

Willy Hartmann

Photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid an terminale Alkine

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

(Eingegangen am 29. Mai 1969)

Bei der photosensibilisierten Addition von Maleinsäureanhydrid (**1**) an terminale Alkine entstehen in der Regel Cyclobutenderivate (**2**). Eine Ausnahme bilden Acetylen und Propin, mit denen **1** außerdem zu Bicyclopropylderivaten (**3**) reagiert. In beiden Fällen zeigt das Molverhältnis **2** : **3** eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration von **1**. Ein mehrstufiger Mechanismus mit der intermediären Bildung von Alkyl-Vinyl-1.4-Biradikalen wird diskutiert.

Die photochemische Addition von Maleinsäureanhydrid (**1**) an Benzol¹⁾ und besonders die Entdeckung ihrer Sensibilisierung²⁾ haben ein intensives Studium der photochemischen Additionen von **1** an Aromaten^{3,4)} und Olefine⁴⁾ ausgelöst. Vergleichsweise wenig Interesse galt dagegen bisher der Kombination von **1** mit Alkinen; lediglich die sensibilisierten Additionen von **1** an Acetylen^{5,6)}, Propin⁶⁾, Butin-(2)^{7,8)} und Hexin-(1)⁸⁾ sind bisher beschrieben worden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zum Teil überraschend. Während die Reaktion von **1** mit Butin-(2) bzw. Hexin-(1) zu den entsprechenden Cyclobutenderivaten **2** führt, entstehen bei der Addition an Acetylen neben dem Addukt **2a** die Bicyclopropylderivate **3a**–**3c** und mit Propin als Substrat sogar ausschließlich **3d** und **3e**. Die Ursachen dieser unterschiedlichen Ergebnisse sind nicht bekannt. Zu ihrer Klärung und wegen interessanter präparativer Aspekte haben wir uns daher mit der sensibilisierten Addition von **1** an terminale Alkine erneut befaßt.

Ergebnisse

Nach Belichtung einer Lösung von **1** (1.0*m*) und Acetylen (ca. 1.7*m*)⁹⁾ in Aceton in Gegenwart von Benzophenon bei 7° erhielten wir in einer Ausbeute von 36% das Cyclobutenderivat **2a** und zu 48% im Verhältnis 1.0 : 2.0 : 2.6 die drei stereoisomeren

1) H. J. F. Angus und D. Bryce-Smith, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 236.

2) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Tetrahedron Letters [London] 21, 1 (1960).

3) D. Bryce-Smith und A. Gilbert, J. chem. Soc. [London] 1965, 918.

4) R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. 7, 445 (1967).

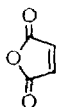
5) G. Koltzenburg, P. G. Fuss und J. Leitich, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3409.

6) P. G. Fuss, Dissertat., Univ. Bonn 1967.

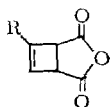
7) R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber. 97, 2942 (1964).

8) W. Hartmann, Dissertat., Univ. Göttingen 1965.

9) V. E. Brameld und M. T. Clark, J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65, 58 (1946).

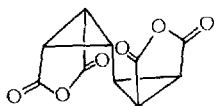


1

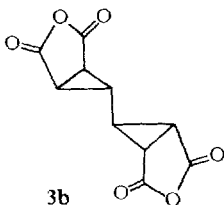


2a-f

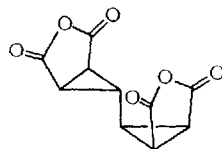
- a:** R = H **d:** R = C₃H₇
b: R = CH₃ **e:** R = C₄H₉
c: R = C₂H₅ **f:** R = C(CH₃)₃



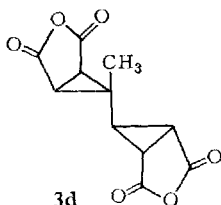
3a



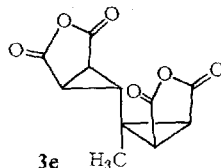
3b



3c



3d



3e

Bicyclopropylderivate **3a**, **3b** und **3c**. Das Molverhältnis **2a** : (**3a** + **3b** + **3c**) beträgt unter diesen Bedingungen 59 : 41 und differiert damit erheblich von den Literaturangaben⁵⁾, denen zufolge bei der ebenfalls durch Benzophenon sensibilisierten Addition von **1** (ca. 0.6 *m*) an Acetylen (ca. 10 *m*)⁹⁾ in Aceton bei -51° **2a** und **3a**–**3c** im Molverhältnis von 83 : 17 entstehen. Als Ursache für diese unterschiedlichen Ergebnisse vermuteten wir eine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Temperatur und/oder der Konzentration von **1**. Wir überprüften diese Möglichkeiten und fanden, daß beide Parameter das Cyclobuten/Bicyclopropyl-Verhältnis beeinflussen. Tab. 1 zeigt, wie mit fallender Temperatur und abnehmender Konzentration von **1** die Bildung von **2a** auf Kosten von **3a**–**3c** zunimmt. Eine früher erwähnte⁵⁾ Abhängigkeit der Produktverteilung von der Acetylen-Konzentration war dagegen nicht festzustellen.

Durch Belichtung bei 13° einer Lösung von **1** (ca. 1 *m*) in bei 13° mit Propin gesättigtem Aceton in Gegenwart von Benzophenon wurden ausschließlich die beiden Bicyclopropylderivate **3d** und **3e** erhalten⁶⁾. Wir jedoch fanden unter diesen Bedingungen neben den zu 29% im angegebenen⁶⁾ Verhältnis von 1 : 3 entstehenden 1 : 2-Addukten **3d** und **3e** als Hauptprodukt (55%) das erwartete Cyclobutenderivat **2b** im Molverhältnis **2b** : (**3d** + **3e**) = 77 : 23. Tab. 2 zeigt, daß auch bei dieser Reaktion das Cyclobuten/Bicyclopropyl-Verhältnis von der Temperatur und der Konzentration von **1** abhängt.

Bei der photosensibilisierten Addition von **1** an Butin-(1), Pentin-(1), Hexin-(1) und 3.3-Dimethyl-butin-(1) beobachteten wir einen andersartigen Verlauf. In Ausbeuten von 75–86% entstanden ausschließlich die 1 : 1-Addukte **2c**–**2f**. In keinem dieser Bei-

Tab. 1. Einfluß der Temperatur und der Konzentration von **1** auf das Verhältnis **2a**: (**3a** + **3b** + **3c**) bei der photosensibilisierten Addition von **1** an Acetylen

1 [<i>m</i>]	<i>T</i>	2a ^{a)} [Mol-%]	3a – 3c ^{a)} [Mol-%]	2a und 3a – 3c ^{a,b,c)} [Mol·10 ⁻²]
1.0	+7°	59	41	4.05
1.0	-18°	62	38	3.84
1.0	-36°	64	36	3.95
1.0	-58°	67	33	3.80
1.0	-68°	72	28	3.74
0.8	+7°	65	35	3.87
1.0	+7°	59	41	4.05
1.2	+7°	45	55	3.91
1.5	+7°	31	69	3.79
1.7	+7°	27	73	3.83
2.0	+7°	24	76	3.74

a) Durchschnittswerte aus 3 Versuchen.

b) Belichtungszeit 20 Std., Acetylenkonzentration: ca. 1.7 *m*⁹⁾.

c) Das Verhältnis **3a** : **3b** : **3c** zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit, die aber nicht näher untersucht wurde.

Tab. 2. Einfluß der Temperatur und der Konzentration von **1** auf das Verhältnis **2b**: (**3d** + **3e**) bei der photosensibilisierten Addition von **1** an Propin

1 [<i>m</i>]	<i>T</i>	2b ^{a)} [Mol-%]	3d + 3e ^{a)} [Mol-%]	2b + 3d + 3e ^{a,b,c)} [Mol·10 ⁻²]
1.0	+13°	77	23	7.77 ^{d)}
1.0	+7°	79	21	8.24
1.0	-18°	81	19	7.84
1.0	-36°	84	16	7.72
1.0	-58°	86	14	7.96
1.0	-66°	88	12	7.88
0.8	+7°	84	16	7.88
1.0	+7°	79	21	8.24
1.2	+7°	72	28	8.17
1.5	+7°	67	33	8.39
1.7	+7°	58	42	7.97
2.0	+7°	53	47	7.87

a) Durchschnittswerte aus drei Versuchen.

b) Belichtungszeit 20 Std., Propinkonzentration, wenn nicht anders vermerkt, 4 *m*.

c) Die vorhandene Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses **3d** : **3e** wurde nicht näher untersucht.

d) Bei 13° mit Propin gesättigte Lösung.

spiele konnten wir durch Steigerung der Temperatur (bis 40°) und/oder durch Erhöhung der Konzentration von **1** (bis 4 *m*) Bicyclopropylderivate fassen.

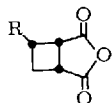
Zum Strukturbeweis für die 1 : 1-Addukte¹⁰⁾ hydrierten wir **2a** und **2b** zu den bekannten Cyclobutanderivaten **4a**¹²⁾ und **4b**¹³⁾. **2c**–**2e** wurden in die entsprechenden *cis*-Dimethylester **5c**–**5e** übergeführt, aus denen wir durch Valenzisomerisierung bei 160° quantitativ Gemische der stereoisomeren *cis-trans*-Muconsäure-dimethylester

¹⁰⁾ Die Strukturen der 1 : 2-Addukte **3a**–**3e** wurden bereits früher^{5,6)} NMR-spektroskopisch sichergestellt. Eine ausführliche Publikation hierüber ist in Vorbereitung¹¹⁾.

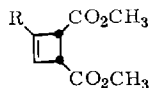
¹¹⁾ G. Koltzenburg, Private Mitteilung.

¹²⁾ N. L. Allinger, M. Nakazaki und V. Zalkow, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4074 (1959).

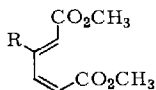
¹³⁾ H. N. Cripps, J. K. Williams, V. Tullio und W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4904 (1959).



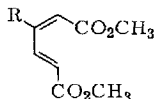
4a: R = H
b: R = CH₃



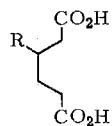
5c: R = C₂H₅
d: R = C₃H₇
e: R = C₄H₉



6



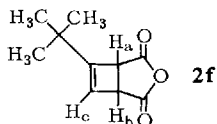
7



8

c: R = C₂H₅ **d:** R = C₃H₇ **e:** R = C₄H₉

6c–6e und **7c–7e** und aus diesen durch katalytische Hydrierung und Hydrolyse die bekannten¹⁴⁾ Adipinsäuren **8c–8e** erhielten. Die Struktur von **2f** gründet sich auf das NMR-Spektrum (Aceton-d₆), das neben einem Singulett bei τ 8.88 (CH₃) Signale bei 6.12 (H_b), 5.83 (H_a) und 4.84 (H_c) aufweist, denen sich die Kopplungskonstanten $J_{a,b} = 1.3$ und $J_{b,c} = 0.4$ Hz entnehmen lassen.



2f

Diskussion

Die Bildung von Bicyclopropyl-Derivaten bei der photosensibilisierten Addition von **1** an terminale Alkine ist nach unseren Untersuchungen offenbar ein Sonderfall und auf Acetylen und Propin beschränkt. Sie konkurriert dort in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration von **1** mit der in den anderen untersuchten Beispielen allein ablaufenden Cyclobuten-Bildung. Zur Erklärung dieser Ergebnisse postulieren wir den im Schema 1 zusammengefaßten und im folgenden näher erläuterten Mechanismus.

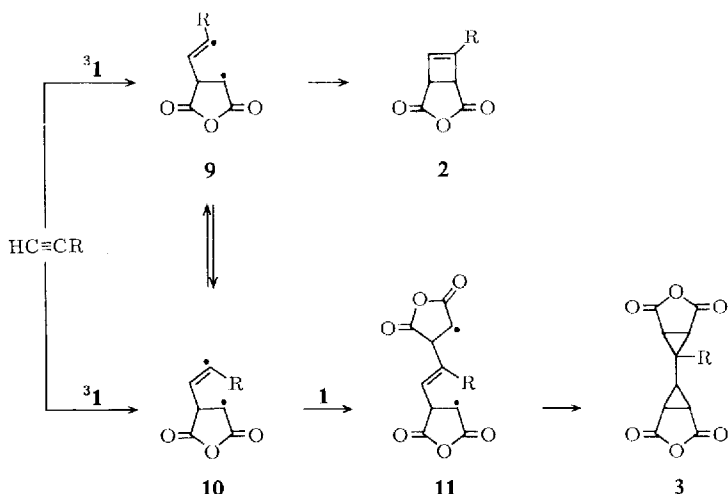
Als eine durch Benzophenon sensibilisierte Photoreaktion verläuft die Addition von **1** an terminale Alkine zwangsläufig über eine durch Energieübertragung gebildete triplettangeregte Spezies. Geht man nun davon aus, daß eine solche Übertragung von Triplettenenergie (E_T) vom Benzophenon ($E_T = 68.5$ kcal/Mol)¹⁵⁾ auf ein Alkin, z. B. Acetylen ($E_T = 92$ kcal/Mol)¹⁶⁾, wegen der Endothermie von mehr als 20 kcal/Mol kein wirksamer Prozeß sein kann, so liegt es nahe, triplettangeregtes **1** (**31**) zur reaktiven Spezies zu erklären. Diese Formulierung ist im Hinblick auf das relativ

¹⁴⁾ G. Weitzel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **285**, 58 (1950).

¹⁵⁾ W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

¹⁶⁾ R. E. Rebbert und P. Ausloos, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5569 (1965).

Schema 1



hohe Triplettniveau von **1** (ca. 72 kcal/Mol, in Methylcyclohexan/Isopentan)¹⁷⁾ jedoch nicht unproblematisch, es sei denn, man erwägt in polaren Lösungsmitteln eine bathochrome Verschiebung des $T_1 \rightarrow S_0$ -Überganges, die allerdings ungewöhnlich stark sein müßte. Daß diese Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, zeigen Lösungsversuche¹⁸⁾. Hiernach ist die Löschwirkung von **1** für die Photoreduktion von Benzophenon durch Benzhydrol in Aceton wesentlich größer als in unpolaren Lösungsmitteln¹⁷⁾ wie Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan. Auf Grund dieser Ergebnisse und der Tatsache, daß denkbare charge transfer-Komplexe zwischen **1** und dem jeweiligen Alkin nicht nachzuweisen sind, nehmen wir **3** als reaktive Spezies an.

Die Addition von einem Singulett an ein Triplett muß nach einer allgemein vertretenen Ansicht¹⁹⁾ über eine Zwischenstufe verlaufen. Diese Prämisse ist gewöhnlich als Wignersche Spinerhaltungsregel bekannt und besagt, daß mit Multiplizitätswechsel der Systeme verbundene Prozesse relativ langsam sind²⁰⁾. Die Anwendung dieser Regel auf Cycloadditionen führt zur Formulierung der Spininversion und der zu diesem Schritt notwendigen biradikalischen Zwischenstufen. Bei einer über einen Triplettzustand verlaufenden Addition eines Olefins an ein Alkin sollten dann also primär Alkyl-Vinyl-1.4-Biradikale entstehen, die auf Grund der gewinkelten (sp^2) Konfiguration der Vinylradikale²¹⁾ prinzipiell in einer *cis*- und einer *trans*-Form auftreten können.

¹⁷⁾ W. M. Hardham und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3200 (1967).

¹⁸⁾ W. Hartmann, unveröffentlicht. Über diese Ergebnisse werden wir gesondert berichten.

¹⁹⁾ Siehe z. B. P. S. Skell und R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4496 (1956); G. S. Hammond, N. J. Turro und R. S. H. Liu, J. org. Chemistry **28**, 3297 (1963); P. D. Bartlett, Science [Washington] **159**, 833 (1968).

²⁰⁾ K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 2. Auflage, S. 166, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y. 1965.

²¹⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. chem. Physics **39**, 2147 (1963); E. L. Cochran, F. J. Adrian und V. A. Bowers, J. chem. Physics **40**, 213 (1964); C. D. Sargent und M. W. Browne, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2788 (1967); L. A. Singer und N. P. Kong, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5251 (1967).

Unter Berücksichtigung der vorstehend geschilderten Verhältnisse postulieren wir zumindest für den Fall der Addition von **31** an Acetylen bzw. Propin die 1.4-Biradikale **9** und **10** und aus ihnen die spezifische Bildung von **2** und **3**. Während das *cis*-Biradikal **9** zum Cyclobutenderivat **2** terminiert, entsteht aus dem *trans*-Biradikal **10** nach Addition von **1** über das Homoallylbiradikal **11** das Bicyclopropylderivat **3**²²⁾. Die ausschließliche Bildung von **3** aus **10** begründen wir mit der am Modell leicht erkennbaren beträchtlichen sterischen Hinderung für eine Reaktion von **9** mit **1** und mit der Tatsache, daß aus dem **11** entsprechenden *cis*-Homoallylbiradikal zu erwartende²⁵⁾ Cyclohexenderivate nicht gebildet werden.

Aus dem vorgeschlagenen Mechanismus folgt für das Cyclobuten/Bicyclopropyl-Verhältnis **2**: **3** im allgemeinsten Fall eine Abhängigkeit von der Stereochemie des ersten Additionsschrittes sowie von den relativen Geschwindigkeiten der Inversion $9 \rightleftharpoons 10$, der Termination von **9** zu **2** und der zu **3** führenden Addition von **10** an **1**. Die ausschließliche Bildung von **2c–2f** bei der Reaktion von **31** mit Butin-(1), Pentin-(1), Hexin-(1) und 3.3-Dimethyl-butin-(1) kann somit mehrere Gründe haben. Wo die Ursache tatsächlich liegt, ist zum jetzigen Zeitpunkt schwer zu entscheiden, da es bisher weder einen zwingenden, unabhängig geführten Beweis für die Stereochemie radikalischer Additionen an die CC-Dreifachbindung²⁶⁾ noch genügend Informationen über die übrigen Teilschritte gibt. Aus diesem Grund verzichten wir an dieser Stelle auf eine ausführlichere Diskussion der kinetischen Fragen.

Ein alternativer Mechanismus für die zu **2a** und **3a–3c** führende photosensibilisierte Addition von **1** an Acetylen ist kürzlich von *Huisgen*²⁷⁾ im Rahmen einer Übersicht zur Diskussion gestellt worden. Dieser Mechanismus beinhaltet die Bildung des Cyclopropylcarbens **12**, das sich durch Umlagerung²⁴⁾ zu **2a** bzw. unter Addition von **1** zu **3** stabilisiert (s. Schema 2).

Obwohl wir noch keine entscheidenden Experimente durchgeführt haben, geben wir dem in Schema 1 formulierten „Vinyradikal-Mechanismus“ den Vorzug, da

1. **1** mit seiner elektronenarmen Doppelbindung kein geeigneter Reaktionspartner für das sicherlich elektrophile Carben **12** sein dürfte,

2. alle Versuche, **12** mit geeigneteren Carbenakzeptoren, wie z. B. Isobutylen oder Tetramethyläthylen, abzufangen, erfolglos waren,

3. keine Addukte von **12** bzw. analogen, aus **1** und Propin entstandenen Cyclopropylcarbenen an das im Überschuß vorhandene Acetylen bzw. Propin gefunden wurden und

4. der „Carben-Mechanismus“ das Fehlen von Bicyclopropylderivaten bei der Addition von **1** an beispielsweise Butin-(1) nicht ohne weiteres zu erklären vermag.

²²⁾ Die Isomerisierung von Homoallylradikalen zu Cyclopropylalkylradikalen ist bekannt^{23,24)}.

²³⁾ L. K. Montgomery, J. W. Matt und J. R. Webster, J. Amer. chem. Soc. **89**, 923 (1967); L. K. Montgomery und J. W. Matt, J. Amer. chem. Soc. **89**, 934 (1967); **89**, 6556 (1967).

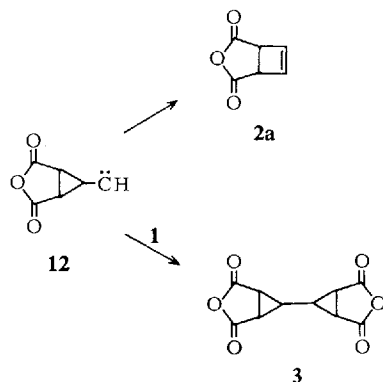
²⁴⁾ M. Hanack und H.-J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch. **8**, 554 (1967); dort weitere Literaturhinweise.

²⁵⁾ H. E. O'Neal und S. W. Benson, J. physic. Chem. **72**, 1866 (1968).

²⁶⁾ B. A. Bohm und P. I. Abell, Chem. Reviews **62**, 599 (1962).

²⁷⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 321 (1968).

Schema 2



Besonders aufschlußreich im Hinblick auf eine Entscheidung zwischen beiden angeführten Mechanismen erscheint uns eine Studie zur Reaktivität der Cyclopropylcarbene bei Additionen an olefinische Substrate und die Klärung der Frage, aus welchem Spinzustand Umlagerungen der Art **12**→**2** erfolgen.

Herrn Direktor Dr. *H. Schnell* danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Herrn *D. Roschanski* gilt mein Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen wurden mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Apparaturen mit gekühltem Lampenschacht aus Pyrex-Glas²⁸⁾ unter Stickstoff ausgeführt. Als Kühlflüssigkeit diente Methylcyclohexan, das aus einem Kühlaggregat (Ultra-Kryomat K 120 W, Meßgeräte Lauda KG) umgepumpt wurde. Während der Belichtungen wurde magnetisch gerührt.

Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian A-60 A in Aceton- d_6 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Für die gaschromatographischen Analysen diente ein Perkin-Elmer, Typ F 7, mit 3.60 m-Säulen (Silikon-Polymer E 301, 25% auf Chromosorb W-AW, 100/120 mesh). Dimethylester wurden, wenn nicht anders vermerkt, aus den entsprechenden Säuren mit Diazomethan dargestellt. Die Ausbeuten bei Belichtungen beziehen sich auf umgesetztes Maleinsäureanhydrid. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid (1) an Acetylen

Eine bei 7° mit gereinigtem²⁹⁾ Acetylen gesättigte (ca. 1.7 m) Lösung von 17.63 g **1** (1.0 m) und 2.0 g *Benzophenon* in 165 ccm Aceton wurde 20 Stdn. bei 7° belichtet. Eindampfen und Destillieren i. Vak. ergaben 16.6 g farbloses Öl, Sdp._{0.2} 70–90°, das nach dem Gaschromatogramm 2.99 g (36%) *Cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid* (**2a**) enthielt. Umkristallisieren aus Äther lieferte 2.8 g reines **2a**. Schmp. 89°.

$C_6H_4O_3$ (124.1) Ber. C 58.07 H 3.25 O 38.68 Gef. C 58.11 H 3.19 O 38.65

²⁸⁾ G. O. Schenck, *Dechema Monogr.* **24**, 105 (1955).

²⁹⁾ R. H. Frieman, E. R. Kennedy und H. J. Lucas, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 723 (1937).

Dicarbonsäure: Schmp. 128—130° (aus Äther).

$C_6H_6O_4$ (142.1) Ber. C 50.71 H 4.26 O 45.04 Gef. C 50.70 H 4.28 O 45.10

Dimethylester: Sdp._{0.08} 51—52°, n_D^{20} 1.4572 (Lit.³⁰): Sdp._{0.02} 52—53°, n_D^{20} 1.4587).

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.47 H 5.92 O 37.61 Gef. C 56.22 H 6.08 O 38.20

Der nach Abtrennen von **2a** verbliebene Destillationsrückstand wurde in 80 ccm Aceton aufgenommen. Durch mehrfaches Einengen und Abkühlen ließen sich 3.63 g (48%) stereoisomere *Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid* (**3a**, **3b**, **3c**) vom Schmelzbereich 238—254° gewinnen.

Trennung von 3a, 3b und 3c

10.0 g eines Gemisches von **3a**, **3b** und **3c** wurden in 250 ccm absol. *Methanol* unter Zusatz von 10 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, anschließend auf ca. 100 ccm eingengt und in 350 ccm Wasser gegossen. Fünfmaliges Ausschütteln mit je 150 ccm Chloroform, Waschen der Auszüge mit 2*n* Na_2CO_3 , Trocknen über $MgSO_4$ und Eindampfen ergaben 13.5 g (96%) farblose Kristalle vom Schmp. 112—140°, die in wenig Chloroform aufgenommen und an SiO_2 (BASF, säuregewaschen, 3 Stdn. bei 120° aktiviert) chromatographiert wurden. Eluieren mit Chloroform, Eindampfen und Umkristallisieren aus *Methanol* ergab 2.39 g Kristalle, Schmp. 164—165° (Ester A), 4.05 g, Schmp. 170—171.5° (Ester B), und 5.85 g, Schmp. 157—158° (Ester C).

cis.cis-Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid (3a): 2.0 g *Tetramethylester A* in 100 ccm konz. *Salzsäure* wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. bei 15 Torr verblieb ein kristalliner Rückstand, der mit 100 ccm frisch dest. *Acetylchlorid* versetzt und 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurde. Abziehen des *Acetylchlorides* und Umkristallisieren aus *Acetonitril* lieferte 1.3 g (92%) **3a**. Schmp. 339—341° (Lit.⁶): 341°).

$C_{10}H_6O_6$ (222.2) Ber. C 54.06 H 2.72 O 43.21 Gef. C 54.00 H 2.68 O 43.12

Tetramethylester: Schmp. 164—165° (Lit.⁶): 165—166°).

$C_{14}H_{18}O_8$ (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77 O 40.73 Gef. C 53.68 H 5.64 O 40.59

trans.trans-Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid (3b): 3.5 g *Tetramethylester B* wurden, wie für **3a** beschrieben, hydrolysiert und anhydridisiert. 2.1 g (85%) farblose Kristalle. Aus *Acetonitril* Schmp. 319—321° (Lit.⁶): 319—320°).

Gef. C 53.87 H 2.64 O 43.07

Tetramethylester: Schmp. 170—171.5° (Lit.⁶): 170—171°).

Gef. C 53.38 H 5.71 O 40.61

cis.trans-Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid (3c): Aus 3.5 g *Tetramethylester C* wurden, wie beschrieben für **3a**, 2.2 g (89%) **3c** als farblose Kristalle erhalten. Aus *Acetonitril* Schmp. 290—292° (Lit.⁶): 294°).

Gef. C 54.05 H 2.77 O 43.33

Tetramethylester: Schmp. 157—158° (Lit.⁶): 156—157°).

Gef. C 53.57 H 5.66 O 40.74

Hydrierung von 2a: 6.2 g **2a** in 100 ccm wasserfreiem Dioxan wurden bei 20° und unter Normaldruck in Gegenwart von Pd/Kohle bis zur Aufnahme der berechneten *Wasserstoff*-Menge hydriert. Abfiltrieren vom Katalysator, Eindampfen und Umkristallisieren aus Äther ergab 6.1 g (97%) *Cyclobutan-dicarbonsäure-(1*r*.2*c*)-anhydrid (4a)*. Schmp. 77—78° (Lit.¹²): 76—78°).

$C_6H_6O_3$ (126.1) Ber. C 57.14 H 4.80 O 38.06 Gef. C 57.15 H 4.86 O 37.60

³⁰ E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 (1958).

Photosensibilisierte Addition von **1** an Propin

Nach 20stdg. Belichtung bei 13° von 17.63 g (1.0 m) **1** und 2.0 g *Benzophenon* in 180 ccm bei 13° mit *Propin*³¹⁾ gesättigtem Aceton wurde die Lösung i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. 17.6 g farbloses Öl, Sdp._{0.1} 62–110°, das nach dem Gaschromatogramm 8.28 g (55%) *3-Methyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (2b)* enthielt. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen. Bei Zugabe von wenig Petroläther und Abkühlen auf ca. –40° kristallisierten 7.6 g **2b**. Schmp. 29–30°.

$C_7H_6O_3$ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 O 34.75 Gef. C 60.93 H 4.38 O 34.84

Dicarbonsäure: Farbloser Sirup, der auch bei längerem Stehenlassen nicht vollständig kristallisierte.

$C_7H_8O_4$ (156.1) Ber. C 53.84 H 5.16 O 40.99 Gef. C 53.58 H 5.07 O 40.75

Dimethylester: Farblose Flüssigkeit. Sdp._{0.2} 63–65°, n_D^{20} 1.4575.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 O 34.75 Gef. C 58.59 H 6.47 O 34.90

Aufnehmen des nach Abtrennen von **2b** erhaltenen Rückstandes in 50 ccm trockenem Äthylacetat, Zugabe von 15 ccm Petroläther und Abkühlen auf ca. –50° lieferte 4.17 g (29%) stereoisomere *1-Methyl-bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydride (3d und 3e)* vom Schmelzbereich 152–194°.

Trennung von 3d und 3e: 10.0 g eines Gemisches aus **3d** und **3e** wurden mit 50 ccm Wasser in der Siedehitze hydrolysiert. Eindampfen der klaren Lösung i. Vak. bei 0.2 Torr und Verestern des kristallinen Rückstandes ergab 12.6 g (91%) Tetramethylestergemisch als hellgelbes Öl. Chromatographie an SiO₂/Chloroform lieferte 3.12 g Kristalle, Schmp. 86–87° (Ester D), und 9.4 g Kristalle, Schmp. 87–88° (Ester E).

1-Methyl-trans.trans-bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid (3d): 2.0 g Ester D wurden mit 25 ccm konz. Salzsäure, wie für **3a** beschrieben, hydrolysiert und mit Acetylchlorid anhydridisiert. 1.25 g (87%) farblose Kristalle. Schmp. 270–271° (aus Aceton).

$C_{11}H_8O_6$ (236.2) Ber. C 55.94 H 3.41 O 40.65 Gef. C 55.83 H 3.39 O 40.46

Tetramethylester: Aus Äther/Petroläther Schmp. 86–87° (Lit.⁶⁾: 95–98°.

$C_{15}H_{20}O_8$ (328.3) Ber. C 54.88 H 6.14 O 38.98 Gef. C 55.09 H 6.02 O 38.70

trans-1-Methyl-cis.trans-bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')-dianhydrid (3e): Aus 4.0 g Ester E wurden in der für **3d** beschriebenen Weise 2.36 g (82%) **3e** erhalten. Schmp. 228–230° (aus Aceton).

Gef. C 55.90 H 3.33 O 40.30

Tetramethylester: Aus Äther/Petroläther Schmp. 87–88° (Lit.⁶⁾: 98–100°.

Gef. C 54.80 H 6.02 O 38.72

Hydrierung von 2b: 6.9 g **2b** in 100 ccm trockenem Dioxan wurden hydriert, wie für **2a** beschrieben: 6.3 g (90%) *3c-Methyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1r.2c)-anhydrid (4b)*. Sdp._{0.4} 92–94°, n_D^{25} 1.4757 (Lit.¹²⁾: Sdp._{2.7} 105°, n_D^{25} 1.4742).

$C_7H_8O_3$ (140.1) Ber. C 59.99 H 5.75 O 34.25 Gef. C 60.11 H 5.90 O 34.27

Dicarbonsäure: Aus Äthylacetat/Cyclohexan Schmp. 121–122° (Lit.¹²): 122.5–123.5°.

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 O 40.47 Gef. C 53.29 H 6.38 O 40.24

3-Äthyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (2c): Eine Lösung von 10.0 g **1**, 35.0 g *Butin-(1)* (Erdöl-Chemie, Dormagen) und 2.0 g *Benzophenon* in 150 ccm Aceton wurde 20 Std. bei 7° belichtet. Eindampfen und Destillieren des öligen Rückstandes lieferte 14.5 g

³¹⁾ C. D. Hurd, R. N. Meinert und L. U. Spence, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1138 (1930).

farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.25} 88–100°, die nach dem Gaschromatogramm 10.4 g (75%) **2c** enthält. Fraktioniertes Destillieren über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne ergab 8.7 g reines **2c**. Sdp._{0.2} 82–84°, n_D^{20} 1.4820.

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 O 31.55 Gef. C 63.22 H 5.14 O 31.33

Dicarbonsäure: Schmp. 76–78° (aus Äther/Petroläther).

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 O 37.61 Gef. C 56.41 H 5.94 O 37.54

Dimethylester 5c: Sdp._{0.2} 78°, n_D^{20} 1.4590.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.61 H 7.10 O 32.20

cis- und trans-3-Äthyl-cis.trans-muconsäure-dimethylester (6c und 7c): 10.6 g **5c**, 20 Min. unter Stickstoff auf 160° erhitzt, ergaben 9.9 g (93%) **6c** und **7c** im Verhältnis 39 : 61. Sdp._{0.2} 77–98°, n_D^{20} 1.4989.

Gef. C 60.88 H 7.11 O 32.40

3-Äthyl-adipinsäure (8c): 9.9 g **6c** und **7c** in 100 ccm Dioxan wurden in Gegenwart von Pd/Kohle bei 100° im Autoklaven (100 atü H_2) 25 Min. geschüttelt. Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen ergab einen farblosen, öligen Rückstand, der mit 150 ccm 2*n* NaOH in der Siedehitze hydrolysiert wurde. Ausschütteln mit 100 ccm Äther, Ansäuern mit konz. Salzsäure, Ätherextraktion in einer Kutscher-Stuedel-Apparatur und Eindampfen der über $MgSO_4$ getrockneten Ätherphase lieferten 6.7 g (77%) *racem.* **8c**. Aus Äther/Petroläther Schmp. 56–58° (Lit.¹⁴): 58.5–60°).

$C_8H_{14}O_4$ (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 O 36.74 Gef. C 55.25 H 8.01 O 36.94

Dimethylester: Sdp._{0.5} 82–83°, n_D^{20} 1.4372.

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.4) Ber. C 59.38 H 8.97 O 31.64 Gef. C 59.49 H 9.02 O 31.43

3-Propyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (2d): Nach 20stdg. Belichtung bei 7° von 10.0 g **1**, 41.0 g *Penin-(1)* (Fluka) und 2.0 g *Benzophenon* in 150 ccm Aceton wurde aufgearbeitet, wie unter **2c** beschrieben. 14.3 g farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.2} 93–111°, die nach dem Gaschromatogramm 10.8 g (79%) **2d** enthält. Durch fraktionierte Destillation ließen sich 9.0 g reines **2d** gewinnen. Sdp._{0.25} 94°, n_D^{25} 1.4813.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 O 28.89 Gef. C 65.09 H 6.09 O 28.70

Dicarbonsäure: Schmp. 87–88° (aus Äther/Petroläther).

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 O 34.75 Gef. C 58.78 H 6.71 O 34.43

Dimethylester 5d: Sdp._{0.05} 70–71°, n_D^{20} 1.4586.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 O 30.15 Gef. C 62.32 H 7.46 O 30.12

cis- und trans-3-Propyl-cis.trans-muconsäure-dimethylester 6d und 7d: Aus 11.2 g **5d** wurden, wie unter **6c** und **7c** beschrieben, 10.5 g (94%) **6d** und **7d** im Verhältnis 35 : 65 erhalten. Sdp._{0.1} 76–85°, n_D^{20} 1.4980.

Gef. C 62.40 H 7.62 O 30.10

3-Propyl-adipinsäure (8d): 7.5 g **6d** und **7d** wurden, wie unter **8c** beschrieben, hydriert und verseift. 4.9 g (74%) **8d**. Aus Äther/Petroläther Schmp. 48° (Lit.¹⁴): 50–51°).

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 O 34.00 Gef. C 57.35 H 8.49 O 34.00

Dimethylester: Sdp._{0.05} 70–71°, n_D^{20} 1.4381.

$C_{11}H_{20}O_4$ (216.3) Ber. C 61.09 H 9.32 O 29.59 Gef. C 61.11 H 9.29 O 29.83

3-Butyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (2e): Eine Lösung von 10.0 g **1**, 49.0 g *Hexin-(1)* (Fluka) und 2.0 g *Benzophenon* in 150 ccm Aceton wurde 20 Stdn. bei 7° belichtet.

Die übliche Aufarbeitung lieferte 16.3 g farbloses Destillat, Sdp._{0.9} 122–134°, das 13.2 g (77%) **2e** enthält. Fraktionierte Destillation ergab 11.4 g reines **2e**. Sdp._{0.3} 102–103°, n_D^{20} 1.4773.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 O 26.64 Gef. C 66.41 H 6.65 O 26.74

Dicarbonsäure: Schmp. 108–109° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.44 H 6.94 O 32.39

Dimethylester 5e: Sdp._{0.1} 82°, n_D^{20} 1.4580.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 O 28.29 Gef. C 63.70 H 8.05 O 28.60

cis- und trans-3-Butyl-cis.trans-muconsäure-dimethylester 6e und 7e: 17.2 g **5e** wurden isomerisiert, wie unter **6c** und **7c** beschrieben. 16.5 g (96%) **6e** und **7e** (Verhältnis 38 : 62). Sdp._{0.1} 86–98°, n_D^{20} 1.4939.

Gef. C 63.98 H 7.88 O 28.23

3-Butyl-adipinsäure (8e): 11.3 g **6e** und **7e** wurden hydriert und verseift, wie unter **8c** beschrieben. Die übliche Aufarbeitung ergab 8.1 g (80%) **8e**. Aus Äther/Petroläther Schmp. 60–62° (Lit.¹⁴): 61–63°).

$C_{10}H_{18}O_4$ (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 O 31.64 Gef. C 59.40 H 8.85 O 31.81

Dimethylester: Sdp._{0.15} 80–81°, n_D^{20} 1.4391.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 O 27.79 Gef. C 62.55 H 9.55 O 27.70

3-tert.-Butyl-cyclobuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (2f): Eine Lösung von 10.0 g 1, 55.0 g *3.3-Dimethyl-butin-(1)*³² und 2.0 g *Benzophenon* in 130 ccm Aceton wurde 20 Stdn. bei 7° belichtet und aufgearbeitet, wie unter **2c** beschrieben. 17.2 g farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.5} 99–110°, die bei Raumtemperatur kristallisierte. 15.7 g (86%) **2f**. Schmp. 51–52° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 O 26.64 Gef. C 66.46 H 6.82 O 26.58

Dicarbonsäure: Schmp. 88–90° (aus Äther/Petroläther).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.60 H 7.15 O 32.30

Dimethylester: Sdp._{0.15} 76°, n_D^{20} 1.4572.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 O 28.29 Gef. C 63.49 H 8.10 O 28.37

³² P. D. Bartlett und L. J. Rosen, J. Amer. chem. Soc. **64**, 543 (1942).