° belichtet. Fraktionierte Destillation ergab 10.8 g **1** und 12.8 g (62%) *2.2-Dichlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (6)* als farbloses Öl (Sdp._{0.7} $97-98^{\circ}$), das beim Anreiben kristallisierte. Schmp. $43-45^{\circ}$ (aus Methanol). Aus dem Destillationsrückstand wurden 450 mg (4%) **2** gewonnen.



2-Chlor-7.7a-dihydro-2aH-cyclobut[a]inden (17): 48.8 g **6** wurden mit 60 g *Kaliumhydroxid* und 240 ccm Triäthylenglykol 2 Stdn. im Ölbad auf 230° erhitzt. Nach Zugabe von Wasser,

Schütteln mit Methylenchlorid, Trocknen und Destillieren gingen 24.2 g (60%) **17** als farbloses Öl über. Sdp._{0,7} 76–79°, $n_D^{19,5}$ 1.5757. Nach längerem Stehenlassen trat Kristallisation ein. Schmp. 28–30°.

$C_{11}H_9Cl$ (176.7) Ber. C 74.77 H 5.14 Cl 20.07 Gef. C 74.9 H 5.23 Cl 20.0
Mol.-Gew. 176 (in Benzol)

syn-2-Chlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (**5**): Bis zur Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff wurden 10 g **17** und 0.5 g eines *Rhodium-Aluminiumoxid-Katalysators* in 100 ccm Cyclohexan bei 55° und 5 at Wasserstoffdruck geschüttelt. Destillation ergab 6.4 g (64%) **5** als farblose Kristalle. Sdp._{0,4} 75°, Schmp. 33–34° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{11}Cl$ (178.6) Ber. C 74.0 H 6.2 Cl 19.8 Gef. C 73.5 H 6.5 Cl 20.3
Mol.-Gew. 177 (in Aceton)

Als Vorlauf wurden 1.25 g **3** (Sdp._{0,4} 35–42°) erhalten.

Addition von 1 an cis-Dichloräthylen: Nach 8stdg. Belichtung bei 19° von 23.2 g **1**, 2 g *Benzophenon* und 150 ccm *cis-Dichloräthylen* (Schuchardt) ergab die Destillation 6.9 g **1** und 28 g (71%) farbloses Öl als Rückstand, das nach dem Gaschromatogramm 11.4 g **7**, 2.6 g **8**, 6.5 g **9**, 1.9 g *Benzophenon*, 0.9 g **10** und 3.3 g **2** enthielt. **7–10** sowie *Benzophenon* wurden von **2** i. Vak. abdestilliert (Sdp._{0,5} 95–119°) und das Destillat an Al_2O_3 , neutral, mit Petroläther (40–60°) chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten ein Öl, aus dem **7** auskristallisierte; präparative Gaschromatographie der Mutterlauge lieferte **8** und **9**. In späteren Fraktionen fiel **10** rein an.

trans.trans-1.2-Dichlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (**7**): Farblose Kristalle vom Schmp. 56–57.5°.

$C_{11}H_{10}Cl_2$ (213.1) Ber. C 62.0 H 4.7 Cl 33.3 Gef. C 62.5 H 4.7 Cl 33.5
Mol.-Gew. 196 (in Aceton)

trans.cis-1.2-Dichlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (**8**): Farblose Kristalle vom Schmp. 26–27°. Gef. C 61.6 Cl 31.9.

cis.trans-1.2-Dichlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (**9**): Farblose Kristalle vom Schmp. 63.5–65°. Gef. C 62.0 H 4.7 Cl 33.4. Mol.-Gew. 195 (in Benzol).

cis.cis-1.2-Dichlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (**10**): Farblose Kristalle vom Schmp. 114–116°. Gef. C 62.0 H 4.7 Cl 33.5. Mol.-Gew. 213 (in Aceton).

Addition von 1 an trans-Dichloräthylen: 23.2 g **1**, 2 g *Benzophenon* und 150 ccm *trans-Dichloräthylen* (Schuchardt) wurden bei 22° 8 Stdn. belichtet, wobei sich die Lösung tief blau färbte. Nach Abziehen von unumgesetztem Dichloräthylen und 10.45 g **1** verblieben 23.2 g (85%) Rückstand, der nach dem Gaschromatogramm 3.1 g **7**, 3.9 g **8**, 11.7 g **9**, 2.0 g *Benzophenon*, 0.9 g **10** und 1.0 g **2** enthielt. Fraktionierte Destillation (Sdp._{0,5} 100–122°) und Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther (40–60°) lieferte in den ersten Fraktionen farblose Öle, aus denen 6.0 g **9**, Schmp. 64–65°, und später 0.5 g **10** auskristallisierten.

Dehydrohalogenierung von 7: Eine Lösung von 30 g **7**, 40 g *Kaliumhydroxid* und 150 ccm Triäthylenglykol wurde 1.5 Stdn. auf 200–230° erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Fraktionierte Destillation ergab 17.4 g (68%) eines farblosen Öles (Sdp._{0,5} 77°, n_D^{20} 1.5755), das nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von **17** und **18** im Verhältnis 1 : 6 darstellte.

Dehydrohalogenierung von 10: 45 Min. wurde eine Lösung von 5.0 g **10**, 6.7 g *Kaliumhydroxid* und 25 ccm Triäthylenglykol auf 230° erhitzt und wie vorstehend aufgearbeitet. Destillation ergab 1.75 g (42%) eines farblosen Öles (Sdp._{0,7} 71–83°), das aus **17** und **18** im Verhältnis 5 : 2 bestand.

Chlorierung von 16: Bei 20° wurde in eine Lösung von 4.0 g **16** in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff *Chlor* bis zur bleibenden Grünfärbung eingeleitet und noch 30 Min. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 5.44 g teils kristalliner Rückstand. Absaugen und Umkristallisieren lieferten 2.75 g (46%) farblose Kristalle von *1-Chlor-1-chlormethyl-1.1a.6.6a-tetrahydro-cycloprop[a]inden (21)*. Schmp. 141—143° (Methanol).

$C_{11}H_{10}Cl_2$ (213.1) Ber. C 62.0 H 4.7 Cl 33.3 Gef. C 62.4 H 4.8 Cl 32.8
Mol.-Gew. 202 (in Benzol)

In einer Gesamtausb. von 20.2% enthielt das flüssige Reaktionsprodukt nach dem Gaschromatogramm **7**, **8**, **9** und **10** im Verhältnis 53.6 : 7.8 : 33.2 : 5.2.

Bromierung von 16: Zu 4.0 g **16** in 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 13° unter Rühren 4.5 g *Brom* in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach Stehenlassen über Nacht und Abziehen des Lösungsmittels wurden 2.7 g (31%) farblose Kristalle von *1-Brom-1-brommethyl-1.1a.6.6a-tetrahydro-cycloprop[a]inden (22)* erhalten. Schmp. 127—129° (aus Methanol).

$C_{11}H_{10}Br_2$ (302.0) Ber. C 43.8 H 3.3 Br 52.9 Gef. C 43.8 H 3.8 Br 52.9
Mol.-Gew. 289 (in Aceton)

Die Mutterlaugen enthielten nach dem Gaschromatogramm weitere vier Komponenten im Verhältnis 46 : 19 : 21 : 14.

Addition von 1 an Trichloräthylen: 10 g **1, 2 g Benzophenon** und 150 ccm *Trichloräthylen* (Chem. Werke Hüls) wurden 11 Stdn. bei 20° belichtet. Filtration über Aluminiumoxid, neutral, mit Petroläther und Destillation ergaben 18 g (89%) eines farblosen Öles, das nach dem Gaschromatogramm aus drei 1 : 1-Addukten (**11**, **12**, **13** bzw. **14**) im Verhältnis 1 : 2 : 1 bestand. Sdp._{0.2} 105—125°.

$C_{11}H_9Cl_3$ (247.6) Ber. C 53.4 H 3.7 Cl 43.0 Gef. C 53.7 H 3.8 Cl 42.5
Mol.-Gew. 242 (in Aceton)

Der Destillationsrückstand enthielt 360 mg **2**.

Dehalogenierung des Gemisches 11—14: 20 g des Gemisches **11—14** in 20 ccm absol. Äthanol wurden portionsweise mit 30 g *Zinkstaub* versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Abziehen des Äthanol ergab fraktionierte Destillation 6.0 g (42%) **17** und **18** im Verhältnis 2 : 1. Sdp._{0.3} 94°.

$C_{11}H_9Cl$ (176.7) Ber. C 74.77 H 5.14 Cl 20.07 Gef. C 74.51 H 5.17 Cl 19.72

Addition von 1 an Tetrachloräthylen: Nach 20stdg. Belichtung bei 20° von 10 g **1**, 2 g *Benzophenon* und 150 ccm *Tetrachloräthylen* (Riedel de Haen) wurden nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien abdestilliert. Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol lieferte 12.8 g (86%) *1.1.2.2-Tetrachlor-2.2a.7.7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden (15)* als farblose Kristalle. Schmp. 78—79°.

$C_{11}H_8Cl_4$ (282.0) Ber. C 46.85 H 2.86 Cl 50.29 Gef. C 46.72 H 2.75 Cl 50.50
Mol.-Gew. 275 (in Aceton)

Die Mutterlaugen enthielten nach dem Gaschromatogramm 160 mg (3%) **2**.

1.2-Dichlor-7.7a-dihydro-2aH-cyclobut[a]inden (19): 10 g **15** wurden unter Erwärmen in 30 ccm absol. Äthanol gelöst und die Lösung portionsweise mit 15 g *Zinkstaub* versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 5.5 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 49—50° ab.

$C_{11}H_8Cl_2$ (211.1) Ber. C 62.57 H 3.82 Cl 33.59 Gef. C 62.50 H 3.95 Cl 33.60
Mol.-Gew. 203 (in Aceton)